

ESTUDO PRELIMINAR DA INCORPORAÇÃO DE FERTILIZANTE TIPO NPK EM NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

Elisângela Corradini^{1,3*}, Márcia Regina de Moura^{2,3}, Luiz H. C. Mattoso³

¹Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos/SP

²Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química, São Carlos/SP

³Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa/CNPdIA, São Carlos/SP-
elisangela@cnpdia.embrapa.br

Nanopartículas de quitosana (QS-PMAA) foram sintetizadas a partir da polimerização do ácido metacrílico e solução de quitosana. As fontes de N, P e K utilizadas foram uréia, fosfato de cálcio e cloreto de potássio, respectivamente. As suspensões de QS-PMAA contendo N, P e K foram caracterizadas por tamanho de partícula e potencial zeta. As nanopartículas de quitosana obtidas apresentaram formatos esféricos e tamanhos uniformes. A estabilidade da suspensão coloidal de QS-PMAA foi influenciada pela presença das espécies dissociadas provenientes uréia, cloreto de potássio e fosfato de cálcio. A estabilidade da suspensão coloidal de QS-PMAA foi maior com a adição de nitrogênio e potássio do que com adição de fósforo, devido a maior carga do ânion proveniente do fosfato de cálcio que as cargas dos ânions do cloreto de potássio e da uréia. O aumento máximo no diâmetro médio das nanopartículas de QS-PMAA foi maior com a adição do potássio, provavelmente devido ao menor volume das espécies provenientes do KCl que as espécies provenientes da uréia e do fosfato de cálcio.

Palavras-chave: *Nanopartículas poliméricas, quitosana, fertilizante NPK, potencial zeta.*

A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer in chitosan nanoparticles

Chitosan nanoparticles (QS-PMMA) were obtained by polymerizing methacrylic acid (MAA) in chitosan solution. The sources of N, P and K used were urea, calcium phosphate, and potassium chloride, respectively. The chitosan nanoparticles suspensions containing N, P and K were characterized by particle size analysis and zeta-potential. The nanoparticles obtained showed spherical shape with quite uniform particle size distribution. The stability of the colloidal suspension of QS-PMAA was influenced by the presence of ionized species from urea, potassium chloride and calcium phosphate. The stability of the colloidal suspension of QS-PMAA was higher with the addition of nitrogen and potassium than with addition of phosphorus. The maximum increase in particle size diameter of nanoparticles of QS-PMAA was higher with the addition of potassium, probably due to the lower volume of species from KCl than the volume of species from urea and calcium phosphate.

Keywords: *Polymeric nanoparticles, chitosan, NPK fertilizers, zeta potential.*

Introdução

Vários estudos têm demonstrado que a utilização de sistemas de liberação controlada de fertilizantes em solos aumenta sua eficiência, reduz a perda de nutrientes e toxicidade dos solos, minimiza o potencial dos efeitos negativos associados a doses altas. O sistema de liberação controlada de fertilizantes consiste comumente no revestimento do fertilizante por enxofre, graxas ou polímeros, tais como polietileno, poliestireno e lignina. Quando o fertilizante é aplicado no meio de crescimento úmido, absorverá a umidade através dos poros microscópicos no revestimento. A taxa de liberação nutriente depende principalmente da temperatura do solo, dos materiais de revestimento e da espessura de revestimento¹⁻³.

Atualmente, estudos envolvendo nanopartículas e nanocápsulas, constituídas de polímeros biodegradáveis para liberação controlada têm demonstrado várias vantagens quando comparados aos sistemas convencionais. Nas formas de administração convencionais (nebulização, spray, injeção, pílulas) a concentração do substrato (nutrientes, pesticidas, fármacos) apresenta um aumento, atinge um pico máximo e declina. Todo substrato possui uma faixa de ação acima da qual ela é tóxica e abaixo da qual ela é ineficaz. Esse fato é problemático se a dose efetiva estiver próxima da dose tóxica. O objetivo dos sistemas de liberação controlada é manter a concentração do substrato entre esses dois níveis por um tempo prolongado, utilizando-se de uma única dosagem.

