

AUMENTO DA SOLUBILIDADE DA HIDROXIAPATITA A PARTIR DO USO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO E PECTINA

Camila R. Sciena^{1,2*}, Maria F. do Santos², Francys K. V. Moreira¹, José M. Marconcini², Elaine C. Paris²

1 – UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, SP 310. 13565-905, São Carlos, SP

2 – LNNA – Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP

*carsciena@gmail.com

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

Resumo

O Brasil apresenta grande dependência externa na utilização de fertilizantes, devido sua alta demanda e baixa produção interna. Mais de 70% dos fertilizantes utilizados em solo nacional são atualmente importados. Assim, é necessário o estímulo produção desses materiais, de modo a diminuir essa necessidade. Para isso, o desenvolvimento de metodologias que aumentem a área superficial e facilitem a liberação de nutrientes, potencializarão o efeito dos fertilizantes, minimizando a quantidade de produto aplicado. Neste contexto, tem-se como objetivo avaliar a dependência da solubilidade de nanopartículas de hidroxiapatita (HAP). Para melhorar a liberação de íons de fósforo da HAP, visando a aplicação como fertilizante mineral, a metodologia utilizada baseou-se na embalagem das nanopartículas em sachês biodegradáveis, compostos por diferentes porcentagens de amido termoplástico (TPS) e pectina (PEC). Os resultados mostraram que, após o armazenamento dentro dos sachês poliméricos, todas as amostras sintéticas apresentaram solubilidade superior à liberação dos pós de HAP livres. Conclui-se que a incorporação de HAP dentro dos sachês pode aumentar a liberação de fósforo devido à diminuição do pH, independentemente do tamanho, forma e cristalinidade das nanopartículas.

Palavras-chave: Nanopartículas; Hidroxiapatita; Amido; Pectina; Liberação.

INCREASE OF HYDROXYPATITA SOLUBILITY FROM THE USE OF BIODEGRADABLE POLYMERS BASED ON STARCH AND PECTIN

Abstract

Brazil has great external dependence on the use of fertilizers, due to its high demand and low internal production. More than 70% of the fertilizers used in national soil are currently imported. Thus, it is necessary to stimulate the production of these materials, in order to reduce this supply. Due to this, methods that increase the surface area and improve the release of nutrients are highly important, since it would potentiate the effect of the fertilizers. In this context, the objective of this work was to evaluate the dependence of the solubility of synthetic hydroxyapatite nanoparticles (HAP). The methodology was based on the packaging of the nanoparticles in biodegradable sachets, composed of different percentages of thermoplastic starch (TPS) and pectin (PEC) to improve the release of phosphorus ions from HAP, aiming the application as mineral fertilizer. The results showed that, after storage inside the polymer sachet, all the synthetic samples presented higher solubility compared to the liberation of the free HAP powders. It is concluded that the incorporation of HAP into the sachets can increase the release of phosphorus due to pH decreasing, regardless of the size, shape and crystallinity of the nanoparticles.

Keywords: Nanoparticles; Hydroxyapatite, Starch, Pectin, Release.

Publicações relacionadas: Dissertação de Mestrado: Acondicionamento de Hidroxiapatita Nanoparticulada em Sachês Biodegradáveis para Aplicação como Fertilizante Mineral.

1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos fertilizantes utilizados em solo nacional são importados, devido ao alto consumo e baixíssima produção. Assim, há a necessidade de obtenção desses materiais, a fim de diminuir a dependência do mercado externo, visto que a produção de *commodities* agrícolas brasileiras é extremamente dependentes da manutenção do solo. Entretanto, o uso indiscriminado de fertilizantes pode acarretar em problemas ambientais, causando danos ao meio ambiente e aos seres vivos. O aumento da solubilidade das fontes de fertilizantes minerais é uma alternativa para melhorar a disponibilidade de nutrientes ao solo e reduzir custos, já que grande parte dos fertilizantes minerais, como apatitas e óxidos, apresentam baixa solubilidade. Assim, a utilização de nanopartículas é extremamente relevante, devido ao aumento da área superficial e consequentemente da solubilidade do material. Por outro lado, a diminuição do tamanho das partículas utilizadas pode facilitar processos de intoxicação por inalação dos pós ou, até mesmo, processos de lixiviação. Pensando nisso, a utilização de polímeros biodegradáveis que condicionem esses materiais pode amenizar situações deste tipo.

Em respeito aos fertilizantes, o fósforo é um macronutriente essencial para o crescimento e desenvolvimento de organismos vegetais (Malavolta, 2008). A produção tradicional de fertilizantes de fósforo é dispendiosa e apresenta alto custo. Além disso, a partir desse método de produção há a formação de fosfogesso, um subproduto que não apresenta aplicação final, causando problemas ambientais (BECKER, 1989). Desse modo, o uso de rochas fosfáticas naturais é essencial para a redução de problemas causados a partir da produção de fertilizantes fosfatados. A apatita é a rocha fosfática mais abundante e apresenta-se em várias subclasses de acordo com o ânion presente. A hidroxiapatita (HAP) tem fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e é um material biocerâmico, podendo ser uma alternativa para aumentar a concentração de fósforo no solo, beneficiando a produção agrícola.

