

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM  
HIDROGÉIS APLICADOS À LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES  
AGRÍCOLAS”**

**Adriel Bortolin**

**São Carlos - SP  
2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM  
HIDROGÉIS APLICADOS À LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES  
AGRÍCOLAS”**

**Adriel Bortolin\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: Físico-Química.

**Orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira**

\*bolsista Fapesp

**São Carlos - SP  
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B739dn Bortolin, Adriel.  
Desenvolvimento de nanocompósitos baseados em  
hidrogéis aplicados à liberação de nutrientes agrícolas /  
Adriel Bortolin. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
75 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2014.

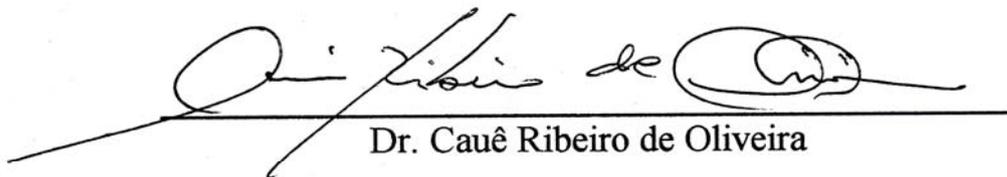
1. Físico-química. 2. Hidrogéis. 3. Liberação controlada de  
nutrientes. 4. Hidrogéis nanoestruturados. 5. Poliacrilámidas.  
6. Montmorilonita. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato **Adriel Bortolin**, realizada em 21 de março de 2014:*

  
Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

  
Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

  
Prof. Dr. Wagner Roberto Botaro

*Dedico a minha família que sempre foi  
meu principal alicerce e a todos que  
acreditam em uma agricultura  
mais sustentável.*

## AGRADECIMENTOS

*A Deus pelo milagre da vida, e por ter me abençoado constantemente durante toda a vida dando forças e esperanças frente as dificuldades.*

*Ao Prof. Dr. Caue Ribeiro, pela oportunidade, orientação, amizade, paciência, apoio, ajuda e conselhos.*

*Ao Prof. Dr. Fauze Aouada pela orientação, apoio, incentivo e discussões sobre o trabalho.*

*Aos meus pais, padrasto, avós, tios e namorada por toda a atenção, amor e carinho.*

*Ao Prof. Luiz Henrique Mattoso, pela orientação dedicada desde a graduação.*

*Aos Pesquisadores da EMBRAPA PECUÁRIA SUDESTE, em especial ao Marcos Rogerio de Sousa, pelo ajuda nas análises de quantificação de nutrientes.*

*A todos os professores do Departamento de Química da UFSCar, em especial aos Profs. André, Gomide, Joaquim, Romeu, Daniel, Elaine e Mattoso, que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação acadêmica e pessoal.*

*Aos funcionários da Embrapa-CNPDIA, em especial a Viviane Faria Soares, Alice Raabe, Adriana Thomazi, Silviane Zanni e Matteo por toda ajuda prestada durante a obtenção dos resultados.*

*Aos colegas de sala, pelo convívio, ajuda, atenção, paciência e amizade.*

*Aos colegas do Grupo do Prof. Caue, pelo auxílio e amizade.*

*Aos colegas pessoais, do departamento de Química da UFSCar e Embrapa.*

*Ao órgão de fomento FAPESP, pela concessão das bolsas de iniciação científica e mestrado.*

*A Embrapa-CNPDIA por todo o suporte necessário para o desenvolvimento do trabalho.*

*A todos, que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.*

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Análise quantitativa dos elementos apresentados no mapa de EDS do hidrogel (1:1) Hd. ....	25
TABELA 4.2 - Bandas de FTIR características dos hidrogéis sintetizados .....	30
TABELA 4.3 - Valores da temperatura máxima de degradação (Tmax, °C) para os diferentes hidrogéis nanoestruturados .....	37
TABELA 4.4 - Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para hidrogéis sem hidrólise com diferentes teores de argila. ....	38
TABELA 4.5 - Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para hidrogéis sem hidrólise com ureia adsorvida com diferentes teores de argila .....	39
TABELA 4.6 - Valores de n e k para os hidrogéis sintetizados .....	40
TABELA 4.7 - Grau de intumescimento no equilíbrio antes e depois do processo de hidrólise .....	44
TABELA 4.9 - Quantidade de ureia desorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio para os diferentes tipos de hidrogéis hidrolisados em diferentes pHs.....	49
TABELA 4.10 - Valores de $\alpha$ , $R^2$ e $k_r$ obtido para a desorção controlada de ureia em diferentes faixas de pH.....	54
TABELA 4.11 - Algumas propriedades das fontes de boro utilizadas como fontes para a liberação de nutrientes a partir dos hidrogéis .....	55
TABELA 4.12 - Parâmetros cinéticos de sorção de nutriente .....	59
TABELA 4.13 - Valores de $Q_{eq}$ para os hidrogéis hidrolisados intumescidos em diferentes soluções saturadas de cada nutriente .....	60
TABELA 4.14 - Quantidade total de Boro liberado no equilíbrio para os hidrogéis hidrolisados intumescidos em diferentes fontes do micronutriente....	62
TABELA 4.15 - Valores de $\alpha$ , $R^2$ para 1ª e 2ª ordem cinética e constante de liberação $kR$ para os hidrogéis para as diferentes fontes de nutrientes estudadas. ....	64

TABELA 4.16 - Comparação entre os valores de absorção simultânea para os hidrogéis intumescidos em diferentes soluções combinadas do macro e micronutriente e para o macro e micronutriente separadamente .....	67
---	----

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Diferença entre os modelos de liberação controlada e o sistema convencional, indicando diferentes momentos de aplicação do composto (adaptado de BRANNON-PEPPAS, 1997). .....	7
FIGURA 3.1 - Estruturas representativas das espécies: (a) acrilamida; (b) metilcelulose; (c) N,N,N',N'- tetrametil- etilenodiamina (TEMED); (d) N'-N metileno-bisacrilamida (MBAAm) .....	13
FIGURA 3.2 – Fotografia digital do hidrogel (1:1) após a purificação. ....	14
FIGURA 3.3 - Sistema utilizado para retirar as alíquotas para as medidas de dessorção de ureia e boro .....	21
FIGURA 3.4 - Exemplo de curva de calibração obtida para a ureia. ....	22
FIGURA 3.5 - Exemplos de curvas de calibração obtidas para (a) ácido bórico; (b) tetraborato de sódio (bórax) e (c) octaborato de sódio comercial .....	23
FIGURA 4.1 - Micrografias, obtidas por MEV para os hidrogéis sem o tratamento de hidrólise: (a) hidrogel (1:0) ; (c) (1:1) ; (e) (3:1) ; e com o tratamento de hidrólise: b) (1:0) Hd. d) (1:1) Hd. e f) (3:1) Hd. Escala: 50 $\mu$ m.	26
FIGURA 4.2 - Mapa de EDX para os hidrogéis (1:1) Hd .....	27
FIGURA 4.3 - Difração de raios X (DRX) para (a) MMt ;(b) hidrogel (1:0); (c) hidrogel (1:0) Hd.; (d) nanocompósito (3:1); (e) nanocompósito (1:1) Hd.; (f) nanocompósito (1:1) (g) nanocompósito (1:1) Hd.....	28
FIGURA 4.4 – Provável mecanismo para a hidrólise alcalina da poli(acrilamida). .....	31
FIGURA 4.5 - Espectro FTIR (a) para os hidrogéis composto por PAAm e MC (hidrogel (1:0)), por PAAm, MC e montmorilonita cálcica (hidrogel (1:1)) e da montmorilonita cálcica pura (MMt); e (b) para o hidrogel (1:1) e (1:1)Hd .....	32
FIGURA 4.6 - (a) Curvas representativas de tensão-deformação para diferentes hidrogéis e (b) curvas representativas de tensão-deformação e grau de intumescimento no equilíbrio para diferentes hidrogéis .....	34

FIGURA 4.7 - Curvas representativas de tensão-deformação para os diferentes hidrogéis hidrolisados .....	35
FIGURA 4.8 - Curvas TG para os hidrogéis sintetizados. ....	36
FIGURA 4.9 - Curvas de DSC apresentando o comportamento térmico dos hidrogéis preparados com diferentes teores de argila intumescidos em (a) não hidrolisados (b) hidrolisados.....	38
FIGURA 4.10 - Grau de intumescimento no equilíbrio para os hidrogéis sintetizados com e sem o processo de hidrólise em (a) água Milli Q e (b) Solução saturada de ureia.....	42
FIGURA 4.11 - Fotografia digital do hidrogel (1:1), seco, intumescido sem e com o tratamento de hidrólise .....	44
FIGURA 4.12 - Dessorção controlada de ureia em mg/g em função do tempo para (a) ureia esférica pura em pH 7 e dos hidrogéis em (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 9 .....	46
FIGURA 4.13 - Dessorção controlada de ureia em diferentes valores de pH's (a) 4; (b) 7 e (c) 9; para os hidrogéis hidrolisados.....	48
FIGURA 4.14 - Valores de $F_r$ vs $t$ para a liberação de ureia diferentes valores de pH's (a) 4; (b) 7 e (c) 9.....	50
FIGURA 4.15 - Exemplos de curvas usadas para os cálculos de $R^2$ e $k_r$ para liberação de ureia em pH (a) 4,0; (b) 7,0 e (c) 9,0.....	53
FIGURA 4.16 - Espectro FTIR para (a) ácido bórico puro e hidrogel (1:1) com e sem hidrólise em água e ácido bórico (b) para os 3 hidrogéis hidrolisados intumescidos em solução de ácido bórico .....	57
FIGURA 4.17 - Gráfico de TG para os hidrogéis hidrolisados intumescidos em solução saturada de ácido bórico.....	58
FIGURA 4.18 - Curvas de DSC apresentando o comportamento térmico dos hidrogéis após o processo de hidrólise preparados com diferentes teores de argila intumescidos em solução saturada de ácido bórico. ....	58

FIGURA 4.19 - Liberação de 1,0 g de amostra de cada fonte de micronutriente utilizada .....	61
FIGURA 4.20 - Dessorção controlada de boro para hidrogéis intumescidos em (a) ácido bórico; (b) Bórax; (c) Octaborato de sódio. ....	62
FIGURA 4.21 - Porcentagem de nutriente liberado $Fr \times t$ para os hidrogéis hidrolisados .....	63
FIGURA 4.22 - Dessorção simultânea de macro e micronutrientes a partir do hidrogel (1:1) Hd. intumescido em (a) solução A; (b) solução B e (c) solução C. ....	66

## RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM HIDROGÉIS DE POLISSACARÍDEOS APLICADOS À ADMINISTRAÇÃO DE MACRO E MICRONUTRIENTES ESSENCIAIS PARA O DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA. Foram desenvolvidos materiais nanocompósitos baseados em hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) e metilcelulose (MC) reforçados com montmorilonita (MMt), submetendo os materiais a processo subsequente de hidrólise, e avaliando seu potencial para o carregamento e liberação lenta de nutrientes agrícolas. O material hidrolisado obteve excelentes resultados de intumescimento, cerca de até cinco vezes superiores que os comumente encontrados na literatura, e apresentou capacidade de carregamento de duas fontes de nutrientes – ureia (macronutriente) e octaborato de sódio (micronutriente) – em valores também superiores ao geralmente reportado. Por fim, a estrutura do nanocompósito se mostrou essencial para o controle da liberação das fontes de nutrientes, sendo que o teor de MMt no material controlou a quantidade total carregada e a cinética de liberação para o meio. Por medidas de difração de raios-X, notou-se uma boa nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila na matriz de hidrogel principalmente para os nanocompósitos hidrolisados. Análises de FTIR indicaram que houve a incorporação do argilomineral junto à matriz polimérica do hidrogel, e essa incorporação aumentou a velocidade de absorção de água ou solução nutritiva (indicada pelo aumento da constante cinética  $k$ ). A presença do argilomineral no nanocompósitos se mostrou um fator importante para a viabilidade de sua aplicação, pois aumentou a resistência mecânica do material, indicada pelos testes de compressão, melhorou as propriedades térmicas e a capacidade de carregamento para fontes de nutrientes, contribuindo ainda de maneira significativa para a diminuição do custo final. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos obtidos são potencialmente aplicáveis em sistemas de liberação lenta/controlada de nutrientes.

## ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYSACCHARIDE HYDROGELS APPLIED TO MANAGEMENT OF MACRO AND MICRONUTRIENTS ESSENTIAL FOR AGRICULTURAL DEVELOPMENT. Nanocomposites were developed based on polyacrylamide hydrogels (PAAm) and methylcellulose (MC) reinforced with montmorillonite (MMT), undergoing the materials to subsequent hydrolysis process and evaluating their loading and potential for slow release of agricultural nutrients. The hydrolyzed material obtained excellent results in terms of swelling degree, about five times higher than hydrogels commonly found in the literature and presented loading capacity values of two sources of nutrients - urea (macronutrient) and sodium octaborate (micronutrient) - above to the generally reported. Finally, it was shown that the nanocomposites structure played a key role to control the release of nutrient sources, whereas the MMt content in the material controlled the total amount charged and reduced the release kinetics of nutrient for solution. Through X-ray diffraction, good nanodispersion (intercalation) and exfoliation of the clay platelets in the polymeric hydrogel matrix were revealed, mainly for the hydrolyzed nanocomposites. FTIR analysis indicated that incorporation of the MMt with the polymer matrix of the hydrogel occurred, and this incorporation increased the rate of water and nutrient solution absorption (indicated by higher values in kinetic constant  $k$ ). The presence of MMt in the nanocomposite was shown as a decisive factor for the application viability, since it determined the increasing in mechanical strength, improved thermal properties and loading capacity for nutrient sources, also contributing significantly to the reduction of the final price of material. The results showed that nanocomposites are potentially applicable in agricultural systems as a carrier of nutrients sources.

## SUMÁRIO

1 - Introdução .....	1
1.1 - Motivação Geral .....	1
1.2 - Hidrogéis.....	2
1.3 - Sistemas de liberação controlada.....	6
1.4 - Macro e micronutrientes .....	8
1.5 - Comentários Gerais .....	11
2 - Objetivos .....	12
3 - Parte Experimental.....	12
3.1 - Síntese dos nanocompósitos .....	12
3.2 - Processo de hidrólise dos hidrogéis.....	14
3.3 - Grau de Intumescimento.....	14
3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	15
3.5 - Parâmetros cinéticos dos hidrogéis.....	16
3.6 - Difração de raios-X.....	17
3.7 – Termogravimetria (TG).....	17
3.8 – Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC) .....	18
3.9 - Propriedades mecânicas.....	18
3.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS .....	19
3.11 - Sorção e dessorção de ureia e boro em água .....	20
4 - Resultados e discussão.....	24
4.1 - Investigação dos hidrogéis sintetizados para liberação de ureia .....	24
4.1.2 - Intumescimento e dessorção controlada de ureia .....	41

4.2 - Sorção e dessorção de boro.....	55
4.3 - Investigação da liberação simultânea de macro e micronutrientes .....	65
5 - Conclusões .....	68
6 - Sugestões para futuros trabalhos.....	69
Referências Bibliográficas .....	70

## **1 - Introdução**

### **1.1 - Motivação Geral**

A aplicação de fertilizantes é um dos processos críticos para o sucesso da produção agrícola. Neste processo, é necessário levar em conta o fornecimento equilibrado de elementos necessários para um bom desenvolvimento dos cultivares, proporcionando assim uma agricultura sustentável e economicamente viável. A disponibilidade de água e nutrientes no solo é um fator importantíssimo para o crescimento, aumento de produtividade e qualidade de plantas e cultivares, porém a maior parte desses elementos são perdidos por lixiviação, volatilização, entre outros.<sup>1</sup> Ainda, o risco de aplicações mal planejadas de fertilizantes tornarem-se em fonte de problemas ambientais é bem conhecido: o excesso de fontes de nitrogênio em água, por exemplo, pode levar à eutrofização de cursos d'água, causando outros impactos não esperados.<sup>2</sup> Portanto, uma parte reduzida desses elementos é de fato aproveitada pelas plantas, sendo necessário assim associar tecnologias que permitam reter determinados nutrientes quando aplicados, liberando-os em períodos críticos como os de baixa precipitação ou de alta insolação – como por exemplo materiais capazes de carregar nutrientes na sua estrutura.

Além dos problemas relacionados à perda de nutrientes, há ainda o desafio de evitar que estas tecnologias se tornem contaminantes do solo, ou seja, qualquer alternativa de racionalização da aplicação de nutrientes não pode tornar-se em um novo problema ambiental. Assim, sistemas de liberação devem ser baseados em materiais biodegradáveis, facilmente incorporáveis ao solo e, preferencialmente, capazes de carregar quantidades elevadas da fonte do nutriente de interesse, no intuito de minimizar custos. Estes desafios são os que se colocam para o projeto de novos sistemas eficientes para a aplicação de fertilizantes agrícolas.

## 1.2 - Hidrogéis

Hidrogéis são materiais poliméricos constituídos por cadeias poliméricas longas e flexíveis, que podem ser interligadas por ligações covalentes (hidrogéis químicos ou reticulados) ou interações físicas (hidrogéis físicos)<sup>3</sup>. Em condições específicas estes materiais podem absorver grande quantidade de água, bem como uma solução nutritiva ou contendo algum composto de interesse.<sup>4</sup> A diferença entre o hidrogel químico para o físico se dá na formação de suas cadeias: os hidrogéis químicos, uma vez formados não podem mais ser dissolvidos, já os hidrogéis físicos podem ser dissolvidos com estímulos externos, tais como variação de temperatura, pH, intensidade iônica, dentre outros. Devido a tais propriedades, os hidrogéis são aplicados em uma vasta gama de setores, destacando-se sua aplicação a fabricação de produtos de higiene<sup>5</sup>, a agricultura <sup>6,7,8</sup>, em sistemas de distribuição de drogas<sup>9</sup>, na indústria farmacêutica <sup>10</sup>, em aplicações biomédicas<sup>11,12</sup> engenharia de tecidos e regeneração <sup>13,14</sup>, curativos<sup>15</sup>, materiais de barreira para regular aderências biológicas <sup>16</sup>, biosensores <sup>17</sup>, dentre outras.

Além do caráter físico-químico, os hidrogéis podem ser classificados de acordo com sua natureza, como natural ou sintético. Hidrogéis naturais são formados por polímeros de origem natural, com ou sem modificação química (ácido hialurônico, alginato, amido, quitosana). Os hidrogéis sintéticos são formados por reações de polimerização de monômeros sintéticos, tais como acrilamida, ácido metacrílico, dentre outros. Pode-se também obter hidrogéis com combinação de materiais sintéticos com naturais, tais como polissacarídeos, que em muitos casos podem melhorar as propriedades do material obtido.<sup>18</sup>

Os hidrogéis podem ser classificados como homopolímeros, copolímeros e polímero de cadeia interpenetrada dependendo do seu método de preparação e carga iônica. Hidrogéis homopolímeros são formados por um único

tipo de monômero hidrofílico, o qual pode apresentar ligações cruzadas (reticulações) dependendo da natureza do monômero e da técnica de polimerização.<sup>19</sup> Hidrogéis copoliméricos são compostos de duas ou mais espécies diferentes de monómeros com pelo menos um componente hidrófilo, dispostas numa configuração aleatória, em bloco ou de alternada ao longo da cadeia da rede de polímero.<sup>20</sup> Os hidrogéis de cadeia interpenetrada ou IPN (*do inglês, Interpenetrating Polymers Network*) são formados basicamente por 2 polímeros, onde um é reticulado na cadeia polimérica do outro, ficando assim suas cadeias entrelaçadas em nível molecular. Podem ser também do tipo semi-IPN, neste caso, o polímero é formado também pela combinação de dois polímeros diferentes, porém um na forma reticulado e outro linear.<sup>21,22</sup>

Durante as últimas décadas, os hidrogéis naturais foram gradualmente substituídos por hidrogéis semi-sintéticos, que apresentam maior durabilidade, elevada capacidade de absorção de água, maior resistência mecânica e além disso apresentam biodegradabilidade.

Dentro das diversas áreas de aplicação, uma vertente que tem se destacado muito nas últimas décadas, se dá pela aplicação de hidrogéis na agricultura. Alguns trabalhos reportados na literatura mostram que os hidrogéis começaram a ser estudados como condicionadores de solo a partir dos anos 80.<sup>23,24,25</sup> A partir de então, comprovou-se que a aplicação de hidrogéis no solo otimiza a disponibilidade de água, reduz as perdas de nutriente por lixiviação e percolação, melhoram a aeração e drenagem do solo,<sup>26,27</sup> aumenta o índice de brotamento de mudas, acelera o desenvolvimento do sistema radicalar e aéreo das plantas, aumentando significativamente a produção final por hectare.<sup>28</sup>

Mais recentemente, iniciou-se vários estudos aplicando hidrogéis como veículos carreadores de nutrientes. Guo et al.<sup>29</sup> em um trabalho de encapsulamento da fertilizante ureia em hidrogéis formados por amido observaram que 40 a 70% de nitrogênio presentes na cápsula hidrogel e ureia são liberados para o solo, podendo assim ser absorvido pelas plantas. Mikkelsen

et al.<sup>30</sup> estudaram a eficiência do hidrogel quanto à perda de nitrogênio por lixiviação e concluíram que a presença do hidrogel, além de reduzir as perdas do nutriente por lixiviação em torno de 45%, influíram no aumento do crescimento de uma gramínea (planta teste) em 40% em relação à gramínea plantada em condições padrão. Alemzadeh e Vossoughi<sup>31</sup> estudaram o comportamento de liberação controlada do pesticida paraquat® em hidrogéis formados por poli(álcool vinílico) reticulado com glutaraldeído. Os autores observaram que o processo de liberação do pesticida é fortemente dependente da concentração do glutaraldeído, apresentando pequeno grau de liberação do pesticida quando este se encontra confinado em hidrogéis reticulados com altos valores deste monômero. Bajpai e Giri<sup>32</sup> estudaram o potencial de liberação controlada de nutrientes em hidrogéis de poliacrilamida grafitizados em cadeias de carboximetilcelulose. Os autores observaram que a liberação é fortemente dependente da estrutura química do hidrogel, do pH e da temperatura de intumescimento.

Apesar dos bons resultados da aplicação de hidrogel na agricultura apresentados, a sua aplicação ainda é limitada ao preço final e baixa biodegradabilidade do produto, impedindo muitas vezes que o material seja aplicado em larga escala. Com o intuito de melhorar estas características dos hidrogéis para a aplicação na agricultura vários estudos, têm sido realizados para se obter hidrogéis combinados a polissacarídeos<sup>6,33</sup>. Os polissacarídeos possuem um elevado número de grupamentos hidroxilas e carboxílicos, que melhoram as propriedades hidrofílicas dos hidrogéis, além de, aumentar a biodegradabilidade, pois sua estrutura possui grupamentos glicosídicos, que facilitam a degradação do material por ataques de fungos ou bactérias.<sup>6,34</sup> Dentre os polissacarídeos disponíveis, destaca-se a metilcelulose (MC), que é obtida a partir da celulose a partir de uma reação com hidróxido de sódio seguida de uma reação com cloreto de metila, com isso, parte dos grupamentos hidroxilas presentes na celulose são substituídos por grupamentos metilas<sup>35</sup>, o que diminui as interações moleculares

e o empacotamento das cadeias, fazendo com que algumas propriedades da metilcelulose sejam diferentes da celulose, como por exemplo, a solubilidade em água <sup>36</sup>, o que permite a incorporação da MC na síntese do nanocompósito.

Outra estratégia de modificação das propriedades de um hidrogel é projetá-lo como compósito ou nanocompósito, nos quais argilominerais surgem como o material de carga mais imediato. Estes materiais, de ocorrência natural e extensivamente presentes no solo, apresentam alta hidrofiliabilidade, alta capacidade de troca de cátions e, conseqüentemente, alta afinidade com as cadeias hidrofílicas de hidrogéis. Assim, argilominerais em geral podem ser adequadamente incorporados à rede polimérica durante o processo de síntese do hidrogel, permitindo melhorias nas propriedades mecânicas e sorção e dessorção de nutrientes.<sup>37,38</sup> Além disso, dependendo da quantidade de argilomineral utilizado na síntese dos hidrogéis pode-se reduzir consideravelmente o custo do material, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado.