Nanopartículas são sistemas que apresentam diâmetro inferior a 1µm. As nanopartículas podem ser sintetizadas na forma de nanocápsulas ou como nanoesferas. Essas duas formas diferem entre si segundo a composição e organização estrutural. As nanocápsulas são formadas por um invólucro polimérico disposto ao redor de um núcleo oleoso, enquanto que as nanoesferas são constituídas apenas por uma matriz polimérica, ou seja, não apresentam óleo em sua composição^{4,5}.

Dentro dos estudos de incorporação e liberação a maioria dos sistemas poliméricos é combinada com fármacos. A aplicação da tecnologia de nanopartículas e nanoencapsulação no setor agropecuário com finalidade de melhorar a eficiência funcional do fertilizante é muito promissora quando se considera que a liberação progressiva e controlada de nutrientes reduz o número de aplicações de tais materiais e conseqüentemente reduz custos e toxicidade. Além disso, o uso de polímeros naturais biodegradáveis a síntese de nanopartículas é de extrema necessidade para diminuição da poluição ambiental.

Neste trabalho, nanopartículas de quitosana foram obtidas a partir da polimerização do ácido metacrílico e solução de quitosana. As fontes de N, P e K utilizadas foram uréia, fosfato de cálcio e cloreto de potássio, respectivamente. As suspensões de QS-PMAA contendo N, P e K foram caracterizadas por tamanho de partícula e potencial zeta.

Experimental

Quitosana (QS) (MW= 71,3 kDa, grau de dasacetilação 94%) foi doada pela Polymar Ciência e Nutrição S/A (Fortaleza). Persulfato de potássio (K₂S₂O₈) foi fornecido pela Synth. Ácido metacrílico fornecido pela Aldrich. Fosfato de cálcio Ca(H₂PO₄)₂.H₂O, uréia CO(NH₂)₂ e cloreto de potássio (KCl) foram fornecidos pela Synth.

Síntese de nanopartículas de quitosana- poli (ácido metacrílico) (QS-PMAA)

Nanopartículas de quitosana-polimetacrílico (QS-PMAA) foram obtidas por polimerização do ácido metacrílico, de acordo com a metodologia proposta por Moura et al., 2008⁶. Aproximadamente 0,20 g de quitosana foi dissolvida em solução aquosa contendo 0,5 % (v/v) de ácido metacrílico (MAA). A solução de quitosana foi colocada em um balão de fundo redondo sob refluxo à 70 °C. Em seguida, foi adicionado persulfato de potássio, como iniciador da polimerização do ácido. Após uma hora de reação, o balão foi retirado do refluxo e colocado em banho de gelo.

Caracterização das nanopartículas QS-PMAA

-*Determinação do Tamanho Médio.* A distribuição do tamanho das partículas foi determinada no aparelho Malvern 3000 Zetasizer NanoZS. As medidas foram realizadas na temperatura de 25 °C. Foram realizadas medidas de tamanho em diferentes pHs na faixa entre 2 e 12.

- *Medidas de potencial Zeta.* As medidas de potencial Zeta das nanopartículas QS-PMAA foram realizadas em um aparelho Malvern 3000 Zetasizer NanoZS. As medidas foram realizadas em uma faixa de pH de 2,0 até 12,0.

- *Microscopia eletrônica de transmissão (MET).* As análises de MET foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV. As suspensões das nanopartículas foram sonificadas por dois minutos para melhorar a dispersão das partículas e evitar aglomeração. Uma gota foi adicionada sob um porta-amostra de cobre coberto com carbono.

Carregamento das nanopartículas QS-PMAA com nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K).

As fontes de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) utilizadas foram uréia (NH_2CONH_2), fosfato de cálcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e cloreto de potássio (KCl), respectivamente. Essas substâncias são utilizadas comumente em fertilizantes comerciais.

O carregamento das suspensões de nanopartículas de QS-PMAA (em pH próximo de 4,0) com nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) foi realizado adicionando-se diferentes quantidade de uréia, fosfato de cálcio e cloreto de cálcio, respectivamente em um béquer com 50 mL de dispersão das nanopartículas de quitosana (QS-PMAA) sob agitação mecânica a 25 °C durante 6 horas.