Sistemas que aumentem a solubilidade de rochas fosfáticas a partir do uso de fungos e bactérias têm sido estudadas (Cabello, 2005). Esses métodos são mais caros e sofisticados quando comparados aos sistemas poliméricos biodegradáveis. Também foram encontrados métodos de liberação controlada a partir de polímeros (Qiao, 2016), entretanto, esses métodos visam a proteção do material a ser liberado, de modo a ocorrer uma liberação constante das substâncias, e não o aumento da solubilidade do mesmo.

Deste modo, o presente trabalho visa potencializar a utilização de nanopartículas de HAP para aumentar a liberação de fósforo utilizando sachês de polímeros biodegradáveis compostos por amido e pectina.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Sachês Biodegradáveis.

A blenda polimérica foi produzida de acordo com Moreira *et al.* (2012). Para isso foram utilizados Amido 4001 (Corn Products) (TPS), Pectina Genu USP B (CPKelco) (PEC), glicerol (Synth), Ácido Esteárico (Synth) e água deionizada. Foram preparadas diferentes proporções de TPS:PEC (100:0; 75:25; 50:50; 25:75; 0:100) em um misturador do tipo Haake com rotações a 160 rpm, a 130°C durante 4 minutos. Para formação dos filmes, os grânulos termoplásticos obtidos no misturador foram prensados a 140°C durante 7 minutos. Foi avaliado o tempo de degradação dos filmes para escolha do material ideal para produção dos sachês.

Já para a preparação dos sachês, os filmes foram cortados em quadrados de 2 x 2 cm. Em seguida, dois quadrados foram sobrepostos e 3 bordas foram seladas a 140°C. Em seguida, 50 mg de HAP foram colocados no interior do sachê e a quarta borda foi selada, sem submeter a HAP ao aquecimento.

2.2 Ensaio de liberação

Foi avaliada a solubilidade das amostras de HAP dentro e fora dos sachês. Para isso, 50 mg de HAP foram colocadas em 50 mL de água deionizada. Alíquotas foram recolhidas durante diferentes períodos de tempo (2, 4, 8, 12, 24, 32 e 48 h). Para análise da quantidade de fósforo presente, foi utilizado o método colorimétrico azul de molibdênio e em seguida feito o espectro UV-Vis (Shimadzu®, modelo UV-1601PC.). Já para as amostras acondicionadas nos sachês, os tempos de retirada de alíquotas foram 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h. O procedimento de análise supracitado foi utilizado também para essas amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 pode ser observado a degradação das blendas produzidas quando permanecidas em água.

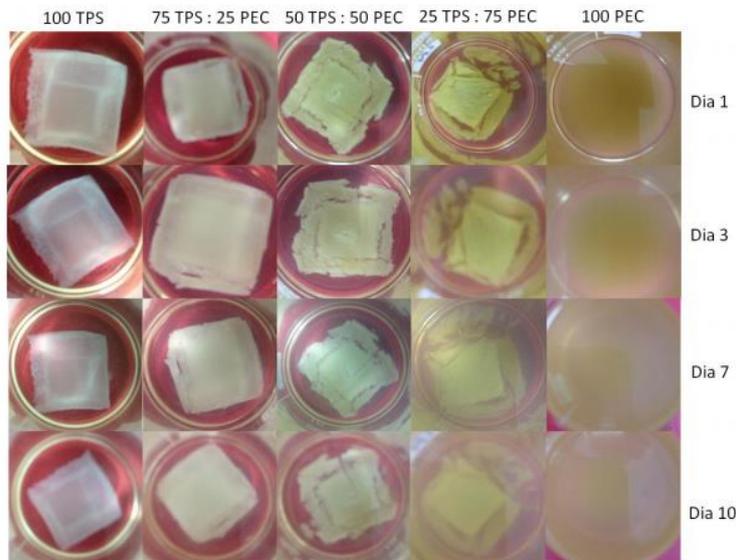


Figura 1: Degradação das blendas de amido e pectina em água durante 10 dias.

Verificou-se que o filme de pectina puro foi solubilizado em menos de 24 horas, inviabilizando a sua utilização. Notou-se também que sua resistência à degradação aumenta à medida que os teores de amido aumentam na blanda. Entretanto, as blendas 50 TPS:50 PEC e 25 TPS:75 PEC apresentaram trincas nos dias iniciais de degradação, também inviabilizando as suas utilizações. Já o filme composto somente por amido apresentou grande resistência ao desgaste permanecendo praticamente intacto ao decorrer do ensaio. Assim, a blanda que não apresentou rachaduras durante os dias iniciais, mas também não se apresentou tão duradoura quanto a amostra composta por somente amido, foi a selecionada para produção dos sachês para a liberação, sendo esta a blanda de 75 TPS:25 PEC.

