

SÍNTESE DE HIDROGÉIS E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE AMÔNIO E POTÁSSIO⁽¹⁾

Fauze Ahmad Aouada⁽²⁾, Márcia Regina de Moura⁽³⁾, Eveline de Abreu Menezes⁽³⁾, Ana Rita de Araújo Nogueira⁽⁴⁾ & Luiz Henrique Capparelli Mattoso⁽⁵⁾

RESUMO

Hidrogéis produzidos a partir de poliacrilamida (PAAm) foram sintetizados e suas eficiências para liberação controlada de NH_4^+ e K^+ contidos em fertilizantes foram avaliadas. Os hidrogéis foram sintetizados em solução aquosa a partir da polimerização do monômero acrilamida (AAm) em duas concentrações (3,6 e 21,7 %), em presença do agente de reticulação N', N-metileno-bis-acrilamida (MBAAm) e catalisador N, N, N', N'-tetrametil etilenodiamina (TEMED). A fixação de nutrientes ocorreu submetendo-se os hidrogéis à solução aquosa com concentrações de 86 e 82 mg L⁻¹ de K^+ e NH_4^+ . As propriedades hidrofílicas, espectroscópicas e morfológicas foram investigadas por meio de medidas de grau de intumescimento (Q), por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por meio de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os teores de NH_4^+ e K^+ liberados em meio aquoso foram monitorados em intervalos de tempo de 1, 2, 4, 18, 26 e 50 h por espectrofotometria com análise por injeção em fluxo e por fotometria de chama. Os resultados de grau de intumescimento mostraram que hidrogéis com nutrientes fixados são mais hidrofóbicos. Observações em MEV revelaram decréscimo no tamanho médio dos poros para os hidrogéis com maior quantidade de acrilamida. A cinética de liberação controlada de NH_4^+ e K^+ permitiu inferir que o hidrogel sintetizado com 21,7 % de AAm apresentou maior potencial na liberação controlada dos nutrientes, principalmente NH_4^+ .

Termos de indexação: sulfato de amônio, fosfato de potássio, detecção de nutrientes, poliacrilamida, fertilidade do solo.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em outubro de 2007 e aprovado em maio de 2008.

⁽²⁾ Doutorando do Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Rod. Washington Luís, Km 235, Bairro Monjolinho, Caixa Postal 676, CEP 13565-905 São Carlos (SP). E-mail: fauze@cnpdia.embrapa.br

⁽³⁾ Doutoranda do Departamento de Química, UFSCar. Bolsista do CNPq. E-mails: mregina@cnpdia.embrapa.br; evelineabreu@yahoo.com.br

⁽⁴⁾ Pesquisadora da Embrapa Pecuária Sudeste, Grupo de Análise Instrumental Aplicada – GAIA. Rod. Washington Luís, km 234, Caixa Postal 339, CEP 13560-970 São Carlos (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: anarita@cnpse.embrapa.br

⁽⁵⁾ Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio – LNNA. Rua 15 de Novembro 1452, Centro, Caixa Postal 741, CEP 13560-970 São Carlos (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: mattoso@cnpdia.embrapa.br

SUMMARY: HYDROGEL SYNTHESIS AND KINETICS OF AMMONIUM AND POTASSIUM RELEASE

Hydrogels based on polyacrylamide (PAAm) were synthesized and their efficiency for the controlled release of ammonium and potassium contained in fertilizers evaluated. The hydrogels were synthesized by polymerizing acrylamide (AAm) in aqueous solution at two acrylamide concentrations (3.6 and 21.7 %) using N-N'-methylene-bisacrylamide (MBAAm) as cross-linker and N,N,N',N' tetramethylethylenediamine (TEMED) as catalytic agent. Nutrient fixation was performed by immersion of hydrogels in aqueous nutrient solutions with 86 and 82 mg L⁻¹ K⁺ and NH₄⁺. The hydrophilic, spectroscopic and morphological properties were investigated based on the swelling degree (Q) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and images obtained using scanning electron microscopy (SEM). The amount of NH₄⁺ and K⁺ released in aqueous solution was monitored at intervals of 1, 2, 4, 18, 26, and 50 h by spectrometry, using a flow injection analysis system, and by flame photometry. The swelling degree results show that hydrogels with fixed nutrients are more hydrophobic. SEM images revealed a significant decrease in the average porous size of hydrogels with higher acrylamide content. The release kinetics of NH₄⁺ and K⁺ allowed to conclude that hydrogel synthesized with 21.7 % AAm had a higher nutrient release potential, especially NH₄⁺.

