

MARKMAN, G., LIVNEY, Y. D. Maillard-conjugate based core-shell co-assemblies for nanoencapsulation of hydrophobic nutraceuticals in clear beverages. *Food Function*, v.3, n.3, p. 262-270, 2012.

OLIVER, C. M., MELTON, L. D., STANLEY, R. A. Creating proteins with novel functionality via the Maillard reaction: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 46, p. 337–350, 2006.

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS

Helena A. G. B. de Araújo¹, Luiz H. C. Mattoso², *Fauze A. Aouada¹

¹ Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP – Univ Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP.

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

*fauze@dfq.feis.unesp.br

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Buscando desenvolver novos sistemas carreadores biodegradáveis para possível aplicação em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas, o objetivo desse estudo foi otimizar as condições de obtenção de hidrogéis nanoestruturados a partir de acrilamida (AAM), carboximetilcelulose (CMC) e diferentes teores de zeólita por meio de polimerização radicalar, mantendo as concentrações fixas de AAM e CMC. Inicialmente, constatou-se que as zeólitas dispersas por agitação mecânica geraram resultados satisfatórios, sendo então adotada essa metodologia para os demais nanocompósitos. A partir dos resultados, foi possível notar que o aumento da concentração de zeólita diminuiu consideravelmente a absorção de água dos hidrogéis, sendo essa quantificada por medidas de grau de intumescimento no equilíbrio: de $41,7 \pm 1,3$ g/g (0% zeólita) para $25,0 \pm 0,4$ g/g (30% zeólita). Além disso, a presença de zeólita não alterou os valores das constantes cinéticas: $n = 0,5$ (difusão Fickiana) e $k = 0,20$ h⁻¹.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Hidrogéis; Zeólitas; Polissacarídeo; Intumescimento.

OPTIMIZATION OF SYNTHESIS CONDITIONS OF BIODEGRADABLE NANOCOMPOSITE HYDROGELS

Abstract

With the objective of develop new biodegradable carrier vehicles for possible application in controlled release systems of agrochemicals, the aim of this work was to optimize the experimental conditions for obtaining of nanostructured hydrogels from acrylamide (AAM), carboxymethylcellulose (CMC) and different amount of zeolite by means of free radical polymerization, maintaining the concentrations of AAM and CMC fixed. Initially, it was observed that the zeolite dispersed by mechanic agitation presented satisfactory results, being then adopted this methodology for all nanocomposites. From the results, it was possible to note that the increase of zeolite concentration decreased the absorption water of nanocomposites, being this property quantified by equilibrium swelling degree measurements: from 41.7 ± 1.3 g/g (0 % zeolite) to 25.0 ± 0.4 g/g (30 % zeolite). In addition, the presence of zeolite no altered the kinetic constant values: $n = 0.5$ (Fickian diffusion) and $k = 0.20$ h⁻¹.

Keywords: Nanocomposites; Hydrogels; Zeolites; Polysaccharide; Swelling degree.

Publicações relacionadas: Araújo, H. A. G. B. de; Barbosa, D. H. de O.; Aouada, F. A. Síntese e caracterização hidrofílica e cinética de matrizes híbridas nanoestruturadas para aplicação em sistemas de liberação controlada. A ser apresentado no 21^o CBECIMat entre 09 e 13 de Novembro de 2014, Cuiabá – MT.

1 INTRODUÇÃO

Portadores de cadeias macromoleculares flexíveis e interligadas covalentemente, os hidrogéis são polímeros altamente hidrofílicos insolúveis em água, devido ao encadeamento de suas cadeias formando um estado tridimensional altamente estável. A fim de se obter um hidrogel mais satisfatório

nos requisitos de biocompatibilidade e propriedades mecânicas tem-se sintetizado hidrogéis a partir da mistura de polímeros sintéticos e naturais, ampliando assim sua aplicabilidade desde liberação controlada tanto de medicamentos quanto de nutrientes para o solo (HEMVICHIAN et al. 2014), implantes terapêuticos, cultura de células, dentre outros.

