



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

Carlos Roberto Ferreira Junior

**Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila
e hidrogel para uso agrícola**

Ilha Solteira
2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

Carlos Roberto Ferreira Junior

**Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila
e hidrogel para uso agrícola**

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada
Orientador

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Ilha Solteira
2015

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

F383s Ferreira Junior, Carlos Roberto .
 Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e
 hidrogel para uso agrícola / Carlos Roberto Ferreira Junior. – Ilha Solteira:
 [s.n.], 2015
 80 f. : il.

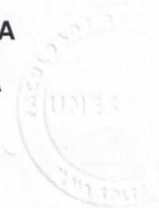
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
 Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos
 Materiais, 2015

 Orientador: Fauze Ahmad Aouada
 Inclui bibliografia

 1. Hidrogel. 2. Nanoargila. 3. Liberação controlada.
 4. Grau de intumescimento. 5. Fertilizante. 6. Nanocompósito.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e hidrogel para uso agrícola

AUTOR: CARLOS ROBERTO FERREIRA JUNIOR

ORIENTADOR: Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. RICARDO HIDALGO SANTIM
Instituto de Ciências Agrárias - UFMG

Data da realização: 21 de agosto de 2015.

Agradecimentos

"A ingratidão é uma forma de fraqueza. Jamais conheci um homem de valor que fosse ingrato".

(Johann Goethe)

Meus agradecimentos, primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e a oportunidade de ampliar meus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

À Alana Vieira de Oliveira, pelo apoio, cumplicidade e constante presença nos momentos difíceis.

Aos meus pais e minhas irmãs pela dedicação e carinho.

À Universidade Estadual Paulista, campus de Ilha Solteira, em especial ao Departamento de Física e Química, pela oportunidade.

Aos colegas de laboratórios pelos vários momentos agradáveis e divertidos.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física e Química e do programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Lista de Tabelas

Tabela 1-	Monômeros comumente usados na síntese de polímeros superabsorventes.....	21
Tabela 2-	Formulação MAA/n% argila.....	32
Tabela 3-	Valores de k e n obtidos para diferentes concentrações de argila e meios de intumescimento: água, solução de NaCl, CaCl_2 e AlCl_3	45
Tabela 4-	Temperaturas inicial (T_i), final (T_f) e de máxima perda de massa ($T_{\text{máx}}$).....	66
Tabela 5-	Temperaturas inicial (T_i), final (T_f) e entalpia (ΔH) na desidratação do material.	69
Tabela 6-	Grau de intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis com 0 e 20% de nanoargila em água destilada, após a imersão em solução de KH_2PO_4 e após a liberação do nutriente em água. ...	70

Lista de Figuras

Figura 1-	Um possível mecanismo proposto para a formação dos hidrogéis de poli (ácido metacrílico).....	14
Figura 2-	Representação de cadeias macromoleculares (a) Cadeia sem ramificações (b) Cadeia com ramificações (c) Cadeia reticulada.....	15
Figura 3-	Esquema representativo no estado (a) seco e (b) intumescido dos hidrogéis.....	19
Figura 4-	Estrutura química do PMAA.	23
Figura 5-	Esquema representativo da Cloisita- Na^+	24
Figura 6-	Representação esquemática de várias estruturas de nanocompósito polímero/argila: (a) Intercalada, (b) Esfoliada e (c) Intercalada-esfoliada.....	24
Figura 7-	Comparação da concentração do fármaco entre o sistema de liberação controlada e administração convencional.....	25
Figura 8-	Locais de tecidos aplicáveis para os sistemas de administração de medicamentos à base de hidrogel.	26
Figura 9-	Fluxograma das formulações dos hidrogéis nanoestruturados para o sistema PMAA/argila.....	31
Figura 10-	Curva de calibração condutividade x concentração de solução KH_2PO_4	36
Figura 11-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações de nanoargila.	37
Figura 12-	Variação do grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) em função da concentração de argila.	38
Figura 13-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para água destilada e diferentes concentrações de solução salina de NaCl: (a) hidrogéis como 0% de nanoargila e (b) hidrogéis com 20% de nanoargila.....	40
Figura 14-	(a) Dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio Q_{eq} dos hidrogéis composto de 0% e 20% de argila em função da concentração de NaCl na solução salina de intumescimento e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas concentrações de NaCl na solução salina de intumescimento (Q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_d).	41

Figura 15-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para água destilada e diferentes soluções salinas: (a) hidrogéis como 0% de nanoargila e (b) hidrogéis com 20% de nanoargila.	42
Figura 16-	(a) Dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio Q_{eq} dos hidrogéis composto de 0% e 20% de argila em função da variação da solução salina de intumescimento e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas de intumescimento (Q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_d).	43
Figura 17-	Curva de $\ln F$ vs $\ln t$ para o hidrogel sintetizado a partir de 7,5% de MAA e 10% de argila Cloisita Na^+	44
Figura 18-	(a) constante de difusão k e (b) expoente difusional n em função da concentração de nanoargila.	46
Figura 19-	Espectros de FTIR referentes à nanoargila Cloisita- Na^+ pura, poli(ácido metacrílico) puro e nanocompósitos compostos de PMAA / nanoargila.	47
Figura 20-	Modelo esquemático proposto que ilustra a interação entre o hidrogel de PMAA e a nanoargila Cloisita- Na^+	49
Figura 21-	Difratogramas de raios-X da nanoargila Cloisita- Na^+ , PMMA e dos nanocompósitos com diferentes teores de argila.	50
Figura 22-	Difratograma de raios-X do PMMA.....	52
Figura 23-	Micrografia de MEV da nanoargila Cloisita- Na^+ pura com magnitude de: (a) 300x, (b) 1000x; (c) 5000x e (d) 10000x.	53
Figura 24-	Micrografia de MEV do hidrogel de PMAA puro com magnitude de: (a1) e (a2) 300x; (b1) e (b2) 1000x; (c1) e (c2) 5000x.	54
Figura 25-	Micrografia de MEV do nanocompósito de PMAA/10%argila com magnitude de: (a1) e (a2) 300x; (b1) e (b2) 1000x; (c1) e (c2) 5000x.	55
Figura 26-	Micrografia de MEV do nanocompósito de PMAA/20%argila com magnitude de: (a1) e (a2) 300x; (b1) e (b2) 1000x; (c1) e (c2) 5000x.	56
Figura 27-	Micrografia de MEV com magnitude de 1000x: (a) PMAA/0% argila; (b) PMAA/10% argila e (c) PMAA/20% argila.	57
Figura 28-	Micrografia de MEV com magnitude de: (a) 5000x PMAA/10% argila; (b) 25000x PMAA/10% argila; (c) 50000x PMAA/10% argila e (d) 10000x PMAA/20% argila.	58
Figura 29-	(a) Micrografia, (b) espectro de EDS e gráficos com as porcentagens dos elementos que compõem o hidrogel de PMAA puro (c) em massa e (d) atômica.	59
Figura 30-	(a) Micrografia, (b) espectro de EDS e gráfico com a porcentagem dos elementos que compõem a argila (c) em massa e (d) atômica.....	60

Figura 31-	(a) Micrografia, (b) espectro de EDS e gráfico com a porcentagem dos elementos que compõem o nanocompósito PMAA/10% argila (c) em massa e (d) atômica.....	61
Figura 32-	(a) Micrografia, (b) espectro de EDS e gráfico com a porcentagem dos elementos que compõem o nanocompósito PMAA/20% argila (c) em massa e (d) atômica.....	62
Figura 33-	Esquema representativo da penetração do hidrogel entre as plaquetas de nanoargila.	63
Figura 34-	Curvas (a) termogravimétricas (TG) e (b) termogravimétricas diferenciais (DTG) do PMAA puro, argila pura e dos nanocompósitos PMAA/argila.	64
Figura 35-	Resíduo final em (mg) e (porcentagem) da decomposição térmica dos nanocompósitos em 700 °C.....	66
Figura 36-	Curvas DSC do PMAA puro, argila pura e dos nanocompósitos PMAA/argila..	67
Figura 37-	Processo de anidridização do PMAA.	68
Figura 38-	(a) Perfil de liberação controlada de K^+ para os hidrogéis com 0 e 20% de nanoargila; (b) Perfil de liberação controlada de K^+ por grama dos hidrogéis de 0 e 20% de nanoargila para solução de 2000 ppm de KH_2PO_4	69

Lista de Abreviações

AA	ácido acrílico
AlCl ₃	cloreto de alumínio
APS	persulfato de amônia
CaCl ₂	cloreto de cálcio
CMC	carboximetilcelulose
CRF	formulações de liberação controlada
CTS	quitosana
d	espaçamento interplanar
DRX	difração de raios-X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	análise termogravimétrica diferencial
EDX	espectroscopia de dispersão de energia de raios-X
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IPN	<i>Interpenetrated Polymer Network</i>
K	constante de difusão
K ₂ S ₂ O ₈	persulfato de potássio
KBr	brometo de potássio
MAA	ácido metacrílico
MBAAm	N,N'-metilenobisacrilamida
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MM	massa molar

MMT	montmorolonita
Ms	massa seca do hidrogel
Mt	massa intumescida do hidrogel
n	expoente difusional
NaCl	cloreto de sódio
NPK	nitrogênio, fósforo e potássio
OFL	ofloxacin
PAAm	poliacrilamida
PMAA	Poli (ácido metacrílico)
Q	grau de intumescimento
Q_{eq}	grau de intumescimento no equilíbrio
Tc	temperatura de cristalização
TEMED	N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina
Tg	temperatura de transição vítrea
TG	análise termogravimétrica
Tm	temperatura de fusão cristalina
Λ	comprimento de onda da radiação incidente

Resumo

O principal objetivo de sistemas de liberação controlada é manter a concentração de um determinado soluto dentro dos níveis de eficiência por um período desejado com uma única dose. No caso dos agrotóxicos, tal tecnologia auxilia a reduzir impactos ao meio ambiente. O uso dos hidrogéis como veículos de liberação controlada surgiu como um meio promitente por apresentar algumas propriedades tais como: biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade. Hidrogéis com nanoargila dispersa compõem uma nova classe de nanocompósitos que combinam a elasticidade e a permeabilidade dos hidrogéis com a alta capacidade das argilas de absorverem diferentes substâncias. Nesta dissertação foram sintetizados e caracterizados hidrogéis nanoestruturados obtidos a partir de ácido metacrílico (MAA) e composições variadas de nanoargila Cloisita Na⁺. A caracterização hidrofílica dos hidrogéis foi investigada por meio de estudos de grau de intumescimento (Q) usando água pura e soluções salinas como meio de intumescimento. Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) identificou bandas características tanto do poli(ácido metacrílico) (PMAA) quanto da nanoargila e uma possível interação entre eles. A dispersão das plaquetas de nanoargila na matriz polimérica foi avaliada por difração de raios-X (DRX). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificou uma morfologia homogênea, com poros visivelmente uniformes. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), apresentou elementos da nanoargila nos nanocompósitos, confirmando assim uma interação entre ambos. Propriedades térmicas, feitas por análise termogravimétrica (TG), análise termogravimétrica diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), apontaram uma melhor estabilidade térmica dos nanocompósitos em comparação ao hidrogel puro. E por fim, testes preliminares de liberação controlada foram realizados e os nanocompósitos estudados aqui apresentaram potencial para ser aplicados na agricultura, principalmente como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada de fertilizantes.

Palavras-chave: Hidrogel. Nanoargila. Liberação controlada. Grau de intumescimento. Fertilizante. Nanocompósito.

Abstract

The main objective of controlled release systems is to maintain the concentration of certain solute within efficiency level by desired period from a single dose. In the agrochemical case, such technology helps to reduce impacts in the environment. The use of hydrogels as controlled release carrier emerged as a prospective means for exhibit some properties such as biodegradability, biocompatibility and no toxicity. Hydrogel with dispersed nanoclay comprise a new class of nanocomposites that combine the elasticity and permeability of hydrogels with high nanoclay capability to absorb different substances. In this dissertation, nanostructured hydrogels obtained from methacrylic acid (MAA) and varied Cloisite- Na^+ nanoclay content were synthesized and characterized. The hydrophilic characteristic of the hydrogels was investigated by degree of swelling (Q) using pure water and in saline solutions as swelling media. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) identified the characteristic bands of the poly (methacrylic acid) (PMAA), nanoclay and a possible interaction between them. The dispersion of the nanoclay platelets in the polymeric matrix was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The scanning electron microscopy (SEM) identified a homogeneous morphology, with visibly uniform pores. The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) showed elements coming of the nanoclay in the nanocomposite, confirming the interaction between both. Thermal properties, performed by thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG) analyzes and differential scanning calorimetry (DSC), showed a better thermal performance of the nanocomposites when compared to pure hydrogel. Finally, preliminary tests of controlled release were done and indicated that the nanocomposites present great potential to be applied in agriculture, especially as carrier vehicle in the controlled release of fertilizers.

Keywords: Hydrogel. Nanoclay. Controlled release. Degree of swelling. Fertilizer. Nanocomposite.

Sumário

1	INTRODUÇÃO TEÓRICA	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	15
2.2	HIDROGÉIS	18
2.3	HIDROGÉIS OBTIDOS A PARTIR DE DERIVADOS DE ÁCIDO ACRÍLICO.....	22
2.4	HIDROGÉIS COM ARGILA	23
2.5	LIBERAÇÃO CONTROLADA	25
2.6	LIBERAÇÃO CONTROLADA NA AGRICULTURA.....	27
2.7	HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS COM ARGILA PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA	27
3	OBJETIVOS	29
3.1	OBJETIVO GERAL.....	29
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1	SÍNTESE DE DIFERENTES HIDROGÉIS MICRO E NANOESTRUTURADOS.....	30
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS	32
4.2.1	Grau de intumescimento (Q)	32
4.2.2	Efeito salino sobre o grau de Intumescimento	33
4.2.3	Parâmetros cinéticos	33
4.2.4	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.2.5	Difração de Raios-X (DRX)	34
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX)	34
4.2.7	Análise Térmica	35
4.2.7.1	Análise termogravimetria (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG).....	35
4.2.7.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	35
4.2.8	Teste de liberação controlada	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

5.1	GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q).....	37
5.2	NFLUÊNCIA DO MEIO SALINO NO GRAU DE INTUMESCIMENTO.....	39
5.3	PARÂMETROS DE CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO	43
5.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	47
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	50
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	52
5.7	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	58
5.8	ANÁLISE TÉRMICA	64
4.2.8	Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG).....	64
4.2.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	67
5.9	TESTE DE LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	69
6	PERSPECTIVA FUTURA.....	71
7	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

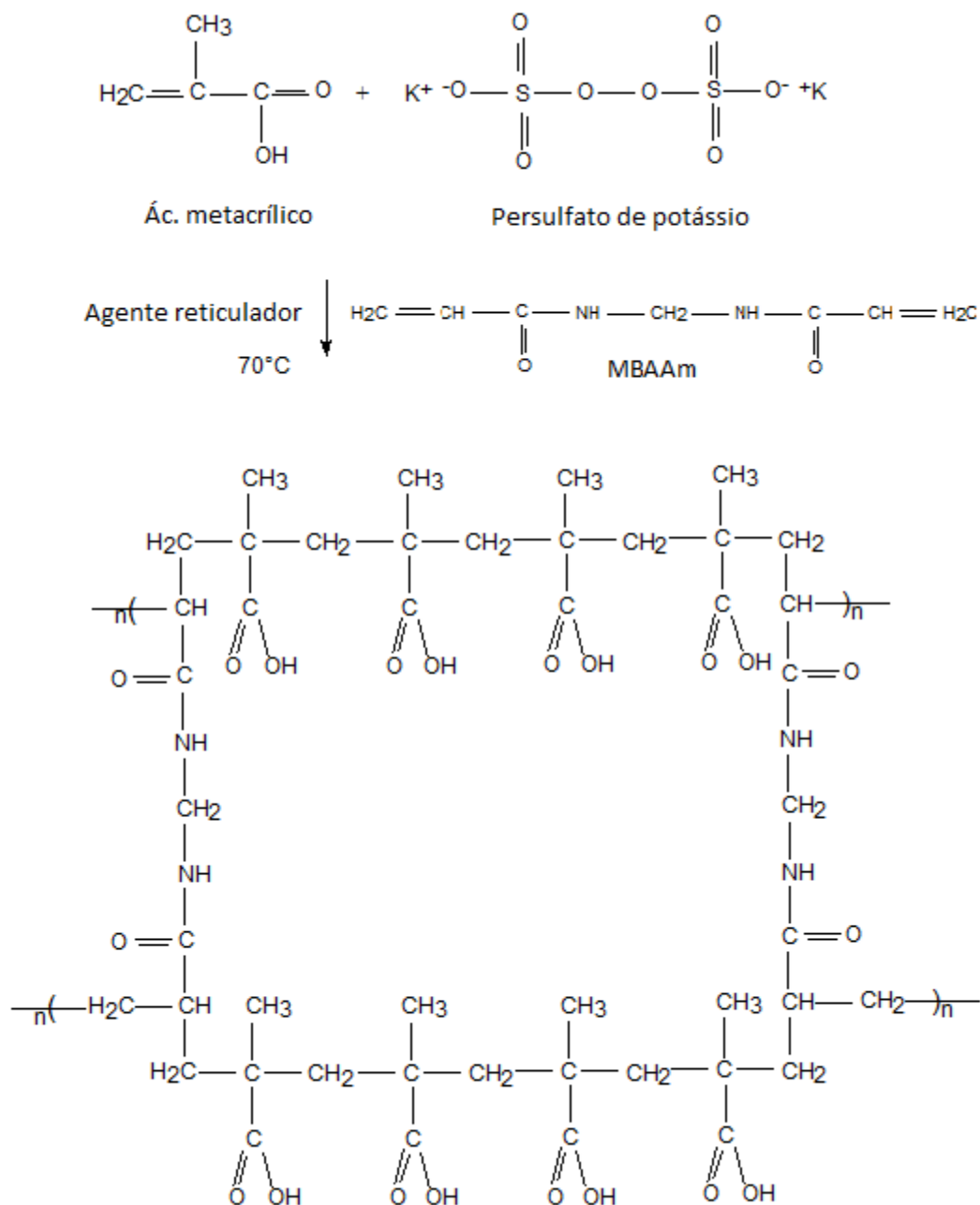
Fertilizantes e herbicidas utilizados na agricultura tornaram-se uma indústria multibilionária como um todo. O Brasil é o maior consumidor mundial de produtos químicos, com mais de um milhão de toneladas por ano. Produtos com maior valor agregado, são tecnologias inovadoras, a fim de evitar dificuldades encontradas com a aplicação convencional destes produtos. A liberação controlada é promissora, pois permite a manutenção das concentrações dentro de uma faixa ideal evitando problemas de ineficiência e toxicidade, minimizando os impactos ambientais e aumentando a eficiência.

Nesse contexto, os hidrogéis nanoestruturados aparecem como um meio de carregadores para sistemas de liberação controlada por apresentarem propriedades promissoras, tais como: biodegradabilidade, atoxicidade, baixo custo, rápida absorção e capacidade de dessorção controlada de água e solutos.

Baseado em trabalhos anteriores e a possibilidade de obtenção com reprodutibilidade, foi escolhido o ácido metacrílico como monômero para a síntese dos hidrogéis a ser estudado nesse trabalho.

Seguindo uma linha semelhante de pensamento descrita por Panic et al. (2010), foi proposto um mecanismo de síntese dos hidrogéis de poli (ácido metacrílico) desenvolvido nesse trabalho (Figura 1). Nesse modelo, o iniciador persulfato de potássio ataca a ligação dupla (funcionalidade) do MAA que por sua vez reage com as moléculas do agente de reticulação MBAAm que possuem funcionalidade 4. A temperatura de aquecimento foi de 70 °C, agindo então como catalisador no processo e após 24 horas é formada a estrutura do hidrogel.

Figura 1- Um possível mecanismo proposto para a formação dos hidrogéis de poli (ácido metacrílico).



Fonte: Próprio autor.

Depois de conseguido a concentração ideal do monômero ácido metacrílico para a síntese do hidrogel, foi escolhido a nanoargila Cloisita- Na^+ para ser incorporada ao sistema do PMAA e investigar as propriedades do produto final.

Tal escolha foi baseada em estudos anteriores desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa.

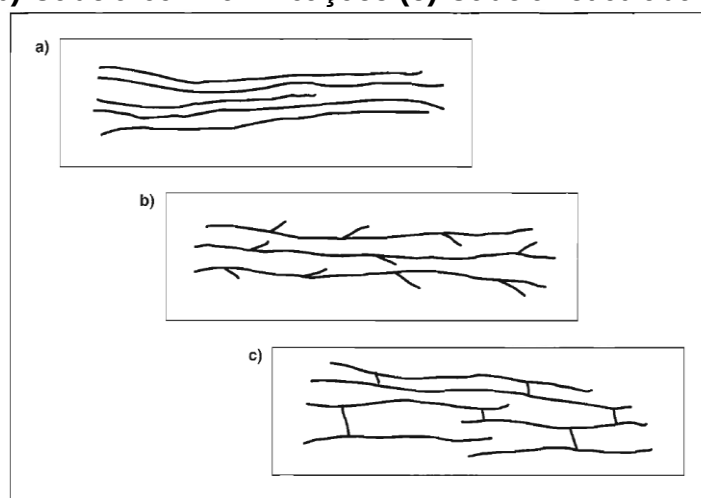
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero (CANEVAROLO JUNIOR, 2010). A composição centesimal do polímero pode ser praticamente a mesma dos monômeros (no qual o polímero é obtido por reação de poliadição), ou um pouco diferente (no qual o polímero é obtido por reação de policondensação), ou seja, essa é dependente do tipo de reação que promoveu a interligação dos meros para formar a cadeia polimérica. A reação química que conduz à formação de polímeros é a polimerização (MANO; MENDES, 1999).

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague, sendo denominados como *polímeros lineares*. Podem apresentar ramificações, podendo então ser denominados como *polímeros ramificados*, com maior ou menor complexidade. Podem ainda exibir cadeias mais complexas, com ligações cruzadas, formando *polímeros reticulados*. A Figura 2 representa essas estruturas de modo simplificado.

Figura 2- Representação de cadeias macromoleculares **(a)** Cadeia sem ramificações **(b)** Cadeia com ramificações **(c)** Cadeia reticulada.



Fonte: Mano e Mendes (1999).

