



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nanoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivo agrícola paraquat

João Antonio Farinelli Garcia

Ilha Solteira/ SP – Abril de 2018



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nanoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivo agrícola paraquat

João Antonio Farinelli Garcia

Orientador: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

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

Ilha Solteira/ SP – Abril de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Garcia, João Antonio Farinelli.

G216s Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nanoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivos agrícola paraquat / João Antonio Farinelli Garcia. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
123 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais, 2018

Orientador: Fauze Ahmad Aouada

Inclui bibliografia

1. Síntese dos hidrogéis bionanocompósitos constituído de acrilamida, carboximetilcelulose e nanoargila. 2. Caracterização das propriedades estruturais e de intumescimento dos bionanocompósitos. 3. Estudos de adsorção e liberação de pesticidas utilizando os bionanocompósitos como veículo carregador.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nanoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivos agrícolas paraquat

AUTOR: JOÃO ANTONIO FARINELLI GARCIA

ORIENTADOR: 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. DANIEL ARAUJO GONÇALVES

Departamento de Química / Universidade do Estado de Minas Gerais - UEMG

Ilha Solteira, 27 de abril de 2018

***Dedico aos meus pais, Amarildo e Josilaine pela paciência, pela
educação, por toda ajuda e apoio. A minha irmã Maria Clara
pelos momentos de alegria e felicidade. A minha esposa
Carolina, pelo amor carinho, paciência e apoio
em todos os momentos.***

Agradecimentos

Agradeço a Deus e minha família primeiramente, meus pais, minha irmã e minha esposa, por todos os momentos de incentivo, pelos conselhos, pela ajuda, dedicação, carinho, amor e paciência.

Ao meu orientador Professor Dr. Fauze Ahmad Aouada, pela oportunidade e realização deste trabalho, pelo incentivo, inspiração, conselhos, confiança, ensinamentos e pela paciência.

A todos do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), que tem como líderes o Professor Dr. Fauze A. Aouada e a Professora Dra. Márcia R. de Moura Aouada, pelo companheirismo, amizade, inspiração, incentivo, ajuda, conselhos e ensinamentos, em especial aos membros Carlos Ferreira Júnior, Uilian Gabaldi Yonezawa, Fabrício Tanaka e Renan Fernandes.

Aos Professores Dr. José Antonio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge e ao Grupo de Polímeros (GPol) pela utilização do laboratório para as análises de difração de raios-X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), pela oportunidade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de engenharia de Ilha solteira (FEIS).

A Embrapa Instrumentação, São Carlos, pela ajuda e apoio científico com a realização da análise termogravimétrica (TG).

A CAPES, pela confiança e pela concessão da bolsa auxílio.

Lista de Figuras

Figura 1.1.1: Representação das cadeias poliméricas: lineares, ramificadas e reticuladas.	14
Figura 1.2.1: Aparecimento dos centros ativos na molécula do iniciador.....	17
Figura 1.2.2: Etapa de iniciação: transferência do centro ativo do iniciador para a molécula do monômero.....	17
Figura 1.2.3: Etapa de propagação: transferência do centro ativo de monômero para outra molécula de monômero.....	18
Figura 1.2.4: Etapa de término: desaparecimento do centro ativo e formação da cadeia polimérica...	18
Figura 1.3.1: Representação das cadeias poliméricas de um hidrogel químico com reticulações e de um hidrogel físico com pontos de interações físicas.....	19
Figura 1.4.1: Estruturam molecular representativa de uma unidade de repetição (mero) do polímero natural carboximetilcelulose (CMC).....	22
Figura 1.4.2: Estrutura representativa do monômero de acrilamida (AAM) e unidade de repetição (mero).....	23
Figura 1.5.1: Imagem ilustrativa da estrutura e disposição das plaquetas de nanoargila laponita RDS.....	25
Figura 1.5.2: Disposição das plaquetas de argila na matriz polimérica.	26
Figura 1.7.1: Estrutura molecular do pesticida paraquat.....	31
Figura 4.1.1: Esquema das etapas de síntese dos hidrogéis constituídos de CMC, PAAm e diferentes teores de laponita RDS.....	35
Figura 4.3.1: Curva de calibração absorbância em função da concentração de paraquat (mg/L).....	40
Figura 5.1.1: Espectros do hidrogel constituído PAAm/CMC com diferentes teores de laponita RDS e da nanoargila e da laponita RDS pura.....	48
Figura 5.1.2: Modelo representativo de possíveis interações entre os radicais presentes nas cadeias poliméricas da matriz e as plaquetas deil nanoarga.....	50
Figura 5.2.1: Difratoogramas dos hidrogéis com nanoargila, hidrogel sem nanoargila e nanoargila pura.....	51
Figura 5.3.1.1: Curvas termogravimétricas (TG) para a nanoargila pura, hidrogel sem nanoargila e bionanocompósitos com diferentes concentrações de laponita RDS.....	52
Figura 5.3.1.2: Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) para a nanoargila pura, hidrogel sem nanoargila e bionanocompósitos com diferentes concentrações de laponita RDS.....	53
Figura 5.3.1.3: Ilustração do processo de imidização/ciclização intra-intermolecular das cadeias de poliacrilamida.....	55
Figura 5.3.2.1: Curvas de (DSC) para os bionanocompósitos com diferentes teores de laponita RDS, hidrogel sem nanoargila e nanoargila pura.....	56

Figura 5.4.1: Micrografias do hidrogel sem nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c) e 20000 X (d) e 7 kV.....	58
Figura 5.4.2: Micrografias do hidrogel 1 % de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.	59
Figura 5.4.3: Micrografias do hidrogel com 2 % de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.	60
Figura 5.4.4: Micrografias do hidrogel com 4 % de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.	61
Figura 5.4.5: Micrografias do hidrogel com 5% de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.	62
Figura 5.4.6: Micrografias da laponita RDS com aproximação de 250 X (a); 1000X (b); 5000 X (c), 20000 X (d) e 7 kV.....	63
Figura 5.5.1: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para amostras de bionanocompósitos constituídos de CMC, PAAm e diferentes teores de laponita RDS.	65
Figura 5.5.2: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Qeq) em função da concentração de nanoargila laponita RDS (%) para hidrogéis constituídos de CMC e PAAm.	66
Figura 5.6.1: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para água e diferentes concentrações de NaCl obtidos para hidrogel controle (a) e bionanocompósito contendo 2% de nanoargila (b).....	67
Figura 5.6.2: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Qeq) (a) e razão do grau de intumescimento em sais (Qsais) pelo grau de intumescimento em água (Qágua) (b) em função da concentração de NaCl para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.	68
Figura 5.6.3: Ilustração de uma possível interação entre os cátions de sódio (Na ⁺) da solução de intumescimento com grupos aniônicos da matriz polimérica e os grupos hidroxilas das plaquetas de nanoargila.....	69
Figura 5.6.4: Grau de intumescimento em função do tempo para água e diferentes soluções salinas com hidrogel de 0 % nanoargila (a), e hidrogel com 2 % de nanoargila (b).....	70
Figura 5.6.5: Ilustração do processo de solvatação dos cátions de alumínio, cálcio e sódio.	71
Figura 5.6.6: Modelo representativo da interação dos cátions de alumínio, cálcio e sódio com os radicais presentes na matriz dos hidrogéis constituídos de CMC/PAAm/laponita RDS.	72
Figura 5.6.7: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Qeq) (a) e razão do grau de intumescimento em sais (Qsais) pelo grau de intumescimento em água (Qágua) (b) em soluções salinas a 0,15 mol/L para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.	73
Figura 5.7.1: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo, para o hidrogel com 0 % de laponita RDS em soluções com diferentes valores de pH (a), e hidrogel com 2 % de laponita RDS (b).....	74
Figura 5.7.2: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio Qeq (g/g) para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila em função de soluções com diferentes valores de pH.	75

Figura 5.7.3: Derivada do grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) para obtenção do valor de pK_a do hidrogel sem nanoargila (a) e hidrogel contendo 2 % de laponita RDS (b).	76
Figura 5.7.4: Razão do grau de intumescimento (Q) de soluções com diferentes valores de pH pelo grau de intumescimento em água destilada em função dos diferentes valores de pH, para hidrogel com 0 e 2 % de laponita RDS.	77
Figura 5.8.1: Exemplo da determinação dos valores de n e k para hidrogéis com diferentes teores de laponita RDS e diferentes meios de intumescimento.....	78
Figura 5.8.2: Expoente difusional (n) em função da concentração de nanoargila (a), coeficiente de difusão (k) em função da concentração de nanoargila para água destilada(b).	81
Figura 5.8.3: Valores do expoente difusional (n) em função das soluções de intumescimento em concentrações fixas de 0,15 mol/L para os hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.	82
Figura 5.8.4: Valores do coeficiente de difusão (k) em função das soluções de intumescimento com concentrações fixas de 0,15 mol/L para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.	83
Figura 5.9.1.1: Absorbância (%) em função do comprimento de onda (λ). Adsorção de paraquat pelo hidrogel com 0 % de nanoargila a partir de uma solução de 40 ppm de paraquat.....	84
Figura 5.9.1.5: Quantidade de paraquat adsorvida de paraquat em mg/g (a) e em % (b) para hidrogéis com 0, 2 e 5 % de nanoargila.	89
Figura 5.9.1.6: Quantidade de paraquat adsorvida em mg/g (a) e em % (b) em função da concentração de paraquat na solução em (ppm) para hidrogéis com 0, 2 e 5 % de nanoargila.....	89
Figura 5.9.2.1: Isotermas de adsorção, modelo de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich e dados experimentais. Quantidade adsorvida de paraquat em (mg/g) de hidrogel em função da concentração da solução no equilíbrio em (mg/L), hidrogel sem nanoargila (a), hidrogel com 2 % de nanoargila (b) e hidrogel com 5 % de nanoargila (c).....	90
Figura 5.9.3.1: Absorbância em função do comprimento de onda (λ) indicando o processo de liberação de paraquat (adsorvido em solução de 40 mg/L) a partir do hidrogel com 0 % de nanoargila em pH = 4.....	93
Figura 5.9.3.2: Quantidade de paraquat liberada em (mg/L) em função do tempo em (dia), em água destilada, para hidrogel com 2 % de laponita RDS (a), e para hidrogel com 5 % de laponita RDS (b).	94
Figura 5.9.3.3: Quantidade de paraquat liberada em (%) em função do tempo em (dia), em água destilada, para hidrogel com 2 % de laponita RDS (a), para hidrogel com 5 % de laponita RDS (b). .	95
Figura 5.9.3.4: Quantidade de paraquat liberada em (%) para água destilada em função da concentração da solução de paraquat (mg/L), após 20 dias.	96
Figura 5.9.3.5: Porcentagem de paraquat liberada em função do tempo, para hidrogel sem nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.	97
Figura 5.9.3.6: Porcentagem de paraquat liberada em função do tempo, para hidrogel com 2 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.	98

Figura 5.9.3.7: Porcentagem de paraquat liberada em função do tempo, para hidrogel com 5 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.	99
Figura 5.9.3.8: Quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo, para hidrogel com 0 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.	101
Figura 5.8.3.9: Quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo, para hidrogel com 2 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.	102
Figura 5.8.3.10: Quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo, para hidrogel com 2 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.	103

Lista de Tabelas

Tabela 1.3.1: Alguns polímeros naturais e monômeros sintéticos mais utilizados na fabricação de hidrogéis.....	21
Tabela 1.7.1: Classificação dos pesticidas segundo o organismo alvo.	29
Tabela 5.1.1: Atribuições espectroscópicas características do hidrogel constituído de PAAm /CMC e da nanoargila pura laponita RDS.....	49
Tabela 5.3.1.1: Eventos referentes aos bionanocompósitos com diferentes teores de laponita RDS, nanoargila pura e hidrogel constituído de CMC/PAAm sem nanoargila.	54
Tabela 5.3.2.1: Temperaturas iniciais, finais e entalpia (ΔH) de vaporização de água de hidratação dos bionanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila e da laponita RDS pura.....	57
Tabela 5.8.1: Valores de n , k , R^2 e Qequilíbrio para hidrogéis com diferentes teores de laponita RDS e diferentes meios de intumescimento.	79
Tabela 5.9.2.1: Constantes dos modelos de isotermas de adsorção, modelo de Langmuir e de Freundlich, juntamente com os coeficientes de regressão linear, para os hidrogéis com 0, 2 e 5 % de laponita RDS.	92

Lista de Abreviações

AAm	Acrilamida
AlCl ₃	Cloreto de alumínio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CMC	Carboximetilcelulose
d	Espaçamento interplanar
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
k	Coeficiente de difusão
KBr	Brometo de potássio
MBAAm	N'-N-metilenobisacrilamida
Meq	Massa do hidrogel intumescido no equilíbrio
M _s	Massa do hidrogel seco
M _t	Massa do hidrogel intumescido no tempo “t”
N ₂	Gás nitrogênio elementar
n	Expoente difusional
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de sódio
PAAm	Poliacrilamida
Q	Grau de intumescimento
Q _{eq}	Grau de intumescimento no equilíbrio
t	Tempo
TEMED	N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
λ	Comprimento de onda do feixe incidente na amostra
θ	Ângulo incidência entre o feixe incidente e o plano da amostra
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

Resumo

O objetivo do trabalho foi realizar a síntese dos bionanocompósitos constituídos de carboximetilcelulose (CMC), poliacrilamida (PAAm) e diferentes concentrações de nanoargila laponita RDS (0 % referência, 1 %, 2%, 4% e 5 %), com possibilidades de aplicação em sistemas de remoção/liberação controlada de pesticida paraquat. Foi possível confirmar a formação dos bionanocompósitos constituídos de CMC/PAAm/nanoargila utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A disposição das plaquetas de nanoargila na matriz polimérica foi avaliada pela técnica de difração de raios-X (DRX), em que resultou na possibilidade das plaquetas estarem intercaladas, além de possivelmente estarem esfoliadas. O comportamento térmico dos hidrogéis foi avaliado pelas análises termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os bionanocompósitos se mostraram estáveis termicamente até aproximadamente 200 °C. Foi realizada a caracterização dos bionanocompósitos, determinando o grau de intumescimento (Q) em água destilada, diferentes soluções salinas (NaCl, CaCl_2 e AlCl_3) e soluções com diversos pH (1, 2, 4, 5, 6, 8 e 10). Observou-se uma redução nos valores de Q em baixas concentrações de nanoargila para água destilada ($Q_{0\%} = 33,7$ g/g para $Q_{2\%} = 23,8$ g/g), seguida de um acréscimo com o aumento do teor de nanoargila ($Q_{4\%} = 28,4$ g/g e $Q_{5\%} = 33,01$ g/g) em relação aos hidrogéis com 1 e 2 % de nanoargila. Foi também constatada forte influência (redução) nos valores de Q em soluções salinas, com valores aproximados de $Q = 17, 16$ e 8 g/g para NaCl, CaCl_2 e AlCl_3 , respectivamente. Em soluções com pH baixo (1 e 2), os valores de Q foram aproximadamente 13-14 g/g, seguidos de um aumento para pH mais alto (4-10), com valores aproximados de 17-18 g/g. Ainda, foram determinados os parâmetros cinéticos n e k , constatando influência significativa nos valores dos parâmetros em diferentes meios de intumescimento. Porém, não foram observadas variações significativas nos valores de n e k em relação às diferentes concentrações de laponita RDS. Foram realizados estudos de adsorção e liberação do pesticida paraquat em água destilada e soluções com pH igual a 4, 7 e 10, nos quais resultaram em uma boa possibilidade de aplicação dos bionanocompósitos em sistemas de remoção/liberação controlada.

Palavras-Chave: Hidrogel. Acrilamida. Grau de Intumescimento. Adsorção. Pesticida.

Abstract

The objective of this research was to study the bionanocomposites synthesis constituted of carboxymethylcellulose (CMC), polyacrylamide (PAAm) and different contents of nanoclay laponite RDS (0% as reference, 1%, 2%, 4% and 5%), with possibility application in systems of removal/release paraquat pesticide. The confirmation of bionanocomposites formation constituted of CMC/PAAm/nanoclay was verified by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (MEV) techniques. It was possible to evaluate the platelets configuration of nanoclay in the polymeric matrix by X-ray diffraction (DRX), which resulted in the possibility of platelets be intercalated, and possibly exfoliated. The thermal stability of the hydrogels was investigated by analysis thermogravimetric (TG) and differential exploratory calorimetry (DSC). The results confirmed that the bionanocomposites are thermal stability until amount 200 °C. It was also realized the characterization of bionanocomposites, obtaining the swelling degree (Q) in distilled water, different saline solutions (NaCl, CaCl₂ and AlCl₃) and solutions with various values of pH (1, 2, 4, 5, 6, 8 and 10). It was observed a reduction in values of Q in low concentration of nanoclay to distilled water ($Q_{0\%} = 33.7$ g/g to $Q_{2\%} = 23.8$ g/g), followed of increase with additions of nanoclay content ($Q_4 = 28.4$ g/g and $Q_{5\%} = 33.0$ g/g). It was also verified strong influence (reduction) in the values of Q in solutions saline which approximated values of Q = 17, 16 and 8 g/g to NaCl, CaCl₂ and AlCl₃, respectively. In solutions with low pH (1 and 2) the swelling degree was approximated 13-14 g/g that showed an increase to high pH (4-10) with approximated values of 17-18 g/g. It was determined the *n* and *k* kinetic parameters, stating the significant influence when the parameters are analyzed in different swelling solutions. However, it was not observed variations in the values of kinetic parameters when the laponite RDS was changed. Adsorption and release studies of the paraquat pesticide in distilled water and solutions with pH of 4, 7 and 10 were realized, which resulted in a good possibility of application of the bionanocomposites in controlled removal/release systems.

Keywords: Hydrogel. Acrylamide. Swelling Degree. Adsorption. Pesticide.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Materiais poliméricos	13
1.2 Polimerização em cadeia via radical livre.....	16
1.3 Hidrogéis.....	19
1.4 Hidrogéis constituídos de CMC e PAAm	21
1.5 Hidrogéis com argila	24
1.6 Hidrogéis como veículos carreadores para liberação controlada	27
1.7 Pesticida paraquat	29
2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	32
3 OBJETIVOS.....	33
3.1 Objetivo geral.....	33
3.2 Objetivos específicos.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Síntese dos bionanocompósitos constituídos de CMC/PAAM e diferentes teores de laponita RDS	34
4.2 Caracterização físico-química dos hidrogéis bionanocompósitos.....	35
4.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
4.2.2 Difração de raios-X (DRX)	36
4.2.3 Análises Térmicas	36
4.2.3.1 Análise termogravimétrica (TG)	37
4.2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	37
4.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.2.5 Grau de intumescimento (Q) em água destilada.....	38
4.2.6 Grau de intumescimento (Q) em soluções salinas	38
4.2.7 Grau de intumescimento (Q) em soluções com diferentes valores de pH	39
4.2.8 Parâmetros cinéticos.....	39
4.3 Estudos de adsorção e liberação do pesticida paraquat.....	40
4.3.1 Estudos de adsorção do paraquat.....	40
4.3.2 Isotermas de Adsorção	41
4.3.3 Estudos de liberação do pesticida paraquat	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
5.2 Difração de Raios-X.....	50
5.3 Análises Térmicas	52
5.3.1 Análise termogravimétrica (TG)	52

5.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	56
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
5.5 Grau de intumescimento em água destilada	64
5.6 Grau de intumescimento em meio salino	66
5.7 Grau de Intumescimento em diferentes valores de pH.....	74
5.8 Parâmetros cinéticos.....	77
5.9 Estudos de adsorção e liberação do pesticida paraquat.....	84
5.9.1 Estudos de adsorção do herbicida paraquat.....	84
5.9.2 Isotermas de adsorção	90
5.9.3 Liberação do pesticida paraquat	93
6 CONCLUSÕES	104
7 REFERÊNCIAS.....	106
8 Anexo A.....	114
9 Anexo B.....	117

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais poliméricos

Os polímeros são materiais bastante versáteis que vem sendo amplamente utilizados desde a Antiguidade, em sua forma natural. Já no século XVI, com a colonização dos portugueses e espanhóis no Continente Americano, foi descoberto um polímero natural obtido da coagulação e secagem do látex, produto oriundo de uma árvore com nome científico de *Hevea Brasiliensis*, nativa do continente e conhecida como seringueira no Brasil. Na Europa ficou conhecido como borracha, pela peculiaridade de apagar marcas de lápis. Posteriormente em 1839, Charles Goodyear descobriu o processo de vulcanização da borracha, em geral com o uso de enxofre que promovia à borracha propriedades como elasticidade, durabilidade e não pegajosidade, com inúmeras aplicações que conhecemos e utilizamos até hoje.

Daí em diante uma série de materiais poliméricos foram desenvolvidos, como a nitrocelulose, primeiro polímero semissintético, em 1846 por Christian Schönbien, químico alemão. A baquelite, primeiro polímero sintético, descoberto pela reação entre fenol e formaldeído em 1912, por Leo Baekeland.

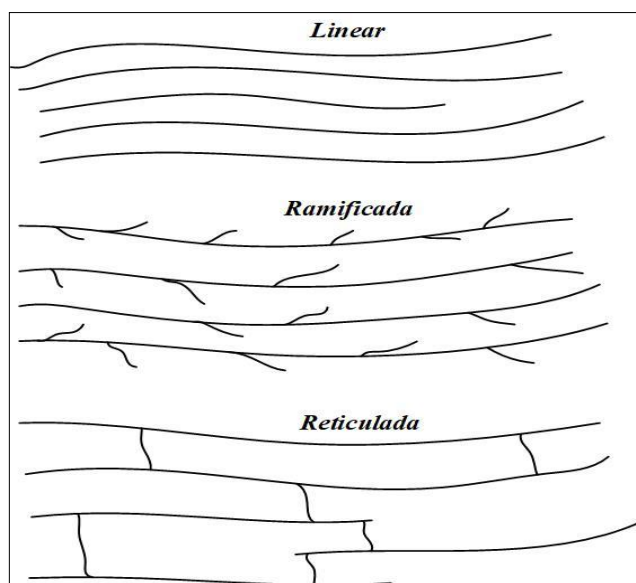
Em torno de 1929, Wallace H. Carothers, químico norte americano desenvolveu reações de condensação que originaram os poliésteres e poliamidas dando surgimento ao Náilon. Assim como o Teflon em 1938, por Roy Plunkett que somente foi utilizado como antiaderente em 1960.

A partir da Segunda Guerra Mundial se intensificou ainda mais o estudo, descobrimento, aperfeiçoamento e produção de novos materiais poliméricos que renderam até prêmios Nobel de química. Como em 1953, com o conceito de macromolécula desenvolvido na década de 1920 pelo químico alemão Hermann Staudinger (**MANO E MENDES, 2004**). Também em 1963, Karl Ziegler, alemão e Giulio Natta, italiano, receberam o prêmio Nobel de química pelo desenvolvimento de catalisadores organometálicos utilizados para produção de polímeros estereoespecíficos, originando o polipropileno isotático. Já no ano de 2000, mais um prêmio Nobel de química foi dedicado a três pesquisadores, Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa pelo desenvolvimento de polímeros condutores (**CANEVAROLO, 2006**).

O significado da palavra polímero tem origem grega, sendo *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Dessa maneira os polímeros podem ser classificados como macromoléculas constituídas de milhares de unidades de repetição, os meros, que são unidas por ligações intramoleculares ou primárias, chamadas ligações covalentes. As ligações secundárias ou intermoleculares são responsáveis por manter a interação entre as cadeias poliméricas. A quantidade de meros de uma cadeia polimérica é chamada de grau de polimerização representado pela letra *n* ou por *DP* (*degree of polymerization*) (MANO E MENDES, 2004).

As cadeias poliméricas podem ser lineares, ou seja, sem ramificações, adquirindo conformações em zigue zague, ramificadas, com maior ou menor complexidade e tridimensionais, com ligações cruzadas formando polímeros reticulados (Figura 1.1.1).

Figura 1.1.1: Representação das cadeias poliméricas: lineares, ramificadas e reticuladas.



Fonte: Adaptado (MANO E MENDES, 2004).

Os polímeros podem ser divididos em três grandes classes, os *Plásticos* que possuem alta massa molar e diversas aplicações em várias áreas como alimentícia, automobilística entre outras; *Borrachas* que são elastômeros com capacidade de serem deformados

repetidamente e retornarem à sua forma inicial, muito utilizada na produção de pneus e as *Fibras* que possuem comprimento no mínimo 100 vezes o tamanho do seu diâmetro, muito utilizada na fabricação de tecidos.

A massa molar dos polímeros, ou seja, o comprimento de suas cadeias, influencia diretamente em muitas de suas propriedades físico-químicas como: temperatura de transição vítrea (T_g), deformação na ruptura, resistência à ruptura e ao impacto, tenacidade, densidade, cristalinidade, alongação, entre outras, que se intensifica quando se tratam de cadeias pequenas e diminui quando se tratam de cadeias poliméricas extensas, com altas massas molares. Polímeros com baixa massa molar, geralmente menor que 10.000 g/mol, são chamados de oligômeros.

Os polímeros na sua grande maioria podem apresentar três temperaturas de transição térmica relevantes **(CANEVAROLO, 2006)**:

- Temperatura de transição vítrea (T_g): faixa de temperatura na qual as cadeias da parte amorfa do polímero adquirem mobilidade. Abaixo dessa temperatura o polímero permanece em um estado chamado de vítreo, similar ao vidro, rígido, duro e quebradiço.

- Temperatura de fusão cristalina (T_m): faixa de temperatura que durante o aquecimento a energia fornecida é suficiente para vencer as forças intermoleculares e iniciar a fusão da parte cristalina do polímero adquirindo fluidez, com características de um fluido viscoso.

- Temperatura de cristalização (T_c): temperatura baixa o suficiente, na qual durante o resfriamento de um polímero semicristalino, que esteja em uma temperatura acima da T_m , cadeias poliméricas presentes na massa polimérica fundida iniciam o processo de organização espacial regular.

Ainda podemos classificar os polímeros quanto à quantidade de monômeros existentes em suas cadeias. Esses quando constituídos somente por um monômero são chamados de homopolímero, quando são formados por dois monômeros temos os copolímeros e três monômeros têm-se os terpolímeros.

Para que seja possível a formação de um polímero através de um monômero, o mesmo deve possuir uma característica que é chamada de bifuncionalidade, ou seja, funcionalidade igual a 2 no mínimo, em que permite a molécula do monômero se ligar com outras duas moléculas, essas também possuindo bifuncionalidade. Mantendo essa linha de raciocínio é possível a formação de polímeros com altas massas molares.

Quando a funcionalidade é igual ou maior que 3 são produzidos polímeros que formam uma rede tridimensional promovendo maior rigidez da cadeia polimérica (termorrígido), ainda

pode-se controlar os valores de suas massas obtendo propriedades físicas e características distintas **(CANEVAROLO, 2006)**.

A bifuncionalidade do monômero é originária tanto de grupos funcionais reativos presentes na molécula, como os diácidos e glicóis ou em ligações duplas de moléculas como etileno, propeno e butadieno.

A reação ou conjunto de reações de síntese de um polímero é chamada de polimerização. Essa pode ser influenciada por diversas variáveis, como temperatura, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador, inibidor e retardador da reação, catalisador, agitação, controladores de massa molar e concentração de reagentes.

As reações de polimerização podem ser classificadas seguindo o tipo de reação química utilizada, como adição etênica (produção do polietileno), esterificação (produção do poliéster), amidação (produção poliamida), acetilação (produção do acetato de celulose), entre outras.

Podem também ser classificados pelo tipo de arranjo físico, homogêneo (em massa e em solução) ou heterogêneo (suspensão e emulsão). Pelo número de monômeros envolvidos na reação, homopolimerização, quando utilizado somente um monômero, copolimerização para dois monômeros e terpolimerização para três monômeros.

Também podem ser classificadas pela cinética de polimerização, sendo a polimerização em etapas ou policondensação na qual acontece a reação entre grupos funcionais reativos existentes nos monômeros ocorrendo a sucessiva condensação de moléculas de baixa massa molar, como H_2O , HCl e NH_3 . A polimerização em cadeia ou poliadição, na qual ocorre a formação de cadeias poliméricas em virtude da quebra de ligações duplas nas moléculas dos monômeros iniciando polimerização sem ocorrer a condensação de moléculas de baixa massa molar. Por fim, a polimerização com abertura de anel, na qual parte da molécula do monômero possui um anel e por meio de sua abertura originam-se pontos reativos na molécula, dando início a polimerização **(CANEVAROLO, 2006)**.