As quantidades de uréia adicionadas às dispersões de QS-PMAA foram calculadas para resultar em soluções contendo 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de N, as quais foram designadas de QS-PMAA(N20), QS-PMAA(N40), QS-PMAA(N60), QS-PMAA(N80) QS-

PMAA(N100) e QS-PMAA(N200), QS-PMAA(N300) e QS-PMAA(N400) e QS-PMAA(N500), respectivamente. Dispersões contendo fósforo foram carregadas com até 60 ppm de fósforo, pois acima desta quantidade ocorreu a precipitação da dispersão coloidal de nanopartículas. As dispersões de QS-PMAA carregadas com 10, 20, 30, 40, 50 e 60 ppm de P foram designadas de QS-PMAA(P10), QS-PMAA(P20), QS-PMAA(P30), QS-PMAA(P40), QS-PMAA(P50) QS-PMAA(P60) e QS-PMAA(P100), respectivamente. Dispersões contendo potássio (K) foram carregadas com 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de K. Acima de 500 ppm, a dispersão de QS-PMAA precipitou. Essas dispersões foram designadas de QS-PMAA(K20), QS-PMAA(K40), QS-PMAA(K60), QS-PMAA(K80) QS-PMAA(K100) e QS-PMAA(K200), QS-PMAA(K300), QS-PMAA(K400) QS-PMAA(K500), respectivamente.

Estabilidade das suspensões de QS-PMAA com a adição de N, P e K

Para avaliar o efeito da adição dos elementos (N, P e K) nas suspensões das nanopartículas de quitosana (QS-PMAA) foram realizadas medidas de potencial Zeta e tamanho de partícula em um aparelho Malvern 3000 Zetasizer NanoZS. As medidas foram realizadas no mesmo pH da solução resultante (em torno de 4,6).

Resultados e Discussão

A quitosana é um polímero que apresenta a característica de um polieletrólito positivo quando em solução. Essa característica faz com que a quitosana apresente interação eletrostática com o ácido, o que provoca a formação das nanopartículas, a partir, da polimerização do ácido na solução.

O mecanismo de preparação das nanopartículas proposto por Moura et al., 2008⁶, está presente na figura 1.

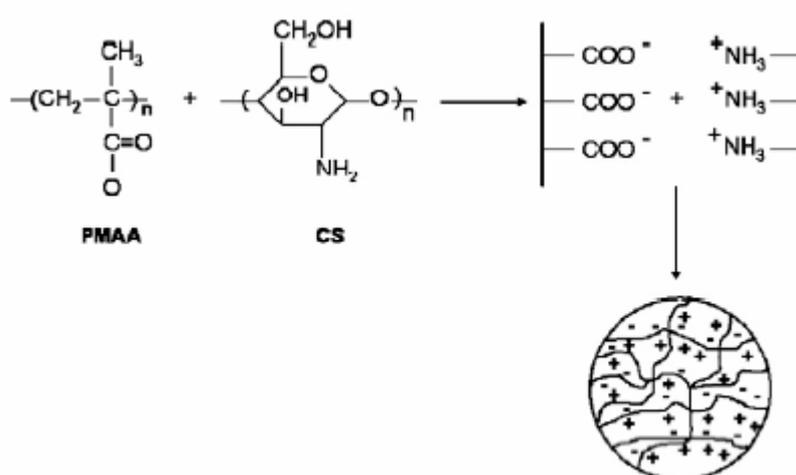


Figura 1: Mecanismo de formação das nanopartículas.

Durante a síntese foi observado que inicialmente a solução estava completamente transparente devido à completa solubilização das partículas de quitosana na solução de ácido metacrílico (MAA). Mas com o início da polimerização do ácido, a solução começou a ficar opalescente, indicando a formação das nanopartículas.

Na Figura 2 é apresentada uma foto de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de quitosana (QS-PMAA). Como é possível observar, as nanopartículas apresentam forma esférica com uma distribuição homogênea de tamanho. O diâmetro médio das nanopartículas de quitosana (no estado seco) foi de aproximadamente 78 nm. Em suspensão, o diâmetro médio das nanopartículas de quitosana é maior, devido à capacidade de intumescimento.