Os polímeros podem ser classificados de várias maneiras, de acordo com seu enfoque. No que se refere ao comportamento mecânico, os polímeros podem ser classificados como plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO JUNIOR, 2010):

- **Plástico:** são materiais que, embora sólido no estado final, em algum estágio do seu processamento podem tornar-se fluidos e moldáveis, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão.
- **Borracha:** são materiais que exibem elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente.
- **Fibra:** é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal, com elevada razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D) ($L/D \geq 100$).

Um dos fatores que mais afetam as propriedades dos polímeros diz respeito às temperaturas nas quais ocorrem as transições de fases (MARINHO, 2005). A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz ou um fluido viscoso. Portanto, o conhecimento das características físico-químicas inerentes de um polímero é fundamental para a compreensão de seu desempenho termomecânico (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

De um modo geral, os polímeros podem apresentar pelo menos três temperaturas de transição térmicas importantes (CANEVAROLO JUNIOR, 2010):

- **Temperatura de transição vítrea ou T_g :** Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade. Abaixo da temperatura T_g o polímero está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço, como um vidro.
- **Temperatura de fusão cristalina ou T_m :** Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento,

desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido).

- **Temperatura de cristalização ou T_c :** Durante o resfriamento de um polímero semicristalino, isto é, de uma temperatura acima da T_m , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular.

Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (denominadas como monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade. Portanto, para que uma molécula de baixa massa molecular produza polímero, é necessário que sua funcionalidade seja pelo menos igual a dois ($f \geq 2$). A bifuncionalidade pode ser conseguida com a presença de grupos funcionais reativos e/ou ligações duplas reativas. Moléculas polifuncionais ($f \geq 3$) produzem uma rede tridimensional (CANEVAROLO JUNIOR, 2010), similar à cadeia reticulada apresentada na Figura 2c. Além disso, é necessário além da bifuncionalidade, que os monômeros sejam submetidos a condições adequadas e também é preciso considerar o tipo de produtos que se pretende obter, cujas propriedades dependem da técnica e das condições empregadas na polimerização.

Os polímeros são materiais versáteis com relevantes aplicações na área médica, engenharia e agricultura (OLIVEIRA; LIMA, 2006). Recentemente, o desenvolvimento de polímeros naturais modificados como dispositivos de liberação controlada na agroindústria surgiu como uma nova e promissora tecnologia. É importante ressaltar que o uso de fertilizantes e disponibilização de água são fatores importantes que limitam a produção da agricultura, por isso é muito importante melhorar a utilização dos recursos hídricos e de fertilizantes (RAAFAT et al., 2012).

Dentre as diversas opções de matrizes poliméricas com potencialidade de aplicação na agricultura, mais especificamente como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada de água e insumos agrícolas destacam-se os hidrogéis.

2.2 HIDROGÉIS

Estudos relativos aos hidrogéis iniciaram-se em 1960 com Otto Wichterle e Drahoslav Lim com o poli (2-hidroxietil metacrilato), material usado para fabricação de lentes de contato (DELIGKARIS et al., 2010).

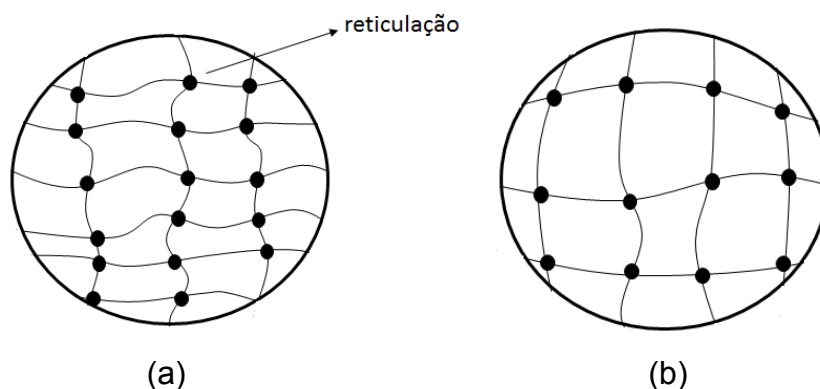
Os hidrogéis são materiais hidrofílicos e insolúveis em água ligados por reticulação química e/ou física (ZHOU et al. 2013). Estes são capazes de absorver uma grande quantidade de água (AOUADA, 2009) em um curto espaço de tempo e liberá-la controladamente. Podem ser quimicamente estáveis (hidrogéis químicos) ou podem se desintegrar e dissolver após um estímulo externo (hidrogéis físicos) (HOFFMAN, 2012). São considerados hidrogéis físicos ou temporários quando as redes são mantidas por interações físicas como forças secundárias incluindo, forças de van der Waals e forças de hidrogênio (MAIA et al., 2009), estes ao sofrerem um estímulo externo como mudança de pH ou temperatura podem ter suas redes dissolvidas (AOUADA, 2009) ou podem ser chamados de hidrogéis químicos ou permanentes quando formam estruturas reticuladas quimicamente (MAIA et al., 2009).

Num sistema de liberação a base de hidrogel, a taxa de intumescimento é um parâmetro muito importante, pois exercem grande influência nas propriedades de transporte e está relacionada, entre outros fatores, com o grau de reticulação do polímero (KIN et al., 2009). Sua afinidade em absorver água está diretamente ligada à presença de grupos hidrofílicos tais como $-OH$, $-CONH-$, $-CONH_2-$ e $-SO_3H-$ na estrutura que forma o polímero, podendo atingir mais de 90% em peso de hidratação dependendo do meio de intumescimento (HAMIDI et al., 2008).

Quando o hidrogel começa a absorver água, os grupos polares são hidratados e as redes poliméricas incham (Figura 3). Após os sítios polares e hidrofílicos terem interagidos com água, a rede absorverá a água adicional,

devido à força osmótica da rede no sentido de diluí-la. Este intumescimento adicional contrapõe as ligações físicas e químicas, produzindo uma força de retração elástica da rede. Quando as duas forças se contrabalancearem, o hidrogel atingirá um nível de equilíbrio de intumescimento (HOFFMAN, 2012).

Figura 3- Esquema representativo no estado **(a)** seco e **(b)** intumescido dos hidrogéis.



Fonte: Próprio Autor

Segundo Deligkaris et al. (2010), os hidrogéis podem ser amorfos, semicristalinos, ligados por ligações de hidrogênio ou supramoleculares segundo sua estrutura física. Com relação à carga, neutros ou iônicos.

O método de preparação conduz a formação de algumas classes importantes de hidrogéis (AHMED, 2013), exemplificadas abaixo:

- **hidrogéis homopoliméricos** refere-se a uma rede de polímeros formada por um único tipo de monômero.
- **hidrogéis copoliméricos** são compostos de dois ou mais tipos de monômeros, dispostos numa configuração aleatória, em bloco ou alternados ao longo da rede polimérica.
- **hidrogéis do tipo IPN** (do inglês *Interpenetrated Polymer Network*), uma importante classe dos hidrogéis, sendo obtidos por meio da formação de duas redes poliméricas (de dois polímeros diferentes) reticuladas independentemente.

Ainda segundo AHMED, hidrogéis podem ser classificados em dois grupos baseados na sua origem: naturais ou sintéticos. Hidrogéis naturais são biocompatíveis, portanto, são estudados como promitentes biomateriais para engenharia médica. Por outro lado, estes apresentam baixa resistência mecânica, limitando assim sua aplicação em alguns casos (ZHAO et al., 2013).

Nas últimas décadas, hidrogéis naturais foram substituídos por hidrogéis sintéticos, devido a sua longa vida útil, alta capacidade de absorver água e alta resistência. Além disso, são estáveis em condições de fortes flutuações de temperaturas. Por outro lado, não apresentam boa biocompatibilidade com o tecido humano, limitando seu campo de atuação na área médica. Nesta, que é a área na qual os hidrogéis mais atuam, são utilizados na liberação controlada de fármacos e para hidratação de ferimentos e queimaduras (OLIVEIRA, 2013), pois sua capacidade de absorver água os assemelham muito ao tecido vivo e sua consistência elastomérica minimiza o atrito entre o tecido e o hidrogel (MOURA, 2005).

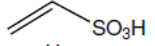
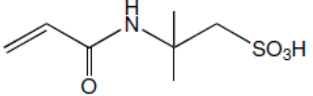
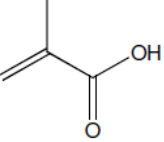
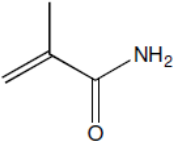
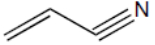
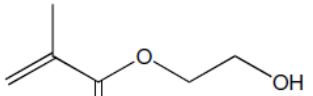
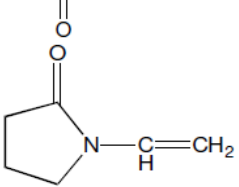
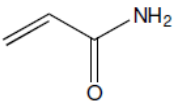
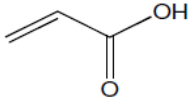
Desde a criação dos primeiros hidrogéis sintéticos, essa tecnologia tem sido aplicada em sistema de liberação de fármaco (SHAIK et al., 2012; STRONG et al., 2014), lentes de contato (MUNTZ et al., 2015), tratamento de queimaduras (WANG et al., 2012), aplicações biomedicinas (HOFFMAN, 2012; KENAWY et al., 2014), agricultura (AOUADA et al., 2011; HEMVICHIAN et al., 2014), entre outros.

Uma variedade de hidrogéis tem sido empregada como sistema de liberação controlada por apresentar algumas propriedades tais como, biocompatibilidade (HOFFMAN, 2012), biodegradabilidade e não toxicidade (AHMED, 2013). Nessa vertente, uma das aplicações mais importantes dos hidrogéis é para fins agrícolas, especialmente para a utilização eficaz da água em regiões secas e desérticas e como sistema de liberação controlada de insumos agrícolas, dentre eles agrotóxicos e fertilizantes. Dependendo do método de aplicação e condições climáticas, até 90% dos agrotóxicos aplicados poderá nunca atingir seu objetivo (POURJAVADI et al., 2012), e ainda assim, a aplicação convencional de agrotóxico resulta na contaminação das águas subterrâneas constituindo um grande problema.

Na síntese de compostos superabsorventes (incluindo os hidrogéis) é empregada uma variedade de monômeros, destacando-se os derivados de

poliacrilato e poliacrilamida. (Tabela 1). O composto N,N'-metilenobisacrilamida (MBAAm), persulfato de potássio ou sódio, são respectivamente o agente de reticulação e iniciadores solúveis em águas frequentemente utilizados na síntese de hidrogéis via radical livre.

Tabela 1- Monômeros comumente usados na síntese de polímeros superabsorventes.

Monômero	Fórmula estrutural	Sigla
Ácido vinil sulfônico		AVS
Ácido 2-acrilamida-2-metilpropano-sulfônico		AMPS
Ácido metacrílico		AMA
Metacrilamida		MAM
Acrilonitrila		AN
2-Hidroxietilmetacrilato		HEMA
N-vinilpirrolidona		NVP
Acrilamida		AAM
Ácido acrílico		AAC

Fonte: Magalhães (2009).

2.3 HIDROGÉIS OBTIDOS A PARTIR DE DERIVADOS DE ÁCIDO ACRÍLICO

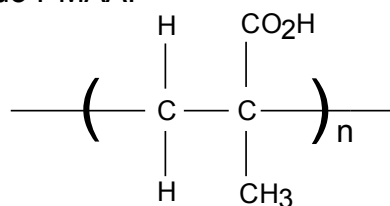
Na literatura encontram-se diversos trabalhos relacionados com síntese e possíveis aplicações de hidrogéis obtidos a partir de derivados de ácido acrílico. Por exemplo, Pourjavadi et al. (2009) estudou um hidrogel baseado em ágar e investigou a concentração de alguns componentes e parâmetros de síntese (ácido acrílico, MBAAm, ágar e temperatura de reação) sobre a capacidade de intumescimento deste. As variações nos parâmetros de reação afetaram a capacidade de intumescimento (estabelecendo uma condição ótima em 1,26 mol/L de ácido acrílico, 0,006 mol/L de MBAAm, 0,5 g de ágar e temperatura de reação de 85 °C).

Constantin et al. (2014) estudou o comportamento do poli (N-isopropilacrilamida-co-ácido metacrílico) em diferentes composições desses comonômeros como um copolímero sensível à temperatura e pH. Como iniciador foi utilizado o persulfato de amônia (APS) e o N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED) fez a função do catalisador.

MU et al. (2015) investigou um nanocompósito superabsorvente composto de 5 g de argila montmorolona (MMT), 70 g de ácido acrílico (AA) e 30 g de ácido metacrílico. O MBAAm foi usado como reticulador, hidróxido de sódio como agente de neutralização, persulfato de potássio responsável pela iniciação da síntese e a temperatura de 85 °C como catalisador. A capacidade de absorção de água do poli (ácido acrílico – ácido metacrílico)/montmorolona foi 532 vezes em relação ao seu próprio peso seco.

Segundo Peppas (2000), o poli(ácido metacrílico) (PMAA) é um polímero que pode ser explorado por meio de sua sensibilidade às mudanças de pH. Em baixos valores de pH's, geralmente valores abaixo de 5,5 os grupos carboxílicos (-COOH) não se ionizam, portanto, mantém suas redes contraídas. Em valores pH's elevados os grupos carboxílicos são ionizados a grupamentos -COO⁻ e estes se repelem mutuamente, consequentemente, há expansão do gel.

A Figura 4 ilustra a estrutura química do poli (ácido metacrílico).

Figura 4- Estrutura química do PMAA.

Fonte: Próprio autor.

Panic et al. (2010), propuseram uma metodologia de síntese por meio da adição de diferentes concentrações do monômero ácido metacrílico (MAA) à água sob agitação e atmosfera de nitrogênio, seguida da adição de hidróxido de sódio para neutralização. Após a neutralização, o agente reticulador N,N'-metilenobisacrilamida (MBAAm) é introduzido. Posteriormente, o iniciador é acrescentado à solução. Então a mistura é colocada num molde de vidro e levada a aquecimento a 80 °C durante 3 horas.

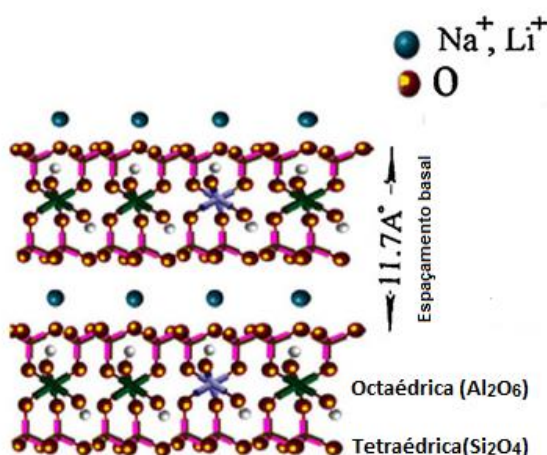
2.4 HIDROGÉIS COM ARGILA

No campo dos nanomateriais, nanocompósitos híbridos formados por polímero/argila dispõem de um considerado espaço, buscando o sinergismo dos componentes individuais nos nanocompósitos finais, o que pode ampliar sua aplicabilidade.

Argilas tais como, caulim (POURJAVADI et al., 2008), montmorolonita (MMT) (IRANI et al., 2013), hectorita (ZHANG et al., 2009), laponita (WANG et al., 2011), entre outras, têm sido utilizadas para a preparação de compósitos superabsorventes. A incorporação destes pós minerais prioriza a melhoria das propriedades finais dos nanocompósitos, tais como: capacidade de intumescimento, capacidade de sorção de solutos, resistência mecânica do gel e estabilidade térmica, e também reduzir os custos da produção (ZHANG; WANG, 2007).

A Cloisita- Na⁺, utilizada nesse trabalho, pertence a uma classe de MMT, é um alumino-silicato mineral hidratado. Sua estrutura consiste em uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas de silicato tetraédricas e cátions Na⁺ presentes entre essas camadas (Figura 5).

Figura 5- Esquema representativo da Cloisita- Na^+ .

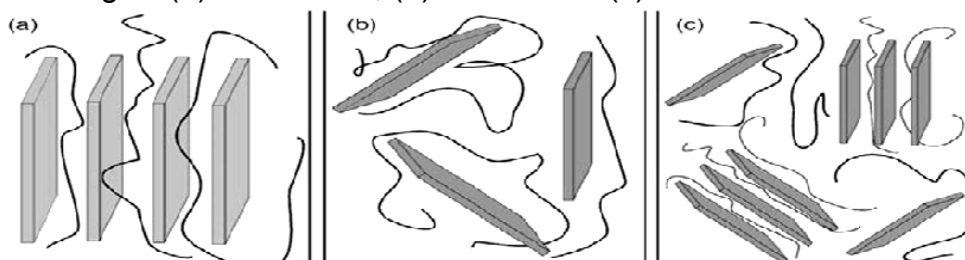


Fonte: Adaptado de Mallakpour e Moslemi (2012).

Os hidrogéis com argila dispersa compõem uma nova classe de compósitos que combinam a elasticidade e a permeabilidade dos hidrogéis com a alta capacidade das argilas de absorverem diferentes substâncias (OLIVEIRA, 2013). Três tipos de estruturas podem ser obtidas com relação à disposição das nanopartículas de argila no hidrogel: *Intercaladas*: quando as cadeias do hidrogel penetram entre as camadas da argila, sem afetar sua estrutura, porém, aumentando a distância das camadas. *Esfoliadas*: quando as camadas da argila estão totalmente dispersas na matriz polimérica. *Intercalada-Esfoliada*: junção das duas anteriores.

Os nanocompósitos de argila esfoliadas são os que se destacam atraindo maior interesse, uma vez que apresentam maiores áreas superficiais que aumentam as interações entre o polímero e a argila, representados na Figura 6(b).

Figura 6- Representação esquemática de várias estruturas de nanocompósito polímeros/argila: (a) Intercalada, (b) Esfoliada e (c) Intercalada-esfoliada.



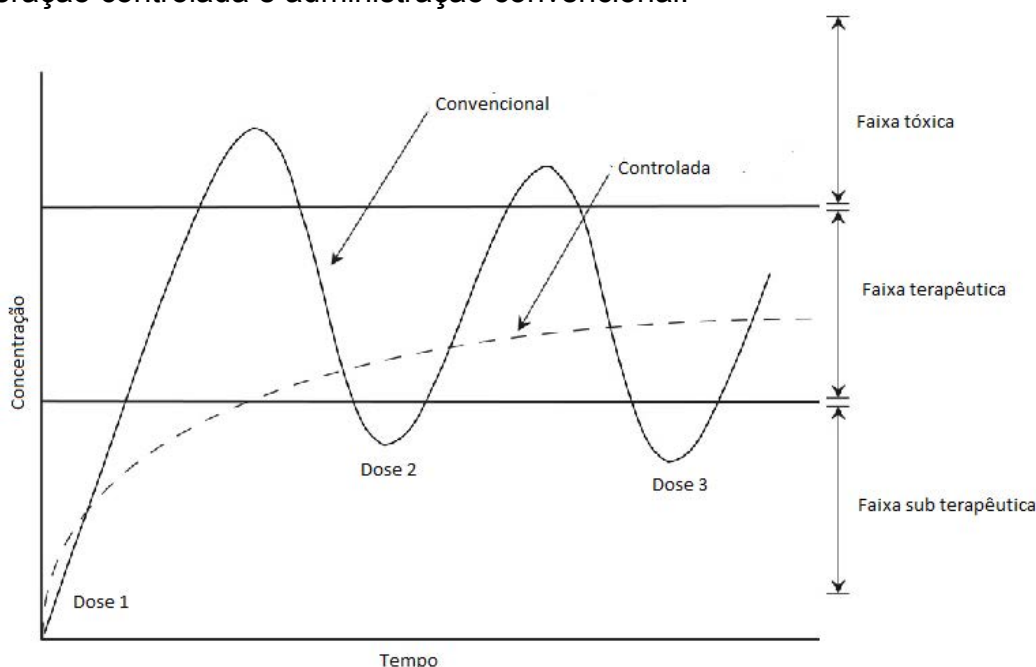
Fonte: Carrado (2003).

Em Haraguchi (2002) e colaboradores relataram um novo tipo de hidrogel com boas propriedades tecnológicas. Este tipo de hidrogel é composto de poliacrilamida e argila inorgânica, no qual as folhas de argila esfoliada agem como um efetivo agente de ligações cruzadas e exibe alta transparência, elevada taxa de intumescimento e boas propriedades mecânicas.

2.5 LIBERAÇÃO CONTROLADA

Inicialmente o termo sistema de liberação controlada foi usado para referir-se a um mecanismo desenvolvido para aperfeiçoar a liberação de fármacos, melhorando assim sua resposta terapêutica (COELHO, 2012), podendo direcionar a liberação dos mesmos num ponto específico do organismo (ALMEIDA, 2010). A liberação controlada permite manter a concentração da droga dentro dos níveis mínimos e máximos de eficiência por um período desejado com uma única dose (PEPPAS et al., 2010) (Figura 7).

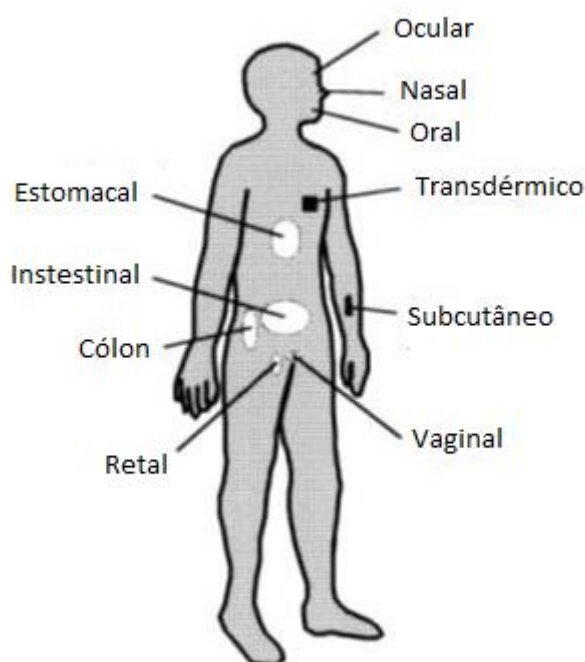
Figura 7- Comparação da concentração do fármaco entre o sistema de liberação controlada e administração convencional.