Index terms: ammonium sulfate, potassium phosphate, nutrient detection, polyacrylamide, soil fertility.

INTRODUÇÃO

Dentre os diferentes campos de pesquisas voltadas para o agronegócio, uma vertente emergente que vem se destacando é a liberação controlada de insumos agrícolas a partir de veículos biodegradáveis (Shavit et al., 1997; Bajpai & Giri, 2002; Saraydin et al., 2004; Wang et al., 2007; Isiklan, 2007). Nesse contexto, o emprego de hidrogéis como veículos biodegradáveis tem merecido a atenção dos pesquisadores. Hidrogéis são materiais formados por redes tridimensionais de polímeros hidrofílicos que possuem habilidade de absorver grande quantidade de água (Rudzinski et al., 2002; Francis et al., 2006; Fang et al., 2007; Kimhi & Bianco-Peled, 2007). O principal benefício do sistema de liberação controlada é aumentar a eficiência funcional de insumos sintetizados quimicamente (nutrientes, herbicidas, inseticidas e parasiticidas) ou de natureza biológica (microrganismos com atividade específica contra uma praga-alvo), diminuindo custos, bem como aumentando a segurança no manuseio desses produtos, reduzindo riscos de toxidez para o homem, de concentrações elevadas na lavoura e de contaminação ambiental. O objetivo desses sistemas é manter a concentração do substrato – por exemplo, inseticidas, herbicidas e nutrientes – em uma faixa considerada ótima, ou seja, acima da qual ela é tóxica (superdosagem) e abaixo é ineficaz, por tempo prolongado a partir de uma única aplicação.

A disponibilidade de água e nutriente disponível no solo é um fator importantíssimo para o crescimento, o aumento de produtividade e a qualidade de plantas e cultivares. Segundo Wu & Liu (2008), cerca de 40–70 % de N₂ e 50–70 % de K em forma de nutrientes são perdidos por lixiviação; portanto, somente uma

pequena quantidade desses é absorvida pelas plantas e cultivares. Para suprir essa carência, é necessária a aplicação de doses extras, o que causa enorme desperdício de fertilizante, bem como sério problema de poluição ambiental. Uma opção é o uso de hidrogéis como veículos carreadores para liberação controlada (Shavit, 2001), pois estes liberam água e nutrientes paulatinamente, retardando sua presença no solo. Essas características podem ser atribuídas ao fato de que a presença de hidrogel pode modificar propriedades físicas adversas do solo, como baixa capacidade de retenção de água e excessiva permeabilidade.

Alguns trabalhos da literatura relatam a liberação controlada utilizando hidrogéis. Alemzadeh & Vossoughi (2002) estudaram o comportamento de liberação controlada do herbicida Paraquat[®] em hidrogéis formados por poli (álcool vinílico) reticulado com glutaraldeído. Esses autores observaram que o processo de liberação do herbicida é fortemente dependente da concentração do agente de reticulação, apresentando pequeno grau de liberação do herbicida quando este se encontra confinado em hidrogéis reticulados com altos valores de glutaraldeído. Em outros trabalhos, Kenawy (1998) estudou, por meio de medidas espectrofotométricas, o perfil de liberação controlada do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em diferentes hidrogéis de poli(acrilamida) (PAAm) modificados com grupamentos aminas em sua estrutura. Kulkarni et al. (2000) estudaram o perfil de liberação controlada do pesticida líquido, conhecido como NSO, encapsulado em hidrogéis biodegradáveis formados por reticulação de cadeias de alginato de sódio e glutaraldeído. Bajpai & Giri (2003) estudaram o potencial de liberação controlada de nutrientes em

hidrogéis de poli(acrilamida grafitizados em cadeias de carboximetilcelulose. Esses autores observaram que a liberação é fortemente dependente da estrutura química do hidrogel, do pH e da temperatura de intumescimento. Guo et al. (2005) observaram o encapsulamento do fertilizante uréia em membranas formadas a partir da reticulação do polissacarídeo amido. A liberação do fertilizante foi analisada a partir da taxa de N_2 (presente na uréia) que passa a existir no solo.