A obtenção de hidrogéis modificados com argilominerais resulta em materiais denominados compósitos, que por definição são materiais obtidos a partir de dois ou mais constituintes, com características físico-química diferentes que permanecem separados em escala microscópica<sup>39</sup>, porém cuja combinação garante ao material propriedades associadas à interação de seus componentes.<sup>40</sup> Quando os compósitos apresentam um ou mais constituintes dispersos em escala manométrica é dado o nome de nanocompósito.

Nanocompósitos de hidrogéis modificados com argilominerais vêm sendo estudados para diversas aplicações na área de sorção e dessorção controlada, visto que a presença da mesma provoca maior interação do gel com grupos catiônicos presentes no meio de intumescimento. A formação de hidrogéis nanoestruturados com argilominerais já foi estudada por alguns autores, porém ainda com grande enfoque na modificação das propriedades do hidrogel como material base, principalmente quanto do aumento da resistência mecânica do mesmo.<sup>41,42</sup> No entanto, alguns autores observaram que os

compósitos obtidos tinham interessantes propriedades de adsorção de íons e liberação prolongada. Trabalhos mais recentes<sup>43,44</sup> observaram a influência da adição de montmorilonita cálcica na liberação controlada de herbicidas adsorvidos em estrutura hidrogel formada por carboximetilcelulose, onde notaram que a adição do argilomineral prolongou significativamente o tempo de liberação do herbicida. Outros trabalhos recentes mencionam as propriedades desta classe de nanocompósitos para a captura de cátions em solução, especialmente para a remoção de corantes catiônicos e metais pesados.<sup>45,46</sup> No entanto esses trabalhos citados acima utilizam pequenas cargas de argilominerais (até 2,0 % da massa total).

### **1.3 - Sistemas de liberação controlada**

Um sistema de liberação controlada é aquele em que um material, na qual o componente ativo está incluído, reage a algum estímulo do meio, favorecendo a liberação do composto de interesse. A FIGURA 1.1 apresenta a comparação entre um sistema convencional para um sistema de liberação controlada de um determinado princípio ativo, podendo ele ser um fármaco ou um agroquímico.<sup>47</sup>

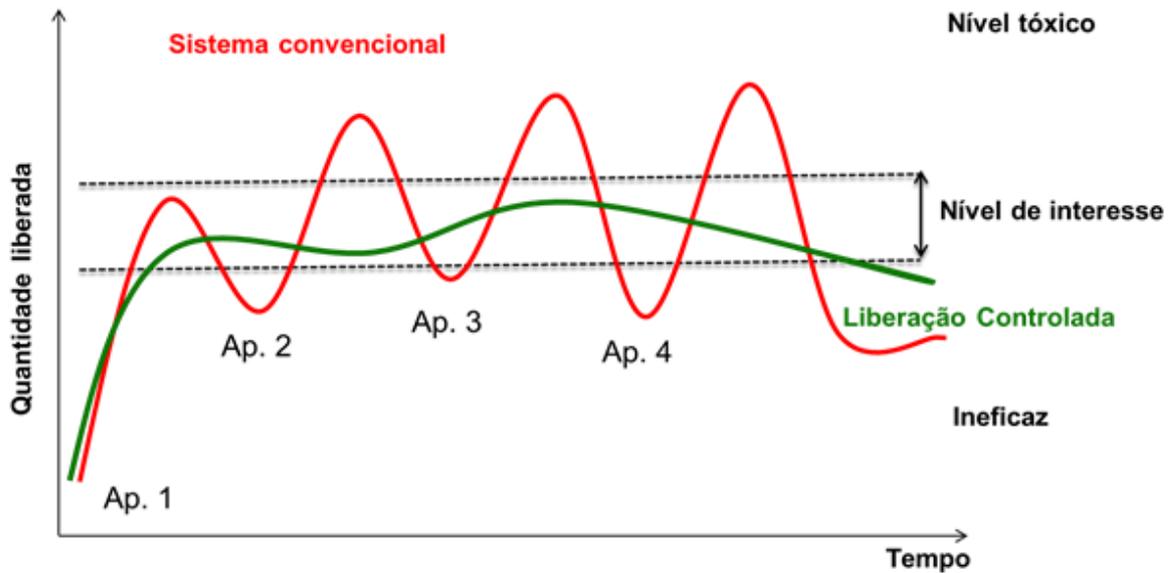


FIGURA 1.1 - Diferença entre os modelos de liberação controlada e o sistema convencional, indicando diferentes momentos de aplicação do composto (adaptado de BRANNON-PEPPAS, 1997)<sup>47</sup>.

O principal benefício de um sistema de liberação controlada visando a aplicação na agricultura é aumentar a eficiência funcional de insumos sintetizados quimicamente (nutrientes, herbicidas, inseticidas e parasiticidas), diminuindo custos devido à redução na quantidade de aplicações que se dá no sistema convencional (linha vermelha na Figura 1). Um ganho associado está na diminuição do risco operacional pelo menor número de exposições do trabalhador (diminuição do manuseio), reduzindo riscos de toxidez para o homem, de concentrações elevadas na lavoura e de contaminação ambiental pelo uso excessivo de tais produtos. O objetivo desses sistemas é manter a concentração do substrato por tempo prolongado a partir de uma única aplicação em uma faixa considerada ideal (nível de interesse), ou seja, acima da qual ela pode ser prejudicial (nível tóxico) e abaixo é ineficaz.

Diversos materiais vêm sendo usados em sistemas de liberação lenta/controlada de algum princípio ativo. J. Li et al<sup>48</sup>, estudaram os benefícios de sistemas de liberação lenta de fertilizantes fontes de potássio por meio de um

material baseado em cinzas de carvão tratadas. Nesse estudo foram feitos testes diretamente no solo, onde observaram que tal sistema de liberação lenta contribui significativamente para o desenvolvimento dos cultivos.

A escolha da utilização de nanocompósitos baseados em hidrogéis como material suporte para a liberação controlada/lenta para uma aplicação agrícola se dá pelo fato de ser um material multifuncional, ou seja, contribui tanto para manter a taxa hídrica quanto a nutritiva em faixas ótimas para o desenvolvimento dos cultivos.

Assim, devido às características únicas de hidrogéis modificados, estes são veículos adequados para aplicações em sistemas de liberação lenta/controlada de insumos agrícolas.<sup>49</sup>

## **1.4 - Macro e micronutrientes**

Os nutrientes utilizados em agricultura são divididos entre macronutrientes, ou seja, aqueles necessários em grande quantidade e responsáveis pela construção física da estrutura vegetal; e micronutrientes, que são compostos utilizados em pequena quantidade e responsáveis por etapas do crescimento vegetal, como germinação, velocidade de crescimento de raízes ou vigor foliar.<sup>50</sup> Os macronutrientes se resumem em nitrogênio, potássio e fósforo, enquanto os micronutrientes cobrem uma grande gama de metais na forma iônica, em geral.

O nitrogênio é o macronutriente mais utilizado, absorvido e exportado pelas plantas e constitui-se no fator mais limitante de produção da maioria das culturas. Embora seja um dos elementos abundantes na natureza, o nitrogênio praticamente não existe nas rochas que originam os solos. É um macronutriente essencial para as plantas e possui função estrutural e participação em processos metabólicos, tais como absorção iônica, fotossíntese, respiração, síntese de proteínas, multiplicação e diferenciação celular, dentre outros. O

nitrogênio também está relacionado diretamente com a qualidade de produção através de estímulo ao crescimento de raízes, estímulo a formação e o desenvolvimento de gemas floríferas e frutíferas e aumento do teor de proteínas em grãos.<sup>50</sup>

No solo, o nitrogênio, apresenta-se ligado à matéria orgânica (MO), sendo que somente cerca de 2% está disponível na forma mineral, a qual é absorvida pelas plantas. Portanto na maioria das culturas se faz necessária a fertilização nitrogenada.<sup>50</sup> Entre as opções comerciais disponíveis uma das economicamente mais viáveis é a ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Porém, este composto, bem como outros fertilizantes nitrogenados, não é muito eficiente: uma vez que o nitrogênio que a planta necessita é muito solúvel, a perda de nitrogênio por volatilização de amônia para a atmosfera é um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência destes fertilizantes no solo. A quantidade de nitrogênio perdido por volatilização, após a aplicação de ureia sobre a superfície do solo, pode atingir valores extremos próximos a 80%,<sup>1,51</sup> o que resulta em gastos desnecessários e impactos ambientais.<sup>52</sup> Isso justifica o grande interesse de se desenvolver alternativas que permitam sua liberação lenta/controlada para o solo e conseqüente melhor administração

Por sua vez, dentre os elementos essenciais para um bom desenvolvimento das plantas, estão também os micronutrientes, que são exigidos em pequenas quantidades, porém indispensáveis para um funcionamento correto do metabolismo celular vegetal.<sup>53</sup> Entre os micronutrientes utilizados pelas plantas, o boro merece uma atenção especial, pois é o micronutriente que apresenta maior deficiência na agricultura brasileira, Apresenta um custo relativamente alto e é de grande interesse que o boro seja administrado aos poucos e na forma solúvel, a qual é aproveitada diretamente pelas plantas.

O boro se encontra nos solos solúvel em água, preso a matéria orgânica e fixados em argilominerais, porém apenas a forma solúvel dá indicativo da disponibilidade do micronutriente no solo. A soma dessas 3 formas

representa o teor total no solo e desse valor, apenas 5% se encontram na forma solúvel. A presença de boro interfere nas reações enzimáticas, estimulando ou inibindo a atividade enzimática, alterando o metabolismo vegetal. Em concentrações inferiores às desejadas as plantas podem desenvolver doenças, principalmente no caule e folhas, e em altas concentrações o boro também pode ser tóxico, portanto é de extrema importância o correto manuseio do boro, sempre procurando mantê-lo em uma concentração ideal no solo.<sup>50</sup>

Os benefícios causados pela presença de boro são mais evidentes na fase reprodutiva, onde as exigências de boro são mais elevadas, influenciando na divisão e alongação celular, germinação do grão de pólen, florescimento, frutificação, garantindo a formação do fruto e da semente.<sup>54</sup> A reserva de boro nas sementes está diretamente ligada com o poder germinativo da mesma, ou seja, sementes deficientes de boro têm muito mais dificuldades para germinar,<sup>55</sup> podendo ainda, gerar plantas anormais.<sup>56</sup> Uma das principais partes onde o boro atua é na parede celular e na membrana citoplasmática, alterando suas propriedades mecânicas, principalmente na fase de crescimento.

Vários estudos têm mostrado respostas dos cultivares a presença de boro,<sup>57,58</sup> onde os autores observaram que existem culturas sensíveis apresentando sintomas com teores de boro na água de irrigação de apenas 1,0 mg L<sup>-1</sup>, enquanto outras, mais tolerantes, suportam concentrações de até 10 mg L<sup>-1</sup> de boro. Galvão<sup>59</sup> verificou que a adição de boro ao solo, aumentou significativamente o rendimento da soja, principalmente em solos do cerrado brasileiro corrigidos em acidez. Isto se deve, pois a interação de nutrientes pode provocar deficiência ou toxidez e, em relação ao boro, a proporção B/Ca é muito importante, e a manifestação de uma possível carência de boro irá aparecer dependendo das condições climáticas, solo e o cultivares.<sup>60,61</sup> Rerkasem et al.<sup>62</sup> estudaram a resposta de 19 espécies de soja num solo deficiente em boro e, constataram queda na produtividade em torno de 30 a 60%, quando comparada ao tratamento com adubação com boro. Os autores observaram ainda que a

incidência do sintoma de sementes ocas, ocasionado pela deficiência de boro variou entre as espécies e com a aplicação de boro praticamente eliminou o sintoma.

A literatura é pobre em trabalhos envolvendo hidrogéis e micronutrientes. Em um dos trabalhos reportados, Mikkelsen et al.<sup>63</sup> analisaram o efeito da aplicação do hidrogel juntamente com MnO, MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O e MnCl<sub>2</sub> em uma cultura de soja e observaram um aumento no acúmulo de 89% do micronutriente Mn na parte aérea da cultura. Cabe-se ressaltar que neste trabalho, os autores aplicaram os hidrogéis separados dos micronutrientes. No caso específico do micronutriente boro, apesar de alguns trabalhos estudarem a interação do elemento boro com hidrogéis,<sup>64,65,66</sup> não foram identificados trabalhos envolvendo hidrogéis com enfoque do seu papel como micronutriente.

## **1.5 - Comentários Gerais**

Dada a revisão bibliográfica apresentada, nota-se que hidrogéis semi-sintéticos podem ser alternativas consistentes para o controle e racionalização da aplicação de fertilizantes, e sua modificação com argilominerais – no intuito de se obter nanocompósitos – pode conferir a este sistema novas funcionalidades, além de auxiliar na viabilização comercial de um possível produto final.

Assim, a motivação deste trabalho está em aproveitar as propriedades desejáveis de nanocompósitos baseados em hidrogéis para a administração racional de nutrientes essenciais, notando-se que a adição de altas cargas de montmorilonita cálcica pode contribuir para a obtenção de um produto economicamente mais viável para as condições agrícolas que os hidrogéis convencionais de PAAm. Portanto, é necessário que este produto em potencial possa colaborar tanto na administração de macro quanto micronutrientes em lavouras.

## 2 - Objetivos

O objetivo central deste trabalho é estudar o comportamento de nanocompósitos baseados em hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) e metilcelulose (MC) modificados com montmorilonita em diferentes teores, observando-se as interações moleculares dos macros e micronutrientes com a estrutura do nanocompósito. Pretende-se que o conhecimento agregado no desenvolvimento deste novo sistema de liberação controlada possa ser estendido para outros micronutrientes essenciais, abrindo uma nova frente de aplicação de hidrogéis na agricultura brasileira.

## 3 - Parte Experimental

### 3.1 - Síntese dos nanocompósitos

Os nanocompósitos constituídos por poliacrilamida (PAAm) e o polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC, massa molar 40.000 g mol<sup>-1</sup>, viscosidade 400 cP, Sigma-Aldrich) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm, Sigma-Aldrich) em solução aquosa contendo MC e montmorilonita cálcica (MMt), Ca<sub>0,6</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. Foram sintetizados hidrogéis na porcentagem de (1:1), (2:1), (3:1), (4:1) e (1:0) % ( $m_{\text{hidrogel [AAm + MC]}} / m_{\text{(MMt)}}$ ), ou seja, massa de hidrogel por massa de argila. Decidiu-se manter a nomenclatura acima para os hidrogéis sintetizados nesse trabalho, deste modo o hidrogel (1:1) é o que contém 50,0% de MMt; o hidrogel (2:1) contém 33,3% de MMt; o hidrogel (3:1) contém 25,0% de MMt; o hidrogel (4:1) contém 12,5% de MMt e por fim o hidrogel (1:0) que não contém nenhuma carga do argilomineral. Para os hidrogéis hidrolisados a nomenclatura adotada foi a mesma, porém seguida da sigla (Hd.), sendo assim o hidrogel (1:1) hidrolisado é chamado de hidrogel (1:1) Hd. Para a síntese dos nanocompósitos,

manteve-se a concentração de agente de reticulação N'-N metileno-bisacrilamida (MBAAm, Sigma-Aldrich) constante em relação à AAm. A reação de polimerização / reticulação foi catalisada por 3,21  $\mu\text{mol mL}^{-1}$  N,N,N',N'- tetrametil- etilenodiamina (TEMED, Sigma-Aldrich). Por fim, 3,38  $\mu\text{mol mL}^{-1}$  de persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Sigma-Aldrich) foi adicionado com intuito de iniciar a reação de polimerização via radical livre. A solução obtida foi transferida para duas placas de acrílico espaçadas por uma borracha, onde permaneceu por 24 horas para sua completa polimerização. Após a polimerização, os hidrogéis foram transferidos para recipientes com água destilada e submetidos tratamento de purificação por meio de diálises utilizando-se, sendo a água do sistema trocada de 12 em 12 horas por um período de 5 dias. Neste processo, reagentes que não participaram da reação são eliminados. Após a purificação os hidrogéis foram cortados em forma cilíndrica e secos em estufa a 35°C. Na FIGURA 3.1 são mostradas as principais estruturas dos materiais utilizados na síntese.

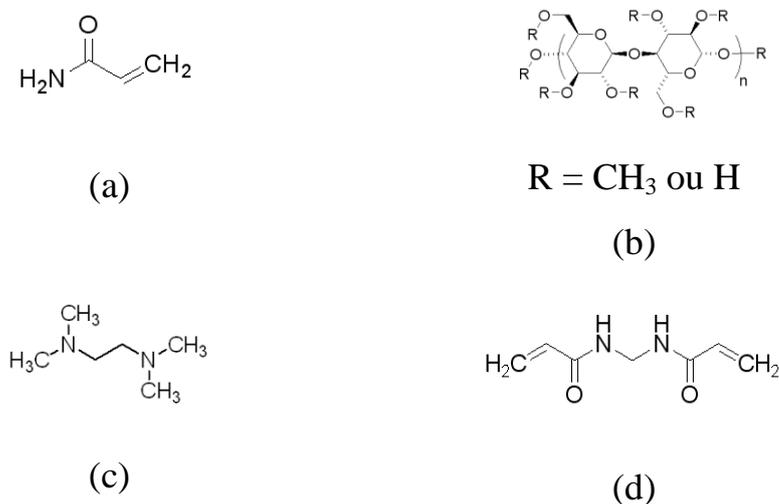


FIGURA 3.1 - Estruturas representativas das espécies: (a) acrilamida; (b) metilcelulose; (c) N,N,N',N'- tetrametil- etilenodiamina (TEMED); (d) N'-N metileno-bisacrilamida (MBAAm).

A FIGURA 3.2 mostra uma imagem de um dos hidrogéis nanocompósitos obtidos após a purificação, onde nota-se a ótima manuseabilidade e homogeneidade das membranas sintetizadas.



FIGURA 3.2 – Fotografia digital do hidrogel (1:1) após a purificação.

### **3.2 - Processo de hidrólise dos hidrogéis**

O tratamento de hidrólise partiu-se dos hidrogéis secos em formato cilíndrico que foram colocados em uma solução de NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e deixados intumescer durante 18 horas em temperatura de  $75^{\circ}\text{C}$  em estufa. Os hidrogéis foram retirados da solução de hidróxido de sódio, lavados e colocados em água Milli-Q®, a qual foi trocada em tempos pré-determinados. Nesse processo, monitorou-se a variação de massa no hidrogel até 24 horas após serem retirados da solução de NaOH, permitindo-se assim o cálculo de intumescimento para os hidrogéis hidrolisados.

### **3.3 - Grau de Intumescimento**

A hidrofiliabilidade dos hidrogéis foi investigada a partir de medidas de grau de intumescimento (Q) em diferentes meios. O grau de intumescimento

pode ser calculado como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, e a massa do hidrogel seco.<sup>29, 67</sup>

Os hidrogéis foram colocados diretamente em contato com água Milli-Q® e solução saturada de ureia e de ácido bórico. Os valores do grau de intumescimento foram monitorados em tempos pré-determinados, podendo-se assim acompanhar sua cinética de intumescimento.

Para determinações de Q, os hidrogéis secos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em 100 mL de meio. A unidade adotada para Q neste trabalho é expressa por g/g (gramas de água por grama de hidrogel). Porém, em muitos trabalhos, encontra-se os valores de Q adimensionais. Em cada medida em determinados intervalos de tempo “t”, os hidrogéis foram retirados da solução de intumescimento, sendo a superfície seca para remover excesso de água e sequencialmente pesados.

Os valores de Q foram obtidos por meio equação 3.1.<sup>68</sup> As medidas foram realizadas em triplicata para reduzir os erros experimentais.

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (3.1)$$

onde  $M_t$  é massa do hidrogel no tempo  $t$  e  $M_s$  é massa do hidrogel seco.

### **3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR do inglês “*Fourier transform infrared spectroscopy*”) foi uma técnica de caracterização escolhida para verificar a incorporação dos nutrientes e dos constituintes dos nanocompósitos, bem como sua interação. Esta técnica fornece evidências da presença de vários grupos funcionais devido à interação das moléculas com a radiação eletromagnética na região do infravermelho. Essa

radiação no infravermelho interage com os níveis vibracionais das ligações das moléculas, e esses níveis são quantizados, portanto cada grupo funcional de uma molécula irá absorver em um comprimento de onda específico para cada processo vibracional presente, gerando o espectro vibracional para a molécula, que aparece como uma série de bandas nas regiões entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a região do infravermelho.

Para as análises de FTIR, os hidrogéis e nanocompósitos sintetizados foram secos, misturados com brometo de potássio (KBr) e prensados para se obter as pastilhas.<sup>69,70</sup> Espectros de FTIR foram obtidos registrando 128 varreduras de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5 - Parâmetros cinéticos dos hidrogéis

Os parâmetros da cinética do intumescimento foram realizados para investigar as propriedades cinéticas de absorção de água ou solução nutritiva pelos nanocompósitos. Tais parâmetros 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 3.2:<sup>26</sup>

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (3.2)$$

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 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%,<sup>26</sup> 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  $\approx 0$ ). 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.

### **3.6 - Difração de raios-X**

A difração de raios X (DRX) é uma técnica muito utilizada para caracterizar sólidos cristalinos, macromoléculas e polímeros possibilitando identificar as fases cristalinas presentes na amostra. Esta técnica foi utilizada para determinação da esfoliação e da estrutura dos nanocompósitos antes e após o tratamento de hidrólise. As propriedades estruturais foram analisadas utilizando a técnica de difração de raios X de amostras de argila na forma de pó e dos hidrogéis de PAAm e MC e hidrogéis nanocompósitos contendo argila em sua estrutura em diferentes formulações. Foi utilizado um difratômetro modelo Shimadzu LabX XDR-6000, operando com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.154$  nm). A velocidade de varredura utilizada foi de  $1,0^{\circ} \text{ min}^{-1}$  com leitura de ângulo de Bragg entre  $3^{\circ}$  e  $60^{\circ}$ .

### **3.7 – Termogravimetria (TG).**

As análises térmicas dos hidrogéis foram realizadas para observar possíveis mudanças na interação dos componentes dos nanocompósitos relacionadas a concentração de MMt e ao processo de hidrólise ou com a

inserção de um nutriente de interesse na estrutura do hidrogel. As curvas de TG foram obtidas por meio do equipamento TGA TA Instruments modelo Q-500. Para isso, uma quantidade de amostra (aproximadamente 8 - 10 mg) foi depositada em um porta amostra de platina e aquecida a partir da temperatura ambiente até 800 °C com razão de aquecimento = 10 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio = 60 mL min<sup>-1</sup>.

### **3.8 – Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC TA Instruments modelo Q100. Aproximadamente 4-5 mg de amostra foi pesada em um porta amostra de alumínio, sendo o mesmo fechado e alocado no equipamento. Os parâmetros utilizados foram razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, fluxo de nitrogênio de 60 mL min<sup>-1</sup> e faixa de temperatura entre -50 a 250 °C.

### **3.9 - Propriedades mecânicas**

Uma vez que determinadas as aplicações agronômicas, requerem que o material seja manuseado, portanto avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos é de grande interesse para determinar o sucesso de sua aplicação, portanto as propriedades mecânicas do material foram determinadas relacionando-se a concentração de MMt com a resistência mecânica do nanocompósito. Para isso realizou-se as propriedades mecânicas dos materiais através da Máquina Universal para Ensaios Mecânicos - EMIC (Modelo DL500MF) baseado no procedimento descrito no método ASTM D638M-91a utilizando medidas de compressão<sup>71,72</sup> utilizando os seguintes parâmetros: velocidade do corpo de prova = 12,0 mm min<sup>-1</sup>; área do hidrogel = 4 cm<sup>2</sup> e célula de carga = 100 N. Cada conjunto de medida foi realizado em um tempo

menor que 2 minutos para minimizar o efeito da perda de água. Valores de  $f$  foram obtidos para 10 amostras de cada material com a finalidade de reduzir erros experimentais. Os valores de  $\sigma_{\max}$  e do módulo de elasticidade ( $E$ ) de cada hidrogel foram determinados utilizando a Equação 3.3, descrita por GUTOWSKA et al.<sup>73</sup>

$$\sigma = \frac{f}{S_0} = E (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.3)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $f$  é o valor da força exercida,  $S_0$  é a área do hidrogel a ser comprimido e  $\lambda$  é a deformação relativa.