Fonte: Adaptado de Janssen et al. (2014).

A adequação dos hidrogéis como veículos de liberação controlada surgiu como um meio promitente por razões já mencionadas anteriormente como biodegradabilidade, biocompatibilidade, etc. Podem ser administrados via oral, retal, ocular, epidérmica e subcutânea (PEPPAS et al., 2000). A Figura 8 ilustra algumas vias nas quais podem ser aplicados hidrogéis para liberação controlada de drogas.

Figura 8- Locais de tecidos aplicáveis para os sistemas de administração de medicamentos à base de hidrogel.



Fonte: Adaptado de Peppas et al. (2000).

A liberação de insulina por meio de uma matriz polimérica pelo fato de um aumento da glicose nos diabéticos é um exemplo simples de liberação controlada. Isso pode ser conseguido por meio de polímeros inteligentes que reagem a sinais ambientais (enzimas e biomoléculas) e físico-químicos (temperatura, tensão mecânica, pH e forças iônicas) para os quais foram projetados (KIN et al., 2009).

2.6 LIBERAÇÃO CONTROLADA NA AGRICULTURA

Apesar de inicialmente o sistema de liberação controlada ter sido desenvolvido para o estudo de fármacos, formulações de liberação controlada na agroindústria tem sido objetivo de pesquisas nas últimas décadas.

Esses sistemas são utilizados para otimizar a disponibilidade dos insumos no solo. Sabe-se que cerca de 40% - 70% de nitrogênio, 80% - 90% de fósforo e 50% - 70% de potássio aplicados no solo são perdidos por lixiviação e não chegam à planta, o que não só aumenta os custos como também leva a poluição ambiental (WU; LIU, 2008). Assim, é requerida uma liberação mais controlada de agroquímicos para reduzir a quantidade de ingredientes ativos, sem diminuir sua eficiência. A substituição de formulações de agrotóxicos convencionais por sistema de liberação controlada não só ajuda a evitar o tratamento com quantidades excessivas de substância ativa, mas também oferece a solução mais adequada de aplicação em áreas especiais (POURJAVADI et al., 2009).

2.7 HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS COM ARGILA PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA

A síntese de novos nanocompósitos híbridos e o desenvolvimento de suas aplicações são áreas de pesquisa muito interessantes, e muito pouco exploradas. Em aplicações farmacêuticas, recentes esforços têm sido dedicados na formulação de nanocompósitos para a liberação de droga, já que este representa o meio mais adequado para a liberação de pequenas ou grandes quantidades de fármacos e outros agentes bioativos (HAMIDI et al., 2008).

Na agricultura existe muito interesse em tais materiais absorventes contendo argila para controlar a liberação de herbicidas em água (LI et al., 2008). Estes autores desenvolveram e avaliaram formulações de liberação controlada (CRFs) de acetocloro (herbicida que inibe a proliferação de ervas daninhas) por meio de hidrogéis formados por carboximetilcelulose (CMC) /

argila bentonita- Na^+ modificada, para algumas condições de preparo como tipo e quantidade de argila utilizada, além da cinética de liberação do herbicida. Os géis se mostraram como uma opção válida para liberação de acetocloro, sendo que todas as formulações apresentaram liberação por difusão *Fickiana* (processo no qual há um transporte de partículas de um meio de grande concentração para um meio de baixa concentração a fim de neutralizar o gradiente de concentração entre ambos). Além disso, a taxa de liberação pode ser ajustada pelos tipos e quantidades de argila utilizada na formulação.

Em outro trabalho, Bortolin et al. (2013) estudaram a dessorção de uréia em diferentes pH's (4, 7 e 9) de hidrogéis nanoestruturados compostos de PAAm/metilcelulose/montmorilonita, hidrolisados e não hidrolisados. Foi constatado em todos os casos que a dessorção da uréia é bastante sensível às mudanças de pH. Em nanocompósito não hidrolisados, o aumento da quantidade de argila, faz com que a quantidade de material dessorvido diminua e a taxa de dessorção ocorra de forma mais lenta. Sendo que em 72 horas praticamente todo o nutriente é dessorvido; já em hidrogéis sem a presença de argila isso ocorre entre 24-48 horas. Para hidrogéis hidrolisados os que dessorveram mais nutrientes foram os que continham maior quantidade de argila mostrando uma tendência inversa aos não hidrolisados. A taxa de dessorção no equilíbrio foi atingida em torno de 200 horas.

O comportamento de liberação controlada de fertilizante NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) em água e solo de hidrogéis nanocompósito composto de montmorilonita(MMT)/alginato-g-poli(ácido acrílico-co-acrilamida) foi investigada por (RASHIDZADEH; OLAD, 2014). Nos dois casos, hidrogéis compostos de argila apresentaram uma liberação mais lenta. No solo o composto Hid/NPK apresentou uma liberação de fertilizante de 38,2%, 58,0% e 73,1% em tempos iguais a 1, 7 e 30 dias após sua adição, respectivamente. Já o nanocompósito Hid/MMT/NPK exibiu uma liberação de 13,7%, 39,4% e 60,7% nos mesmos períodos supracitados. A liberação mais lenta a partir dos nanocompósitos pode estar relacionada ao fato do fertilizante ter que percorrer um caminho tortuoso criado pelas camadas de argila, que retarda a difusão do mesmo para o meio.

Li et al. (2008) estudaram o comportamento de liberação do metolacoloro (herbicida indicado para o controle de pré emergência em plantas), devido à

sua elevada solubilidade em água, tem um grande potencial de lixiviação migrando pelo solo ocasionando contaminação. No trabalho, hidrogéis nanocompósitos foram obtidos adicionando argila bentonita ao gel de carboximetilcelulose. Um total de 95% do metolacoloro é liberado a partir da formulação comercial em menos de 4 horas, enquanto que, pelo menos 500 horas são necessárias para a liberação de 90% do metolacoloro a partir das formulações com géis.

Pela breve revisão bibliográfica, é notório que o uso de hidrogéis nanoestruturados pode contribuir para a diminuição do uso indiscriminado de pesticidas e fertilizantes. O que vem acarretando sérios problemas ambientais, e em segundo plano, aumento no custo de produção de cultivares.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa dissertação abrange o desenvolvimento e caracterização de novos hidrogéis nanoestruturados baseados em nanoargila suportadas em redes reticuladas de poli(ácido metacrílico) visando sua aplicação como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidrogéis de poli(ácido metacrílico) (PMAA) contendo nanoargila Cloisita- Na^+ , variando a concentração de nanoargila.
- Analisar o grau de intumescimento (Q) dos hidrogéis em função do aumento da concentração da nanoargila e do meio externo de intumescimento.
- Avaliar morfologicamente os hidrogéis por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Estudar o grau de dispersão das plaquetas de nanoargila por difração de raios-X (DRX).

- Identificar os grupos funcionais presentes no nanocompósito com a inserção de nanoargila por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).
- Analisar as propriedades térmicas dos nanocompósitos por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG).
- Investigar o processo de dessorção controlada de KH_2PO_4 em água a partir dos nanocompósitos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

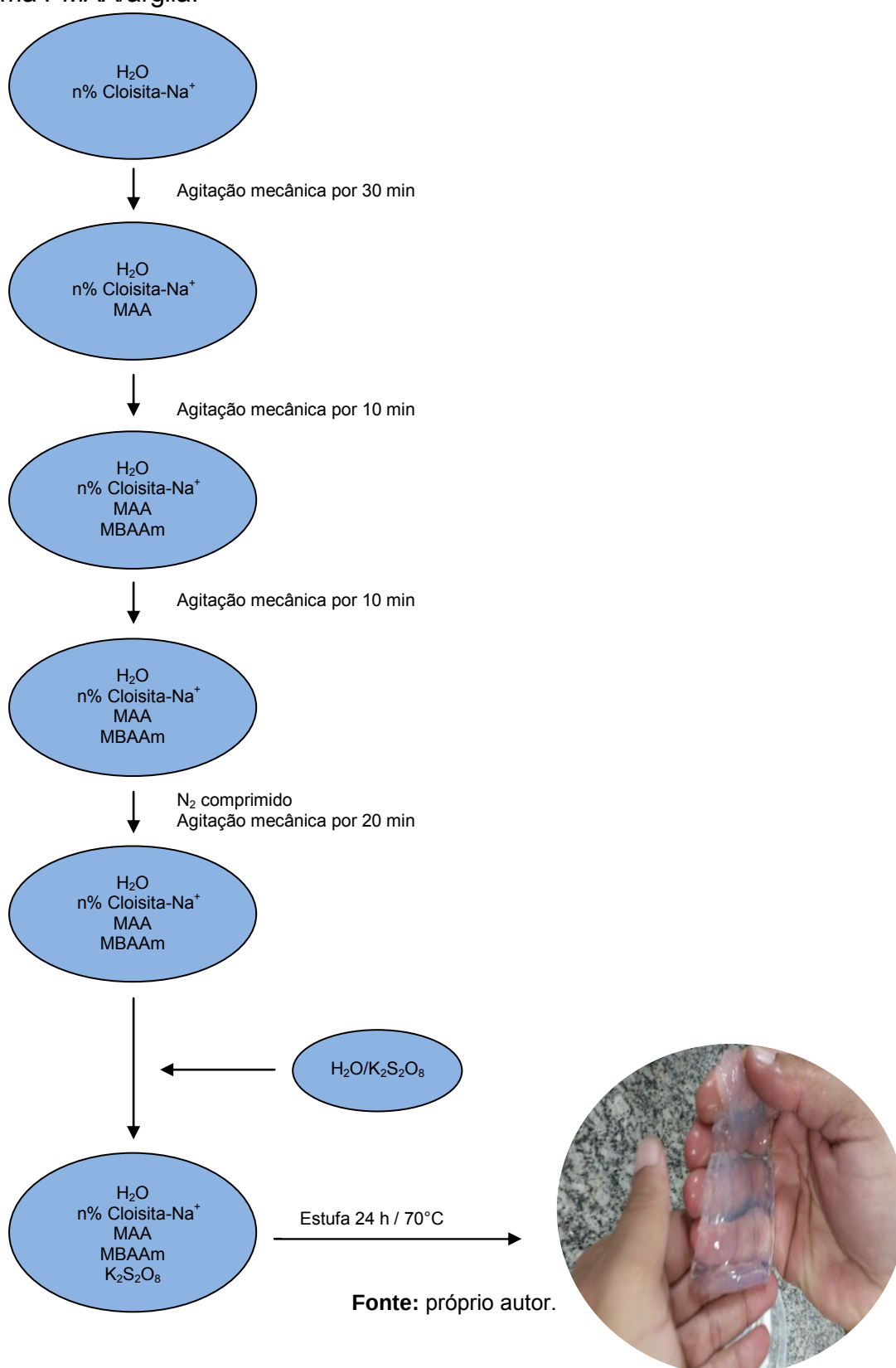
4.1 SÍNTESE DE DIFERENTES HIDROGÉIS MICRO E NANOESTRUTURADOS

Em estudos anteriores realizados por integrantes do nosso grupo de pesquisa, foram sintetizados hidrogéis a partir da polimerização e reticulação química do monômero ácido metacrílico (MAA; MM = 86,09 g/mol; d = 1,0015 g/mL; 99% da Aldrich) nas proporções de 5, 7,5, 10 e 15% m/v e agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm; MM = 164,17 g/mol da Vetec), que permitiram selecionar a matriz mais promissora para ser adotada no presente trabalho. Portanto, a partir dessa investigação inicial foi iniciado o estudo com os materiais nanoestruturados incorporando nanoargila Cloisita- Na^+ (Southern Clay Products®) em diferentes formulações em hidrogéis de PMAA.

Depois de preparada a solução contendo nanoargila e ácido metacrílico, foi borbulhado N_2 durante 20 minutos a fim de eliminar o oxigênio desta. Uma solução de iniciador persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) foi adicionada com o intuito de iniciar a reação de polimerização como mostrada no fluxograma na Figura 9. A solução resultante foi inserida entre duas placas de acrílico (10 x 10 cm) separadas por um separador de borracha de 0,5 cm. O sistema permaneceu em uma estufa a temperatura de 70 °C por 24 horas. Em seguida,

foi retirada do recipiente e feita a diálise em água destilada a fim de eliminar reagentes que não polimerizaram.

Figura 9- Fluxograma das formulações dos hidrogéis nanoestruturados para o sistema PMAA/argila.



Estão representadas na Tabela 2 as concentrações para o sistema dos hidrogéis com e sem argila.

Tabela 2- Formulação MAA/n% nanoargila

MAA (% m/v)	Cloisita-Na ⁺ (% m/m)
7,5	0
7,5	5
7,5	10
7,5	15
7,5	20

Fonte: próprio autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS

4.2.1 Grau de intumescimento

A capacidade de absorção de água pelos hidrogéis foi analisada por medidas de grau de intumescimento (Q) em relação ao tempo (AOUADA, 2009). Após serem purificados por diálise de 5 a 7 dias, os hidrogéis foram cortados em círculos de 22 mm de diâmetro e então colocados em uma estufa para secagem sob temperatura controlada de 40 °C por 24 horas. Depois de secos foram pesados e imersos em 20 mL de água destilada/deionizada e assim foram medidas as massas destes em intervalos de tempo previamente estabelecidos (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 30 e 48 horas).

Os valores de Q foram determinados pelo quociente da massa intumescida (M_t) pela massa seca (M_s):

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad \text{Eq. 1}$$

4.2.2 Efeito salino sobre o grau de Intumescimento

Estudos de intumescimento dos hidrogéis nanoestruturados também foram desenvolvidos a partir da imersão destes em soluções salinas de NaCl (0,0125; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), CaCl_2 (0,15 mol/L) e AlCl_3 (0,15 mol/L), seguindo o mesmo procedimento anteriormente mencionado.

4.2.3 Parâmetros cinéticos

Parâmetros cinéticos envolvidos no mecanismo de difusão da água para dentro do hidrogel foram determinados por meio da equação 2 (ZHANG et al., 2014):

$$F = \frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad \text{Eq. 2}$$

onde, M_t representa a massa intumescida no tempo t e M_{eq} à massa intumescida no equilíbrio. k é a constante de difusão característica do material e n é conhecido como expoente difusional, que fornece o tipo de mecanismo na absorção da água.

Aplicando $\ln$ em ambos os lados da equação 2 e representando graficamente nos primeiros 60% da curva (AOUADA, 2009) obtemos um reta de $\ln\left(\frac{M_t}{M_{eq}}\right)$ x $\ln t$. Portanto, k é obtido a partir do coeficiente linear e n é representado pelo coeficiente angular da reta obtida.

4.2.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada a fim de identificar os grupamentos funcionais presentes nos nanocompósitos. Os hidrogéis

intumescidos foram macerados e secos, posteriormente misturados a brometo de potássio (KBr) e prensados formando uma pastilha. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Nicolet – NEXUS 670 FTIR, sendo registradas 128 varreduras de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.5 Difração de raios-X (DRX)

A disposição (intercalada ou esfoliada) das plaquetas da nanoargila na matriz polimérica foi avaliada por medidas de difração de raios-X. Os hidrogéis macerados foram acomodados em porta-amostras de alumínio e então levados ao equipamento. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro de raios-X marca Shimadzu, modelo XRD-6000. Os parâmetros de análise foram: fonte de raios-X de Cu; $\lambda = 0,154 \text{ nm}$; voltagem = 30kV; corrente = 40mA; intervalo angular de 4 – 50° e velocidade de varredura de 1°/min.

O espaçamento interplanar (d) das amostras foram determinados pela lei de Bragg, pela equação 3:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad \text{Eq. 3}$$

onde n = número inteiros; λ = comprimento de onda da radiação incidente; θ = ângulo de incidência (medido entre o feixe incidente e o plano da amostra).

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma análise morfológica dos hidrogéis, utilizando um microscópio de varredura ZEISS, modelo EVO LS15 (tensão = 20 kV e detector de elétrons secundários (SE1)) com detector de espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) acoplado (resolução igual a 133 eV). As amostras foram intumescidas até o equilíbrio, posteriormente foram congeladas em nitrogênio líquido e

liofilizadas a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Após a liofilização foram recobertas com uma fina camada de ouro e observadas no microscópio.

4.2.7 Análises térmicas

As propriedades térmicas das matrizes dos hidrogéis e nanocompósitos contendo nanoargila incorporada foram investigadas pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A partir dessas análises, a presença de tais eventos foi analisada: temperaturas de degradação e transições entálpicas e temperaturas de transição de fases, tais como temperatura de transição vítrea e de fusão.

4.2.7.1 Análise termogravimetria (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)

Amostras entre 8 e 10 mg foram submetidas à uma análise da temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com vazão de gás nitrogênio na balança de 40 mL/min e na amostra de 60 mL/min. Utilizou-se um equipamento de análise térmica TA Instruments TGA Q-500.

4.2.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as análises de DSC foi utilizado um equipamento TA Instruments DSC Q100. Foram pesados entre 3 e 5 mg de cada amostra nas análises, usando cadinho de alumínio fechado. O intervalo de aquecimento foi de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, razão de aquecimento e vazão de nitrogênio foram de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e 60 mL/min, respectivamente.

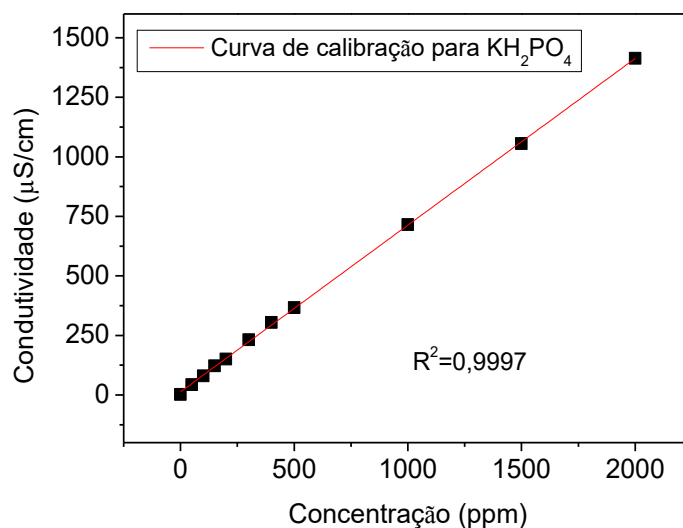
4.2.8 Teste de liberação controlada

Um dos objetivos do trabalho foi avaliar o comportamento dos hidrogéis nanocompósitos em relação a liberação de K^+ na forma de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4).

Os hidrogéis com 0 e 20% de nanoargila foram intumescidos em 100 mL de soluções aquosa de KH_2PO_4 a 2000 ppm até atingir o estado de equilíbrio, em torno de 7 dias. Após esse procedimento, os hidrogéis foram transferidos para um bequer com 100 mL de água destilada (condições ambiente) e as medidas de condutividade foram aferidas por um condutivímetro digital CG 2000, marca GEHAKA em tempos pré determinados (1, 5, 7, 24, 48, 72, 96 e 146 h).

Para a quantificação de K^+ liberado, uma curva de calibração foi construída (Figura 10) tomando valores de condutividade para cada concentração da solução.

Figura 10- Curva de calibração condutividade x concentração de solução KH_2PO_4



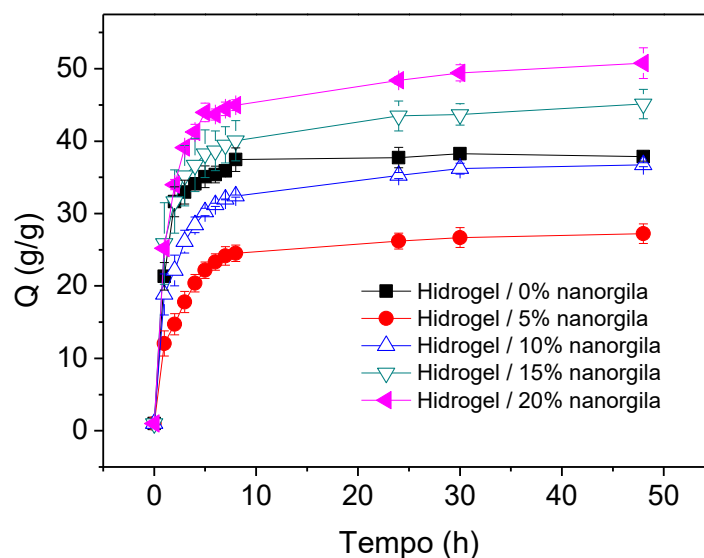
Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q)

A capacidade de absorver água, quantificada pelo grau de intumescimento, é a propriedade mais importante a ser avaliada em um hidrogel. Nesse trabalho, partiu-se inicialmente de uma matriz de controle, na qual foi otimizada a concentração do monômero ácido metacrílico para o melhor resultado do grau de intumescimento. A partir desse estudo inicial foi escolhida a concentração de ácido metacrílico de 7,5% (m/v) para a obtenção dos hidrogéis nanocompósitos. Em seguida, o mesmo estudo foi realizado mantendo a concentração de ácido metacrílico constante, porém variando a concentração de nanoargila de 0 a 20 % (m/m). A Figura 11 mostra a variação do grau de intumescimento em função do tempo para as variadas concentrações de nanoargila Cloisita- Na^+ .

Figura 11- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações de nanoargila.

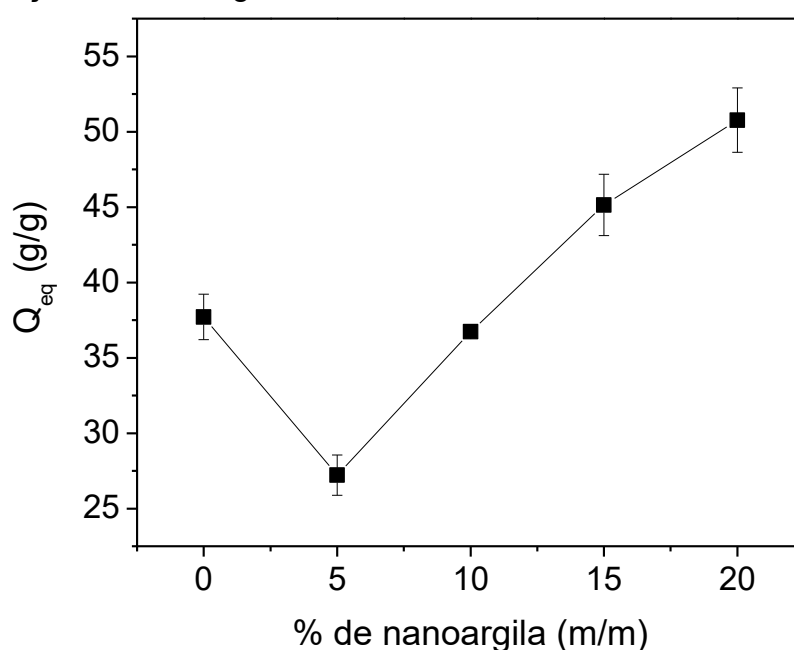


Fonte: Próprio autor.

