

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

**Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009**

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



## DETERMINAÇÃO CONDUTIVIMÉTRICA DE NUTRIENTE LIBERADO A PARTIR DE HIDROGÉIS

Adriel Bortolin<sup>1,2</sup>, Fauze Ahmad Aouada<sup>1,2</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

<sup>2</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP. \*mattoso@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

### Resumo

Hidrogéis biodegradáveis de poli(acrilamida) e metilcelulose foram sintetizados por meio de polimerização química do monômero acrilamida, em solução aquosa contendo MC e do agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida. Estudos de adsorção e liberação controlada do nutriente fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) foram realizados por meio de medidas de condutividade, pelas quais foi possível determinar as quantidades de nutrientes adsorvida e liberada pelo hidrogel e observar o efeito das concentrações de AAm e MC nesses dois eventos.

**Palavras-chave:** Hidrogel, biodegradável, acrilamida, metilcelulose, liberação controlada, nutrientes.

### Introdução

Sistemas de liberação controlada/prolongada foram primeiramente estudados e aplicados para avaliar a liberação controlada de fármacos com o objetivo de manter sempre uma dosagem ideal no organismo, diminuindo os custos e reduzindo os efeitos colaterais causados por várias doses (REDDY et al., 1999). Tal conceito, também pode ser aplicado à agricultura como a liberação controlada de nutrientes por meio de veículos biodegradáveis capazes de armazenar grande quantidade de nutriente, liberando-o gradativamente para o solo. Objetiva-se assim manter sua concentração ótima por mais tempo, evitando gastos desnecessários e também graves problemas ambientais causados pelo uso excessivo de fertilizantes nas plantações.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção e liberação do nutriente fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em meio aquoso por hidrogéis constituídos por acrilamida (AAm) e o polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC).

### Materiais e métodos

Os hidrogéis constituídos de poli(acrilamida) (PAAm) e do polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida, em solução aquosa contendo MC, agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida e catalisador N,N,N',N'-tetrametil-etenobisacrilamida. Depois de preparar a mistura, borbulhou-se  $\text{N}_2$  na solução por 20 minutos para eliminação de oxigênio. A reação de polimerização via radical livre foi iniciada pela adição de persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (BODUGOZ-SENTURK et al., 2009; SINGH e CHAUHAN, 2009).

O estudo de adsorção do fertilizante  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  foi realizado através da inserção de um hidrogel previamente seco em uma dada solução de fertilizante com concentração inicial conhecida ( $C_0$ ). Após um determinado período, a quantidade de fertilizante no hidrogel foi quantificada pela diferença entre a concentração inicial da solução de

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  e a concentração na solução após um tempo "t". As concentrações do fertilizante nas soluções foram determinadas utilizando um condutivímetro, baseando-se em uma curva de calibração, previamente construída e apresentada pela Figura 1. A cinética de adsorção foi monitorada até o estado de equilíbrio, ou seja, a partir desse estado não ocorre mais incorporação do fertilizante pelo gel.

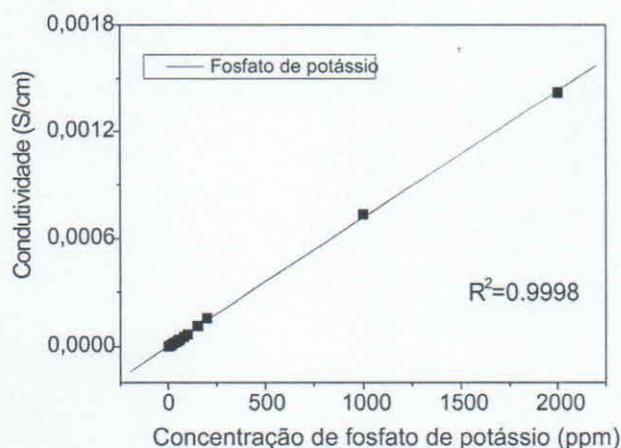


Fig. 1. Curva de calibração para o fertilizante  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

A quantidade de fertilizante adsorvida foi determinada através da Equação abaixo:

$$q_t = \frac{[(C_0 - C_t)] \times V}{m}$$

onde  $q_t$  é a quantidade de fertilizante adsorvida pelos hidrogéis por grama de hidrogel seco ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  e  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações de fertilizante na solução inicial e após um determinado tempo "t", respectivamente, V é o volume da fase aquosa e m é a massa de hidrogel seco.