### 3.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a técnica EDS foram utilizadas no estudo da determinação da morfologia e tamanho dos poros dos nanocompósitos obtidos, para isso, depois de intumescidos até equilíbrio em água e solução de ácido bórico ou ureia, os hidrogéis foram retirados e imersos em nitrogênio líquido até ficarem totalmente congelados. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas durante 72 horas. Após liofilizados, os hidrogéis foram depositados em um porta amostra e suas superfícies foram recobertas com uma fina camada de ouro, ou carbono para as análises de EDS. Tal procedimento foi adotado para evitar que a estrutura porosa do hidrogel seja colapsada, garantindo assim que todas as características morfológicas obtidas para os hidrogéis secos possam ser utilizadas para os hidrogéis no estado intumescido. As micrografias dos hidrogéis foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL (Modelo JSM-6510).

### 3.11 - Sorção e dessorção de ureia e boro em água

Uma das principais metas desse trabalho foi observar como o hidrogel se comporta na dessorção controlada de insumos agrícolas, para isso foi realizado um teste cinético em meio aquoso com o objetivo de determinar a liberação do composto fertilizante contido no hidrogel após 144 horas submerso em solução 90,0 % saturada de ureia a 25° C, de modo que fosse possível quantificar a ureia incorporada pelo hidrogel no processo. O modelo utilizado para a dessorção de ureia e boro foi adaptado do proposto por Jijun et al.<sup>74</sup> para a avaliação da liberação lenta de fármacos. Seguindo esse modelo, foi montado um aparato onde os hidrogéis intumescidos em solução saturada de ureia foram colocados em um béquer pequeno imerso em água Milli-Q<sup>®</sup> contida em um recipiente maior, o sistema está representado na FIGURA 3.1. A dessorção de ureia foi testada em diferentes valores de pHs. Foi mantida agitação magnética constante externa ao recipiente contendo o hidrogel, garantindo dessa forma que o teor de nutriente medido no meio líquido fosse correspondente à difusão para o meio e não à ação mecânica do agitador. Foram coletadas alíquotas em diferentes intervalos de tempo pré-fixados, até o limite de 196 horas, pois testes iniciais demonstraram que após esse período não ocorreu mais a difusão do nutriente no meio, ou seja, a partir desse ponto pode-se dizer que o sistema está em equilíbrio. As medidas de dessorção foram realizadas em triplicata. Para comparação, também foi realizado um teste com ureia pura como experimento controle, onde se estipulou uma quantidade de ureia intermediária as presentes nos hidrogéis.

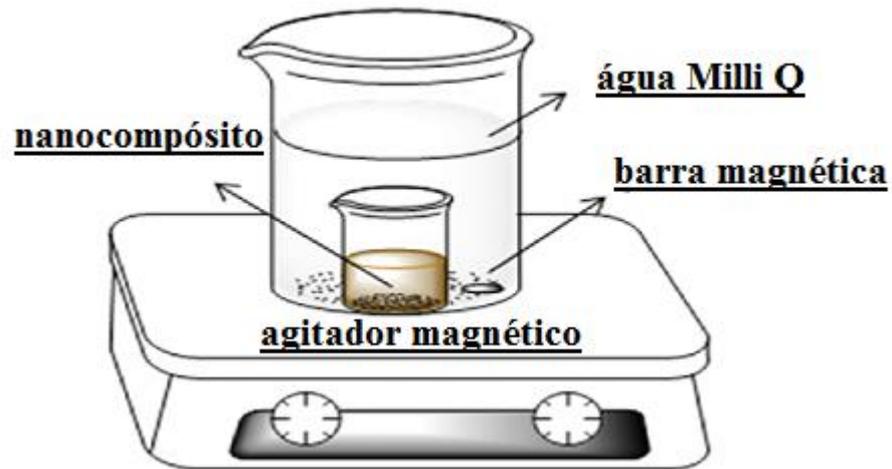


FIGURA 3.3 - Sistema utilizado para retirar as alíquotas para as medidas de dessorção de ureia e boro.

A determinação da concentração de ureia em solução foi feita por análise em espectrofotômetro de UV-visível, segundo metodologia proposta por With et al.<sup>75</sup> A metodologia consiste em preparar o reagente de Ehrlich (5g de dimetilaminobenzaldeído + 20 mL de ácido clorídrico concentrado, ambos fabricados pela Sigma-Aldrich, até completar para 100 mL) e uma solução 10% de ácido tricloroacético (Sigma-Aldrich). Para fazer a leitura no espectrofotômetro de UV-visível misturou-se 0,5 mL da amostra a ser analisada com 2,0 mL da solução ácida e 0,5 mL do reagente de Ehrlich (na sequência descrita). A partir disso, pode-se obter curva de concentração de nitrogênio em solução *versus* absorbância na região  $\lambda = 420$  nm (curva de calibração indicada na FIGURA 3.4), e através dela pode-se chegar aos valores de dessorção de ureia em função do tempo a partir dos hidrogéis. A curva de calibração apresentou valor de coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) igual a 0,9971. Cabe-se ressaltar que para cada série de experimento, uma nova curva foi construída, porém os valores de  $R^2$  se mostraram sempre superiores a 0,99.

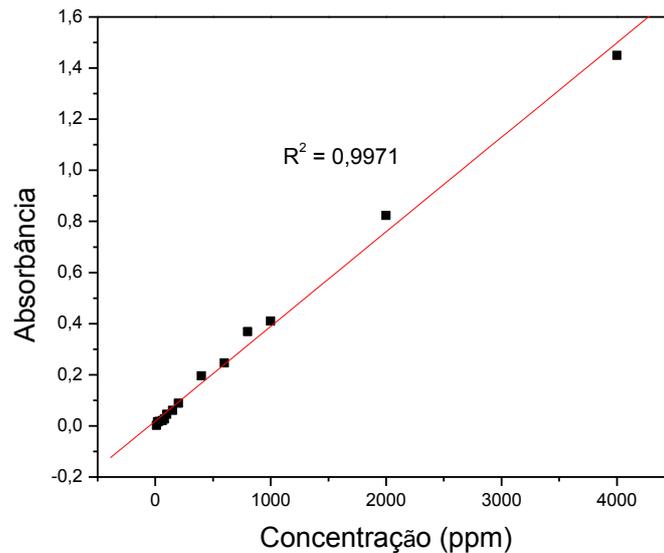
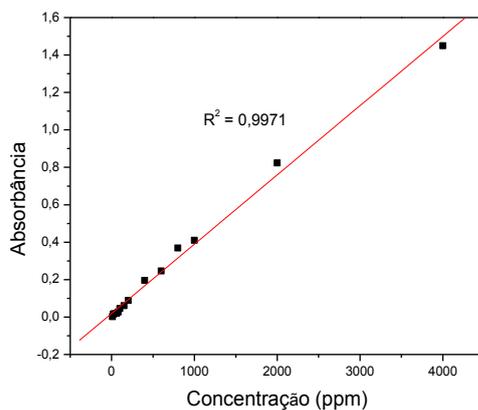


FIGURA 3.4 - Exemplo de curva de calibração obtida para a ureia.

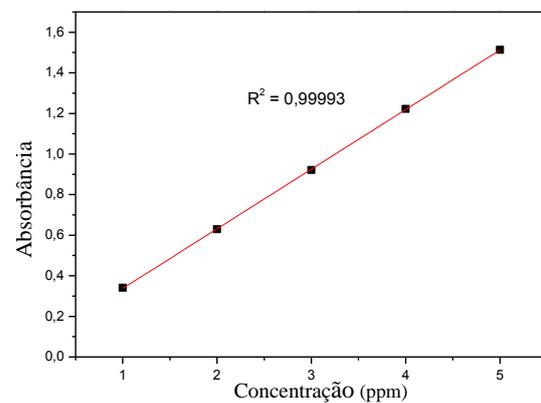
Para os testes de sorção do nutriente boro com diferentes fontes do micronutriente - ácido bórico – ( $H_3BO_3$  – Sigma-Aldrich) e tetraborato de sódio (borax,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  – Sigma-Aldrich) e octaborato de sódio comercial ( $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$  – Sulboro®) - foram realizadas adotando-se os mesmos procedimentos utilizados para a ureia, ou seja, para as soluções de intumescimento (sorção de nutrientes) foram preparados soluções das diferentes fontes de boro de modo que cada solução atingisse aproximadamente 90,0% em saturação. Monitorou-se a variação massa do hidrogel e concentração de boro na solução até o equilíbrio até o momento onde não se observou variações significativas na presença do boro, totalizando um período de 192,0 horas em solução.

Para os testes de dessorção, os hidrogéis foram retirados da solução de intumescimento e colocados em 250 ml de água Milli-Q®, utilizando-se o mesmo aparato usado para o macronutriente (Figura 3.1) e a partir deste ponto foram retiradas alíquotas em tempos pré-determinados. Em ambos os processos, a quantificação de boro se deu por um método analítico<sup>76</sup>, o qual se usou uma solução de azometina-H (Sigma-Aldrich) 0,9 % em solução de ácido ascórbico

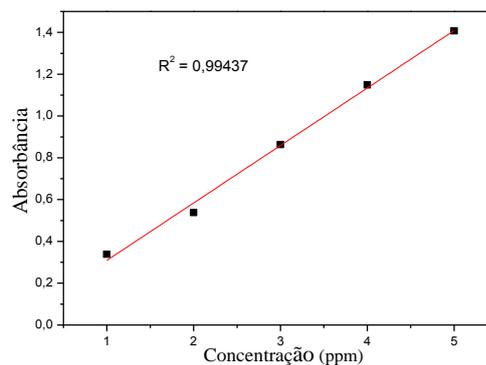
(Sigma-Aldrich) 2,0% e uma solução tampão acetato de amônio, EDTA (Vetec) e ácido acético. As medidas de UV-VIS foram realizadas utilizando-se 2,0 ml de amostra, 0,5 ml da solução de azometina-H e 0,5 ml de solução tampão. As misturas resultantes foram levadas para uma câmara escura, onde permaneceram paradas por 30 minutos para a total complexação do boro presente em solução. Tal método se mostrou muito eficiente para todas as fontes de boro, onde se obter valores de  $R^2$  superiores a 0,99 em todas as curvas de calibração, como indicadas pela FIGURA 3.5. Cabe-se ressaltar, que para cada série de medidas, uma nova curva de calibração foi feita e todos os resultados de liberação foram realizados em triplicata.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3.5 - Exemplos de curvas de calibração obtidas para (a) ácido bórico; (b) tetraborato de sódio (bórax) e (c) octaborato de sódio comercial.

## **4 - Resultados e discussão**

Os resultados obtidos neste trabalho serão divididos em 3 partes: na primeira etapa (seção 4.1) o sistema inicialmente proposto é testado para a liberação do macronutriente ureia, observando-se principalmente como o processo de modificação estrutural do hidrogel (hidrólise) pode alterar o comportamento de intumescimento e liberação. Na segunda etapa (seção 4.2), uma vez definida a melhor condição de preparação do material nanocompósito, observa-se como este sistema se comporta frente ao micronutriente boro, proveniente de diferentes fontes ionizáveis em água, discutindo-se o papel das fontes no processo. Por fim, na terceira etapa (seção 4.3), observa-se o comportamento do material quando submetido a soluções com o macronutriente (solúvel, porém não ionizado) e o micronutriente (na forma iônica) discutindo-se a interferência que múltiplos nutrientes possam ter no comportamento de liberação global.

### **4.1 - Investigação dos hidrogéis sintetizados para liberação de ureia**

A investigação morfológica dos nanocompósitos constituídos por PAAm-MC e montmorilonita cálcica (MMt) foi realizada por medidas de microscopia eletrônica de varredura, como visto na FIGURA 4.1. As morfologias desses hidrogéis apresentaram estruturas foliáceas bastantes homogêneas, características de hidrogéis constituídos por polissacarídeos. Os hidrogéis sem o tratamento de hidrólise não apresentaram mudanças significativas na morfologia de poros com a adição da argila (Figura 1a, c, e). Porém após o tratamento de hidrólise, pode-se observar dois comportamentos distintos: i) aumento geral no tamanho dos poros devido ao maior grau de intumescimento; ii) o tamanho dos poros diminui com a adição do argilomineral, indicando que a presença da carga afeta a mobilidade das cadeias do polímero.

A dispersão da argila na matriz de hidrogel foi observada por medidas de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDX). A TABELA 4.1 mostra a análise semi-quantitativa dos respectivos elementos presentes no mapa de EDX. Pode-se observar a presença de todos os elementos que constituem o argilomineral montmorilonita cálcica (fórmula estrutural -  $\text{Ca}_{0,6}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ ), indicando sua efetiva incorporação. O mapeamento para os elementos Si e Al, provenientes exclusivamente do argilomineral nesses nanocompósitos, indicam que ocorreu uma boa dispersão da argila na matriz polimérica, pela comparação com a dispersão do elemento C, indicativo do hidrogel (FIGURA 4.2).

TABELA 4.1 - Análise quantitativa dos elementos apresentados no mapa de EDS do hidrogel (1:1) Hd.

Elemento	Percentagem em peso	Percentagem atômico
C	2,22	3,73
N	7,60	10,96
O	37,19	47,00
Na	0,67	0,59
Mg	2,14	1,78
Al	13,27	9,95
Si	34,43	24,79
K	0,80	0,42
Ca	0,86	0,43
Ti	0,83	0,35
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

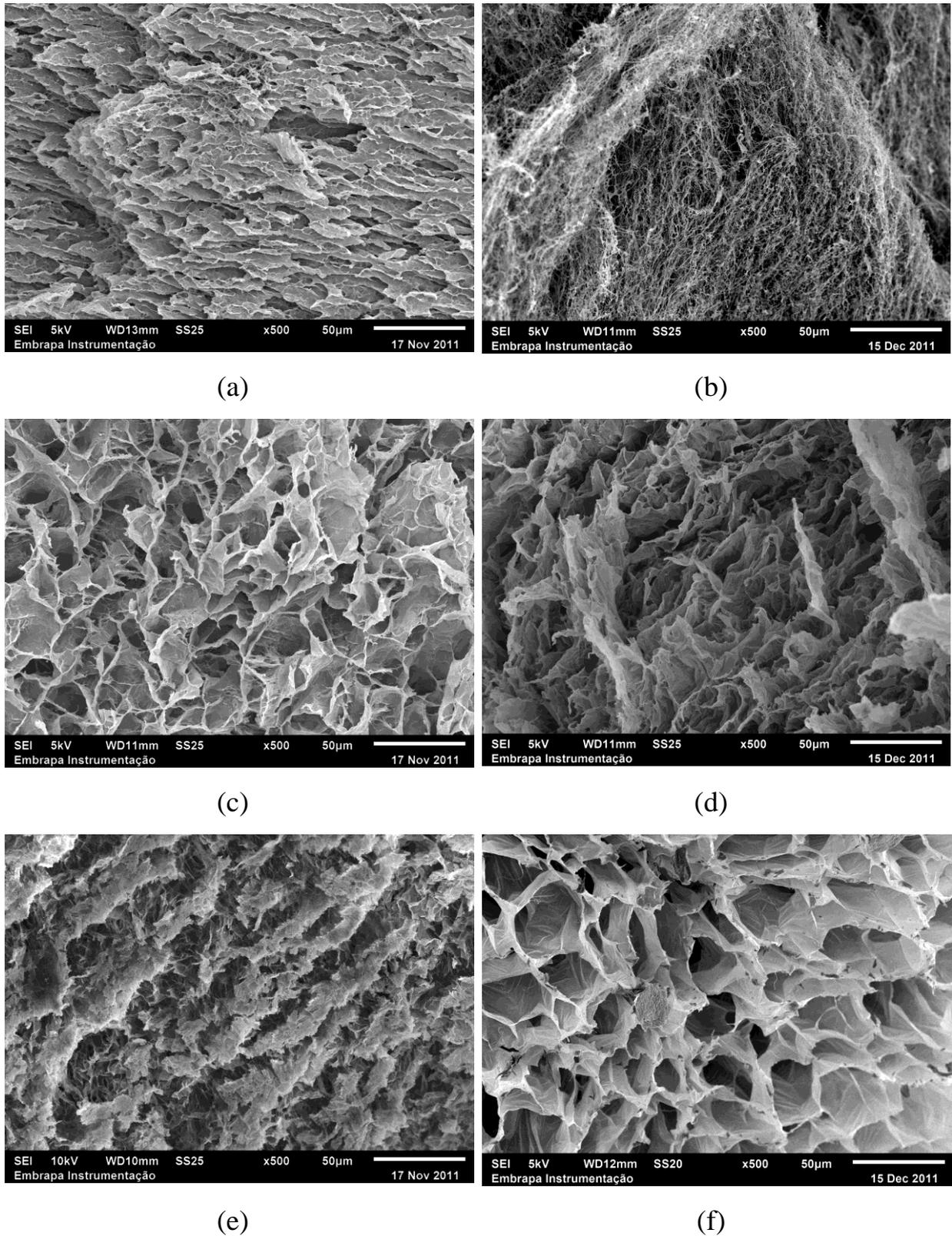


FIGURA 4.1 - Micrografias, obtidas por MEV para os hidrogéis sem o tratamento de hidrólise: (a) hidrogel (1:0) ; (c) (1:1) ; (e) (3:1) ; e com o tratamento de hidrólise: b) (1:0) Hd. d) (1:1) Hd. e f) (3:1) Hd. Escala: 50µm.

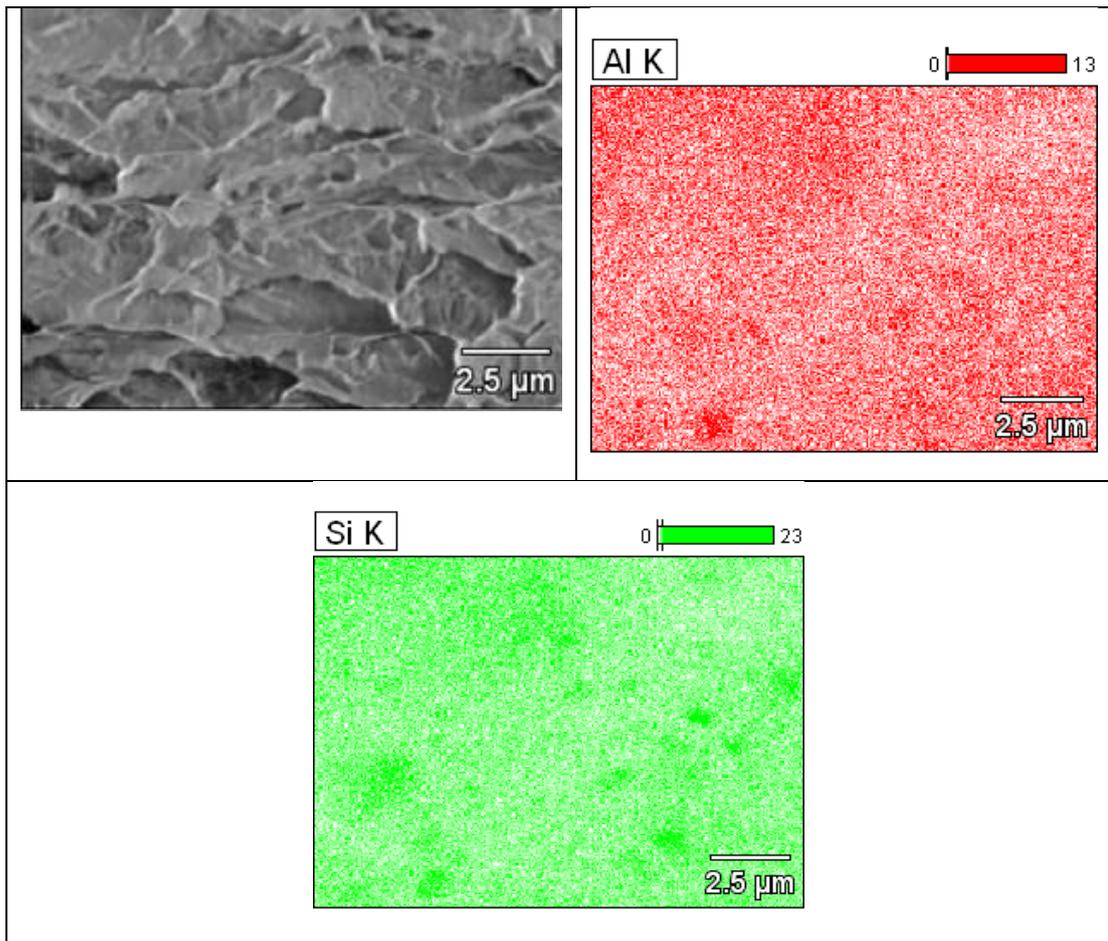


FIGURA 4.2 - Mapa de EDX para os hidrogéis (1:1) Hd. Escala 2,5 $\mu$ m.

A dispersão e a esfoliação da MMT na matriz polimérica dos nanocompósitos, foram observadas através das análises de DRX. Na FIGURA 4.3 são mostrados os difratogramas de raios-X da MMT, hidrogel PAAm e MC e seus nanocompósitos preparados com diferentes teores de argila para os hidrogéis com e sem o tratamento de hidrólise. As distâncias interlamelares ou distâncias interplanares basais ( $d_{001}$ ) das amostras foram calculadas a partir a partir dos respectivos picos de difrações e empregando a lei de Bragg, Equação 4.1:

$$n\lambda = 2d_{001}\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

onde,  $\theta$  é o ângulo de incidência;  $n$  é a ordem de reflexão e  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda = 0,154$  nm).

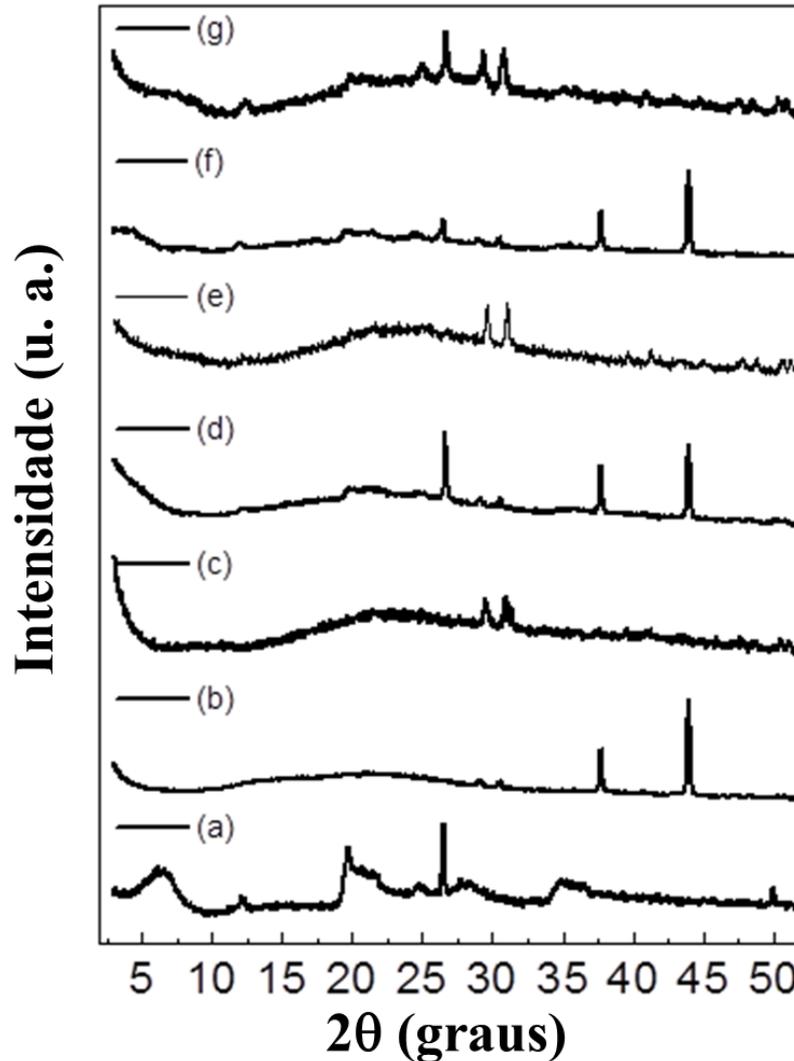


FIGURA 4.3 - Difração de raios X (DRX) para (a) MMt ;(b) hidrogel (1:0); (c) hidrogel (1:0) Hd.; (d) nanocompósito (3:1); (e) nanocompósito (1:1) Hd.; (f) nanocompósito (1:1) (g) nanocompósito (1:1) Hd.