Nota-se que nas primeiras 8 horas, a dependência do grau de intumescimento em relação ao tempo é alta. Com o decorrer do tempo, a variação dos valores de Q se tornam lentos até finalmente atingirem o equilíbrio

(Q_{eq}), em aproximadamente 48 horas. Ou seja, a partir desse estágio a força osmótica responsável pelo transporte da água para o interior do hidrogel é contrabalanceada pela força elástica criada pela expansão da cadeia que impede a entrada da mesma. Nota-se que a variação da concentração de nanoargila influencia no Q_{eq} . De fato, essa afirmação é melhor visualizada na Figura 12, na qual a dependência de Q_{eq} em função da concentração de nanoargila é mostrada.

Figura 12- Variação do grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) em função da concentração de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 12 constata-se que em baixa concentração de nanoargila há uma diminuição de Q_{eq} em relação ao hidrogel de PMAA puro (controle). Isso é um forte indício de que as estruturas de nanoargila estão atuando como pontos adicionais de reticulação física entre as cadeias dos hidrogéis, o que as tornam menos flexíveis. Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho descrito por (RODRIGUES et al., 2013).

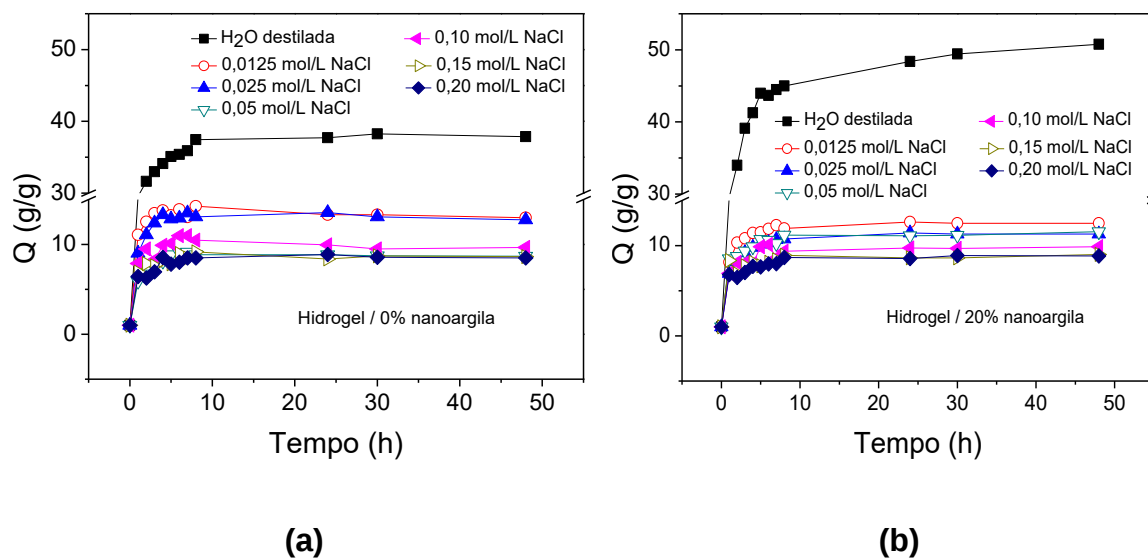
No entanto, isso se inverte para maiores concentrações, estabelecendo a melhor capacidade de absorção do hidrogel com 20% de nanoargila. Segundo Xie e Wang (2009), que estudaram o comportamento de

nanoestruturas formadas por quitosana-g-poli(ácido acrílico)/vermiculita, cátions presentes na nanoargila, são dispersos na rede polimérica aumentando a hidrofilicidade do nanocompósito e o gradiente de pressão osmótica entre a rede e a solução externa, o que reflete em uma maior absorção de água pelos nanocompósitos. Resultados semelhantes para sistemas formados por hidrogéis de PVA/quitosana/nanoargila foram também discutidos por (OLIVEIRA, 2013).

5.2 INFLUÊNCIA DO MEIO SALINO NO GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q)

A Figura 13(a) apresenta a cinética de intumescimento para hidrogéis sem nanoargila utilizando como meio de intumescimento água destilada e soluções de NaCl com variadas concentrações. Já a Figura 13(b) apresenta a cinética de intumescimento para hidrogéis contendo 20% de nanoargila nas mesmas soluções de intumescimento. Pode-se observar que a característica da solução externa, como meio salino, influencia fortemente na cinética de intumescimento tanto para os hidrogéis sem presença de nanoargila quanto para os nanoestruturados com nanoargila. A absorção de água pelos hidrogéis é reduzida drasticamente na presença de NaCl na solução de intumescimento.

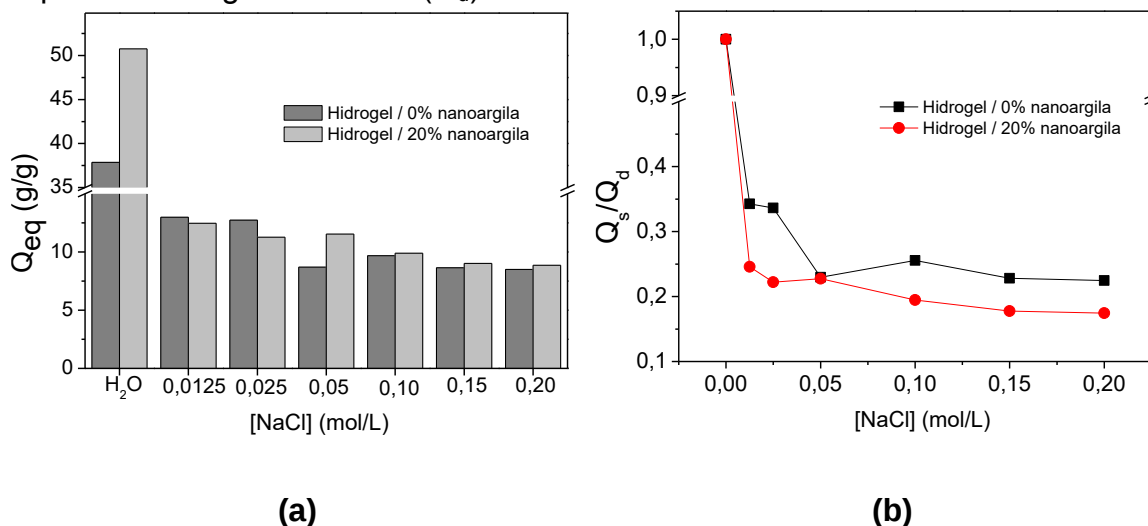
Figura 13- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para água destilada e diferentes concentrações de solução salina de NaCl: **(a)** hidrogéis como 0% de nanoargila e **(b)** hidrogéis com 20% de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Os valores de Q_{eq} em função da concentração de NaCl da solução salina de intumescimento estão expressos na Figura 14(a). Quando o hidrogel é imerso na solução de NaCl, os íons Na^+ do meio podem interagir com os grupos carboxílicos (presentes no ácido metacrílico) podendo formar pares iônicos COO^-Na^+ . Possíveis repulsões eletrostáticas que eram geradas por esses grupos carboxílicos são minimizadas, dificultando assim a expansão das cadeias. Resultados similares foram discutidos em um trabalho desenvolvido por Bortolin et al. (2012), para outra formulação de hidrogel. Além disso, pode ocorrer uma diminuição do gradiente de pressão osmótica entre o interior do hidrogel e o meio externo, ocasionando uma contração da rede (PENG et al., 2011). Um outro fator que pode estar atuando para essa diminuição são possíveis interações de íons Cl^- com regiões parcialmente positivas presentes na estrutura polimérica. Porém acredita-se que essa contribuição seja menor que as outras citadas. Já a Figura 14(b), apresenta a razão entre a capacidade do hidrogel em absorver água em meio salino de NaCl com relação ao meio externo contendo apenas água destilada.

Figura 14- (a) Dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio Q_{eq} dos hidrogéis composto de 0% e 20% de nanoargila em função da concentração de NaCl na solução salina de intumescimento e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas concentrações de NaCl na solução salina de intumescimento (Q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_d).



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a capacidade de absorção de água na formulação do hidrogel sem nanoargila reduz-se gradativamente com o aumento da concentração de NaCl na solução até atingir uma saturação do íon Na^+ em 0,05 mol/L, na qual foi reduzida em 80% em relação à água destilada. Já na formulação contendo 20% de nanoargila, há uma redução imediata em torno de 80% da capacidade de absorção de água em todas as concentrações de NaCl (0,0125; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L) em relação à água destilada pura. Esse efeito possivelmente está relacionado ao fato dos íons provenientes da nanoargila já estarem presentes na estrutura, podendo formar então possíveis pares iônicos (ver estrutura mostrada na Figura 5).

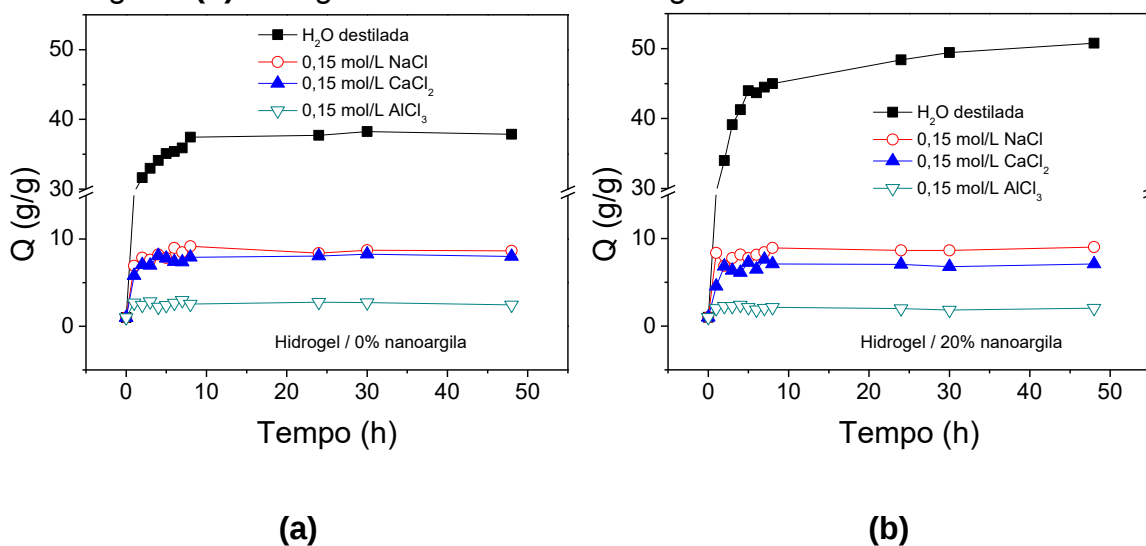
O efeito da carga da espécie iônica no grau de intumescimento dos hidrogéis foi avaliado variando o meio salino. A Figura 15(a) apresenta a cinética de intumescimento para hidrogéis sem nanoargila em água destilada e em diferentes soluções salinas (NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$) e na Figura 15(b) a cinética de intumescimento para hidrogéis contendo 20% de nanoargila nas mesmas condições. Nota-se que a propriedade de intumescimento dos hidrogéis é muito mais influenciada pela variação da espécie iônica do que pela concentração da mesma como visto anteriormente. A diminuição de Q_{eq} foi

mais evidente para a solução contendo o cátion Al^{3+} como mostrado na Figura 16(a).

De acordo com Bortolin et al. (2012), as interações entre os grupos carboxílicos se dão mais fortemente para íons de maior valência, ou seja: $\text{COONa} < (\text{COO})_2\text{Ca} < (\text{COO})_3\text{Al}$. Cátions trivalentes podem formar ligações eletrostáticas mais fortes com a rede dos hidrogéis, desenvolvendo pontos de reticulação física, diminuindo assim a flexibilidade da mesma e consequentemente a capacidade de absorção de água. Resultados semelhantes foram estudados em hidrogéis compostos de ácido acrílico-co-2-acrilamida-2-ácido metilpropanosulfônico por (POURJAVADI et al., 2007).

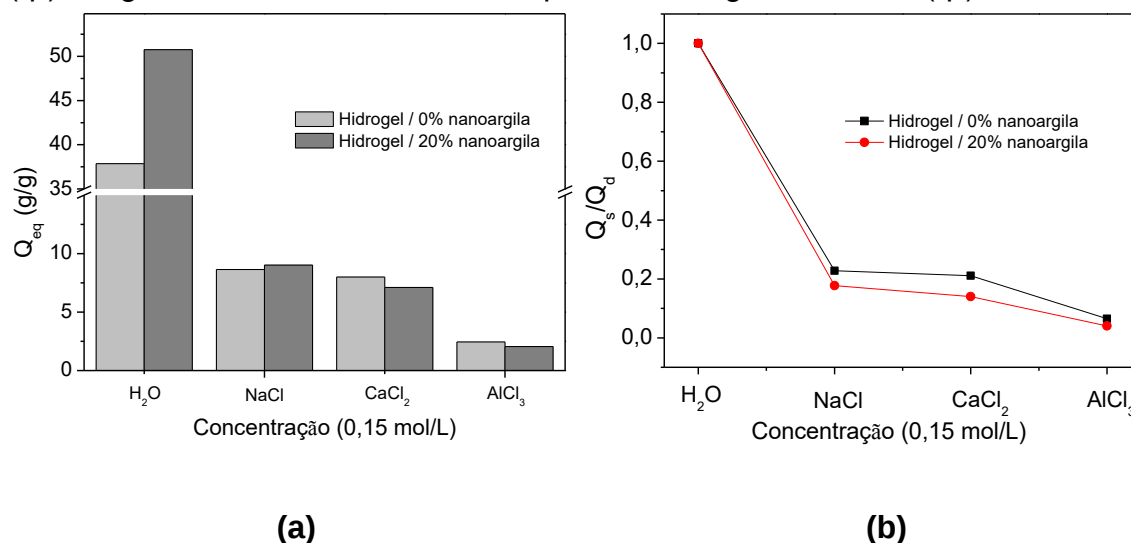
A capacidade de absorver água foi reduzida em 80% para as soluções de NaCl e CaCl_2 . Entre ambos os meios não houve variação considerável. No entanto, para a solução de AlCl_3 , a habilidade do hidrogel em intumescer foi reduzida quase a zero em comparação com o meio de intumescimento apresentado apenas por água como mostra a Figura 16(b).

Figura 15- dependência do grau de intumescimento (q) em função do tempo para água destilada e diferentes soluções salinas: **(a)** hidrogéis como 0% de nanoargila e **(b)** hidrogéis com 20% de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Figura 16- (a) dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio q_{eq} dos hidrogéis compostos de 0% e 20% de nanoargila em função da variação da solução salina de intumescimento e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas de intumescimento (q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (q_d).

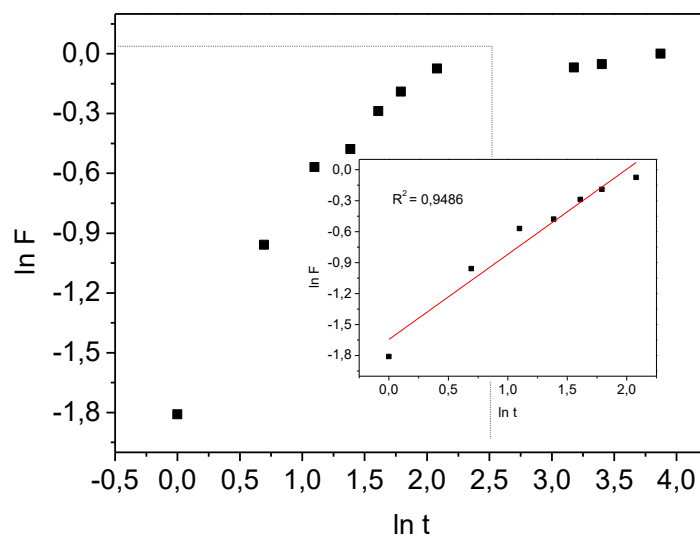


Fonte: Próprio autor.

5.3 PARÂMETROS DE CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

Os parâmetros cinéticos associados ao intumescimento, expoente difusional (n) e constante de difusão (k) foram determinados a partir da curva $\ln F$ vs $\ln t$ (Figura 17) obtida pela linearização da Equação 2 para diferentes formulações dos hidrogéis e diferentes meios de intumescimento (AOUADA, 2009). Lembrando que o expoente difusional n é representado pelo coeficiente angular desta e o coeficiente linear corresponde ao $\ln k$. O expoente difusional n é um indicador importante do mecanismo de difusão da água para o interior do hidrogel (RITGER; PEPPAS, 1987).

Figura 17- Curva de $\ln F$ vs $\ln t$ para o hidrogel sintetizado a partir de 7,5% de MAA sem nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

De acordo ainda com Rigther e Peppas (1987), se $0,45 < n < 0,5$ condiz à uma difusão *Fickana*. Valores de n fora desse intervalo indicam uma difusão não *Fickana*, e quando $0,5 < n < 1$ corresponde à uma difusão por transporte anômalo; se $n \approx 1$ a difusão ocorre por relaxação das cadeias (LIU et al., 2007).

Valores de n e k obtidos a partir de curvas de cinética de intumescimento para hidrogéis com diferentes concentrações de nanoargila em diferentes meios de intumescimento são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Valores de k e n obtidos para diferentes concentrações de nanoargila e meios de intumescimento: água, solução de NaCl, CaCl_2 e AlCl_3 .

Água destilada				
Hidrogel (MAA/Cloisita- Na^+)	n	k (h^{-1})	R^2	$Q_{\text{eq}}(\text{g/g})$
(7,5%/0%)	$0,84 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,00^{***}$	0,949	$37,87 \pm 0,64$
(7,5%/5%)	$0,37 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,04$	0,989	$27,21 \pm 1,34$
(7,5%/10%)	$0,28 \pm 0,06$	$0,51 \pm 0,06$	0,971	$36,74 \pm 0,27$
(7,5%/15%)	$0,21 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,07$	0,954	$45,14 \pm 2,03$
(7,5%/20%)	$0,27 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,02$	0,929	$50,77 \pm 2,13$
0,0125 mol/L NaCl				
(7,5%/0%)	0,12	0,80	0,898*	12,98
(7,5%/20%)	0,19	0,68	0,925	12,47
0,025 mol/L NaCl				
(7,5%/0%)	0,19	0,70	0,916	12,73
(7,5%/20%)	0,21	0,62	0,975	11,28
0,05 mol/L NaCl				
(7,5%/0%)	0,22	0,64	0,954	8,69
(7,5%/20%)	0,13	0,73	0,929	11,54
0,10 mol/L NaCl				
(7,5%/0%)	0,14	0,87	0,869*	9,67
(7,5%/20%)	0,19	0,68	0,740*	9,89
0,15 mol/L NaCl				
(7,5%/0%)	0,13	0,94	0,963	8,64
(7,5%/20%)	0,15	0,71	0,802*	9,01
0,20 mol/L NaCl				
(7,5%/0%)	0,14	0,71	0,915	8,51
(7,5%/20%)	0,19	0,64	0,929	8,85
0,15 mol/L CaCl_2				
(7,5%/0%)	0,15	0,71	0,928	8,00
(7,5%/20%)	0,24	0,63	0,852*	7,10
0,15 mol/L AlCl_3				
(7,5%/0%)	ND**	ND**		2,45
(7,5%/20%)	ND**	ND**		2,05

*Os valores dos parâmetros podem não condizer com os valores reais, pois $R^2 < 0,9$.

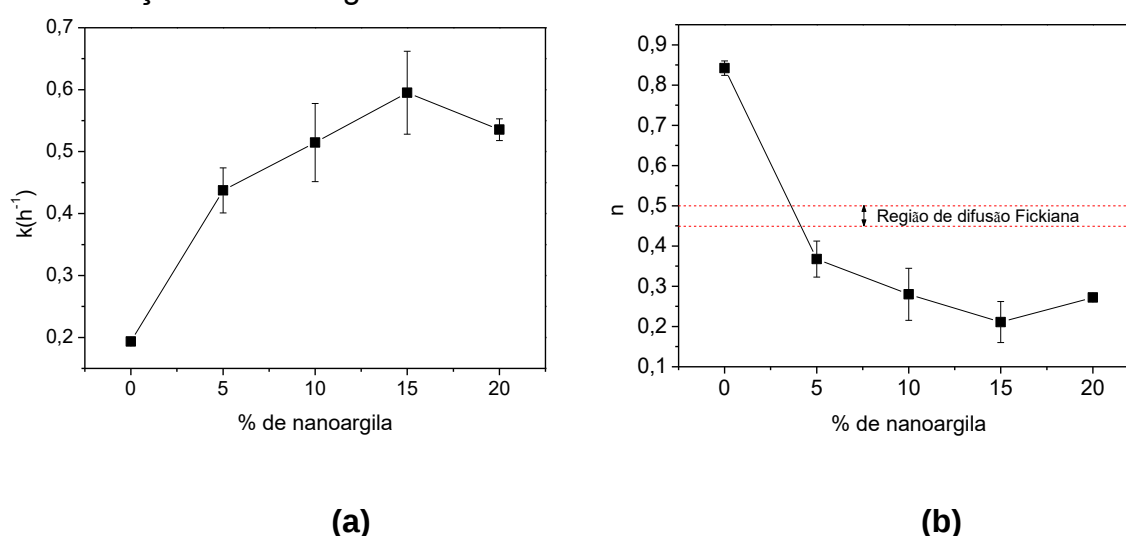
** ND = não determinado.

*** desvio padrão $< 0,01$.

Fonte: Próprio autor.

Com relação ao intumescimento em água, valores da constante k sofreram um incremento com aumento da concentração de nanoargila nos hidrogéis, implicando em um aumento da velocidade com que o hidrogel absorve água como pode ser observado na Figura 18(a). O contrário ocorreu com valores de n (Figura 18(b)) que sofreram um decréscimo. Entretanto, todos os valores demonstram que o mecanismo de absorção de água pelo hidrogel tem um comportamento de difusão não *Fickiana*.