Os principais objetivos deste trabalho foram sintetizar e caracterizar hidrogéis produzidos a partir de poli(acrilamida (PAAm) e avaliar a eficiência desses materiais na liberação controlada de NH_4^+ e de K^+ , respectivamente na forma de sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$ e de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) .

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados na Embrapa Instrumentação Agropecuária e Embrapa Pecuária Sudeste, localizadas no município de São Carlos, Estado de São Paulo.

Os hidrogéis de poli(acrilamida (PAAm) foram obtidos por meio da polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo N', N-metileno-bis-acrilamida (MBAAM) a $8,55 \text{ mmol L}^{-1}$. A concentração de N, N, N', N'-tetrametil etilenodiamina (TEMED), catalisador da reação, foi mantida constante em $3,21 \text{ mmol L}^{-1}$. Persulfato de sódio ($3,38 \text{ mmol L}^{-1}$) foi utilizado como iniciador da reação de polimerização via radical livre. Depois de preparar a mistura, borbulhou-se N_2 na solução durante 20 min. Na síntese, foram utilizadas duas concentrações de acrilamida: 3,6 e 21,7 % (m/v).

As propriedades hidrofílicas dos hidrogéis foram investigadas a partir de medidas de grau de intumescimento. O grau de intumescimento (Q) é definido como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, em equilíbrio, e a massa do hidrogel seco (Xue et al., 2007; Jin et al., 2007).

Os hidrogéis sintetizados foram colocados em contato com água Milli-Q®, solução aquosa de KH_2PO_4 e $(NH_4)_2SO_4$ com concentrações equivalentes a 86 mg L^{-1} de K^+ e 82 mg L^{-1} de NH_4^+ , e deixados intumescer até atingir o estado de equilíbrio em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os teores de nutrientes fixados foram calculados por meio da diferença entre os teores de nutrientes na solução inicial e os teores remanescentes após a retirada dos hidrogéis. Calculou-se também a eficiência da fixação em percentagem.

As propriedades morfológicas foram investigadas utilizando microscopia eletrônica de varredura. Para isso, os hidrogéis foram imersos em água Milli-Q® na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 h. Após esse período, as amostras foram removidas e, em seguida, congeladas, mergulhando-as em N_2 líquido (Keshava

Murthy et al., 2006; Huang et al., 2007). As membranas congeladas foram liofilizadas durante 24 h em temperatura de $-55 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, os hidrogéis foram depositados sobre um porta-amostra e sua superfície foi recoberta com uma fina camada de Au. Micrografias foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura Hitachi (modelo S-4700).

A caracterização espectroscópica dos hidrogéis compostos por PAAm e PAAm contendo KH_2PO_4 e $(NH_4)_2SO_4$ foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os hidrogéis sintetizados foram liofilizados, misturados com KBr e prensados em alta pressão, formando pastilhas (Tang et al., 2007; Singh et al., 2007). Espectros de FTIR foram obtidos registrando 128 varreduras de 400 a 4.000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

Os teores de NH_4^+ foram determinados nas soluções por espectrofotometria com análise por injeção em fluxo (Reis, 1996; Nogueira et al., 1996). Os teores de K^+ foram determinados por fotometria de chama.

Após o processo de carregamento, cada hidrogel foi transferido para um béquer com volume inicial de 50 mL de água. A seguir, a cinética de liberação controlada dos nutrientes foi acompanhada. Para isso, alíquotas nos tempos predeterminados de 1, 2, 4, 18, 26 e 50 h foram retiradas e quantificadas nas respectivas técnicas: NH_4^+ - espectrofotometria com análise por injeção em fluxo; e K^+ - fotometria de chama. As medidas foram realizadas em triplicata, e as dispersões de erros, representadas pelo desvio-padrão ($n = 3$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Percebe-se que o grau de intumescimento diminui significativamente com o aumento da quantidade de acrilamida presente na solução de síntese (Figura 1). Isso pode ser explicado pelo fato de os hidrogéis com maiores concentrações de acrilamida apresentarem maior densidade de cadeias poliméricas e, conseqüentemente, maior compactação da matriz polimérica, o que também acarreta diminuição da elasticidade da rede polimérica tridimensional e dos espaços vazios que poderiam ser ocupados pela água.