O difratograma de raios-X da argila pura mostrou um pico intenso em  $2\theta = 6,56^\circ$ , referente ao plano basal e correspondendo a uma distância interlamelar  $d_{001} = 1,35$  nm, na qual identifica-se a fase montmorilonita, como

esperado. Observa-se ainda os picos a 25 e 27°, correspondentes a possíveis contaminações com quartzo, comumente identificadas em materiais de origem mineral<sup>77, 78</sup>. Pode-se observar ainda para o hidrogel puro picos de difração em 28, 31, 38 e 45°, correspondendo a distâncias interplanares de 3.18, 2.88, 2.63 e 2.09 Å. Nos materiais nanocompósitos, não foram observados picos característicos da argila na região entre  $2\theta = 3-10^\circ$ , indicando boa nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila na matriz de hidrogel para todas as condições, à exceção da condição 50% MMt [hidrogel (1:1)], onde o plano basal deslocou-se para 3,90°, o que corresponde a  $d_{001} = 2,26$  nm. Este comportamento era esperado, visto que neste maior teor de argila, há menor quantidade de hidrogel para separação das lamelas. Porém, o deslocamento do plano basal mesmo nesta condição indica a boa interação do argilomineral com o hidrogel. Por outro lado, observou-se que o processo de hidrólise facilitou a nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila na matriz de hidrogel, permitindo mesmo na condição com maior teor de MMt (Hidrogel 1:1 Hd.) o desaparecimento do plano basal. Como será discutido posteriormente, a distribuição mais homogênea das plaquetas de argila na matriz polimérica influencia diretamente na capacidade de absorção de água, na sorção do fertilizante ureia e no tempo e teor de dessorção desse mesmo fertilizante a partir dos nanocompósitos estudados. É importante enfatizar que os padrões de difração foram obtidos nos materiais secos e, portanto, a dispersão observada refere-se exclusivamente à intercalação do polímero na estrutura lamelar da argila, e não à sua capacidade de intumescimento.

Também, o processo de hidrólise é revelado nos difratogramas, pelo desaparecimento das reflexões referentes às distâncias interplanares de 2,63 e 2,09 Å, indicando que o ataque básico quebrou a estrutura rígida ao longo das cadeias de PAAm, diminuindo provavelmente o seu comprimento médio. Entretanto, esse efeito provavelmente não altera a interação entre cadeias, provavelmente associada a ligações de hidrogênio e revelada pela identificação

das reflexões a 3,18 e 2,88 Å, que revelam que esta periodicidade manteve mesmo após a hidrólise.

As identificações dos constituintes e mudanças de grupamentos específicos para os hidrogéis antes e após ao processo de hidrólise foram investidas por meio da técnica de espectroscopia FTIR.

A TABELA 4.2 mostra os picos característicos identificados por espectroscopia FTIR para os hidrogéis sintetizados.

TABELA 4.2 - Bandas de FTIR características dos hidrogéis sintetizados:

Materiais	Atribuições espectroscópicas
<p><b><u>PAAm</u></b></p> <p>3300 – 3450 cm<sup>-1</sup></p> <p>1667 e 1466 cm<sup>-1</sup></p>	<p>Estiramento vibracionais de NH<sub>2</sub></p> <p>Deformação axial de C=O.</p>
<p><b><u>MC</u></b></p> <p>2990 – 3600 cm<sup>-1</sup></p> <p>900 – 1230 cm<sup>-1</sup></p> <p>620 cm<sup>-1</sup></p>	<p>Def. angular atribuída ao grupo hidroxila.</p> <p>Ligações β-glicosídicas entre un. monossacarídicas.</p> <p>Banda referente ao anel pironísídico (deformação).</p>
<p><b><u>Montmorilonita</u></b></p> <p>400 – 800 cm<sup>-1</sup></p> <p>914 – 930 cm<sup>-1</sup></p> <p>1010 – 1110 cm<sup>-1</sup></p> <p>3620 – 3630 cm<sup>-1</sup></p>	<p>Deformações angulares de ligação Si-O-M.</p> <p>Diferentes frequências de vibração angular Al-OH-Al.</p> <p>Deformações axiais Si-O da rede.</p> <p>Deformação axial de hidroxila estrutural.</p>

Para o nanocompósito (1:1), constituído por PAAm-MC-MMt, pode-se observar todas as bandas citadas, indicando a efetiva incorporação da argila no hidrogel. Porém não foi observado supressão ou deslocamento de bandas do hidrogel ou argila, o que indica que a interação entre os componentes

é fraca. Deve-se enfatizar que a interação entre o polímero e as lamelas do argilomineral deve se dar por interações iônicas entre os grupos funcionais do polímero (PAAm) e argilomineral (MMt), o que pode não ser evidenciado no FTIR. Já para os hidrogéis hidrolisados, observam-se algumas mudanças, principalmente devido a conversão parcial dos grupamentos amida para grupamentos carboxílicos indicando a ocorrência de uma reação de hidrólise da PAAm. De maneira geral, os espectros para os hidrogéis hidrolisados foram bastante similares aos espectros dos hidrogéis sem hidrólise. Porém, para os hidrogéis hidrolisados observou-se duas bandas referentes ao íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) referentes a conversão de parte de grupamentos da PAAm para grupos carboxílicos e uma mais intensa na região de  $1630 - 1610 \text{ cm}^{-1}$  proveniente da deformação axial assimétrica e outra mais fraca, observada em torno de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  que provém da deformação axial simétrica.<sup>79</sup> Todos os hidrogéis apresentaram picos bem definidos na região de  $1670 \text{ cm}^{-1}$ , referentes à vibração de estiramento da carbonila nos grupos acrilamida ( $\text{-CONH}_2$ ), o que mostra que a conversão dos grupamentos amida em carboxílicos não é completa na reação de hidrólise alcalina para os hidrogéis. Geralmente, o grau de conversão dos grupamentos amida em carboxílicos é inferior a 70% em condições alcalinas, um mecanismo proposto para a hidrólise da PAAm é descrito na FIGURA 4.4.<sup>70</sup> Os espectros podem ser observados na (FIGURA 4.5 )

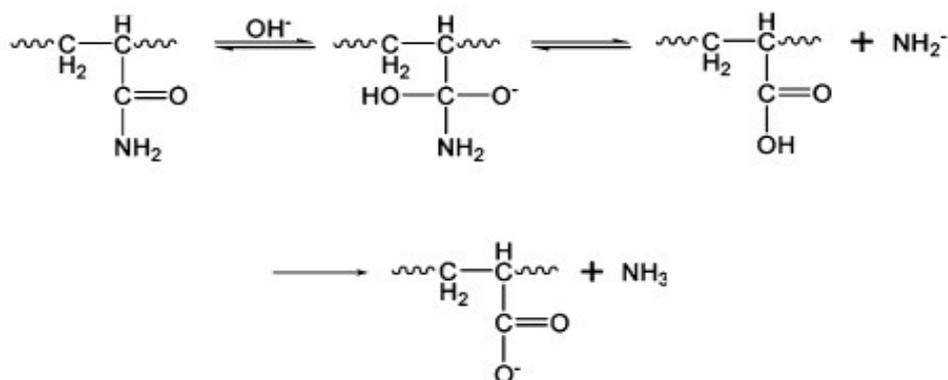


FIGURA 4.4 – Provável mecanismo para a hidrólise alcalina da poliacrilamida.

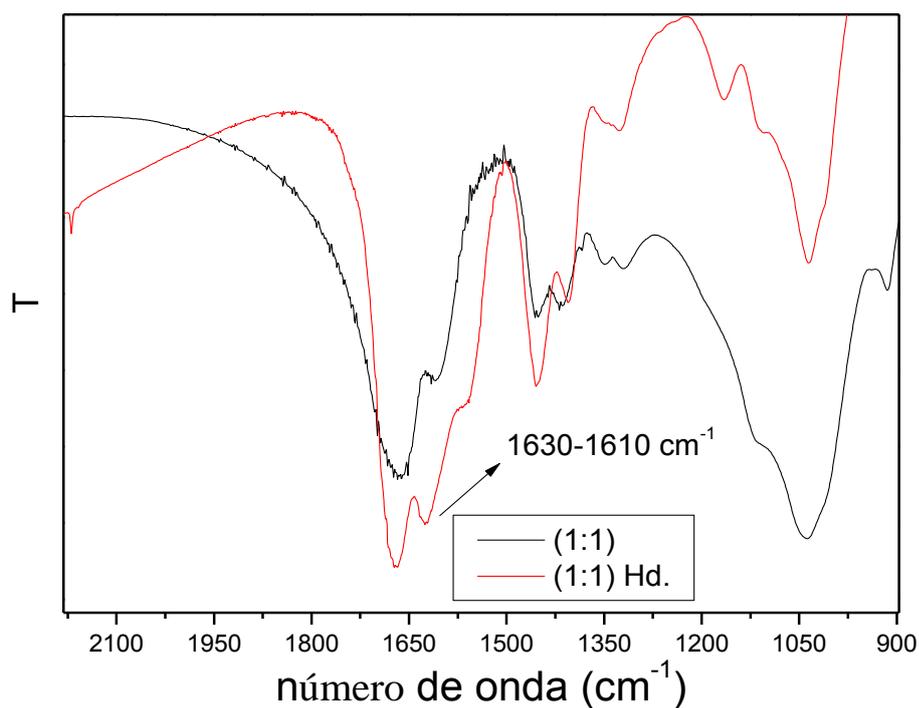
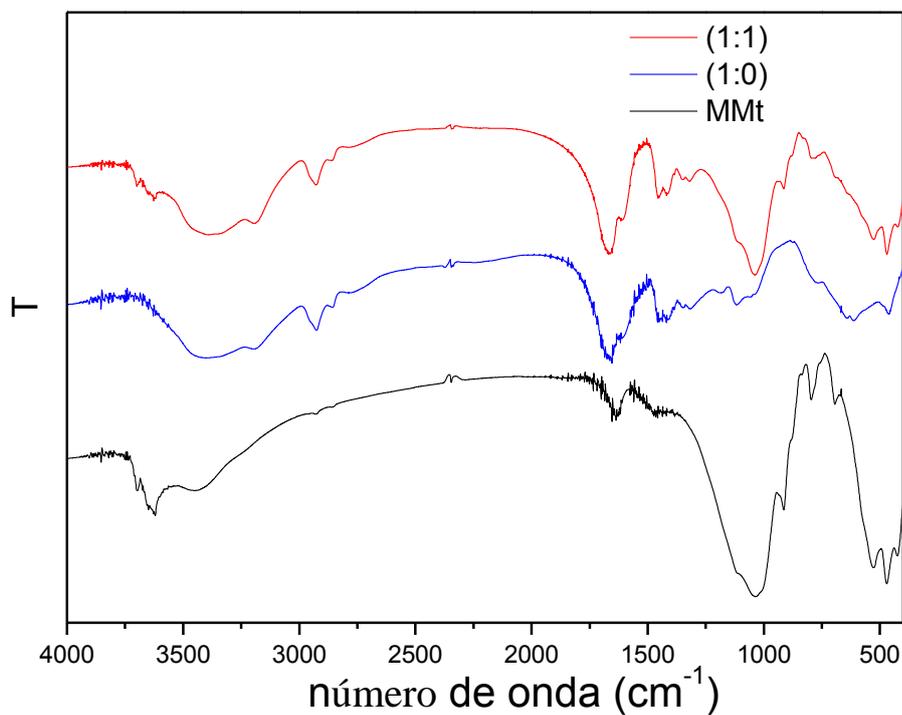
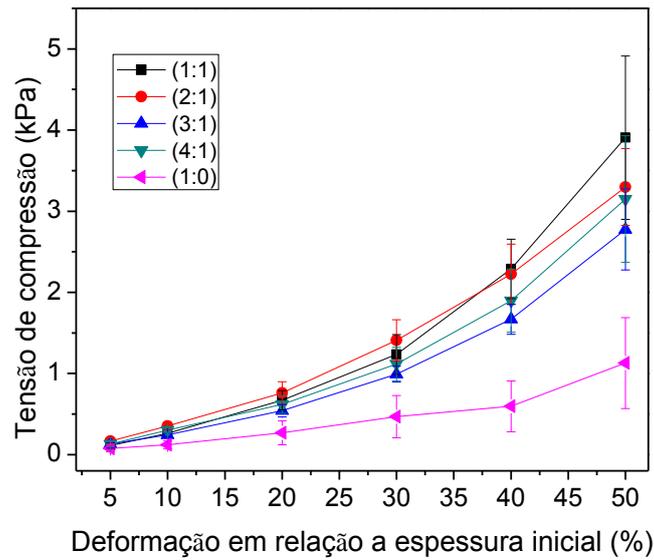


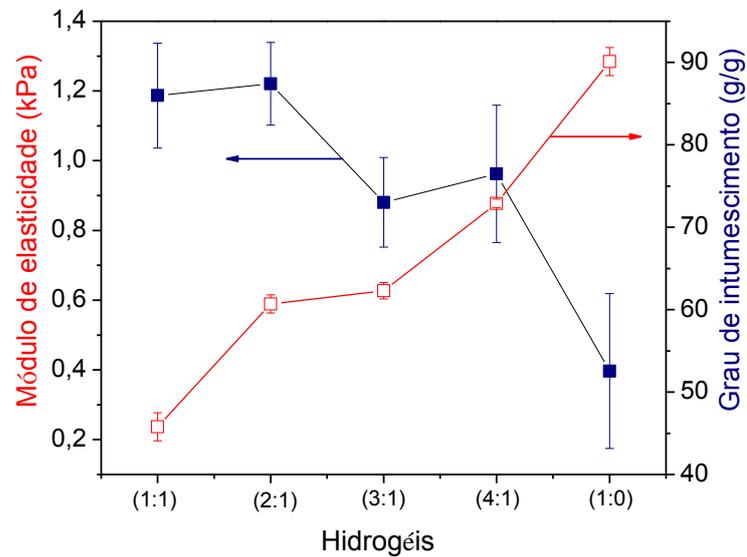
FIGURA 4.5 - Espectro FTIR (a) para os hidrogéis composto por PAAm e MC (hidrogel (1:0)), por PAAm, MC e montmorilonita cálcica (hidrogel (1:1)) e da montmorilonita cálcica pura (MMt); e (b) para o hidrogel (1:1) e (1:1)Hd.

A avaliação das propriedades mecânicas dos hidrogéis constituídos por PAAm, MC e montmorilonita cálcica foi realizada determinando os valores de tensão máxima de compressão ( $\sigma_{\max}$ ) e módulo de elasticidade (E) para diferentes teores do argilomineral presente no hidrogel. Curvas representativas de força-deformação para diferentes hidrogéis utilizando deformação uniaxial são mostradas na FIGURA 4.6 (a), onde se observa uma boa linearidade entre as propriedades. Isso indica que a deformação do hidrogel é elástica, ou seja, o hidrogel tende a retornar a sua conformação inicial quando se remove a força a ele aplicada. Pode ser observado ainda que o aumento da concentração de montmorilonita cálcica diminui a região elástica das propriedades mecânicas. Observa-se ainda que a presença da montmorilonita cálcica provoca um ganho considerável de resistência mecânica, exigindo tensão 4 vezes maior (1:1) para que cause a mesma deformação que no hidrogel (1:0) que não possui o argilomineral em sua estrutura. Conforme já discutido anteriormente, o aumento do teor de argila na matriz polimérica provoca uma redução dos valores de intumescimento. Observa-se na FIGURA 4.6 (b) a tendência que quanto maior o grau de intumescimento do hidrogel, menor seu módulo, ou seja, quanto maior a concentração do argilomineral na matriz polimérica, mais resistentes será o hidrogel.

No entanto, o processo de hidrólise comprometeu a resistência mecânica de todas as amostras, apesar de a amostra com maior teor de argila apresentar melhor manipulabilidade, indicando que o efeito de reforço conferido pela nanocarga mantém-se, mesmo que pouco perceptível. Esse efeito também era esperado, visto que o processo de hidrólise contribui para o incremento de absorção de água devido a conversão parcial dos grupamentos amida a grupamentos carboxílicos.



(a)



(b)

FIGURA 4.6 - (a) Curvas representativas de tensão-deformação para diferentes hidrogéis e (b) curvas representativas de tensão-deformação e grau de intumescimento no equilíbrio para diferentes hidrogéis.

Da mesma maneira procedeu-se para os hidrogéis hidrolisados, porém os hidrogéis (3:1) e puro não apresentaram boas propriedades de deformação e se romperam quando estavam deformados em 30 % em relação a espessura inicial, enquanto isso o nanocompósito (1:1) com maior carga de MMt

continuou sendo elasticamente deformado até atingir a deformação relativa de 50 %, tal fator está relacionado a quebra das cadeias do material, onde a alta concentração de argilomineral aumentou o índice de ligações cruzadas responsáveis pelo aumento de resistência mecânica do material, como é mostrado na FIGURA 4.7.

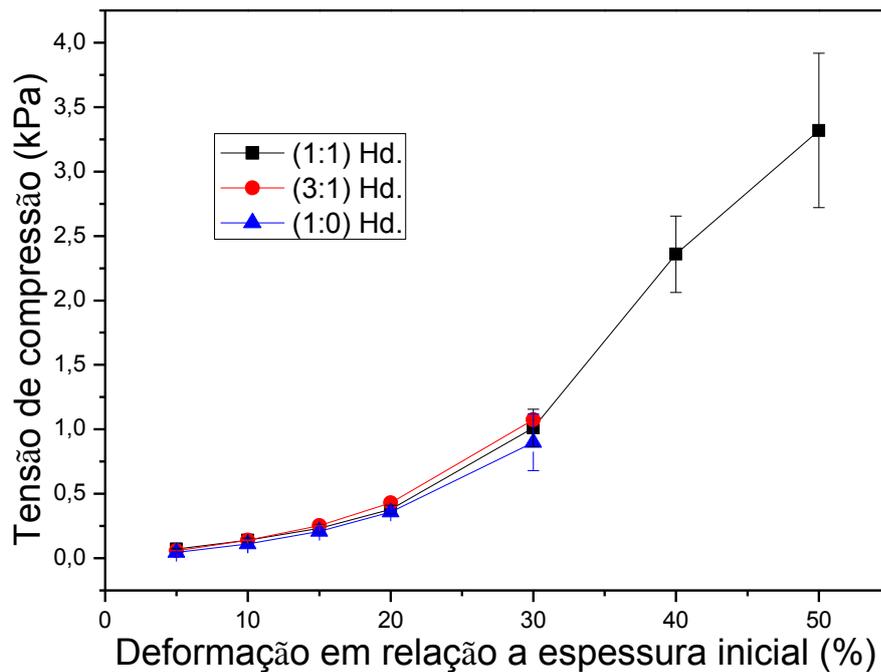


FIGURA 4.7 - Curvas representativas de tensão-deformação para os diferentes hidrogéis hidrolisados.

Adicionalmente, observou-se algumas propriedades dos nanocompósitos por meio de análises térmicas do material seco após intumescimento (TG e DSC), que consiste basicamente no monitoramento da variação de massa da amostra em função da temperatura (varredura de temperatura). Durante o aquecimento a uma taxa controlada, o material pode sofrer degradação, perdendo massa sob a forma de produtos voláteis ou ganhando como no processo oxidação, e o sensor do aparelho vai registrando

essa variação de massa, que é mostrada nos gráficos de TG.<sup>80</sup> A FIGURA 4.8 mostram os gráficos de TG para os hidrogéis sintetizados.

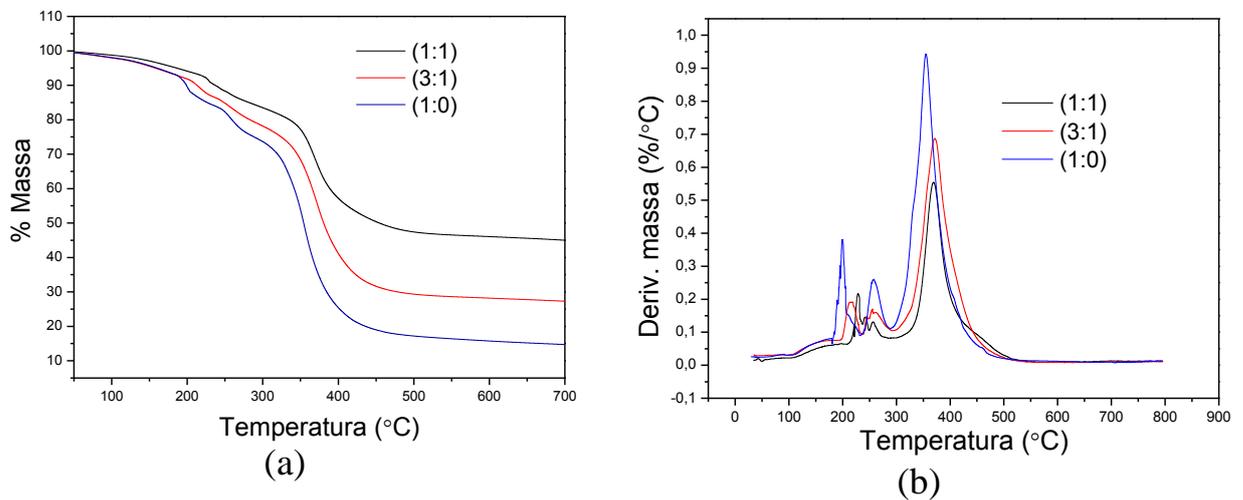


FIGURA 4.8 - Curvas TG para os hidrogéis sintetizados.

Pode-se observar que quanto maior a quantidade de MMt, maior é a quantidade de resíduo gerado, ou seja, a MMt nos hidrogéis melhora suas propriedades térmicas (Figura 4.8a). Observando-se a quantidade de resíduo gerado, observa-se que praticamente todo a MMt utilizada na síntese do nanocompósitos foi incorporada, por exemplo, o nanocompósitos (1:1) gerou 50 % de resíduo, o que deve a maior quantidade de material inorgânico, a MMt. No mesmo sentido o nanocompósitos (3:1) gerou 30 % de resíduo, muito próximo a proporção argilomineral/hidrogel utilizada nessa condição, o que demonstra que praticamente todo argilomineral utilizado na síntese do material foi incorporado. A curva de TG para a MMt pura, indicou um resíduo final de 92,0 %. Para melhor observação das temperaturas máxima de degradação ( $T_{max}$ ) das amostras foram calculadas as derivadas das curvas de TG, denominadas DTG, onde a velocidade de variação de massa é monitorada em função da temperatura ( $dm/dT$ ). Os valores  $T_{max}$  extraídos dos gráficos de DTG estão descritos na TABELA 4.3.

TABELA 4.3 - Valores da temperatura máxima de degradação ( $T_{max}$ , °C) para os diferentes hidrogéis nanoestruturados.

$T_{Max}$ (°C)	(1:1)	(3:1)	(1:0)
	369,0	371,6	355,0

A presença do argilomineral aumenta a  $T_{max}$  de 355° C para aproximadamente 370° C, porém como observado na tabela a concentração do mesmo não influencia significativamente  $T_{max}$ . Portanto, observando os resultados de TGA, pode-se concluir que a presença da montmorilonita cálcica melhora as propriedades térmicas dos hidrogéis, aumentando a temperatura máxima de degradação e reduzindo consideravelmente a degradação em função ao aumento de temperatura.

Os termogramas de DSC para os hidrogéis nanoestruturados sem e com hidrólise são apresentados na FIGURA 4.9. Os valores de  $T_g$  foram determinados através do ponto de inflexão (nesse ponto a descontinuidade da curva é máxima). Na TABELA 4.4 são apresentados os valores de  $T_g$  para hidrogéis sem hidrólise com diferentes teores de argila. Nota-se que o aumento do teor de argila no hidrogel contribui para o aumento da  $T_g$ . Valores de  $T_g$  mais baixos, indicam que as cadeias poliméricas são mais flexíveis e, portanto a energia necessária para que as mesmas possam ter mobilidade é menor – o que indica que a presença da MMT dificulta a movimentação (escorregamento) das cadeias, tornando a matriz polimérica menos flexível. Este comportamento foi confirmado pelos resultados de grau de intumescimento, onde foi constatada a diminuição da absorção de água pela incorporação da argila.