Figura 18- (a) constante de difusão k e (b) expoente difusional n em função da concentração de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Quando se fixa a concentração de nanoargila em 0% ou 20% nas formulações dos hidrogéis e varia-se a concentração da solução de NaCl do meio de intumescimento, observa-se que valores de n sofreram uma atenuação bastante acentuada quando comparado com a água destilada, ainda que nos hidrogéis compostos de 20% de nanoargila essa atenuação seja menos evidente. Já valores de k obtiveram um incremento nas mesmas proporções (mais acentuada em hidrogéis com 0% e menores em 20% de nanoargila).

O comportamento dos valores de n e k é análogo quando varia a carga iônica da solução de intumescimento e se compara com água destilada.

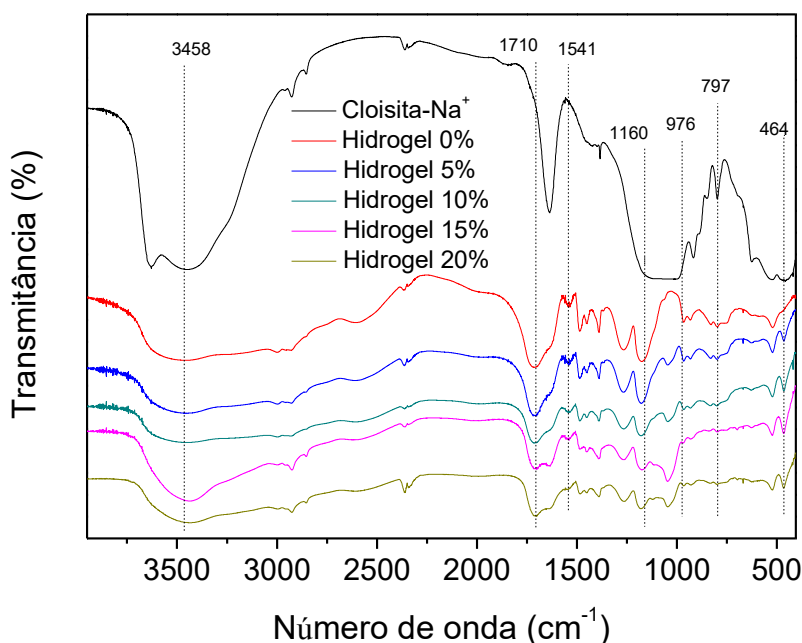
Já quando comparados valores de n e k entre os hidrogéis com 0 e 20% de nanoargila nas variadas concentrações de NaCl da solução salina, de

maneira geral, o aumento da concentração de nanoargila causou um aumento e diminuição desses valores respectivamente. Apenas na concentração de 0,05 mol/L esse comportamento não foi observado. O mesmo acontece quando se varia a carga iônica da solução.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar os grupos principais da nanoargila Cloisita Na^+ pura, hidrogel puro e das possíveis interações entre os mesmos nos nanocompósitos. Os espectros são apresentados na Figura 19.

Figura 19- Espectros de FTIR referentes à nanoargila Cloisita- Na^+ pura, poli(ácido metacrílico) puro e nanocompósitos compostos de PMAA / nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

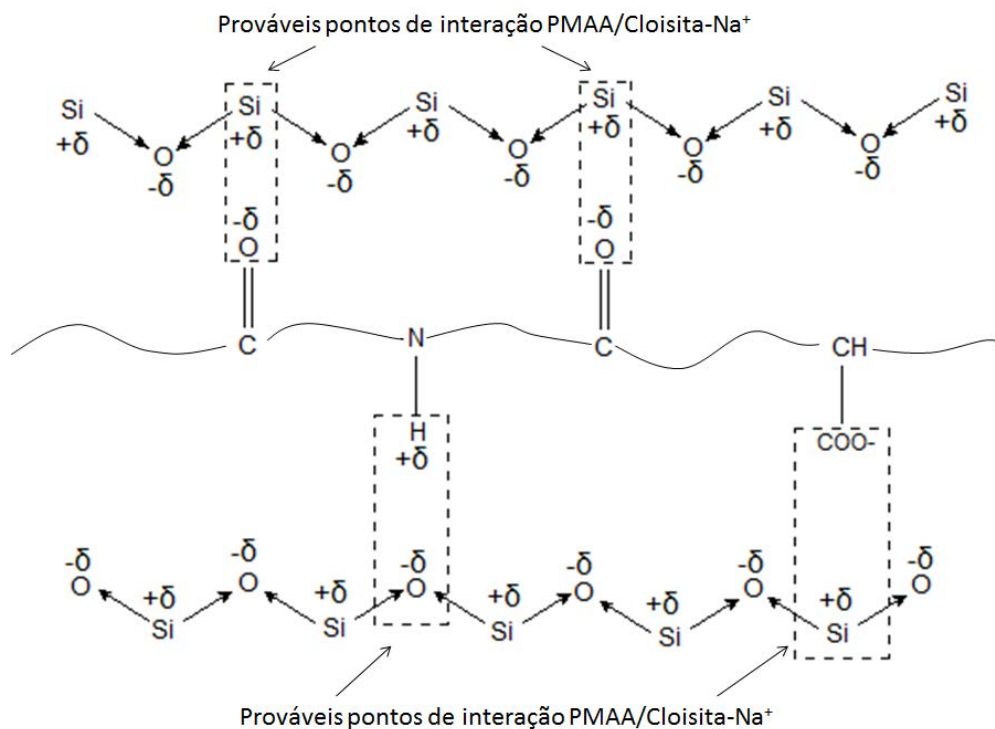
Para o espectro da nanoargila pura (MALLAKPOUR; DINARI, 2011; MALLAKPOUR; MOSLEMI, 2012), são observadas bandas associadas à deformação axial do O-H estrutural e O-H interlamelar em 3630 cm^{-1} e 3440

cm^{-1} respectivamente. A banda de 1634 cm^{-1} refere-se à deformação angular do O-H da água de hidratação. Deformações axiais fora e no plano do grupamento Si-O-Si estão representadas pelas bandas compreendidas na região entre 976 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} e também em 464 cm^{-1} . Já a banda de 917 cm^{-1} é relativa as deformações angulares da hidroxila ligada ao alumínio no sítio octaédrico (Al-OH-Al). E ainda observaram-se deformações angulares do Si-O-Al em 524 cm^{-1} e 798 cm^{-1} .

No espectro referente ao PMAA puro (AOUADA et al., 2011; NIKOLIC et al., 2012; GUPTA et al., 2013) há uma banda alargada entre 3260 e 3670 cm^{-1} atribuída às vibrações do grupo $-\text{COOH}$ do ácido metacrílico intensificada pelos grupamentos N-H do agente de reticulação MBAAm. A banda bastante intensa em 1710 cm^{-1} refere-se à deformação axial do grupamento C=O. A banda em 1541 cm^{-1} corresponde a deformação axial do C=O intensificada pela deformação angular do grupamento NH da amida. A banda em $800 - 797 \text{ cm}^{-1}$ (deformações angulares fora do plano) foram atribuídas ao grupamento NH do grupo amida. Vibrações dos grupos C-C-O, C-O e deformação axial do C=O estão representados na banda 1264 cm^{-1} . Ainda com relação ao grupamento C-O, deformações axiais do grupo também estão representadas na banda em 1177 cm^{-1} . Deformações axiais de C-N e deformações angulares fora do plano do OH estão mostrados nas bandas de 1466 cm^{-1} e 930 cm^{-1} , respectivamente. E ainda, em 515 cm^{-1} refere-se à deformação axial do C-C.

Nota-se que à medida que a concentração de nanoargila é aumentada a banda do Si-O-Si se intensifica nos nanocompósitos. E ainda as intensidades das bandas dos grupamentos NH e C=O diminuem, isto é um indício que nessas regiões ocorrem interações, preferencialmente do tipo ligações de hidrogênio, da nanoargila Cloisita- Na^+ com o hidrogel PMAA reticulado por MBAAm. Além disso, nota-se um pequeno deslocamento das bandas em 1710 para 1705 cm^{-1} (deformação axial de C=O) e 1177 para 1173 cm^{-1} (deformação axial de C-O), e um grande deslocamento de 3458 para 3430 cm^{-1} (vibrações de $-\text{COOH}$ e N-H provenientes do hidrogel e $-\text{OH}$ interlamelar da nanoargila) quando a concentração da nanoargila é aumentada de 0 para 20 %. Na Figura 20 é apresentado um modelo da possível interação entre a cadeia do hidrogel de PMAA e a nanoargila Cloisita- Na^+ .

Figura 20- Modelo esquemático proposto que ilustra a interação entre o hidrogel de PMAA e a nanoargila Cloisita- Na^+ .



Fonte: Próprio autor.

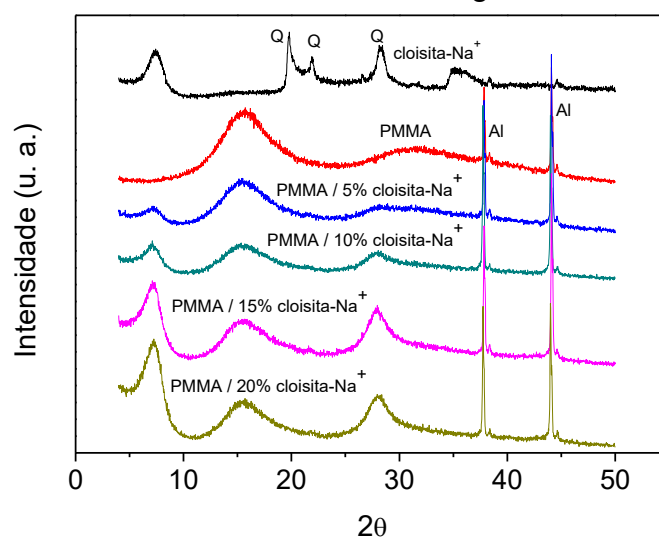
As setas entre o átomo de Si e O que representam a ligação entre os mesmos indicam a diferença de eletronegatividade deles: $\text{O}=3,5$; $\text{N}=3,0$; $\text{C}=2,5$; $\text{H}=2,1$ e $\text{Si}=1,8$ (BRADY; HUMISTON, 1986). Apesar de que no modelo proposto da Figura 20 constar a interação do grupamento COO^- do PMAA com o Si da nanoargila, é difícil a sua observação nos espectros de FTIR, já que há uma sobreposição nos nanocompósitos dos picos do grupamento OH interlamelar e estrutural pertencente a nanoargila com o pico do COO^- .

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

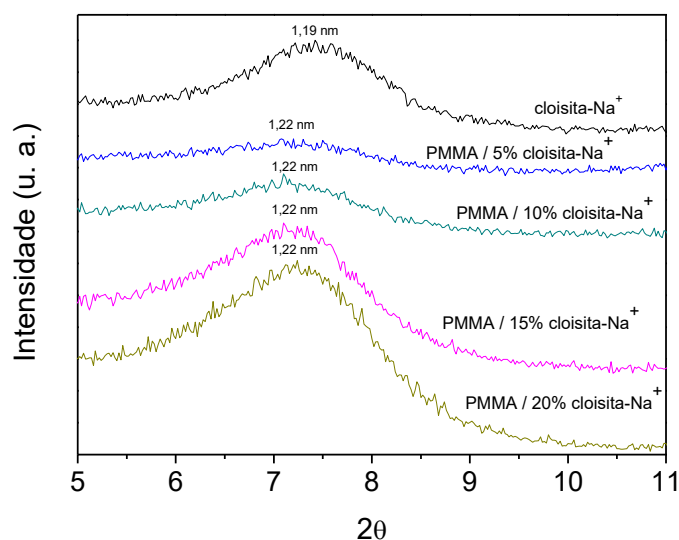
A dispersão das placas de nanoargila nos nanocompósitos foi avaliada por medidas de difração de raios-X. Como já mencionado, estas placas podem estar dispostas de três maneiras: intercalada, esfoliada ou intercalada/esfoliada. A Figura 21(a) apresenta difratogramas de raios-X para o hidrogel puro, nanoargila pura e para os nanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila.

Com relação ao difratograma da nanoargila pura, picos de 2θ iguais a $19,9^\circ$; $21,9^\circ$ e $28,3^\circ$ representados pela letra Q são relativos ao quartzo, mineral comumente encontrado nas nanoargilas, valores próximos foram encontrados por (GONÇALVES et al., 2014). Já os picos indicados por Al são devido ao alumínio constituinte nos porta-amstras que devido ao seu formato foi o que melhor se adequou às amostras trituradas dos nanocompósitos.

Figura 21- Difratogramas de raios-X da nanoargila Cloisita- Na^+ , PMMA e dos nanocompósitos com diferentes teores de nanoargila.



(a)



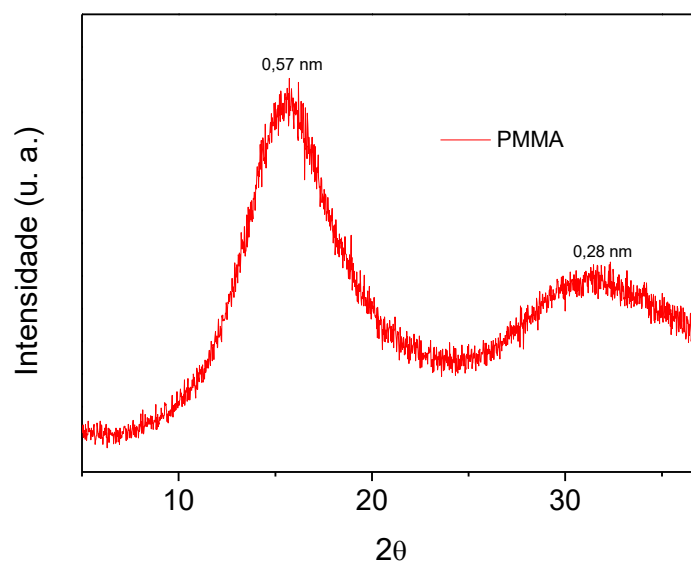
(b)

Fonte: Próprio autor.

O espaçamento basal da Cloisita- Na^+ pura foi de 1,19 nm calculado a partir da reflexão de $2\theta = 7,4^\circ$ (Figura 21(b)) usando lei de Bragg, Equação 3. Esse valor está bem próximo do espaçamento teórico que é de 1,17 nm (MALLAKPOU; DINARI, 2010). Observou-se o deslocamento do pico para 2θ menor em todas as composições fornecendo um aumento da distância interplanar para 1,22 nm. Isto indica que a nanoargila se encontra intercalada na matriz do hidrogel.

Pode-se observar ainda que o perfil de difração de raios-X para o PMMA puro apresenta duas bandas principais de difração em $2\theta = 15,6^\circ$ e $31,3^\circ$ (Figura 22) correspondendo às distâncias interplanares iguais a 0,57 e 0,28 nm, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com dados já reportados na literatura para microgéis amorfos de PMMA (ZHANG et al., 2004). Além disso, nota-se que a característica amorfa do PMAA é preservada em todos os nanocompósitos contendo nanoargila.

Figura 22- Difratoograma de raios-X do PMMA.

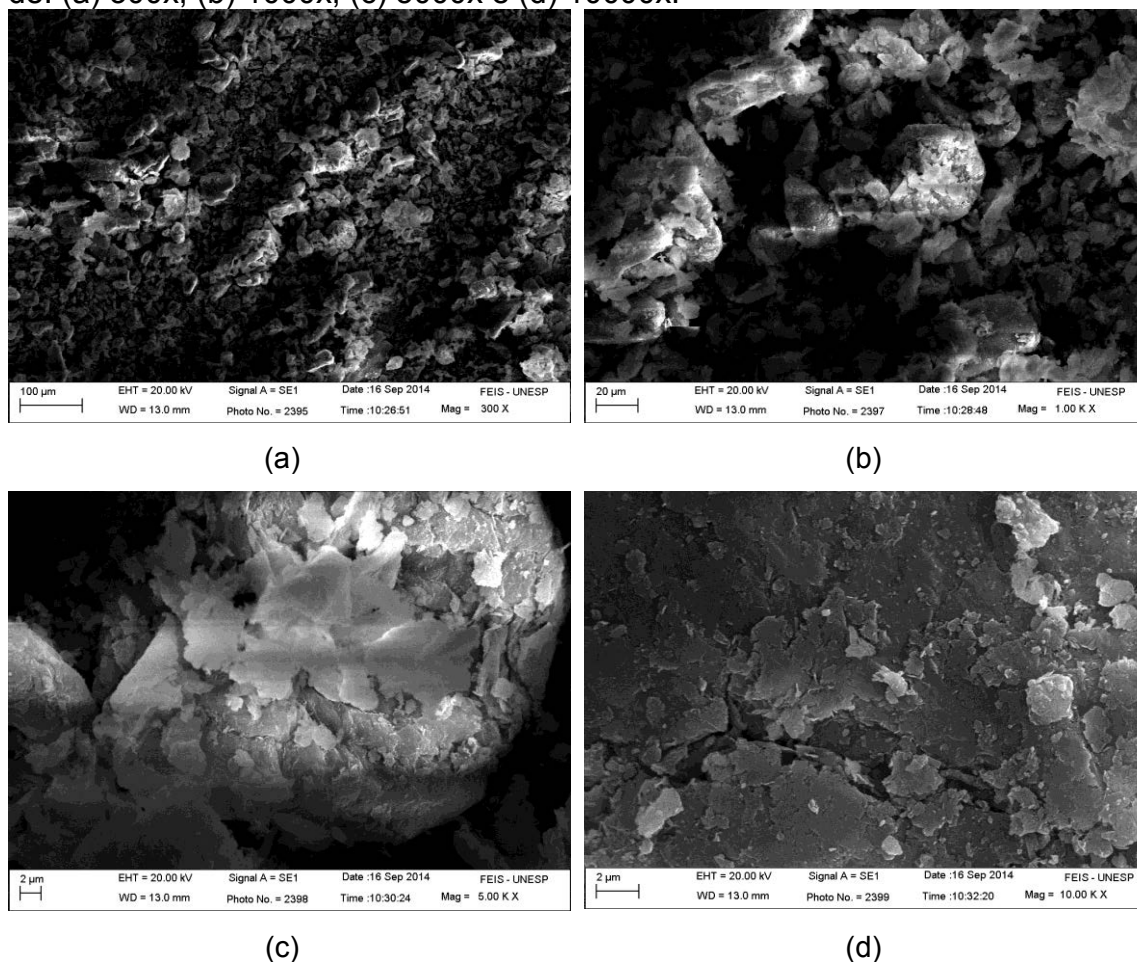


Fonte: Próprio autor.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Também foi realizada a investigação morfológica da argila Cloisita- Na^+ , do hidrogel e dos nanocompósitos constituídos de PMMA/nanoargila por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Como pode ser visto na Figura 23, esta se mostra compactada, morfológicamente agregada e em alguns casos existem algumas regiões volumosas; estrutura com características semelhantes também foram encontradas por (MALLAKPOUR; DINARI, 2011).

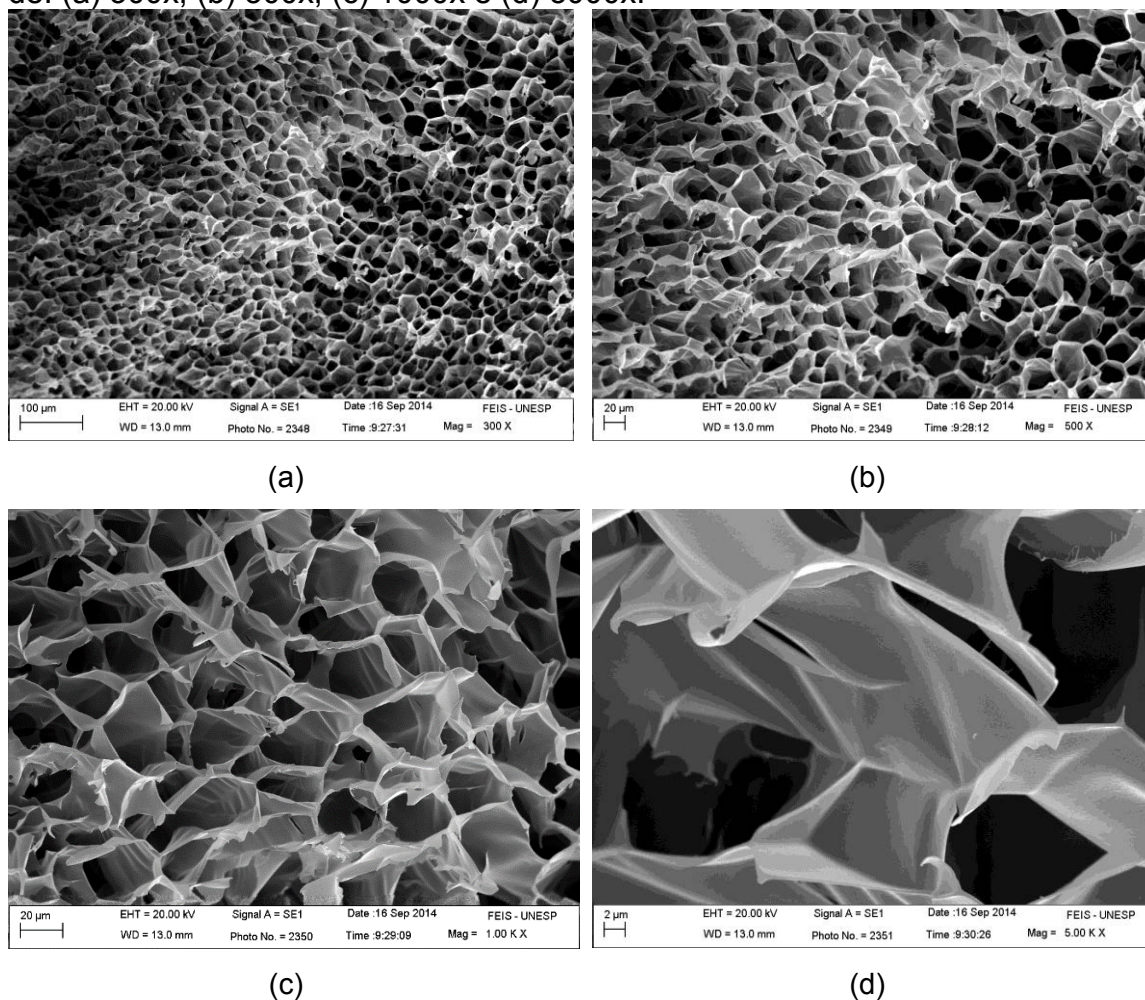
Figura 23- micrografia de mev da nanoargila cloisita- na^+ pura com magnitude de: (a) 300x, (b) 1000x; (c) 5000x e (d) 10000x.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24 são apresentadas às micrografias do hidrogel constituído apenas por PMAA (7,5%). Nessas imagens é possível visualizar as redes que constituem o hidrogel. Os poros distribuídos uniformemente fornecem o meio de transporte de água para o interior ou exterior deste. Micrografia semelhante foi encontrada por (PANIC et al., 2013).