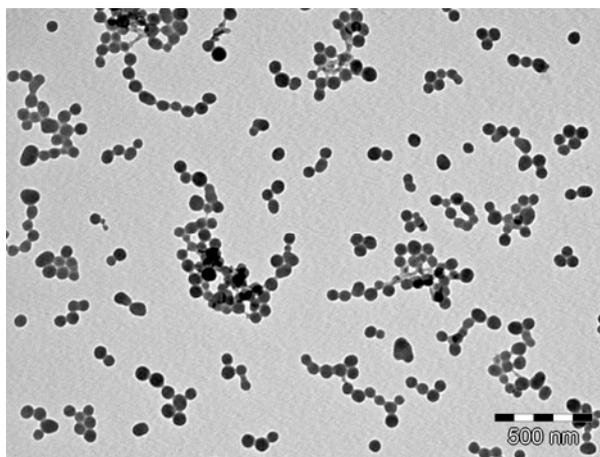


Figura 2: Micrografia de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) obtida para as nanopartículas de quitosana (pH \approx 4,0).

Na Figura 3 é apresentado o potencial zeta em função do pH para as nanopartículas QS-PMAA. A variação do potencial zeta com os valores de pH resulta da mudança de densidade de cargas na superfície da nanopartículas. Os valores positivos do potencial zeta indicam que as nanopartículas QS-PMAA são carregadas positivamente devido às características catiônicas da quitosana na faixa de pH de 2 a 5,5. Em pH =5,5 está o ponto isoelétrico do sistema onde cargas positivas e negativas se igualam. É um indicativo de que nesse pH o sistema apresenta certa instabilidade. Em pH maior que 5,5 é observado valores de potencial zeta negativos o que indica que a superfície das nanopartículas estão carregadas negativamente devido a ionização dos grupos carboxilas do PMAA e a neutralização dos grupos NH_2 das QS.

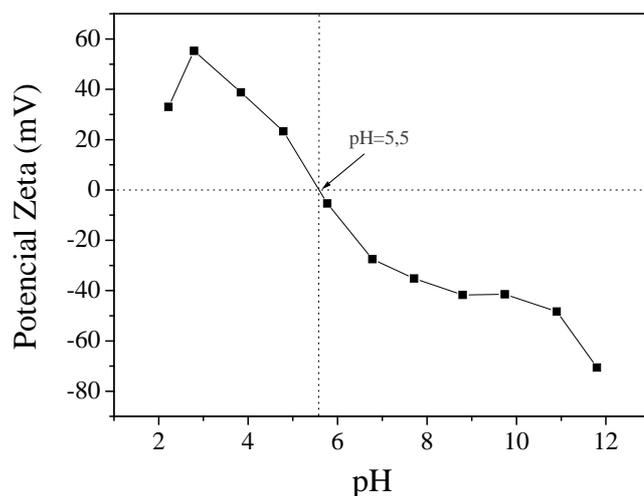
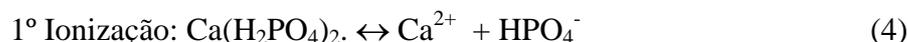
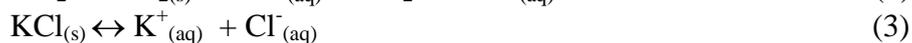


Figura 3: Potencial zeta em função do pH, para nanopartículas de quitosana e poli(ácido metacrílico).

As fontes de N, P e K (uréia, fosfato de cálcio e cloreto de potássio) que foram adicionadas às suspensões de QS-PMAA se dissociam em meio aquoso de acordo com as reações abaixo:



A estabilidade da suspensão coloidal das nanopartículas de QS-PMAA em valores de pH menores que 5,5 é influenciada pela presença dos íons positivos, já que a suspensão coloidal de QS-PMAA é carregada positivamente. A precipitação da suspensão coloidal de QS-PMAA foi verificada com adição de quantidades maiores que 400 ppm de N e K e quantidades maiores que 60 ppm de P. Esta diferença deve estar relacionada com a maior carga do ânion PO_4^{2-} (oriundo do eletrólito $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em relação ao ânion Cl^- (oriundo do eletrólito KCl), pois quanto maior a carga do íon, maior a eficiência na precipitação do colóide⁷.

