

**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



## ESTABILIDADE DAS SUSPENSÕES DE NANOPARTICULAS DE QUITOSANA COM A INCORPORAÇÃO DE FERTILIZANTES TIPO NPK

Elisângela Corradini<sup>1,3\*</sup>, Márcia Regina de Moura<sup>2,3</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa/CNPdIA, São Carlos/SP-

\*elisangela@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

### Resumo

Nanopartículas de quitosana (QS-PMAA) foram sintetizadas a partir da polimerização do ácido metacrílico em 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. 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 de 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 de quitosana, fertilizante NPK, potencial zeta.

### Introdução

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 para síntese de nanopartículas é de extrema necessidade para diminuição da poluição ambiental (WU e LIU, 2008; JAROSIEWICZ e TOMASZEWSKA, 2003).

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.

### Materiais e métodos

Quitosana (QS) (MW= 71,3 kDa), grau de desacetilação 94%) foi fornecida pela Polymar Ciência e Nutrição S/A (Fortaleza). Persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ) foi fornecido pela Synth. Ácido metacrílico fornecido pela Aldrich. Fosfato de cálcio  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , uréia  $CO(NH_2)_2$  e cloreto de potássio (KCl) foram fornecidos pela Synth.

Nanopartículas de quitosana-polimetacrílico (QS-PMAA) foram obtidas por polimerização do ácido metacrílico, de acordo com a metodologia

proposta por MOURA et al. (2008). Aproximadamente 0,20 g de quitosana foram dissolvidas 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 a 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.

As fontes de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) utilizadas foram uréia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ), fosfato de cálcio  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e cloreto de potássio (KCl), respectivamente. Essas substâncias são utilizadas comumente em fertilizantes comerciais. O carregamento das suspensões de nanopartículas de QS-PMMA (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-PMMA) sob agitação mecânica a 25 °C durante 6 horas. As quantidades de uréia adicionadas às dispersões de QS-PMMA 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-PMMA(N20), QS-PMMA(N40), QS-PMMA(N60), QS-PMMA(N80), QS-PMMA(N100) e QS-PMMA(N200), QS-PMMA(N300) e QS-PMMA(N400) e QS-PMMA(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-PMMA carregadas com 10, 20, 30, 40, 50 e 60 ppm de P foram designadas de QS-PMMA(P10), QS-PMMA(P20), QS-PMMA(P30), QS-PMMA(P40), QS-PMMA(P50), QS-PMMA(P60) e QS-PMMA(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-PMMA precipitou. Essas dispersões foram designadas de QS-PMMA(K20), QS-PMMA(K40), QS-PMMA(K60), QS-PMMA(K80), QS-PMMA(K100) e QS-PMMA(K200), QS-PMMA(K300), QS-PMMA(K400) e QS-PMMA(K500), respectivamente. Para avaliar o efeito da adição dos elementos (N, P e K) na estabilidade das suspensões das nanopartículas de quitosana (QS-PMMA) 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 estabilidade da suspensão coloidal das nanopartículas de QS-PMMA em valores de pH menores que 5,5 é influenciada pela presença dos

íons positivos, já que a suspensão coloidal de QS-PMMA é carregada positivamente. A precipitação da suspensão coloidal de QS-PMMA 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  $\text{PO}_4^{2-}$  (oriundo do eletrólito  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em relação ao ânion  $\text{Cl}^-$  (oriundo do eletrólito KCl), pois quanto maior a carga do íon, maior a eficiência na precipitação do colóide (CASTELLAN, 1995). Nas Figuras 1a, 1b e 1c 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).

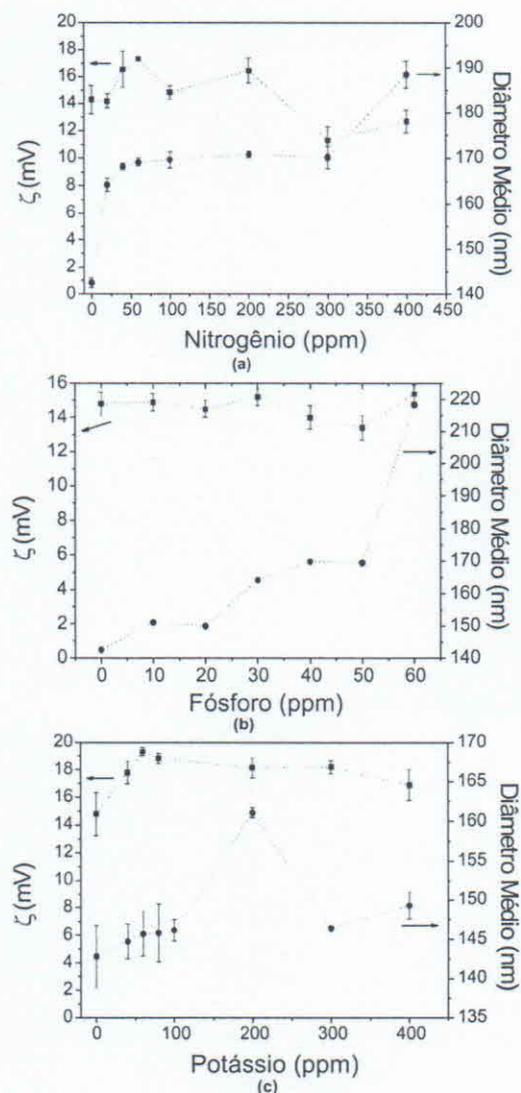


Fig. 1. Potencial Zeta ( $\zeta$ ) e diâmetro médio de partícula (nm) para as dispersões de (QS-PMMA) com: a) 0, 20, 40, 60, 100, 200 ppm de nitrogênio; b) 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 ppm de fósforo e c) 0, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de potássio, provenientes das moléculas da uréia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ).

Foi verificado que para as dispersões coloidais de QS-PMAA com fósforo, os valores de potencial zeta ( $\zeta$ ) não foram significativamente alterados com adição de até 60 ppm de fósforo, indicando a estabilidade do sistema coloidal, nas condições estudadas. Os valores de  $\zeta$  das dispersões de QS-PMAA carregadas com até 200 ppm de N foram maiores em relação ao valor de  $\zeta$  da dispersão de QS-PMAA pura e para as dispersões com maiores quantidades de N que 200 ppm, os valores de  $\zeta$  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.

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  $\text{Cl}^-$  (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

---

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

---

CNPQ, FINEP/MCT, EMBRAPA.

---

### Referências

---

- CASTELLAN, G. **Fundamentos da físico-química**. Rio de Janeiro: LCT, 1995.
- JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 413-417, 2003.
- MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation of chitosan nanoparticules using methacrylic acid. **Journal Colloid Interface Science**, New York, v. 321, n. 2, p. 477-483, 2008.

WU, L; LIU, M. Z. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention **Carbohydrate Polymers**, [Birmingham], v. 72, n. 2, p. 240-247, 2008.