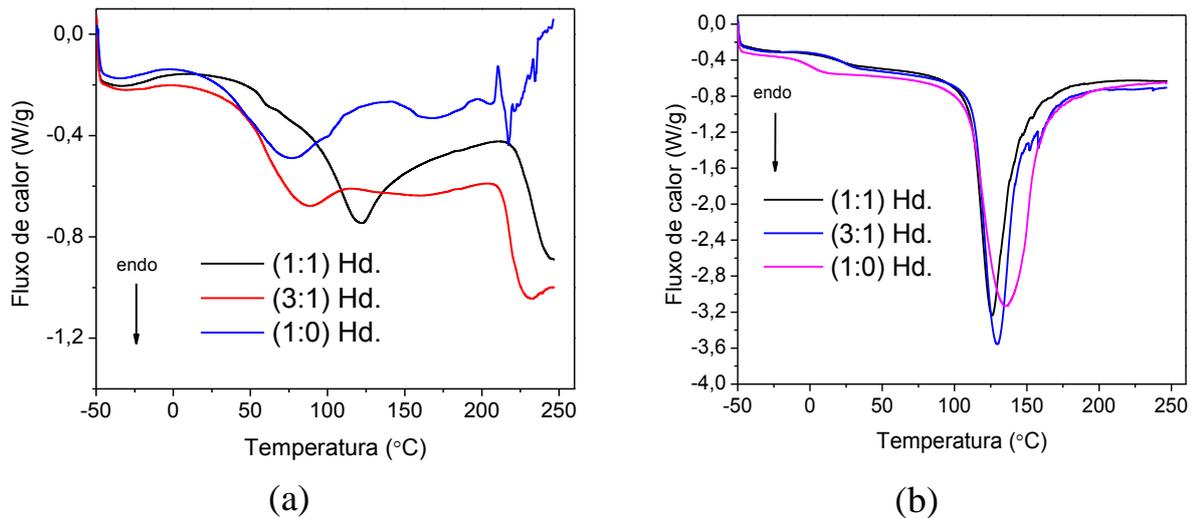


FIGURA 4.9 - Curvas de DSC apresentando o comportamento térmico dos hidrogéis preparados com diferentes teores de argila intumescidos em (a) não hidrolisados (b) hidrolisados.

TABELA 4.4 - Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para hidrogéis sem hidrólise com diferentes teores de argila.

Hidrogel	Teor de MMt no hidrogel (%)	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C) Hidrolisados
(1:1)	50,0	57,8	22,5
(2:1)	33,3	60,0	15,6
(3:1)	25,0	59,0	24,3
(4:1)	12,5	57,9	2,5
(1:0)	0,0	43,2	0,3

No entanto, para uma mesma formulação de hidrogel, o processo de hidrólise contribui para o aumento da flexibilidade das cadeias poliméricas formadoras, uma vez que foi observado um pronunciado decréscimo nos valores de  $T_g$ . Os resultados de absorção de água reportados na seção anterior corroboram com essa constatação.

A influência da adsorção de ureia na Tg para os diferentes hidrogéis também foi investigado através das curvas de DSC apenas para os materiais não hidrolisados e são apresentados na TABELA 4.5. Pode-se observar ao comparar as Tabelas 4.4 e 4.5 que a presença da ureia, com exceção do hidrogel sem argila – hidrogel (1:0), diminui os valores de Tg. O que mostra que a associação/interação da ureia com a argila torna as cadeias mais flexíveis. No entanto, informações de outras técnicas experimentais estão sendo analisadas para melhor elucidação desse efeito.

TABELA 4.5 - Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para hidrogéis sem hidrólise com ureia adsorvida com diferentes teores de argila.

Hidrogel	Teor de MMt no hidrogel (%)	Tg (°C)
(1:1)	50,0	40,2
(2:1)	33,3	43,2
(3:1)	25,0	43,2
(4:1)	12,5	40,0
(1:0)	0,0	41,9

Os parâmetros cinéticos dos materiais foram realizados apenas com os hidrogéis sem o tratamento de hidrólise. Para hidrogéis em formato cilíndrico, os valores de  $n$  entre 0,45 e 0,50 correspondem à difusão *Fickiana*, ou seja, o comportamento de difusão se dá apenas por equilíbrio da solução. 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 *não-Fickiana*), ou seja, o processo de difusão sofre interferência do processo de relaxação das cadeias do hidrogel. A TABELA 4.6 mostra os valores obtidos para as constantes cinéticas  $n$  e  $k$  dos hidrogéis estudados.

Para os hidrogéis contendo montmorilonita cálcica (1:1) e (3:1) intumescidos em água e os três tipos intumescidos em solução aquosa saturada de ureia, os valores de  $n$  se encontram entre 0,5 e 1,0, indicando 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 a difusão Fickiana.

Pelo parâmetro cinético  $k$ , nota-se que a presença de argila na matriz polimérica faz com o hidrogel absorva água mais rapidamente, cerca de 1,6 vezes mais rápido comparando-se o hidrogel (1:1) com o puro (1:0). Este aumento na velocidade de sorção é ainda mais evidente para as soluções contendo nutriente ureia, onde observa-se um aumento aproximadamente de 8,0 vezes, a velocidade com que o nanocompósito absorve água ou solução nutritiva é um fator de extrema importância para aplicação no setor agrícola, visto que, em muitas regiões ocorrem rápidas precipitações, sendo necessário que o material consiga captar maior quantidade de insumos em curtos períodos, para que em épocas com poucas chuvas ou irrigações este material possa liberar aos poucos o que foi absorvido.

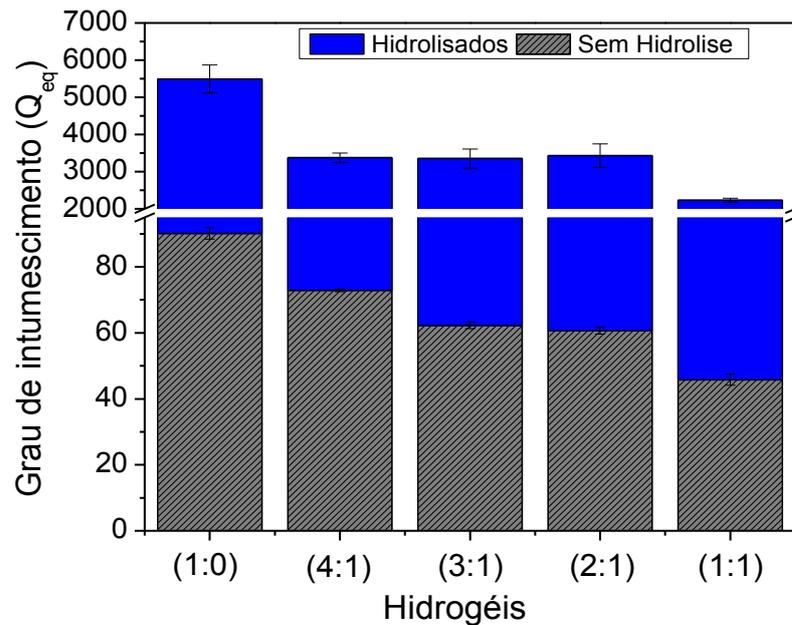
TABELA 4.6 - Valores de  $n$  e  $k$  para os hidrogéis sintetizados.

Hidrog.	Água Milli Q		Ureia	
	$k \times 10^2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$n$	$k \times 10^2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$n$
(1:1)	$27 \pm 4,2$	$0,63 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,041$	$0,66 \pm 0,09$
(3:1)	$19 \pm 1,7$	$0,64 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,035$	$0,63 \pm 0,08$
(1:0)	$17 \pm 1,3$	$0,49 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,041$	$0,62 \pm 0,05$

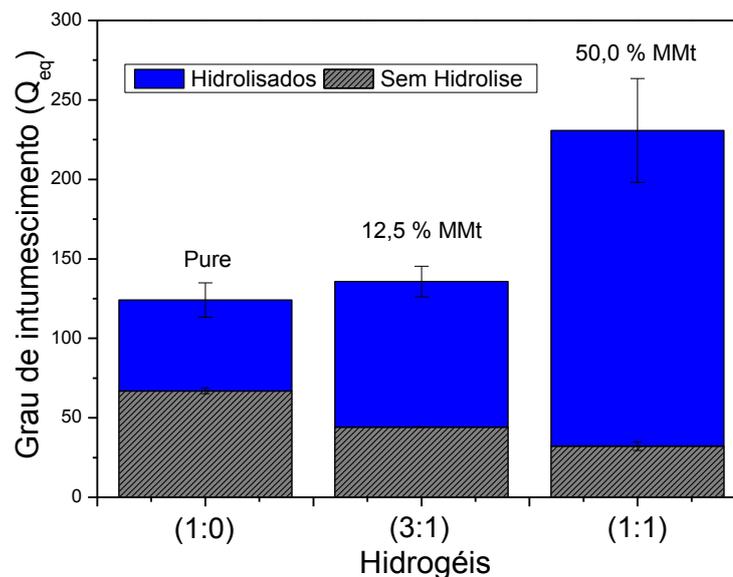
#### 4.1.2 - Intumescimento e dessorção controlada de ureia

Fator de extrema importância quando se refere a aplicação dos hidrogéis em sistemas agrícolas é o grau de intumescimento (Q). Este parâmetro diz respeito da quantidade de água ou solução nutritiva o hidrogel pode absorver. Os valores obtidos para Q, indicaram que a presença de argila na matriz polimérica do hidrogel pôde controlar sua cinética de intumescimento, visto que o hidrogel (1:1) atinge seu equilíbrio de intumescimento em aproximadamente 10 horas, enquanto que em concentrações menores, o equilíbrio de intumescimento é prolongado para 24 horas, ou seja, como já discutido nos parâmetros cinéticos, a presença de MMt faz com que a absorção de água seja acelerada. A FIGURA 4.10 mostra o grau de intumescimento no equilíbrio em função da proporção hidrogel/MMt.

Tanto para os hidrogéis hidrolisados quanto para os não hidrolisados o grau de intumescimento se mostrou totalmente dependente da concentração do argilomineral. Quando se aumenta a concentração de montmorilonita cálcica na matriz polimérica do hidrogel, o grau de intumescimento reduz consideravelmente. Para o hidrogel sem tratamento de hidrólise, o valor do grau de intumescimento no equilíbrio ( $Q_{eq}$ ) reduziu de  $90,1 \pm 1,7$  g/g no hidrogel sem argila para  $45,8 \pm 1,7$  g/g no hidrogel (1:1). Para esses mesmos hidrogéis, a redução ainda mais acentuada após o tratamento de hidrólise. Os valores de  $Q_{eq}$  reduziram de  $5403,6 \pm 378,9$  g/g para  $2188,1 \pm 53,4$  g/g para os hidrogéis hidrolisados (1:1) Hd. e (1:0) Hd., respectivamente. Isto pode estar relacionado pelo fato em que parte dos sítios ativos do polímero estão ocupados pelas lamelas de MMt. Outro fator que também pode contribuir para os valores menores de intumescimento é o aumento da resistência mecânica do hidrogel, pois com as cadeias mais rígidas, se torna mais difícil a expansão das cadeias.



(a)



(b)

FIGURA 4.10 - Grau de intumescimento no equilíbrio para os hidrogéis sintetizados com e sem o processo de hidrólise em (a) água Milli Q e (b) Solução saturada de ureia.

Esses altos valores de intumescimento obtidos para os hidrogéis nanoestruturados, são em média 5 vezes maiores aos valores de  $Q$  para hidrogéis aplicáveis em sistemas agrícolas encontrados na literatura e mesmo na condição extrema, quando o material (1:1) é hidrolisado obtém-se valores cerca de 2 vezes maiores que os valores de  $Q$  comumente encontrados para os hidrogéis,

que gira em torno de 1000. Note-se que este elevado valor de intumescimento obtido para todas as condições de amostras hidrolisadas também compromete a resistência mecânica dos mesmos, como notado anteriormente.

A TABELA 4.7 mostra o aumento do grau de intumescimento ocasionado pela hidrólise do hidrogel tanto em água quanto em solução saturada de ureia. O aumento considerável do  $Q_{eq}$  após a hidrólise se deve em sua maior parte pela conversão total ou parcial dos grupamentos amida por carboxílicos, conferindo assim, maior interação com água pelo hidrogel (ver Figura 4.) e também o grau de intumescimento no equilíbrio para os hidrogéis em solução saturada de ureia. Observa-se que o padrão de variação do grau de intumescimento segue, para os materiais hidrolisados, o mesmo padrão observado para os não hidrolisados. Porém, na condição de intumescimento na presença de ureia, observa-se uma redução de uma ordem de grandeza nos valores totais, que indica que a ureia compete pelos mesmos sítios de adsorção que a água. Ainda, o caráter bidentado da ureia pode implicar em aumento da intercalação de cadeias separadas, influenciando mais na queda de  $Q_{eq}$ . Nesta condição, a presença do argilomineral mostrou tendência inversa à observada no intumescimento em água, aumentando o valor de  $Q_{eq}$  de acordo com o aumento da massa de argila no nanocompósito. Este fator provavelmente deve-se ao efeito de separação de cadeias promovido pelo argilomineral, que interfere na adsorção da ureia evitando que a sua presença compacte a estrutura do hidrogel. No entanto, novamente os mesmos sítios ativos são utilizados.

TABELA 4.7 - Grau de intumescimento no equilíbrio antes e depois do processo de hidrólise.

Hidrogel	Qeq sem hidrólise	Qeq Hidrolisado	*Qeq sem hidrólise	*Qeq Hidrolisado
(1:1)	45,8 ± 1,7	2188,1 ± 53,4	32,1 ± 2,7	230,8 ± 32,7
(2:1)	60,7 ± 1,1	3241,4 ± 150,2	41,9 ± 0,1	**
(3:1)	62,3 ± 1,0	3382,5 ± 172,5	44,2 ± 0,2	135,7 ± 9,6
(4:1)	72,9 ± 0,5	3300,3 ± 128,0	47,1 ± 2,7	**
(1:0)	90,1 ± 1,7	5403,6 ± 378,9	66,9 ± 1,7	124,2 ± 10,8

\*Intumescimento em solução saturada de ureia

\*\* Não realizado nestas condições

Os valores de Q obtidos para o hidrogel, podem ser visualizados pela FIGURA 4.11, que mostra imagens obtidas para o hidrogel (1:1) seco, intumescido em água sem o tratamento de hidrólise e intumescido em água após o tratamento de hidrólise (1:1) Hd.. Foram utilizadas placas de petri do mesmo tamanho.



FIGURA 4.11 - Fotografia digital do hidrogel (1:1), seco, intumescido sem e com o tratamento de hidrólise.

Os nanocompósitos foram aplicados a testes de dessorção controlada de ureia em diferentes pHs (4, 7 e 9). A presença do argilomineral faz com que o hidrogel dessorva o nutriente de maneira mais lenta, porém implica em redução na quantidade total carregada de ureia no material devido a forte interação argila-ureia. Conseqüentemente, quanto maior a concentração de argila no hidrogel mais lenta se faz a dessorção. Nota-se isto em todas as faixas de pH testadas, onde o hidrogel sem o argilomineral dessorve praticamente todo o nutriente em 24-48 horas. Já para os hidrogéis nanoestruturados, esses valores passam para aproximadamente 72 horas nos diferentes pHs. As curvas de dessorção controlada de ureia em função do tempo para os diferentes tipos de hidrogéis em diferentes valores de pH, mostram que a dessorção de ureia é bastante responsiva ao pH, pois tanto nas faixas de pH 4 e 9 notou-se uma maior dessorção do nutriente e menor influência da presença do argilomineral. Isso pode estar relacionado à necessidade de contraíons ou eletrólitos para promover a troca no sistema. Portanto, soluções carregadas ionicamente poderiam favorecer a liberação pela troca iônica ou por reações com a estrutura do hidrogel, como reações de hidrólise, possíveis em pH básico. Estes fenômenos precisam ser melhor investigados no futuro.

A FIGURA 4.12 mostra a cinética de dessorção de ureia, relacionada em g de ureia liberada / g de nanocompósito seco.

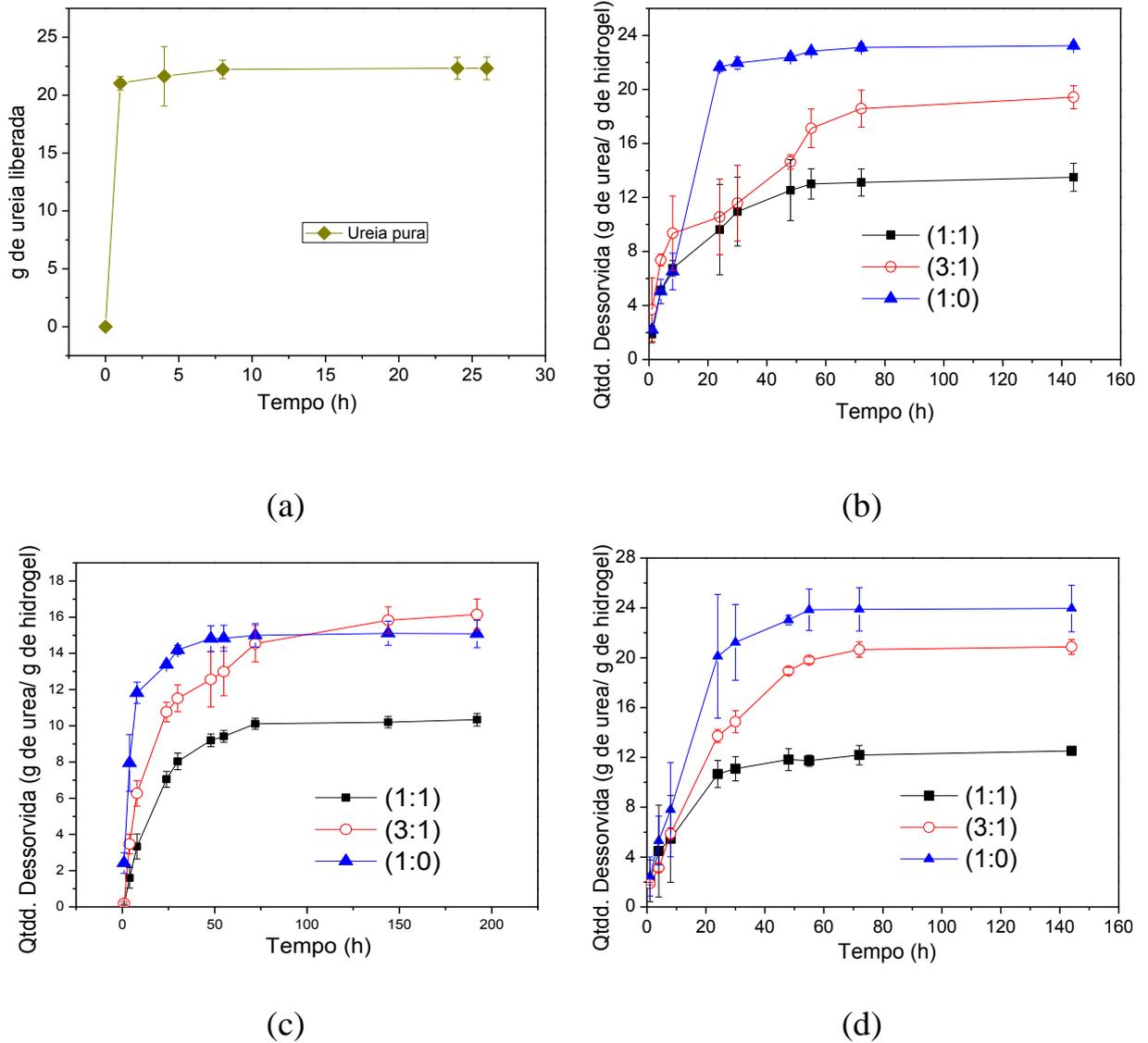


FIGURA 4.12 - Dessorção controlada de ureia em mg/g em função do tempo para (a) ureia esférica pura em pH 7 e dos hidrogéis em (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 9.

A TABELA 4.8 mostra os valores de dessorção no equilíbrio para os hidrogéis nos diferentes valores de pH. Além de aumentar a capacidade de intumescimento, melhorar a dispersão da argila no polímero, o tratamento de hidrólise interfere significativamente no processo de dessorção controlada de ureia aumentando em média 7 vezes a quantidade de nutriente desorvido para os hidrogéis com maiores teores de montmorilonita cálcica.

TABELA 4.8 - Quantidade de ureia desorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio para os diferentes tipos de hidrogéis não hidrolisados em diferentes pHs.

Hidrogel	pH 4	pH 7	pH 9
(1:1)	13,5 ± 1,0	10,2 ± 0,3	12,5 ± 0,3
(3:1)	19,4 ± 0,9	15,8 ± 0,7	20,9 ± 0,6
(1:0)	23,2 ± 0,2	15,1 ± 0,7	24,0 ± 1,9

Foi também observado que o tempo de desorção aumentou de 72 horas para valores próximos a 200 horas. A partir desse tempo a liberação entra em equilíbrio, pois há uma grande quantidade de nutrientes na solução, fazendo com que a taxa de sorção seja igual a taxa de desorção, evidenciando este equilíbrio. Visando uma aplicação agrícola, esses materiais se comportariam de maneira diferente, pois o nutriente estaria sendo consumido, fazendo com que o nutriente fosse liberado de maneira sustentada. A FIGURA 4.13 mostra as curvas de desorção controlada de ureia em função do tempo para os diferentes tipos de hidrogéis hidrolisados e diferentes valores de pH.

Seguindo a tendência dos hidrogéis sem o tratamento de hidrólise, a presença do argilomineral retardou de maneira bastante significativa a desorção do nutriente. Porém um fator importante foi que, para os hidrogéis hidrolisados, o tempo de desorção e a quantidade de nutriente desorvido aumentaram significativamente. A TABELA 4.9 mostra os valores de desorção controlada de ureia em diferentes valores de pH's para os hidrogéis hidrolisados.

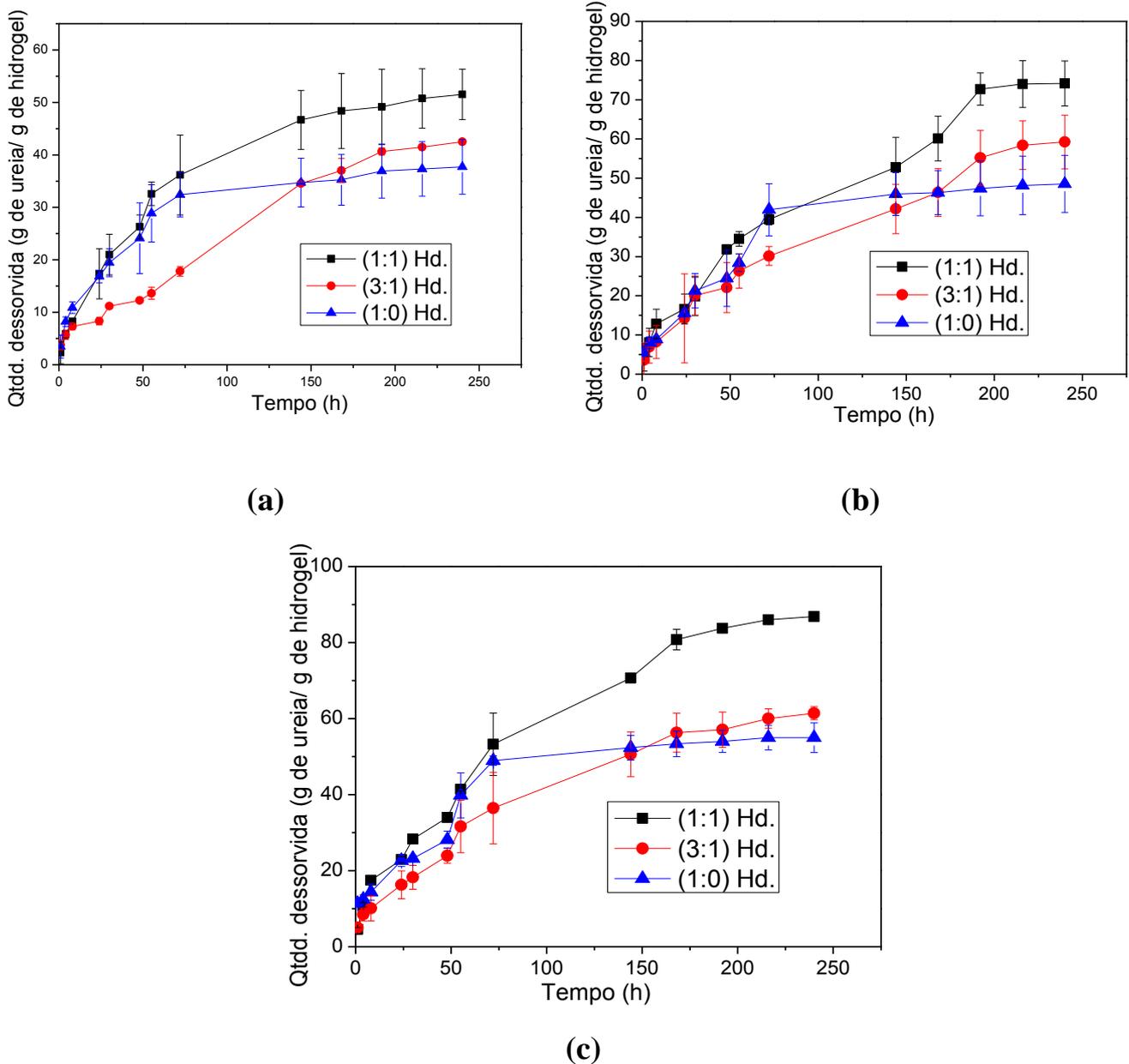


FIGURA 4.13 - Dessorção controlada de ureia em diferentes valores de pH's (a) 4; (b) 7 e (c) 9; para os hidrogéis hidrolisados.