Nas Figuras 4a, 4b e 4c estão apresentadas curvas de distribuição do tamanho de partícula para dispersões de quitosana (QS-PMAA) com diferentes quantidades de nitrogênio, fósforo e potássio.

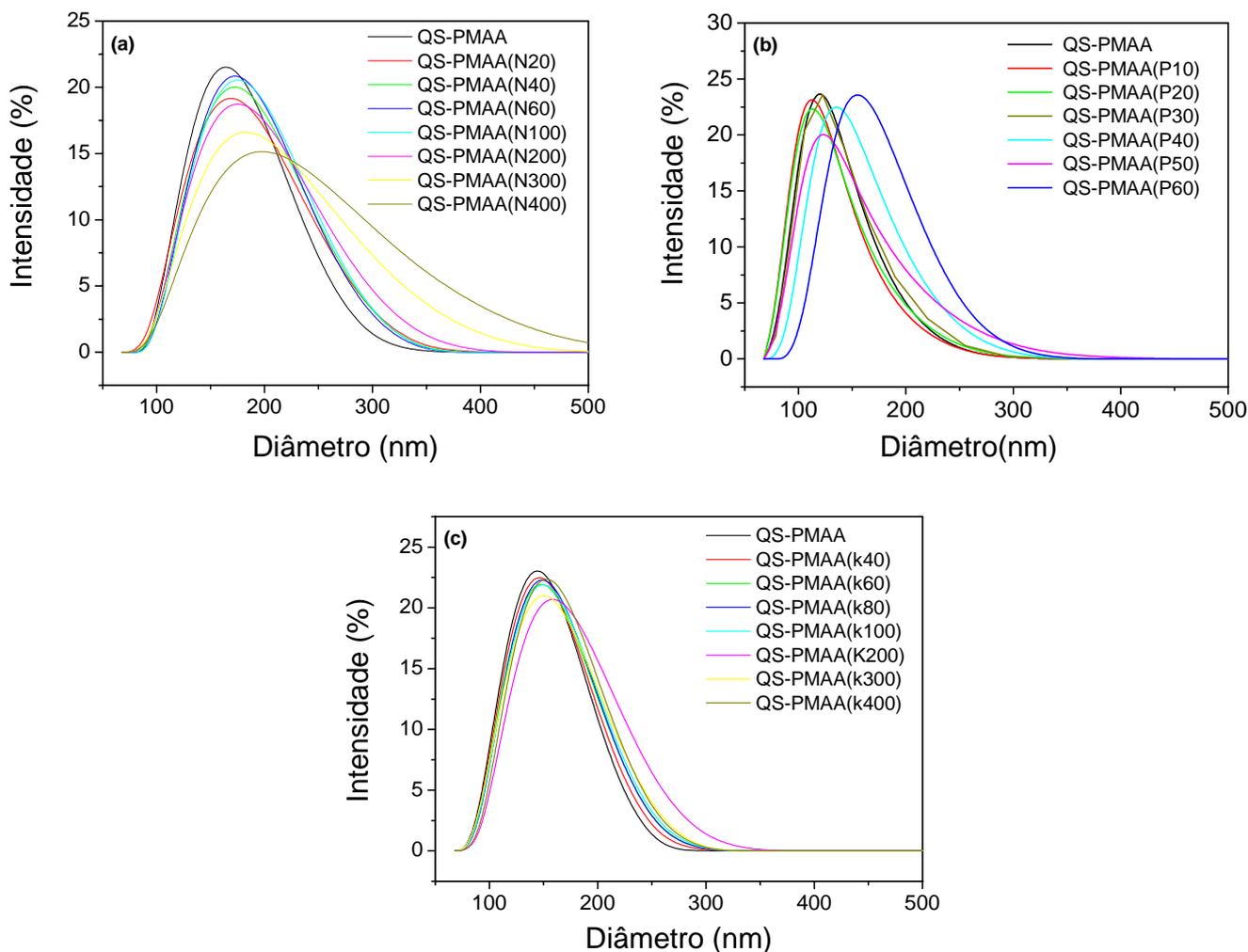


Figura 4: Curvas de distribuição do tamanho das nanopartículas (QS-PMAA) com: a) 0, 20, 40, 60, 100, 200, 300 e 400 ppm de nitrogênio; b) 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 ppm de fósforo e c) 0, 20, 40, 60, 100, 200, 300 e 400 ppm de potássio.

