

HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS COM EXCELENTE DESEMPENHO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA PARA CONDICIONAMENTO DE SOLOS NA AGRICULTURA.

Stéphanie Carriço Ribeiro (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Andrelson Wellington Rinaldi (Orientador), e-mail: awrinaldi@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/Maringá,
PR

Ciências Exatas e da Terra/Química

Palavras-chave: Hidrogel, Insumos, MOF UIO-66.

Resumo:

Hidrogéis são constituídos por redes tridimensionais de cadeias poliméricas capazes de absorver e liberar grande quantidade de água, sem que haja a dissolução de sua estrutura. Materiais nanocompósitos podem ser inseridos à matriz polimérica de hidrogéis, com o propósito de conferir a estes materiais propriedades mecânicas superiores, quando comparadas aos materiais puros. Pela sua excelente biocompatibilidade, o hidrogel pode ser aplicado na agricultura, atuando na liberação de insumos e também na manutenção da umidade do solo, tornando este ainda mais fértil para o plantio. Então, o hidrogel foi sintetizado e reforçado com a MOF UIO-66 e caracterizado visando avaliar a sua aplicabilidade em atividades da agricultura na liberação controlada de insumos (fosfato, nitrato e sulfato).

Introdução

O hidrogel é um material constituído por cadeias poliméricas hidrofílicas polares reticuladas, que podem absorver e liberar grande quantidade de água e outras substâncias, sem haver a dissolução estrutural (Hoare, et al., 2008).

A excelente biocompatibilidade dos hidrogéis possibilita que estes sejam aplicados em vários sistemas com funcionalidades diferentes, tais como adsorção de corantes (Kono, et al., 2016) e liberação de insumos agrícolas (Zonatto, et al., 2017).

Solos ricos em nutrientes são imprescindíveis para que plantas possam se desenvolver. Elementos como fósforo, enxofre e nitrogênio são alguns dos nutrientes mais importantes para as plantas. A aplicação de fertilizantes nos solos melhora o desenvolvimento da planta e, conseqüentemente, fornece aos seres vivos alimentos de qualidade. No entanto, fertilizantes que contêm tais nutrientes são caros e geram poluição por conter altas taxas de metais, como cobre (Zonatto, et al., 2017).

Assim, uma alternativa viável para contornar tal problema, diminuindo custos, perdas e poluição, é o uso de hidrogéis naturais à base de polissacarídeos que são capazes de realizar a liberação controlada de substâncias (nutrientes) no solo. Isso porque os nutrientes permanecem encapsulados no interior do material, associado à rede polimérica, e são liberados de maneira gradual. Outra vantagem é que a liberação de

água também promovida pelo material eleva a umidade do solo, tornando-o mais fértil para o plantio, além de aumentar a taxa de aeração e drenagem (Zonatto, et al., 2017). Para manter um uso excelente, oferecendo os benefícios a ele associados, os hidrogeis devem possuir boa resistência utilizando substâncias que ajudem a manter sua integridade. A MOF, estrutura metal-orgânica, é uma classe de materiais porosos, cuja estrutura é composta por substância orgânica coordenada a uma inorgânica. A sua aplicação é vasta, embora o que mais atraia nesse material é que ele pode ser modificado após a síntese, de modo a ser preparado para uma dada funcionalidade desejada (Katz, et al., 2013). Assim, a incorporação desses materiais em um hidrogel, cuja matriz é polimérica, pode contribuir para elevar a propriedade mecânica. Dessa forma, obtém-se um hidrogel reforçado, preservando suas características principais, porém com maior resistência e melhor desempenho.

A partir disso, o objetivo foi sintetizar um hidrogel reforçado com a MOF UiO-66 modificada com ácido acrílico (UIO-66AA) para a liberação de insumos agrícolas, com o intuito principal de minimizar custos e facilitar trabalhos na agricultura, promovendo melhor qualidade de alimentos e, conseqüentemente, qualidade de vida para a população mundial.

