

## Efeito de contra-íon na cinética de intumescimento de hidrogéis biodegradáveis

Adriel Bortolin<sup>1</sup> (IC), Fauze A. Aouada<sup>1</sup> (PG), Luiz H. C. Mattoso<sup>2\*</sup> (PQ) – mattoso@cnpdia.embrapa.br

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, <sup>2</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

Palavras Chave: hidrogel, poliacrilamida, metilcelulose, biodegradável, grau de intumescimento.

### Introdução

Hidrogéis são materiais formados por redes poliméricas hidrofílicas tridimensionalmente estruturadas que possuem habilidade de absorver grande quantidade de água. Devido a estas características os hidrogéis estão sendo bastante aplicados na área agrícola, destacando a liberação controlada de insumos agrícolas [1]. A disponibilidade de água e nutrientes no solo é um importante fator para o crescimento, aumento da qualidade e produtividade de plantas e cultivares, porém, grande parte dos nutrientes é perdida por lixiviação [2]. Para suprir isso, faz-se necessário a aplicação de doses extras, o que gera alto custo e seríssimos problemas ambientais. Uma alternativa é o emprego de veículos carreadores baseados em sistemas de liberação controlada utilizando hidrogéis biodegradáveis.

Neste trabalho, os hidrogéis biodegradáveis foram sintetizados por meio de polimerização química radicalar do monômero acrilamida em solução aquosa contendo metilcelulose (MC), agente de reticulação N'-N metilenobisacrilamida, catalisador N,N,N',N'- tetrametil-etilenodiamida e iniciador persulfato de sódio. As propriedades hidrofílicas dos hidrogéis foram investigadas através da cinética de grau de intumescimento (Q) em água, e em sete diferentes meios salinos a 0,15 mol L<sup>-1</sup> e 25,0 °C: NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> e AlCl<sub>3</sub>.

### Resultados e Discussão

A partir de curvas cinéticas de Q e utilizando o modelo desenvolvido por Ritger-Peppas [3]  $M_t/M_{eq} = k t^n$ , calculou-se as constantes  $n$  e  $k$ , onde  $M_t$  e  $M_{eq}$  são as massas do hidrogel em um tempo "t" e no estado de equilíbrio, respectivamente. A constante  $n$  está relacionada com o mecanismo que rege o transporte de liberação ou adsorção de uma determinada espécie a partir de hidrogéis.

Os valores obtidos para o grau de intumescimento no equilíbrio ( $Q_{eq}$ ),  $n$  e  $k$  para os meios de intumescimento estão expressos na Tabela 1. Os valores de  $Q_{eq}$  reduziram-se drasticamente quando o meio de intumescimento foi variado de água para solução contendo íons. Quando o gel é imerso em uma solução contendo íons positivos, a repulsão

entre as hidroxilas (provenientes da MC) contidas no gel é minimizada, dificultando a expansão de suas redes. Observa-se ainda que a diminuição de  $Q_{eq}$  foi mais acentuada para a solução contendo íons Al<sup>3+</sup> devido a maior interação do íon com os grupamentos hidroxilas. O processo de intumescimento apresentado pelo hidrogel em água ( $k = 0,2298 \text{ h}^{-1}$ ) foi duas vezes mais lento quando comparado ao meio AlCl<sub>3</sub> ( $k = 0,4807 \text{ h}^{-1}$ ). O valor de  $n = 0,467$  demonstrou que o mecanismo de absorção do hidrogel em água corresponde à difusão Fickiana [3]. Nota-se ainda que as constantes  $n$  e  $k$  são inversamente proporcionais, ou seja, o aumento da carga iônica no meio de intumescimento provocou diminuição de  $n$  e o incremento de  $k$ .

**Tabela 1.** Valores de  $Q_{eq}$ ,  $k$  e  $n$  obtidos para diferentes meios de intumescimento.

| Meio de intumescimento | $Q_{eq}$ (g/g) | $k$ (h <sup>-1</sup> ) | $n$   |
|------------------------|----------------|------------------------|-------|
| H <sub>2</sub> O       | 31,2 ± 0,6     | 0,2298                 | 0,467 |
| NaCl                   | 17,3 ± 0,2     | 0,3166                 | 0,354 |
| KCl                    | 17,3 ± 0,1     | 0,3230                 | 0,357 |
| NH <sub>4</sub> Cl     | 17,1 ± 0,2     | 0,3251                 | 0,353 |
| CaCl <sub>2</sub>      | 16,1 ± 0,1     | 0,3095                 | 0,344 |
| MnCl <sub>2</sub>      | 16,1 ± 0,1     | 0,3018                 | 0,352 |
| MgCl <sub>2</sub>      | 16,7 ± 0,1     | 0,3093                 | 0,358 |
| AlCl <sub>3</sub>      | 10,7 ± 0,2     | 0,4807                 | 0,231 |

### Conclusões

O tipo do contra-íon presente no meio de intumescimento influenciou significativamente o processo cinético de intumescimento dos hidrogéis devido a diminuição da repulsão entre os grupamentos OH<sup>-</sup> presente na estrutura polimérica.

### Agradecimentos

CNPq, Embrapa, FINEP/LNNA pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Bajpai, A. K., Giri, A. *React. Funct. Polym.* **2002**, 53, 125.

<sup>2</sup> Azevedo, T. L. F., Bertonha, A., Gonçalves, A. C. A. *Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais* **2002**, 1, 23.

<sup>3</sup> Ritger, P. L., Peppas, N. A. *J. Controlled Release* **1987**, 5, 37.