



DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS APLICADOS À ADMINISTRAÇÃO LENTA/ CONTROLADA DE NUTRIENTES

A. Bortolin¹, F.A. Aouada², A.T.R. Serafim¹, L.H.C. Mattoso¹, C. Ribeiro¹

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, drielb@hotmail.com, <sera.adr@gmail.com>, luiz.mattoso@embrapa.br, caue.ribeiro@embrapa.br
(2) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Avenida Brasil, 56, 15385-000, Ilha Solteira, SP, 15385-000, <fauze@dfq.feis.unesp.br>

Resumo: Foram desenvolvidos materiais nanocompósitos baseados em hidrogéis de poli(acrilamida) (PAAm) e metilcelulose (MC) reforçados com montmorilonita (MMt), submetendo os materiais a processo subsequente de hidrólise, e avaliando seu potencial para o carregamento e liberação lenta de nutrientes agrícolas. O material hidrolisado obteve excelentes resultados de intumescimento, cerca de até cinco vezes superiores que os comumente encontrados na literatura, e apresentou alta capacidade de carregamento ureia. Por fim, a estrutura do nanocompósito se mostrou essencial para o controle da liberação das fontes de nutrientes, sendo que o teor de MMt no material controlou a quantidade total carregada e a cinética de liberação para o meio. A presença do argilomineral no nanocompósito se mostrou um fator determinante para a viabilidade de sua aplicação, pois aumenta a capacidade de carregamento para fontes de nutrientes, contribuindo ainda de maneira significativa para a diminuição do custo final. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos obtidos são potencialmente aplicáveis em sistemas agrícolas como veículo carreador de nutrientes.

Palavras-chave: hidrogéis nanoestruturados, liberação controlada de nutrientes, ureia.

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES APPLIED TO SLOW/CONTROLLED RELEASE OF NUTRIENTS

Abstract: Nanocomposites were developed based on polyacrylamide hydrogels (PAAm) and methylcellulose (MC) reinforced with montmorillonite (MMT), undergoing the materials to subsequent hydrolysis process and evaluating their loading and potential for slow release of agricultural nutrients. The hydrolyzed material obtained excellent results in terms of swelling degree, about five times higher than hydrogels commonly found in the literature and presented high loading capacity urea values. Finally, it was shown that the nanocomposites structure played a key role to control the release of nutrient sources, whereas the MMt content in the material controlled the total amount charged and reduced the release kinetics of nutrient for solution. The presence of MMt in the nanocomposite was shown as a decisive factor for the application viability, due improved loading capacity for nutrient, also contributing significantly to the reduction of the final price of material. The results showed that nanocomposites are potentially applicable in agricultural systems as a carrier of nutrients sources.

Keywords: nanostructured hydrogels, controlled release of nutrients, urea.

1. Introdução

A aplicação de fertilizantes é um dos processos críticos para o sucesso da produção agrícola. Neste processo, é necessário levar em conta o fornecimento equilibrado de elementos necessários para um bom desenvolvimento dos cultivares, proporcionando assim uma agricultura sustentável e economicamente viável. A disponibilidade de água e nutrientes no solo é um fator importantíssimo para o crescimento, aumento de produtividade e qualidade de plantas e cultivares, porém a maior parte desses elementos são perdidos por lixiviação, volatilização, entre outros (WU & LIU, 2008). Ainda, o risco de aplicações mal planejadas de fertilizantes tornarem-se fonte de problemas ambientais bem conhecidos: o excesso de fontes de nitrogênio em água, por exemplo, pode levar à eutrofização de cursos d'água, causando outros impactos não esperados (DE VRIES et al., 2012). Portanto, uma parte reduzida desses elementos é de fato aproveitada pelas plantas, sendo necessário assim associar tecnologias que permitam reter determinados nutrientes quando aplicados, liberando-os em períodos críticos como os de baixa precipitação ou de alta insolação – como por exemplo materiais capazes de carregar nutrientes na sua estrutura. Além dos problemas relacionados à perda de nutrientes, há ainda o desafio de evitar que estas tecnologias se tornem contaminantes do solo, ou seja, qualquer alternativa de racionalização da aplicação de nutrientes não pode tornar-se em um novo problema ambiental. Assim, sistemas de liberação devem ser baseados em materiais biodegradáveis, facilmente incorporáveis ao solo e, preferencialmente, capazes de carregar quantidades elevadas da

fonte do nutriente de interesse, no intuito de minimizar custos. Estes desafios são os que se colocam para o projeto de novos sistemas eficientes para a aplicação de fertilizantes agrícolas. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de nanocompósitos baseados em hidrogéis de poli(acrilamida) (PAAm) e metilcelulose (MC) modificados com montmorilonita cálcica (MMt) em diferentes teores, observando-se as interações moleculares dos macro e micronutrientes com a estrutura do nanocompósito. Como macronutriente modelo, a ureia foi escolhida por sua necessidade em grande escala, e como micronutriente modelo, o boro por sua importância no período da germinação. Pretende-se que o conhecimento agregado no desenvolvimento deste novo sistema de liberação controlada possa ser estendido para outros micronutrientes essenciais, abrindo uma nova frente de aplicação de hidrogéis na agricultura brasileira.

