

REFERÊNCIAS

- RIBEIRO, C. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim. Nova*, v.32, n. 8, p.2181-2190, 2009.
- REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D.; JAVARONI, R. C. A. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Quim. Nova*, v.22, p.58-64, 1999.
- SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatalise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim. Nova*, v. 26, n. 6, p.807-811, 2003.
- COSTA, A. C. F. M. *et al.* Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p.29-38, 2009.
- KIBBY, L.C.; HALL, K.W. Dehydrogenation of alcohols and hydrogen transfer from alcohols to ketones over hydroxyapatite catalysts. *J. Catal.* 31, p.65-73, 1973.
- NEVES JÚNIOR, L. F. Síntese de Nb₂O₅ nanoparticulado para a degradação de pesticidas. 48 p. Monografia de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química Tecnológico. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2011.
- KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R. Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors. *Central European Journal of Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 134-137, Mar 2009.

LIBERAÇÃO LENTA DE NUTRIENTES A PARTIR DE NANOCOMPOSITOS CARREGADOS COM ARGILOMINERAIS

*André R. T. Serafim¹, Adriel Bortolin¹, Fauze Ahmad Aouada², Caue Ribeiro¹, Luiz Henrique Capparelli Mattoso¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. ²Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP. Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, SP.
*sera.adr@gmail.com

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

Resumo

Foram utilizados nanocompósitos baseados em hidrogéis desenvolvidos anteriormente no grupo de pesquisa, com o objetivo de avaliar seu potencial como veículo carreador para liberação controlada de ureia. Os resultados mostraram que a liberação de ureia é responsiva a mudanças de pH e a presença de MMt. Observou-se maiores taxas de liberação em pH básico e uma liberação mais lenta para os nanocompósitos carregados com maiores quantidades de argilomineral. A hidrólise do material também contribuiu significativamente para o aumento do nutriente carregado e liberado pelos nanocompósitos. A presença do argilomineral no nanocompósito se mostrou um fator importante para a viabilidade de sua aplicação, pois aumentou a capacidade de carregamento para a fonte nutritiva estudada, contribuindo ainda de maneira significativa para a diminuição do custo final do produto. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos obtidos são potencialmente aplicáveis em sistemas de liberação lenta/controlada de ureia.

Palavras-chave: Nanocompósito, liberação controlada, ureia .

SLOW RELEASE OF NUTRIENTS FROM NANOCOMPOSITES HYDROGELS**Abstract**

Nanocomposite hydrogels developed previously on the research group were used in order to evaluate

their potential as a urea controlled release system. The results showed that the release of urea is responsive to changes in pH and the presence of MMT. It was observed an increased rates of urea release in basic pH and that the presence of MMT makes a slower urea release for the nanocomposites. The hydrolysis of the material also contributed significantly to the increase of amount nutrient load and released from nanocomposites. The presence of MMT in the nanocomposite showed an important factor to the viability of its application due the increased nutrient loading capacity for source studied and contributing significantly to the reduction of the final product cost. The results showed that nanocomposites are potentially applicable for nutrient slow or controlled release systems.

Keywords: Nanocomposite; Slow release; Urea.

Publicações relacionadas

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; RIBEIRO, C. LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. "Nanocomposite PAAm:Methyl Cellulose:Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Controlled Release of Fertilizers". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 7431, 2013.

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda por alimentos e uma redução dos espaços para o plantio, faz-se necessário a otimização no manejo de fertilizantes, visando uma redução no uso destes compostos mantendo-se ou até mesmo melhorando sua aplicação. Para isso, destacam-se os sistemas de liberação lenta/controlada, que visam um controle na liberação de determinado insumo, fazendo com que fique mais tempo no solo e em períodos críticos, tais como, alta insolação e baixa precipitação, otimizando assim a utilização de fertilizantes, reduzindo os custos para o produtor, além de minimizar possíveis impactos ambientais. (Lia et al, 2014). Um dos principais nutrientes que as plantas necessitam é o nitrogênio, porém sua perda de por volatilização de amônia para a atmosfera e lixiviação é um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência destes fertilizantes no solo (Malavolta, 2006). Para otimizar o uso de nutrientes no solo, vários materiais têm sido desenvolvidos e utilizados, dentre esses materiais destacam-se o uso de nanocompósitos, produzidos pela combinação de polímeros hidrofílicos com argilominerais, obtendo-se assim um material multifuncional, ou seja, que contribui tanto para manter a taxa hídrica quanto a nutritiva em faixas ótimas para o desenvolvimento dos cultivos (Khare et al, 1995). O interesse em se utilizar argilominerais combinados com hidrogéis se dá pelo fato de que o material carregado passa a ter maior capacidade de carregar nutriente, além de reduzir o custo final do produto. (Lan e Pinnavaia, 1994). Assim, neste trabalho, realizou-se testes de liberação lenta/controlada de ureia em diferentes valores de pH a partir de nanocompósitos baseados em hidrogéis.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados nanocompósitos baseados em hidrogéis de PAAm, MC e MMT desenvolvidos em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (Bortolin et al, 2013) e esses materiais foram testados em sistemas de liberação lenta/controlada de ureia. Para isso, os nanocompósitos foram deixados submersos em solução 90 % saturada de ureia a 25°C por 144 horas. Em seguida foi realizada a dessorção de ureia adaptando modelo proposto por Fu et al (2011) para a liberação lenta de fármacos. Nesse sistema, os nanocompósitos intumescidos em solução saturada de ureia foram colocados em um pequeno béquer imerso em 250 mL de água MiliQ contida em um recipiente maior como segue na figura 1.