Após o estudo de adsorção, foi realizado o estudo de liberação do nutriente em solução aquosa. Para isso, o hidrogel foi retirado da solução de fertilizante após atingir o equilíbrio e adicionado a um recipiente contendo um volume conhecido de água destilada e deionizada. Em determinados tempos "t" mediu-se a condutividade da solução, que foi convertido em termos de concentração por meio da curva de calibração apresentada anteriormente.

Os resultados de liberação foram quantificados em termos de percentagem de liberação em função do tempo, baseando-se na Equação:

$$\text{Quantidade liberada (\%)} = (M_t/M_\infty) \times 100$$

onde  $M_t$  é a quantidade de nutriente liberada pelo hidrogel no tempo t e  $M_\infty$  é a quantidade total de nutriente carregada no hidrogel.

As medidas de adsorção e de liberação foram realizadas em triplicata para reduzir os erros.

## Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra os resultados de adsorção após 90 horas que o hidrogel ficou imerso em solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  com concentração ( $C_0$ ) aproximada de 1974 ppm. Os resultados mostram que o aumento da concentração de MC no hidrogel, provoca uma maior adsorção de nutriente. Por outro lado, se aumentar a concentração de AAm na solução inicial do hidrogel, implicará em uma menor adsorção. O hidrogel que mais adsorveu o nutriente foi o 6,0% AAm e 1,0% MC ( $238,5 \pm 6,4$  ppm) e o que menos adsorveu foi o 12,0% AAm e 1,0% MC ( $177,0 \pm 12,7$  ppm).

Tabela 1. Valores de adsorção em ppm para cada tipo de hidrogel indicado.

Hidrogel	$q_{eq}$ (ppm)	erro
6,0% AAm e 1,0% MC	238,5	6,4
9,0% AAm e 0% MC	196,5	7,8
9,0% AAm e 0,5% MC	207,5	12,0
9,0% AAm e 1,0% MC	229,0	4,2
12,0% AAm e 1,0% MC	177,0	12,7

Os resultados de liberação foram obtidos por meio de curvas de % de nutriente liberado vs t. A Figura 2 mostra a adsorção de nutriente em função da concentração de MC, mantendo-se a concentração de AAm fixa em 9,0%. A Figura 3 mostra a adsorção de nutriente em relação à concentração de AAm, mantendo-se a concentração de MC fixa em 1,0%. Pode-se observar analisando as figuras que tanto a concentração de AAm e a concentração de MC influenciam no processo de liberação controlada do nutriente. Os hidrogéis que tiveram uma menor adsorção do nutriente apresentaram uma maior taxa de liberação: cerca de 99% ou 194,5 ppm para o hidrogel 9,0% AAm; 87% ou 154,0 ppm para o hidrogel 12,0% AAm e 1,0% MC. Já os hidrogéis que apresentaram maior afinidade com o nutriente não o liberaram completamente, cerca de 44% ou 103,6 ppm para o hidrogel 6,0% AAm e 1,0% MC e 51% ou 116,8 ppm para o hidrogel 9,0% AAm e 1,0% MC.

Os testes de liberação do nutriente mostram exatamente comportamento antagônico aos testes de adsorção, ou seja, quanto maior a adsorção do hidrogel, menor é sua liberação. Quando se aumenta a concentração de MC o hidrogel diminui significativamente sua capacidade de liberar o nutriente, e isto pode estar relacionado à presença de grupamentos  $\text{OH}^-$  provenientes da MC, tais grupamentos interagem com os íons positivos  $\text{K}^+$  do nutriente dificultando sua saída do hidrogel para a solução. O hidrogel constituído somente por PAAm apresentou uma maior taxa de liberação devido a

pouca interação entre os grupamentos amida com os cátions do nutriente, isto explica o fato dos hidrogéis que adsorvem mais nutrientes liberam de maneira menos eficaz.

