

ISSN 2175-8395

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

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

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

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

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

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

CARACTERIZAÇÃO HIDROFÍLICA E CINÉTICA PARA HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS APLICÁVEIS EM SISTEMAS AGRÍCOLAS

André R. T. Serafim^{1*}, Adriel Bortolin¹, Fauze Ahmad Aouada³, Caue Ribeiro², Luiz Henrique Capparelli Mattoso²

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

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP. ³Depto. de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 15385-000 Ilha Solteira – SP *sera.adr@gmail.com

Projeto Componente: PC5 **Plano de Ação:** PA2

Resumo

Foram obtidos hidrogéis através de polimerização via radical livre contendo poliacrilamida (PAAm), polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) e montmorilonita cálcica (MMt) em diferentes formulações. Parte dos materiais obtidos passaram por tratamento de hidrólise e todos os hidrogéis foram caracterizados por suas propriedades hidrofílicas, através de medidas de intumescimento e seus parâmetros cinéticos. Os resultados indicam que o tratamento de hidrólise melhora potencialmente a capacidade de intumescimento, aumentando de 50 a 60 vezes esse parâmetro, adicionalmente a presença de MMt melhora as propriedades cinéticas do material.

Palavras-chave: hidrogéis, intumescimento, hidrólise, metilcelulose, poliacrilamida, montmorilonita cálcica.

Introdução

A disponibilidade de água, nutrientes e micronutrientes disponíveis no solo é um fator importantíssimo para o crescimento, aumento de produtividade e qualidade de plantas e cultivares (OVIEDO et al. 2008). Uma das vertentes que visa contribuir para isso é o uso de condicionadores sintéticos que tem contribuído para aumentar a capacidade de retenção de água, reduzindo a frequência de irrigação e permitindo a utilização mais efetiva dos recursos do solo e água, contribuindo para melhorar o rendimento das culturas.

Dentre estes condicionadores sintéticos utilizados, destaca-se o uso de hidrogéis. Hidrogéis são materiais poliméricos constituídos por cadeias poliméricas longas e flexíveis, interligadas por ligações covalentes (reticulações) ou interações físicas, que em condições específicas podem absorver grande quantidade de água, bem como uma solução nutritiva ou contendo algum composto de interesse (POURJAVADI et al. 2008). Devido a tais propriedades, podem ser aplicados em uma vasta gama de setores.

A formulação de hidrogéis a partir de polissacarídeos garante maior biodegradabilidade,

fato indispensável para uma aplicação agrícola (YI et al. 2008).

Neste trabalho foram sintetizados hidrogéis baseados em polissacarídeos reforçados com argilominerais e suas propriedades hidrofílicas e cinéticas foram observadas.

Materiais e métodos

Os Hidrogéis foram sintetizados variando-se a concentração do argilomineral montmorilonita cálcica (MMt), nas proporções hidrogel/argila de (1:1), (3:1) e (1:0) e nomeados como 1, 3 e 5, sendo o hidrogel 1 com maior concentração de argila e o hidrogel 5 sem adição de argila. Os hidrogéis constituídos de poliacrilamida (PAAm) e do polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC), foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAM) em solução aquosa contendo MC. Depois de preparar a mistura, borbulhou-se N₂ na solução durante 20 minutos para a eliminação de oxigênio. Persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) foi adicionado com intuito de iniciar a reação de polimerização via radical livre.

A solução resultante foi inserida entre duas placas de vidro (10 x 10 cm) separadas por um espaçador de borracha (0,5 cm). O sistema

permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas. Após isso, os hidrogéis foram purificados por diálise utilizando água destilada/deionizada por 10 dias, sendo que a água foi trocada a cada 12 horas para remover impurezas, como monômeros que não polimerizaram ou reagentes que não participaram da reação.

Para a otimização do processo de hidrólise, foi analisado o comportamento dos hidrogéis frente ao grau de intumescimento após diferentes tempos de hidrólise.