1.2 Polimerização em cadeia via radical livre

A polimerização em cadeia possibilita a formação de polímeros por meio da instabilização de ligações duplas dos monômeros envolvidos na reação, necessitando assim a existência de pelo menos uma ligação dupla reativa na molécula do monômero. Assim, pode-se gerar um polímero de cadeia carbônica quando o monômero possui uma ligação $C=C$, ou um polímero de cadeia heterogênea quando existe na molécula do monômero uma ligação

dupla reativa com átomos diferentes, ou seja, ligações com C=O ou C=N. A poliadição, como também é conhecida, ocorre em três etapas bem definidas: *iniciação*, que é o aparecimento do centro ativo da molécula; *propagação* na qual ocorre o crescimento da cadeia com a transferência do centro ativo da molécula, e por último o *término* em que ocorre o desaparecimento do centro ativo, completando a reação de polimerização (DE PAOLI, 2008).

A polimerização via radical livre é possível com a utilização de iniciadores termicamente instáveis (I – I), que são moléculas simétricas, que quando são decompostos, formam dois centros ativos os quais possuem o mesmo nível energético, representados pela Figura 1.2.1.

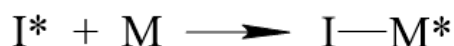
Figura 1.2.1: Aparecimento dos centros ativos na molécula do iniciador.



Fonte: Adaptado (DE PAOLI, 2008).

Após o aparecimento do centro ativo na molécula do iniciador, o radical onde se encontra o centro ativo ataca a ligação dupla do monômero (M), transferindo o centro ativo para molécula do monômero gerando a iniciação da polimerização, representada pela Figura 1.2.2.

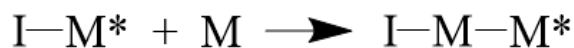
Figura 1.2.2: Etapa de iniciação: transferência do centro ativo do iniciador para a molécula do monômero.



Fonte: Adaptado (DE PAOLI, 2008).

A próxima etapa é a de propagação, em que o centro ativo é transferido continuamente para outras moléculas de monômero, ocasionado assim o crescimento e a formação das cadeias poliméricas que podem ser compostas por dezenas de milhares de unidades de repetição. A propagação do centro ativo de monômero para monômero é melhor representado pela Figura 1.2.3

Figura 1.2.3: Etapa de propagação: transferência do centro ativo de monômero para outra molécula de monômero.

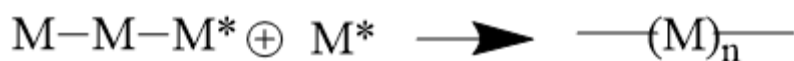


Fonte: Adaptado (DE PAOLI, 2008).

Por fim, tem-se a etapa de terminação em que ocorre o desaparecimento do centro ativo e completa a formação das cadeias poliméricas, que é influenciado pelas condições da reação de polimerização e também pelo monômero envolvido.

A terminação pode ocorrer de várias maneiras, pela combinação de dois macrorradicais, quando duas cadeias em crescimento com pontas ativas se encontram; desproporcionamento, quando ocorre a transferência do hidrogênio do carbono cauda da ponta de uma cadeia ativa para o carbono cabeça da ponta de outra cadeia ativa; transferência de cadeia, no qual durante o crescimento de uma cadeia o centro ativo pode desaparecer pela reação com um hidrogênio (próton) de outra cadeia polimérica interrompendo o crescimento desta e gerando a possibilidade de ramificações na cadeia que perdeu o próton; e por último, a transferência para o solvente, quando esse existir, podendo haver a transferência de átomos para o centro ativo, cessando o crescimento da cadeia polimérica. O processo de término é ilustrado de maneira simplificada na Figura 1.2.4.

Figura 1.2.4: Etapa de término: desaparecimento do centro ativo e formação da cadeia polimérica.



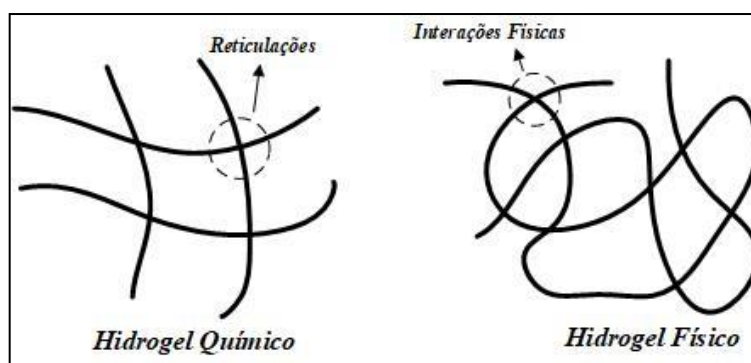
Fonte: Adaptado (DE PAOLI, 2008).

1.3 Hidrogéis

Os hidrogéis são materiais poliméricos que sofreram um processo no qual suas cadeias adquiriram uma estrutura tridimensional, análoga a uma teia, chamado de reticulação química. Nessas as cadeias estão unidas por ligações covalentes, primárias, formando assim um hidrogel do tipo químico ou permanente, não possibilitando que o processo de reticulação seja revertido.

Há também a formação de hidrogéis do tipo físico ou temporário, em que ocorre pontos de interações físicas, ligações secundárias (como exemplo, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio), formando uma rede tridimensional que pode ser dissolvida por estímulos externos, como variações de pH, temperatura e soluções salinas (**GUILHERME et al., 2015; AOUADA, 2009**). Uma representação simples dessas estruturas é apresentada na Figura 1.3.1.

Figura 1.3.1: Representação das cadeias poliméricas de um hidrogel químico com reticulações e de um hidrogel físico com pontos de interações físicas.



Fonte: Adaptado (AOUADA, 2009).

Uma das principais características dos hidrogéis é a capacidade de absorção de água e/ou fluidos biológicos e outros componentes carregados nesses meios de intumescimento e posteriormente liberá-los de forma controlada e gradual, classificando os hidrogéis como materiais hidrotentores. Isso é possível devido suas redes estarem tridimensionalmente

estruturadas contendo espaços vazios entre elas. Para que ocorra a absorção, as cadeias poliméricas se expandem aumentando a distância entre os pontos de interação que as unem, esses pontos de interações podem ser de natureza química e/ou física.

Esse processo de expansão é possível em virtude de uma repulsão proveniente da presença de grupos hidrofílicos nas cadeias poliméricas tais como: -OH, -NH₂, -COOH, -CONH₂, -SO₃H (ULLAH et al., 2015; BRITO et al., 2013). Essa expansão cessa, ou seja, o processo de absorção de água ou outros meios de intumescimento entram em equilíbrio quando a força osmótica que conduz o solvente para esses espaços vazios entre as cadeias é igual a força elástica de retração das cadeias ao movimento de expansão (força entrópica) (AOUADA, 2009).

Além da hidrofiliidade, os hidrogéis possuem outras propriedades interessantes que são fortemente influenciadas pela origem dos polímeros que compõem sua estrutura. Quando estes são polímeros sintéticos, em geral os hidrogéis obtidos, apresentam boas ou excelentes propriedades mecânicas e hidrofílicas. No entanto, a grande maioria não dispõe de propriedades bioativas, o que limita suas aplicações em algumas áreas tecnológicas como em tratamentos médicos (ABDURRAHMANOGLU et al., 2011).

Quando hidrogéis são formados de polímeros naturais, em geral esses não possuem boas propriedades mecânicas, impossibilitando suas aplicações em algumas áreas, entretanto, apresentam ótimas propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e reconhecimento de moléculas biológicas (AOUADA, 2009; HUANG et al., 2017).

Para obter uma sinergia dessas propriedades e alcançar um leque ainda maior de aplicações, é comumente empregado em trabalhos científicos e pesquisas, o estudo de hidrogéis em que sua estrutura é composta de polímeros diferentes, podendo ser sintéticos e/ou naturais, dando origem ao termo IPN (*Interpenetrated Polymer Network*) (DRAGAN, 2014).

Ainda com o objetivo de melhorar ou promover novas propriedades, estão se intensificando os estudos e desenvolvimento de hidrogéis funcionalizados, pela inserção de complexos iônicos, argila natural ou sintética, partículas magnéticas, entre outros. Como exemplos, podemos citar os hidrogéis constituídos de alginato/poli(álcool vinílico)/laponita RDS, (GOLAFSHAN et al., 2017), matriz de alginato/poli(álcool vinílico)/laponita RD/magnetita (MAHDAVINIA et al., 2016), matriz de quitosana/poli(álcool vinílico)/laponita RD (OLIVEIRA et al., 2013), matriz de alginato/poli(ácido acrílico)/matriz óssea desmineralizada (ZHENG et al., 2017), matriz de poli(ácido metacrílico)/Cloisita Na⁺ (JUNIOR, 2015), matriz de carboximetilcelulose/poliacrilamida/Cloisita Na⁺

(YONEZAWA, 2016), além de várias outras composições. Alguns dos polímeros naturais e monômeros sintéticos mais utilizados nas formulações de hidrogéis, estão apresentados na Tabela 1.3.1.

Há várias áreas com possibilidades de aplicações dos hidrogéis principalmente na agricultura, medicina e farmacêutica em função da similaridade com tecidos naturais e propriedades bioativas (GYLES et al., 2017). Também em diversas outras, como regeneração óssea (ZHENG et al., 2017), controle de sangramento em feridas (GOLAFSHAN et al., 2017), tecidos artificiais (NAAHIDI et al., 2017), lentes de contato (HORNE et al., 2017), liberação controlada de fármacos (YI et al., 2011), remoção de íons contaminantes (MAHDANIVIA et al., 2017; WANG et al., 2009), liberação controlada de nutrientes e pesticidas na agricultura (AOUADA, 2009), sensores e atuadores (DENG et al., 2017), tratamentos de câncer (HU et al., 2017), germinação e desenvolvimento de mudas e hortaliças (YONEZAWA, 2016), entre outros.

Tabela 1.3.1: Alguns polímeros naturais e monômeros sintéticos mais utilizados na fabricação de hidrogéis.

<i>Polímeros Naturais</i>	<i>Monômeros Sintéticos</i>
<i>Quitosana</i>	<i>Álcool polivinílico (PVA)</i>
<i>Alginato de sódio</i>	<i>Ácido acrílico (AAC)</i>
<i>Metilcelulose</i>	<i>Acrilamida (AAm)</i>
<i>Carboximetilcelulose</i>	<i>Ácido metacrílico (AMA)</i>
<i>Ácido hialurônico</i>	<i>Acetato de vinila (VAc)</i>
<i>Colágeno</i>	<i>N-vinil-2-pirrolidona (HPMA)</i>
<i>Gelatina</i>	<i>Metacrilato de hidroxietila (HEMA)</i>

Fonte: Adaptado (AOUADA, 2009).

1.4 Hidrogéis constituídos de CMC e PAAm

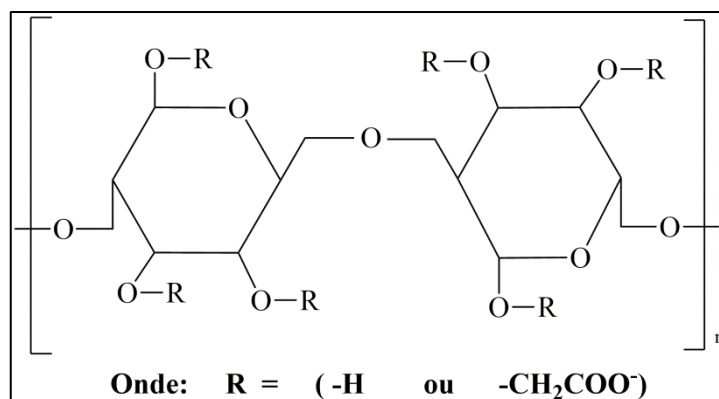
A carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo derivado da celulose, sendo considerado o polímero natural mais abundante encontrado na natureza. É utilizado em

diversas atividades, como produção de detergentes, indústria têxtil e alimentícia devida sua propriedade de elevar a viscosidade (**ABD EL-MOHDY, 2007**).

Apesar da celulose ser um polímero hidrofílico, esse é praticamente insolúvel em água devido ao denso empacotamento de suas cadeias poliméricas. No entanto, seus derivados como metilcelulose (MC), carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilcelulose (HPC) adquirem altas solubilidades em água, decorrente da substituição parcial dos grupos hidroxilas presentes nas cadeias de celulose por grupos metílicos, carboxílicos e hidroxipropílicos, respectivamente, reduzindo o denso empacotamento e provocando alterações físico-químicas em relação ao polímero de origem, a celulose (**AOUADA, 2009**).

A CMC pode ser obtida pela reação da celulose com hidróxido de sódio e ácido monocloroacético (**IBRAHIM et al., 2013**). Devido suas propriedades bioativas, hidrogéis formados de CMC possuem variadas aplicações, como filmes (**ROY et al., 2012**), aplicações médicas (**HASHEM et al., 2013**), entre outras. A Figura 1.4.1 ilustra a estrutura de uma unidade de repetição (mero) da CMC.

Figura 1.4.1: Estrutura molecular representativa de uma unidade de repetição (mero) do polímero natural carboximetilcelulose (CMC).



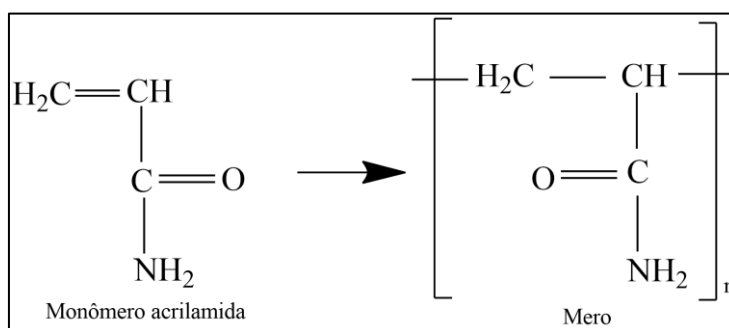
Fonte: Próprio Autor.

A poliacrilamida é um polímero sintético obtido por meio da polimerização do monômero de acrilamida (AAm). Apesar de ser um monômero altamente tóxico, a acrilamida quando polimerizada, resulta no polímero atóxico poliacrilamida (**AOUADA, 2009**).

O uso de poliacrilamida na formulação de hidrogéis é comumente empregado na agricultura, como condicionadores de solo (AZEVEDO et al., 2002; GOMES, et. al., 2016), como substituto da irrigação em mudas de cafeeiro (MARQUES et al., 2013), veículo carreador para liberação controlada de nutrientes e pesticidas (AOUADA et al., 2008).

Segundo Azevedo (2002), a poliacrilamida não sofre uma degradação biológica, dessa maneira a degradação ou dissociação ocorre lentamente através do próprio cultivo do solo, de raios ultravioleta do sol e um contínuo fracionamento girando em torno de 10 % em solos que são frequentemente cultivados. Ainda, os produtos resultantes da degradação lenta, são dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e amônia (NH₃), que não atinge níveis tóxicos residuais. Uma representação do monômero de acrilamida e seu respectivo mero são apresentados na Figura 1.4.2.

Figura 1.4.2: Estrutura representativa do monômero de acrilamida (AAm) e unidade de repetição (mero).



Fonte: Próprio Autor.

A combinação dos polímeros CMC e PAAm promove excelentes características, como boas propriedades mecânicas, hidrofílicas e bioativas, vislumbrando diferentes aplicações. Hidrogel constituído de CMC e PAAm foi estudado por Bajpai e Giri (2003), que constataram um processo de transporte do solvente para o interior do hidrogel como não Fickiano, ou seja, que não segue as leis de Fick da difusão. Observaram variações no grau de intumescimento em soluções com diferentes valores de pH e soluções iônicas. Os autores observaram ainda que o grau de intumescimento aumentou com o acréscimo da concentração de CMC de 0,2 para 0,4 g, e que está relacionado com o incremento da quantidade de grupos

hidrofílicos presentes nas cadeias de CMC, aumentando com isso a repulsão das mesmas, assim como pontos de interações com moléculas de água. Entretanto, para concentrações maiores que 0,4 g, há um aumento considerável da densidade das cadeias de CMC, provocando uma redução no processo de relaxamento de cadeias e também no fenômeno de difusão das moléculas do solvente para o interior dos hidrogéis. Com relação ao monômero AAm, segundo **Bajpai e Giri (2003)**, foi observado que o grau de intumescimento diminuiu com o aumento de sua concentração, promovendo maior número de reticulações entre as cadeias de poliacrilamida, o que aumenta a rigidez da matriz do hidrogel, dificultando sua expansão e consequentemente a absorção do meio. Resultados semelhantes foram descritos por **Abd el-mohdy (2007)**, **Nascimento et al., (2016)** e **Yonezawa (2016)**.

1.5 Hidrogéis com argila

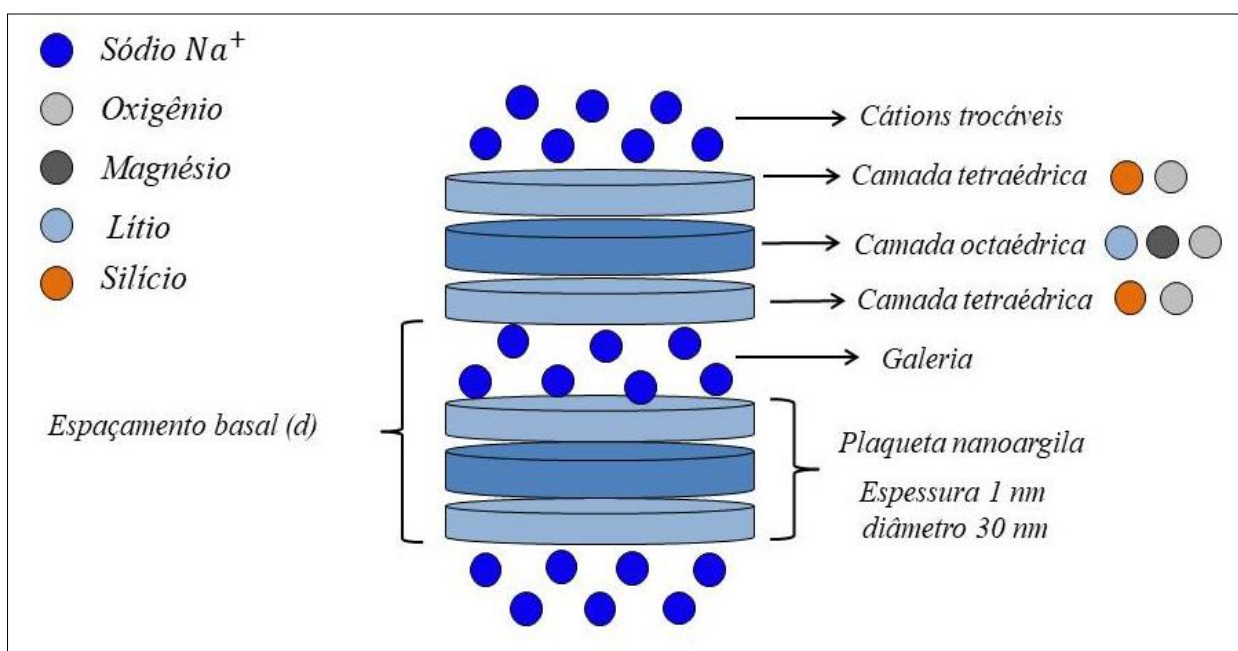
O emprego da argila na formulação estrutural de matrizes poliméricas ocorreu inicialmente na década de 60 com polimerização de monômeros vinílicos intercalados com montmorilonita (MMT). Depois com a obtenção do material nanocompósito de nylon-6 incorporado com MMT, pelos laboratórios de pesquisa da Toyota, foi comprovada a capacidade que a argila possui de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas quando presente em nanocompósitos (**BLANTON et al., 2000; NEGRETE-HERRERA et al., 2006**). Além de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de sorção/dessorção de íons, as argilas são relativamente de baixo custo, encontradas em abundância e tem um grande potencial para troca de íons, reduzindo o custo de produção de nanocompósitos (**YI LIU et al., 2009**). Porém, podem não ser puras o que limita suas aplicações em algumas áreas, ou podem ser de origem sintética, relativamente de baixo custo, com dimensões nanométricas, mais pura e com inúmeras possibilidades de aplicações (**BLANTON et al., 2000**).

São diversas as argilas utilizadas nas formulações de hidrogéis como, atapulgita (**YONGSHENG WANG et al., 2010; LI et al., 2014**), vermiculita (**YI LIU et al., 2009**), (**ZHENG et al., 2007; WANG et al., 2009**), laponita RD (**SORAUFE et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2013; MAHDANIVIA et al., 2017**), bentonita (**BULUT et al., 2009; DAI et al., 2018**), caulim (**ZHANG E WANG, 2007; GAO et al., 2016**), laponita XLS (**LI et al., 2009**), montmorilonita (**NASCIMENTO et al., 2016; JUNIOR et al., 2017**), laponita

RDS (GOLAFSHAN et al., 2017), hectorita (W. WANG e A. WANG, 2009; XIONG et al., 2008), entre outras.

A laponita RDS é uma argila sintética da classe das laponitas, com fórmula química empírica $\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]_{0,7}$, possuindo estrutura similar a um disco cristalino com espessura na ordem de 1 nm e diâmetro de 30 nm. Cada plaqueta de nanoargila, possui uma camada octaédrica com átomos de magnésio (Mg) entre duas camadas tetraédricas de silício (Si). Pode ocorrer periodicamente a substituição dos átomos de magnésio por átomos de lítio (Li), causando uma deficiência de íons positivos que é contraposta pela presença de cátions de sódio (Na^+) presentes nos espaços interplanares (LAPASIN et al., 2017). Uma imagem ilustrativa da estrutura das plaquetas de laponita é representada na Figura 1.5.1.

Figura 1.5.1: Imagem ilustrativa da estrutura e disposição das plaquetas de nanoargila laponita RDS.



Fonte: Próprio Autor.

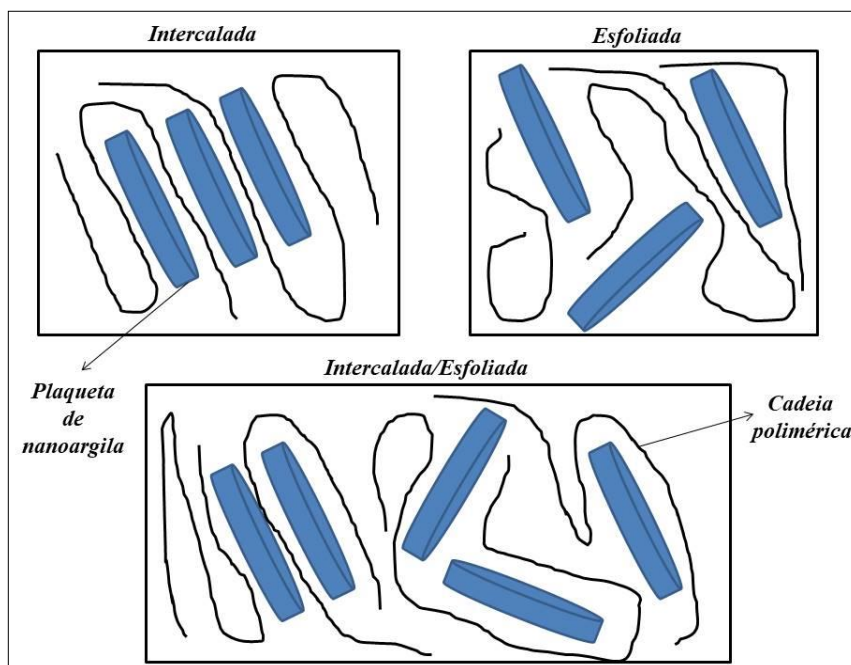
Conforme visto na Figura 1.5.1, os cátions trocáveis que ficam nesses espaços entre as plaquetas de nanoargila chamados de galeria são liberados quando colocados em meio

aquoso, resultando em uma distribuição de cargas negativas nas superfícies das plaquetas (LAPASIN et al., 2017).

Quando dispersas nas redes poliméricas dos hidrogéis, os cátions trocáveis também são liberados podendo ser substituídos por cadeias poliméricas. Devido à presença de cargas negativas provenientes da superfície das plaquetas e dos grupos hidrofílicos nas cadeias, a consequente repulsão das cadeias poliméricas é maior, que por sua vez pode melhorar a capacidade de intumescimento. A disposição das argilas nas matrizes de hidrogel pode ocorrer de três maneiras diferentes, Figura 1.5.2:

- Intercaladas: Quando as cadeias poliméricas adentram as galerias, expulsando os cátions trocáveis e aumentando a distância interplanar (d). Nessa configuração a nanoargila não se encontra totalmente dispersa na matriz polimérica.
- Esfoliadas: Quando as plaquetas de nanoargila estão totalmente dispersas na matriz polimérica.
- Intercaladas/Esfoliadas: Quando os dois arranjos estão presentes.

Figura 1.5.2: Disposição das plaquetas de argila na matriz polimérica.



Fonte: Próprio Autor.

1.6 Hidrogéis como veículos carreadores para liberação controlada

Em virtude da peculiar propriedade dos hidrogéis em absorver grandes quantidades de água em intervalos relativamente curtos e posteriormente liberar essa água de maneira mais lenta e controlada, compete aos hidrogéis a possibilidade de carregar diversos componentes presentes em soluções aquosas. Desse modo, se intensifica cada vez mais o emprego de hidrogéis em estudos e pesquisas para liberação controlada, principalmente de fármacos na área farmacêutica e na agricultura para liberação controlada de nutrientes e pesticidas.

A liberação controlada de medicamentos é indicada para tratamentos em que se necessite que a concentração do fármaco no sangue permaneça em uma faixa terapêutica, ou seja, sua concentração esteja em níveis abaixo dos quais poderiam causar uma predominância dos efeitos prejudiciais colaterais relacionados ao medicamento. O sistema de liberação controlada tem como vantagem o aumento do tempo de permanência no organismo do paciente, reduzindo a frequência de dosagem e possíveis efeitos tóxicos, além de melhorar a conformidade e eficácia do tratamento (**WANG, et al., 2009**). Na agricultura, os objetivos se mantem, ou seja, busca-se reduzir o efeito colateral e o número de aplicações de um dado defensivo agrícola, aumentando, portanto, sua eficiência diminuindo o impacto ambiental.

Na literatura são citados diversos trabalhos indicando o avanço nos estudos de aplicações de hidrogéis em sistemas de liberação controlada. Por exemplo, **Alemzadeh e Vossoughi (2002)** investigaram o processo de liberação controlada de paraquat, um pesticida usado principalmente no controle de ervas daninha, utilizado hidrogel constituído de poli(álcool vinílico) reticulado com glutaraldeído em diferentes concentrações. Os autores revelaram por meio dos estudos de liberação controlada que quanto maior a concentração de reticulador, menor a quantidade adsorvida de paraquat e mais lenta é a liberação, ou seja, a concentração de reticulador das cadeias poliméricas influencia no processo de liberação.

Aouada (2009), investigou a liberação controlada do pesticida paraquat utilizando como veículo carreador hidrogel constituído de metilcelulose e poliacrilamida (PAAm). Nesse estudo, foi observado pelo autor que o processo de liberação do paraquat é influenciado pelas concentrações de metilcelulose e poliacrilamida, sendo que o aumento da PAAm reduz a percentagem de liberação, devido aumento da rigidez na matriz polimérica.

Bortolin et al., (2011), estudou a influência do polissacarídeo carboximetilcelulose na matriz de um hidrogel constituído de polímeros sintéticos, PAAm e poli(ácido metacrílico), no processo de liberação controlada do nutriente fosfato de potássio, usado na agricultura

como fertilizante. Os autores observaram que a presença do polissacarídeo na matriz dos hidrogéis melhorou significativamente o processo de sorção e dessorção do nutriente.

A utilização de fertilizantes é extremamente importante para nutrição e desenvolvimento das plantas na agricultura, contribuindo assim para uma produção maior e mais eficaz. O nitrogênio (N) é um dos principais nutrientes utilizados na agricultura, sendo a ureia o fertilizante que contém a maior quantidade em sua composição, cerca de 46 % de nitrogênio, além do baixo custo de produção. Entretanto, a aplicação comum da ureia no solo acarreta uma perda de grandes quantidades de nitrogênio, diminuindo drasticamente a absorção do mesmo pelas plantas, problema esse que pode ser atenuado por meio de processos de liberação controlada de nutrientes utilizando hidrogéis como veículo carregador (**RAAFAT, et al., 2012**).

Diversos trabalhos mostram avanços recentes nessa linha de pesquisa. Estudos realizados por **Raafat et al., (2012)** demonstraram que a quantidade de ureia adsorvida pelo hidrogel superabsorvente constituído de carboximetilcelulose e polivinilpirrolidona é maior conforme se aumenta a concentração da mesma na solução. Fato esse que é relacionado à molécula de ureia ser neutra, não influenciando no mecanismo de repulsão eletrostática natural das cadeias poliméricas. Observou-se também que a quantidade de ureia liberada é maior quanto maior a percentagem da quantidade carregada no hidrogel.

Outro benefício refere-se ao fato que quando o hidrogel é inserido no solo, aumenta a velocidade e a capacidade de retenção de água e principalmente de fertilizantes, promovendo melhor germinação de sementes e auxiliando o processo de crescimento da planta (**ZHANG, et al., 2016**). Segundo os mesmos autores, veículos carregadores produzidos a partir de hidrogel compósito de amido/poli(ácido acrílico)/argila apresentaram liberação de ureia em água destilada de aproximadamente 90 %, em um período de 48 horas.