Quando o hidrogel desidratado (seco) é imerso em meio aquoso, este intumescer, absorvendo água até atingir equilíbrio entre as forças favoráveis à entrada de água em direção à estrutura polimérica, como o potencial osmótico, as ligações de H_2 entre água e polímero e a flexibilidade da cadeia e as forças de coesão da rede polimérica tridimensional (reticulações) (Flory & Rehner, 1943). As fortes interações atrativas entre as estruturas químicas no polímero e a água também contribuem para o aumento do grau de intumescimento. À medida que a água penetra no hidrogel, ocupando os espaços entre as cadeias poliméricas, estas se estendem, buscando uma nova

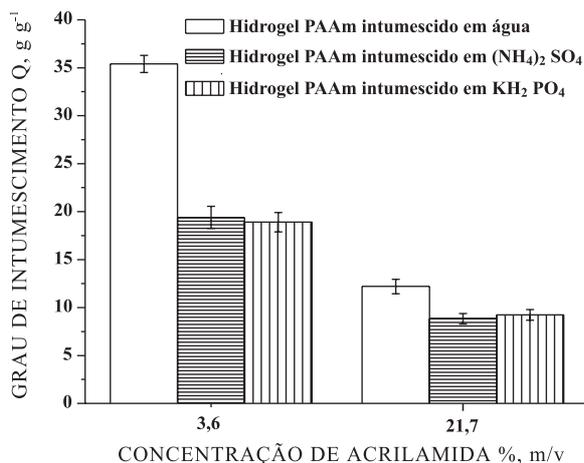


Figura 1. Dependência do grau de intumescimento em função da concentração de acrilamida para os hidrogéis estudados.

configuração, uma vez que a presença da água no sistema requer a expansão e a reordenação das cadeias. À proporção que as cadeias são alongadas para uma configuração entropicamente menos favorável, existe uma força resistiva, que aumenta com a densidade de ligações cruzadas. O equilíbrio é atingido quando essas forças se igualam (Anseth et al., 1996).

Para hidrogéis sintetizados com 3,6 % (m/v) de AAm, os valores de grau de intumescimento diminuíram de $35,4 \pm 0,9 \text{ g g}^{-1}$ (gramas de água por grama de hidrogel) para $19,4 \pm 1,2 \text{ g g}^{-1}$ e $18,9 \pm 1,0 \text{ g g}^{-1}$ quando as soluções contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e KH_2PO_4 foram, respectivamente, fixadas. Já a fixação das mesmas soluções nos hidrogéis com 21,7 % de AAm reduziu os valores de Q de $12,2 \pm 0,8 \text{ g g}^{-1}$ para aproximadamente 9 g g^{-1} . A presença das soluções com os nutrientes provoca alterações significativas na pressão osmótica, o que dificulta a entrada de água nas redes poliméricas, contribuindo para a diminuição nos valores de Q. Além disso, a redução nos valores de Q pela fixação das soluções com os nutrientes foi menor nos hidrogéis com maior densidade de cadeia polimérica, ou seja, hidrogéis com 21,7 % de AAm, pois nessas condições as redes são menos flexíveis, dificultando sua contração.

Como foi observado nos dados de grau de intumescimento, hidrogéis que foram sintetizados com menor quantidade de AAm apresentaram maior afinidade pela água. Neste trabalho foi também observada a dependência da porosidade dos hidrogéis com a quantidade de AAm. Na figura 2a,b são apresentadas micrografias das superfícies dos hidrogéis com baixa (3,6 % de AAm) e alta densidade de cadeias poliméricas (21,7 % de AAm). Com o aumento na quantidade de AAm, foi observado visualmente decréscimo no tamanho e na quantidade dos poros. Isso leva a uma diminuição na capacidade

de absorver água, como pode ser observado nos dados de grau de intumescimento e, provavelmente, na adsorção e liberação controlada dos nutrientes.

A fixação da solução KH_2PO_4 nos hidrogéis de PAAm está evidenciada no espectro de FTIR (Figura 3a). Nessa figura pode ser observado o aparecimento de três bandas de transmitância a 1.305 , 1.075 e 935 cm^{-1} . Essas bandas são referentes ao grupamento fosfato $\text{P} = \text{O}$ e íons fosfato. Na figura 3b são mostrados os espectros de FTIR dos hidrogéis de PAAm com e sem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fixado. De acordo com os espectros obtidos, é possível observar o aparecimento das bandas referentes aos íons NH_4^+ em 3.166 e 1.400 cm^{-1} . Pode-se notar ainda a presença das bandas em 1.108 e 620 cm^{-1} , que são referentes aos íons SO_4^{2-} . Pela presença dessas bandas, pode-se confirmar a fixação dos nutrientes na forma de KH_2PO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nos hidrogéis de PAAm.