Materiais e Métodos

Modificação da Goma Arábica e Síntese do Hidrogel

Para a modificação da goma, foram adicionados, 1,0 g da goma arábica com 30,0 mL de água deionizada. Após a solubilização do material, o pH foi ajustado para 3,5 com solução de 0,1 mol/L de HCl e adicionado 0,7 mL de GMA (Glicidil Metacrilato). A solução foi agitada por 24 h à 60°C. Em seguida, o produto foi precipitado com etanol e centrifugado. Para a síntese dos hidrogeis, foi utilizado 1,0 g da goma modificada, 1,5 g de acrilato de sódio, 1,5 g de acrilamida em 10,0 mL de água deionizada e, por fim, 10,0 mg de persulfato de sódio. Para a síntese do hidrogel com a MOF UIO-66-AA, foram adicionadas à matriz polimérica, 4,0 mg da MOF.

O intumescimento dos hidrogeis foi realizado em um recipiente contendo 1000,0 mL de com pH de 3,0; 7,0 e 9,0 à temperatura ambiente. Para controlar a evolução do intumescimento, os hidrogeis foram pesados em períodos previamente determinados, até a massa atingir o equilíbrio e se tornar constante.

Modificação da Goma Arábica e Síntese do Hidrogel “one-pot” com íons fosfato, nitrato e sulfato

Em um béquer de 50,0 mL, foram adicionados 1,0 g de goma arábica e 10,0 mL de água deionizada. Após a completa solubilização, o pH foi ajustado para 3,5 com solução de 0,1 mol/L ácido clorídrico. Em seguida, foram adicionados 0,7 mL de GMA (glicidil metacrilato). Essa mistura foi deixada em agitação por 24 h à 60°C. Após esse período, foram adicionados 1,5 g de acrilato de sódio, 1,5 g de acrilamida, 0,4 g de fosfato de sódio, 0,4 g de nitrato de sódio e 0,4 g de sulfato de sódio. Por fim, depois da solubilização de todos os reagentes, foi adicionado 10,0 mg de persulfato de sódio.

Sintetizou-se também um hidrogel contendo 4,0 mg da MOF UIO-66. A síntese *one-pot* foi realizada para diminuir perdas e melhorar a eficiência da síntese e consecutivamente da liberação.

Resultados e Discussão

Inicialmente, os ensaios de intumescimento foram realizados com variações na composição dos hidrogéis, sem os íons da liberação, para avaliar quais as proporções estequiométricas promoveria a maior eficiência na síntese. Foi escolhido a composição que apresentou o maior grau de intumescimento, uma vez que quanto maior a quantidade de água que o material absorve, maior será a capacidade de liberação dos insumos no solo, tornando-o mais fértil para o cultivo.

A eficiência da modificação da goma foi avaliada empregando-se ressonância magnética nuclear (RMN), os resultados evidenciaram sua modificação através da incorporação de grupos localizados nas regiões $\delta 6,05$ e $\delta 5,63$ ppm, que representam o sinal atribuído ao hidrogênio vinílico do GMA, enquanto o sinal $\delta 1,82$ ppm representa o hidrogênio metílico.

As análises mecânicas dos hidrogéis foram realizadas, para os materiais contendo os íons e para os materiais sem a presença dos íons (nitrato, sulfato e fosfato). Notou-se que após adicionar a MOF à estrutura, o módulo de elasticidade do hidrogel aumentou de 34,3 para 183,74 kPa. Esse aumento da elasticidade é devido aos pontos mais reticulados covalentes gerados pelas ligações duplas presentes na UIO-66. Com relação à tenacidade, o material com a MOF apresentou maior tenacidade ($37,4 \text{ kPa m}^{-3}$) quando comparada ao hidrogel sem MOF ($7,4 \text{ kPa m}^{-3}$). Dessa forma, pode-se concluir que o hidrogel com a MOF UIO-66 é 5 vezes mais resistente.

Para avaliar o perfil de liberação de íons dos materiais, foram realizadas ensaios de cromatografia de íons dos hidrogéis com e sem MOF, e os resultados estão apresentados na Figura 1.