A utilização de pesticidas é de extrema importância para proteção de grandes plantações, possibilitando boas colheitas e lucro para os produtores. No entanto, se não forem utilizados corretamente e de maneira segura, podem acarretar em problemas ambientais devido ao uso excessivo, incorreto e ocasionalmente do arraste pelas chuvas, contaminando rios, lagos e córregos. Dessa maneira, a liberação controlada de pesticidas a partir de hidrogéis e seus nanobiocompósitos é uma alternativa que pode diminuir a poluição ambiental.

Nesse sentido, **Sarkar e Singh (2017)** estudaram o processo de liberação controlada de tiametoxam, que é um inseticida utilizado no controle de insetos em diversos tipos de cultivo. Para tal estudo de liberação foi utilizado um hidrogel constituído de

carboximetilcelulose, ácido cítrico e argila bentonita. Segundo os autores, a liberação do inseticida pelos hidrogéis apresentou uma maior porcentagem em soluções alcalinas comparado a pH neutro, portanto sendo uma boa alternativa de aplicação em sistemas que possuem níveis alcalinos.

1.7 Pesticida paraquat

Os pesticidas, que também são chamados popularmente de agrotóxicos, devido à potencialidade de ser tóxico, ou de defensivos agrícolas, pois são utilizados no combate a diversos tipos de pragas, são de suma importância no cenário agrícola. Estes possibilitam melhorar a produtividade das colheitas, dar mais lucro para produtores e principalmente atende à demanda dos diversos produtos necessários ao estilo de vida da sociedade moderna. Entretanto, os pesticidas são tóxicos ao homem, podem ainda contaminar rio, lagos, córregos, nascentes e solos, se utilizado incorretamente ou em excesso (MELO et al., 2010). Os defensivos agrícolas podem ser classificados em grupos, como descrito na Tabela 1.7.1.

Tabela 1.7.1: Classificação dos pesticidas segundo o organismo alvo.

<i>Grupos de Pesticidas</i>	<i>Controle</i>
Acaricidas	Ácaros
Avicidas	Aves
Bactericidas	Bactérias
Carrapaticidas	Carrapatos
Columbicidas	Pombos
Formicidas	Formigas
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Ervas daninhas
Inseticidas	Insetos
Larvicidas	Larvas
Molusquicidas	Moluscos
Nematicidas	Vermes
Piolhidas	Piolhos
Pisticidas	Peixes
Predacidas	Vertebrados
Purguicidas	Pulgas
Raticidas	Roedores

Fonte: Adaptado (MELO et al., 2012).

Alguns fatores importantes relacionados à presença dos agrotóxicos no solo são a toxicidade, persistência, transporte e degradação (MELO et al., 2012):

- A toxicidade dos pesticidas é medida por meio de uma variável D_{L50} , que é a dose letal, uma concentração capaz de matar 50 % dos organismos vivos testados. A toxicidade de uma substância não é dependente somente de qualidade, mas sim da quantidade, ou seja, quanto menor a concentração da dose letal, maior será a toxicidade da substância em questão. Os efeitos tóxicos dos pesticidas são classificados em quatro classes: Classe I (extremamente tóxico/faixa vermelha), Classe II (altamente tóxico/faixa amarela), Classe III (mediamente tóxico/faixa azul) e Classe IV (pouco ou muito pouco tóxico/faixa verde).
- A persistência dessas substâncias nos solos está relacionada ao tempo de meia vida ($T^{1/2}$), tempo este correspondente a redução de 50% das substâncias, e está relacionado com o desprendimento de CO_2 . Ela é dividida em quatro classes: 0 a 1% (persistência alta - $T^{1/2} > 180$ dias); 1 a 10 % (persistência média: $90 < T^{1/2} < 180$ dias); 11 a 25 % (persistência reduzida: $30 < T^{1/2} < 90$ dias) e $> 25\%$ (não persistente: $T^{1/2} < 30$ dias).
- Os principais meios de transporte dos pesticidas são: o escoamento superficial, ocasionado pelo excesso de água que não é absorvida pelo solo, no caso de chuvas, arrastando-os para rios e lagos; lixiviação lateral e vertical através do solo com a solubilização dos pesticidas na água; volatilização; deriva física (vento); adsorção; absorção; erosão.
- A degradação dos pesticidas pode ocorrer de forma fotoquímica (ação da luz solar), microbiana (relacionadas a fatores ambientais como pH, matéria orgânica, umidade, nutrientes), química (reações de oxirredução, hidrólise) e metabolismo (absorção pelas plantas, capacidade de ser absorvido).

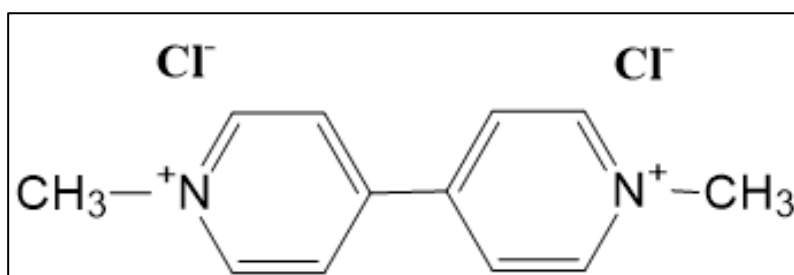
O paraquat (1,1'- dimetil – 4,4' – bipyridílio - dicloreto) é um herbicida bastante utilizado em diversos países para diferentes cultivos, devido sua eficácia no controle de ervas daninha, sendo um sólido incolor e cristalino com fórmula molecular $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$ e massa molecular de 257,16 g/mol. Não é volátil, explosivo ou inflamável quando em solução aquosa, porém corrosivo para metais, é solúvel em água, possui baixa solubilidade em álcoois e insolúvel em hidrocarbonetos (MELO et al., 2012; AOUADA, 2009).

O herbicida paraquat quando presente na superfície dos vegetais passa por um processo de degradação fotoquímica, originando compostos menos tóxicos, já quando o paraquat está presente no solo é rapidamente adsorvido se ligando a terra e a matéria orgânica e quando presente livre no solo é degradado por microrganismos (SERRA et. al., 2003).

O paraquat possui altos índices de intoxicação, sendo o seu índice de mortalidade superior a 70 %, principalmente pela falta de um antídoto que possa reverter o quadro de intoxicação. Sua toxicidade atinge vários órgãos, mas principalmente o pulmão, causando falência respiratória e morte. A dose letal D_{L50} varia de 22 a 262 mg/Kg para cada espécie, para os humanos uma quantidade de 10 a 15 mL e concentração de 20 % já é suficiente para uma intoxicação fatal (ALMEIDA, et al., 2007).

O paraquat que possui nome comercial de Gramoxone 200 é classificado com extremamente tóxico (Classe I), dependendo do tipo de contato, sendo muito importante o uso de equipamentos de proteção individual e sempre respeitando as precauções exigidas no manuseio do mesmo. É utilizado em diversas culturas, como soja, milho, cana de açúcar, café, chá, citros, banana, cacau, uva entre outros. Mata diversos tipos de ervas daninhas, com nomes populares de capim arroz, beldroega, caruru, picão preto, poaia branca, amendoim bravo, mentrasto, entre muitos outros (SYNGENTA PROTEÇÃO DE CULTIVOS LTDA). O paraquat possui estrutura molecular conforme a Figura 1.7.1.

Figura 1.7.1: Estrutura molecular do pesticida paraquat.



Fonte: Adaptado (AOUADA, 2009).

2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Com o grande aumento populacional dos últimos séculos, concomitantemente com as diversas descobertas na área científica, o desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais para atender as necessidades básicas e demandas da sociedade atual, que na sua grande maioria vive um estilo de vida moderno, cresceu exponencialmente no último século e principalmente nos últimos anos.

Em virtude desse avanço, o hidrogel, que é um material relativamente novo foi desenvolvido há alguns anos para atender tais necessidades e inicialmente utilizado em vários tratamentos médicos, devido sua similaridade com o tecido humano. Posteriormente os estudos de diversas formulações de hidrogéis possibilitou que suas aplicações se estendessem para outras áreas, como agricultura, em função da propriedade de intumescer e liberar água de forma controlada e regular.

Dessa maneira, o presente trabalho tem como motivação o desenvolvimento de um novo material, um hidrogel bionanocompósito, com características biodegradáveis almejando a utilização como veículo carreador em sistemas de remoção/liberação controlada de defensivos agrícolas.

A utilização de hidrogéis em tais processos possibilita uma aplicação mais lenta e gradual do herbicida no solo, proporcionando assim uma maior permanência do mesmo, agindo por mais tempo no combate as ervas daninhas.

Destaca-se também como vantagens, o uso de menores quantidades, uma redução na mão de obra devido a menor frequência de aplicação, evitando aplicações desnecessárias e consequentemente menor arraste de herbicidas pelas chuvas, ou seja, maior eficiência e economia para o produtor. Ainda, proporciona a redução na contaminação de solos, rios e lençóis freáticos, contribuindo para redução da poluição no meio ambiente, tão necessária no cenário atual.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho foi sintetizar hidrogéis constituídos de poliacrilamida (PAAm), carboximetilcelulose (CMC) e a nanoargila laponita RDS, e posterior caracterização físico-química desses bionanocompósitos preparados a partir de diferentes teores de laponita RDS.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades hidrofílicas do hidrogel e dos bionanocompósitos por meio da absorção de água (grau de intumescimento) em diferentes meios de intumescimento: água, soluções salinas e soluções com diferentes pHs.
- Determinar a partir dos dados obtidos nos ensaios de grau de intumescimento, os tipos de mecanismos envolvidos no processo de absorção de meio de intumescimento.
- Analisar por meio da técnica de Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR), a formação do hidrogel, assim como a presença e interação da nanoargila com a matriz polimérica.
- Investigar a disposição das plaquetas de nanoargila na matriz polimérica por meio da técnica de difração de raios-X.
- Avaliar a estabilidade térmica do hidrogel, bionanocompósitos e da nanoargila utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Investigar o processo de adsorção do pesticida paraquat, assim como as isotermas de adsorção e o processo de liberação do pesticida em água destilada e soluções com pH (4, 7 e 10).
- Analisar a morfologia da superfície das amostras por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

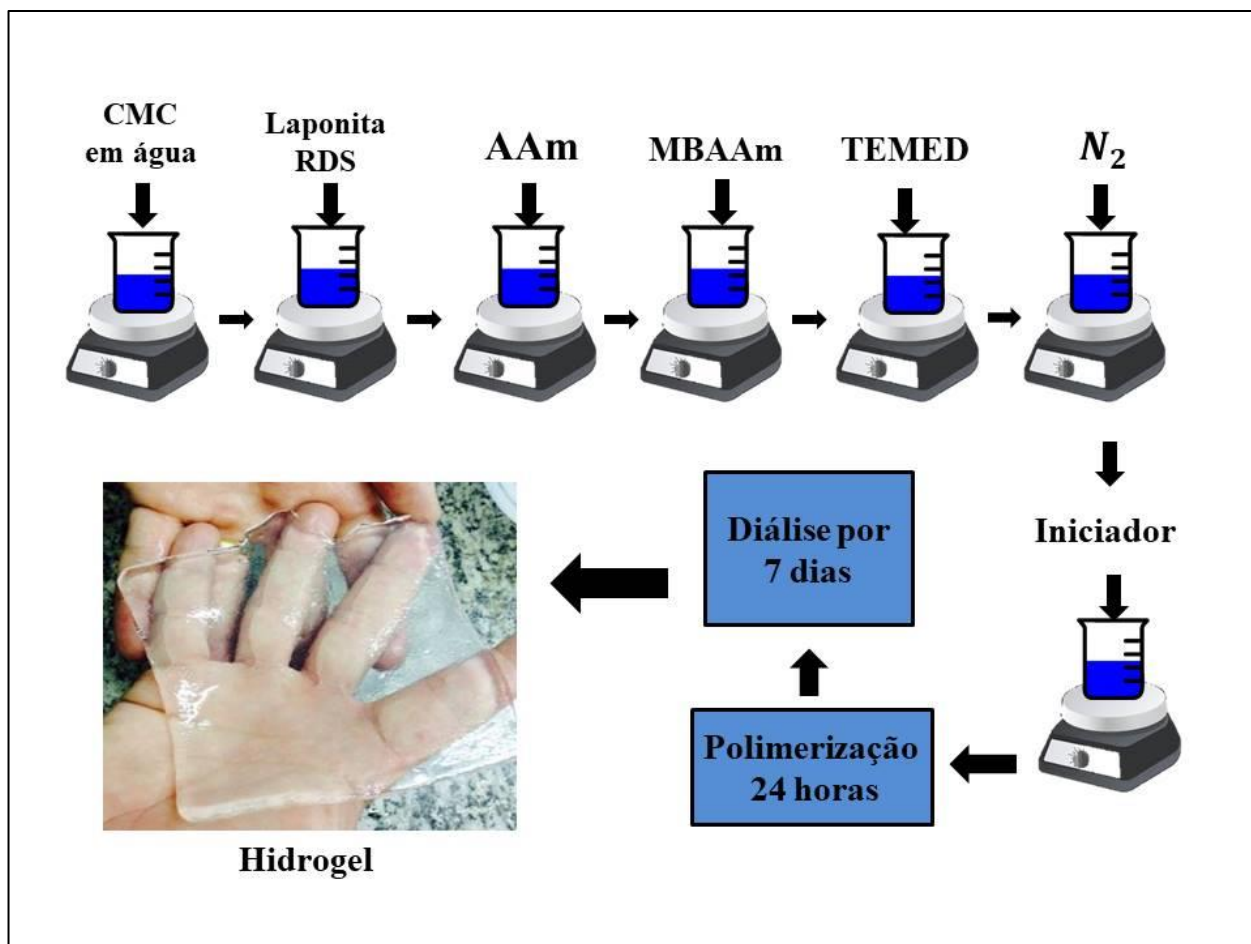
4.1 Síntese dos bionanocompósitos constituídos de CMC/PAAM e diferentes teores de laponita RDS

Os hidrogéis constituídos de CMC, PAAM e nanoargila foram sintetizados via polimerização radical livre. As concentrações dos reagentes necessários foram pré-estabelecidas pelo nosso grupo de pesquisa GCNH (Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos), localizado no Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Câmpus de Ilha Solteira, SP.

Os hidrogéis foram então sintetizados utilizando 1% m/v de CMC (adquirida da Labsynth), diferentes teores de laponita RDS: 0 (referência), 1, 2, 4 e 5% (adquirida da Buntech tecnologia em insumos), 6% m/v de AAm (adquirido da Vetec química, C_3H_5NO MM = 71,08 g/mol), 16,9 mmol/L de reticulador N'-N'-metilenobisacrilamida (MBAAM) (adquirido da Vetec Química, $C_7H_{10}N_2O_2$, MM = 154,17 g/mol), 6,67 mmol/L do catalisador N-N-N'-N'-tetrametiletenodiamina (TEMED), 3,50 mmol/L de iniciador persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) (adquirido da Labsynth).

Com o objetivo de aumentar a eficiência da polimerização dos bionanocompósitos foi borbulhado gás nitrogênio (N_2) nas soluções. Ao final dessa etapa, sob agitação, a solução com o iniciador foi adicionada a solução polimérica para então dar início a polimerização. A solução foi deixada em 25 °C, por 24 horas, para completa polimerização. Já obtidos os bionanocompósitos, os mesmos passaram por um processo de purificação com água destilada de 7 até 10 dias, para eliminar os reagentes que não foram consumidos, sendo realizada a troca de água diariamente. A Figura 4.1.1 ilustra as etapas de síntese dos hidrogéis.

Figura 4.1.1: Esquema das etapas de síntese dos hidrogéis constituídos de CMC, PAAm e diferentes teores de laponita RDS.



Fonte: Próprio Autor.

4.2 Caracterização físico-química dos hidrogéis bionanocompósitos

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

Depois de sintetizados e purificados, os bionanocompósitos foram macerados e secos em estufa à temperatura controlada de 40 °C. Em seguida misturados com brometo de potássio (KBr), prensados na forma de pastilhas e analisados pela técnica de FTIR.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Nicolet – NEXUS 670 FTIR, pertencente ao DFQ-FEIS-UNESP. Os espectros foram obtidos acumulando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} obtendo resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-x foi empregada para investigar a disposição das plaquetas de nanoargila na matriz do bionanocompósitos. As amostras de hidrogéis depois de sintetizadas e purificadas foram trituradas e secas, posteriormente inseridas em um porta amostras de vidro e levadas ao equipamento para análise.

Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 também pertencente ao DFQ-FEIS-UNESP. Os parâmetros de análise foram fonte de raios-X de cobre ($\text{Cu } \alpha$), comprimento de onda $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, voltagem de 30 kV corrente de 40 mA, com intervalo angular de incidência de 5 – 50° e velocidade de varredura de 1°/min.

O espaçamento interplanar (d) das amostras de bionanocompósitos foi obtido através da Lei de Bragg pela equação Eq. 1.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda do feixe incidente na amostra e θ o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra (GOLAFSHAN et al., 2017).

4.2.3 Análises Térmicas

As propriedades térmicas das amostras de hidrogel constituído de CMC e PAAm com diferentes concentrações de nanoargila, como transições entálpicas, temperaturas de transição de fase, temperaturas de degradação, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e

perda de massa foram investigadas pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.2.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

Entre 7-10 mg de amostras com diferentes formulações foram inseridas em um porta amostras de platina e levadas a um equipamento de análise térmica (TA Instruments TGA Q-500) equipamento pertencente à Embrapa Instrumentação, localizada em São Carlos - SP. Essas foram submetidas a um aquecimento até 800 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, vazão de gás nitrogênio de 40 e 60 mL na balança e na amostra, respectivamente.

4.2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram analisadas amostras de hidrogel constituído de CMC/PAAm/laponita RDS, com massas que variaram entre 10 e 15 mg, aproximadamente. As amostras foram inseridas em um porta amostra de alumínio fechado e levadas ao equipamento de análise (TA Instruments DSC MDSC 2920, pertencente ao DFQ-FEIS-UNESP, onde foram submetidas a uma faixa de temperatura de 25 a 320 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob uma vazão de gás nitrogênio de 50 mL/min.

4.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície das amostras. As amostras foram inicialmente intumescidas em água destilada, em seguida congeladas com N₂ líquido e posteriormente liofilizadas por 24 horas. Finalmente essas foram recobertas com uma camada fina de ouro e levadas ao equipamento (marca ZEISS, modelo EVO/LS15), pertencente ao DFQ-FEIS-UNESP. As

micrografias foram obtidas com tensão de aceleração de 7 kV, a partir de elétrons secundários.

4.2.5 Grau de intumescimento (Q) em água destilada

Após a etapa de purificação, ainda intumescidos, os hidrogéis foram cortados em formato cilíndrico com auxílio de um molde de aço inox de diâmetro 26 mm. Em seguida, esses foram secos em estufa com temperatura controlada de 40 °C, até massa constante.

Depois de secos, foi realizado o estudo de intumescimento em água destilada com o objetivo de investigar a capacidade de absorção de água pelos bionanocompósitos. O grau de intumescimento (Q) pode ser determinado pela Eq. 2.

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (2)$$

sendo M_t a massa do hidrogel intumescido no tempo t e M_s a massa do hidrogel seco.

O experimento foi feito em triplicata. As amostras foram introduzidas separadamente em reservatórios, cada um com 20 mL de água destilada, nos tempos pré-estabelecidos (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 30 e 48 horas). As amostras foram pesadas em uma balança analítica, retirando o excesso de água com auxílio de um papel absorvedor. Por meio dos valores da massa das amostras intumescidas e secas, pode-se determinar o grau de intumescimento (Q) em g/g.

4.2.6 Grau de intumescimento (Q) em soluções salinas

Foi investigado o comportamento de absorção dos hidrogéis em soluções salinas. As soluções utilizadas foram cloreto de sódio (NaCl) em concentrações de 0,0125 mol/L, 0,025 mol/L, 0,05 mol/L, 0,10 mol/L, 0,15 mol/L e 0,20 mol/L, cloreto de cálcio (CaCl₂) e cloreto de alumínio (AlCl₃), ambas a 0,15 mol/L.

Adotou-se o mesmo procedimento discutido no item anterior. Os hidrogéis utilizados foram os de 0 e 2 % de laponita RDS.

4.2.7 Grau de intumescimento (*Q*) em soluções com diferentes valores de pH

O comportamento de absorção dos hidrogéis em soluções com diferentes valores de pH foi também investigado em soluções com pH iguais a 1, 2, 4, 5, 6, 8 e 10.

Para obtenção das soluções foi preparada inicialmente uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol/L, em seguida com o auxílio de um pHmetro (modelo PG 1800 GEHAKA) o pH do meio foi ajustado utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídos para atingir os valores de pH desejados.

Os ensaios de intumescimento foram feitos com as amostras de 0 % (referência) e 2 % de laponita RDS, seguindo os mesmos procedimentos dos ensaios com água destilada.

4.2.8 Parâmetros cinéticos

Para uma análise mais detalhada do processo de absorção foram determinados os parâmetros cinéticos dos hidrogéis, tal como o expoente difusional (*n*) - no qual descreve o tipo de mecanismo de transporte do solvente para o interior do hidrogel - e o coeficiente de difusão (*k*), no qual está relacionado com a velocidade de absorção de água pelos bionanocompósitos. Os parâmetros cinéticos foram determinados pela Eq. 3.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = k \cdot t^n \quad (3)$$

sendo *Meq* a massa do hidrogel intumescido no equilíbrio e *t* o tempo. Para determinação dos parâmetros cinéticos aplicou-se logaritmo neperiano em ambos os lados da equação, o que permite construir um gráfico de $\ln(M_t/M_{eq})$ em função $\ln(t)$.

A partir dos dados iniciais até cerca de 60% da curva, faixa em que o grau de intumescimento detém um aumento praticamente linear com o tempo, pode-se obter uma reta, onde o expoente difusional *n* pode ser calculado a partir do coeficiente angular e o coeficiente de difusão *k* a partir do coeficiente linear.

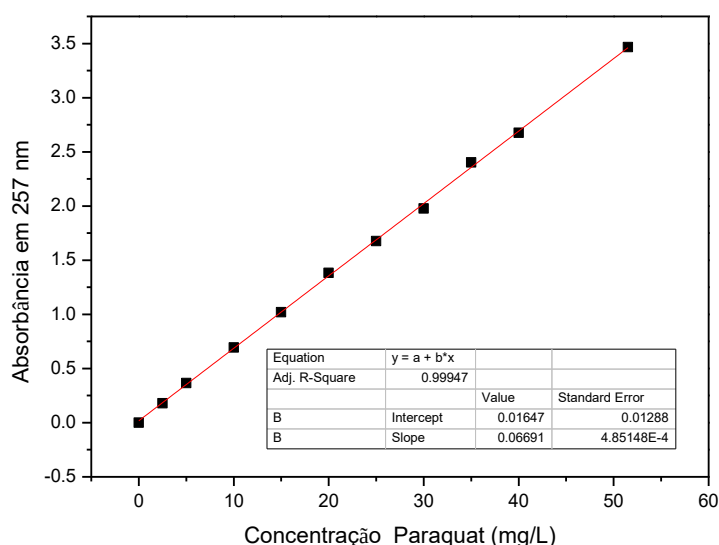
4.3 Estudos de adsorção e liberação do pesticida paraquat

4.3.1 Estudos de adsorção do paraquat

Para os estudos de adsorção do pesticida foram preparadas soluções com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 mg/L de paraquat. As amostras de hidrogel utilizadas para o estudo continham 0, 2 e 5 % de laponita RDS. As amostras de hidrogel cilíndricas e secas foram pesadas e inseridas em potes plásticos contendo um volume de 20 mL de solução, com as concentrações especificadas anteriormente.

Para a obtenção da quantidade de paraquat adsorvida pelas amostras de hidrogéis foi utilizado um equipamento de espectroscopia UV-Visível (UV-VIS Spectrophotometer, modelo UV-2600, marca Shimadzu) pertencente ao DFQ-FEIS-UNESP, com uma faixa de varredura entre 190 e 400 nm. A absorbância das soluções com diferentes concentrações foi obtida em 257 nm, região de maior absorbância do paraquat. Foram feitas medidas antes da inserção das amostras de hidrogel nas soluções de paraquat, para obter a concentração inicial real da solução, e após com intervalos de 1, 2, 4, 8, 24, 30 e 48 horas (estado de equilíbrio). Para calcular a quantidade de paraquat foi construída uma curva de calibração, Figura 4.3.1, que relaciona a absorbância em função da concentração de paraquat.

Figura 4.3.1: Curva de calibração do pesticida paraquat.



Fonte: Próprio Autor.

A partir da curva de calibração, com $R^2 = 0,9995$, com os valores do coeficiente angular, coeficiente linear e absorvância medida no equipamento, através da Eq. 4, pode-se determinar as quantidades de paraquat restantes na solução de tempo em tempo até o equilíbrio. Para isso, foram subtraídas as quantidades restantes na solução da quantidade inicial de paraquat na solução, sendo, portanto, possível quantificar o paraquat adsorvido pelas amostras de hidrogel.

$$Conc = \frac{Abs - 0,01467}{0,06691} \quad (4)$$

sendo *Abs* o valor da absorvância obtida no equipamento, *Conc* a concentração em (mg/L) de paraquat na solução, 0,01467 e 0,06691 são os coeficientes linear e angular, respectivamente.

Outro parâmetro importante estudado foi a quantidade de soluto (paraquat) adsorvido pelo adsorvente (bionanocompósitos), ou seja, o valor de *qe*, representado pela equação Eq. 5.

$$qe = \frac{(C_{inic} - C_t) \times V_{sol}}{M_s} \quad (5)$$

sendo *C_{inic}* a concentração inicial na solução, *C_t* a concentração no tempo *t* em ppm, *V_{sol}* o volume da solução em (L) de adsorção e *M_s* a massa dos bionanocompósitos seca em (g).

4.3.2 Isotermas de Adsorção

Para investigar o comportamento da adsorção do paraquat pelos hidrogéis foram utilizados dois dos modelos mais comuns em estudos para isotermas de adsorção, que são os modelos de Langmuir e Freundlich, além de outros modelos como Freundlich-Langmuir (F-L), Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R).

O modelo de Langmuir pressupõe de maneira simplificada que existe um número de sítios bem definido, com energia equivalente e que as moléculas do soluto adsorvido (paraquat) não interagem uma com as outras, sendo que em cada sítio acomoda somente uma molécula adsorvida, ocorrendo o processo de adsorção em monocamada, ou seja, uma única camada (FÁVERE et al., 2010; BARBOSA et al., 2018). O modelo de Langmuir é representado pela Eq. 6.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (6)$$

sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido (paraquat) por grama de adsorvente (hidrogel) no equilíbrio em (mg/g), $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade máxima de adsorção do soluto em (mg/g), K_l uma constante de interação entre o adsorvato e o adsorvente (L/mg), C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Linearizando a Eq. 6 podem ser determinados os valores de K_l e de $q_{m\acute{a}x}$ através dos coeficientes linear e angular, Eq. 7.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \cdot C_e + \frac{1}{K_l \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

Após a determinação dos valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_l , uma nova curva foi construída em função da concentração no equilíbrio (C_e) e da quantidade de paraquat adsorvida q_e obtida pela Eq. 6, com o objetivo de verificar se o modelo se assemelha aos dados experimentais.

Outro parâmetro do modelo de Langmuir que indica se o processo de adsorção é favorável, é o fator de separação (R_l), podendo ser determinado a partir do valor de K_l , Eq. 8.

$$R_l = \frac{1}{1 + K_l \cdot C_0} \quad (8)$$

sendo que C_0 a concentração inicial do soluto na solução. Para o processo de adsorção ser favorável, o fator deve estar entre 0 e 1. Quando esse for igual a 1, a isoterma é linear e quando o fator for maior que 1, o soluto possui uma interação maior com o solvente.

O modelo de Freundlich é frequentemente utilizado para avaliar isotermas de adsorção considerando superfícies dos sólidos adsorventes heterogêneas, que corresponde à adsorção em multicamada, diferentemente do modelo de Langmuir que considera a adsorção em monocamadas. Também, o modelo de Freundlich é empírico e aplica uma distribuição exponencial possibilitando a caracterização de diferentes tipos de sítios de adsorção possuindo diferentes energias adsorptivas (FOO, HAMEED, 2010; CHEN et al., 2013), Eq. 9.

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad (9)$$

sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido (mg/g), k_f uma constante de capacidade de adsorção (mg/g), C_e a concentração da solução no equilíbrio (ppm) e n uma constante relacionada a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (adimensional).

A Eq. 9 que apresenta o modelo de Freundlich pode ser linearizada aplicando o logaritmo neperiano conforme a Eq. 10.

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e) \quad (10)$$

Assim, com os coeficientes linear e angular, pode-se determinar os valores de k_f e de n , respectivamente.