O grau de intumescimento (Q) para os hidrogéis sintetizados foi calculado pela razão entre a massa do hidrogel intumescido com a massa do hidrogel seco. Os hidrogéis não hidrolisados (secos), já em formato cilíndrico foram colocados em água de Milli Q® e sua variação de massa foi monitorada em função do tempo. Para os hidrogéis hidrolisados, partiu-se dos hidrogéis secos, que por sua vez foram colocados em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e deixados intumescer durante 18 horas em temperatura de 70°C em estufa, após esse procedimento, os hidrogéis foram retirados da solução básica, lavados e colocados imediatamente em água Milli-Q® e o intumescimento foi monitorado até 24 horas.

Os parâmetros da cinética de intumescimento foram obtidos por meio de medidas cinéticas de Q para os diferentes hidrogéis sintetizados. Para cada curva, o expoente difusional (*n*) e constante de difusão (*k*) foram calculados utilizando a Equação 1: (RITGER et al. 1987)

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (1)$$

onde *t* é o tempo, *k* é a constante de difusão e depende do tipo do hidrogel e do meio de intumescimento, *n* é o expoente difusional, que fornece informação sobre o tipo de mecanismo de transporte que impulsiona a liberação/sorção de um dado soluto. *M_t* e *M_{eq}* são as massas do hidrogel em um tempo “*t*” de intumescimento e no estado de equilíbrio, respectivamente.

A Equação pode ser aplicada desde os estágios iniciais até aproximadamente 60% (RITGER et al. 1987), pois nesse estágio o aumento do grau de intumescimento com o tempo é uma reta ascendente. Após esse período, como o intumescimento tende ao equilíbrio, ou seja, praticamente não sofre mais variação com o tempo, a inclinação da reta é praticamente nula (tangente » 0). Para o cálculo de *n* e *k*, foram feitos gráficos de ln *M_t* / *M_{eq}* vs ln *t* para cada ensaio, sendo que o

coeficiente difusional *n* foi obtido a partir do coeficiente angular e *k* a partir do coeficiente linear.

Resultados e discussão

A Fig 1 apresenta diferentes tempos de hidrólise e o valor de intumescimento correspondente para o hidrogel (1:1).

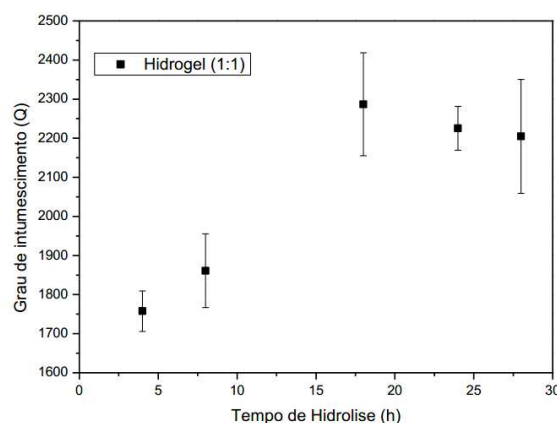


Fig 1: Otimização do grau de hidrólise (tempo de hidrólise x intumescimento)

Mesmo em pouco tempo de hidrólise o material mostrou um alto valor de intumescimento, cerca de 1750 - 1900 vezes para 4 horas e 8 horas de tratamento respectivamente. Porém os melhores valores foram obtidos para 18 horas, onde após esse tempo não observou-se mais mudanças significativas nos valores de Q, o que indica que a conversão dos grupamentos amida para carboxílico se completam após esse período.

O grau de intumescimento (Q) se mostrou totalmente dependente da concentração de argila. Quando se aumenta a concentração de MMT na matriz polimérica do hidrogel o grau de intumescimento reduz consideravelmente de $90,1 \pm 1,7$ g/g no hidrogel sem argila para $45,8 \pm 1,7$ g/g no hidrogel 1, ou seja, com 50% (m/m) de argila. Isto pode estar relacionado ao aumento dos entrelaçamentos físicos entre as cadeias formadoras do hidrogel e as placas constituintes da argila MMT. Outro fator que também contribui é o aumento da resistência mecânica do hidrogel. Uma maneira de obter melhorias significativas nos valores de Q se dá por meio da hidrólise do material, devido a substituição parcial dos grupamentos amida proveniente da PAAM por grupamentos carboxílicos, que por sua vez apresentam maior caráter hidrofílico. As mudanças nos valores de Q podem ser observadas na tabela 1.