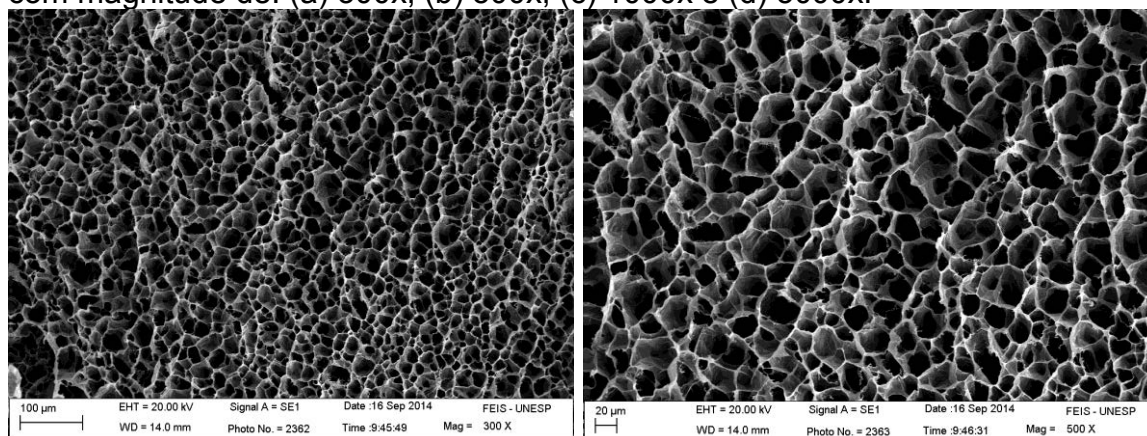
Figura 24- Micrografia de MEV do hidrogel de PMAA (7,5%) com magnitude de: (a) 300x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 5000x.



Fonte: Próprio autor

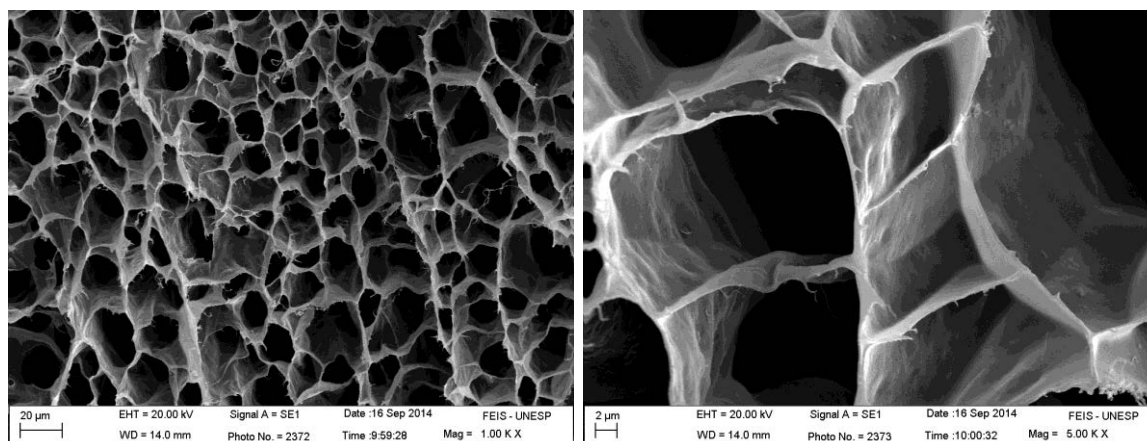
Para os nanocompósitos constituídos de PMAA contendo 10 e 20% de nanoargila, as micrografias são apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 25- Micrografia de MEV do nanocompósito de PMAA/10% nanoargila com magnitude de: (a) 300x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 5000x.



(a)

(b)

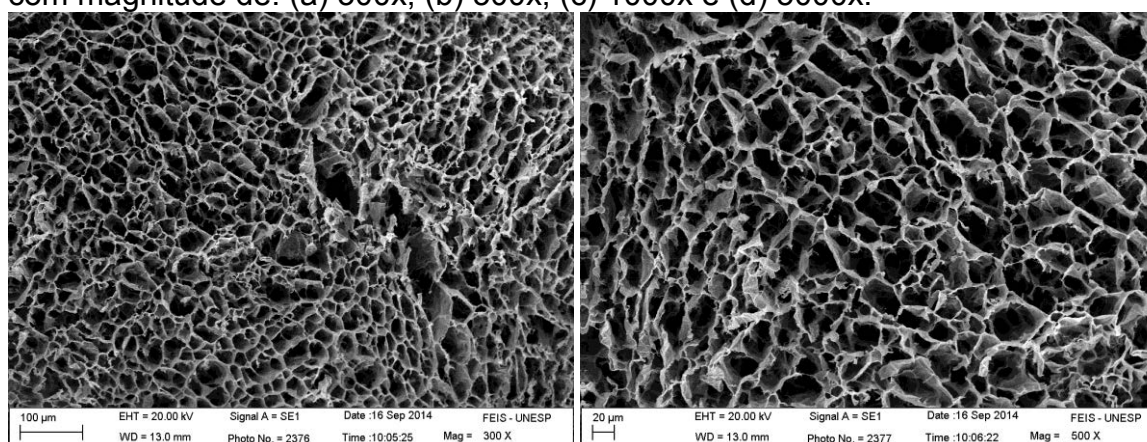


(c)

(d)

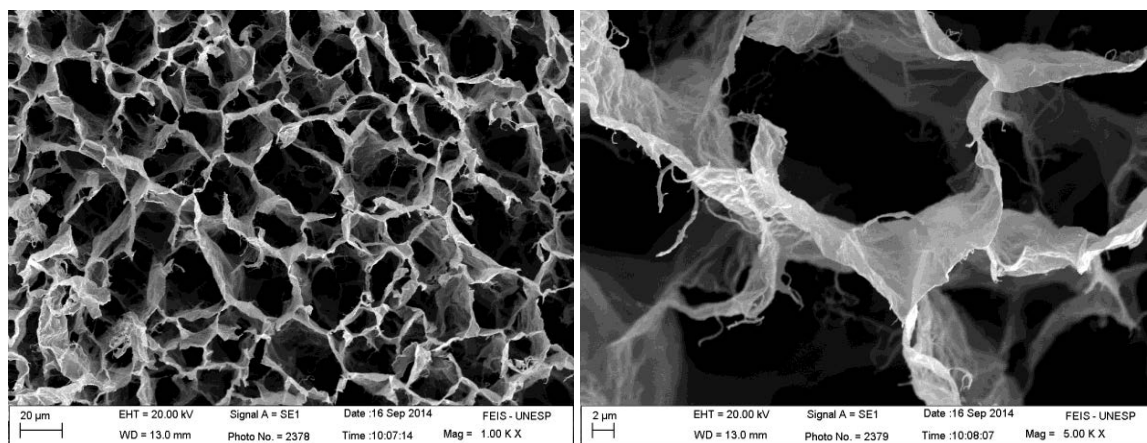
Fonte: Próprio autor

Figura 26- Micrografia de MEV do nanocompósito de PMAA/20% nanoargila com magnitude de: (a) 300x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 5000x.



(a)

(b)



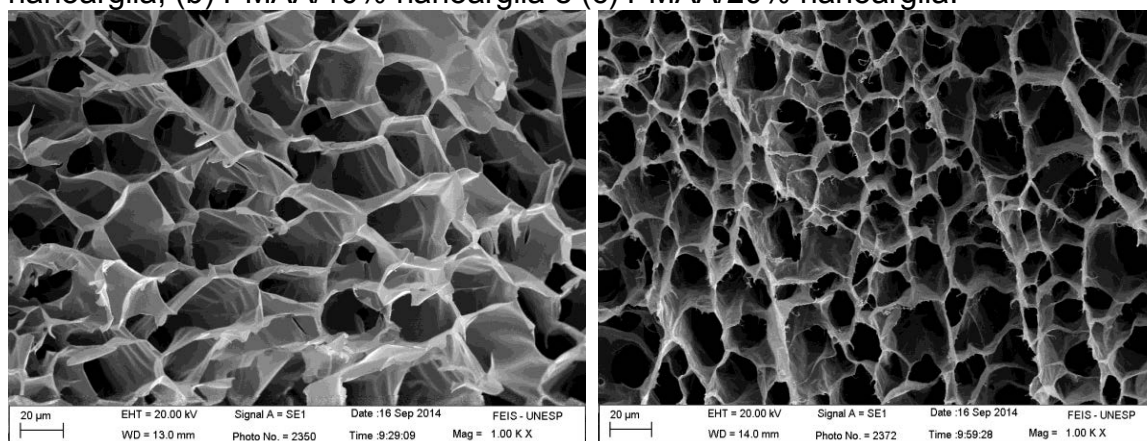
(c)

(d)

Fonte: Próprio autor

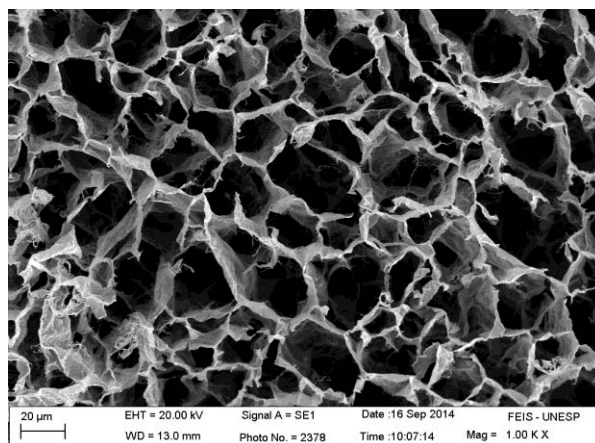
Nota-se que a estrutura básica em ambos os nanocompósitos e no hidrogel puro são semelhantes. No entanto, fazendo uma comparação visual entre os hidrogéis contendo 0%, 10% e 20% de nanoargila (Figura 27), percebe-se uma leve variação do tamanho dos poros entre o hidrogel/20% nanoargila e os demais. Os poros dos hidrogéis de 0% e 10% aparentemente têm o mesmo tamanho. Já os hidrogéis de 20% são maiores, por isso maior grau de intumescimento como visto anteriormente, pois, poros mais largos facilitam a passagem de água do meio para o interior do hidrogel.

Figura 27- Micrografia de MEV com magnitude de 1000x: (a) PMAA/0% nanoargila; (b) PMAA/10% nanoargila e (c) PMAA/20% nanoargila.



(a)

(b)

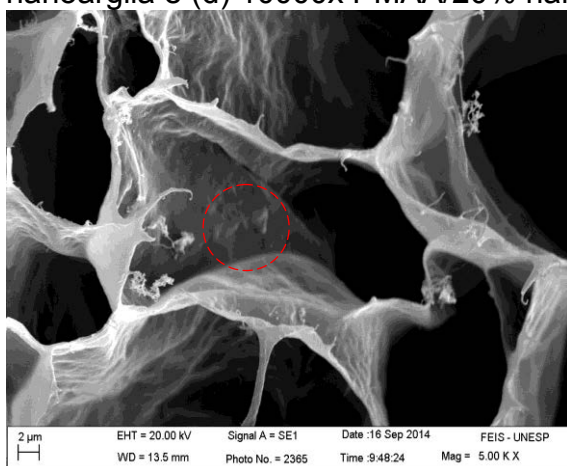


(c)

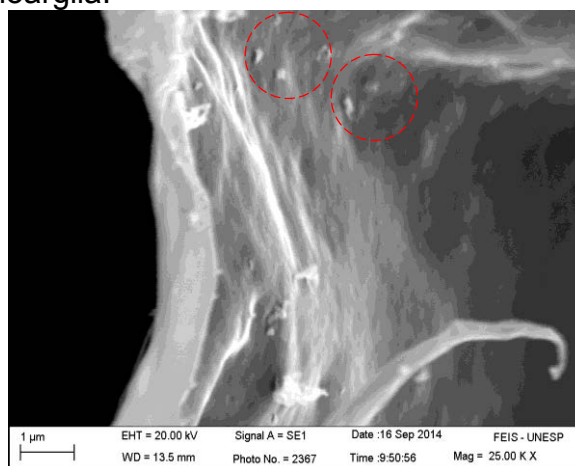
Fonte: Próprio autor

Micrografias referentes aos sistemas PMAA/n% nanoargila apresentaram regiões com focos de aglomeração de nanopartículas de nanoargila como mostrado pelos círculos em vermelho na Figura 28. Percebe-se também uma rugosidade nas paredes dos nanocompósitos o que não ocorre no hidrogel (7,5%).

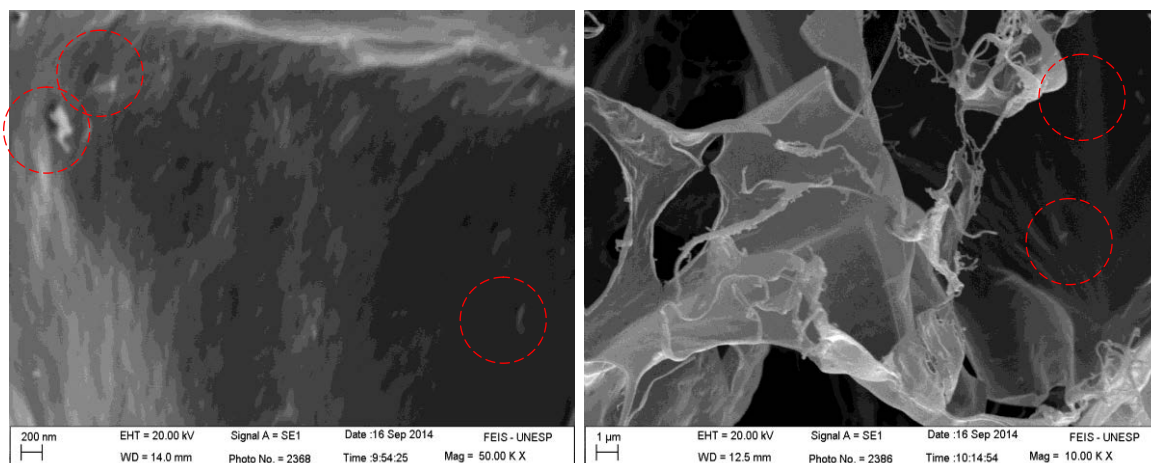
Figura 28- Micrografia de MEV com magnitude de: (a) 5000x PMAA/10% nanoargila; (b) 25000x PMAA/10% nanoargila; (c) 50000x PMAA/10% nanoargila e (d) 10000x PMAA/20% nanoargila.



(a)



(b)



(c)

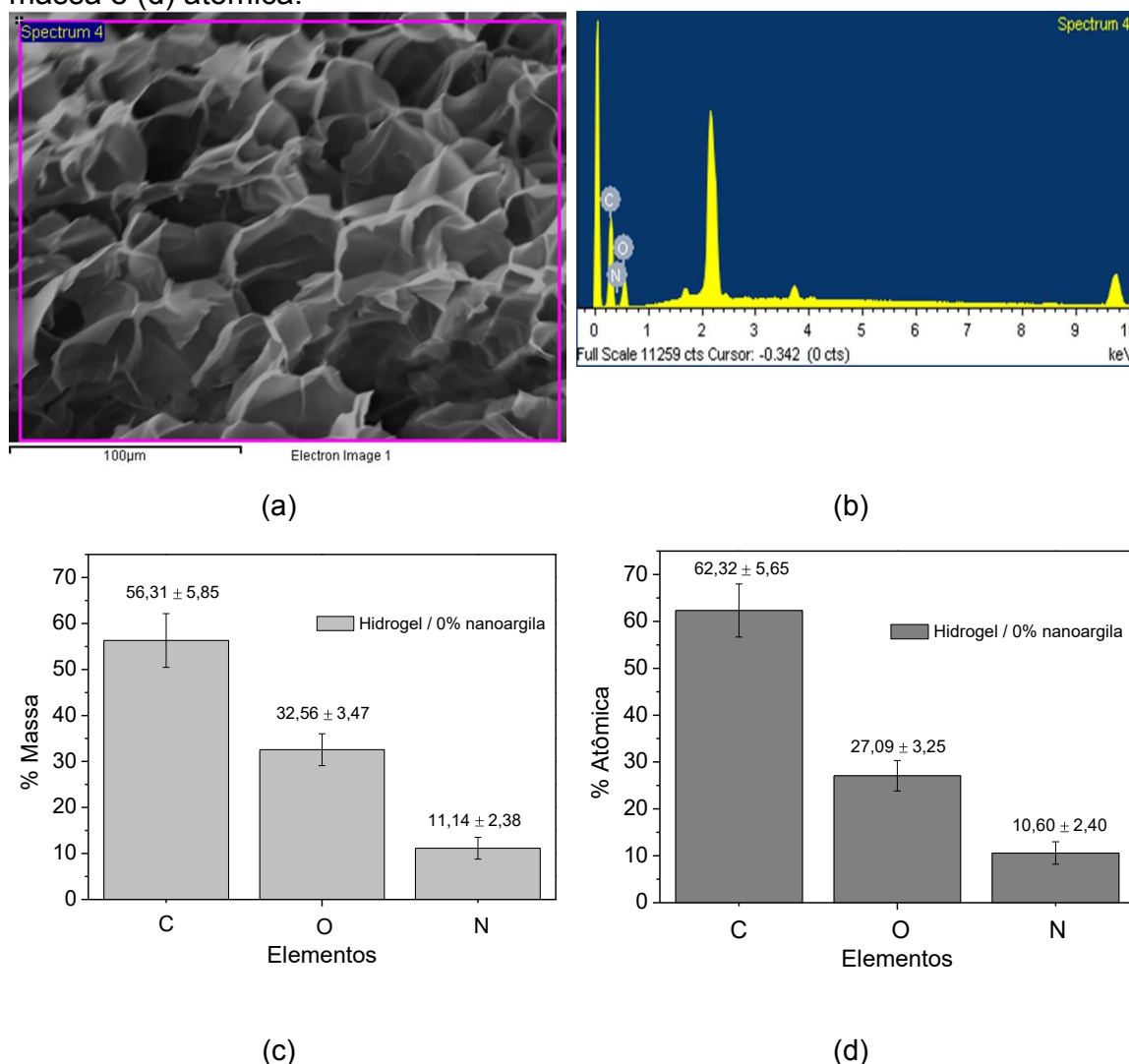
(d)

Fonte: Próprio autor

5.7 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A fim de confirmar a presença dos elementos constituintes do hidrogel sem a presença de nanoargila e da nanoargila pura, foi realizada a técnica de EDX. Como previsto para o hidrogel puro, apenas carbono (aproximadamente 56,3% em massa ou 62,3% atômica), nitrogênio (aproximadamente 32,6% em massa ou 27,1% atômica) e oxigênio (aproximadamente 11,1% em massa ou 10,6% atômica) foram encontrados como pode ser visualizado na Figura 29.

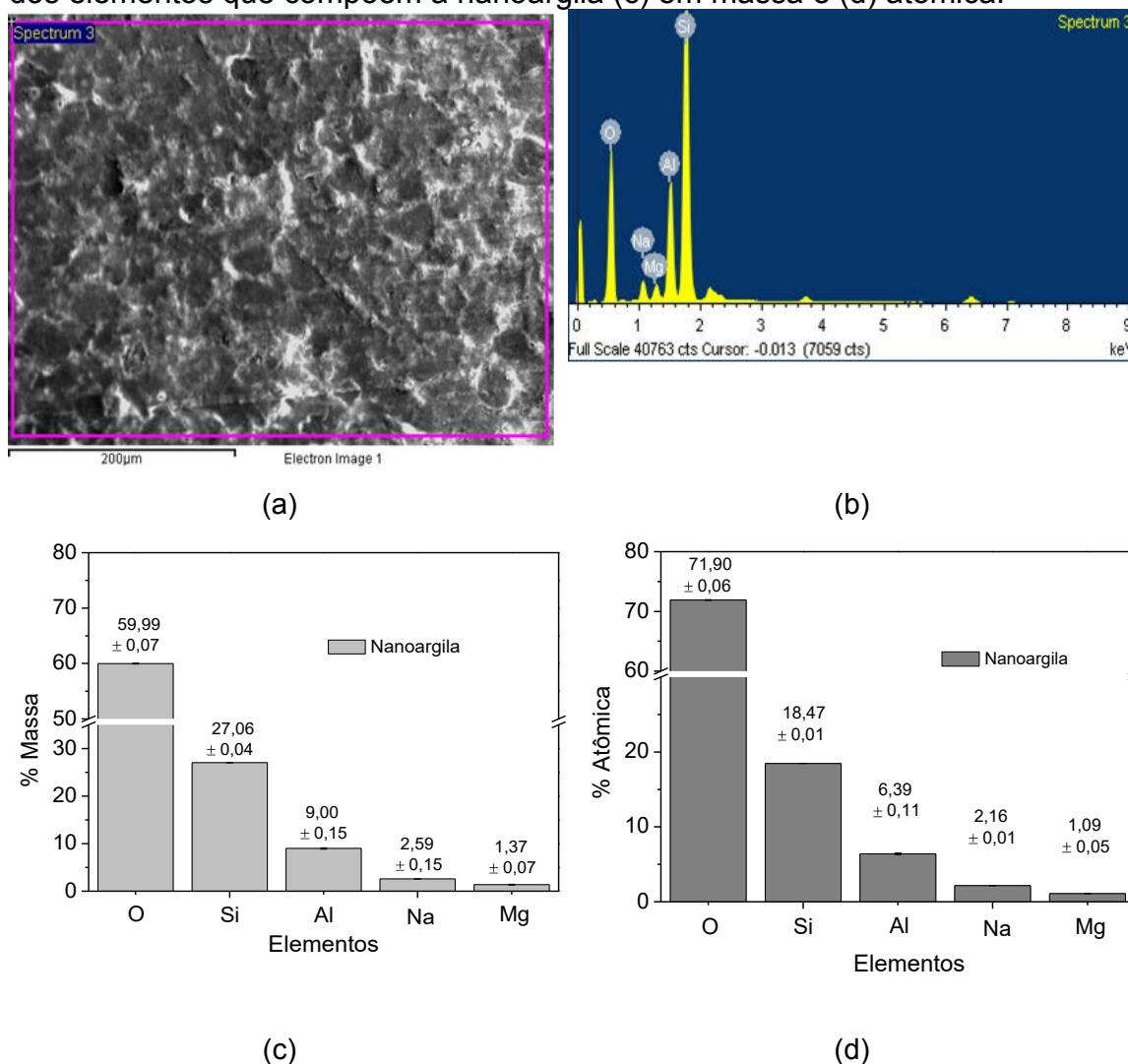
Figura 29- (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos com as porcentagens dos elementos que compõem o hidrogel de PMAA puro (c) em massa e (d) atômica.