Outro modelo de isoterma de adsorção é descrito por Azizian et al., (2007), no qual considera os conceitos básicos de adsorção empregados pelo modelo de Langmuir e a heterogeneidade da adsorção empregada no modelo de Freundlich, chamado de Langmuir-Freundlich, Eqs. 11 e 12.

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K' \times C_e^{1/n}}{1 + K' \times C_e^{1/n}} \quad (11)$$

em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g), q_m a quantidade máxima de adsorção do soluto (mg/g), n o fator de heterogeneidade do material, C_e concentração do soluto na solução (mg/L) e K' a constante de equilíbrio de adsorção.

$$\frac{C_e^{1/n}}{q_e} = \frac{1}{K' \times q_m} + \frac{C_e^{1/n}}{q_m} \quad (12)$$

Portanto, plotando um gráfico de $(C_e^{1/n}/q_e)$ versus $(C_e^{1/n})$, as constantes K' e q_m podem ser determinadas por meio dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

O modelo de isoterma de Temkin possui como consideração a interação do adsorvente e do adsorvato e a distribuição uniformes das energias de ligação, assumindo que o calor de adsorção das moléculas na camada, em função da temperatura, decresce de forma linear e não exponencialmente (**FOO, HAMEED, 2010**). A isoterma de Temkin é descrita pela Eq. 13.

$$q_e = \frac{R \times T}{b_t} \times \ln(A_t \times C_e) \quad (13)$$

em que q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), T a temperatura absoluta de adsorção (25 °C = 298,13 K), C_e representa a concentração da solução no equilíbrio, A_t e b_t são as constantes do modelo de Temkin, sendo a última relacionada ao calor de sorção (**FOO, HAMEED, 2010; CHEN et al., 2013**).

Da mesma forma, plotando um gráfico de (q_e) versus $(\ln C_e)$, a partir da equação linearizada do modelo de Temkin, Eq. 14, as constantes A_t e b_t são determinadas por meio dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

$$q_e = \frac{R \times T}{b_t} \times \ln A_t + \frac{R \times T}{b_t} \times \ln C_e \quad (14)$$

Por último, o modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) é bastante utilizado para descrever os mecanismos de adsorção considerando uma distribuição de energia gaussiana e superfície heterogêneas dos adsorventes **(FOO, HAMEED, 2010)**, Eqs. 15 e 16.

$$q_e = q_m \times \exp(-K \times \varepsilon^2) \quad (15)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - K \times \varepsilon^2 \quad (16)$$

em que ε representa o potencial de Polanyi, q_e é a quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio (mg/g), q_m é a quantidade máxima de soluto adsorvido (mg/g), K é uma constante do modelo de DR relacionada à energia de adsorção **(FÁVERE et al., 2010; CHEN et al., 2013)**. O potencial de Polanyi pode ser determinado pela Eq. 17.

$$\varepsilon = R \times T \times \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (17)$$

sendo R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), T a temperatura absoluta de adsorção (25 °C = 298,13 K) e C_e a concentração da solução no equilíbrio (mg/L). O K é uma constante associada à energia de adsorção E (KJ/mol), obtida por meio da Eq. 18.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (18)$$

4.3.3 Estudos de liberação do pesticida paraquat

Os estudos de liberação foram feitos com as amostras de 0, 2 e 5 % de laponita RDS, sendo essas inicialmente inseridas em soluções do pesticida com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 ppm para realizar o processo de adsorção.

A absorbância da solução foi determinada antes da inserção das amostras com a utilização do equipamento de espectroscopia UV-Visível (UV-VIS Spectrophotometer, modelo UV-2600, marca Shimadzu), e após atingido o equilíbrio com cerca de 48 horas, a fim de se determinar concentração de paraquat adsorvida. Por fim as amostras foram retiradas dessas soluções e inseridas em água destilada e soluções com diferentes valores de pH (4, 7 e 10) para realização dos ensaios de liberação.

As absorbâncias nas soluções foram determinadas em tempos pré-estabelecidos de 1, 2, 4, 8, 24, 30, 48 h e posteriormente a cada 24 horas quando necessário, utilizando o mesmo equipamento (UV-Visível UV-VIS). Para determinação da concentração de paraquat liberada na solução foi utilizada a Eq. 4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

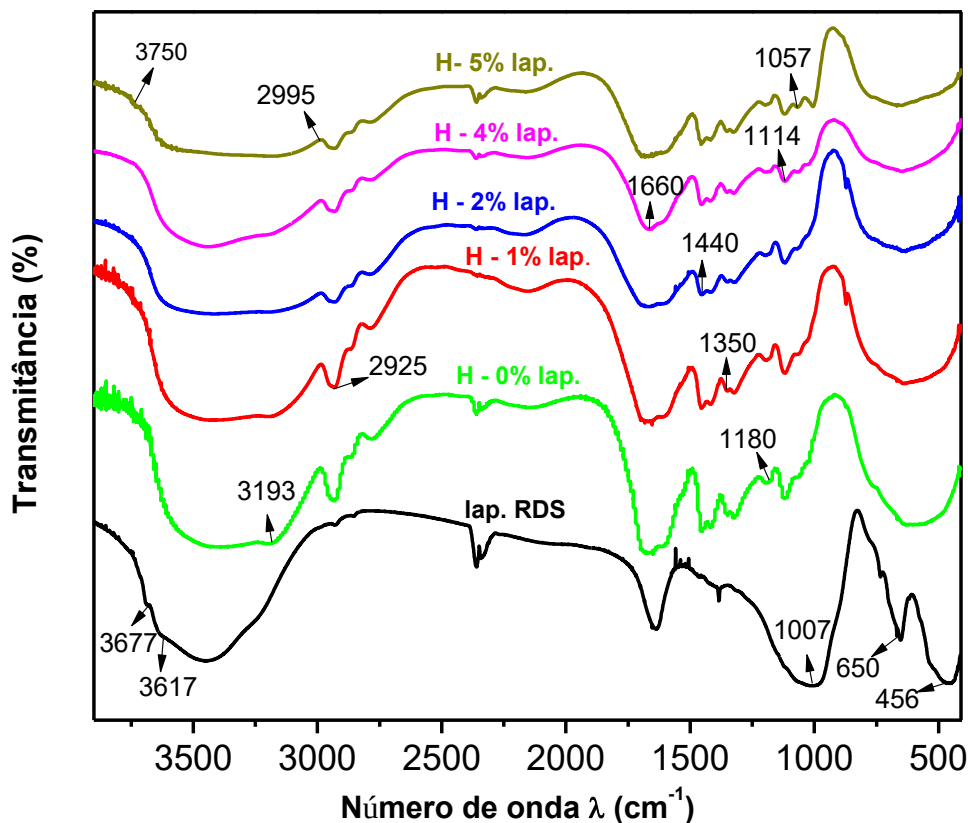
5.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 5.1.1 estão apresentados os espectros dos bionanocompósitos constituídos de PAAm/CMC com diferentes teores de laponita RDS (0, 1, 2, 4 e 5 %) e o espectro da nanoargila laponita pura.

Nota-se, nos espectros dos bionanocompósitos, uma banda alargada na região 3750-2995 cm^{-1} referente a estiramentos (simétricos e assimétricos) do grupamento hidroxila (O-H), presente nas cadeias de CMC (AOUADA, 2009; AOUADA, 2008). Ainda foi observada uma banda na região 3425-3193 cm^{-1} , referente a estiramentos (simétricos e assimétricos) da ligação N-H do grupo amida presentes nas cadeias de PAAm e/ou MBAAm (NASCIMENTO et al., 2016; ABD EL-MOHDY, 2007). Os espectros apresentaram dois picos espectroscópicos em 2925 e 1350 cm^{-1} referentes a estiramentos da ligação CH_2 (YONEZAWA, 2016). Nas regiões de 1660 e 1440 cm^{-1} observam-se deformações axiais da carbonila do grupamento amida (R-C=O) presente nas estruturas da PAAm e do agente de reticulação MBAAm e da ligação C-N, respectivamente. Nas regiões de 1114 e 1057 cm^{-1} foram observados estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-C, ainda na região de 1180 cm^{-1} observa-se estiramentos referentes ao grupo etílico (ligações β -glicosídicas) das cadeias de CMC (AOUADA, 2009; NASCIMENTO et al., 2016).

No espectro da laponita RDS verificou-se uma banda espectroscópica em 1007 cm^{-1} a qual refere-se à deformação axial dos grupamentos (Si-O) ou (Si-O-Si), em 3677 e 3617 cm^{-1} são observados estiramentos provenientes das ligações Mg-OH e Si-OH, respectivamente. Em 650 cm^{-1} observa-se uma banda referente à deformação angular da hidroxila da água absorvida na nanoargila e em 456 cm^{-1} verifica-se uma deformação axial fora do plano referente a ligação Mg-O (YONEZAWA, 2016; NASCIMENTO et al., 2016; MAHDAVINIA et al., 2016).

Figura 5.1.1: Espectros do hidrogel constituído PAAm/CMC com diferentes teores de laponita RDS e da nanoargila e da laponita RDS pura.



Fonte: Próprio Autor.

Para os espectros dos bionanocompósitos, as bandas em 1660 e 1440 cm^{-1} e 3750-2995 cm^{-1} , oriundas da matriz polimérica, diminuem de intensidade com o aumento da concentração da nanoargila. A banda em 1007 cm^{-1} , proveniente da nanoargila, presente na laponita RDS se intensifica nos espectros dos bionanocompósitos conforme aumenta-se a concentração da nanoargila. Possivelmente nessas regiões estão ocorrendo interações entre a laponita RDS e o hidrogel constituído de PAAm e CMC, mais especificamente entre $-\text{CONH}_2$, $-\text{OH}$ e/ou $-\text{COOH}$ --- SiO_2 , confirmando a formação dos bionanocompósitos.

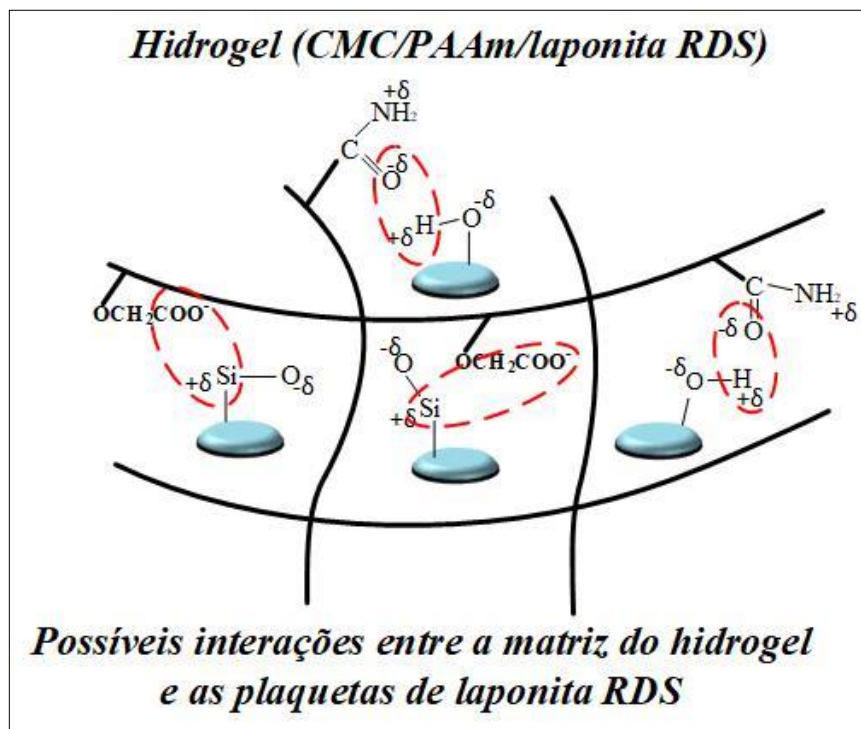
A Tabela 5.1.1 apresenta as principais atribuições espectroscópicas da laponita RDS, hidrogel e dos bionanocompósitos. Um modelo ilustrativo das possíveis interações entre o hidrogel e a laponita RDS é representado pela Figura 5.1.2, e esse foi idealizado a partir das informações do FTIR.

Tabela 5.1.1: Atribuições espectroscópicas características do hidrogel constituído de PAAm /CMC e da nanoargila pura laponita RDS.

Material	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição Espectroscópica
Laponita RDS	1007	Deformação axial Si-O e Si-O-Si
	3677 e 3617	Estiramentos Mg-OH e Si-OH, respectivamente
	650	Deformação angular -OH (água adsorvida)
	456	Deformação axial fora do plano, ligação (Mg-O)
Hidrogel CMC/PAAm	3750-2995	Estiramentos (simétricos e assimétricos) -OH cadeias CMC
	3425-3193	Estiramentos (simétricos e assimétricos) ligação N-H grupo amida
	2925 e 1350	Estiramentos ligação H-C-H
	1660 e 1440	Deformações axiais da carbonila do grupo amida das cadeias de PAAm e MBAAm e ligação C-N respectivamente
	1114 e 1057	Estiramentos (simétricos e assimétricos) ligação C-C
	1180	Estiramentos (grupo etílico, ligações β-glicosídicas cadeias de CMC)

Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.1.2: Modelo representativo de possíveis interações entre os radicais presentes nas cadeias poliméricas da matriz e as plaquetas de nanoargila.



Fonte: Próprio Autor.

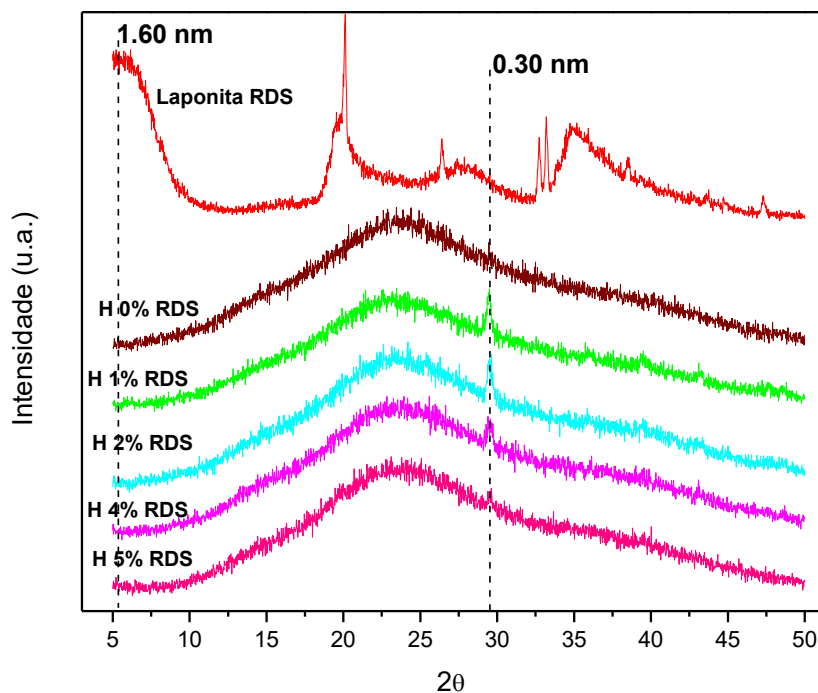
5.2 Difração de Raios-X

Para estudar a disposição (intercalada e/ou esfoliada) das plaquetas de nanoargila na matriz dos hidrogéis foi utilizada a técnica de difração de raios-X.

Os difratogramas da laponita RDS pura, do hidrogel sem nanoargila e dos hidrogéis com nanoargila estão apresentados na Figura 5.2.1. Pela lei de Bragg apresentada na Eq. (3) e o valor de θ obtido no difratograma da laponita RDS pura, Figura 5.2.1 ($2\theta = 5,5^\circ$), foi encontrado o valor do espaçamento basal (d) de 1,60 nm, valor próximo dos encontrados na literatura (BLANTON et. al., 2000; MAHDAVINIA et al., 2016). Ainda foram observados picos característicos da laponita em $2\theta = 20,1^\circ$; $27,8^\circ$; $34,9^\circ$ (GOLAFSHAN et al., 2017).

No difratograma do hidrogel constituído de CMC/PAAm sem nanoargila, foi observado somente uma banda de difração alargada com intensidade máxima em $2\theta = 23,5^\circ$, sem presença de picos cristalinos, caracterizando o hidrogel com um material amorfo (YONEZAWA, 2016).

Figura 5.2.1: Difratomogramas dos hidrogéis com nanoargila, hidrogel sem nanoargila e nanoargila pura.



Fonte: Próprio Autor.

O pico característico da laponita localizado em $2\theta = 5,5^\circ$ não foi observado nos difratogramas dos bionanocompósitos, que pode ter relação com a disposição das plaquetas de nanoargila na matriz polimérica, indicando que poderiam estar esfoliadas. Porém não é possível afirmar com certeza tal fato, pois para confirmar tal fenômeno, seria necessário medidas de raios-X para baixos ângulos ou microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

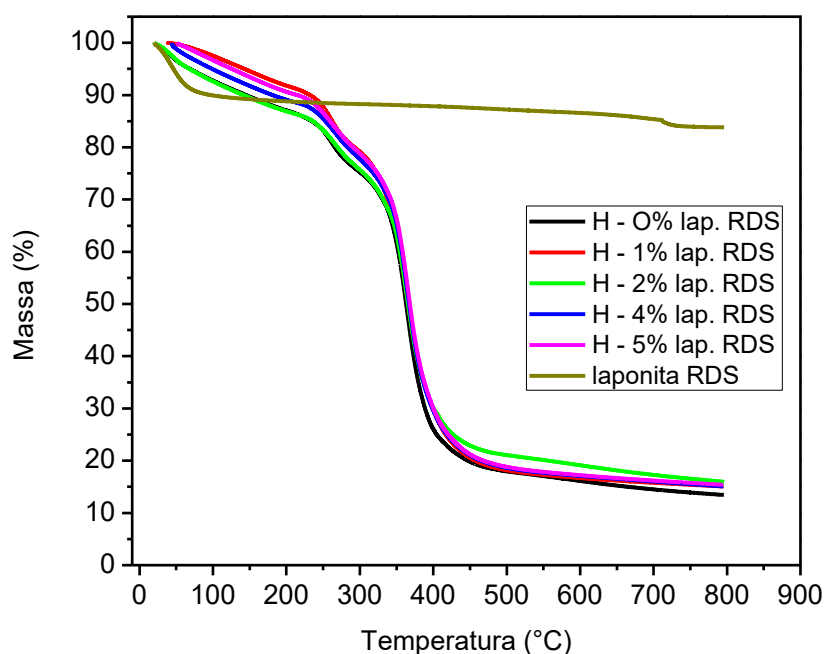
Ainda nos difratogramas dos bionanocompósitos, além do comportamento amorfo proveniente da matriz de hidrogel, foi observado um pico cristalino ($2\theta = 29,5^\circ$) com espaçamento basal $d = 0,30$ nm. Nota-se ainda uma diminuição da intensidade desse pico, quase desaparecendo, com o aumento da concentração de nanoargila, indicando uma interação da nanoargila/hidrogel. No entanto, não há ainda um entendimento completo desse fenômeno, pois não foi encontrada tal discussão na literatura.

5.3 Análises Térmicas

5.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

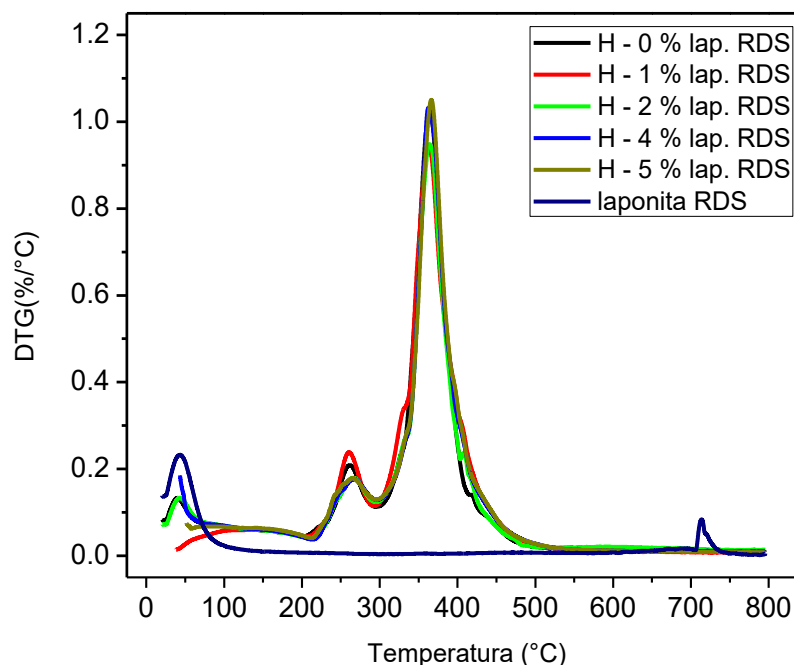
Com o objetivo de investigar a temperatura de degradação dos bionanocompósitos foi realizada a análise termogravimétrica (TG) e a partir dessa, obteve informações acerca da termogravimétrica diferencial (DTG). As curvas referentes ao hidrogel constituído de CMC/PAAm puro, laponita RDS pura e dos bionanocompósitos estão apresentadas nas Figuras 5.3.1.1 e 5.3.1.2. Os eventos térmicos com suas respectivas temperaturas inicial, final e máxima, porcentagem de massa degradada e taxa de degradação do hidrogel, assim como dos bionanocompósitos, estão apresentados na Tabela 5.3.1.1.

Figura 5.3.1.1: Curvas termogravimétricas (TG) para a nanoargila pura, hidrogel sem nanoargila e bionanocompósitos com diferentes concentrações de laponita RDS.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.3.1.2: Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) para a nanoargila pura, hidrogel sem nanoargila e bionanocompósitos com diferentes concentrações de laponita RDS.



Fonte: Próprio Autor.

Para os bionanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila, assim como para o hidrogel sem nanoargila, o primeiro evento aparece em uma faixa de temperatura entre 24 e 205 °C aproximadamente, com perda de massa entre 3 e 11 % que corresponde a evaporação de água adsorvida (ZHENG et al., 2007; MAHDAVINIA et al., 2016) e/ou outros voláteis.

O segundo evento, entre 202 e 296 °C aproximadamente, com perda de massa em torno 9-11 %, que está relacionado com a quebra de ligações, liberação de amoníaco (NH₃) e recorrente imidização/ciclização das cadeias de PAAm e MBAAm, além da oxidação das hidroxilas presentes na CMC (GHOBASHY e ELHADY, 2017; IBRAHIM et al., 2013).

No terceiro e último evento aparece em uma faixa de temperatura entre 295 e 560 °C, com perda de massa por volta de 60 %, está relacionado com degradações completas das cadeias poliméricas, com liberação de NH₃, CO₂ e CO como gases voláteis (GHOBASHY e ELHADY, 2017), além da decomposição dos grupos carboxílicos presentes nas cadeias de CMC (LIANG et al., 2009; CERRUTTI E FROLLINI, 2009) até a completa degradação do

polissacarídeo. Um esquema representativo da imidização/ciclização intra-intermolecular das cadeias de poliácridamida é apresentado na Figura 5.3.1.3.

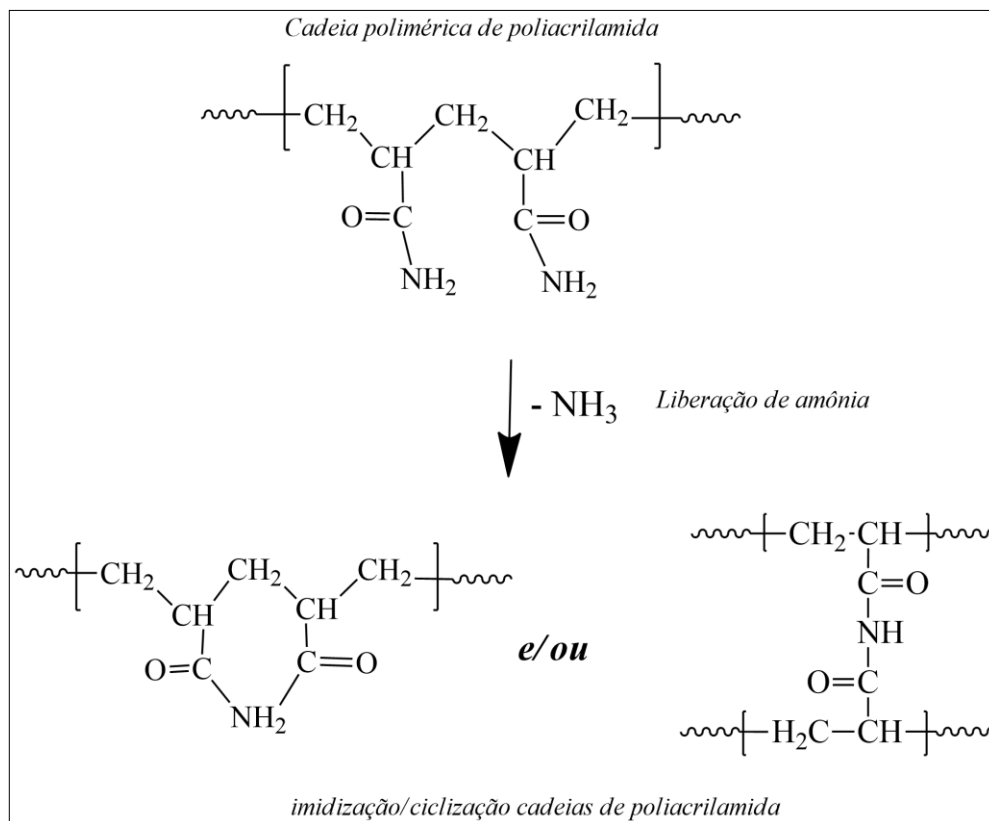
Para a curva da nanoargila laponita RDS foram observados dois eventos térmicos, o primeiro entre 22,3 e 182,2 °C com perda de massa de 10,67 %, relacionado à evaporação de água e possíveis materiais voláteis. O segundo, observado na faixa de 705,0 e 749,8 °C com perda de massa de 1,366 %, sendo relacionado com a desidroxilação das plaquetas de nanoargila (DANIEL et al., 2008).

Tabela 5.3.1.1: Eventos referentes aos bionanocompósitos com diferentes teores de laponita RDS, nanoargila pura e hidrogel constituído de CMC/PAAm sem nanoargila.

Evento Térmico	-	Hidrogel 0% Lapo. RDS	Hidrogel 1% Lapo. RDS	Hidrogel 2% Lapo. RDS	Hidrogel 4% Lapo. RDS	Hidrogel 5% Lapo. RDS	Lapo. RDS
1º Evento	T _i (°C)	24,50	42,90	23,80	43,20	51,50	22,3
	T _f (°C)	79,90	204,9	79,20	80,60	204,9	182,2
	T _{máx} (°C)	39,96	100,43	42,95	53,02	57,32	44,54
	(%) Perda de Massa	5,44	8,35	5,66	3,68	9,55	10,67
2º Evento	T _i (°C)	202,80	212,00	214,90	216,30	212,00	705,0
	T _f (°C)	291,60	290,90	293,00	295,80	291,60	713,9
	T _{máx} (°C)	260,36	260,01	263,62	263,60	262,45	749,8
	(%) Perda de Massa	10,73	11,05	9,71	10,15	10,19	1,366
	Taxa de degradação (%/min. °C)	0,3709	0,4671	0,3242	0,3519	0,3345	-
3º Evento							
	T _i (°C)	301,5	295,1	297,30	299,40	300,10	-
	T _f (°C)	515,4	558,7	504,70	558,00	556,60	-
	T _{máx} (°C)	364,08	363,08	364,19	362,58	366,51	-
	(%) Perda de Massa	57,38	62,55	55,06	60,26	61,03	-

Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.3.1.3: Ilustração do processo de imidização/ciclização intra-intermolecular das cadeias de poliacrilamida.



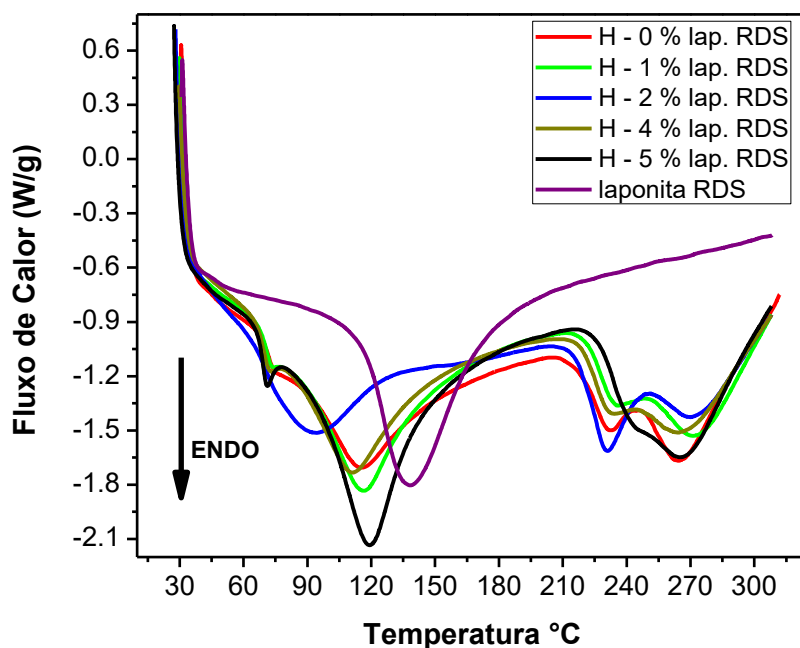
Fonte: Adaptado (GHOBASHY e ELHADY, 2017).

