

RESULTADOS PRELIMINARES DE DESSORÇÃO DO FERTILIZANTE KH_2PO_4 POR MEIO DE NANOCOMPÓSITOS DE HIDROGÉIS DE POLISSACARÍDEO E ZEÓLITA

Fabrcio N. Tanaka^{1,*}, Adriel Bortolin², Caue Ribeiro², Luiz H. C. Mattoso², Marcia R. de Moura¹, Fauze A. Aouada¹

¹UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), Departamento de Física e Química (DFQ), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Faculdade de Engenharia da Unesp de Ilha Solteira (FEIS), Ilha Solteira, SP, Brasil; ²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, 13560-905, São Carlos, SP. *e-mail: tanaka.fabricio@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

A aplicação de agrotóxicos e fertilizantes, utilizando matrizes poliméricas hidrofílicas, pode minimizar danos causados ao meio ambiente e a saúde humana, causados pelo uso demasiado destes. Neste trabalho, as propriedades relacionadas com estrutura-cristalinidade, e a capacidade de desorção dos hidrogéis nanoestruturados de poli(ácido metacrílico-co-acrilamida) PMAA-co-PAAM com carboximetilcelulose (CMC) e zeólita foram investigadas. Nos resultados de difração de raios-X foram observados picos cristalinos oriundos da zeólita nos difratogramas dos nanocompósitos comprovando a incorporação da nanoestrutura zeolítica na matriz polimérica. Os resultados de desorção mostraram que o nanocompósito obteve valores mais expressivos de liberação de fertilizante em comparação ao hidrogel puro. Evidenciando assim, que a adição de zeólita pode ter otimizado a capacidade de desorção dos hidrogéis, fazendo com que esses alojem uma concentração maior do fertilizante em seu interior. Os resultados obtidos até o presente momento indicam que tais nanocompósitos podem ser materiais promissores para uso na agricultura como veículos carreadores de insumos agrícolas.

Palavras-chave: Hidrogéis; Zeólita; Nanocompósito; Fertilizante; Desorção controlada.

PRELIMINARY RESULTS OF DESORPTION OF THE KH_2PO_4 FERTILIZER BY NANOCOMPOSITES FORMED BY ZEOLITE AND POLYSACCHARIDE HYDROGELS

Abstract

The application of agrochemicals and fertilizers, through hydrophilic polymer matrices, can minimize the damage to environment and human health caused by its overuse. In this work, the properties related to structure-crystallinity and the desorption capacity of poly(methacrylic acid-co-acrylamide) PMAA-co-PAAM nanostructured hydrogels with carboxymethylcellulose (CMC) and zeolite were investigated. In the x-ray diffraction, crystalline zeolite peaks were observed in the nanocomposite diffractograms, confirming the incorporation of the zeolite nanostructure in the polymeric matrix. The desorption results showed that the nanocomposite had more expressive values of fertilizer released when compared to the pure hydrogel. Thus, the addition of zeolite may have optimized the desorption capacity of the hydrogels, making the hydrogel be capable to retain a higher concentration of fertilizer therein. The results obtained at present moment indicate that such nanocomposites can be promising materials for use in agriculture as carriers of agricultural inputs.

Keywords: Hydrogels; Zeolite; Nanocomposite; Fertilizer; Desorption.

Publicações relacionadas: Apresentado de forma oral na 5ª Jornada Científica da UEMS/Naviraí.

1 INTRODUÇÃO

Hidrogéis são estruturas poliméricas, que se mantem unidas através de reticulações causadas por ligações covalentes, forças iônicas, ligações de hidrogênio, interações causadas por afinidade ou bio-reconhecimento, interações hidrofílicas, ou combinação de mais de uma dessas interações

(PEPPAS; HOFFMAN, 2013). Uma maneira de melhorar as propriedades de sorção e dessorção de insumos agrícolas, além de reduzir significativamente o custo dos nanocompósitos, é por meio da inserção de argilominerais e zeólitas na matriz do hidrogel. Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos hidratados, nanoestruturalmente organizados. Sua estrutura básica primária tetraédrica pode levar a formação de redes tridimensionais bastante diversificadas, que geram sistemas porosos particulares e tornam as zeólitas importantes em processos de purificação, adsorção e catálise (WAKIHARA et al., 2010).