Os sistemas de liberação controlada, primeiramente desenvolvidos para aplicação na área médica, estão sendo também estudados para aplicação na agricultura (AZEEM et al. 2014). Dentre os diversos materiais poliméricos em potencial, os hidrogéis (GUTERRES et al. 2013) vêm surgindo como um veículo em potencial devido suas importantes propriedades, dentre elas, alta hidrofilicidade, biodegradabilidade, excelente capacidade de sorção e dessorção controlada de solutos com diferentes polaridades, baixo custo de obtenção, entre outras. Outra estratégia que pode ser adotada para potencializar os processos de adsorção e liberação de pesticidas e fertilizantes é a obtenção de hidrogéis nanoestruturados a partir da inserção de argilominerais e zeólitas (RASHIDZADEH et al. 2014). Pertencentes ao grupo dos aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, as zeólitas são responsáveis pela troca iônica, absorção seletiva de moléculas orgânicas menores e exclusão de maiores, realizando assim, um peneiramento molecular. Tal estrutura confere às zeólitas, propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume e estabilidade tridimensional e de estrutura cristalina quando desidratada; adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas, tornando-as excelentes aliadas aos hidrogéis, já que possuem alta eficiência de sorção.

Buscando desenvolver novos sistemas carreadores biodegradáveis para possível aplicação em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas, o objetivo desse estudo foi otimizar as condições de obtenção de hidrogéis nanoestruturados a partir de acrilamida (AAm), carboximetilcelulose (CMC) e diferentes teores de zeólitas por meio de polimerização radicalar, mantendo as concentrações fixas de AAm e CMC.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os nanocompósitos de hidrogéis constituídos por PAAm e CMC, em diferentes formulações, foram obtidos por meio de polimerização química via radical livre (iniciada por persulfato de sódio) do monômero acrilamida (AAm), em solução aquosa contendo um tipo específico de zeólita, polissacarídeo CMC, agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm), catalisador N,N,N',N'-tetrametil-etilenobisacrilamida (TEMED).

As propriedades hidrofílicas foram obtidas por meio do estudo do grau de intumescimento utilizando água deionizada/destilada como meio externo de intumescimento. Para obtenção dos valores de grau de intumescimento, os hidrogéis previamente secos foram pesados em uma balança analítica e acondicionados em um volume conhecido de meio de intumescimento, sendo que em tempos pré-determinados, os mesmos foram retirados do meio e novamente pesados. As razões entre as massas dos hidrogéis no estado intumescido pelo estado seco, em cada intervalo de tempo, foi utilizada para determinação dos valores de grau de intumescimento.

As propriedades cinéticas foram determinadas por meio das análises das propriedades hidrofílicas. Os parâmetros cinéticos n e k foram obtidos utilizando a equação 1 (RITGER e PEPPAS, 1987), onde t é o tempo, M_t e M_{eq} são os valores das massas do hidrogel em cada tempo "t" de estudo e no estado de equilíbrio, respectivamente.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (1)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, investigou o efeito do tipo de agitação na capacidade de absorção de água dos nanocompósitos. Constatou-se que os valores de grau de intumescimento após 48 horas foram $41,7 \pm 1,3$ g/g; $41,1 \pm 0,3$ g/g e $33,9 \pm 0,1$ g/g para os nanocompósitos sem zeólita e contendo 5 % zeólita dispersas por agitações magnética e mecânica, respectivamente. Esse decréscimo mais pronunciado é um bom indício que as zeólitas estão melhores dispersas na matriz do hidrogel quando se utilizou agitação mecânica em relação à agitação magnética na metodologia de síntese. Pois, a otimização de propriedades, nesse caso hidrofílica, está diretamente relacionada com o grau de dispersão, sendo que essa otimização será tão mais efetiva quanto melhor for a dispersão. Então, adotou-se essa metodologia para a obtenção

dos demais nanocompósitos.