Fonte: Próprio autor

Assim como para a nanoargila pura foi detectado a presença de oxigênio (aproximadamente 60,0% em massa ou 72,0% atômica), silício (aproximadamente 27% em massa ou 18,5% atômica), alumínio (aproximadamente 9,0% em massa ou 6,4% atômica), sódio (aproximadamente 2,6% em massa ou 2,2% atômica) e manganês (aproximadamente 1,4% em massa ou 1,1% atômica) (Figura 30).

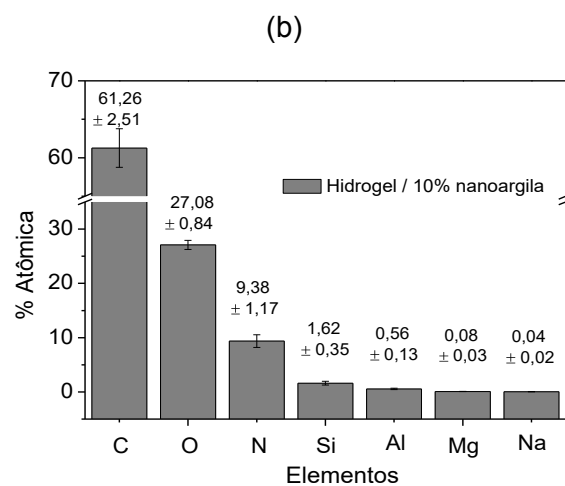
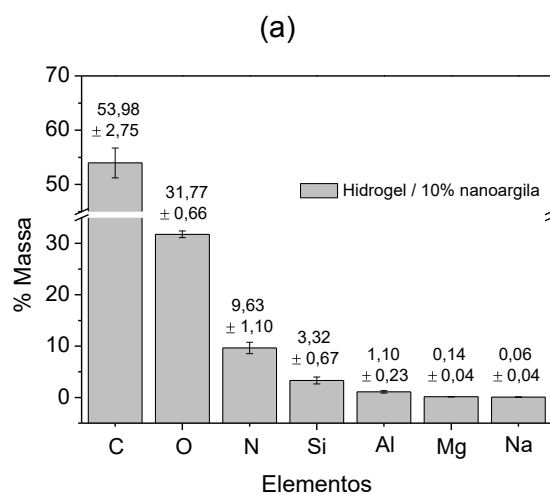
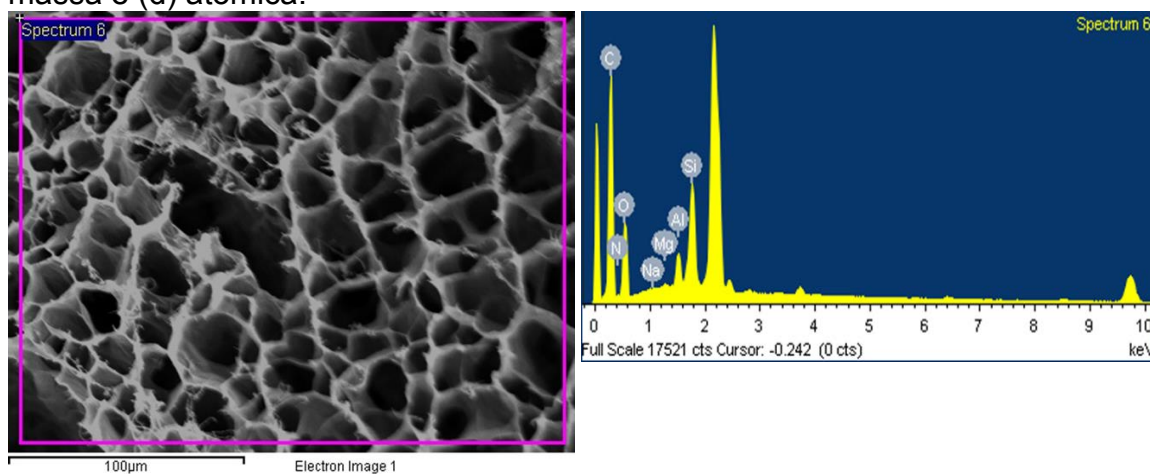
Figura 30- (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráfico com a porcentagem dos elementos que compõem a nanoargila (c) em massa e (d) atômica.



Fonte: Próprio autor

Para confirmar a presença da nanoargila incorporada na matriz polimérica, foi realizada uma análise de EDX também nos nanocompósitos (Figuras 31(a) e 31(b) para hidrogéis/10% nanoargila e 32(a) e 32(b) para hidrogéis/20% nanoargila). Nas Figuras 31(c) e 31(d), estão representados graficamente as concentrações em massa dos átomos que constituem o hidrogel/10% nanoargila, e nas Figuras 32(c) e 32(d) os gráficos para os hidrogéis/20% nanoargila.

Figura 31- (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráfico com a porcentagem dos elementos que compõem o nanocompósito PMAA/10% nanoargila (c) em massa e (d) atômica.

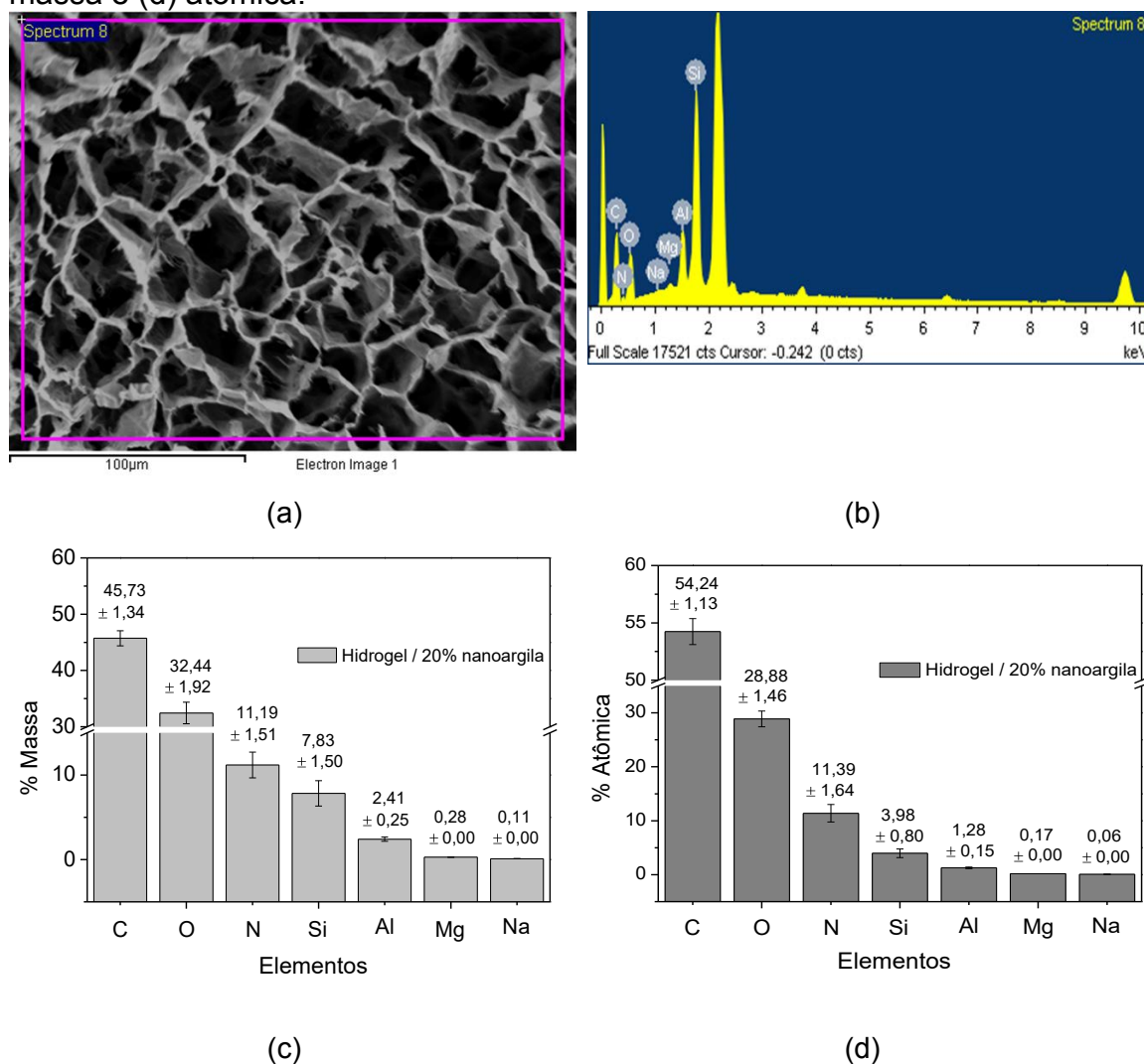


(c)

(d)

Fonte: Próprio autor

Figura 32- (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráfico com a porcentagem dos elementos que compõem o nanocompósito PMAA/20% nanoargila (c) em massa e (d) atômica.



Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 31 e 32 há o aparecimento de elementos referentes a nanoargila, já que se tratam dos sistemas formados por PMAA/Cloisita- Na^+ . Os elementos encontrados referem-se aos íons da nanoargila (Si, Al) e em menor quantidade (Mg e Na).

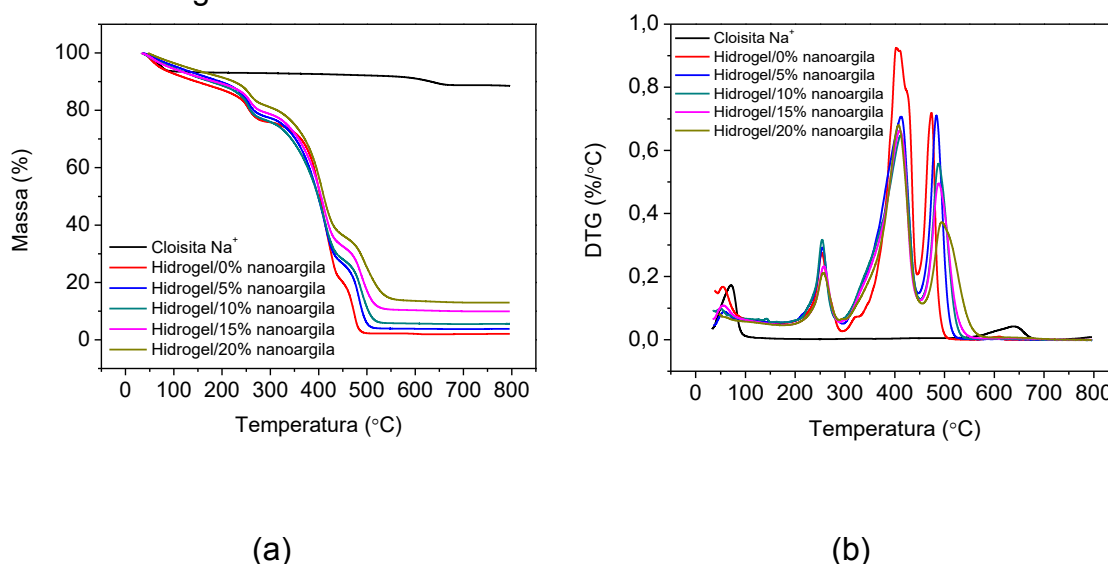
Nota-se que há um aumento das concentrações dos íons da nanoargila da Figura 31 para 32, o que era esperado já que também há um aumento de 10% para 20% de nanoargila na estrutura. Também há uma diminuição da porcentagem de carbono na estrutura. Concentrações de oxigênio e nitrogênio não sofreram uma variação considerável.

5.8 ANÁLISE TÉRMICA

5.8.1 Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)

Para analisar a estabilidade térmica dos hidrogéis obtidos foi utilizada a técnica de TG. Na Figura 34 são apresentadas às curvas de perda de massa para as amostras com diferentes teores de nanoargila.

Figura 34- Curvas **(a)** termogravimétricas (TG) e **(b)** termogravimétricas diferenciais (DTG) do PMAA puro, nanoargila pura e dos nanocompósitos PMAA/nanoargila.



Fonte: Próprio autor

Para a nanoargila pura, de acordo com a curva na Figura 34(a), pode-se observar 2 eventos térmicos relacionados a seu aquecimento até a temperatura de 800°C. O primeiro evento, referente à liberação da água de hidratação, ocorre até a temperatura de 100 °C. Esse evento apresentou uma perda de massa de aproximadamente 6%. O segundo evento, entre 500 e 750 °C exibiu uma perda de 3,4% de massa, sendo esse referente à desidroxilação das camadas da nanoargila. Resultados semelhantes foram obtidos por (MALLAKPOUR et al., 2012). Tal comportamento já era esperado, visto que a

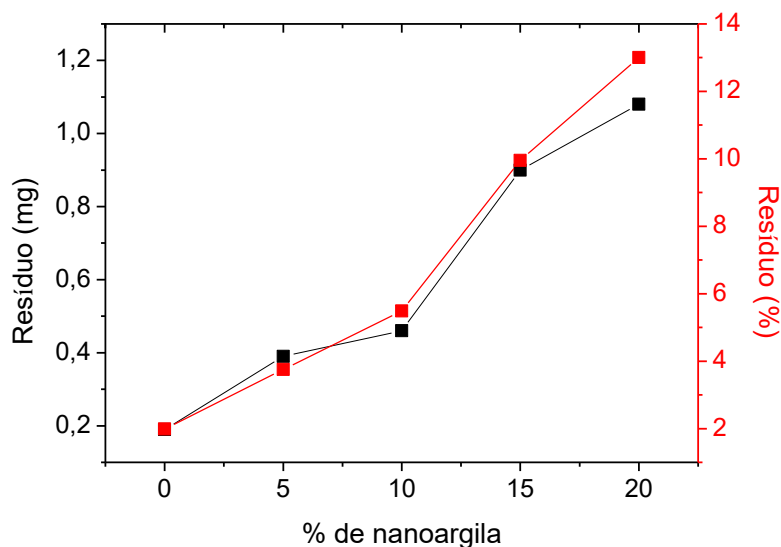
nanoargila é material inorgânico, e, portanto, apresenta alta estabilidade térmica. Logo, para observar perda de massa considerável, a curva de aquecimento teria que ser investigada até temperaturas mais altas. Defontaine et al. (2010) realizou caracterização térmica dessa nanoargila utilizando temperatura de até 1000 °C e ainda assim indicando uma estabilidade térmica da mesma até essa temperatura.

Nas curvas referentes aos sistemas compostos de PMAA / 0 a 20% de nanoargila, pode-se observar 4 eventos térmicos associados a perda de massa. Segundo Solhi et al. (2012), o primeiro evento que ocorre em todas as curvas, inclusive da nanoargila pura, abaixo de 100 °C foi atribuído à liberação da água de hidratação e voláteis. O segundo, entre 200 a 297 °C foi associado à descarboxilação do polímero, levando à formação de anidrido cíclico (ZHANG et al., 2010; CHANG et al., 2004). Já o terceiro, entre 302 e 450 °C, refere-se à imidização/ciclização das cadeias MBAAm e liberação de amônia (NH₃) (KRUSIC et al., 2004; GHOSH et al., 1999). Enquanto que o quarto evento, entre 450 e 570 °C resulta da degradação completa do polímero residual (GUPTA et al. 2013; ZHANG et al., 2010).

Com o incremento do teor de nanoargila, pode-se observar deslocamento considerável para temperaturas maiores do pico relacionado ao evento térmico 4 na Figura 34(b). Esse fator reitera ainda mais o fato de que a incorporação da nanoargila melhorou a estabilidade térmica do material. Segundo Mallakpour e Dinari (2011) as nanocamadas atuam como barreiras aumentando o isolamento térmico e minimizando a permeabilidade dos produtos de degradação no material. Resultados semelhantes também foram discutidos por (SOLHI et al., 2012).

Observa-se também um aumento do resíduo (de 2% ou 0,20 mg do hidrogel puro para 13% ou 1,08 mg do hidrogel com 20% de nanoargila) após o final da decomposição térmica (Figura 35). Isso era esperado, pois a nanoargila apresenta pouca perda de massa no intervalo de temperatura investigada.

Figura 35- Resíduo final em (mg) e (porcentagem) da decomposição térmica dos nanocompósitos em 700 °C.



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 4 são apresentadas as temperaturas inicial (T_i), final (T_f) e de máxima perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) de cada um dos eventos apresentados na curva de análise térmica.

Tabela 4- Temperaturas inicial (T_i), final (T_f) e de máxima perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$).

	1º evento			2º evento			3º evento			4º evento		
Hidrogel	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_f (°C)	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_f (°C)	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_f (°C)	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_f (°C)
0 %	44,3	54,3	89,1	198,5	253,2	293,7	302,2	406,6	445,7	445,7	474,1	510,4
5 %	41,5	55,7	80,6	200,6	254,6	291,6	300,1	412,3	447,8	447,8	484,1	528,8
10 %	40,8	50,1	64,9	201,4	254,6	285,9	290,9	412,3	451,4	451,4	488,4	543,7
15 %	39,8	53,6	81,3	205,6	257,5	288,1	300,1	410,9	451,4	451,4	488,4	553,7
20 %				203,5	256,1	288,7	304,4	408,1	454,3	454,3	494,8	577,1

Fonte: Próprio autor

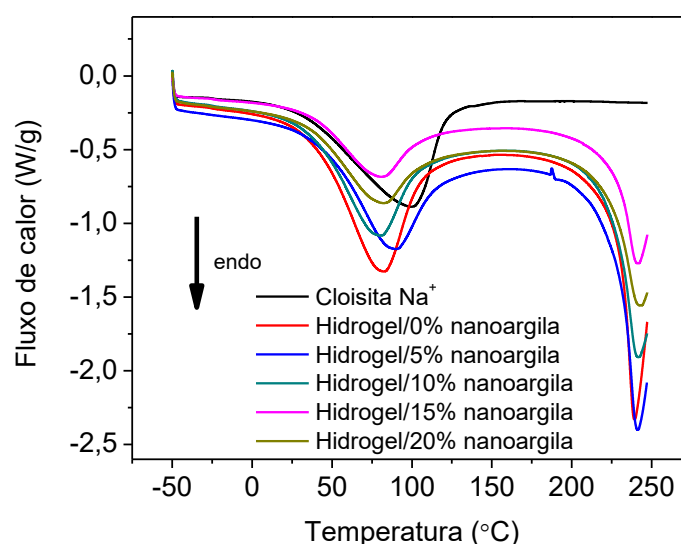
Pela tabela 4, percebe-se que à medida que aumenta o teor de nanoargila nos nanocompósitos, a T_i do 2º e do 4º evento térmico e $T_{m\acute{a}x}$ do 2º, 3º e 4º evento térmico sofrem um incremento. O que pode ser mais um indício

do aumento de estabilidade térmica ocasionado pela presença de nanoargila na matriz polimérica.

5.8.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

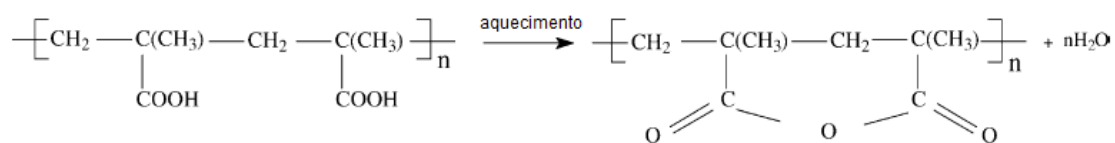
As curvas DSC dos hidrogéis nanoestruturados e da nanoargila encontram-se na Figura 36.

Figura 36- Curvas DSC do PMAA puro, nanoargila pura e dos nanocompósitos PMAA/nanoargila.



Fonte: Próprio autor

Em todas as curvas de DSC apresentam um primeiro pico endotérmico entre 50 e 100°C referente à água de hidratação e voláteis, como de acordo com as curvas TG e DTG apresentadas. As curvas de DSC dos hidrogéis e nanocompósitos apresentam ainda um segundo pico endotérmico entre 200 e 250°C. Provavelmente, esse está relacionado à anidridização/descarboxilação do PMAA também já mencionado anteriormente na TG e DTG. Resultados semelhantes foram discutidos por (CHANG et al., 2004). Esse processo de anidridização do PMAA, no qual são formados os anéis de seis membros pode ser visto na Figura 37.

Figura 37- Processo de anidridização do PMAA.

Fonte: Adaptado de Chang et al. (2004).

Pode-se determinar ainda as temperatura inicial (T_i), final (T_f) e entalpia (ΔH) do primeiro evento que corresponde ao calor necessário para ocorrer a transformação de fase da água no estado líquido para o estado vapor (Tabela 5). Os valores de ΔH foram determinados pela área do pico endotérmico. Nota-se um decréscimo no valor de ΔH com o acréscimo da quantidade de nanoargila. Essa tendência está coerente com os resultados de DTG, visto que é nítido a diminuição da área do 1º evento térmico de degradação. O que indica menor energia (variação de calor) gasta para provocar esse evento. Vale lembrar que as medidas de DSC foram realizadas em amostras previamente secas em temperatura baixa (aproximadamente 40 °C). Portanto, nesse tratamento a água livre presente nas matrizes é removida. Acredita-se que ao eliminar as moléculas de água, os grupamentos carboxílicos presente no PMAA reticulado passam a interagir mais fortemente com a nanoargila, e consequentemente menos moléculas de água (provavelmente de hidratação) existirão dentro da matriz. Assim, observa-se redução nos valores de ΔH .