De forma geral, a distribuição de tamanho variou com adição dos elementos N, P e K às dispersões de QS-PMAA. A distribuição de tamanho foi mais uniforme para as dispersões de QS-PMAA carregadas com K que aquelas carregadas com P e N.

Os valores de tamanho apresentaram um aumento com a adição de fertilizantes nas nanopartículas. Pois nanopartículas, sem o carregamento, apresentam tamanho de aproximadamente 110 nm em suspensão. O aumento de tamanho das partículas carregadas pode ser devido a vários fatores. Um deles é que, a nanopartícula apresenta certo intumescimento em água e com a incorporação do fertilizante em sua superfície, por se tratar de um material altamente solúvel, isso pode vir a aumentar esse intumescimento.

Nas Figuras 5a, 5b e 5c são apresentados os valores de potencial zeta e diâmetro médio de partícula em função da quantidade de nitrogênio, fósforo e potássio, respectivamente (após 6 horas de agitação mecânica).

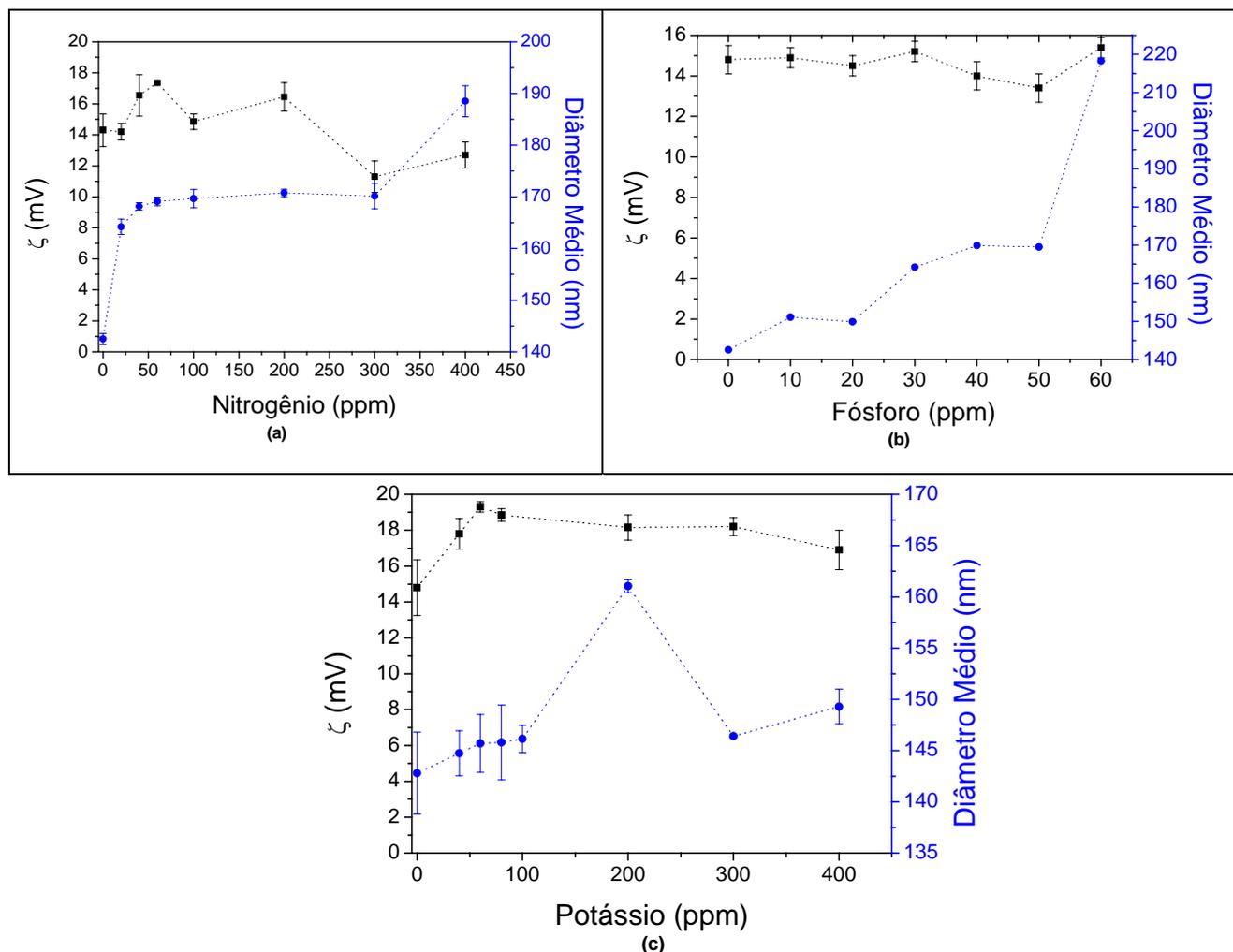


Figura 5: Potencial Zeta (ζ) e diâmetro médio de partícula (nm) para as dispersões de (QS-PMAA) com: a) 0, 20, 40, 60, 100, 200 ppm de nitrogênio; b) 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 ppm de fósforo e c) 0, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de potássio.

Foi verificado que para as dispersões coloidais de QS-PMAA com fósforo, os valores de potencial zeta (ζ) não foram significativamente alterados com adição de até 60 ppm de fósforo, indicando a estabilidade do sistema coloidal, nas condições estudadas. Os valores de ζ das dispersões de QS-PMAA carregadas com até 200 ppm de N foram maiores em relação ao valor de ζ da dispersão de QS-PMAA pura e para as dispersões com maiores quantidades de N que 200 ppm, os valores de ζ foram um pouco menores. Isto indica que acima de 200 ppm está ocorrendo uma supressão das cargas positivas na dispersão coloidal de QS-PMAA, a qual deve ser devido à presença de grupos negativos provenientes das moléculas da uréia (NH_2CONH_2). Para as dispersões