

LIBERAÇÃO LENTA/CONTROLADA DE NUTRIENTES POR MEIO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS MODIFICADOS COM ALTOS TEORES DE ARGILOMINERAL.

Adriel Bortolin^{1,2}, Fauze A. Aouada³, Luiz H. C. Mattoso², Caue Ribeiro²

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil
(adrielbortolin@gmail.com)

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicado ao Agronegócio (LNNA) - Embrapa
Instrumentação (CNPDIA), 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

³Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade
Estadual Paulista – UNESP, 15385-000 Ilha Solteira – SP, Brazil.

Classificação: Liberação controlada de Fertilizantes.

Resumo

Um das alternativas interessantes para a otimização do uso de fertilizantes e nutrientes na agricultura é o uso de hidrogéis como veículos carreadores. Nesse trabalho desenvolveu-se um hidrogel nanocompósito de poliácridamida e carboximetilcelulose modificados com altos teores de argilomineral utilizados em sistemas de liberação lenta/controlada de ureia. Parte dos nanocompósitos foram submetidas a um tratamento de hidrólise, o qual melhorou significativamente a capacidade de retenção e liberação de ureia pela matriz polimérica chegando a valores expressivos, como cerca de 80g de nutriente liberado por grama de nanocompósito seco.

Palavras-chave: Hidrogel Nanocompósito, Poliácridamida, Montmorilonita, Liberação Controlada de Fertilizantes.

TÍTULO EM INGLÊS: CONTROLLED/LOW RELEASE OF NUTRIENTS BY NANOCOMPOSITE HYDROGES MODIFIED WITH HIGH ARGILOMINERAL CONTENT

Abstract

One of the interesting alternatives for optimizing the use of fertilizers and nutrients in agriculture is the use of hydrogels as carrier vehicles. In this work, a nanocomposite hydrogel composed of polyacrylamide and carboxymethylcellulose modified with high amount of clay was developed and applied in slow / controlled release systems of urea. Part of the nanocomposites were subjected to a hydrolysis treatment, which improved significantly the retention and release capacity of urea by the polymer matrix reaching expressive values, such as about 80 g of nutrient released per gram of dry nanocomposite.

Keywords: Nanocomposite Hydrogel; Polyacrylamide; Montmorillonite clay; Controlled Release of Fertilizer.

Publicações relacionadas: Bortolin, A et al. Macro- and Micronutrient Simultaneous Slow Release from Highly Swellable Nanocomposite Hydrogels. Journal Agriculture and Food Chemistry – 2016.

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um dos elementos essenciais para a boa fertilidade do solo, dentre as opções comerciais disponíveis para a sua aplicação, um dos economicamente viáveis é a ureia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. No entanto, esta ureia em si não é muito eficiente como fertilizante (Ni, B et al., 2011). A perda de nitrogênio via volatilização da amônia é um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência da ureia aplicada na superfície do solo. A quantidade de nitrogênio perdido através da volatilização, após a aplicação da ureia na superfície do solo, pode atingir valores extremos próximos de 80% (Pereira, E. I. et al., 2012). Isso justifica o grande interesse em desenvolver alternativas que permitam a liberação controlada/lenta de nitrogênio no solo, gerando uma melhor administração desse nutriente, e um dos candidatos para ser o veículo carreador são os hidrogéis.

Neste trabalho, foi realizado a síntese de um novo hidrogel nanocompósito, composto de poli(acrilamida) (PAAm), utilizando o polissacarídeo biodegradável carboximetilcelulose (CMC) e o argilomineral montmorilonite cálcica (MMt) como modificantes. Tais materiais foram caracterizados frente às suas propriedades hidrofílicas, espectroscópicas, cinéticas, estruturais, morfológicas, térmicas e capacidade de dessorção controlada da ureia.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os hidrogéis compostos de PAAm, CMC e MMt foram obtidos através da reação de polimerização via radical livre do monômero de acrilamida (AAm, Fluka) em solução aquosa contendo carboximetilcelulose (CMC) e montmorilonita cálcica (MMt). Adicionou-se a mistura N, N, N', N' - tetrametiletilenodiamina (TEMED) como catalizador. A concentração de MMt foi variada em relação à massa de AAm + MC utilizada na síntese. A síntese de hidrogéis foi iniciada por uma primeira solubilização de AAm em água seguido por uma dispersão de MMt em solução de AAm. O agente de reticulação MBAAm e TEMED foram adicionados e foram agitados mecanicamente durante 30 min. Depois de preparar a mistura, borbulhou nitrogênio na solução por 20 minutos para remover o oxigênio. Finalmente, foi adicionado persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) para iniciar a reação de polimerização via radical livre. Os hidrogéis foram então designados como hidrogel (1:1) ou (50% de hidrogel: 50% MMt em peso); hidrogel (3:1) ou (75% de hidrogel e 25% de MMt); hidrogel (1:0) ou (hidrogel puro), sem a presença de argilomineral.