Pode-se observar que a adição da laponita RDS na matriz polimérica proporcionou aumento na temperatura inicial do segundo evento térmico em aproximadamente 10-12 °C. Paralelamente, observou-se diminuição na taxa de degradação conforme se aumenta o teor de laponita nos bionanocompósitos (com exceção do hidrogel com 1% de nanoargila), comprovando assim uma melhora na estabilidade térmica do hidrogel com a adição da nanoargila. O fato da melhora não ser tão acentuada pode estar relacionado com as concentrações de laponita RDS estudadas, que foram no máximo 5 %. Pois acima dessa concentração, foram observadas precipitações da nanoargila nas soluções de sínteses dos nanocompósitos.

5.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) também foi utilizada para investigar o comportamento térmico dos bionanocompósitos. As curvas para a nanoargila pura, hidrogel sem laponita e os bionanocompósitos com diferentes teores de laponita RDS estão apresentados na Figura 5.3.2.1.

Figura 5.3.2.1: Curvas de (DSC) para os bionanocompósitos com diferentes teores de laponita RDS, hidrogel sem nanoargila e nanoargila pura.



Fonte: Próprio Autor.

Verificou-se nas amostras dos bionanocompósitos um pico endotérmico em uma faixa de temperatura entre aproximadamente 61,4-208,4 °C, que foi relacionado à evaporação de moléculas de água de hidratação, confirmando os resultados da análise de TG e DTG (IBRAHIM et al., 2013; YONEZAWA, 2016).

Pode-se observar ainda que todas as curvas dos hidrogéis com e sem nanoargila, com exceção da laponita RDS apresentam um segundo pico endotérmico com temperatura máxima entre 231 e 245 °C, que pode ser relacionado com a liberação de amônia. Já um terceiro pico

também endotérmico com temperatura máxima entre 263 e 272 °C foi relacionado ao processo de imidização/ciclização das cadeias de PAAm e MBAAm (SILVA et al., 2007; GAO, HEIMANN, 1993). Resultado semelhante foi descrito por Alves et al., 2010 ao estudar hidrogéis constituídos de PAAm/MC. Portanto, a partir das curvas de DSC, observou-se que os bionanocompósitos se mostraram estáveis termicamente abaixo de 200 °C.

Os valores das temperaturas iniciais e finais do primeiro pico endotérmico de cada material estudado, assim como o calor necessária (ΔH) para promover a evaporação de moléculas de água, estão apresentados na Tabela 5.3.2.1. Os valores de ΔH foram determinados pela área de cada pico. As temperaturas inicial e final do hidrogel com 2 % de nanoargila (Tabela 5.3.2.1) foram menores comparados às outras amostras, que pode ser relacionado ao mesmo possuir uma interação menor com as moléculas de água, devido nessa concentração a nanoargila atuar como reticulador físico, obtendo um menor grau de intumescimento.

Adicionalmente, foi observado que os valores de ΔH dos nanocompósitos foram maiores em relação aos hidrogéis sem nanoargila. Porém, não foi observada nenhuma tendência entre ΔH e quantidade de nanoargila.

Tabela 5.3.2.1: Temperaturas iniciais, finais e entalpia (ΔH) de vaporização de água de hidratação dos bionanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila e da laponita RDS pura.

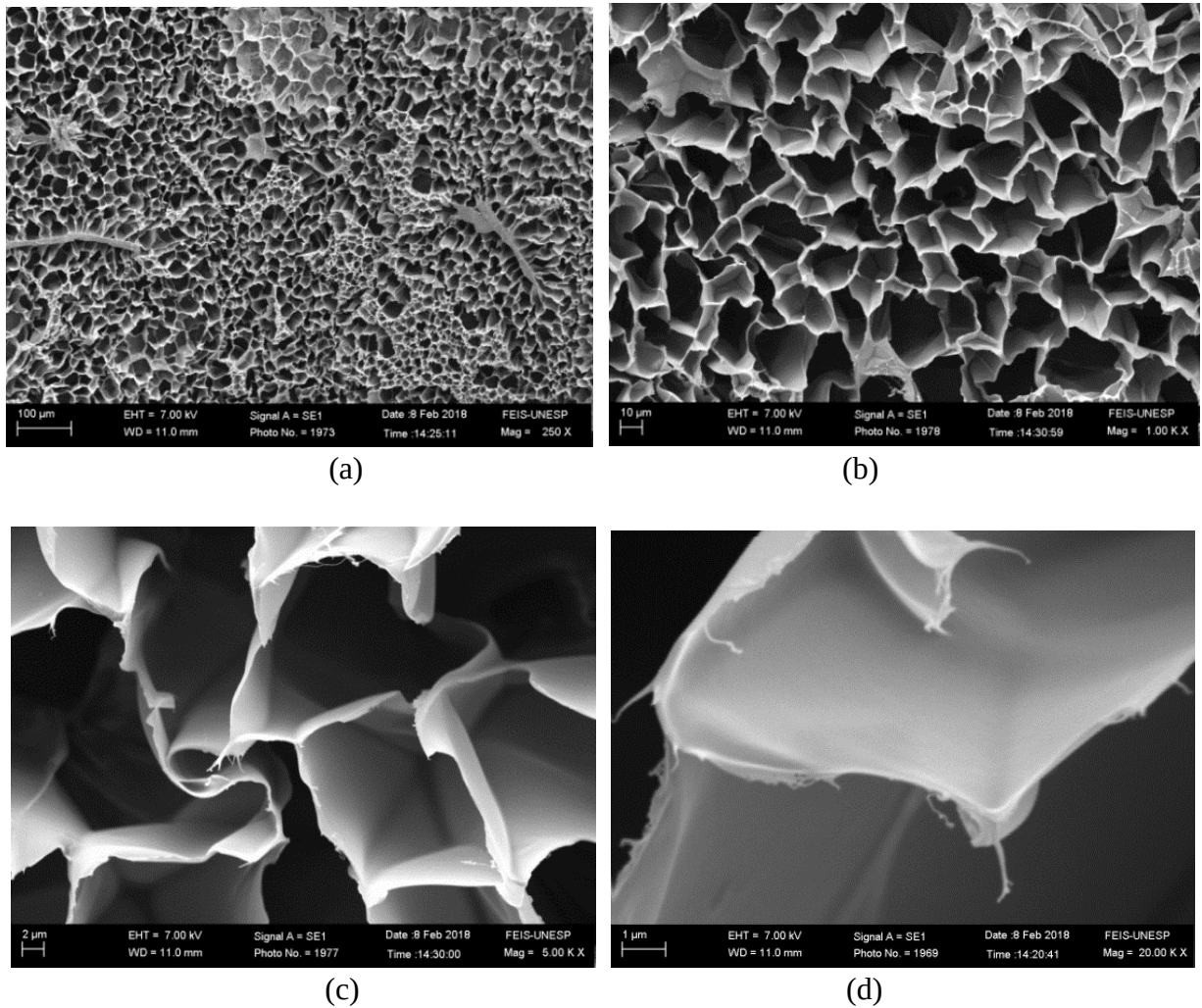
	T_{in.} do pico (°C)	T_{fin.} do pico (°C)	ΔH (KJ/Kg)
H – 0 % lap. RDS	78,5	200,3	150,5
H – 1 % lap. RDS	79,7	203,4	189,5
H – 2 % lap. RDS	61,4	197,2	178,9
H – 4 % lap. RDS	79,7	202,2	155,0
H – 5 % lap. RDS	80,6	203,4	244,9
Laponita RDS	87,5	208,4	265,6

Fonte: Próprio Autor.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível realizar uma avaliação da morfologia das superfícies das amostras dos bionanocompósitos. Na Figura 5.4.1 estão apresentadas as micrografias do hidrogel sem nanoargila, onde se observa uma morfologia bem característica dos hidrogéis, que é a presença de poros bem definidos heterogeneamente distribuídos (YONEZAWA, 2016; JUNIOR, 2015).

Figura 5.4.1: Micrografias do hidrogel sem nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c) e 20000 X (d) e 7 kV.

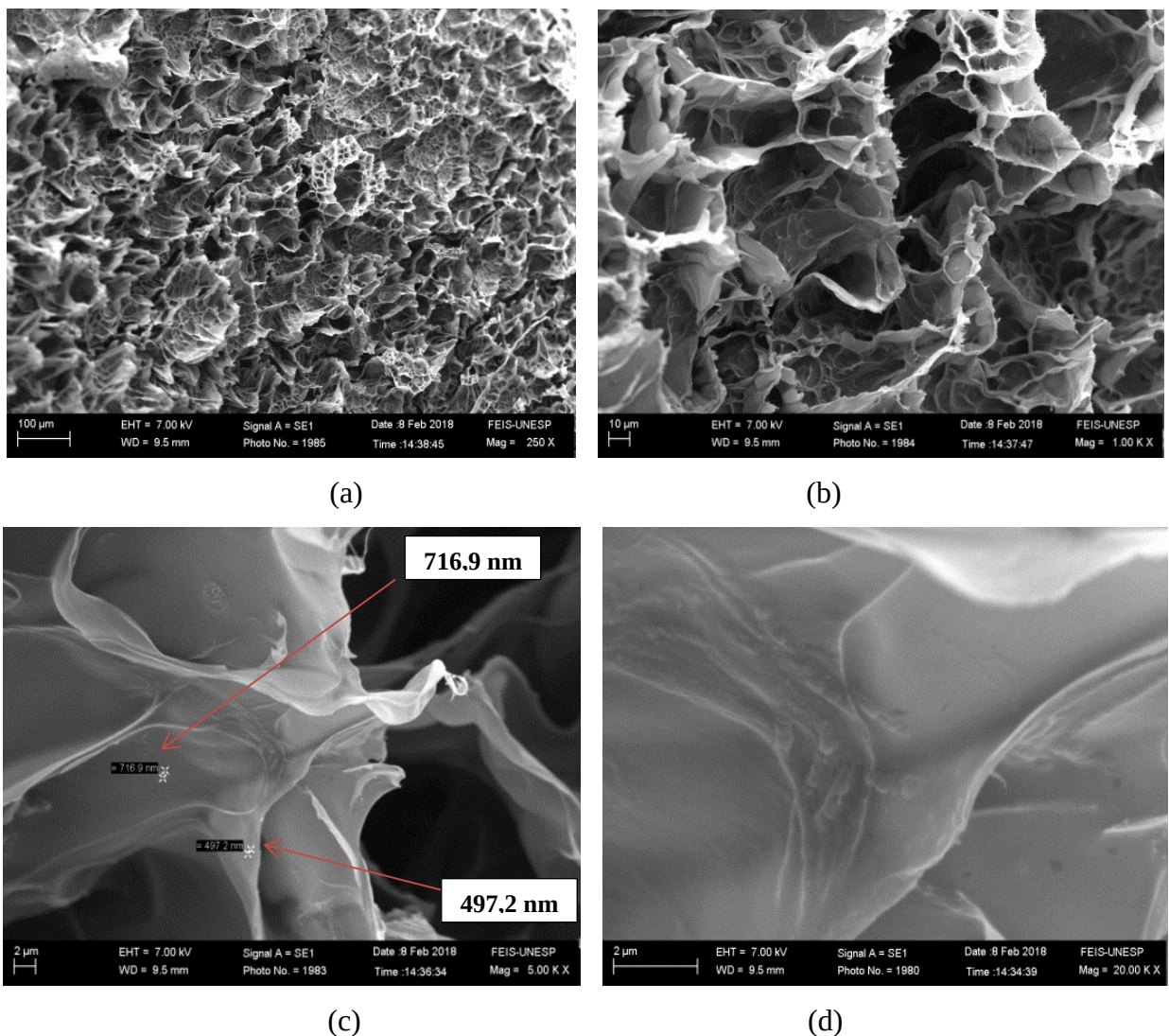


Fonte: Próprio Autor.

A partir das Figuras 5.4.2 a 5.4.5, atribuídas aos hidrogéis com 1, 2, 4 e 5 % de nanoargila, respectivamente, comparando as imagens (d), ou seja, com ampliação de 20000 X, pode-se observar com clareza a diferença na rugosidade presente nas paredes dos poros dos hidrogéis com nanoargila em relação ao hidrogel sem nanoargila, confirmando assim a presença da laponita RDS na matriz dos hidrogéis (NASCIMENTO et al., 2016).

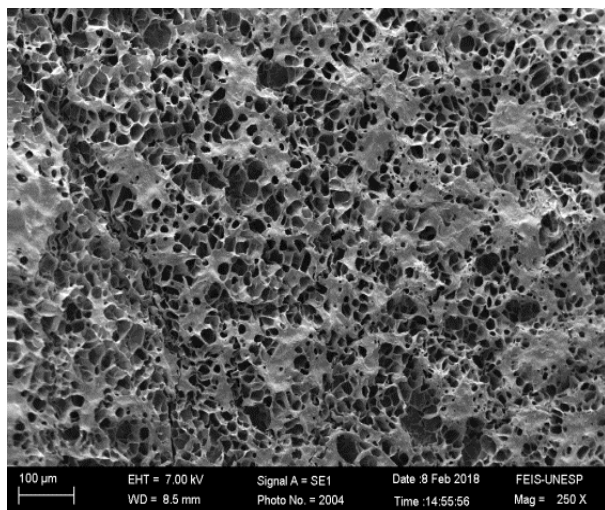
Ainda, obteve-se dimensões nanométricas de alguns aglomerados de nanoargila nas paredes dos hidrogéis, como nas Figuras 5.4.2 (c) e 5.4.3 (d), coerentes tanto dimensionalmente como visualmente com os aglomerados observados nas micrografias de laponita RDS apresentadas na Figura 5.4.6.

Figura 5.4.2: Micrografias do hidrogel 1 % de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.

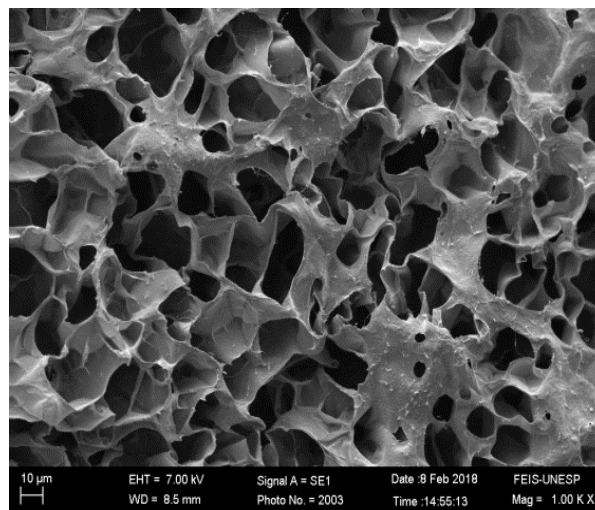


Fonte: Próprio Autor.

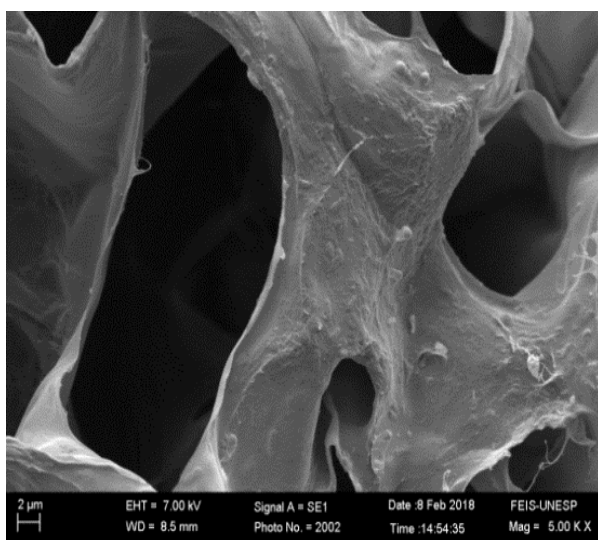
Figura 5.4.3: Micrografias do hidrogel com 2 % de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.



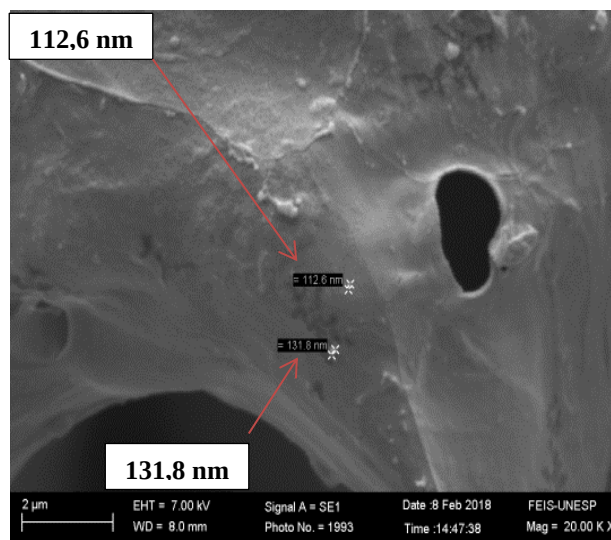
(a)



(b)



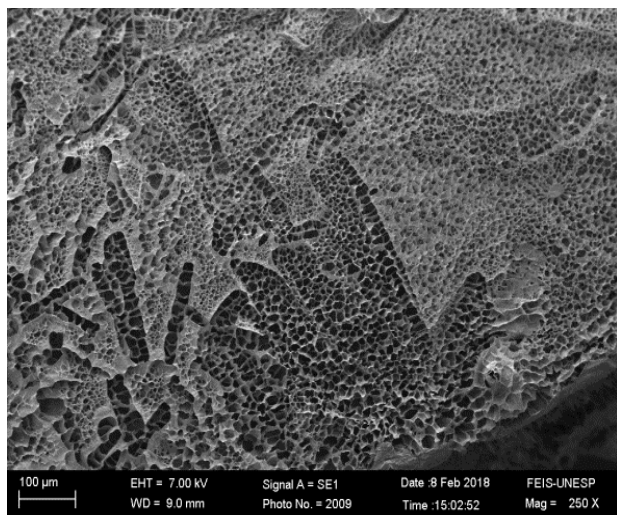
(c)



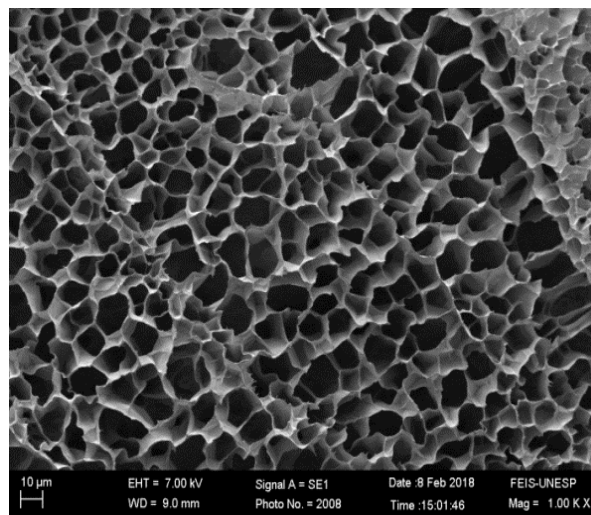
(d)

Fonte: Próprio Autor.

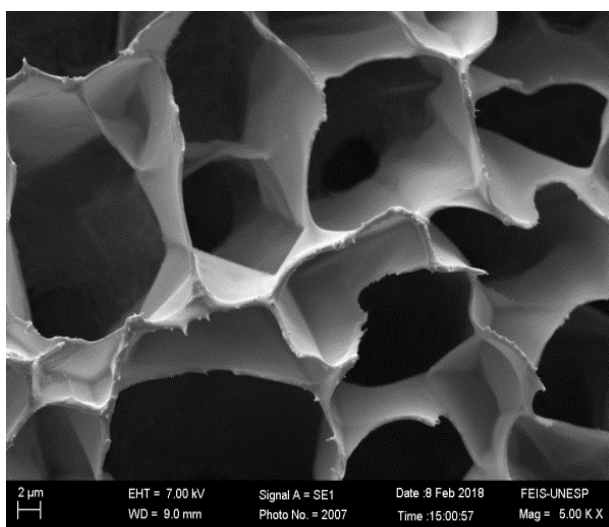
Figura 5.4.4: Micrografias do hidrogel com 4 % de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.



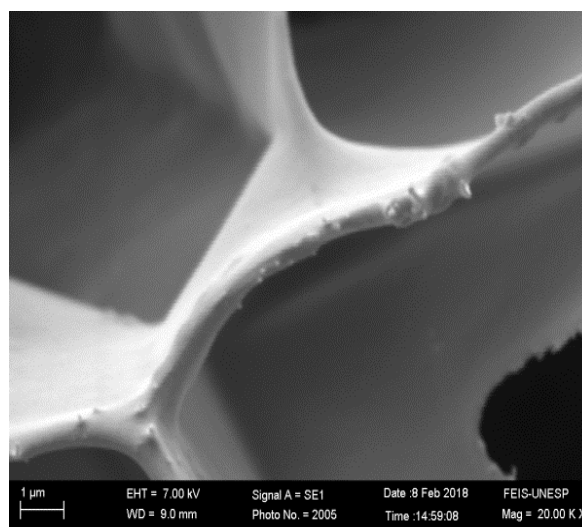
(a)



(b)



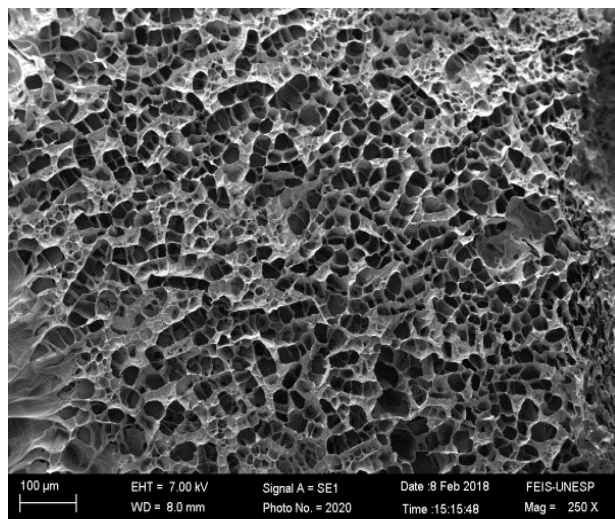
(c)



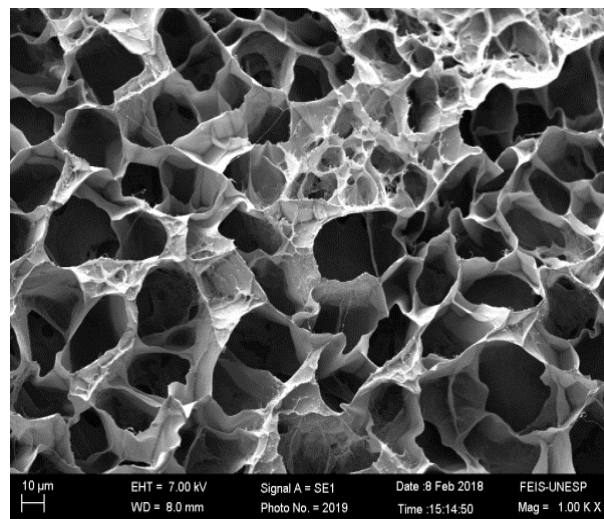
(d)

Fonte: Próprio Autor.

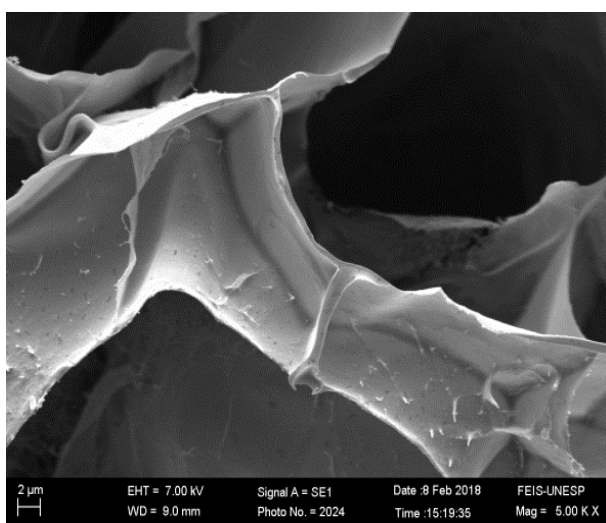
Figura 5.4.5: Micrografias do hidrogel com 5% de nanoargila com ampliação de 250 X (a); 1000 X (b); 5000 X (c); 20000 X (d) e 7 kV.



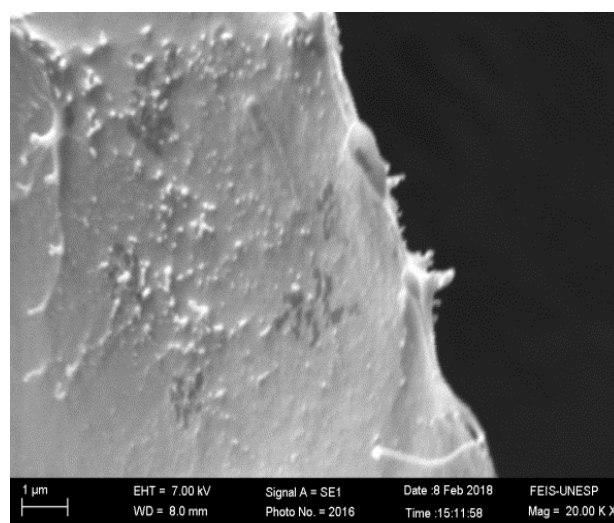
(a)



(b)



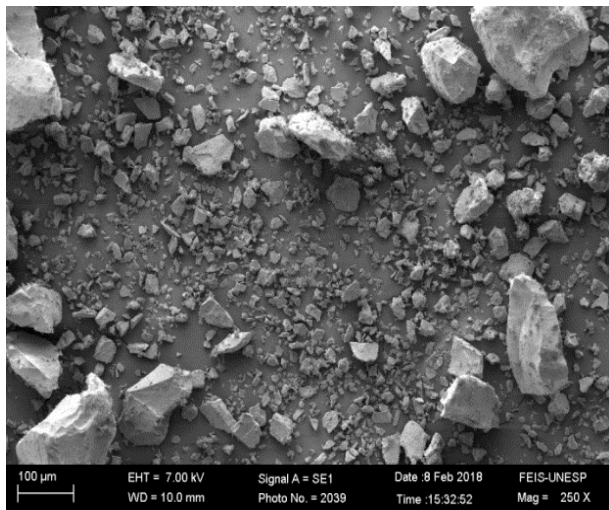
(c)



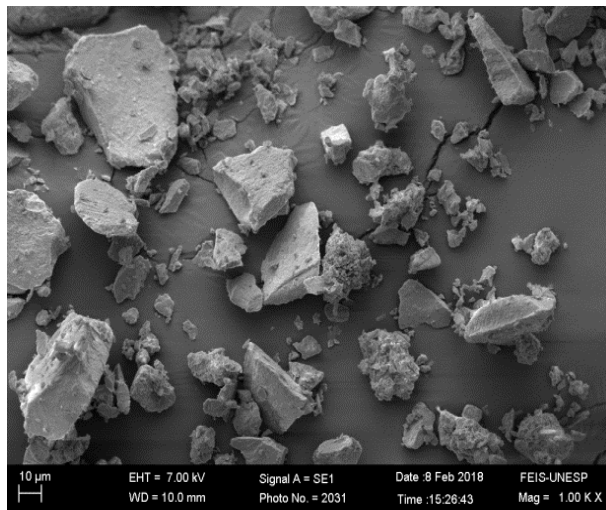
(d)

Fonte: Próprio Autor.

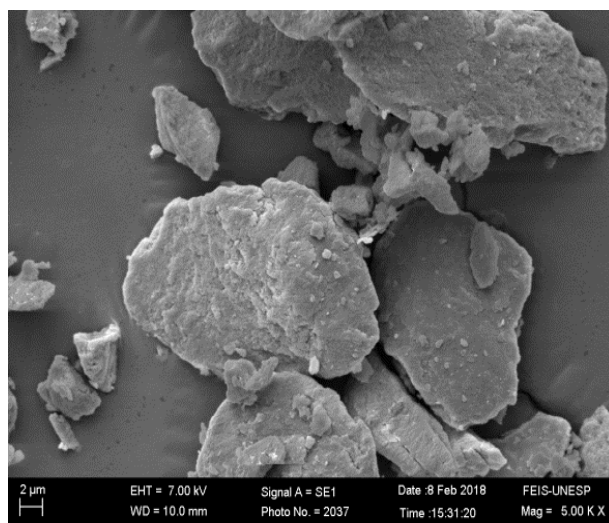
Figura 5.4.6: Micrografias da laponita RDS com aproximação de 250 X (a); 1000X (b); 5000 X (c), 20000 X (d) e 7 kV.