Tab 1: Grau de intumescimento no equilíbrio antes e depois do processo de hidrólise.

Hidrogel	Q_{eq}	Q_{eq} Hidrolisado
(1:1)	$45,8 \pm 1,7$	$2188,1 \pm 53,4$
(3:1)	$62,3 \pm 1,0$	$3382,5 \pm 172,5$
(1:0)	$90,1 \pm 1,7$	$5403,6 \pm 378,9$

Pode-se observar que os valores de Q aumentam em torno de 50 vezes para o hidrogel (1:1) e 60 vezes para o hidrogel puro (1:0) o que indica que o tratamento de hidrólise melhora consideravelmente a capacidade de absorção de água.

Para hidrogéis em formato cilíndrico, os valores de n entre 0,45 e 0,50 correspondem à difusão Fickiana. Um valor de n aproximadamente 1,0 indica que a difusão do solvente para o interior do gel ocorre por relaxamento das cadeias que compõe a rede. Para $0,5 < n < 1,0$ a difusão ocorre por transporte anômalo, ou seja, o processo de difusão é realizado, ao mesmo tempo por difusão e relaxação das cadeias do hidrogel.

A Tab 2 mostra os valores obtidos para as constantes cinéticas n e k dos hidrogéis.

Para os hidrogéis com MMt intumescidos em água nota-se valores entre 0,5 e 1,0 o que indica que a difusão ocorre por transporte anômalo. Enquanto para o hidrogel sem a presença da argila, o valor de n foi próximo de 0,5, correspondendo à difusão Fickiana.

A presença de MMt faz com que o hidrogel absorva água mais rapidamente, fato evidenciado pelo parâmetro k , em água o hidrogel contendo 50 % de MMt absorve água cerca de 1,6 vezes mais rápido que no hidrogel puro.

Tab 2: Valores do parâmetros n e k para hidrogéis intumescidos em água

Hidrogel	k (h^{-1})
(1:1)	$0,27 \pm 0,04$
(3:1)	$0,19 \pm 0,01$
(1:0)	$0,17 \pm 0,01$

Conclusões

A presença de MMt torna as cadeias do material mais rígidas, o que reduz o grau de intumescimento, porém outras propriedades do material, como resistência mecânica e melhoria dos parâmetros cinéticos n e k , ou seja, a presença de

MMt faz com que o tipo de transporte mude (indicado pelo aumento nos valores de n) de difusão fickiana para transporte anômalo, o qual é governado simultaneamente por difusão e relaxação das cadeias, além disso, o parâmetro k mostra que a presença de MMt faz com que o hidrogel absorva água mais rapidamente, um fator de extrema importância para a aplicação desses materiais. Os hidrogéis sintetizados com alto teores de MMt, mostraram-se potencialmente aplicáveis em sistemas agrícolas, no entanto, serão necessários estudos futuros para avaliar o comportamento desses materiais frente a liberação controlada de insumos agrícolas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPQ, CAPES, FINEP e Embrapa.

Referências

- OVIEDO, I. R.; MENDEZ, N. A. N.; GOMEZ, M. P. G.; RODRIGUEZ, H. C. & MARTINEZ, A. R. *Int. J. Polym. Mater.*, 57: 1095, 2008.
- POURJAVADI, A.; BARZEGAR, SH. & LEONE, G.; DELFINI, M.; DI COCCO, M. R.; BORIONI, A. & BARBUCCI, R. *Carbohydr. Res.*, 343: 317, 2008.
- RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A.; *J. Controlled Release.*, 5: 37, 1987
- YI, J.-Z. & ZHANG, L.-M. *Bioresource Technol.*, 99: 2182, 2008.