O estudo cinético de liberação controlada de nutrientes foi monitorado em tempos predeterminados de 1, 2, 4, 18, 26 e 50 h (Figuras 4 e 5). As quantidades de K^+ totais fixadas pelos hidrogéis com 3,6 e 21,7 % de AAm foram de $42,4 \pm 0,5$ e $40,8 \pm 1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. As quantidades de NH_4^+ fixadas

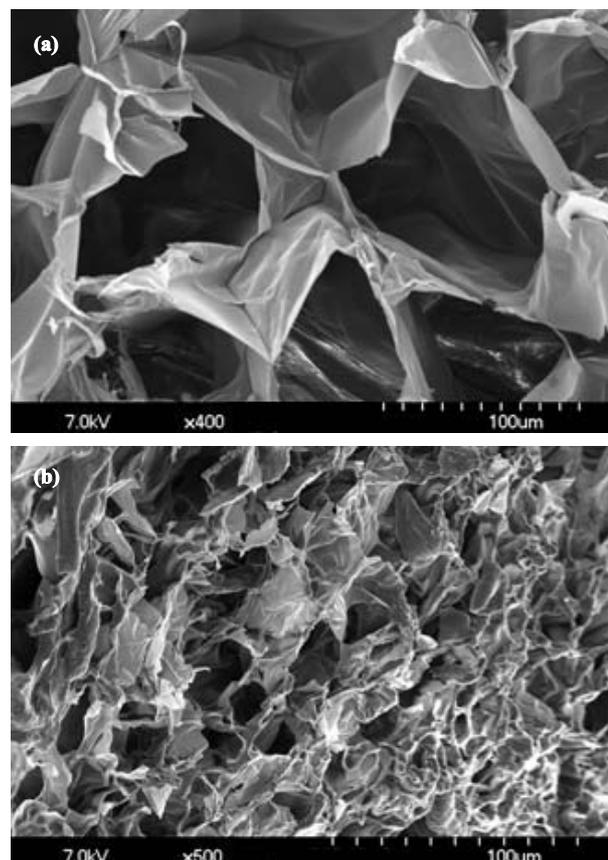


Figura 2. Micrografia da superfície de hidrogel de PAAm (a) 3,6 % (ampliação de 400 X) e (b) 21,7 % de AAm (ampliação de 500 X).

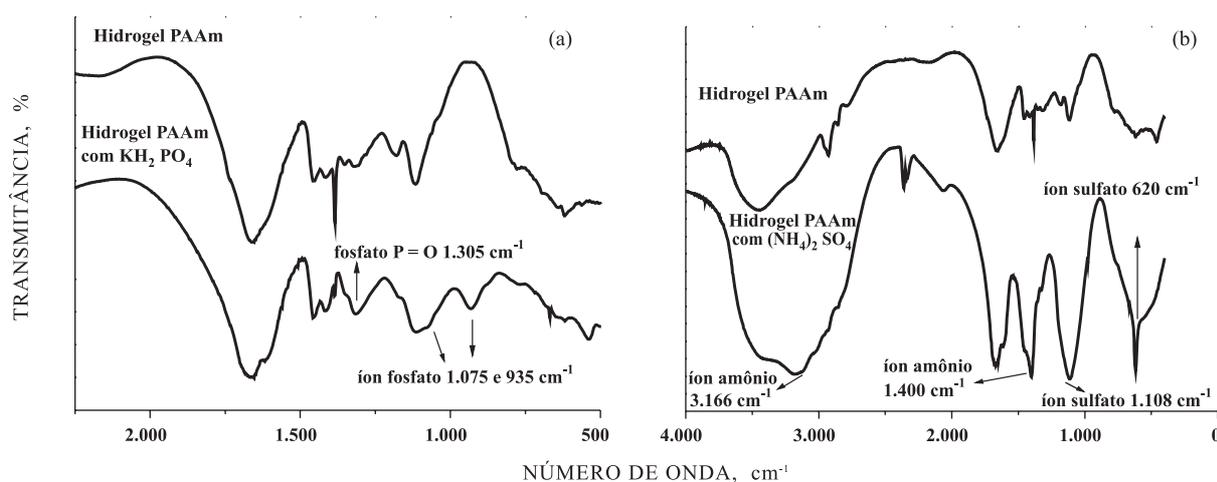


Figura 3. Espectros de FTIR dos hidrogéis de PAAm e PAAm com (a) KH_2PO_4 e (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fixado.