Figura 1. Sistema utilizado para retirar as alíquotas para as medidas de dessorção de ureia

A dessorção de ureia foi testada em diferentes valores de pH (4, 7 e 9). A agitação externa ao recipiente contendo o nanocompósito foi mantida constante. Foram coletadas alíquotas em diferentes

intervalos de tempo pré fixados, até o limite de 196 horas. Realizou-se a dessorção simultaneamente para todos os nanocompósitos que foram nomeados de (1:1), (3:1) e (1:0), sendo que estes valores referem-se as proporções de argilomineral em relação aos outros componentes do nanocompósito. Assim, o nanocompósito (1:1) contém 50% de argilomineral em sua composição, (3:1) possui 25% e (1:0) não contém o argilomineral. Da mesma forma, os nanocompósitos hidrolisados foram nomeados de acordo com sua proporção de argilomineral sendo acrescentada a terminologia Hd na nomenclatura destes.

A determinação da concentração de ureia em solução foi feita por análise espectrofotométrica no UV-visível, segundo metodologia proposta por Gutowska et al (1994). Esta metodologia consiste na reação de ureia com o reagente de Ehrlich (5 g de dimetilaminobenzaldeído + 20 mL de ácido clorídrico concentrado) e uma solução 10% de ácido tricloroacético formando um produto que pode ser monitorado em $\lambda = 420$ nm. Assim pode-se construir uma curva de calibração, com coeficiente de regressão linear (R^2) igual a 0,997 e com os dados obtidos foi possível realizar a análise da dessorção de ureia em função do tempo para todas as alíquotas recolhidas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Dessorção Controlada de ureia a partir dos nanocompósitos em diferentes pHs.

A tabela 1 e 2 mostram os valores de dessorção controlada de ureia no equilíbrio para os nanocompósitos sem e com o tratamento de hidrólise, respectivamente.

Tabela 1. Quantidade de ureia dessorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio para os diferentes tipos de nanocompósitos não hidrolisados em diferentes pHs

	pH 4	pH 7	pH 9
Nanocompósito	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)
(1:1)	13,5 ± 1,0	10,2 ± 0,3	12,5 ± 0,3
(3:1)	19,4 ± 0,9	15,8 ± 0,7	20,9 ± 0,6
(1:0)	23,2 ± 0,2	15,1 ± 0,7	24,0 ± 1,9

Tabela 2. Quantidade de ureia dessorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio para os diferentes tipos de nanocompósitos hidrolisados em diferentes pHs

	pH 4	pH 7	pH 9
Nanocompósito	Massa (g)	Massa (g)	pH 9
(1:1) Hd.	51,5 ± 4,8	74,2 ± 5,6	86,9 ± 1,0
(3:1) Hd.	45,0 ± 0,6	59,2 ± 6,8	61,4 ± 1,8
(1:0) Hd.	37,7 ± 5,2	48,5 ± 7,3	55,0 ± 4,0

A dessorção de ureia para os nanocompósitos mostrou-se responsiva ao pH para todos os nanocompósitos. Um fator em evidência é o efeito sinérgico que ocorre quando o material sofre o tratamento de hidrólise, ou seja, os nanocompósitos hidrolisados mostraram uma tendência inversa da ocorrida nos nanocompósitos sem o tratamento de hidrólise, onde, o nanocompósito (1:1) Hd. passa a dessorver maior quantidade de nutriente que os nanocompósitos (3:1) Hd. e (1:0) Hd. Observa-se em alguns casos aumento na dessorção de ureia de aproximadamente 7 vezes para os nanocompósitos hidrolisados.