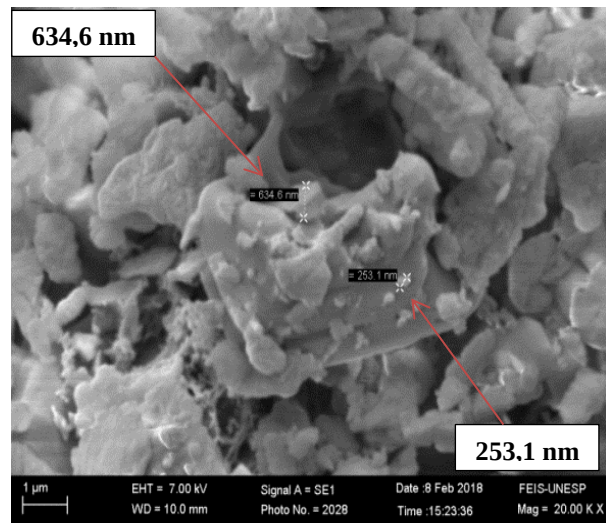
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio Autor.

Foi possível visualizar uma diferença nos poros dos hidrogéis, dos quais podemos relacionar ao intumescimento em água destilada, ou seja, os poros do hidrogel sem nanoargila são mais definidos (Figura 5.4.1 (b)), comparados aos hidrogéis com 1 e 2 % de nanoargila (Figuras 5.4.2 (b) e 5.4.3 (b)), respectivamente. Isso está relacionado à maior mobilidade das cadeias poliméricas e consequentemente maior intumescimento.

Já para os hidrogéis com 1 e 2 % de laponita RDS, o intumescimento foi menor, que está relacionado a menor mobilidade das cadeias, possuindo assim poros menos definidos e aparentemente menores, devido a uma maior rigidez das cadeias poliméricas, ocasionada pela presença da nanoargila, que atua como reticulador físico nessas concentrações.

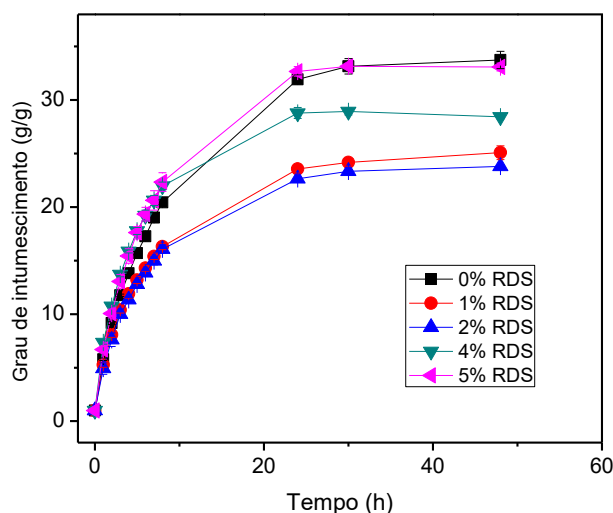
Observando as Figuras 5.4.4 (b) e 5.4.5 (b), para os hidrogéis com 4 e 5 % de nanoargila, respectivamente, é visualizado uma maior definição dos poros (poros mais abertos) comparados as Figuras 5.4.2 (b) e 5.4.3 (b) as quais representam os hidrogéis com 1 e 2 % de nanoargila, respectivamente. Esse efeito pode provavelmente estar relacionado a maior mobilidade das cadeias poliméricas, devido a prováveis repulsões entre a superfície negativa das plaquetas de laponita RDS e grupos aniônicos da matriz. Fato esse que corrobora com os comportamentos identificados nos estudos de intumescimento em água destilada, como veremos a seguir.

5.5 Grau de intumescimento em água destilada

O grau de intumescimento é um parâmetro de suma importância na caracterização de um hidrogel, visto que, quando um hidrogel é colocado em contato com algum meio de intumescimento, como água, soluções salinas ou fluidos biológicos, suas cadeias poliméricas interagem e absorvem o meio e se expandem. Quando o equilíbrio é atingido o processo de absorção cessa, caracterizando os hidrogéis assim como materiais absorventes (**BORTOLIN et al., 2012**).

Foi investigado a absorção de água destilada em amostras de hidrogéis constituídos de CMC e PAAm com 0 % (referência), 1, 2, 4 e 5 % de laponita RDS. As amostras foram submergidas em água e registrados os valores de absorção até que as mesmas se mantivessem constantes, ou seja, atingisse o estado de equilíbrio. Foi observado que tal tempo ocorre em aproximadamente 48 horas, Figura 5.5.1.

Figura 5.5.1 Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para amostras de bionanocompósitos constituídos de CMC, PAAm e diferentes teores de laponita RDS.

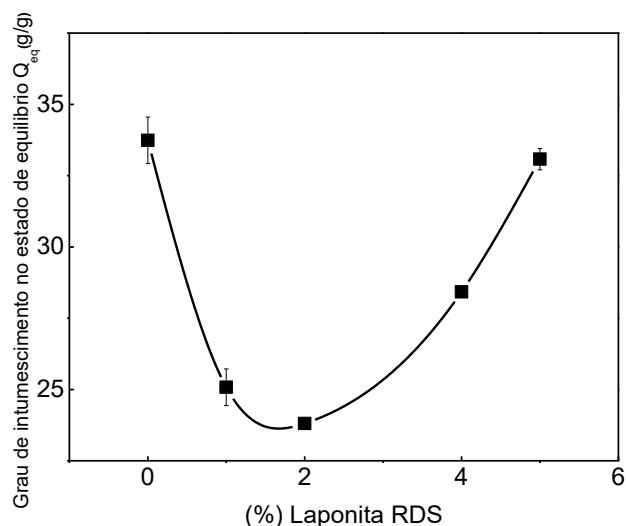


Fonte: Próprio Autor.

Constatou-se que para os hidrogéis com 1 e 2 % de nanoargila, houve uma diminuição da absorção de água no estado de equilíbrio em relação ao hidrogel referência ($Q_{eq0\%} = 33,7 \pm 0,8$ g/g para $Q_{eq2\%} = 23,8 \pm 0,1$ g/g), como visto na Figura 5.5.2. Entretanto, conforme a concentração de laponita foi elevada a 4 e 5%, observou-se um aumento considerável na capacidade de absorção de água dos bionanocompósitos ($Q_{eq4\%} = 28,4 \pm 0,2$ g/g e $Q_{eq5\%} = 33,1 \pm 0,4$ g/g), em relação aos hidrogéis com 1 e 2 % de nanoargila. Esse decaimento do grau de intumescimento, do hidrogel de referência para os hidrogéis com 1 e 2 % de nanoargila, foi atribuído ao fato de que a laponita possa estar atuando como reticulador físico da matriz polimérica, provocando a diminuição da capacidade de expansão das cadeias poliméricas e consequente acúmulo de água. Porém, em concentrações mais altas (4 e 5%), os cátions presentes na nanoargila dispersos na matriz polimérica provocam um aumento na diferença de pressão osmótica entre a rede polimérica e o meio de intumescimento, aumentando a absorção de água, em relação aos hidrogéis com 1 e 2 % de nanoargila (OLIVEIRA et al., 2013; XIE, 2009; WANG, 2009; JUNIOR, 2015). Ainda, esse aumento de Q nos hidrogéis de 4 e 5 % está relacionado com prováveis interações entre a superfície negativa das plaquetas de nanoargila, causada pela presença de hidroxilas (-OH), e grupos aniônicos presentes nas cadeias de CMC (-OH e -COOH), aumentando a expansão e absorção de água das mesmas

(XIE, 2009; WANG, 2009; ZHANG et al., 2016). Comportamentos semelhantes foram descritos por Junior et al., (2017).

Figura 5.5.2: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) em função da concentração de nanoargila laponita RDS (%) para hidrogéis constituídos de CMC e PAAm.



Fonte: Próprio Autor.

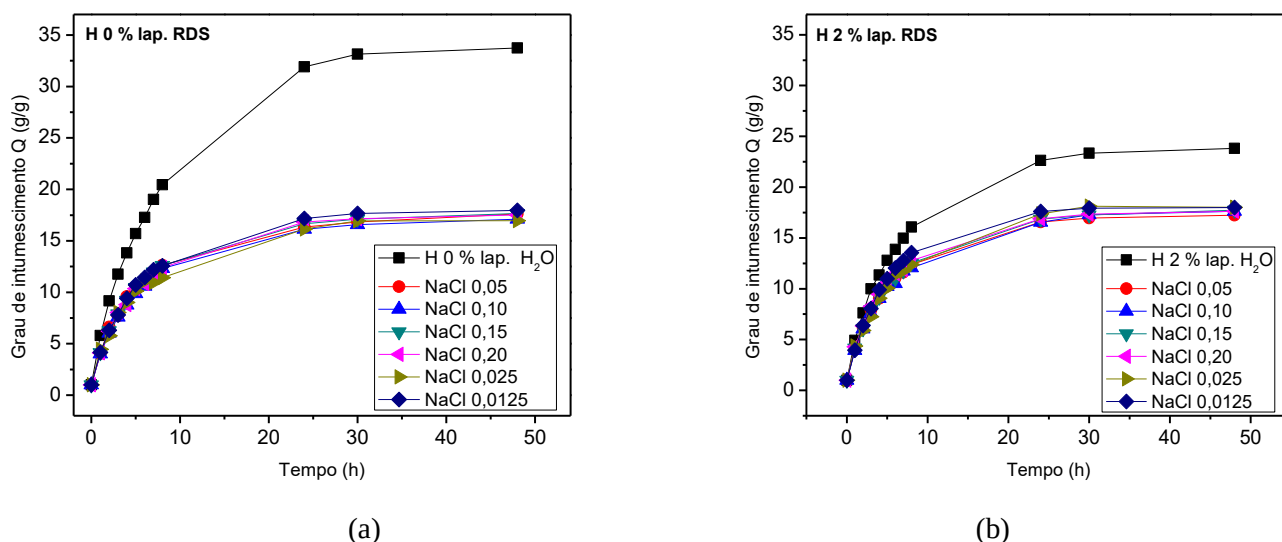
5.6 Grau de intumescimento em meio salino

A influência do meio salino cloreto de sódio (NaCl) na absorção de água de amostras de hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila é ilustrada na Figura 5.6.1. Observa-se para ambas as matrizes uma grande diminuição no valor do grau de intumescimento, sendo que em água o valor ficou em torno de 33,7 e 23,8 g/g para 0 e 2 % de laponita, respectivamente. Já em meio salino, independentemente das concentrações de NaCl, o grau de intumescimento reduziu para aproximadamente 17 g/g tanto para o hidrogel com 0 e com 2 % de nanoargila.

O fato da absorção da água diminuir drasticamente em meio salino está relacionado com a quantidade de íons livres na solução, oriundos da dissociação iônica de sais como o NaCl. Os cátions Na^+ interagem com grupos carboxílicos e hidroxilas presentes nas moléculas de CMC, formando compostos iônicos ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) e ($-\text{O}^-\text{Na}^+$), provocando assim uma

diminuição da repulsão eletrostática dos mesmos. Tal diminuição reduz também a expansão das cadeias poliméricas, reduzindo assim o volume dos espaços vazios e a absorção de água. Comportamentos semelhantes foram descritos por **Aouada (2009)**, **Xie e Wang (2009)** e **Nascimento et al., (2016)**.

Figura 5.6.1: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para água e diferentes concentrações de NaCl obtidos para hidrogel controle (a) e bionanocompósito contendo 2% de nanoargila (b).



Fonte: Próprio autor

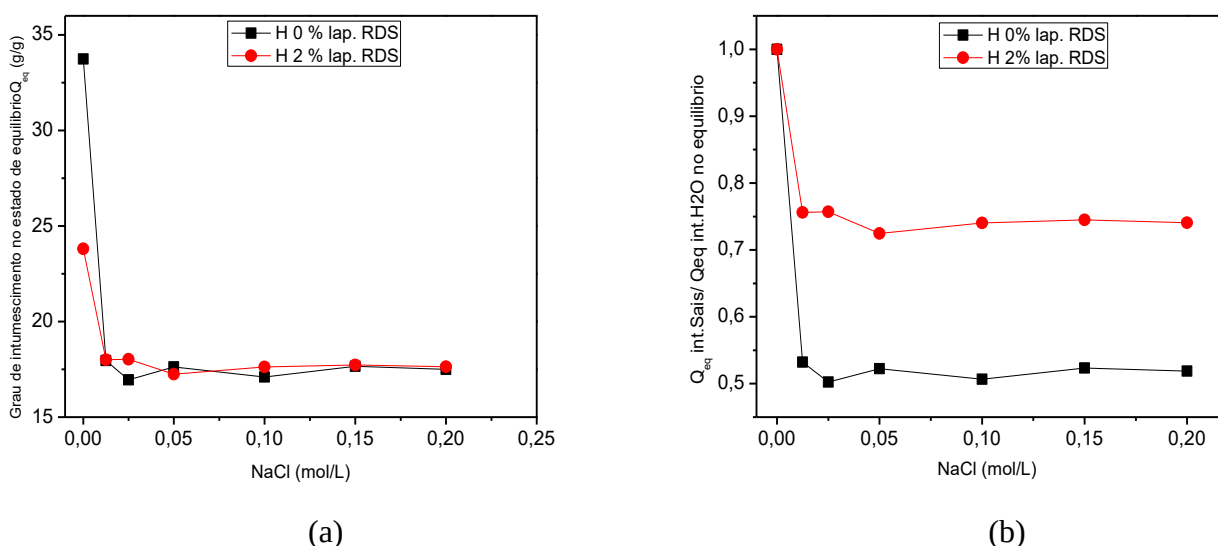
Observando a Figura 5.6.2 (a), à qual relaciona o grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) com diferentes concentrações de NaCl (0,0125 - 0,20 mol/L), pode-se verificar que a concentração de NaCl não influenciou o do grau de intumescimento. Apenas foi observado uma diminuição de tal propriedade quando comparado com o grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) em água destilada. Comportamentos semelhantes foram descritos por **Yonezawa (2016)** e **Ferreira Junior (2015)**.

Na Figura 5.6.2 (b) foi obtido uma razão entre Q_{eq} em meio salino por Q_{eq} em água. Observa-se que o hidrogel com 2 % de nanoargila apresentou uma redução de aproximadamente 25 % no grau de intumescimento comparado ao valor obtido em água destilada. Já o hidrogel sem nanoargila apresentou uma redução de aproximadamente 50 %, ou seja, duas vezes maior. De certa maneira a adição de nanoargila na matriz dos hidrogéis

melhorou a absorção de água nas diferentes soluções de NaCl estudadas. Essa diferença na redução é mais visível porque se faz uma comparação com os valores do grau de intumescimento no estado de equilíbrio em água destilada, sendo que os valores para os hidrogéis de 0 e 2 % de laponita foram 33,7 e 23,8 g/g, respectivamente.

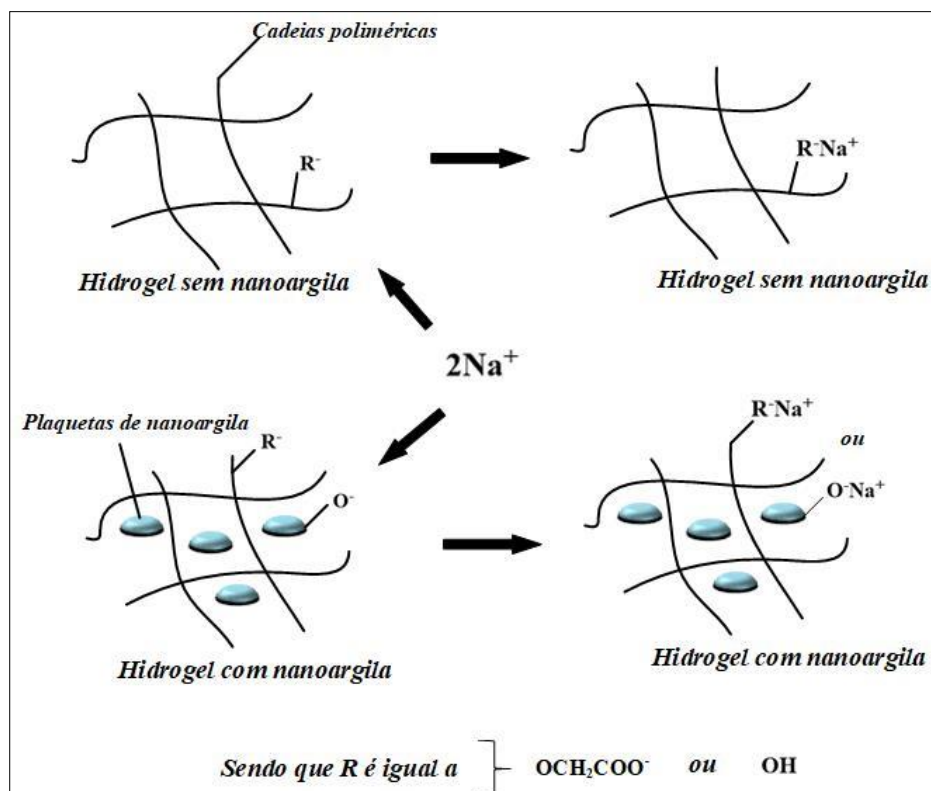
A redução no intumescimento menos significativa no hidrogel com 2 % de nanoargila pode estar relacionada com a presença de laponita RDS na matriz do hidrogel. Como discutido anteriormente, os cátions de Na^+ podem estar interagindo com as hidroxilas presentes nas plaquetas de nanoargila formando complexos iônicos ($-\text{O}^-\text{Na}^+$). O que pode estar contribuindo para a redução na interação dos cátions de sódio com os grupos aniônicos da matriz, proporcionando maior mobilidade das cadeias poliméricas. Uma ilustração da possível interação dos grupos presentes nas cadeias poliméricas e na laponita RDS é apresentado na Figura 5.6.3.

Figura 5.6.2: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) (a) e razão do grau de intumescimento em sais (Q_{sais}) pelo grau de intumescimento em água ($Q_{\text{água}}$) (b) em função da concentração de NaCl para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.



Fonte: Próprio autor

Figura 5.6.3: Ilustração de uma possível interação entre os cátions de sódio (Na^+) da solução de intumescimento com grupos aniônicos da matriz polimérica e os grupos hidroxilas das plaquetas de nanoargila.



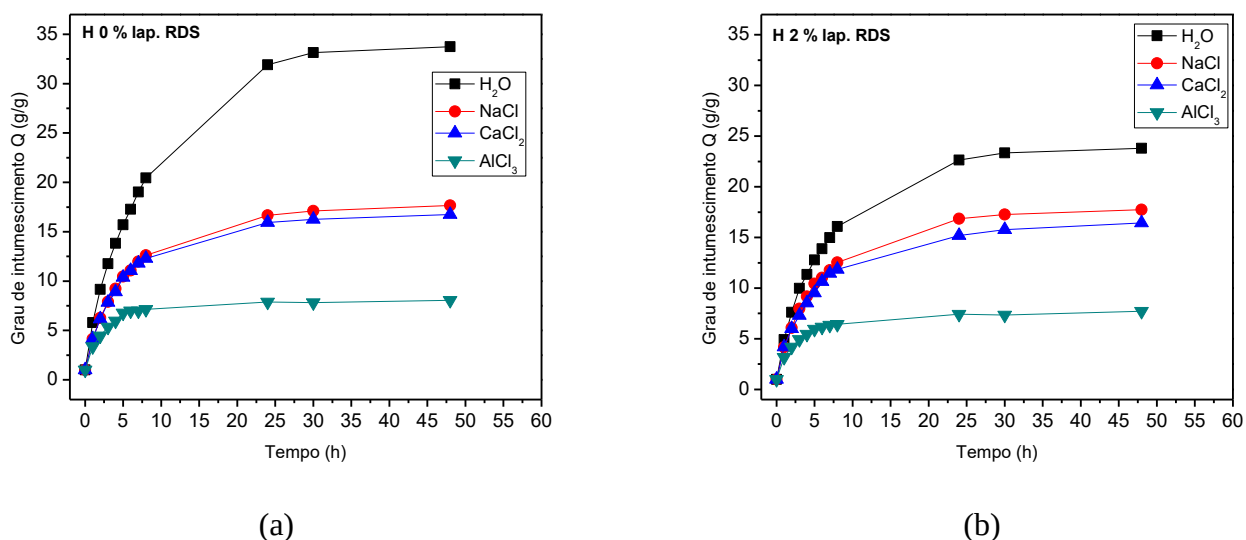
Fonte: Próprio Autor.

Foi estudado também o comportamento de absorção dos hidrogéis em soluções salinas com diferentes sais, cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de alumínio (AlCl_3), com concentrações fixas de 0,15 mol/L, para as amostras de hidrogel com 0 e 2 % de nanoargila. Como pode ser visto na Figura 5.6.4 (a) e (b) ocorreu uma diminuição significativa do grau de intumescimento, sendo mais acentuada para a solução AlCl_3 (aproximadamente 65 % comparado com o estudo feito em água destilada).

Quando os hidrogéis são introduzidos em soluções que estão presentes cátions trivalentes, como Al^{3+} , essa grande densidade de cargas positivas promove uma maior interação com os grupamentos aniônicos presentes na estrutura do hidrogel, podendo formar interações inter e intramoleculares, possibilitando assim a formação de mais pontos de interações físicas na matriz polimérica. Isso reduz drasticamente a expansão das cadeias e consequente absorção do meio de intumescimento. Pois quanto maior a valência do cátion

maior será a interação com os segmentos das cadeias poliméricas, menor expansão das cadeias e menor absorção de água. Para os sais estudados a intensidade da interação devido a valência dos cátions seguiu a seguinte ordem $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ (SAKTHIVEL et al., 2018; AOUADA, 2009; BORTOLIN et al., 2012).

Figura 5.6.4: Grau de intumescimento em função do tempo para água e diferentes soluções salinas com hidrogel de 0 % nanoargila (a), e hidrogel com 2 % de nanoargila (b).

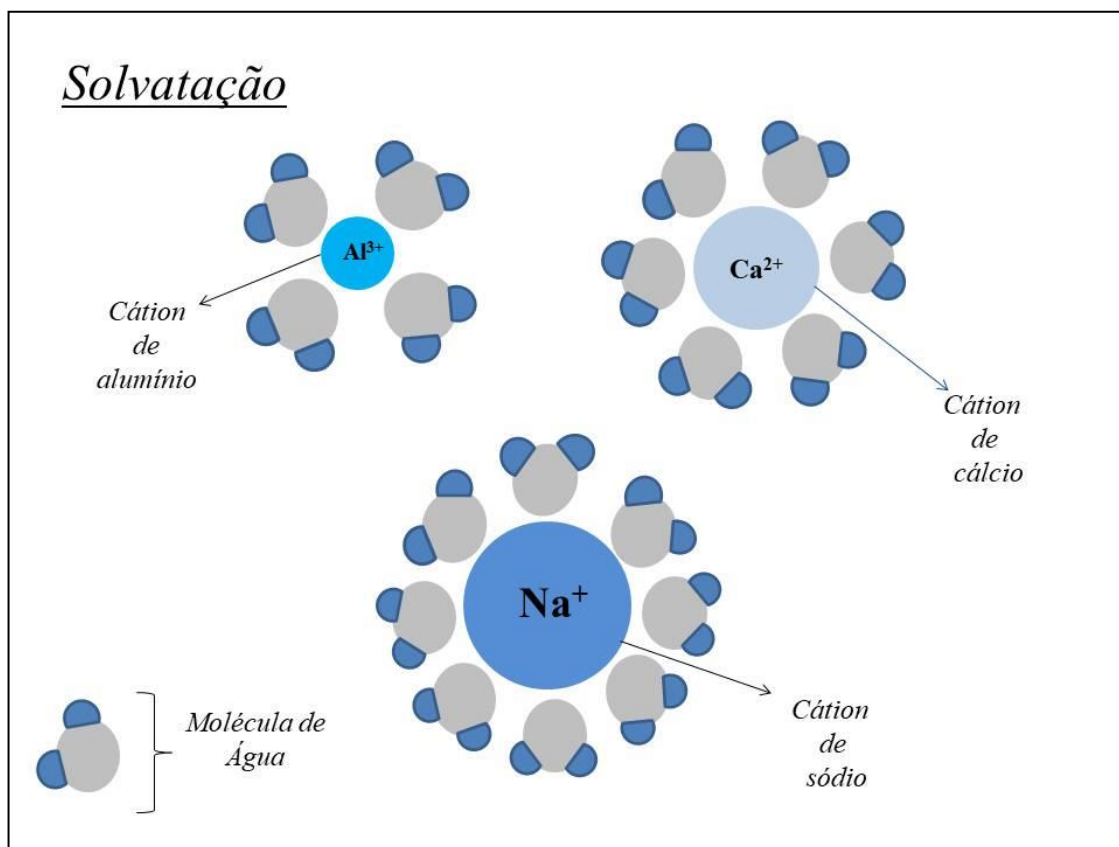


Fonte: Próprio autor

Outra explicação que pode contribuir para reforçar a ideia anterior (em relação à diminuição do grau de intumescimento nas soluções salinas estudadas) é a questão da solubilidade dos sais utilizados. A solubilidade dos sais em água segue a seguinte ordem: $\text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$, sendo que em aproximadamente 25 °C, os valores aproximados de solubilidade para esses sais em água são 133 g/100 mL H₂O (LABSYNTH, 2010), 74,5 g / 100 mL H₂O (TIOSETEC, 2010) e 36 g/ 100 mL H₂O (NITROGENIUS, 2018), respectivamente. O fato da solubilidade do cloreto de alumínio ser maior que a dos outros 2 sais pode ser relacionada ao fenômeno de que quando dissociados os sais estão presentes na solução na forma de íons, Na⁺, Ca²⁺ e Al³⁺. Os cátions de sódio, cálcio e alumínio, também chamados assim, sofrem diminuição de seus raios atômicos, em relação ao átomo no seu estado elementar, devido a maior atração dos elétrons pelo núcleo. O tamanho dos três cátions segue a seguinte ordem de grandeza: Na⁺ (1,02Å) > Ca²⁺ (1,00Å) > Al³⁺ (0,53Å)

(CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2014). Quando dissociados em uma solução aquosa, ocorre um fenômeno chamado solvatação, que é a interação das moléculas de água com esses íons, o cátion de alumínio, por ser menor atrai um número menor de moléculas de água, assim uma quantidade maior de cátions de alumínio interage com a mesma quantidade de moléculas de água do que os cátions de cálcio ou sódio poderiam interagir. Uma ilustração do processo de solvatação dos cátions de sódio, cálcio e alumínio está representada na Figura 5.6.5.

Figura 5.6.5: Ilustração do processo de solvatação dos cátions de alumínio, cálcio e sódio.



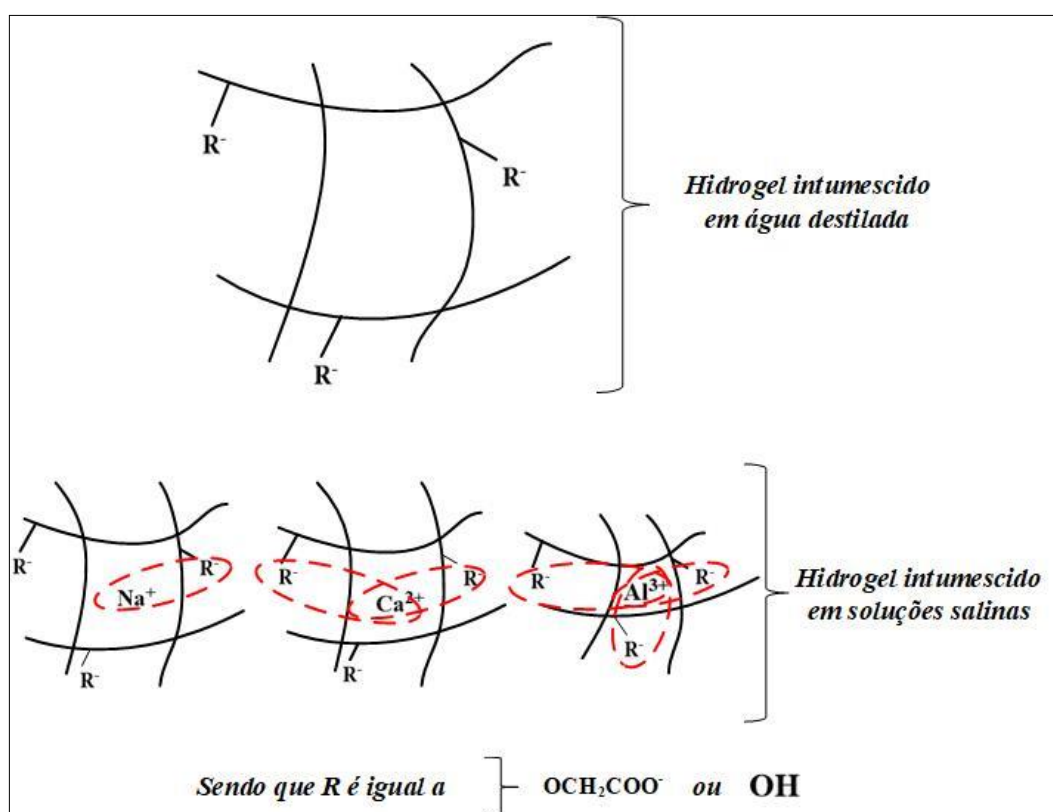
Fonte: Próprio Autor.