pelos hidrogéis com 3,6 e 21,7 % de AAm foram de $69,6 \pm 1,3$ e $60,9 \pm 2,5$ mg L^{-1} , respectivamente. Isso representa 49,3 e 47,4 % de eficiência na fixação de K^+ total e 84,9 e 74,3 % de eficiência na fixação de NH_4^+ total.

Observa-se que os hidrogéis de PAAm foram capazes de absorver maior quantidade de NH_4^+ quando comparado ao K^+ . Isso pode estar relacionado com a semelhança química do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com grupamentos amida ($-\text{CONH}_2$) provenientes das cadeias de AAm e MBAAm formadoras dos hidrogéis de PAAm.

A cinética de liberação controlada de K^+ a partir dos dois hidrogéis de PAAm com concentrações distintas indica, nas primeiras horas, aumento brusco na liberação de K^+ (Figura 4a). Esse fato está relacionado à liberação inicial do K^+ que estava contido na superfície do hidrogel. Observa-se também (Figura 4b) que, após 26 h, a liberação é praticamente constante, ou seja, o hidrogel já teria liberado o máximo de K^+ (aproximadamente $78,2 \pm 3,1$ % para 3,6 % de AAm e $83,0 \pm 2,7$ % para 21,7 % de AAm). É importante ressaltar que os hidrogéis não liberam a totalidade do K^+ fixado em sua matriz. Esse fato é devido principalmente a dois fatores: forte interação entre o K^+ e a matriz do hidrogel; e a quantidade relativamente baixa de K^+ (cerca de 40 mg L^{-1}) fixada inicialmente ao hidrogel, formando um baixo gradiente de concentração. O perfil de liberação dos dois hidrogéis estudados é praticamente o mesmo, o que indica que a liberação de K^+ praticamente não é alterada pela diferença de compactação das cadeias poliméricas dos hidrogéis.

O perfil de liberação de NH_4^+ dos hidrogéis de PAAm (Figura 5a) é bastante semelhante ao perfil de liberação de K^+ (Figura 4a). Pode ser observado aumento na quantidade de NH_4^+ liberado em um curto espaço de tempo. Diferentemente do processo de liberação mostrado na figura 4b, pode-se observar na figura 5b uma diferença na quantidade de NH_4^+

liberado em decorrência da quantidade de AAm no hidrogel. O hidrogel com maior quantidade de AAm e, conseqüentemente, com maior compactação das redes poliméricas apresentou maior liberação de NH_4^+ ($81,1 \pm 2,9$ %), quando comparado ao hidrogel com baixa quantidade de AAm ($62,1 \pm 4,2$ %). O aumento da concentração de acrilamida no hidrogel ocasiona

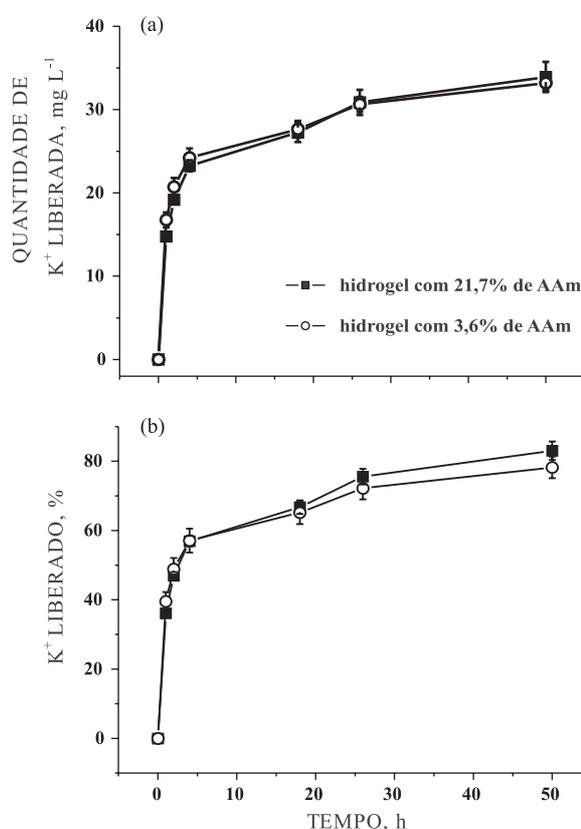


Figura 4. Perfil de liberação controlada de K^+ contido em fosfato monobásico de potássio em função do tempo a partir de hidrogéis de PAAm.