Por último, em todas as formulações não foi possível observar a temperatura vítrea (T_g) do material.

Tabela 5- Temperaturas inicial (T_i), final (T_f) e entalpia (ΔH) na desidratação do material.

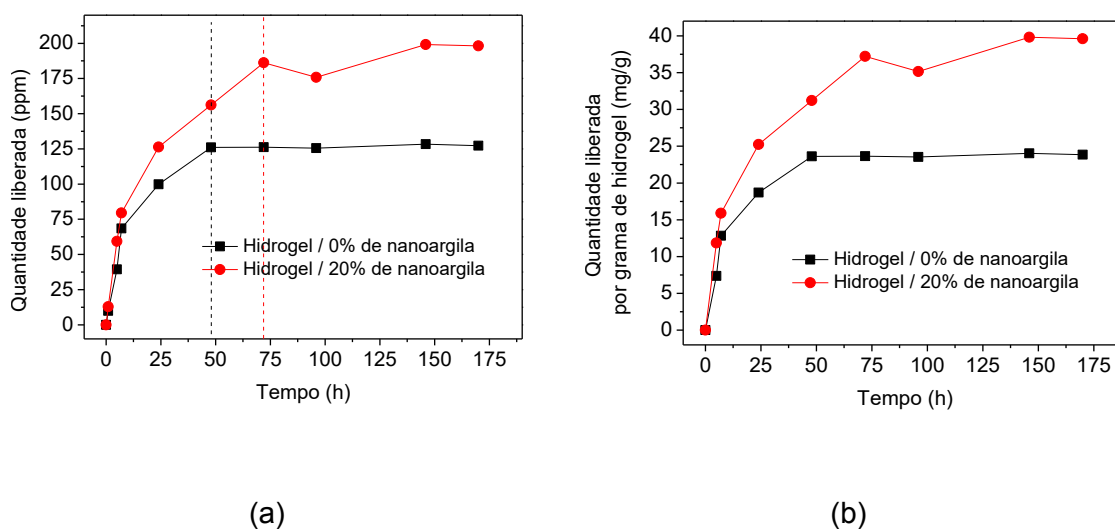
Hidrogel	T_i (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)
0 %	21,9	124,5	214,6
5 %	12,3	132,6	176,1
10 %	13,9	125,5	168,8
15 %	12,6	128,6	104,5
20 %	15,5	121,4	111,3

Fonte: Próprio autor

5.9 TESTE DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

A Figura 38 apresenta as curvas de liberação de K^+ dos hidrogéis contendo 0 e 20% de nanoargila. Tais materiais foram adicionados em solução de KH_2PO_4 a 2000 ppm por 7 dias. Os resultados foram expressos em quantidade liberada (Figura 38a) ou quantidade liberada por grama de hidrogel adicionado (Figura 38b).

Figura 38- (a) Perfil de liberação controlada de K^+ para os hidrogéis com 0 e 20% de nanoargila; (b) Perfil de liberação controlada de K^+ por grama dos hidrogéis de 0 e 20% de nanoargila para solução de 2000 ppm de KH_2PO_4 .



Fonte: Próprio autor.

A curva cinética de liberação da Figura 38(a) indicou que nas primeiras horas, houve uma liberação brusca. Segundo AOUADA et. al. este fato está relacionado à liberação inicial de K^+ que estava contido na superfície do hidrogel. Observa-se também que a incorporação da nanoargila faz com que o hidrogel libere mais e de forma mais controlada o nutriente, sendo essa se mantendo sustentada até o final do estudo. Além disso, mesmo depois do hidrogel sem nanonargila já ter entrado em equilíbrio por volta de 50 horas, o hidrogel contendo 20% de nanoargila continua liberando atingindo assim o equilíbrio em torno de 75 horas após o início da liberação.

Pode ser observado também, que a quantidade liberada de nutriente foi em torno de 70 % maior quando a nanoargila foi incorporada na matriz do hidrogel, ou seja, esse valor aumentou de 22 para 37,5 mg/g como observado na Figura 38(b). Esse resultado é promissor, indicando o efeito da nanoestrutura na matriz polimérica. Ou seja, provavelmente, devido a sua estrutura lamelar, a nanoargila está contribuindo para aumentar a interação do fertilizante com a matriz, ocasionando sua liberação de forma mais lenta.

Foi investigado também o grau de intumescimento desses materiais após os processos de sorção e dessorção, ou seja, após a imersão em solução de 2000 ppm de KH_2PO_4 e após a liberação deste na água, como mostra a Tabela 6. Esse procedimento foi realizado medindo a massa do hidrogel após entrar em equilíbrio em ambos os processos e dividindo pela massa do hidrogel no estado seco medida anteriormente antes de ser realizada a adsorção.

Tabela 6- Grau de intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis com 0 e 20% de nanoargila em água destilada, após a imersão em solução de KH_2PO_4 e após a liberação do nutriente em água.

	Q_e em H_2O	Q_e após a adsorção	Q_e após a liberação
		2000 ppm	2000 ppm
0%	$37,87 \pm 0,65$	15,11	51,33
20%	$50,77 \pm 2,13$	21,90	62,12

Fonte: Próprio autor

Como pode ser visto o efeito salino tem uma forte influência no grau de intumescimento no equilíbrio (Q_e) dos hidrogéis, tal influência já foi discutida

anteriormente no trabalho. Nota-se também que a redução de Q_e após o processo de adsorção teve a mesma tendência em água, ou seja, o hidrogel com nanoargila absorveu maior quantidade de água em comparação ao hidrogel puro. Além disso, há um incremento em Q_e para ambos os materiais após a liberação do nutriente quando comparado aos valores de Q_e em água pura. Provavelmente os espaços deixados pelas moléculas do fertilizante, que são maiores que a água, são agora ocupados por moléculas de água, aumentando assim a absorção de água após o final do processo de liberação. Além disso, provavelmente no processo de dessorção uma fração de K^+ permanece ainda interagindo com a matriz polimérica, o que pode estar contribuindo para a absorção de água.

Portanto, por esse estudo preliminar, os nanocompósitos estudados aqui apresentam potencial para ser aplicados na agricultura, principalmente como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada de fertilizantes. Sendo que tal potencialidade precisa ser melhor investigada, e poderá ser confirmada após o estudo completo desse processo de liberação.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Aprofundar os estudos de sorção e dessorção controlada de KH_2PO_4 iniciado nesse trabalho.
- Testar outros processos de sorção/dessorção com outras fontes de fertilizantes e pesticidas.
- Efetuar testes de dessorção de fertilizantes e pesticidas a partir desses nanocompósitos em solos.
- Investigar as propriedades mecânicas desses nanocompósitos.
- Estudar a área superficial por meio de medidas de BET e comparar com resultados de sorção/dessorção de insumos agrícolas.

7 CONCLUSÕES

Obteve-se êxito na síntese dos nanocompósitos contendo (PMAA e nanoargila Cloisita- Na^+) nas diversas formulações.

O comportamento das curvas de intumescimento em água pode ser justificado de acordo com as formulações das amostras. A princípio, a adição da nanoargila nos nanocompósitos diminuiu o grau de intumescimento, no entanto, com o aumento gradativo isso se altera e o grau de intumescimento tem um incremento.

Os nanocompósitos sofreram uma retração em soluções salinas. Sendo essa mais evidenciada quando se troca a carga iônica das soluções para Ca^{+2} e principalmente para Al^{+3} , as interações entre os grupos carboxílicos se dão mais fortemente para íons de maior valência, ou seja: $\text{COONa} < (\text{COO})_2\text{Ca} < (\text{COO})_3\text{Al}$. Em todas as formulações e meio de intumescimento, os nanocompósitos obtiveram um comportamento de difusão não *Fickiana*.

As interações polímero-nanoargila analisadas por difração de raios-X são resultante de intercalação para todos os sistemas com o mesmo deslocamento do pico 2θ , sendo assim, o mesmo aumento da distância interplanar.

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier apresentaram picos característicos tanto da nanoargila quanto do PMAA. E ainda, houve uma diminuição na intensidade dos picos atribuídos aos grupamentos N-H e C=O no espectro do hidrogel puro com relação aos espectros dos nanocompósitos, proporcionando assim, a possibilidade de propor um modelo da interação entre o hidrogel PMAA e a nanoargila Cloisita- Na^+ .

Segundo as micrografias de MEV obtidas, a estrutura básica entre as amostras contendo PMAA com 0, 10 e 20% é semelhante. Destacando o nanocompósito contendo 20% de nanoargila que apresentou poros maiores facilitando, assim, a passagem de água do meio externo para o interior do hidrogel. A análise de EDX confirmou a presença da nanoargila incorporada na matriz polimérica, e ainda um aumento das concentrações dos íons da nanoargila nas formulações contendo 10% para 20% de nanoargila na estrutura.

As análises térmicas de TG e DTG apontaram uma melhoria na estabilidade térmica dos nanocompósitos com relação ao hidrogel puro e a técnica de DSC apontou uma diminuição na energia gasta para realizar a vaporização da água de hidratação presente nos nanocompósitos.

O teste de liberação controla, mesmo que preliminar, apresentou um bom potencial dos nanocompósitos para esses fins.

REFERÊNCIAS

AHMED, E. M. Hydrogel: preparation, characterization and applications: a review. **Journal of Advanced Research**, Cairo, v. 6, n. 2, p. 105 - 121, 2015.

ALMEIDA, J. F. da S. L. **Preparação e caracterização de hidrogéis para aplicações biomédicas**. 2010. 272 f. Tese (Doutorado em ciências e tecnologia, especialidade processos químicos) – Faculdade de ciências e tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.

AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; MENEZES, E. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; MATTOSO, L. H. C. Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 4, p. 1643 - 1649, 2008.

AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide. **Journal of Materials Science**, New York, v. 45, n. 18, p. 4977–4985, 2010.

AOUADA, F. A.; PAN, Z.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 114, n. 4, p. 2139, 2009.

AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 2009. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Físico - Química) – Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 61, n. 31, p. 7431, 2013.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONG, E.; MATTOSO, L. H. C. Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 4, p. 311–317, 2012.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: LTC, 1986. v. 1, 410 p.

CARRADO, K. A. Polymer-clay nanocomposites. SHONAIKE, G. O.; ADVANI, S. G. **Advanced Polymeric Materials structure property relationships**. [s.l.]: Boca Raton], 2003, p. 584.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010. 280 p.

CHANG, Z.; LIU, G.; ZHANG, Z. Effects of electric fields in polymerization on enthalpy of PMAA anhydridization. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 411, n. 1, p. 95-100, 2004.

COELHO, S. L. **Desenvolvimento e caracterização de hidrogel para liberação de nitrofurazona**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em ciências farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade de Sorocaba, Sorocaba, 2012.

CONSTANTINI, M.; BUCATARIU, S.; HARABAGIU, V.; POPESCU, I.; ASCENZI, P. Poly(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) pH/thermo-responsive porous hydrogels as self-regulated drug delivery system. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, Amsterdam, v. 62, p. 86 – 95, 2014.

DEFONTAINE, G.; BARICHARD, A.; LETAIEF, S.; FENG, C.; MATISUURA, T.; DETELLIER, C. Nanoporous polymer – Clay hybrid membranes for gas separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 343, n. 2, p. 622 – 627, 2010.

DELIGKARIS, k.; TADELE, T. S.; OLTHUIS, W.; VAN DER BERG, A. Hydrogel-based devices for biomedical applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 147, n. 2, p. 765 – 774, 2010.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA H. C.; SANTANA, L. N. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 355, p. 316 – 322, 2014.

GOSH, P.; CHAKRABARTI, A.; SIDDHANTA, S. K. Studies on stable aqueous polyaniline prepared with the use of polyacrylamide as the water soluble support polymer. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 35, n. 5, p. 803-813, 1999.

GUPTA, B.; GAUTAM, D.; ANJUM, S.; SAXENA, S.; KAPIL, A. Radiation synthesis of nanosilver nanohydrogels of poly (methacrylic acid). **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 92, p. 54 – 60, 2013.

HAMIDI, M.; AZADI, A.; RAFIEI, P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced drug delivery reviews**, Amsterdam, v. 60, n. 15, p. 1638 – 1649, 2008.

HARAGUCHI, K.; TAKEHISA, T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical and swelling/deswelling properties. **Advanced materials**, Weinheim, v. 14, n. 16, p. 1120 – 1124, 2002.

HEMVICHIAN, K.; CHANTHAWONG, A.; SUWANMALA P. Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 103, p. 167 – 171, 2014.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced drug delivery reviews**, Amsterdam, v. 64, p. 18 – 23, 2012.

IRANI, M.; ISMAIL, H.; AHMAD, Z. Preparation and properties of linear low-density polyethylene-g-poly (acrylic acid)/organ-montmorillonite superabsorbent hydrogel composites. **Polymer Testing**, Oxford, v. 32, n. 3, p. 502 – 512, 2013.

JANSSEN, M.; MIHOV, G.; WELTING, T.; THIES, J.; EMANS, P. Drugs and Polymers for Delivery Systems in OA Joints: Clinical Needs and Opportunities. **Polymers**, Basel, v. 6, n. 3, p. 799 – 819, 2014.

KENAWY, E.; KAMOUN, E. A.; ELDIN, M. S. M.; EL-MELIGY, M. A. Physically crosslinked poly (vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical applications. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 7, n. 3, p. 372 – 380, 2014.

KIM, S.; KIM, J.; JEON, O.; KWON, I. C.; PARK, K. Engineered polymers for advanced drug delivery. **European Journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics**, Amsterdam, v. 71, n. 3, p. 420 – 430, 2009.

KRUSIC, M. K.; DEZUNUZOVIC, E.; TRIFUNOVIC, S.; FILIPOVIC, J. Polyacrylamide and poly (itaconic acid) complexes. **European polymer journal**, Oxford, v. 40, n. 4, p. 793-798, 2004.

LI, J.; LI, Y.; DONG, H. Controlled Release of Herbicide Acetochlor from Clay/Carboxymethylcellulose Gel Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 56, n. 4, p. 1336 – 1342, 2008.

LIU, Y.; LIU, W.; CHEN, W.; SUN, L.; ZHANG, G. Investigation of swelling and controlled-release behaviors of hydrophobically modified poly (methacrylic acid) hydrogels. **Polymer**, Oxford, v. 48, n. 9, p. 2665 – 2671, 2007.

MA, J.; WANG, Y.; YANG, S.; XU, J. PDMAA / Clay nanocomposite hydrogels based on two different initiations. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 390, n. 1-3, p. 20 – 24, 2011.

MAGALHÃES, A. S. G. **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida e acrilato de sódio**. 2009. 206 f. Tese (Doutorado em química) – Centro de ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MAIA, J.; RIBEIRO, M. P.; VENTURA, C.; CARVALHO, R. A.; CORREIA, I. J.; GIL, M. H. Ocular injectable formulation assessment for oxidized dextran-based hydrogels. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 5, n. 6, p. 1948 – 1955, 2009.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na⁺. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 51, n. 3, p. 353 – 359, 2011.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Biomodification of Cloisite Na⁺ with L-Methionine amino acid and preparation of poly (vinyl alcohol)/organoclay nanocomposite films. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 124, n. 5, p. 4322-4330, 2012.

MALLAKPOUR, S.; MOSLEMI, S. Dispersion of chiral amino acid organomodified Cloisite Na⁺ in poly (vinyl alcohol) matrix for designing of novel bionanocomposite films. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 74, n. 1, p. 8 – 13, 2012.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1999. 208 p.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. São Paulo: Manole, 2005. 524 p.

MOURA, M. R. de. **Caracterização de matriz polimérica de hidrogel termosensível sintetizada a partir de alginato-Ca²⁺ e poli(Nisopropil acrilamida), do tipo IPN e semi-IPN**. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em ciências) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

MU, Y.; DU, D.; YANG, R.; XU, Z. Preparation and performance of poly (acrylic acid–methacrylic acid)/montmorillonite microporous superabsorbent Nanocomposite. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 142, p. 94 – 96, 2015.

MUNTZ, A.; SUBBARAMAN, L. N.; SORBARA, N.; JONES, L. Tear exchange and contact lenses: A review. **Journal of Optometry**, Madrid, v. 8, n. 1, p. 2-11, 2015.

NIKOLIC, V.; VELICKOVIC, S.; POPOVIC, A. Amine activators influence on grafting reaction between methacrylic acid and starch. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 88, n. 4, p. 1407 – 1413, 2013.

- OLIVEIRA, M. J. A. de. **Obtenção de membranas de hidrogéis para tratamento alternativo da leishmaniose tegumentar**. 2013. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.
- OLIVEIRA, R. B.; LIMA, E. M. Polímeros na Obtenção de sistemas de liberação de fármacos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Goiânia, v. 3, n. 1, p. 29–35, 2006.
- PANIC, V.; ADNADJEVIC, B.; VELICKOVIC, S.; JOVANOVIC, J. The effects of the synthesis parameters on the xerogels structures and on the swelling parameters of the poly (methacrylic acid) hydrogels. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 156, n. 1, p. 206 – 214, 2010.
- PANIC, V.; MADZAREVIC, Z.; VOLKOV-HUSOVIC, T.; VELICKOVIC, S. Poly (methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 217, p. 192 – 204, 2013.
- PENG, X.; REN, J.; ZHONG, L.; PENG, F.; SUN, R. Xylan-rich hemicelluloses-graft-acrylic acid ionic hydrogels with rapid responses to pH, salt, and organic solvents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 59, n. 15, p. 8208 – 8215, 2011.
- PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Amsterdam, v. 50, n. 1, p. 27 – 46, 2000.
- PEPPAS, N. A.; LIECHTY, W. B.; KRYSCIO, D. R.; SLAUGHTER, B. V. Polymers for Drug Delivery Systems. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, Palo Alto, v. 1, p. 149 – 173, 2010.
- PEPPAS, N. A.; ZHANG, J. Synthesis and characterization of Ph-and temperature-sensitive poly (methacrylic acid)/poly (N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymeric networks. **Macromolecules**, Washington, v. 33, n. 1, p. 102 – 107, 2000.
- POURJAVADI, A.; AYYARI, M.; AMINI-FAZL, M. S. Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly (acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 1209 – 1216, 2008.
- POURJAVADI, A.; BARZEGAR S.; ZEIDABADI, F. Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of j-carrageenan grafted acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems. **Reactive & Functional Polymers**, Amsterdam, v. 76, n. 7, p. 644 – 654, 2007.

POURJAVADI, A.; DOULABI, M.; SOLEYMAN, R.; SHARIF, S.; ALI EGHTESEADI, S. Synthesis and characterization of a novel (salep phosphate)-based hydrogel as a carrier matrix for fertilizer release. **Reactive & Functional polymers**, Amsterdam, v. 72, n. 10, p. 667 – 672, 2012.

POURJAVADI, A.; FARHADPOUR, B.; SEIDI, F. Synthesis and investigation of swelling behavior of new agar based superabsorbent hydrogel as a candidate for agrochemical delivery. **Journal of Polymer Research**, Dordrecht, v. 16, n. 6, p. 655 – 665, 2009.

RAAFAT, A. I.; EID, M.; EL-ARNAOUTY, M. B. Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, Amsterdam, v. 283, p. 71 – 76, 2012.

RASHIDZADEH, A. OLAD, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg - g - poly (AA – co - AAm) / MMT superabsorbent Nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 114, p. 269 – 278, 2014.

RITGER P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 5, p. 37 – 42, 1987.

RODRIGUES, F.; BRITO, C.; FERNANDES, M.; SILVA, L.; RICARDO, N.; FEITOSA, J.; MUNIZ, E. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida/acrilato e caulim: Efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 40 - 45, 2013.

SOLHI, L; ATAI, M; NODEHI, A; IMANI, M. A novel dentin bonding system containing poly(methacrylic acid) grafted nanoclay: Synthesis, characterization and properties. **Dental Materials**, Oxford, v. 28, n. 10, p. 1041-1050, 2012.

STRONG, L. E.; DAHOTRE, S. N.; WEST, J, L. Hydrogel-nanoparticle composites for optically modulated cancer therapeutic delivery. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 178, p. 63 – 68, 2014.

SHAIK, M. R.; KORSAPATI, M.; PANATI, D. Polymers in controlled drug delivery systems. **International Journal of Pharma Sciences**, Madhya Pradesh, v. 2, n. 4, p. 112 – 116, 2012.

WHANG, T.; ZHU, X. K.; ZUE, X. T.; WU, D. Y. Hydrogel sheets of chitosan, honey and gelatin as burn wound dressings. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 88, n. 1, p. 75 – 83, 2012.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 72, n. 2, p. 240 – 247, 2008.

XIE, Y.; WANG, A. Study on superabsorbent composites XIX. synthesis, characterization and performance of chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite superabsorbent composites. **Journal of Polymer Research**, Dordrecht, v. 16, n. 2, p. 143 – 150, 2009.

ZHANG, J.; WANG, A. Study on superabsorbent composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. **Reactive & Functional polymers**, Amsterdam, v. 67, n. 8, p. 737 – 745, 2007.

ZHANG, Q.; LI, X.; ZHAO, Y.; CHEN, L. Preparation and performance of nanocomposite hydrogels based on different clay. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 46, n. 4, p. 346 – 350, 2009.

ZHANG, Y.; FANG, Y, WANG, S.; LIN S. Preparation of spherical nanostructured poly (methacrylic acid)/PbS composites by a microgel template method. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 272, n. 2, p. 321 – 325, 2004.

ZHANG, Y.; JIN, Q.; ZHAO, J.; WU, C.; FAN, Q.; WU, Q. Facile fabrication of pH-sensitive core-shell nanoparticles based on HEC and PMAA via template polymerization. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 46, n. 7, p. 1425-1435, 2010.

ZANG, M.; CHENG, Z.; ZHAO, T.; LIU, M.; HU, M.; LI, J. Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-Sensitive Maize Bran-Poly (acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 62, n. 35, p. 8867 – 8874, 2014.

ZHAO, W.; JIN, X.; CONG, Y.; LIU, Y.; FU, J. Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue engineering. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Hoboken, v. 88, n. 3, p. 327 – 339, 2013.

ZHOU, Y; FU, S.; ZHANG, L.; ZHAN H. Superabsorbent nanocomposite hydrogels made of carboxylated cellulose nanofibrils and CMC-g-p(AA-co-AM). **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 97, n. 2, p. 429 – 435, 2013.