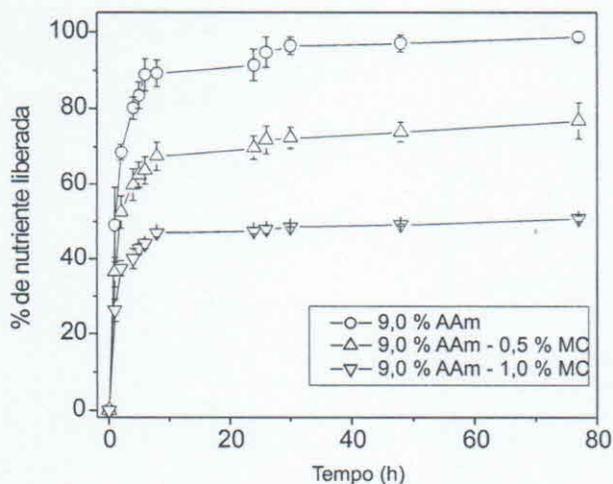


Fig. 2. Cinética de liberação para hidrogéis com diferentes concentrações de MC.

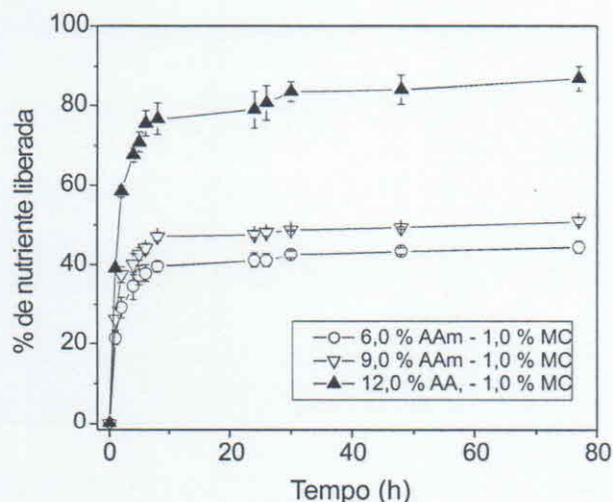


Fig. 3. Cinética de liberação para hidrogéis com diferentes concentrações de AAm.

## Conclusões

Por medidas de condutividade foi possível quantificar a adsorção e liberação do nutriente a partir dos hidrogéis em meio aquoso.

A presença do polissacarídeo biodegradável metilcelulose no hidrogel garantiu uma maior adsorção do fertilizante, devido a forte interação entre as hidroxilas e cátions do nutriente, sendo assim o processo de liberação dificultado. Hidrogéis compostos apenas por poliacrilamida, embora tenham apresentado uma menor adsorção, foram os que liberaram maior quantidade de fertilizante,

aproximadamente, que se atribui a fraca interação entre os cátions do nutriente e os grupamentos amida.

Os resultados mostraram-se bastante promissores, pois os hidrogéis podem ser tanto usados como veículos carregadores para liberação controlada de insumos ou como materiais capazes de remover parte de insumos ou pesticidas indesejáveis.

## Agradecimentos

CNPQ, FIPAI, EMBRAPA, FINEP/MCT.

## Referências

- BODUGOZ-SENTURK, H.; MACIAS, C. E.; KUNG, J. H.; MURATOGLU, O. K. *Biomaterials*, Surrey, v. 30, n. 4, p. 589-596, 2009.  
 REDDY, S. M.; SINHA, V. R.; REDDY, D. S. *Drug Today*, [S. l.], v. 35, n. 7, p. 537-580, 1999.  
 SINGH, B.; CHAUHAN, N. *Food Hydrocolloid*, [S. l.], v. 23, n. 3, p. 928-935, 2009.