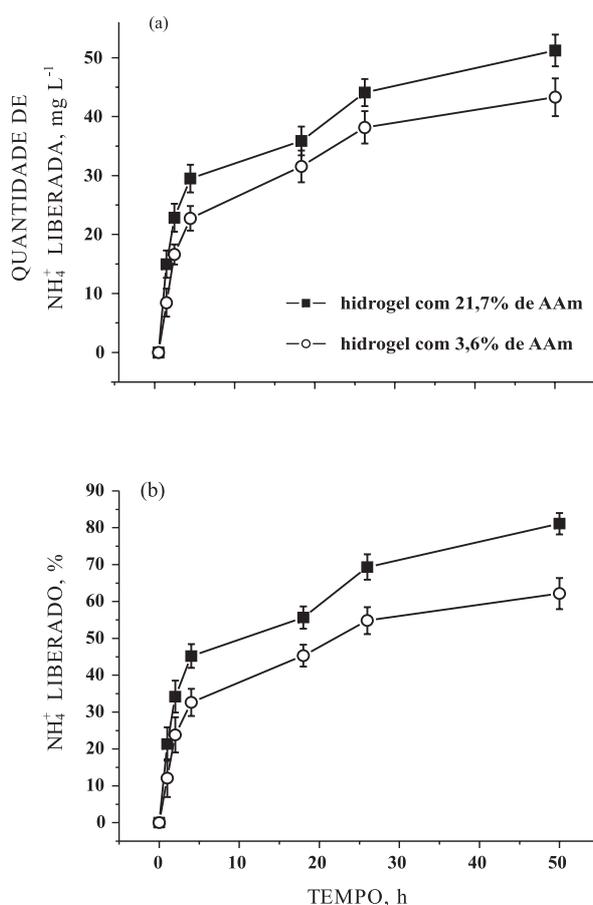


Figura 5. Perfil de liberação controlada de NH_4^+ contido em sulfato de amônio em função do tempo a partir de hidrogéis de PAAm.

forte interação com o nutriente, o que facilita o processo de relaxação das cadeias macromoleculares que constituem os hidrogéis. Isso certamente contribuiu para a maior liberação do nutriente.

De maneira geral, a relação contração/expansão das redes dos hidrogéis exerce importante papel no processo de adsorção e liberação de água e nutrientes. O volume máximo de água adsorvido pelos hidrogéis é dependente da elasticidade das redes formadoras. No processo de adsorção de nutrientes, o aumento da concentração de AAm provoca aumento na fixação de nutrientes. Esse fato está relacionado com a diminuição na hidrofiliabilidade das redes, ocasionada pelo aumento na compactação. Por outro lado, a diminuição da hidrofiliabilidade ocasiona aumento nas porcentagens de nutrientes liberados.

CONCLUSÕES

1. O processo de fixação de fosfato de potássio e sulfato de amônio em hidrogéis sintetizados a partir

de PAAm proporcionou diminuição nos valores de grau de intumescimento dos hidrogéis.

2. A porosidade de hidrogéis está relacionada com a concentração de AAm utilizada em sua síntese.

3. Os hidrogéis mostraram-se mais eficientes em adsorver NH_4^+ que K^+ , independentemente da concentração de PAAm utilizada na síntese do hidrogel. Entretanto, o hidrogel com 21,7 % de AAm na matriz apresentou maior capacidade de liberação de NH_4^+ e K^+ que aquele com 3,6 %.