A probabilidade dos cátions Al^{3+} adentrar a matriz dos hidrogeis, relacionado ao seu tamanho e ao fato de ser mais solúvel, é maior em relação aos cátions de Ca^{2+} e Na^{+} . Associado ainda ao fato de ser um cátion trivalente, quando já inserido na matriz dos hidrogeis, cada cátion de alumínio pode interagir com até três grupos aniônicos, neutralizando um número maior de grupos em relação aos outros cátions, sendo tais grupos grandes responsáveis pelo fenômeno de expansão das cadeias poliméricas. Portanto, o cátion de

alumínio inibe a expansão das cadeias poliméricas com maior intensidade que o cátion de cálcio, que inibi com maior intensidade que o cátion de sódio.

Um modelo representativo desse fenômeno é ilustrado pela Figura 5.6.6. Portanto, a influência dos cátions livres rege a seguinte ordem, para as soluções salinas investigadas: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ (SAKTHIVEL et al., 2018; AOUADA, 2009; BAJPAI et al., 2002).

Figura 5.6.6: Modelo representativo da interação dos cátions de alumínio, cálcio e sódio com os radicais presentes na matriz dos hidrogéis constituídos de CMC/PAAm/laponita RDS.

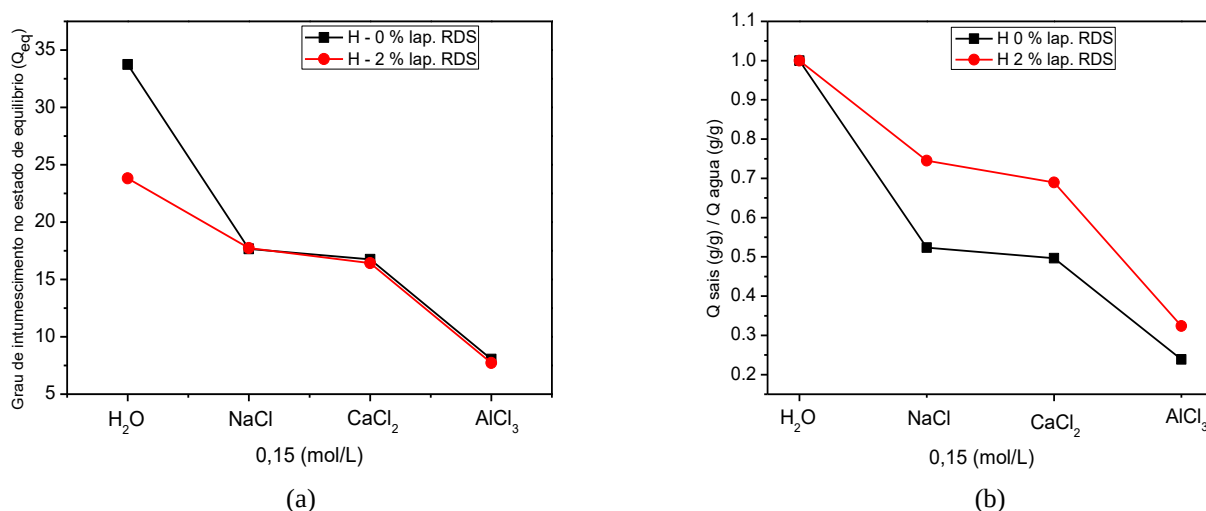


Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 5.6.7 (a) fica claro a redução no grau de intumescimento no estado de equilíbrio em função das diferentes soluções salinas estudadas, o que confirma uma maior influência no grau de intumescimento de cátions livres na solução conforme aumenta sua valência. Na Figura 5.6.7 (b) um comportamento similar ao da Figura 5.6.2 (b) foi identificado, obtendo a razão do grau de intumescimento no estado de equilíbrio em meio salino pelo grau de intumescimento no estado de equilíbrio em água destilada. Em adição,

observa-se redução maior no hidrogel sem nanoargila. Essa diferença, assim como na Figura 5.6.2 (b), é visível somente quando se faz a razão do grau de intumescimento no estado de equilíbrio em sais pelo grau de intumescimento no estado de equilíbrio em água.

Figura 5.6.7: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) (a) e razão do grau de intumescimento em sais (Q_{sais}) pelo grau de intumescimento em água ($Q_{água}$) (b) em soluções salinas a 0,15 mol/L para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.



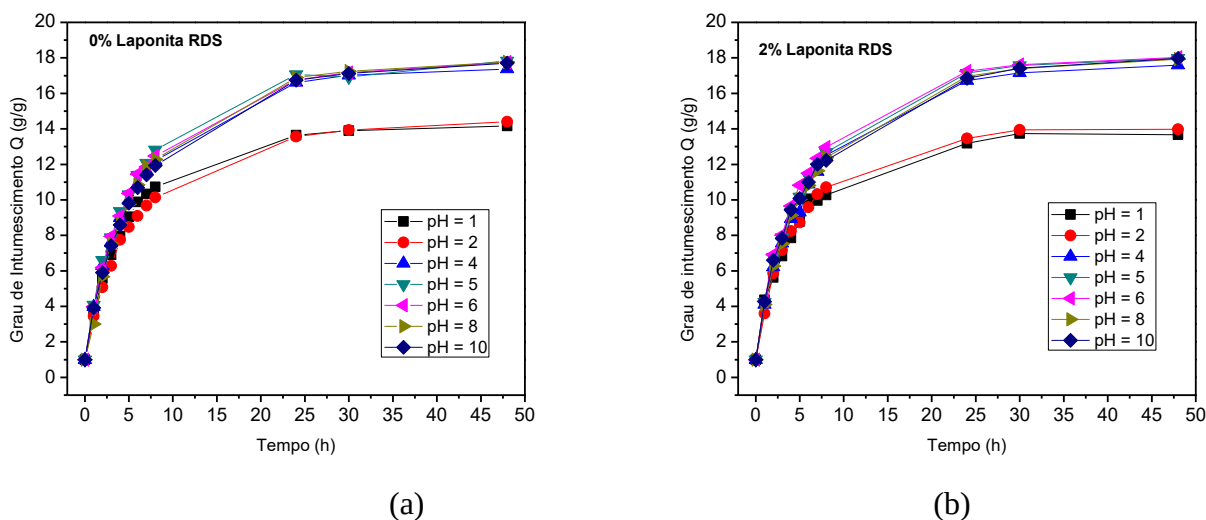
Fonte: Próprio autor.

A presença da nanoargila na matriz do hidrogel influenciou de maneira positiva em soluções salinas, pois os cátions livres na solução (Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+}) podem interagir com os grupos hidroxilas presentes nas plaquetas de nanoargila, formando complexos iônicos, similar ao processo ilustrado na Figura 5.6.3. Assim, a possível interação dos cátions com a nanoargila pode diminuir a interação dos mesmos com os grupos hidrofílicos da matriz polimérica, resultando em uma maior mobilidade das mesmas, causando uma redução no grau de intumescimento menos acentuada do hidrogel com nanoargila, comparado ao hidrogel sem nanoargila.

5.7 Grau de Intumescimento em diferentes valores de pH

Foram realizados estudos de intumescimento em soluções com diferentes valores de pH, entre 1 e 10, para as amostras de hidrogéis contendo 0 e 2 % de laponita RDS. Os resultados do grau de intumescimento Q (g/g) até o estado de equilíbrio em função do tempo são apresentados na Figura 5.7.1. Para ambos os materiais se notou o mesmo comportamento. O grau de intumescimento atingiu o equilíbrio após aproximadamente 30 h, sendo os menores valores do grau de intumescimento para os dois casos, pH = 1 e pH = 2, em torno de 14 g/g. Para os outros valores de pH, o grau de intumescimento ficou entre 17 e 18 g/g independente de sua concentração.

Figura 5.7.1: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo, para o hidrogel com 0 % de laponita RDS em soluções com diferentes valores de pH (a) e hidrogel com 2 % de laponita RDS (b).

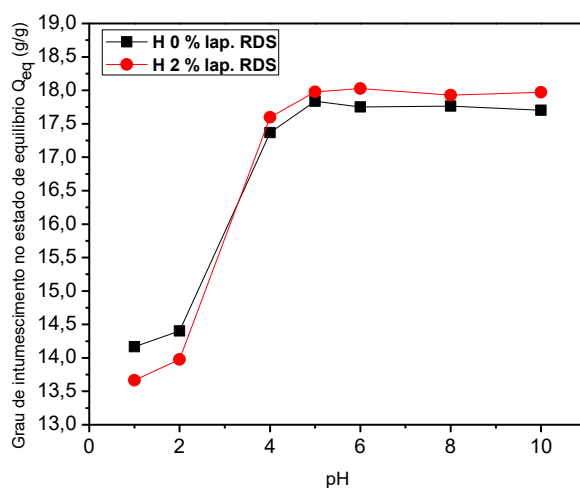


Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados obtidos nesses ensaios, constatou-se que os bionanocompósitos se mostraram estáveis nessa faixa de pH 1-10, ou seja, não sofreram nenhum tipo de degradação visual ou estrutural nessa faixa e no intervalo de 48 horas. Ainda a adição da nanoargila não influenciou de maneira significativa no grau de intumescimento nas diferentes soluções com os valores de pH estudados.

A Figura 5.7.2 ilustra o comportamento do grau de intumescimento Q (g/g) em função dos diferentes valores de pH, para amostras de bionanocompósitos com 0 e 2 % de laponita RDS. Observa-se o mesmo comportamento para os hidrogéis com e sem nanoargila. Sendo o grau de intumescimento diretamente influenciado pelo pH da solução de intumescimento, caracterizando-os como pH-responsivos (AOUADA, 2009).

Figura 5.7.2: Grau de intumescimento no estado de equilíbrio Q_{eq} (g/g) para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila em função de soluções com diferentes valores de pH.



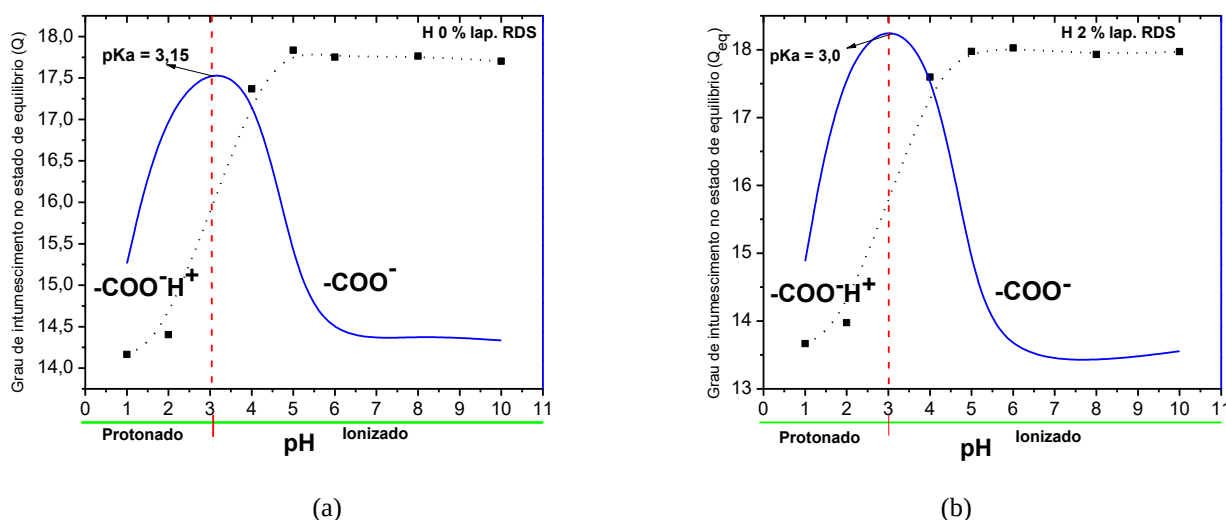
Fonte: Próprio autor.

Neste caso o grau de intumescimento sofre um abrupto aumento partindo da solução com pH = 2 para solução com pH = 4, em seguida pequeno aumento até o pH = 5. Após, os valores do grau de intumescimento se mantêm constantes. Isso pode estar relacionado aos grupos carboxílicos presentes nas cadeias de CMC, que podem estar ionizados (COO^-) com o aumento do pH devido a quantidade de íons OH^- dispersos na solução. Assim, a presença dos grupos carboxílicos ionizados provoca uma maior força de repulsão entre as cadeias poliméricas, aumentando a quantidade de espaços vazios e, conseqüentemente, aumentando a absorção de água (BAJPAI e GIRI 2003; ABD EL-MOHDY, 2007).

Ainda, em soluções com valores de pH 1 e 2, a redução do grau de intumescimento pode ser relacionada com os valores de $\text{pK}_a = 3,15$ (constante de acidez) dos grupos

carboxílicos presentes nas cadeias de CMC (MAHDAVINIA et al., 2016). Em soluções com valores de $\text{pH} < \text{pKa}$, o grau de intumescimento é baixo devido a diminuição das forças repulsivas causadas pelos grupos carboxílicos quando estão ionizados, fato que é proveniente da protonação dos mesmos (COOH), devido à alta concentração de prótons (H^+) como pode ser visto na Figura 5.7.3.

Figura 5.7.3: Derivada do grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) para obtenção do valor de pKa do hidrogel sem nanoargila (a) e hidrogel contendo 2 % de laponita RDS (b).



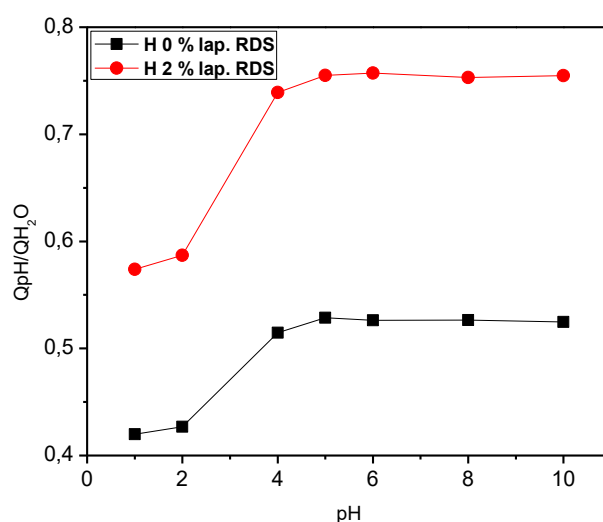
Fonte: Próprio Autor.

A redução no valor do pKa quando é adicionado 2 % de nanoargila comparando com o hidrogel sem nanoargila possivelmente ocorre devido a interação da laponita com os grupos carboxílicos presente na matriz, fato que é comprovado pela redução da absorção em água destilada na concentração referida (Figura 5.5.2).

A razão do grau de intumescimento (Q) em soluções com diferentes valores de pH pelo grau de intumescimento em água em função dos diversos valores de pH (Figura 5.7.4). Assim como nos ensaios em meio salino, observa-se uma diferença de cerca de 20 %, ou seja, maior redução no intumescimento para o hidrogel sem nanoargila, que novamente pode estar relacionado à presença da nanoargila. Ou seja, as hidroxilas presentes nas plaquetas de nanoargila podem estar interagindo com os íons presente na solução, diminuindo a

intensidade da interação desses íons com os grupos hidrofílicos da matriz polimérica, promovendo maior mobilidade das mesmas, causando novamente uma redução no intumescimento menos acentuada do que no hidrogel sem nanoargila. Dessa maneira, a adição da nanoargila na matriz polimérica melhora o intumescimento nessa faixa de pH estudada, pois não sofre redução tão acentuada comparada ao hidrogel sem nanoargila, sendo positivo porque além de melhorar a absorção de água, a adição de nanoargila pode melhorar outras propriedades como térmicas (comprovadas nesse trabalho) e mecânicas (caracterizações que estão em fase de planejamento).

Figura 5.7.4: Razão do grau de intumescimento (Q) de soluções com diferentes valores de pH pelo grau de intumescimento em água destilada em função dos diferentes valores de pH, para hidrogel com 0 e 2 % de laponita RDS.



Fonte: Próprio autor.

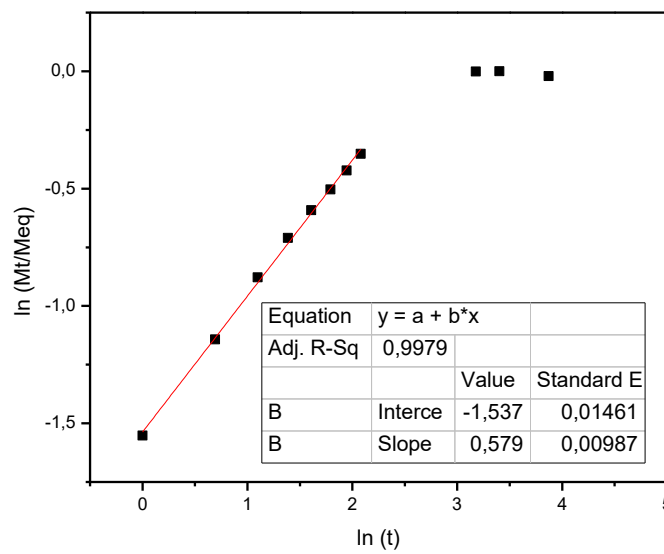
5.8 Parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos de intumescimento dos hidrogéis são essenciais para caracterização dos mesmos, pois possibilita o entendimento do mecanismo de difusão de um componente da solução de intumescimento para o interior das amostras de hidrogel.

Ressalta-se que os cálculos para obtenção dos valores foram realizados apenas para os dados da curva que seguem uma tendência linear, desconsiderando os dados no equilíbrio. Dessa maneira para cada ensaio de intumescimento, com hidrogéis de diferentes teores de

laponita RDS e diferentes meios de intumescimento os valores de n e k foram obtidos através dos coeficientes angulares e lineares respectivamente, como se verifica no exemplo da Figura 5.8.1.

Figura 5.8.1: Exemplo da determinação dos valores de n e k para hidrogéis com diferentes teores de laponita RDS e diferentes meios de intumescimento.



Fonte: Próprio Autor.

Com valores de $n < 0,45$ o mecanismo de difusão da solução para o interior do hidrogel segue o conceito de difusão *Fickiana*. Valores de n igual a $0,89$ (transporte caso II), a difusão da solução para o interior do hidrogel ocorre pelo mecanismo de relaxamento de cadeias e quando $n > 0,89$ (transporte super caso II). No entanto, quando os valores de n variam entre $0,45$ e $0,89$ o processo de difusão é chamado de transporte anômalo, no qual a difusão do solvente para o interior do hidrogel corresponde aos dois mecanismos, relaxamento de cadeias e difusão. Já o coeficiente de difusão k fornece informações sobre a velocidade do transporte de solvente para o interior do hidrogel (IBRAHIM et al., 2016). A Tabela 5.8.1 fornece os valores de n e k , para hidrogéis com diferentes concentrações de laponita RDS em diferentes meios de intumescimento, assim como os valores de R^2 (coeficiente de regressão linear) e os valores do grau de intumescimento no equilíbrio para cada ensaio.

Tabela 5.8.1 Valores de n , k , R^2 e Q_{eq} para hidrogéis com diferentes teores de laponita RDS e diferentes meios de intumescimento.

<i>Hidrogel CMC/AAm/lap. RDS</i>	<i>n</i>	<i>k(h⁻¹)</i>	<i>R²</i>	<i>Q_{eq}(g/g)</i>
Água destilada				
0% lap. RDS	0,60*	0,18±0,01	0,998	33,73± 0,81
1% lap. RDS	0,54±0,01	0,22±0,01	0,992	25,08 ± 0,64
2% lap. RDS	0,57±0,04	0,21±0,02	0,992	23,80± 0,10
4% lap. RDS	0,53±0,01	0,26*	0,996	28,42± 0,19
5% lap. RDS	0,58*	0,20±0,01	0,998	33,07±0,38
Meio salino				
<i>Hidrogel CMC/AAm/lap.RDS (1%/6%/0%)</i>	<i>n</i>	<i>k(h⁻¹)</i>	<i>R²</i>	<i>Q_{eq}(g/g)</i>
0,0125 mol/L NaCl	0,54	0,24	0,992	17,96
0,025 mol/L NaCl	0,51	0,26	0,971	16,95
0,05mol/L NaCl	0,53	0,24	0,981	17,63
0,10 mol/L NaCl	0,53	0,24	0,997	17,47
0,15 mol/L NaCl	0,54	0,24	0,994	17,66
0,20mol/L NaCl	0,53	0,24	0,992	17,50
0,15 mol/L CaCl ₂	0,53	0,25	0,994	16,75
0,15 mol/L AlCl ₃	0,38	0,43	0,974	8,04
<i>Hidrogel CMC/AAm/lap.RDS (1%/6%/2%)</i>	<i>n</i>	<i>k(h⁻¹)</i>	<i>R²</i>	<i>Q_{eq}(g/g)</i>
0,0125 mol/L NaCl	0,59	0,23	0,991	18,00
0,025 mol/L NaCl	0,53	0,23	0,991	18,02
0,05mol/L NaCl	0,54	0,24	0,992	17,25
0,10 mol/L NaCl	0,54	0,23	0,990	17,62
0,15 mol/L NaCl	0,53	0,25	0,993	17,73
0,20mol/L NaCl	0,53	0,25	0,991	17,63
0,15 mol/L CaCl ₂	0,51	0,26	0,999	16,42
0,15 mol/L AlCl ₃	0,35	0,43	0,981	7,71

Tabela 5.8.1: Valores de n , k , R^2 e Q_{eq} para hidrogéis com diferentes teores de laponita RDS e diferentes meios de intumescimento (Continuação).

Soluções com diferentes valores de pH				
Hidrogel CMC/AAm/lap.RDS (1%/6%/0%)	n	$k(h^{-1})$	R^2	$Q_{eq}(g/g)$
pH = 1	0,53	0,27	0,991	14,71
pH = 2	0,53	0,24	0,992	14,40
pH = 4	0,54	0,24	0,993	17,37
pH = 5	0,54	0,24	0,991	17,84
pH = 6	0,55	0,23	0,991	17,75
pH = 8	0,66	0,19	0,977	17,76
pH = 10	0,54	0,23	0,996	17,70
Hidrogel CMC/AAm/lap.RDS (1%/6%/2%)	n	$k(h^{-1})$	R^2	$Q_{eq}(g/g)$
pH = 1	0,44	0,31	0,987	13,67
pH = 2	0,51	0,28	0,979	13,98
pH = 4	0,53	0,24	0,994	17,60
pH = 5	0,51	0,25	0,989	17,98
pH = 6	0,53	0,25	0,988	18,03
pH = 8	0,53	0,24	0,995	17,92
pH = 10	0,51	0,25	0,989	17,97

* Desvio padrão < 0,01.

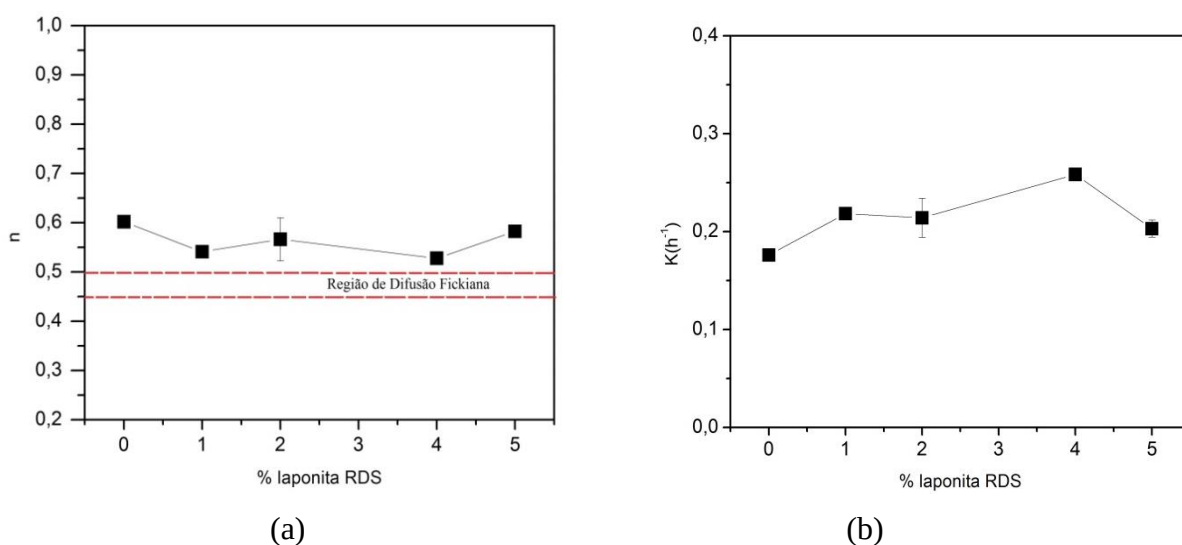
Fonte: Próprio Autor.

Por meio dos ensaios de intumescimento em água destilada para os hidrogéis com 0, 1, 2, 4 e 5 % de laponita RDS, utilizando a Eq. (2) foi possível calcular os valores do expoente difusional (n) que variaram entre 0,54 para hidrogel com 1% de nanoargila e 0,60 para o hidrogel sem nanoargila, ou seja, caracterizando o transporte anômalo como processo de deslocamento da água para o interior dos hidrogéis, envolvendo tanto a difusão quanto o processo de relaxamento de cadeias. Ainda é importante ressaltar em função dos valores obtidos para os hidrogéis com diferentes concentrações de nanoargila não foi observada uma variação significativa dos valores de n .

Quanto aos valores de k , foi observado um pequeno acréscimo, ou seja, um pequeno aumento na velocidade com que moléculas de água adentra a matriz dos nanocompósitos, em

relação às amostras com nanoargila quando comparadas ao hidrogel sem nanoargila. Tal efeito pode estar relacionado com a quantidade de cátions presentes na matriz do hidrogel que pertenciam a laponita, resultando em uma maior diferença de pressão osmótica entre o meio de intumescimento e a rede tridimensional do hidrogel (AOUADA, 2009). O comportamento dos parâmetros cinéticos n e k obtidos para água destilada podem ser vistos na Figura 5.8.2.

Figura 5.8.2: Expoente difusional (n) em função da concentração de nanoargila (a), coeficiente de difusão (k) em função da concentração de nanoargila para água destilada(b).



Fonte: Próprio Autor.

Analisando os valores de n e k em meio salino, se tratando das soluções de NaCl e CaCl_2 tanto para as amostras sem nanoargila como para as amostras com 2% de laponita RDS, observa-se em geral para as diversas concentrações de sais um pequeno decréscimo nos valores de n em relação aos ensaios em água destilada, se aproximando de um comportamento *Fickiano* de difusão. A redução nos valores de n induz uma maior dificuldade no processo de difusão das moléculas do solvente para o interior do hidrogel, que pode estar relacionado com o fenômeno de compactação das cadeias, impedindo uma maior expansão das cadeias e consequentemente menor absorção.

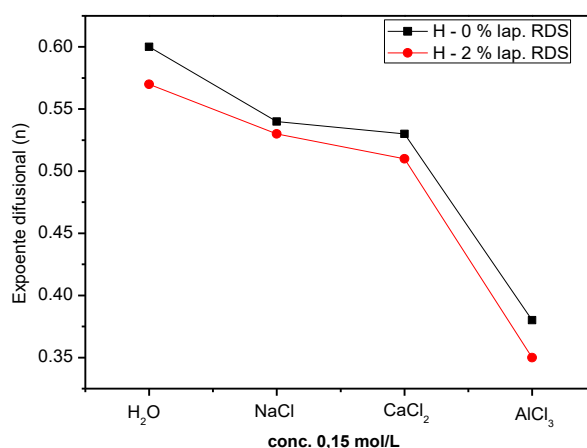
Com relação aos valores de k para as diversas concentrações das duas soluções estudadas e das amostras com e sem nanoargila verifica-se um pequeno aumento em relação aos valores obtidos em água destilada, o que promove um ligeiro acréscimo na velocidade de absorção do solvente para o interior dos bionanocompósitos em meio salino. Isso pode estar relacionado com a quantidade de cargas positivas dispersas na solução de intumescimento,

promovendo uma maior diferença de pressão osmótica entre a solução e a matriz dos hidrogéis (BORTOLIN et al., 2012; AOUADA, 2009).