Na Figura 1a são apresentados os valores de grau de intumescimento em função do tempo de intumescimento para os nanocompósitos contendo diferentes teores de zeólitas (0 – 30 %). Constatou-se que a capacidade de intumescimento dos nanocompósitos foi fortemente influenciada pela presença e teor de zeólita nos nanocompósitos. Pela análise da Figura 1b, constatou-se nitidamente que o teor de zeólita reduz consideravelmente as propriedades hidrofílicas dos nanocompósitos. Isso foi concluído pela diminuição abrupta do grau de intumescimento. Tal efeito pode estar relacionado pelo fato que a zeólita pode estar atuando como agente de reforço na matriz do hidrogel. Além disso, a zeólita pode estar atuando como reticulador físico entre as cadeias poliméricas formadoras dos hidrogéis, o que reduz significativamente o movimento das mesmas e conseqüentemente, os espaços vazios (poros) que potencialmente possam ser ocupados por moléculas de água. Efeito similar foi descrito por RASHIDZADEH et al. 2014.

A partir da Figura 2 foi possível constatar que a presença de zeólita não alterou os valores das constantes cinéticas: $n = 0,5$ (difusão Fickiana) e $k = 0,20 \text{ h}^{-1}$. No caso dos nanocompósitos com difusão Fickiana, o processo de difusão da água do meio externo de intumescimento para seu interior é governado pelas Leis de Difusão de Fick.

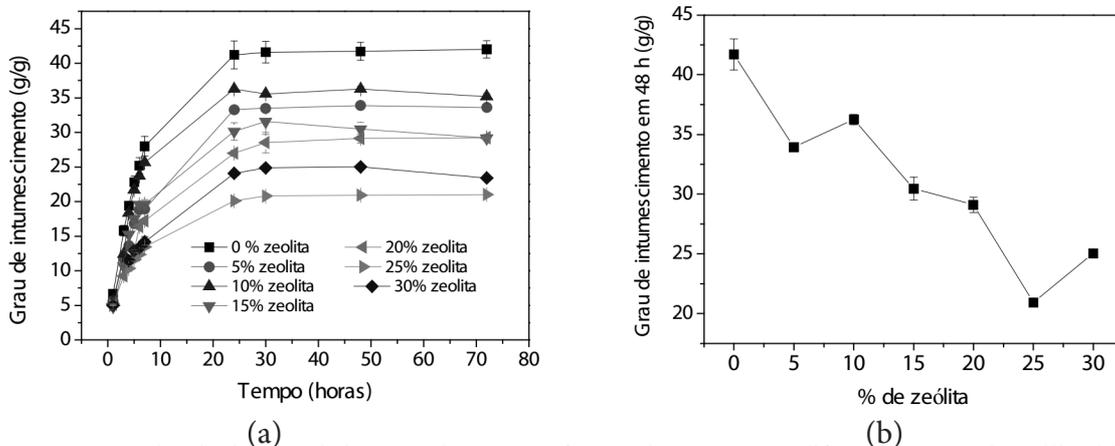


Figura 1. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo para diferentes teores de zeólita (a) e do grau de intumescimento após 48 horas (estado de equilíbrio) em função do teor de zeólita (b).