com potássio, o potencial zeta apresentou um aumento com a adição de potássio de 20 até 80 ppm em relação à dispersão de QS-PMAA pura, indicando um aumento de cargas positivas na dispersão coloidal e permanecendo praticamente constante com adição de até 400 ppm. Isto mostra que a presença dos íons Cl^- (provenientes do KCl) não afetou a estabilidade da dispersão coloidal até

adições de 400 ppm e acima desta quantidade ocorreu a diminuição das cargas positivas e conseqüentemente a precipitação do sistema coloidal.

Conclusões

As nanopartículas de quitosana obtidas apresentaram formatos esféricos e tamanhos uniformes faixa de 75 a 78 nm em micrografias de MET. A estabilidade da suspensão coloidal de QS-PMAA foi influenciada pela presença das espécies dissociadas provenientes de uréia, cloreto de potássio e fosfato de cálcio. A estabilidade da suspensão coloidal de QS-PMAA foi maior com a adição de nitrogênio e potássio do que com adição de fósforo, devido a maior carga do ânion proveniente do fosfato de cálcio que as cargas dos ânions do cloreto de potássio e da uréia. Outros estudos são necessários para entender o mecanismo e otimizar a incorporação dos elementos N, P e K nas nanopartículas de QS-PMAA.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP e FAPESP pelo apoio técnico e financeiro.

Referências Bibliográficas

1. U. Shavit; M. Reis; A. Shavit *J Contr Release*, 2003, 88, 71.
2. A. Jarosiewicz; M. Tomaszewska *J Agr Food Chem*, 2003, 51, 413.
3. L.Wu; M.Z Liu *Carbohydrate Polym.* 2008, 72, 240.
4. E. K. Park; S.B. Lee; Y. M. Lee *Biomaterials*, 2005, 26, 1053.
5. S. S. Guterres; E. V. Benvenuti; A. R. Pohlmann in *Nanotecnologia: introdução preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações*, L. H. C. Mattoso; N. C. Durán; P. C. Morais. Ed; Artliber, São Paulo, 2006, 161-166.
6. M. R. de Moura; F. A. Aouada; L. H. C Mattoso *J Colloid Interface Sci.* 2008, 321, 477.
7. Castellan, G. *Fundamentos da Físico-Química*. Rio de Janeiro: LCT, Editora S.A., 1995.