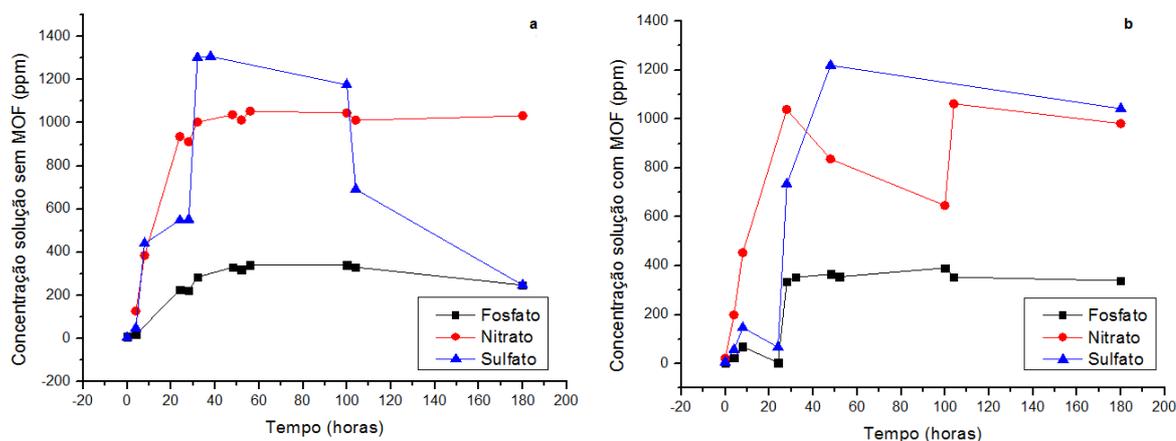


Figura 1 – Concentração da solução de fosfato, nitrato e sulfato em função do tempo do hidrogel sem MOF em -a- e com MOF em b.

Para obter tais resultados, os hidrogéis pós-síntese foram colocados em um recipiente contendo 200,0 mL de água deionizada e em seguida deixados em agitação por uma semana. Alíquotas de 1,0 mL foram retiradas de cada recipiente inicialmente, três vezes ao dia, a cada 4 h e armazenadas. Pode-se observar no perfil das curvas na Figura 1 que a concentração de cada íon aumentou com o tempo, até atingir o equilíbrio no período de uma semana. O íon sulfato foi o que obteve a maior concentração, enquanto que o fosfato obteve a menor concentração na liberação. A presença da MOF no hidrogel não alterou significativamente a quantidade dos íons liberada em solução aquosa.

Conclusões

O intumescimento dos hidrogéis permitiu encontrar a melhor composição para o processo de síntese, além de que o RMN confirmou a modificação da goma arábica pelo GMA pela inserção de grupos característicos. A presença da MOF incorporada à matriz polimérica do hidrogel se mostrou uma eficiente alternativa na elevação da propriedade mecânica dos géis, sem alterar consideravelmente os níveis de liberação dos insumos. Através da técnica de cromatografia de íons, pôde-se concluir que em uma semana a liberação dos íons, tanto o fosfato, quanto nitrato e sulfato, em solução, atinge o equilíbrio, evidenciando o potencial do material.

Agradecimentos

A CAPES/CNPq, Fundação Araucária, UEM, COMCAP-UEM e ao Laboratório de Química de Materiais e Sensores (LMSen).

Referências

Hoare, T. R.; Kohane, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. **Polymer**, v. 49, n. 8, p. 1993-2007, 2008.

Kono, H.; Ogasawara, K.; Kusumoto, K. et al. Cationic cellulose hydrogels cross-linked by poly(ethylene glycol): Preparation, molecular dynamics, and adsorption of anionic dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 170-180, 2016.

Zonatto, F.; Muniz, E. C.; Tambourgi, E. B.; Paulino, A. T. Adsorption and controlled release of potassium, phosphate and ammonia from modified Arabic gum-based hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 363-369, 2017.

Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. **Chemical Communications**, v.49, p. 9449, 2013.