A dessorção de ureia para os hidrogéis hidrolisados mostrou-se responsiva ao pH, pois quando se aumenta o pH de 4 para 7 e 9, as quantidades dessorvidas do nutriente aumentam expressivamente. Um fator de destaque e o mais importante, é que os hidrogéis hidrolisados mostraram uma tendência inversa da ocorrida nos hidrogéis não hidrolisados, ou seja, o hidrogel (1:1) Hd. passa a liberar mais nutriente que os hidrogéis (3:1) Hd. e (1:0) Hd. Estes resultados não estão plenamente compreendidos, porém deve-se notar que o

processo de hidrólise tornou o hidrogel melhor integrado ao argilomineral, o que provavelmente favoreceu o seu efeito de troca iônica. Como os hidrogéis hidrolisados apresentaram resultados muito superiores, tanto em intumescimento, quanto em liberação de ureia, decidiu-se prosseguir o estudo com o micronutriente utilizando-se apenas os nanocompósitos hidrolisados.

TABELA 4.9 - Quantidade de ureia desorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio para os diferentes tipos de hidrogéis hidrolisados em diferentes pHs.

Hidrogel	pH 4	pH 7	pH 9
(1:1) Hd.	51,5 ± 4,8	74,2 ± 5,6	86,9 ± 1,0
(3:1) Hd.	45,0 ± 0,6	59,2 ± 6,8	61,4 ± 1,8
(1:0) Hd.	37,7 ± 5,2	48,5 ± 7,3	55,0 ± 4,0

Relacionando a quantidade desorvida com a quantidade total de nutriente sorvida para o hidrogel obtém-se as curvas de liberação fracionada ( $F_r$ ), que é a porcentagem de nutriente liberado, em relação ao teor total de nutriente presente na amostra em função do tempo. A FIGURA 4.14 mostra os gráficos de  $F_r \times t$  para os hidrogéis hidrolisados utilizados em sistemas de liberação de ureia em diferentes valores de pH.

O aumento dos valores de pH favoreceu a liberação de ureia, visto que em pH 4,0 foi liberado em média 65,0% da ureia sorvida para o hidrogel enquanto em pH 7,0 esse valor foi de 91,0% e 97,0 % em pH 9,0. Esta variação pode ser devida a dois fatores: aumento da capacidade de intumescimento do hidrogel em pH básico e aumento da intensidade iônica do meio, favorecendo a entrada de água no hidrogel. Esta dependência mostra a importância do meio para a liberação do nutriente, agindo assim como estímulo o que demonstra que o processo de liberação é controlado pelo pH do meio.

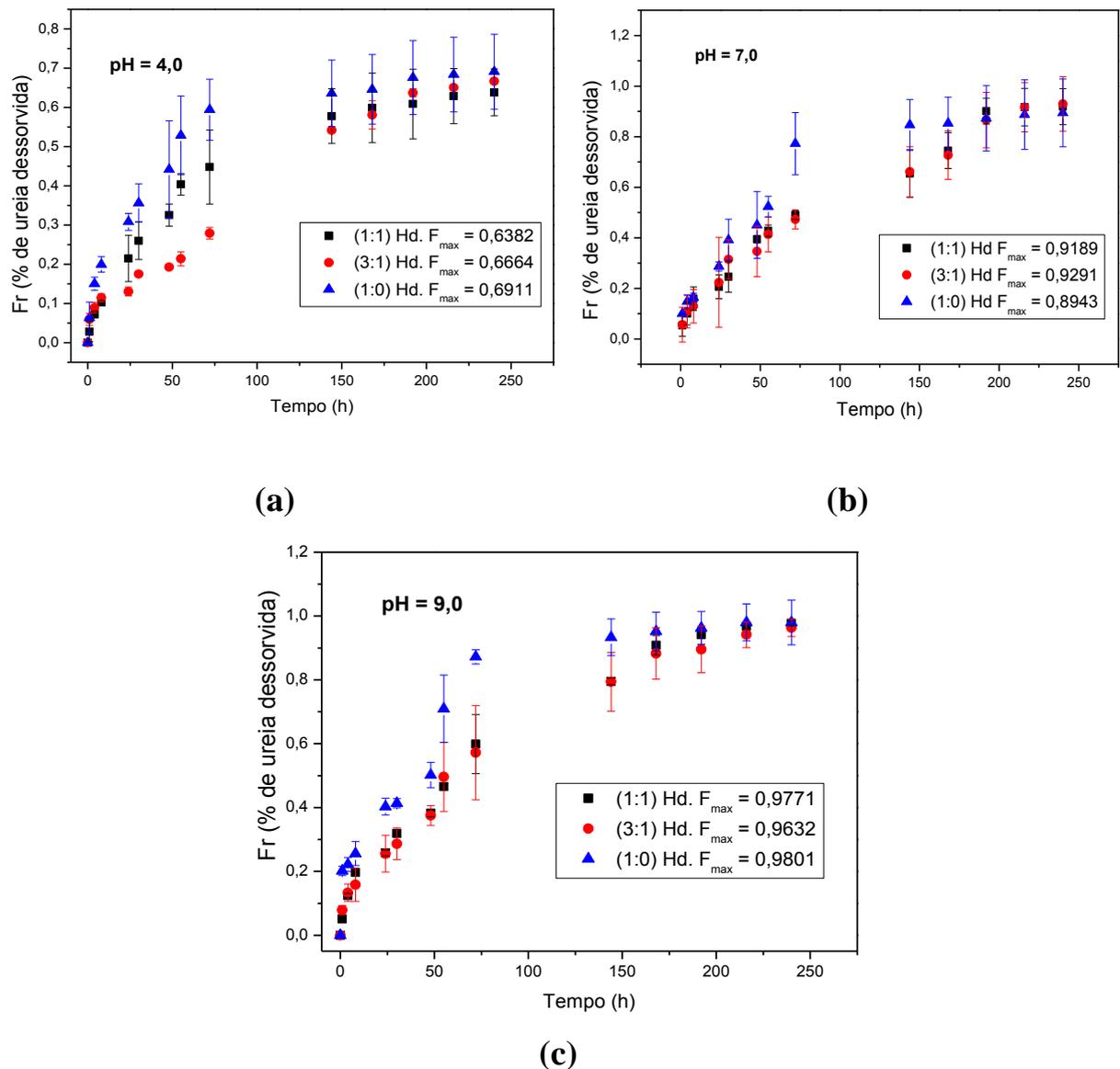


FIGURA 4.14 - Valores de  $F_r$  vs  $t$  para a liberação de ureia diferentes valores de pH's (a) 4; (b) 7 e (c) 9.

Embora os nanocompósitos tenham apresentado um controle na liberação até valores próximos a 200 horas, cabe-se ressaltar que os testes de dessorção de nutriente foram realizados em condições totalmente agressivas, onde o hidrogel é colocado diretamente em água, o que facilita a difusão do nutriente para a solução. Futuramente, é necessário avaliar a funcionalidade desse nanocompósito obtido em solo. Poucos trabalhos na literatura atentaram para a liberação de nutrientes diretamente em solo. Ni et al.<sup>81</sup>, desenvolveram

um material superabsorvente para liberação lenta/controlada de ureia que apresentou um bom comportamento de liberação: após 30 dias em solo o material liberou cerca de 70,0 % da ureia incorporada. Entretanto o autor incorpora a ureia durante a síntese do material e o valor de incorporação em proporção ureia/hidrogel (m/m) foi de 3 gramas de ureia por g de hidrogel e o valor de absorção de água (50 – 70 g / g de produto) foram relativamente baixos, e o alto custo dificultam a aplicação real do material.

Para observar os parâmetros cinéticos da liberação foram aplicados a cada curva ( $F_r$  vs  $t$ ) o modelo desenvolvido por *Reis et al.*<sup>32,82</sup>, que prevê a liberação do soluto a partir de hidrogéis. O modelo parte do princípio que o sistema de liberação de um determinado soluto a partir de hidrogéis, tanto a cinética de liberação como absorção podem ser avaliadas através de alterações da sua concentração em solução. Este modelo apresenta vantagens aos demais na literatura, pois pode ser aplicado em toda a curva de liberação. Foram aplicados os modelos de liberação de 1ª e 2ª Ordens. O modelo matemático de primeira ordem, que pressupõe que o processo de liberação seja dominado pela difusão simples do soluto tanto para a solução quanto para o hidrogel, é descrito pela equação 4.2:

$$F_R = F_{max} \left( 1 - e^{-\left(\frac{k_R}{F_{max}}\right)t} \right) \quad (4.2)$$

Onde:  $F_r$  é porcentagem de nutriente desorvido em determinado tempo;  $F_{max}$  é quantidade de nutriente máxima liberado;  $k_r$  é a constante de liberação e  $t$  é o tempo.

Já o modelo correspondente à segunda ordem cinética para a desorção, a taxa de liberação de soluto a um dado momento é diretamente proporcional à diferença entre os quadrados das concentrações de soluto liberado e adsorvido e que pressupõe que haja modificação nos caminhos de difusão em função de modificações na forma do hidrogel durante o processo.

Para isso, leva-se em conta o parâmetro  $\alpha = F_{max}/(1 - F_{max})$ , que expressa a afinidade físico-química do soluto para o hidrogel e o solvente. No modelo cinético de segunda ordem, tanto a difusão Fickiana quanto os mecanismos macromoleculares de relaxação controlada são considerados de acordo com os modelos teóricos relatados na literatura.<sup>83,84,85,86</sup> O modelo de para a liberação de segunda ordem é dado pela equação 4.3:

$$F_R = \frac{F_{max}(e^{2\left(\frac{k_R}{\alpha}\right)t} - 1)}{1 - 2F_{max} + e^{2\left(\frac{k_R}{\alpha}\right)t}} \quad (4.3)$$

Onde a constante de liberação  $k_r$  para cada nanocompósito é determinada pelo coeficiente angular do gráfico apresentados na FIGURA 4.15.

Ambos os modelos foram aplicados para verificar a liberação de ureia pelos hidrogéis hidrolisados e de acordo com os valores de  $R^2$  observou-se uma boa concordância para a liberação de soluto. Os valores de  $R^2$  calculados para o modelo de ordem 2 são ligeiramente maiores que para o de ordem 1, indicando que provavelmente há influência da dinâmica de intumescimento / liberação do hidrogel no processo difusional. Sendo assim, a constante cinética de liberação  $k_r$  para cada hidrogel foi obtida utilizando o modelo de liberação de 2ª ordem.

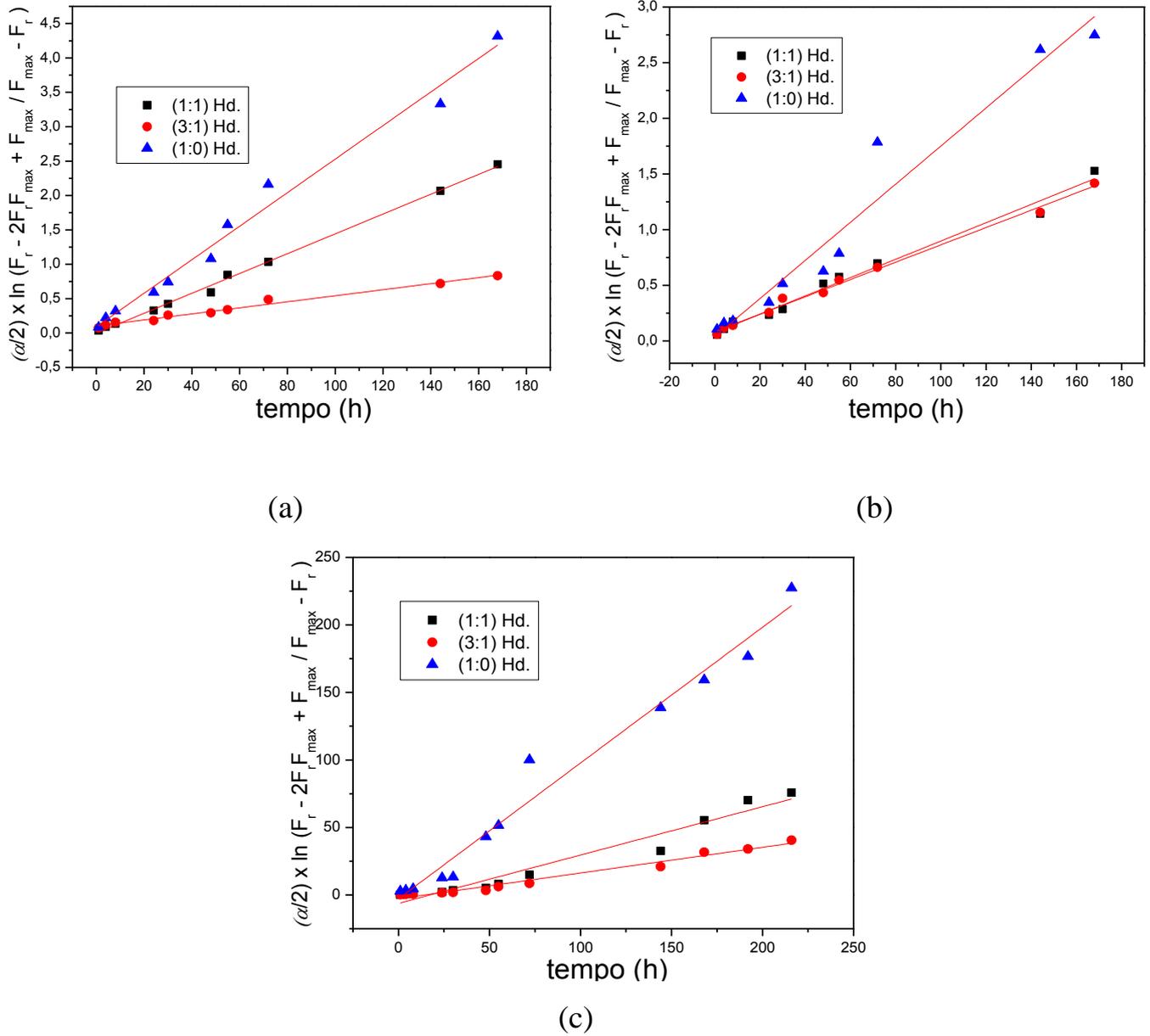


FIGURA 4.15 - Exemplos de curvas usadas para os cálculos de  $R^2$  e  $k_r$  para liberação de ureia em pH (a) 4,0; (b) 7,0 e (c) 9,0.

A TABELA 4.10 apresenta os valores de  $R^2$  obtidos para os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, os valores de  $\alpha$  e  $k_r$ .

TABELA 4.10 - Valores de  $\alpha$ ,  $R^2$  e  $k_r$  obtido para a dessorção controlada de ureia em diferentes faixas de pH.

Hidrogel	pH	$\alpha$	$R^2$ 1ª Ordem	$R^2$ 2ª Ordem	$k_r \times 10^{-2}$
(1:1) Hd.	4,0	1,7645	0,9968	0,9976	1,443
(3:1) Hd.		1,9962	0,9469	0,9503	0,504
(1:0) Hd.		2,2923	0,9581	0,9652	2,711
(1:1) Hd.	7,0	11,3304	0,9845	0,99481	1,330
(3:1) Hd.		13,1043	0,9834	0,9938	1,336
(1:0) Hd.		8,4607	0,9400	0,9521	4,486
(1:1) Hd.	9,0	42,658	0,9435	0,9494	35,79
(3:1) Hd.		26,267	0,9737	0,9737	19,03
(1:0) Hd.		98,900	0,9741	0,9741	100,52

Observa-se que os valores de  $k_r$  são dependentes da concentração de montmorilonita, porém demonstram um valor ótimo nos teores intermediários para todos os casos (composição 3:1) para o aumento do tempo de liberação. Este valor possivelmente está relacionado à máxima interação entre a MMt e a estrutura do hidrogel, fornecendo barreiras efetivas. Em maiores valores, um possível excedente de MMt implicaria num aumento da liberação, visto que a montmorilonita pura tem menor retenção que o hidrogel. Já a variação de  $\alpha$  deve ser vista com cautela, visto que é mais sensível a pequenas variações do teor máximo liberado. Porém, nota-se principalmente que a tendência de aumento da liberação com o pH confirma-se, e ainda, que a MMt oferece barreira efetiva principalmente em maiores pHs. Este fato é notável dado que nesta condição a liberação ocorre de forma muito rápida.

## 4.2 - Sorção e dessorção de boro

Perante os resultados obtidos para o macronutriente, observou que os nanocompósitos hidrolisados apresentaram resultados melhores, portanto a maioria dos resultados subsequentes são relacionados aos materiais hidrolisados. Cabe novamente ressaltar que foram escolhidas 3 fontes do micronutriente boro para serem estudadas (ácido bórico, tetraborato de sódio e octaborato de sódio comercial), devido à diferença na solubilidade em água das fontes. A TABELA 4.10 mostra algumas características químicas das fontes de boro utilizadas.

TABELA 4.11 - Algumas propriedades das fontes de boro utilizadas como fontes para a liberação de nutrientes a partir dos hidrogéis.<sup>87</sup>

Nutriente	Ácido bórico	Tetraborato de sódio (Bórax)	Octaborato de sódio
Fórmula química	$H_3BO_3$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$
Massa Molar (g/mol)	61,82	381,37	412,52
Solubilidade em água g/100ml (25° C)	5,70 (0,09 mol B)	5,8 (0,06 mol B)	22,0 (0,4 mol B)
% de boro	17,5	11,5	20,5

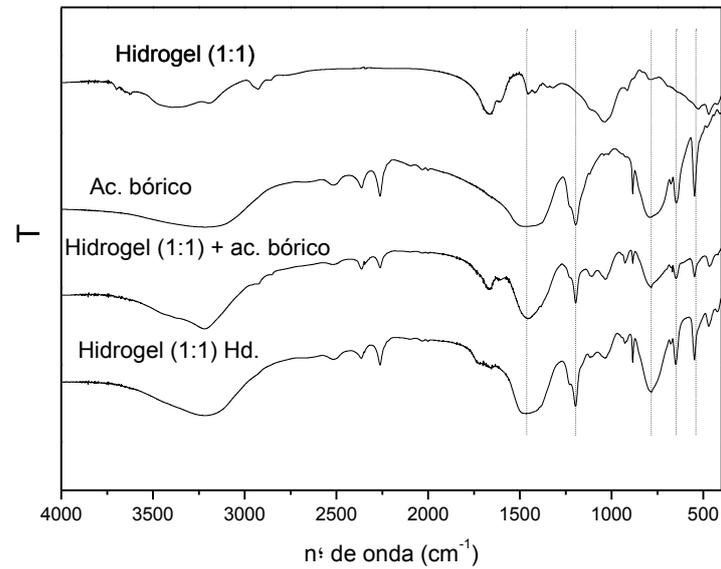
Analisando as fontes do micronutriente, pode-se observar que a quantidade de boro em solução é muito maior para o octaborato de sódio, que para 100 ml de solução saturada estão presentes 0,4 mols de B, enquanto que

para o tetraborato de sódio e ácido bórico esse valor é de 0,06 e 0,09 mols, respectivamente.

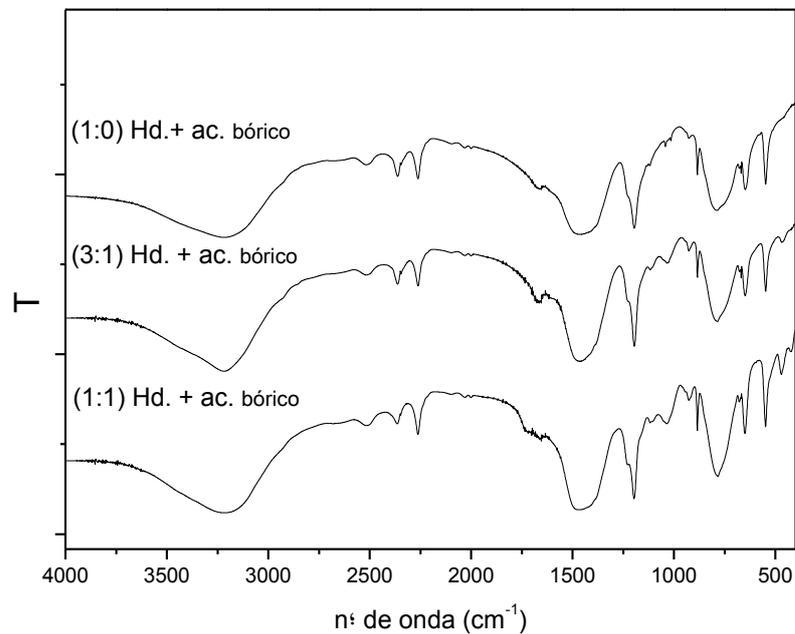
Adicionalmente, obteve-se espectros de FTIR (FIGURA 4.16) para os hidrogéis hidrolisados ou não, que foram intumescidos em solução de ácido bórico. Através dos espectros vibracionais para os hidrogéis hidrolisados ou não, após o processo de intumescimento em solução de ácido bórico, pode-se observar a incorporação de boro no material através das vibrações características de íons  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , nas regiões 630 - 690, 750 – 810 e 1250 – 1310  $\text{cm}^{-1}$  em todos os nanocompósitos, o que indica que o boro foi incorporado ao material. Entretanto, novamente, não se observou o deslocamento de picos, o que indica que a interação entre o micronutriente e o hidrogel é fraca. Este é um fator interessante, pois deste modo evita-se perdas de nutrientes por retenção irreversível na matriz do hidrogel.

A FIGURA 4.17 mostra os termogramas, com curva derivada (DTG) para os materiais intumescidos com ácido bórico. Nota-se que, neste sistema, os materiais retiveram maior quantidade de água de intercalação, vista pela perda de massa até 150°C. Houve, como anteriormente observado para o sistema intumescido com água, o deslocamento do evento principal de perda da massa do hidrogel de aproximadamente 360 para 390° C, em função das interações entre o ácido bórico e a MMT. A MMT está fazendo o papel de “grupo rígido” no material hidrolisado. Isso fica mais claro na caracterização sem a incorporação de nutriente que foram apresentados na seção 4.1. A FIGURA 4.18 mostra curvas de DSC para os hidrogéis hidrolisados intumescidos em solução de ácido bórico. Tanto no caso com o hidrogel intumescido em água quanto para o hidrogel intumescido em solução de ácido bórico notou-se o deslocamento da  $T_m$ . Porém a principal diferença se dá pelo fato da presença do ácido bórico é que nesse caso implicou no aumento da  $T_m$  para todos os hidrogéis hidrolisados. Isso pode ser devido ao fato de que, com um íon em solução, há a adsorção

específica na estrutura, modificando o arranjo polimérico do hidrogel com e sem a presença de MMT durante o intumescimento.