2. Materiais e Métodos

A hidrofiliabilidade dos hidrogéis foi investigada a partir de medidas de grau de intumescimento (Q) em diferentes meios. O grau de intumescimento pode ser calculado como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, e a massa do hidrogel seco (GUO et al. 2005). Os hidrogéis foram colocados diretamente em contato com água Milli-Q® e solução saturada de ureia e de ácido bórico. Os valores do grau de intumescimento foram monitorados em tempos pré-determinados, podendo-se assim acompanhar sua cinética de intumescimento. Para determinações de Q , os hidrogéis secos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em 100 mL de meio. A unidade adotada para Q neste trabalho é expressa por g/g (gramas de água por grama de hidrogel). O tratamento de hidrólise partiu-se dos hidrogéis secos em formato cilíndrico que foram colocados em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e deixados intumescer durante 18 horas em temperatura de 75°C em estufa. Os hidrogéis foram retirados da solução de hidróxido de sódio, lavados e colocados em água Milli-Q®, a qual foi trocada em tempos pré-determinados. Nesse processo, monitorou-se a variação de massa no hidrogel até 24 horas após serem retirados da solução de NaOH, permitindo-se assim o cálculo de intumescimento para os hidrogéis hidrolisados. A nomenclatura acima para os hidrogéis sintetizados nesse trabalho foi dada de acordo com a proporção de hidrogel e argilomineral utilizado na síntese do nanocompósito, ou seja, o nanocompósito (1:1) é o que contém 50,0% de MMt; o nanocompósito (2:1) contém 33,3% de MMt; o nanocompósito (3:1) contém 25,0% de MMt; o nanocompósito (4:1) contém 12,5% de MMt e por fim o hidrogel (1:0) que não contém nenhuma carga do argilomineral. Para os hidrogéis hidrolisados a nomenclatura adotada foi a mesma, porém seguida da sigla (Hd.), sendo assim o nanocompósito (1:1) hidrolisado é chamado de nanocompósito (1:1)Hd.

O modelo utilizado para a dessorção de ureia foi adaptado do proposto por (Jijun et al. 2011). para a avaliação da liberação lenta de fármacos, representado pela Figura 1. A dessorção de ureia foi testada em diferentes valores de pHs. Foi mantida agitação magnética constante externa ao recipiente contendo o hidrogel, garantindo dessa forma que o teor de nutriente medido no meio líquido fosse correspondente à difusão para o meio e não à ação mecânica do agitador. Foram coletadas alíquotas em diferentes intervalos de tempo pré-fixados, até o limite de 196 horas, pois testes iniciais demonstraram que após esse período não ocorreu mais a difusão do nutriente no meio, ou seja, a partir desse ponto pode-se dizer que o sistema está em equilíbrio. As medidas de dessorção foram realizadas em triplicata.



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

A determinação da concentração de ureia em solução foi feita por análise em espectrofotômetro de UV-visível, baseada em uma curva de calibração realizada antes das medidas, onde todas apresentaram valores de R^2 superiores a 0,99.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra o aumento do grau de intumescimento ocasionado pela hidrólise do hidrogel tanto em água quanto em solução saturada de ureia. O grau de intumescimento Q é a medida de quanto o hidrogel pode absorver água ou uma solução nutritiva, logo, quanto maior os valores de Q , melhor será o desempenho do material em uma aplicação agrícola. O aumento considerável nos valores de grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) após a hidrólise se deve em sua maior parte pela conversão total ou parcial dos grupamentos amida por carboxílicos, conferindo assim, maior interação com água pelo hidrogel e também o grau de intumescimento no equilíbrio para os hidrogéis em solução saturada de ureia. Observa-se que o padrão de variação do grau de intumescimento

segue, para os materiais hidrolisados, o mesmo padrão observado para os não hidrolisados. Porém, na condição de intumescimento na presença de ureia, observa-se uma redução de uma ordem de grandeza nos valores totais, que indica que a ureia compete pelos mesmos sítios de adsorção que a água. Ainda, o caráter bidentado da ureia pode implicar em aumento da intercalação de cadeias separadas, influenciando mais na queda de Qeq. Nesta condição, a presença do argilomineral mostrou tendência inversa à observada no intumescimento em água, aumentando o valor de Qeq de acordo com o aumento da massa de argila no nanocompósito. Este fator provavelmente deve-se ao efeito de separação de cadeias promovido pelo argilomineral, que interfere na adsorção da ureia evitando que a sua presença compacte a estrutura do hidrogel. No entanto, novamente os mesmos sítios ativos são utilizados. Nota-se que os valores obtidos para o grau de intumescimento superam em cerca de 2 vezes os encontrados comercialmente, mesmo na condição de maior quantidade de argilomineral.