Encontra-se na literatura trabalhos relacionado com o uso de zeólitas para obtenção de nanocompósitos com potencialidade de aplicação na agricultura. Por exemplo, Rashidzadeh, Olad e Salari (2014) estudaram os efeitos da adição da zeólita clinoptilolita em nanocompósitos de hidrogéis de alginato de sódio-g-poli(ácido acrílico-co-acrilamida) para liberação controlada de fertilizantes. Os resultados mostraram um incremento nas propriedades hidrofílicas dos nanocompósitos com a adição da zeólita para concentrações de até 10% da massa de zeólita em relação a massa de alginato. A investigação dos mecanismos de liberação de fertilizantes dos nanocompósitos indicou que o sistema de liberação de nutrientes ocorreu através de um mecanismo de transporte do tipo de difusão *Fickiana*. Os resultados também mostraram que os nanocompósitos não só possuem propriedades de liberação lenta, mas também apresentam uma boa capacidade de adsorção de água, com isso podendo reduzir a perda de fertilizantes e melhorar a utilização de água na agricultura.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da zeólita na estrutura-cristalinidade do hidrogel de poli(ácido metacrílico-co-acrilamida) PMAA-co-AAm e carboximetilcelulose (CMC). Além de estudar o potencial uso do hidrogel e seu nanocompósito como veículos carreadores de agroquímicos, através da análise das propriedades de dessorção do fertilizante KH_2PO_4 .

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Difração de Raio-X (DRX)

A análise de difração de raios-x (DRX) foi realizada para estudar a estrutura-cristalinidade dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e seus nanocompósitos contendo 0,5; 1 e 1,5% de zeólita. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-600, os parâmetros de análise foram: fonte de raio x de Cu, $\lambda = 0,154$ nm, voltagem 30KV, corrente 40mA, intervalo angular de 4 à 50°, velocidade de varredura 1°/min. Os valores de d correspondem a distância interplanar basal e foram obtidos de acordo com a equação 1.

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (1)$$

Onde θ = ângulo de incidência, n = ordem de reflexão e λ = comprimento de onda da radiação incidente.

2.2 Estudos de Dessorção Controlada de Fertilizantes

Foram utilizados aproximadamente 0,5 g do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e do hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita. Para a análise de dessorção, foi utilizado um condutivímetro digital (GEHAKA CG 2000). Para isso, as amostras foram imersas em soluções do fertilizante KH_2PO_4 , durante 7 dias, com concentrações de 200 e 2000 ppm. Em seguida foram retiradas e imersas em 100 mL de água destilada, sendo então monitorada a condutividade do meio de liberação. Para a obtenção da concentração de fertilizante liberada, foi construída uma curva de calibração ($R^2 = 0,9998$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 1 mostra os diferentes difratogramas obtidos para os hidrogéis e seus nanocompósitos com diferentes teores de zeólita. O difratograma correspondente ao hidrogel PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho) mostra os padrões de difração característicos de uma estrutura amorfa, o que era esperado, já que hidrogéis são formados por cadeias reticuladas. Os padrões

correspondentes aos hidrogéis PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita 0,5, 1 e 1,5% mostram o mesmo padrão de uma estrutura amorfa mostrado na difração do hidrogel puro. Entretanto também apresentam os picos característicos da zeólita em $2\theta = 9,770^\circ$ ($d = 1,10$ nm); $22,280^\circ$ ($d = 2,51$ nm); $26,520^\circ$ ($d = 2,98$ nm) e $29,920^\circ$ ($d = 3,35$ nm), que se tornam mais nítidos à medida que aumenta a concentração da zeólita nos hidrogéis. Esses picos nos padrões de DRX dos hidrogéis nanocompósitos, em conjunto com os dados obtidos pela análise de FTIR (dados não mostrados), confirmam a presença da zeólita na composição dos hidrogéis.

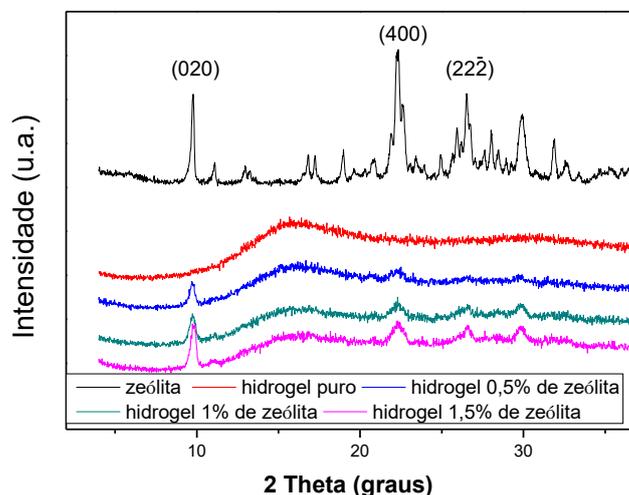


Figura 1. Padrões de DRX da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa).