(a)



(b)

FIGURA 4.16 - Espectro FTIR para (a) ácido bórico puro e hidrogel (1:1) com e sem hidrólise em água e ácido bórico (b) para os 3 hidrogéis hidrolisados intumescidos em solução de ácido bórico.

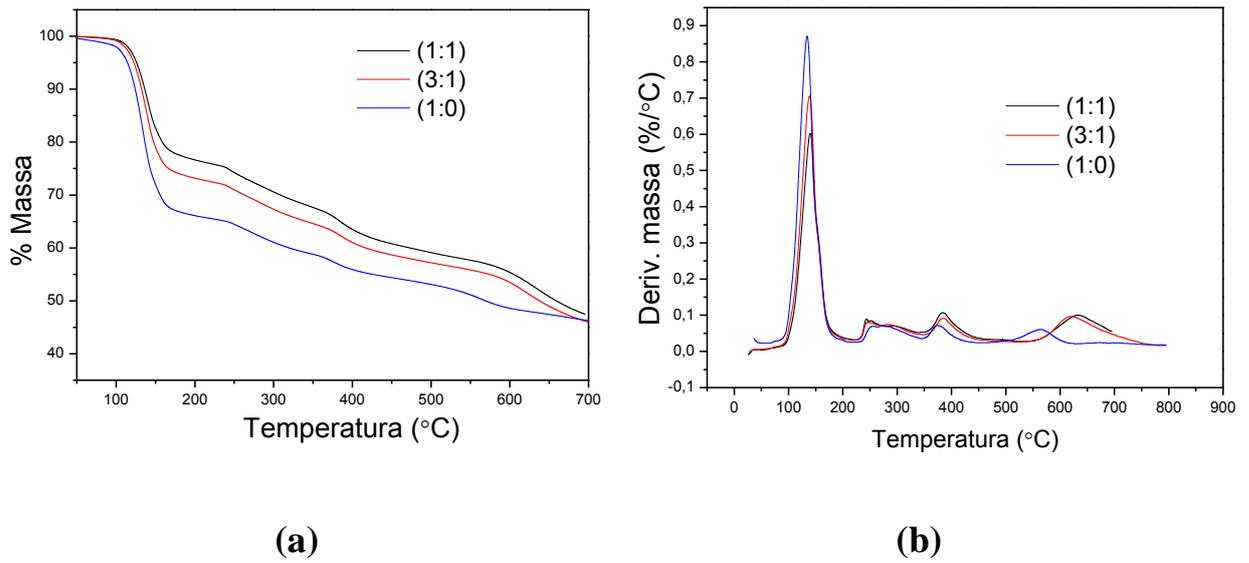


FIGURA 4.17 - Gráfico de TG para os hidrogéis hidrolisados intumescidos em solução saturada de ácido bórico.

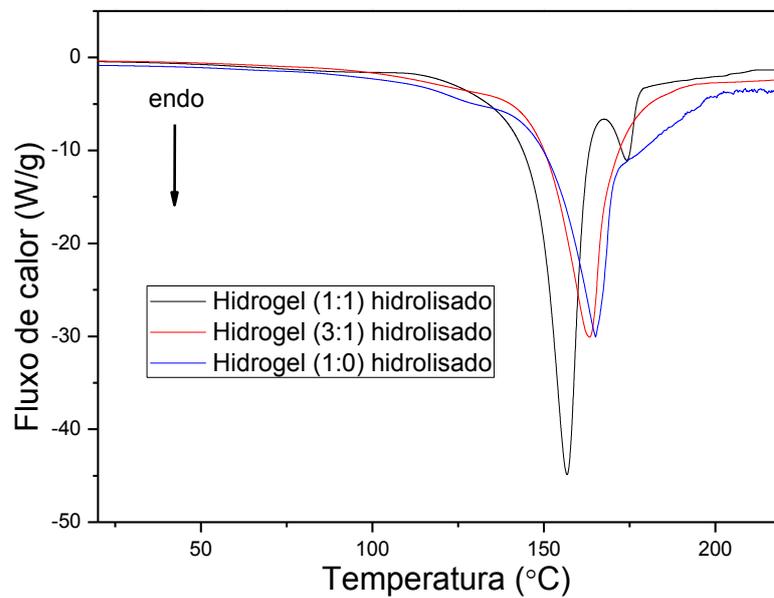


FIGURA 4.18 - Curvas de DSC apresentando o comportamento térmico dos hidrogéis após o processo de hidrólise preparados com diferentes teores de argila intumescidos em solução saturada de ácido bórico.

O teste cinético para a absorção de ácido bórico seguiu a mesma tendência apontada na seção anterior para a ureia. A TABELA 4.12 mostra os valores obtidos para os parâmetros cinéticos  $n$  e  $k$  para os hidrogéis não hidrolisados.

TABELA 4.12 - Parâmetros cinéticos de sorção de nutriente.

Hidrog.	Água Milli Q		Ácido Bórico	
	$k$ ( $h^{-1}$ ) $\times 10^1$	$n$	$k$ ( $h^{-1}$ ) $\times 10^2$	$n$
(1:1)	$2,7 \pm 0,42$	$0,63 \pm 0,03$	$2,30 \pm 0,510$	$0,43 \pm 0,030$
(3:1)	$1,9 \pm 0,11$	$0,64 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,026$	$0,47 \pm 0,010$
(1:0)	$1,7 \pm 0,09$	$0,49 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,046$	$0,47 \pm 0,010$

Tanto em ureia quanto em ácido bórico, a constante  $k$  apresentou menores valores se comparado a água, porém a redução na presença da solução iônica foi maior. Também, os valores finais de intumescimento no equilíbrio mostram diferenças significativas quando se tem uma solução iônica e uma fonte não iônica, indicando que o íon passa a adsorver fortemente na estrutura dos materiais, bloqueando o acesso à água. Os valores de  $Q_{eq}$  são apresentados na TABELA 4.13.

Os menores valores de  $Q_{eq}$  para os hidrogéis intumescidos nas fontes de boro se devem-se ao fato de todos as fontes apresentarem íons em solução, o que gera maior competição pelos sítios do hidrogel e resulta em menor grau de intumescimento. Pode-se observar também, que os hidrogéis hidrolisados intumescidos em soluções nutritivas apresentam tendências inversas nas grandezas de intumescimento, ou seja, para a água o hidrogel (1:0) Hd. intumesce cerca de 2,5 vezes mais que o (1:1) Hd. Já para as soluções iônicas o hidrogel (1:1) Hd. apresentou valores de  $Q_{eq}$  ligeiramente maiores que o (1:0) Hd.

TABELA 4.13 - Valores de  $Q_{eq}$  para os hidrogéis hidrolisados intumescidos em diferentes soluções saturadas de cada nutriente.

Hd	* $Q_{eq}$ (água)	* $Q_{eq}$ (uréia)	* $Q_{eq}$ (ácido bórico)	** $Q_{eq}$ (Bórax)	** $Q_{eq}$ (octaborato de sódio)
(1:1)	2188,1 ± 53,4	230,8 ± 32,7	41,4 ± 1,6	38,7 ± 0,9	54,1 ± 2,7
(3:1)	3382,5 ± 172,5	135,7 ± 9,6	35,8 ± 2,3	31,8 ± 1,2	46,9 ± 4,2
(1:0)	5403,6 ± 378,9	124,2 ± 10,8	42,7 ± 1,9	32,5 ± 1,1	49,7 ± 1,3

Os testes de dessorção do micronutriente boro foram realizados da mesma maneira que para o macronutriente, porém neste caso, quantificou-se apenas a quantidade do elemento boro liberada. Inicialmente, testou-se todas as fontes de boro liberando em água sem a presença do hidrogel. Para isso as amostras foram preparadas prensando 1,0 g de cada fonte do micronutriente, de modo com que fosse obtido uma pastilha, a qual foi colocada no mesmo sistema de liberação utilizado para a ureia. Os resultados de liberação em água para as fontes de boro puras são apresentados na FIGURA 4.19.

Para as diferentes fontes de boro, mesmo estando em formato de pastilhas, o que dificulta a dispersão em água, notou-se que praticamente todas as amostras foram completamente difundidas no meio em apenas 3 horas em solução. A FIGURA 4.19 mostra a aplicação das mesmas fontes de boro intercaladas com os nanocompósitos em um mesmo sistema de liberação. Evidentemente, a presença de MMt retardou a dessorção do boro, justamente devido a interações de sítios ativos da MMt presentes no hidrogel com os íons resultantes da dissociação dos fertilizantes de boro.

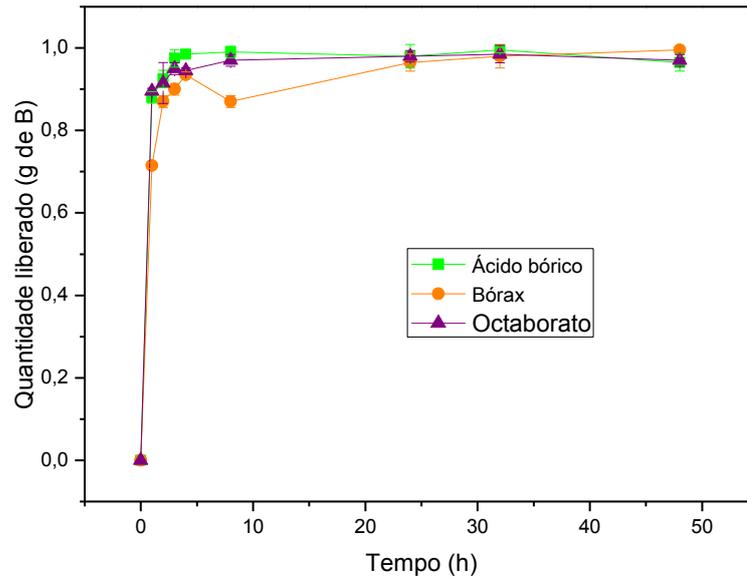


FIGURA 4.19 - Liberação de 1,0 g de amostra de cada fonte de micronutriente utilizada.

A FIGURA 4.20 apresenta os resultados de  $F_r$  vs  $t$  para a dessorção do micronutriente a partir dos nanocompósitos. Diferentemente da ureia, o boro é dessorvido em uma porcentagem muito menor, e observa-se nas FIGURA 4.20 e 4.21 que comparando-se uma mesma fonte do micronutriente o teor de MMt faz com que o hidrogel retenha e libere uma quantidade maior do micronutriente. Porém a proporção do nutriente liberado é menor conforme se aumenta a quantidade de MMt. Isto se deve ao fato que a MMt interage com grupamentos iônicos das fontes de boro dificultando a sua liberação. Este efeito não foi observado na ureia (FIGURA 4.21 (a)), onde praticamente todos os hidrogéis dessorveram a mesma proporção de nutrientes, que são indicados pelos valores de  $F_{max}$ .

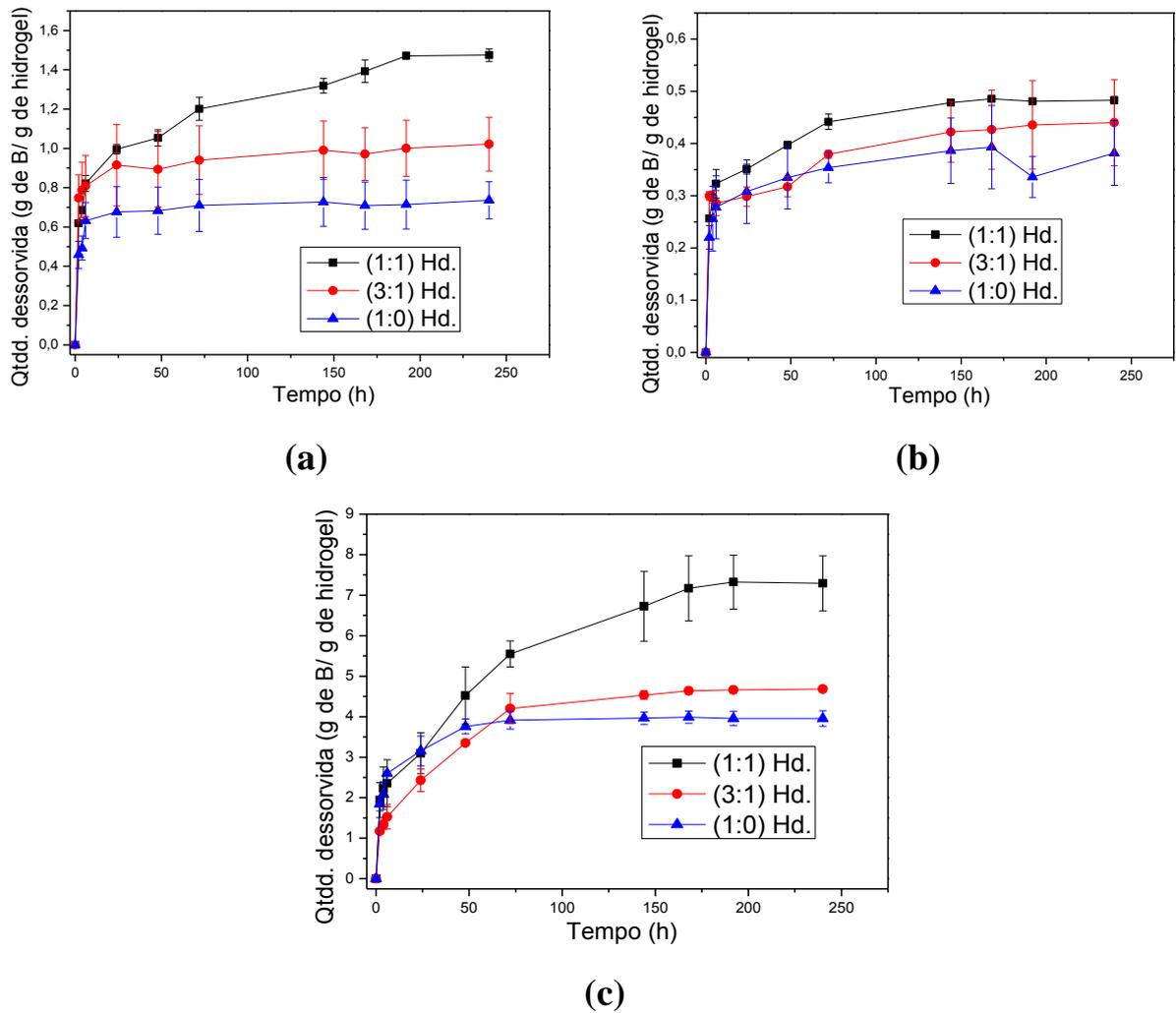


FIGURA 4.20 - Dessorção controlada de boro para hidrogéis intumescidos em (a) ácido bórico; (b) Bórax; (c) Octaborato de sódio.

TABELA 4.14 - Quantidade total de Boro liberado no equilíbrio para os hidrogéis hidrolisados intumescidos em diferentes fontes do micronutriente.

Hidrogel	Ácido bórico $\text{H}_3\text{BO}_3$ (g/g)	Bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (g/g)	Octaborato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g/g)
(1:1) Hd.	$1,48 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,06$	$7,29 \pm 0,68$
(3:1) Hd.	$1,02 \pm 0,14$	$0,44 \pm 0,08$	$4,68 \pm 0,07$
(1:0) Hd.	$0,74 \pm 0,10$	$0,38 \pm 0,06$	$3,96 \pm 0,19$

Quando se compara a dessorção do micronutriente relacionado a fonte de boro utilizada, observa-se que o octaborato foi a fonte de micronutriente que dessorveu maior quantidade de boro. A principal razão para isso se dá pela quantidade total de B capaz de ser veiculada em solução durante o intumescimento – ou seja, na solução de octaborato existe uma maior quantidade de boro em solução, portanto a solução ocluída dentro dos poros dos hidrogéis ao final do processo de intumescimento apresenta um teor efetivo maior de B.

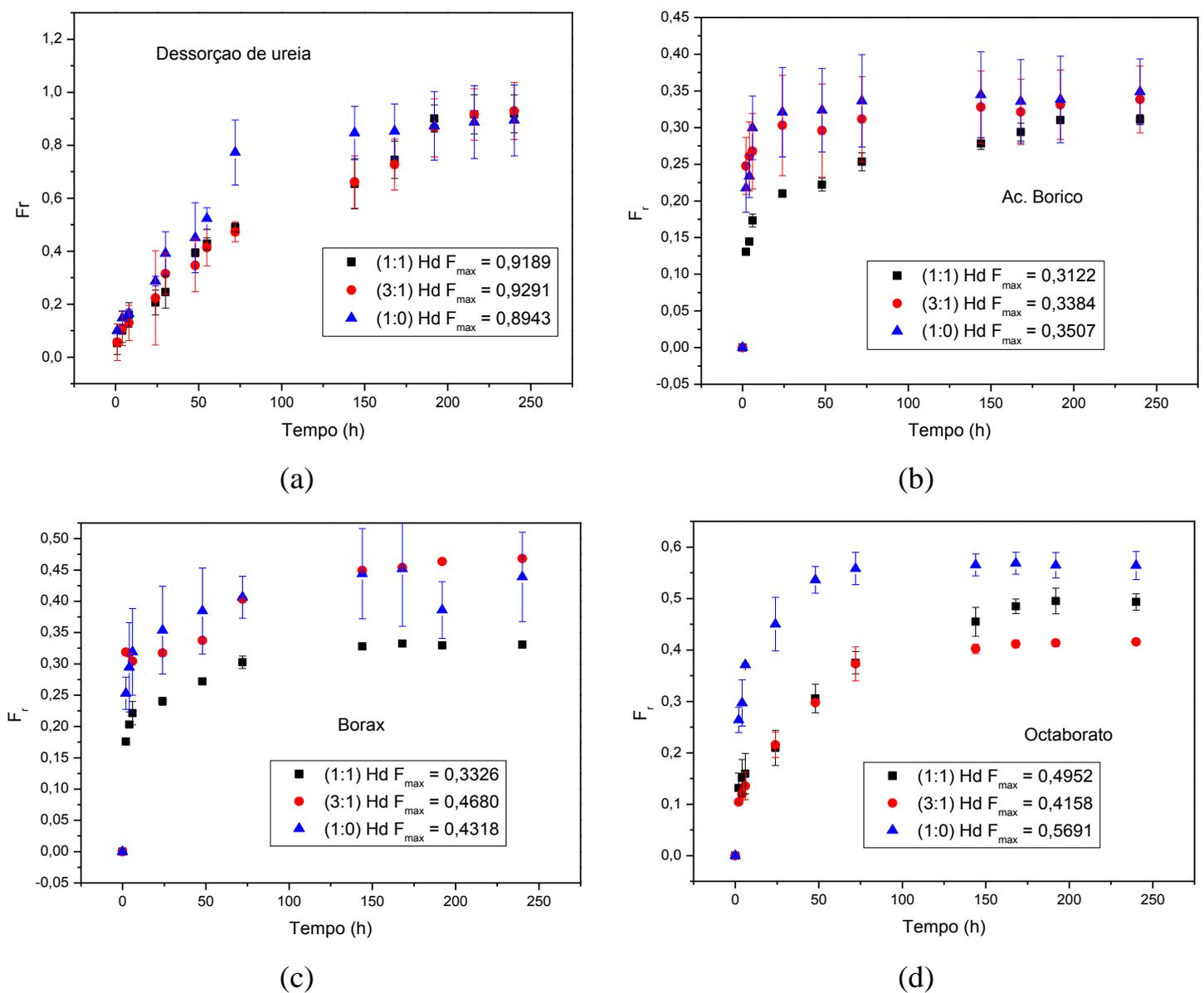


FIGURA 4.21 - Porcentagem de nutriente liberado  $F_r \times t$  para os hidrogéis hidrolisados.

A TABELA 4.15 apresenta os valores de  $R^2$  para os modelos de liberação de primeira e segunda ordem que foram discutidos na seção anterior.

TABELA 4.15 - Valores de  $\alpha$ ,  $R^2$  para 1ª e 2ª ordem cinética e constante de liberação  $k_r$  para os hidrogéis para as diferentes fontes de nutrientes estudadas.

Hidrogel	Nutriente	$\alpha$	$R^2$ 1ª Ordem	$R^2$ 2ª Ordem	$k_r \times 10^{-2}$
(1:1)	Ureia (pH = 7,0)	11,3304	0,9844	0,9857	1,586
	Ácido Bórico	0,4539	0,9758	0,9763	0,297
	Bórax	0,4984	0,9732	0,9736	0,491
	Octborato	0,7065	0,9812	0,9877	0,954
(3:1)	Ureia (pH = 7,0)	13,1043	0,9875	0,9958	1,494
	Ácido Bórico	0,5115	0,9526	0,9528	0,298
	Bórax	0,8801	0,9793	0,9815	0,745
	Octborato	0,7156	0,9845	0,9845	0,888
(1:0)	Ureia (pH = 7,0)	8,4607	0,9501	0,9698	4,552
	Ácido Bórico	0,5401	0,9653	0,9665	0,552
	Bórax	0,5808	0,9842	0,9846	0,882
	Octborato	1,3201	0,9910	0,9915	2,394

Quando  $F_{\max}$  tende ao valor de 0,50 os valores de  $\alpha$  tendem a 1,0. Próximo a esses valores o modelo cinético de segunda ordem de liberação torna-se equivalente ao modelo de primeira ordem. Isto se deve ao fato que em baixas taxas de liberação não se observa o efeito de mobilidade das cadeias do material e explica o porquê dos valores de  $R^2$  obtidos para os dois modelos cinéticos serem próximos. Quando se aumenta o teor de MMt na matriz polimérica dos hidrogéis os valores de  $k_r$  diminuem, indicando que o argilomineral está retardando a liberação do micronutriente. Neste caso, observou-se valores de  $k_r$

muito próximos para os nanocompósitos (1:1) Hd. e (3:1) Hd., os quais apresentaram valores de  $k_r$  para a dessorção do ácido bórico e de octaborato. Já para o bórax, o hidrogel (1:1) Hd. apresentou a constante de liberação cerca de 2,5 vezes menor que para o hidrogel (3:1) Hd. e cerca de 3,0 vezes menor que para o (1:0) Hd.

### **4.3 - Investigação da liberação simultânea de macro e micronutrientes**

Para avaliar a aplicação do nanocompósitos frente a liberação simultânea e verificar a competição de ambos pelos sítios ativos do hidrogel, foram preparadas 3 soluções combinando-se as concentrações de octaborato de sódio e ureia: A solução A foi preparada misturando-se 50,0 ml de solução saturada de octaborato e 50,0 ml de solução 50,0 % saturada de ureia. A solução B misturando-se 50,0 ml de solução de saturada de ureia e 50,0 ml de solução 50 % saturada de octaborato e a solução C utilizou-se 50,0 ml de cada solução ambas 50,0% saturada.

A FIGURA 4.22 mostram as curvas de dessorção controlada simultâneas de ureia e boro obtidas para os nanocompósitos hidrolisados (1:1) Hd. em diferentes soluções combinadas dos nutrientes (solução A, B e C). Os resultados de dessorção no equilíbrio (após 240 h de liberação) são apresentados na TABELA 4.16.