O processo de hidrólise consiste em um tratamento iniciado com hidrogéis secos que foram colocados em uma solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ onde foram levados a estufa e mantidos a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas. Os hidrogéis hidrolizados foram colocados em água Milli-Q® e o grau de intumescimento foi monitorado durante 24 horas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos sintetizados que passaram ou não pelo tratamento de hidrólise.

O difratograma de raios-X da argila pura mostrou um pico intenso em $2\theta = 6,56^\circ$, referente ao plano basal e correspondendo a uma distância interlamelar $d_{001} = 1,35 \text{ nm}$, na qual identifica-se a fase montmorilonita, como esperado. Observa-se ainda os picos a 25° e 27° , correspondentes a possíveis contaminações com quartzo, comumente identificadas em materiais de origem mineral (Jiantao, L., et al, 2009). Pode-se observar ainda para o hidrogel puro picos de difração em 28° , 31° , 38° e 45° , correspondendo a distâncias interplanares de 3.18, 2.88, 2.63 e 2.09 Å. Nos materiais nanocompósitos, não foram observados picos característicos da argila na região entre $2\theta = 3-10^\circ$, indicando boa nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila na matriz de hidrogel para todas as condições, à exceção da condição 50% MMt [hidrogel (1:1)], onde o plano basal deslocou-se para $3,90^\circ$, o que corresponde a $d_{001} = 2,26 \text{ nm}$. Este comportamento era esperado, visto que neste maior teor de argila, há menor quantidade de hidrogel para separação das lamelas. Porém, o deslocamento do plano basal mesmo nesta condição indica a boa interação do argilomineral com o hidrogel. Por outro lado, observou-se que o processo de hidrólise facilitou a nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila na matriz de hidrogel, permitindo mesmo na condição com maior teor de MMt (Hidrogel 1:1 Hd.) o desaparecimento do plano basal.

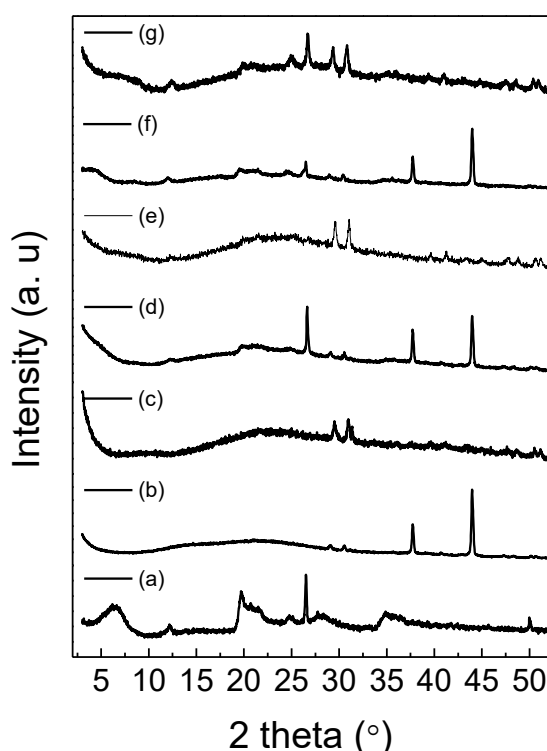


Figura 1. Difratrogramas (DRX) para (a) argilomineral MMT; (b) (1: 0) hidrogel puro; (c) (1: 0) hidrogel puro hidrolisado; (d) (3: 1) hidrogel; (e) (3: 1) hidrogel hidrolisado; (f) (1: 1) hidrogel; (g) (1: 1) hidrogel hidrolisado.

Os ensaios de liberação controlada de ureia foram realizados em diferentes valores de pHs (4, 7 e 9) e observou-se que em todos os nanocompósitos a liberação é influenciada pela mudança de pH, tanto os hidrogéis hidrolisados como não hidrolisados que apresentaram a mesma tendência de liberação, ou seja, quanto maior o valor de pH, maior os valores absolutos de liberação de ureia, porém além de aumentar a capacidade de intumescimento, melhorar a dispersão da argila no polímero, o tratamento de hidrólise interfere significativamente no processo de dessorção controlada de ureia aumentando em média 7 vezes a quantidade de nutriente liberado para os hidrogéis com maiores teores de montmorilonita cálcica (1:1). Foi também observado que o tempo de dessorção aumentou de 72 horas para valores próximos a 200 horas. Sendo que a partir desse tempo a liberação permaneceu sustentada, o que é altamente recomendado quando se visa à aplicação de hidrogéis em sistemas de liberação prolongada. A Figura 2 mostra as curvas de dessorção controlada de ureia em função do tempo para os diferentes tipos de hidrogéis hidrolisados e diferentes valores de pH.

Nota-se que os hidrogéis nanocompósitos hidrolisados conseguem carrear consigo uma quantidade de ureia muito superior a sua massa inicial, chegando em alguns casos a valores como 80 gramas de ureia por 1 grama de hidrogel.