Já na Figura 2 podemos observar a liberação dos íons fósforo durante o tempo.

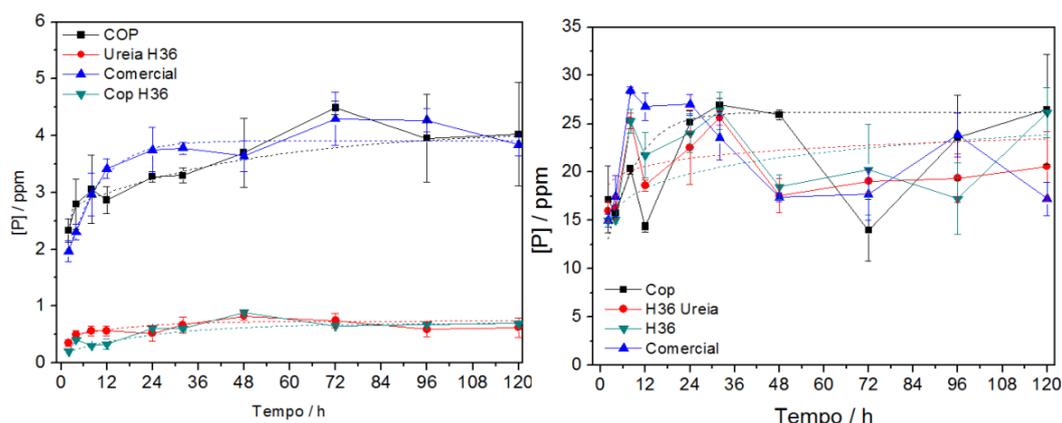


Figura 2: a) liberação das HAP pura em meio aquoso. b) liberação de HAP acondicionada no sachê em meio aquoso.

Analisando a Figura 2a, pode-se notar que as amostras Cop e Comercial apresentam maior solubilidade (de 2 a 4 ppm aproximadamente) comparadas às amostras Ureia H36 e Cop H36 (de 0 a 1 ppm). Nota-se também, que para todas as amostras, a liberação máxima ocorre entre 12 a 24 horas, sendo que após este período a solubilização permanece praticamente constante, indicando que o comportamento tende ao equilíbrio. Pela análise da Figura 2b, verifica-se que a liberação de íons fósforo, teve o valor máximo a partir de 48 a 120 h para todos os sistemas, apresentando valores entre

24 e 36 ppm, correspondentes a 65 e 97% do valor máximo esperado. Este fato pode ser atribuído ao início do processo de decomposição dos sachês, possibilitando a passagem dos íons fósforo para o meio aquoso. Para períodos superiores à 168 h não houve variações no comportamento, sugerindo que o limite de solubilidade do sistema foi atingido. Realizando-se uma análise comparativa para a liberação máxima das nanopartículas de HAP livres e acondicionadas em sachês, verifica-se que o acondicionamento resultou em um aumento considerável da solubilidade da HAP para todas as amostras.

4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que após o armazenamento de nanopartículas nos sachês poliméricos, as nanopartículas apresentaram aumento na solubilidade devido à diminuição do pH da degradação dos sachês TPS:PEC. Esses resultados demonstram a viabilidade do uso estratégico de nanopartículas HAP armazenadas em sachês poliméricos de amido:pectina para aumentar a liberação de fósforo, independentemente do tamanho, cristalinidade e forma das nanopartículas.

AGRADECIMENTOS

Técnicos e Analistas da Embrapa Instrumentação pelo suporte técnico. Alunos do Grupo de pesquisa pela parceria. SISNANO/MCTI, CNPq, CAPES, FINEP, e Embrapa/Rede AgroNano pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

MALAVOLTA, E. O futuro da nutrição das plantas tendo em vista aspectos agronômicos, econômicos e ambientais. Disponível em:

[https://www.ipni.net/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/d20fb44d85259bf7032572530062870e/\\$file/jornal-121.pdf](https://www.ipni.net/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/d20fb44d85259bf7032572530062870e/$file/jornal-121.pdf) Acesso em: 20 Set. 2017.

BECKER, P. Phosphates and Phosphoric Acid—Raw Materials, Technology, and Economics of the Wet Process. 2th ed. Marcell Dekker, 1989. 740 p.

CABELLO, M. et al. Effect of an arbuscular mycorrhizal fungus, *Glomus mosseae*, and a rock-phosphate-solubilizing fungus, *Penicillium thomii*, on *Mentha piperita* growth in a soilless medium in J. Basic Microbiol. v 45, p.182-189, 2005.

Qiao, D. L. et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer in Carbohydrate Polymers, v.147, p. 146-154, 2016.

MOREIRA, F. K. V.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Analysis of the influence of composition and processing parameters on the mechanical properties of biodegradable starch/pectin blends in Polym. Bull, v. 69, p. 561-577, 2012.