A figura 2 mostra a dessorção controlada em função do tempo para os nanocompósitos com e sem o tratamento de hidrólise em pH = 7,0. Embora existam diferenças nos valores absolutos de dessorção, como reportados nas tabelas acima, não observou-se mudanças significativas na cinética com que o nutriente é dessorvido para os valores de pH de 4,0 e 9,0. Em todos os nanocompósitos, a presença do argilomineral faz com que o hidrogel dessorva o nutriente de maneira mais lenta, o que pode ser observado pela menor inclinação inicial nas curvas de dessorção vs tempo (Figura 2) apresentadas pelos nanocompósitos carregados

com argilominerais. Isso foi observado em todas os valores de pH analisados, onde o nanocompósito sem a MMT desorve praticamente todo o nutriente em 24-48 horas. Já para os nanocompósitos com MMT, esses valores passam para aproximadamente 72 horas para os nanocompósitos sem hidrólise e 200 horas para os nanocompósitos hidrolisados nos diferentes valores de pH. Isso se deve ao fato que o tratamento de hidrólise faz com que grande parte da MMT contida na matriz polimérica seja esfoliada, garantindo assim uma maior interação com o nutriente e consequentemente uma maior capacidade de carregamento do mesmo.

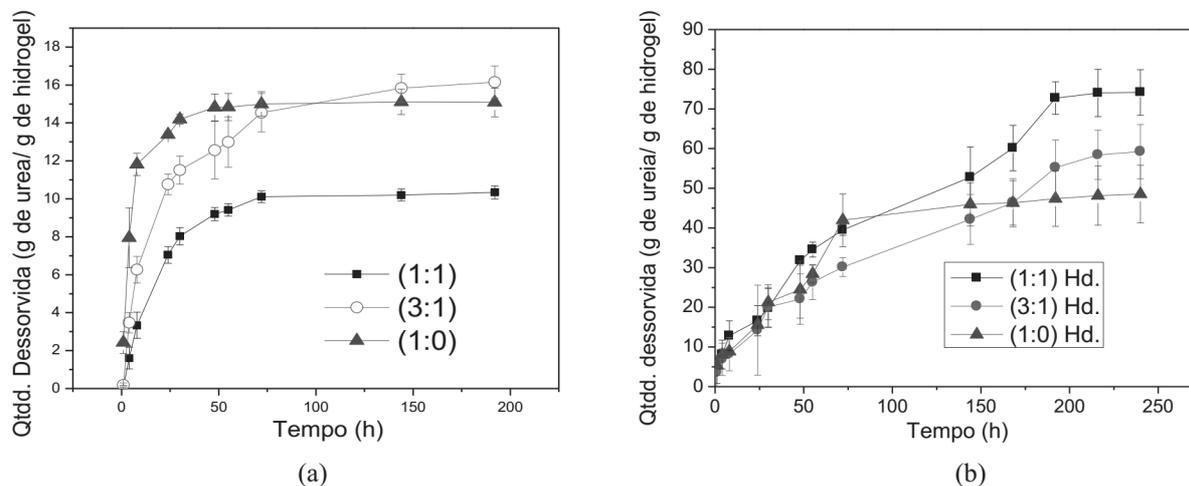


Figura 2. Dessorção controlada de ureia em pH 7,0 para os nanocompósitos sem hidrólise (a) e hidrolisados (b).

4 CONCLUSÃO

Os nanocompósitos sintetizados apresentaram excelentes propriedades de carregamento e dessorção de ureia, principalmente após o tratamento de hidrólise. Houve um aumento nos valores de dessorção de ureia de aproximadamente 7 vezes comparando-se os nanocompósitos hidrolisados com os não hidrolisados, fator que está diretamente ligado ao fato de que o processo de hidrólise facilita a dispersão e esfoliação do argilomineral aumentando assim a capacidade de carregamento da solução nutritiva pelos materiais, além disso, o argilomineral atua como barreira efetiva para o controle de liberação, que retarda consideravelmente o processo de dessorção dos nutrientes para o meio e além disso contribui com a redução do custo final do produto, o que mostra grandes possibilidades em aplica-los em sistemas agrícolas como carreador de nutrientes.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CAPES, CNPQ, FINEP, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, UFSCar.