LITERATURA CITADA

- ALEMZADEH, I. & VOSSOUGH, M. Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel. *Chem. Eng. Proc.*, 41:707-710, 2002.
- ANSETH, K.S.; BOWMAN, C.N. & BRANNON-PEPPAS, L. Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*, 17:1647-1657, 1996.
- BAJPAI, A.K. & GIRI, A. Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals. *React. Funct. Polym.*, 53:125-141, 2002.
- 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.*, 53:271-279, 2003.
- FANG, D.; PAN, Q. & REMPEL, G.L. Preparation and characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate-based porous copolymeric particles. *J. Appl. Polym. Sci.*, 105:3138-3145, 2007.
- FLORY, P.J. & REHNER, J.J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.*, 11:521-526, 1943.
- FRANCIS, S.; VARSHNEY, L. & TIRUMALESH, K. Studies on radiation synthesis of polyethyleneimine/acrylamide hydrogels. *Radiat. Phys. Chem.*, 75:747-754, 2006.
- GUO, M.Y.; LIU, M.Z.; ZHAN, F.L. & WU, L. Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:4206-4211, 2005.
- HUANG, Y.; YU, H. & XIAO, C. pH-sensitive cationic guar gum/poly (acrylic acid) polyelectrolyte hydrogels: Swelling and *in vitro* drug release. *Carbohydr. Polym.*, 69:774-783, 2007.
- ISIKLAN, N. Controlled release study of carbaryl insecticide from calcium alginate and nickel alginate hydrogel beads. *J. Appl. Polym. Sci.*, 105:718-725, 2007.
- JIN, R.; HIEMSTRA, C.; ZHONG, Z. & FEIJEN, J. Enzyme-mediated fast *in situ* formation of hydrogels from dextran-tyramine conjugates. *Biomaterials*, 28:2791-2800, 2007.

- KENAWY, E.R. Biologically active polymers: Controlled-release formulations based on crosslinked acrylamide gel derivatives. *React. Funct. Polym.*, 36:31-39, 1998.
- KESHAVA MURTHY, P.S.; MURALI MOHAN, Y.; SREERAMULU, J. & MOHANA RAJU, K. Semi-IPNs of starch and poly(acrylamide-co-sodium methacrylate): Preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation. *React. Funct. Polym.*, 66:1482-1493, 2006.
- KIMHI, O. & BIANCO-PELED, H. Study of the interactions between protein-imprinted hydrogels and their templates. *Langmuir*, 23:6329-6335, 2007.
- KULKARNI, A.R.; SOPPIMATH, K.S.; AMINABHAVI, T.M.; DAVE, A.M. & MEHTA M.H. Glutaraldehyde crosslinked sodium alginate beads containing liquid pesticide for soil application. *J. Contr. Release*, 63:97-105, 2000.
- NOGUEIRA, A.R.A.; SOUZA, G.B. & BATISTA, L.A.R. Determinação espectrofotométrica de nitrogênio em digeridos de plantas em sistema de análise por injeção em fluxo. *Química Nova*, 19:33-36, 1996.
- REIS, B.F. Análise química por injeção em fluxo: Vinte anos de desenvolvimento. *Química Nova*, 19:51-58, 1996.
- RUDZINSKI, W.E.; DAVE, A.M.; VAISHNAV, U.H.; KUMBAR, S.G.; KULKARNI, A.R. & AMINABHAVI, T.M. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Des. Monomers Polym.*, 5:39-65, 2002.
- SARAYDIN, D.; KARADAĞ, E. & GÜVEN, O. The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels. *Polym. Bull.*, 41:577-584, 2004.
- SHAVIT, U.; SHAVIV, A.; SHALIT, G. & ZASLAVSKY, D. Release characteristics of a new controlled release fertilizer. *J. Contr. Release*, 43:131-138, 1997.
- SHAVIV, A. Advances in controlled release fertilizers. *Adv. Agron.*, 71:1-49, 2001.
- 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.*, 69:631-643, 2007.
- TANG, Y.-F.; DU, Y.-M.; HU, X.-W.; SHI, X.-W. & KENNEDY, J.F. Rheological characterization of a novel thermosensitive chitosan/poly(vinyl alcohol) blend hydrogel. *Carbohydr. Polym.*, 67:491-499, 2007.
- WANG, H.; WANG, Z. & ZHU, B. Preparation and properties of new non-loading and superhigh ammonium nitrate loading hydrogels. *React. Funct. Polym.*, 67:225-232, 2007.
- WU, L. & LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydr. Polym.*, 72:240-247, 2008.
- 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.*, 43:915-927, 2007.