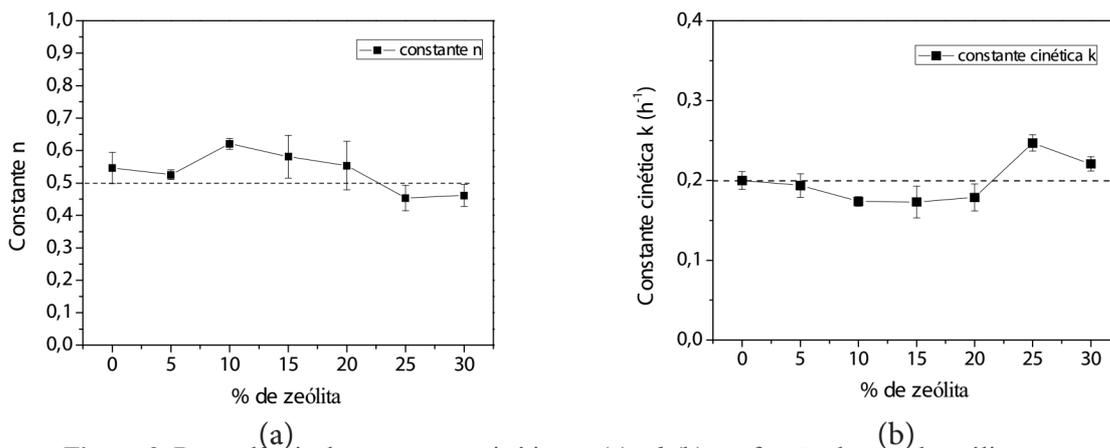


Figura 2. Dependência das constantes cinéticas n (a) e k (b) em função do teor de zeólita para os nanocompósitos estudados.

4 CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar com reprodutibilidade novos nanocompósitos formados por hidrogéis polissacarídicos e zeólitas. As propriedades hidrofílicas demonstraram que a presença de zeólita modifica significativamente a capacidade de absorção de água, melhorando nitidamente o manuseio dos mesmos.

Futuros testes de sorção/dessorção de agroquímicos estão sendo planejados, o que pode comprovar uma possível aplicação tecnológica desses nanocompósitos como veículos carreadores de liberação controlada.

AGRADECIMENTOS

PPGCM, FEIS-UNESP, Capes, CNPq (Processo 305146/2012-2), Rede Agronano, Embrapa e Fapesp (Processo 2013/03643-0).

REFERÊNCIAS

AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, v. 181, p. 11-21, 2014.

GUTERRES, J.; ROSSATO, L.; PUDMENZKY, A.; DOLEY, D.; WHITTAKER, M.; SCHMIDT, S. Micron-size metal-binding hydrogel particles improve germination and radicle elongation of Australian metallophyte grasses in mine waste rock and tailings. *Journal of Hazardous Materials*, v. 248-249, p. 442-450, 2013.

HEMVICHIAN, K.; CHANTHAWONG, A.; SUWANMALA, P. Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carbomethyl cellulose for controlled release of agrochemicals. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 103, p. 167-171, 2014.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A.; SALARI, D.; REYHANITABAR, A. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/clinoptilolite and its application as slow release fertilizer. *Journal of Polymer Research*, v. 21, p. 344-358, 2014.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II: Fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of Controlled Release*, v. 5, p. 37-42, 1987.

CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA PELA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

*Mendes, J. E.¹, Camargo, E. R.², Sousa, C. P.¹, Pessoa, J. D. C.³

¹Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia.

²Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de Química. ³Embrapa Instrumentação
*josianemendes.agro@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

A Nanotecnologia tem sido apontada como uma tecnologia extremamente inovadora, e dedicada à criação de materiais, dispositivos e sistemas, através do controle da matéria realçando a exploração de novas propriedades e fenômenos desenvolvidos em pequena escala (1-100 nm). Esta proporciona a capacidade de sintetizar estruturas numa escala nanométrica com controle preciso de tamanho e composição, dando-lhes assim a possibilidade de organizar estruturas maiores com propriedades e funções únicas. Dentre os muitos nanomateriais promissores com propriedades antimicrobianas, as nanopartículas metálicas (nanopartículas de prata) destacam-se devido à sua elevada atividade química. Sendo assim, o uso de nanopartículas de prata é conhecido por ter ação em uma vasta gama de micro-organismos. O presente trabalho pretende caracterizar as nanopartículas de prata através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). As medidas obtidas pela técnica DLS também foram usadas para avaliar a estabilidade das nanopartículas. Foi possível sintetizar as nanopartículas de prata pelo método Turkevich. A síntese