REFERÊNCIAS

- FU, J.; WANG, X.; XU, L.; MENG, J.; WENG, Y.; LI, G.; HE, H. & TANG, X. "Preparation and in vitro-in vivo evaluation of double layer coated and matrix sustained release pellet formulations of diclofenac potassium". *Int. J. Pharm.* 406 : 84, 2011.
- GUTOWSKA, A.; BAE, Y. H.; JACOBS, H.; FEIJEN, J. & KIM, S. W. "Thermosensitive interpenetrating polymer networks". *Macromolecules.* 4167 : 27, 1994.
- KHARE, A. R. & PEPPAS, N. A. "Swelling/deswelling of anionic copolymer gels". *Biomaterials.* 16 : 559, 1995.
- LAN, T. & PINNAVAIA, T. J. "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites". *Chem. Mater.* 6 : 2216, 1994.
- LIA, J.; ZHUANG, X.; FONTB, O.; MORENOB, N.; VALLEJOC, V. R.; QUEROLB, X. & TOBIAS, A. "Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer" *J. Hazard. Mater.* 265 : 242, 2014

MALAVOLTA, E. "Manual de nutrição mineral de plantas". São Paulo: Editora Agronômica Ceres 2 : 231, 2006.

NANOCOMPÓSITOS A BASE DE AMIDO-ARGILA APLICADOS A LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDA

*Camila C. T. Cruz¹, Amanda S. Giroto¹, Adriana de Campos², Elaine I. Pereira¹, José M. Marconcini², Caue Ribeiro²

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP. ²EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, SP.

*camila_cctc@yahoo.com.br

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

Resumo

Neste trabalho desenvolveu-se nanocompósitos á base gel de amido de milho e o argilomineral montmorillonita(MMT), como sistema carregador para a liberação controlada de um herbicida hidrofóbico presente em altas concentrações (50% no peso total). A estrutura dos nanocompósitos gera barreiras de difusão para o composto ativo possibilitando uma liberação lenta. As taxas de liberação de herbicida na água mostraram que os nanocompósitos apresentaram retenções mais elevadas do que as amostras de puras (amido herbicida-carregado ou MMT), revelando um efeito sinérgico ou cooperativo entre os constituintes.

Palavras-chave: Amido; Argilomineral; Herbicida; Liberação; Nanocompósitos.

NANOCOMPOSITES BASED ON STARCH-CLAY APPLIED TO CONTROLLED RELEASE HERBICIDE

Abstract

In this work Nanocomposites based on corn starch gel and the argilomineral montmorillonite (MMT), as the charger for the controlled release of a hydrophobic herbicide present in high concentrations (50% in total weight). The structure of the Nanocomposites raises barriers to diffusion of the active compound allowing a slow release. The rates of release of herbicide in water showed that the Nanocomposites exhibited higher retentions than pure samples (starch-laden herbicide or MMT), revealing a synergistic effect or cooperative among the constituents.

Keywords: Starch; Argilomineral; Herbicide; Release; Nanocomposites.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente uma boa produtividade agrícola esta ligada à utilização de pesticidas. Cerca de 60 a 70% dos pesticidas utilizados em áreas agrícolas não atingem a superfície do alvo e esta fração é perdida no ambiente (ARIAS-ESTEVEZ *et.al.*, 2008). No entanto, a liberação controlada de agroquímicos é uma estratégia-chave para reduzir a quantidade aplicada destes produtos, diminuindo seu impacto no meio ambiente e vida humana e reduzindo o custo agrícola (FERNÁNDEZ-PÉREZ *et.al.*, 2004). O encapsulamento de pesticidas em amido tem recebido crescente atenção. Porém pesticidas com baixa solubilidade em água podem ser inadequados para esta estratégia (EL BAHRI, Z *et.al.*, 2005) Este é o caso da ametrina, que é um amplamente utilizado na produção de cana-de-açúcar, arroz, milho e soja. Uma vez que a liberação é principalmente governada por processo de difusão uma forma de adequar essa matriz para uma ampla gama de compostos de interesse seria promover uma modificação deste processo. Nanocompósitos onde argila esfoliada é usada para impor barreiras de difusão no movimento molecular já foram estudados (PEREIRA, E. I. *et.al.*, 2012). O presente trabalho estudou nanocompósitos á base de argila esfoliada em uma matriz de amido com a incorporação de uma quantidade significativa de ametrina, para o controle de liberação deste herbicida. Os resultados mostraram um interessante efeito sinérgico, onde a matriz de amido atua controlando a liberação de curto período de tempo e a argila modifica esse comportamento em tempos mais longos.