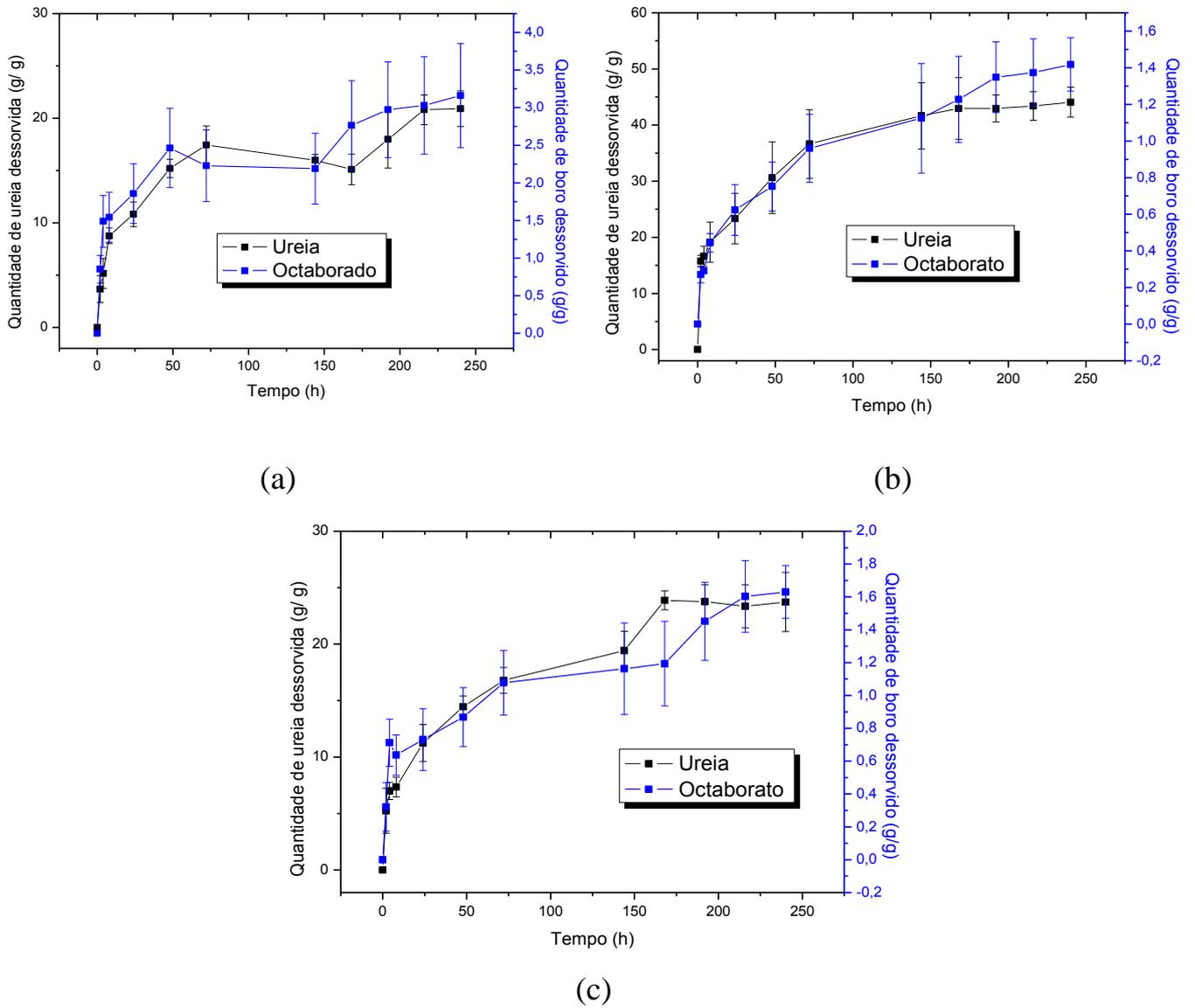


FIGURA 4.22 - Dessorção simultânea de macro e micronutrientes a partir do hidrogel (1:1) Hd. intumescido em (a) solução A; (b) solução B e (c) solução C.

TABELA 4.16 - Comparação entre os valores de absorção simultânea para os hidrogéis intumescidos em diferentes soluções combinadas do macro e micronutriente e para o macro e micronutriente separadamente.

Solução de sorção	Ureia (g/g)	Octaborato de sódio (g/g)	Ureia 90% saturada (g/g)	Octaborato 90% saturada (g/g)
A	20,9 ± 1,7	3,2 ± 0,7	74,2 ± 5,6	7,29 ± 0,68
B	44,1 ± 2,7	1,4 ± 0,1		
C	23,7 ± 2,6	1,6 ± 0,2		

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.22 e na Tabela 4.16, verifica-se que há está ocorrendo a competição entre o macro e micronutriente pelos sítios ativos do hidrogel, pois ambos os valores de carregamento de nutrientes diminuíram significativamente.

Partindo-se para uma aplicação agrícola, onde diferentes cultivos necessitem de variadas quantidades de macro e micronutriente, pode-se de certa forma controlar a capacidade de carregamento e liberação basicamente modificando as quantidades de macros e micronutrientes na solução de intumescimento. A alta carga de MMt na matriz polimérica dos hidrogéis nanocompósitos garante que este material apresente alta capacidade de troca iônica, permitindo o carregamento e liberação de altas quantidades de nutrientes, o que não é encontrado em hidrogéis comerciais.

## 5 - Conclusões

Considerando-se os resultados apresentados e baseando-se nos objetivos propostos, pode-se concluir que:

- Os nanocompósitos sintetizados apresentaram excelentes propriedades de carregamento e liberação de macro e micronutriente, o que mostra grandes possibilidades em aplica-los em sistemas agrícolas como carreadores de nutrientes.
- O tratamento de hidrólise do material melhorou as propriedades de intumescimento devido a conversão de grupamentos amida a carboxílicos na estrutura do hidrogel e além disso esfoliou de maneira mais efetiva o argilomineral na matriz do hidrogel.
- A presença de MMT associada a hidrólise do material, aumenta significativamente a capacidade de carregamento das soluções nutritivas pelos hidrogéis, além disso, o argilomineral atua como barreira efetiva para o controle de liberação, que retarda consideravelmente o processo de dessorção dos nutrientes para o meio e além disso contribui com a redução do custo final do produto.
- A dessorção de nutriente se mostrou responsiva ao pH, onde em valores baixos  $\text{pH} = 4,0$  o nutriente ureia foi liberado em uma menor taxa comparando-se com o  $\text{pH} 7,0$  e  $9,0$ .
- A intensidade iônica e solubilidade do meio interfere no processo de carregamento e liberação de nutrientes a partir dos hidrogéis, visto que grupos solúveis não iônicos foram carregados em maior quantidade. Os grupos iônicos apresentaram uma menor taxa de liberação, isso se deve a maior interação com os sítios ativos do hidrogel.

- As fontes de macro e micronutriente (não iônica e iônica) competem pelos mesmos sítios de adsorção. Isso foi evidenciado pela redução na quantidade final de cada nutriente liberado.

## **6 - Sugestões para futuros trabalhos**

Os resultados, discussões e conclusão apresentados neste trabalho sugerem algumas ideias para trabalhos futuros:

- Verificar a aplicação desses nanocompósitos obtidos frente a sistemas reais (solo + hidrogel) e investigar as propriedades de liberação controlada de nutrientes, controle da umidade do solo, redução de perdas de nutrientes por lixiviação e volatilização, dentre outros.
- Estudar a interação de outros polímeros com características de hidrogel (por exemplo, carboximetilcelulose, colágeno, etc) como nanocompósitos para liberação controlada de nutrientes, observando-se as especificidades da cadeia polimérica neste processo;
- Incorporar outros materiais durante a síntese do hidrogel, a fim de que se possa controlar ainda mais suas propriedades, por exemplo, a adição de nanopartículas magnéticas, com o objetivo de obter materiais responsivos a campos elétricos, onde a aplicação de determinada carga possa fazer com que o material inicie ou cesse o processo de liberação.

## Referências Bibliográficas

1. WU, L. & LIU, M. “Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention”. *Carbohydr. Polym.*, **72**: 240, 2008.
2. DE VRIES, J. W.; GROENESTEINA, C. M. & DE BOER, I.J.M. “Environmental consequences of processing manure to produce mineral fertilizer and bio-energy” *J. ENVIRON. MANAGE.*, **102** : 173, 2012.
3. PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W. & ICHIKAWA, H. “Hydrogels in pharmaceutical formulations”. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **50** : 27, 2000.
4. CAMPESE, G. M.; TAMBOURGI, E. B.; GUILHERME, M. R.; MOURA, M. R. DE; MUNIZ, E. C. & YOUSSEF, E. Y. “Resistência mecânica de hidrogéis termo-sensíveis constituídos de Alginato-Ca<sup>+2</sup>/PNIPAAm, tipo semi-IPN”. *Quim. Nova.*, **1649** : 30, 2007.
5. SINGH, A.; SHARMA, P. K.; GARG, V. K. & GARG, G. “Hydrogels: a review”. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, **4** : 97, 2010.
6. LEONE, G.; DELFINI, M.; DI COCCO, M. R.; BORIONI, A. & BARBUCCI, R. “The applicability of an amidated polysaccharide hydrogel as a cartilage substitute: structural and rheological characterization”. *Carbohydr. Res.*, **343** : 317, 2008.
7. SORBARA, L.; JONES, L. & WILLIAMS-LYN, D. “Induced papillary conjunctivitis with silicone hydrogel lenses”. *Cont. Lens. Anterior. Eye.*, **32** : 93, 2009.
8. ZHANG, L.; RAKOTONDRADANY, F.; MYLES, A. J.; FENNIRI, H. & WEBSTER, T. J. “Enhanced osteoblast adhesion on self-assembled nanostructured hydrogel scaffolds”. *Biomaterials.* **30** : 1309, 2009.
9. HAMIDI, M.; AZADI, A. & RAFIEI, P. “Hydrogel nanoparticles in drug delivery”. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **60** (15): 1638, 2009.
10. KASHYAP, N.; KUMAR, N. & KUMAR, M. “Hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications”. *Crit. Rev. Ther. Drug. Carr. Syst.*, **22** : 107, 2005.
11. KAIHARA, S.; MATSUMURA, S. & FISHER, J. “Synthesis and characterization of cyclic acetal based degradable hydrogels”. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **68** (1): 67, 2008.
12. STAMATIALLIS, D. F.; PAPPENBURG, B. J.; GIRONE'S, M.; SAIFUL, S.; BETTAHALLI, N.M.; SCHMITMEIER, S. & WESSLING, M. “Medical applications of membranes: drug delivery, artificial organs and tissue engineering”. *J. Membr. Sci.*, **308** (1): 1, 2008.
13. ZHANG, L.; LI, K.; XIAO, W.; ZHENG, L.; XIAO, Y. & FAN, H. “Preparation of collagen–chondroitin sulfate hyaluronic acid hybrid hydrogel scaffolds and cell compatibility in vitro”. *Carbohydr. Polym.*, **84** (1): 118, 2011.

- 
14. SAUL, J. M. & WILLIAMS, D. F. "CHAPTER 35 - Hydrogels in regenerative medicine" *Princ. Regen. Med.*, **2** : 637, 2011.
  15. SIKAREEPAISAN, P.; RUKTANONCHAI, U. & SUPAPHOL, P. "Preparation and characterization of asiaticoside-loaded alginate films and their potential for use as effectual wound dressings". *Carbohydr. Polym.*, **83** (4): 1457, 2011.
  16. ROY, D.; CAMBRE, J. N. & BRENT, S. "Sumerlin future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials". *Prog. Polym. Sci.*, **35** (12): 278, 2010.
  17. KRSKO, P.; MCCANN, T. E.; THACH, T.; LAABS, T. L.; GELLER, H. M. & LIBERA, M. R. "Length-scale mediated adhesion and directed growth of neural cells by surface-patterned poly(ethylene glycol) hydrogels". *Biomaterials.*, **30** (5): 721, 2009.
  18. ENAS, M. A. "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications". *J. Adv Res. In Press*, 2013.
  19. TAKASHI, L.; HATSUMI, T.; MAKOTO, M.; TAKASHI, I.; TAKEHIKO, G.; SHUJI, S. "Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology". *J. Appl. Polym. Sci.*, **104** (2): 842, 2007.
  20. YANG, L.; CHU, J.S. & FIX, J.A. "Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation". *Int. J. Pharm.*, **235** : 1, 2002.
  21. YOSHUNARI, E.; FURUKAWA, H. & HORIE, K. "Fluorescence study on the mechanism of rapid shrinking of grafted poly(N-isopropylacrylamide) gels and semi-IPN gels". *Polymer.*, **46** : 7741, 2005.
  22. MA, J.; XU, Y.; FAN, B.; & LIANG, B. "Preparation and characterization of sodium carboxymethylcellulose /poly(N-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogels". *Eur. Polym. J.*, **43** : 2221, 2007.
  23. WILLINGHAM, J. & COFFEY, D. L. "Influence of hydrophilic amended soil on growth of tomato transplants". *Hort. Sci.*, **16** (3): 289, 1981.
  24. WALLACE, A. "Anionic polyacrylamide treatment of soil improves seedling emergence and growth". *Hort. Sci.*, **22** : 951, 1987.
  25. SAYED, H.; KIRKWOOD, R. C. & GRAHAM, N. B. "The effects of a hydrogel polymer on the growth of certain horticultural crops under saline conditions". *J. Exp. Botany.*, **42** (240): 891, 1991.
  26. HENDERSON, J. C. & HENSLEY, D. L. "Efficacy of a hydrophilic gel as a transplant aid". *Horticulture. Sci.*, **21** (4) : 991, 1986.
  27. LAMONT, G. P. & O'CONNELL, M. A. "Shelf-life of bedding plants as influenced by potting media and hydrogels". *Sci. Hort.*, **31** : 141, 1987.
  28. NISSEN, J. "Uso de hidrogeles en la produccion de frambuesas (*Rubus idaeus*) del sur de Chile". *Agro. Sur.*, **22** (2): 160, 1994.
  29. GUO, M.; LIU, M.; ZHAN, F. & WU, L. "Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** : 4206, 2005.

- 
30. MIKKELSEN, R. L.; BEHEL, A. D. & WILLIAMS, H. M. "Addition of gel-forming hydrophilic polymers to nitrogen fertilizer solutions". *Fertil. Res.*, **36** : 55, 1993.
31. ALEMZADEH, I. & VOSSOUGH, M. "Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel". *Chem. Eng. Process.*, **41** : 707, 2002.
32. BAJPAI, A. K. & GIRI, A. "Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical". *Carbohydr. Polym.*, **271** : 53, 2003.
33. POURJAVADI, A.; BARZEGAR, SH. & ZEIDABADI, F. "Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of  $\kappa$ -carrageenan grafted acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems". *React. Funct. Polym.*, **67** : 644, 2007.
34. ZHAO, L.; XU, L.; MITOMO, H. & YOSHII, F. "Synthesis of pH-sensitive PVP/CM-chitosan hydrogels with improved surface property by irradiation". *Carbohydr. Polym.*, **64** : 473, 2006.
35. OTT, E. "High polymers – cellulose and cellulose derivatives". Interscience Publishers Inc: New York, 1943.
36. HERMANS, P. H. & WEIDINGER, A. "Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers: A background analysis". *J. Appl. Phys.*, **19**: 491, 1948.
37. PENG, L.; SIDDARAMAIAH, N. H. K.; SEOK, B. H. & Lee, J. H. "Novel PAAm/Laponite clay nanocomposite hydrogels with improved cationic dye adsorption behavior". *Compos. Part-B. Eng.*, **39** : 756, 2008.
38. YUMEI, Y.; XIANG S. & PIXIN. W. "Fabrication and characterization of microstructured and pH sensitive interpenetrating networks hydrogel films and application in drug delivery field". *Eur. Pol. J.*, **45** : 2, 2009.
39. MITCHELL, B. S. "An Introduction to Materials Engineering and Science". New Jersey: Wiley- Interscience., **1** : 984, 2004.
40. LAN, T. & PINNAVAIA, T. J. "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites". *Chem. Mater.*, **6** : 2216, 1994.
41. WU, J.; LIN, J.; ZHOU, M. & WEI, C. "Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite". *Macromol. Rapid Comm.*, **21** : 1032, 2000.
42. LIU, Y.; ZHU, M.; LIU, X.; ZHANG, W.; SUN, B. & CHEN, Y. "High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics". *Polymer.*, **47** : 15, 2006.
43. ZHANG, L.; ZHOU, Y. & WANG, Y. "Novel hydrogel composite for the removal of water-soluble cationic dye". *J. Chem. Technol. Biot.*, **81** : 799, 2006.
44. KASGOZ, H. & DURMUS, A. "Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties". *Polym. Advan. Techol.*, **19** : 838, 2008.

- 
45. YI, J. Z. & ZHANG, L. M. "Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide /clay hybrid Hydrogels". *Bioresource Technol.*, **99** : 2182, 2008.
46. LI, J.; LU, J. & LI, Y. "Carboxymethylcellulose/bentonite composite gels: Water sorption behavior and controlled release of herbicide". *J. Appl. Polym. Sci.*, **112** : 261, 2009.
47. BRANNON-PEPPAS, L. "Polymers in Controlled Drug Delivery", 1997. Disponível em <<http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html>>, acessado em 20/01/2014.
48. LIA, J.; ZHUANG, X.; FONTB, O.; MORENOB, N.; VALLEJOC, V. R.; QUEROLB, X. & TOBIAS, A. "Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer" *J. Hazard. Mater.*, **265** : 242, 2014
49. KHARE, A. R. & PEPPAS, N. A. "Swelling/deswelling of anionic copolymer gels". *Biomaterials.*, **16** : 559, 1995.
50. MALAVOLTA, E. "Manual de nutrição mineral de plantas". São Paulo: Editora Agronômica Ceres., **2** : 231, 2006.
51. CABEZAS, W.A. R. L.; KORNDÖRFER, G. H. & MOTTA, S. A. "Volatilização de N-NH<sub>3</sub> na cultura do milho: II Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema plantio direto e convencional." *Rev. Bras. Cienc. Sol.*, **489** : 21, 1997.
52. ROBERTSON, G. P. & VITOUSEK, P. M. "Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **34** : 97, 2009.
53. PRIMAVESI, A. "Manejo Ecológico do solo em regiões tropicais". São Paulo: Nobel, 2002.
54. BROWN, P. H. & SHELP, B. J. "Boron mobility in plants". *Plant. Soil.*, **193** : 85, 1997.
55. RERKASEM, B. & JAMJOD, S. "Genotypic variation in plant response to low boron and implications for plant breeding". *Plant. Soil.*, **193** : 169, 1997.
56. MARSCHNER, H. "Mineral Nutrition of Higher Plants". Academic Press., **889** : 2, 1995.
57. EL BASSAM, N. "A concept of selection for 'low input' wheat varieties". *Euphytica.*, **100** : 95, 1998.
58. KENING, W. U.; GUPTA, U. C. & LIANG, S. "Micronutrients in soils, crops, and livestock". *Earth Sci. Front.*, **15** : 110, 2008.
59. GALRÃO, E. Z. "Aplicação de micronutrientes e calcário no rendimento da soja em solo de várzea". *Rev. Bras. Ci. Solo.*, **14** : 381, 1990.
60. OLYKAN, T. S.; XUE, J., CLINTON, P. W.; SLINNER, M. F.; GRAHAN, D. J. & LECKIE, A. C. "Effect of boron fertiliser, weed control and genotype on foliar nutrients and tree growth of juvenile *Pinus radiata* at two contrasting sites in New Zealand". *Forest. Ecol. Manag.*, **1196** : 255, 2008.

- 
61. LEHTO, T.; RUUHOLA, T. & DELL, B. "Boron in forest trees and forest ecosystems." *Forest. Ecol. Manag.*, **2053** : 260, 2010.
  62. RERKASEM, B.; BELL, R. W.; LODKAEW, S. & LONERAGAN, J. F. "Relationship of seed boron concentration to germination and growth of soybean (*Glycine max*)". *Nutr. Cycling. Agroecos.*, **217** : 48, 1997.
  63. MIKKELSEN, R. L. "Using hydrophilic polymers to improve uptake of managanese fertilizers by soybeans". *Fertil. Res.*, **87** : 41, 1995.
  64. ERSAN, H. Y. & PINARBASI, S. "Boron removal by glucamine-functionalized hydrogel beads in batch fashion". *J. of Appl. Pol. Sci.*, **1610** : 121, 2011.
  65. BURSALI, E. A.; COSKUN, S.; KIZIL, M. & YURDAKOC, M. "Synthesis characterization and in vitro antimicrobial activities of boron starch polyvinyl alcohol hydrogels". *Carbohydr. Polym.*, **1377** : 83, 2011.
  66. COVIELLO, T.; BERTOLO, L.; MATRICARDI, P.; PALLESCHI, A.; BOCCHINFUSO, G.; MARAS, A. & ALHAIQUE, F. "Peculiar behaviour of polysaccharide/borax hydrogel tablets a dynamo-mechanical characterization". *Colloid. Polym. Sci.*, **287** : 413, 2009.
  67. XUE, W. ; HUGLIN, M. B. ; LIAO, B. & JONES, T. G. J. "Swelling behaviour of crosslinked hydrogels based on (2-hydroxyethyl methacrylate) with a zwitterionic comonomer (1-3-sulfopropyl-2-vinyl-pyridinium-betaine)". *Eur. Polym. J.*, **915** : 43, 2007.
  68. ZHANG, H. T.; BHAT, R. & JANDT, K. D. "Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties.". *Acta Biomater.*, **488** : 5, 2009.
  69. TANG, Y. F.; DU, Y. M.; HU, X. W.; SHI, X. W. & KENNEDY, J. F. "Rheological characterisation of a novel thermosensitive chitosan/poly(vinyl alcohol) blend hydrogel ". *Carbohydr. Polym.*, **491** : 67, 2007.
  70. SINGH, B.; SHARMA, N. & CHAUHAN, N. "Synthesis, characterization and swelling studies of pH responsive psyllium and methacrylamide based hydrogels for the use in colon specific drug delivery". *Carbohydr. Polym.*, **631** : 69, 2007.
  71. JUNTER, G. A. & VINET, F. "Compressive properties of yeast cell-loaded Ca-alginate hydrogel layers: Comparison with alginate-CaCO<sub>3</sub> microparticle composite gel structures". *Chem. Eng. J.* **145** : 514, 2009.
  72. LIU, Y. & CHAN, M. B. "Hydrogel based on interpenetrating polymer networks of dextran and gelatin for vascular tissue engineering". *Biomaterials.*, **196** : 30, 2009.
  73. GUTOWSKA, A.; BAE, Y. H.; JACOBS, H.; FEIJEN, J. & KIM, S. W. "Thermosensitive interpenetrating polymer networks". *Macromolecules.*, **4167** : 27, 1994.
  74. FU, J.; WANG, X.; XU, L.; MENG, J.; WENG, Y.; LI, G.; HE, H. & TANG, X. "Preparation and in vitro–in vivo evaluation of double layer coated

- 
- and matrix sustained release pellet formulations of diclofenac potassium”. *Int. J. Pharm.*, **406** : 84, 2011.
75. WITH, T. K.; PETERSEN, B. & PETERSEN, T. D. “A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine”. *J. Clin. Pathol.*, **202** : 14, 1961.
76. WOLF, B. “Improvements in the azomethine-H method for determination of Boron Soil”. *Sci. P1. Anal.*, **5** : 39, 1974.
77. JIANTAO, L.; SHIMEI, X. A.; XIAOMEI, S.; SHUN, F. & JIDE, W. “Synthesis and properties of a novel double network nanocomposite hydrogel”. *Polym. Adv. Technol.*, **20** : 645, 2009.
78. YOSHIHIKO, K.; YOSHIYUKI S. & KAZUYUKI, K. “Thermal transformation of a kaolinite–poly(acrylamide) intercalation compound”. *J. Mater. Chem.*, **9** : 3081, 1999
79. SPILLER, K. L.; LAURENCIN, S. J.; CHARLTON, D.; MAHER, S. A. & LOWMAN, A. M. “Superporous hydrogels for cartilage repair: Evaluation of the morphological and mechanical properties”. *Acta. Biomaterialia.*, **4** : 17, 2008.
80. CANEVALORO J.R, Sebastião V. “Técnicas de caracterização de polímeros” São Paulo, Editora Artliber., **1** : 209, 2002.
81. BOLI, N.; MINGZHU L. & SHAOYU, L. “Multifunctional slow-release ureia fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations”. *Chem. Eng. J.*, **155** : 892, 2009.
82. REIS, A.V.; GUILHERME, M. R.; RUBIRA, A. F. & MUNIZ, E. C. “Mathematical model for the prediction of the overall profile of in vitro solute release from polymer networks”. *J. Colloid. Interface. Sci.*, **310** : 128, 2007.
83. MASARO, L. & Zhu, X. X. “Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids”. *Prog. Polym. Sci.*, **24** : 73, 1999.
84. BRAZEL, C. S. & PEPPAS, N.A. “Modelling of Drug Release from Swellable Polymers”. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **49** : 47, 2000.
85. SIEPMANN, J. & PEPPAS, N.A. “Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)”. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **48** : 139, 2001.
86. SERRA, L.; DOMENECH, J. & PEPPAS, N.A. “Drug transport mechanisms and release kinetics from molecularly designed poly(acrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels”. *Biomaterials.*, **27** : 5440, 2006.
87. OREIL, M. J. “The Merck Index” Pharmabooks Editora., **15**, 2013.