3.2 Estudos de Dessorção Controlada de Fertilizantes

A Figura 2a-b representa a liberação do fertilizante por grama em diferentes períodos de tempo, por meio do hidrogel e hidrogel nanoestruturado, carregados em soluções contendo 200 e 2000 ppm de KH_2PO_4 , respectivamente. Em ambos os gráficos, nota-se que o hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita, liberou uma quantidade maior de fertilizante. Provavelmente, a zeólita aumentou a capacidade de dessorção da matriz, o que pode estar relacionado à sua capacidade intrínseca de alojar moléculas em suas cavidades. Esse resultado, ainda que preliminar é bastante promissor, indicando a real potencialidade (que deve ser comprovada com estudos mais detalhados) de aplicação desses hidrogéis nanoestruturados em sistemas carreadores de liberação controlada de fertilizantes.

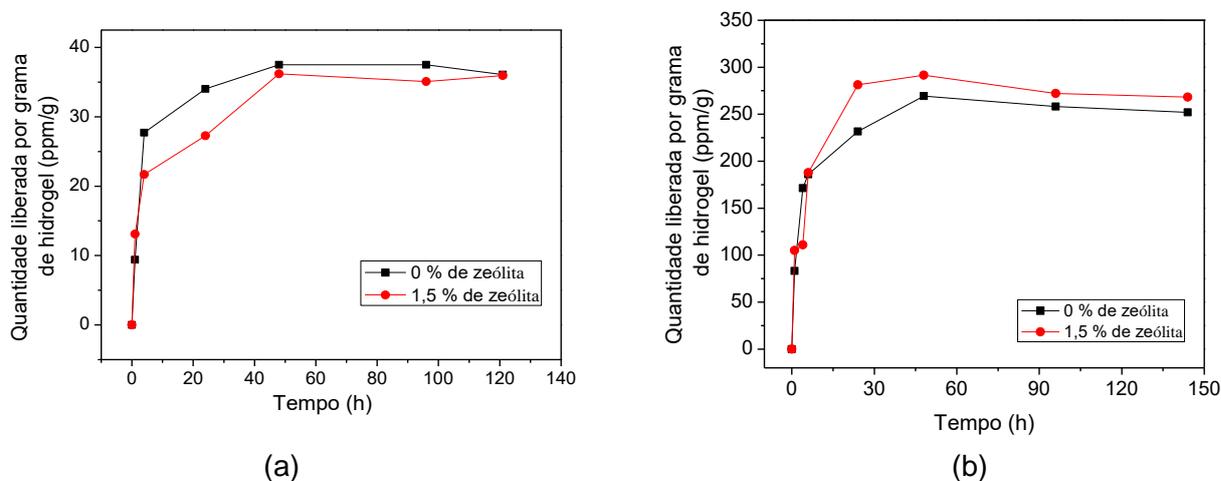


Figura 2. Gráficos cinético da razão da concentração do fertilizante KH_2PO_4 (a) 200 ppm, b) 2000 ppm), pela massa seca, liberada em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.

4 CONCLUSÃO

Por meio da técnica DRX, foi possível observar a presença de picos bem definidos oriundos da estrutura da zeólita nos difratogramas dos nanocompósitos. Confirmando a incorporação da zeólita nas matrizes dos hidrogéis de PMAA-co-PAAM com CMC. Os resultados preliminares de liberação controlada de fertilizantes, indicaram que o nanocompósito, possui uma capacidade de dessorção superior ao do hidrogel puro, indicando que a inserção de zeólita na matriz do hidrogel pode causar uma maior interação entre as cadeias hidrogel e as moléculas de fertilizantes, fazendo com que esses possam alojar uma concentração maior do fertilizante em seu interior. Demonstrando, portanto, uma potencialidade para serem aplicados na agricultura como veículos carreadores de insumos agrícolas, podendo comprovar tal potencialidade através de estudos mais detalhados.

AGRADECIMENTOS

UNESP, CAPES, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro e concessão de bolsas de estudo e de pesquisa.

REFERÊNCIAS

PEPPAS, N. A.; HOFFMAN, A. S. Biomaterials science (third edition): an introduction to materials in medicine. Academic Press, New York, 2013. p. 166-179.

RASHIDZADESH, 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, n. 2, p. 1-15, 2014.

WAKIHARA, T. et al. Changes in the medium-range order of zeolite A by mechanical and thermal amorphization. Microporous and Mesoporous Materials, v. 136, n. 3, p. 92-96, 2010.