Tabela 1. Grau de intumescimento no equilíbrio antes e depois do processo de hidrólise.

Hidrogel	Qeq sem hidrólise	Qeq Hidrolisado	*Qeq sem hidrólise	*Qeq Hidrolisado
(1:1)	45,8 ± 1,7	2188,1 ± 53,4	32,1 ± 2,7	230,8 ± 32,7
(2:1)	60,7 ± 1,1	3241,4 ± 150,2	41,9 ± 0,1	**
(3:1)	62,3 ± 1,0	3382,5 ± 172,5	44,2 ± 0,2	135,7 ± 9,6
(4:1)	72,9 ± 0,5	3300,3 ± 128,0	47,1 ± 2,7	**
(1:0)	90,1 ± 1,7	5403,6 ± 378,9	66,9 ± 1,7	124,2 ± 10,8

*Intumescimento em solução saturada de ureia

** Não realizado nestas condições

Os nanocompósitos foram aplicados a testes de dessorção controlada de ureia em diferentes pHs (4, 7 e 9) foi feito inicialmente com os hidrogéis nanocompósitos (1:1), (3:1), (1:0) e com a ureia comercial granulada, ou seja, sem estar contida na estrutura do hidrogel. A presença do argilomineral faz com que o hidrogel dessorva o nutriente de maneira mais lenta, porém implica em redução na quantidade total carregada de ureia no material devido à forte interação argila-ureia. Consequentemente, quanto maior a concentração de argila no hidrogel mais lenta se faz a dessorção. Nota-se isto em todas as faixas de pH testadas, onde o hidrogel sem o argilomineral dessorve praticamente todo o nutriente em 24-48 horas. Já para os hidrogéis nanoestruturados, esses valores passam para aproximadamente 72 horas nos diferentes pHs. As curvas de dessorção controlada de ureia em função do tempo para os diferentes tipos de hidrogéis em diferentes valores de pH, mostram que a dessorção de ureia é bastante responsiva ao pH, pois tanto nas faixas de pH 4 e 9 notou-se uma maior dessorção do nutriente e menor influência da presença do argilomineral. Isso pode estar relacionado à necessidade de contraíons ou eletrólitos para promover a troca no sistema. Portanto, meios carregados ionicamente poderiam favorecer a liberação pela troca iônica ou por reações com a estrutura do hidrogel, como reações de hidrólise, possíveis em pH básico. Estes fenômenos precisam ser melhor investigados no futuro. Os valores de liberação no equilíbrio para os nanocompósitos sem o tratamento de hidrólise estão repostados na Tabela 2.

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

Hidrogel	pH 4	pH 7	pH 9
(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

Quando se observa os testes de liberação para os nanocompósitos hidrolisados, observa-se uma mudança na tendência, onde o nanocompósito (1:1) passa a liberar maiores quantidades de uréia, que provavelmente está ligado ao fato que na matriz hidrolisada o argilomineral se encontra mais disperso no meio. Isto garante um maior carregamento de ureia e consequentemente um maior valor de liberação, que estão representados pela Tabela 3.

Tabela 3. Quantidade de ureia dessorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio, para os diferentes tipos de hidrogéis hidrolisados em diferentes pHs.

Hidrogel	pH 4	pH 7	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

4. Conclusões

Os nanocompósitos sintetizados apresentaram excelentes propriedades de carregamento e liberação de macro e micronutriente, o que mostra grandes possibilidades em utilizar esses materiais em sistemas agrícolas como carreadores de nutrientes. O tratamento de hidrólise do material melhorou as propriedades de intumescimento devido a conversão de grupamentos amida a carboxílicos na estrutura do hidrogel e além disso esfoliou de

maneira mais efetiva o argilomineral na matriz do hidrogel. A presença de MMt associada a hidrólise do material, aumenta significativamente a capacidade de carregamento das soluções nutritivas pelos hidrogéis, 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.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq, Capes, Finep, Embrapa instrumentação.

Referências

- DE VRIESA, J. W.; GROENESTEINA, C. M. & DE BOERB, I.J.M. "Environmental consequences of processing manure to produce mineral fertilizer and bio-energy" *J. ENVIRON. MANAGE.* 102 : 173, 2012.
- GUO, M.; LIU, M.; ZHAN, F. & WU, L. "Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 : 4206, 2005.
- 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.
- WU, L. & LIU, M. "Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention". *Carbohydr. Polym.* 72: 240, 2008.