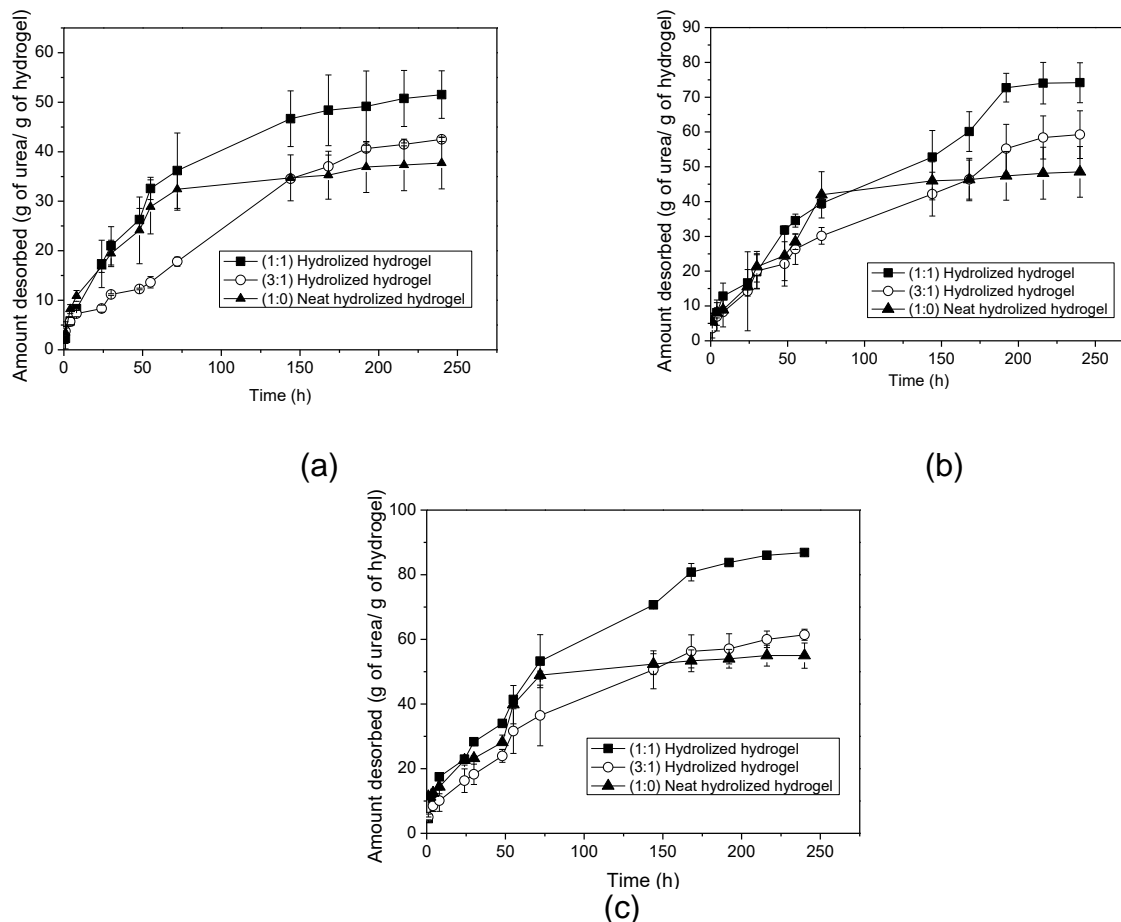


Fig. 2. Dessorção controlada de ureia em diferentes valores de pH's (a) 4; (b) 7 e (c) 9; para os hidrogéis hidrolisados.

4 CONCLUSÃO

A hidrólise dos hidrogéis facilita grandemente a dispersão de MMt. De uma maneira geral, a presença do mineral de argila melhora algumas propriedades dos hidrogéis e eles fazem com que o hidrogel libera o nutriente de uma maneira mais prolongada, liberando a ureia cerca de 72 vezes mais lenta no hidrogel sem o tratamento de hidrólise e para cima para 192 vezes mais lenta para os hidrogéis hidrolisados, se comparado a liberação da ureia pura em água. Com base nesses resultados, destacamos o potencial e a viabilidade da aplicação desses nanocompósitos em sistemas de liberação lenta ou controlada de ureia. Além disso, estes hidrogéis de nanocompósitos apresentaram uma capacidade de carregamento e liberação de ureia ainda não relatada na literatura, cerca de 80 g por g de hidrogel hidrolisado seco.

AGRADECIMENTOS

EMBRAPA – FAPESP – UFSCar (departamento de Química) – CNPQ – CAPES - FINEP

REFERÊNCIAS

- Ni, B et al., *Agriculture and Food Chemistry*. 59, 10169, 2011
 Pereira, E. I. et al., *Agriculture and Food Chemistr.*, 60, 5267, 2012
 Jiantao, L.; Shimei, X. A.; Xiaomei, S.; Shun, F.; Jide, W. *Polym. Advan. Technol.*, 2009, 20, 645.