Para a solução salina de AlCl_3 , os ensaios feitos para hidrogéis com e sem nanoargila, constatou-se um significativo decréscimo nos valores de n , se enquadrando no caso de difusão *Fickiana*. Portanto, devido à redução nos valores do expoente difusional em comparação aos estudos em água destilada, observa-se maior dificuldade de difusão das moléculas do solvente para o interior dos hidrogéis, efeito que ocorre em virtude da alta concentração cátions trivalentes Al^{3+} . Isso pode ser confirmado pelos valores do grau de intumescimento 8,04 e 7,71 (g/g) para os hidrogéis com 0 e 2 % de laponita RDS, respectivamente, comparados com as soluções de NaCl e CaCl_2 que ficaram em torno de 17 (g/g).

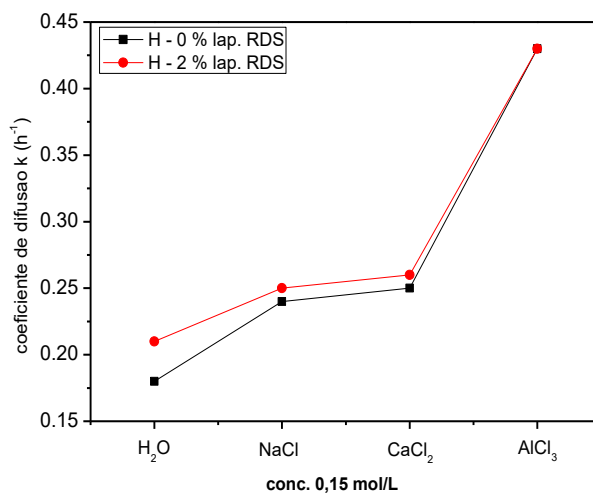
Com relação aos valores de k , estes sofreram um significativo acréscimo em solução de intumescimento de AlCl_3 para amostras com 0 e 2 % de nanoargila, ou seja, um aumento na velocidade de difusão das moléculas do solvente para o interior do nanocompósitos, que está relacionado novamente com a diferença de pressão osmótica entre o meio e a matriz do hidrogel, que nesse caso para a solução de cloreto de alumínio é superior devido a maior valência dos cátions presentes no meio (AOUADA, 2009). O comportamento de n e k em função das diferentes soluções salinas e água destilada é representado pelas Figuras 5.8.3 e 5.8.4, respectivamente.

Figura 5.8.3: Valores do expoente difusional (n) em função das soluções de intumescimento em concentrações fixas de 0,15 mol/L para os hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.8.4: Valores do coeficiente de difusão (k) em função das soluções de intumescimento com concentrações fixas de 0,15 mol/L para hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila.



Fonte: Próprio Autor.

Os resultados de n e k para as amostras de hidrogel sem nanoargila em soluções com diferentes valores de pH tiveram comportamento antagônico (pequeno decréscimo e acréscimo, respectivamente), em relação aos valores obtidos em água destilada. O mecanismo de transporte do solvente para o interior dos hidrogéis envolvido foi o transporte anômalo, se aproximando de um transporte *Fickiano*. Ainda não foi observado uma variação significativa nos valores de n e k entre as soluções com diferentes valores de pH estudados.

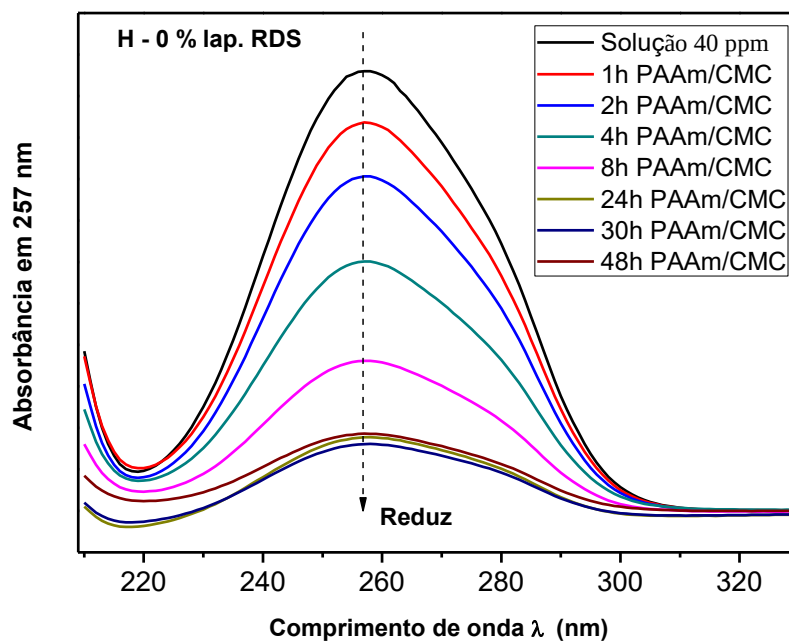
Já para os valores de n e k das amostras de bionanocompósitos com 2 % de nanoargila, os decréscimos e acréscimos, respectivamente, foram um pouco mais acentuados, em relação aos valores obtidos sem nanoargila, com exceção da solução com pH = 1. Percebe-se também que a presença da nanoargila direciona o transporte para um processo *Fickiano*. Ainda não foi compreendido totalmente esse efeito.

5.9 Estudos de adsorção e liberação do pesticida paraquat

5.9.1 Estudos de adsorção do herbicida paraquat

A partir dos valores de absorbância das soluções em função do comprimento de onda específico de absorção do paraquat (257 nm), como exemplificado na Figura 5.9.1.1, foi possível determinar a concentração de paraquat adsorvida pelos bionanocompósitos em diferentes soluções de paraquat (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 mg/L) e diferentes concentrações de hidrogel (0, 2 e 5 % de nanoargila), utilizando a Eq. 4. Pode-se observar a partir da Figura 5.9.1.1 que a absorbância da solução diminui ao passar do tempo, indicando a adsorção do paraquat pelo hidrogel.

Figura 5.9.1.1: Absorbância em função do comprimento de onda (λ) indicando o processo de adsorção de paraquat pelo hidrogel com 0 % de nanoargila a partir de uma solução de 40 mg/L de paraquat.

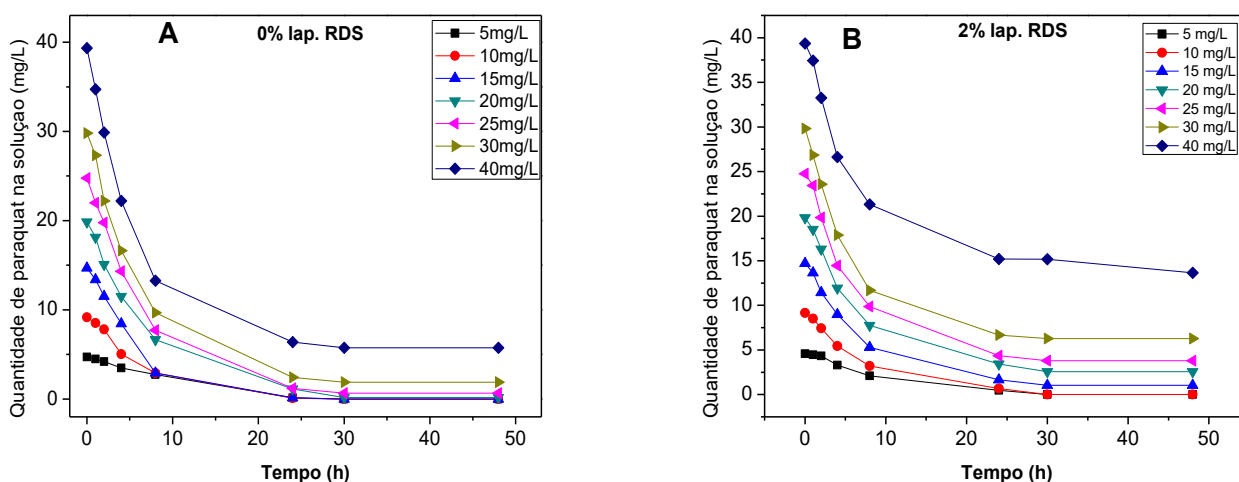


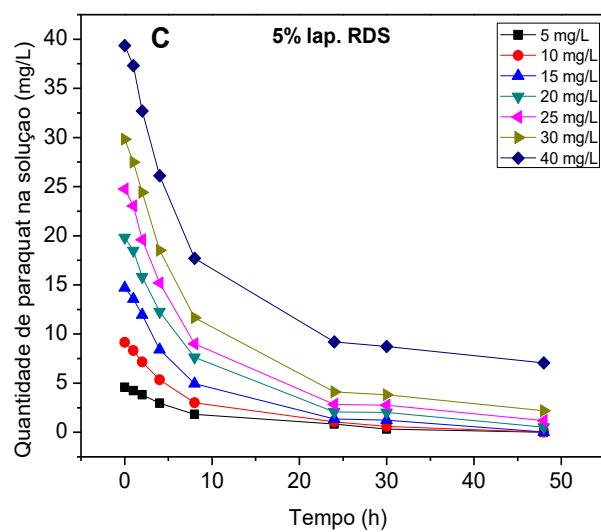
Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser visto na Figura 5.9.1.2, a concentração na solução diminui ao longo do tempo, atingindo o equilíbrio praticamente com 30 horas de ensaio, que confirma os comportamentos observados na Figura 5.9.1.1. Da mesma maneira, a concentração na solução atinge zero para as soluções com 5, 10 e 15 mg/L nos hidrogéis com 0 e 5 % de laponita RDS. Os gráficos de concentração de paraquat adsorvida em (mg/g) de hidrogel em função do tempo para hidrogéis com 0, 2 e 5 % de laponita RDS são apresentados na Figura 5.9.1.3.

Com relação as três concentrações de nanoargila estudadas, observou-se que se atinge uma tendência ao equilíbrio de adsorção em aproximadamente 30 horas. Ainda em relação à Figura 5.9.1.3 (a), para os três sistemas estudados, foi observado um aumento na quantidade de paraquat adsorvida conforme o aumento do teor do mesmo nas soluções. No entanto, nos hidrogéis com laponita RDS, a solução com 40 mg/L de paraquat apresentou uma quantidade adsorvida menor que a solução contendo 30 mg/L, como pode ser visto na Figura 5.9.1.3 (b) e (c). Indicando condição de saturação de adsorção

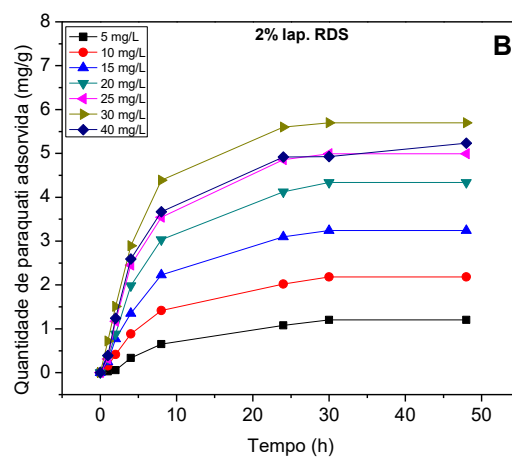
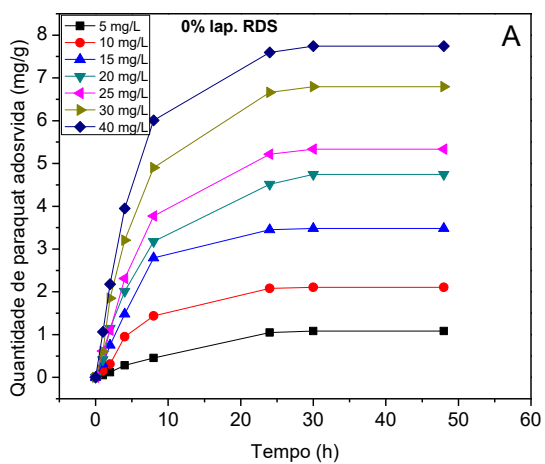
Figura 5.9.1.2: Quantidade de paraquat na solução em (mg/L) em função do tempo em (h), para hidrogel com 0 % de nanoargila (a), para hidrogel com 2 % de nanoargila (b) e para hidrogel com 5 % de nanoargila (c).

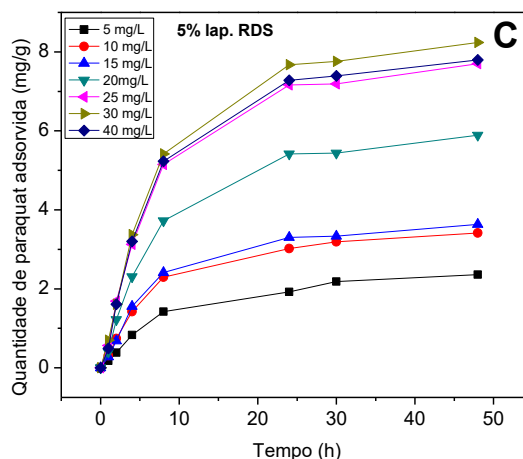




Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.9.1.3: Quantidade de paraquat adsorvida em (mg/g) de hidrogel em função do tempo em (h), para hidrogel com 0 % nanoargila (a), para hidrogel com 2 % nanoargila (b) e para hidrogel com 5 % de nanoargila (c).



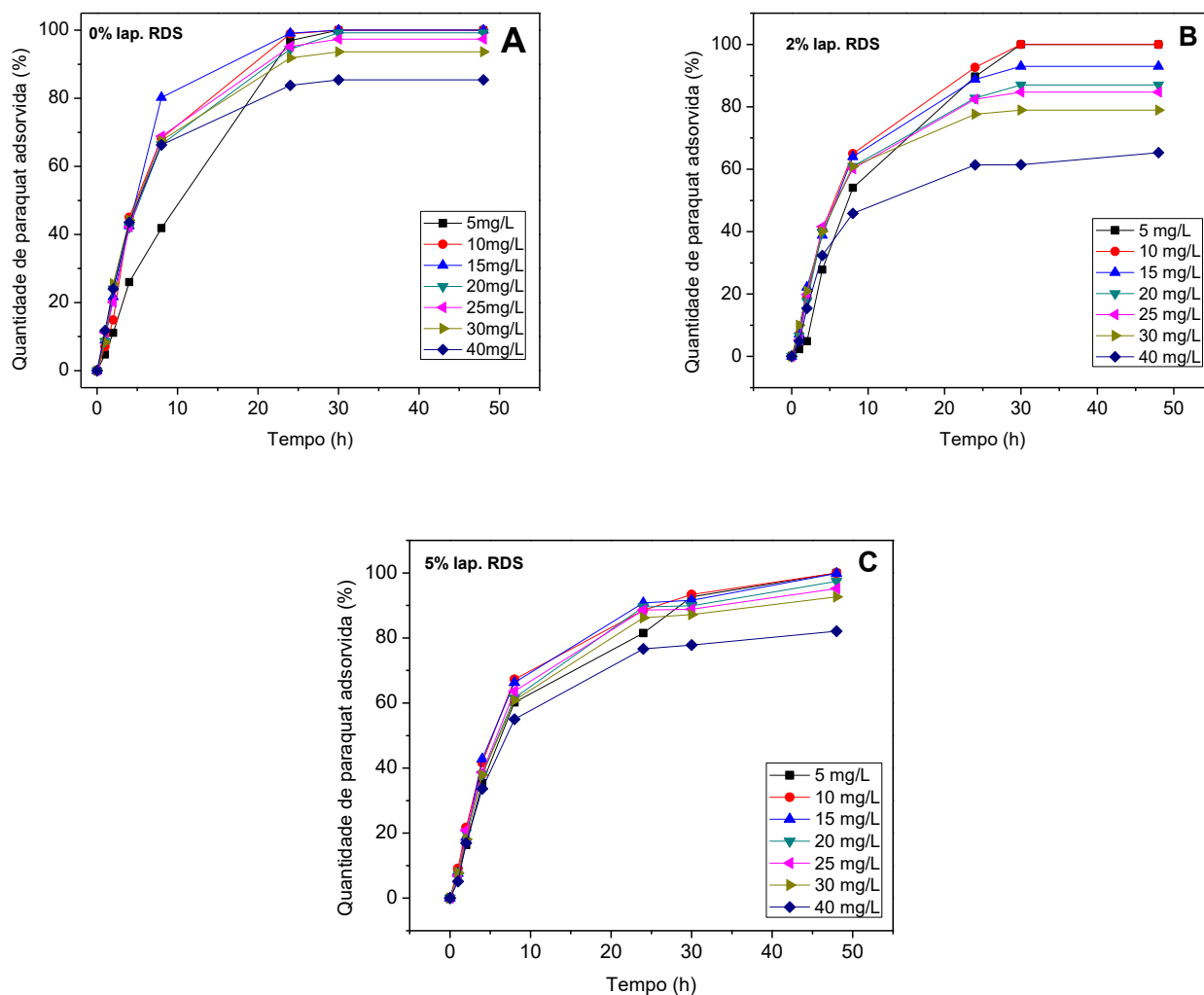


Fonte: Próprio Autor.

Ainda pode-se destacar que o hidrogel com 2 % de nanoargila, principalmente para soluções de 30 e 40 mg/L de pesticida, apresentou uma quantidade adsorvida menor que as amostras com 0 e 5 % de nanoargila. Fato que corrobora com os resultados obtidos no intumescimento em água destilada, ou seja, o hidrogel com 5 % de nanoargila apresenta um comportamento similar ao hidrogel sem nanoargila quando se trata de intumescimento/adsorção, diferente do hidrogel com 2 % de laponita RDS. Como foi relatado anteriormente, nessa concentração, a adição da laponita atua como reticulador físico, dificultando a absorção das moléculas de água, assim como as moléculas de paraquat, acarretando em uma menor quantidade de herbicida adsorvida, em relação aos hidrogéis de 0 e 5 % de laponita RDS.

Nota-se a partir da Figura 5.9.1.4 que em baixas concentrações de paraquat (5 a 15 mg/L) para os hidrogéis com 0 e 5 % de laponita, a adsorção foi de praticamente 100 %. No entanto, para o hidrogel de 2 % de laponita somente as concentrações de 5 e 10 ppm tiveram adsorção de 100 %. Ainda, a adsorção das soluções com 30 e 40 mg/L foi maior para os hidrogéis com 0 e 5 % de nanoargila comparados com o hidrogel com 2 % de nanoargila, que corrobora os ensaios de intumescimento obtidos com água destilada.

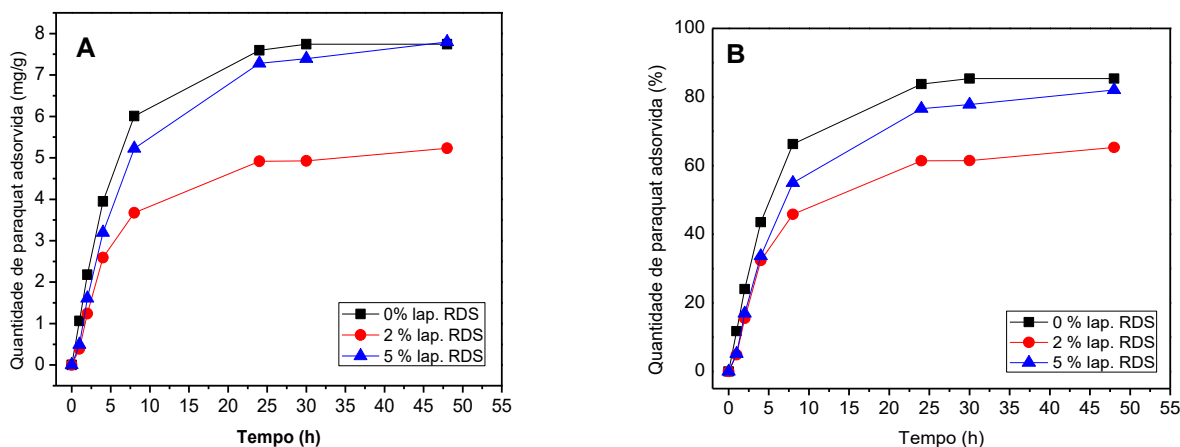
Figura 5.9.1.4: Quantidade de paraquat adsorvida em (%) em função do tempo em (h), para hidrogel com 0 % de nanoargila (a), para hidrogel com 2% nanoargila (b) e para hidrogel com 5% de nanoargila (c).



Fonte: Próprio Autor.

O fato do hidrogel com 2 % de laponita RDS apresentar uma adsorção menor em relação aos hidrogéis com 0 e 5 % de nanoargila pode ser visto com muito mais clareza na Figura 5.9.1.5 (a) e (b). Ainda é possível verificar que o hidrogel sem nanoargila apresenta uma maior porcentagem de paraquat adsorvido comparado aos bionanocompósitos com 2 e 5 % de laponita RDS.

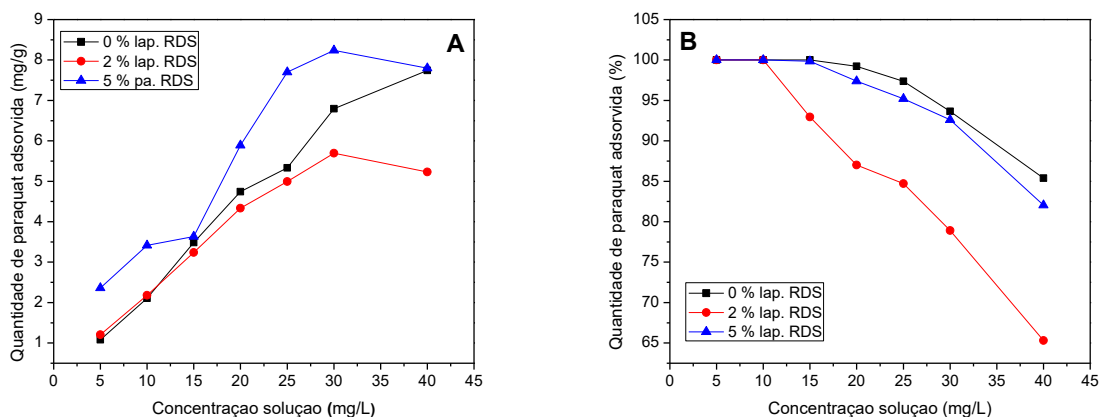
Figura 5.9.1.5: Quantidade de paraquat adsorvida de paraquat em mg/g (a) e em % (b) para hidrogéis com 0, 2 e 5 % de nanoargila utilizando concentração inicial de paraquat na solução igual a 40 mg/L.



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 5.9.1.6 (a) e (b) é possível observar os resultados e comportamentos obtidos nas Figuras 5.9.1.1 a 5.9.1.4. A partir dos dados obtidos, pode-se verificar que a adição da nanoargila na matriz dos hidrogéis influenciou o processo de adsorção do paraquat, de maneira similar à influência do processo de adsorção estudado em água destilada.

Figura 5.9.1.6: Quantidade de paraquat adsorvida em mg/g (a), em % (b), em função da concentração de paraquat na solução em (mg/L) para hidrogéis com 0, 2 e 5 % de nanoargila.



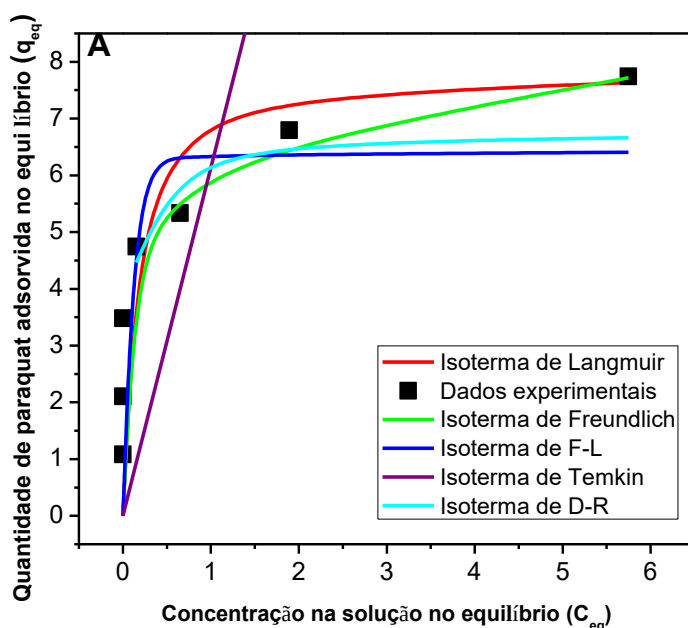
Fonte: Próprio Autor.

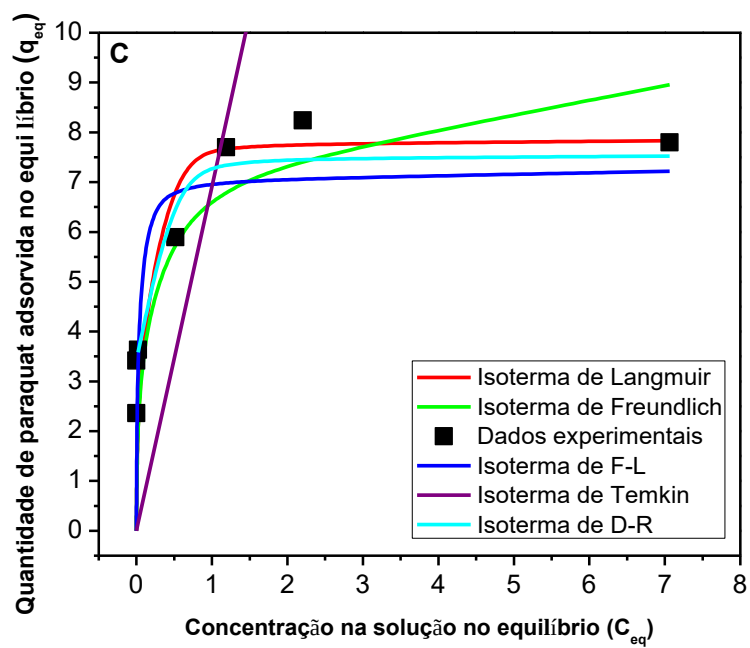
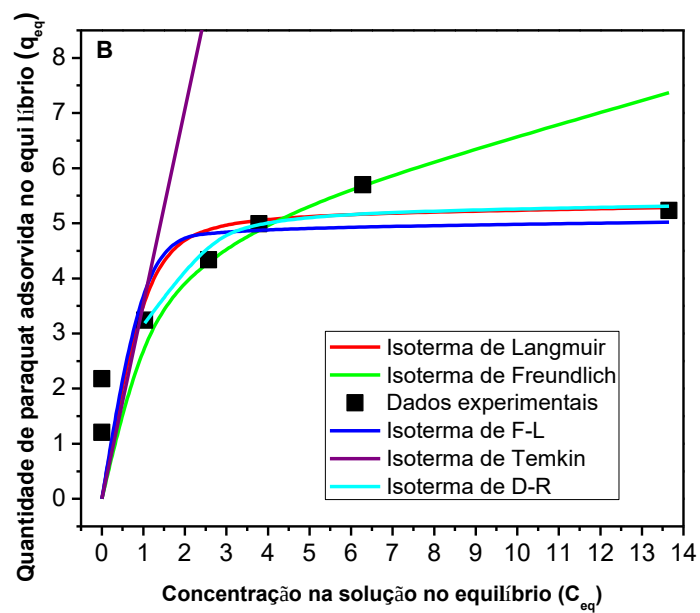
5.9.2 Isotermas de adsorção

Nos estudos de isoterma de adsorção foram utilizadas as amostras de hidrogéis contendo 0, 2 e 5 % de nanoargila e soluções de paraquat com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 mg/L. Na Figura 5.9.2 (a), (b) e (c) estão apresentados os gráficos dos modelos das isotermas obtidos a partir dos dados experimentais, assim como os dados experimentais. As constantes dos modelos de isoterma foram determinadas por meio dos gráficos obtidos a partir das equações linearizadas de cada modelo (Anexo A).

Observa-se a partir dos gráficos e dos coeficientes de regressão linear (R^2), Tabela 5.9.2.1, que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, sendo que para as três concentrações estudadas de nanoargila, o valor do coeficiente (R^2) foi $> 0,99$.

Figura 5.9.2.1: Isotermas de adsorção, modelo de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich e dados experimentais. Quantidade adsorvida de paraquat em (mg/g) de hidrogel em função da concentração da solução no equilíbrio em (mg/L), hidrogel sem nanoargila (a), hidrogel com 2 % de nanoargila (b) e hidrogel com 5 % de nanoargila (c).





Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5.9.2.1: Constantes dos modelos de isotermas estudados e coeficientes de regressão linear, para os hidrogéis com 0, 2 e 5 % de laponita RDS.

Constantes de Langmuir				
Hidrogéis	q_{máx} (mg/g)	K_L (L/mg)	R²	-
H (0 % lap. RDS)	7,766	10,228	0,995	-
H (2 % lap. RDS)	5,376	4,340	0,993	-
H (5 % lap. RDS)	7,857	40,148	0,999	-
Constantes de Freundlich				
Hidrogéis	k_f	1/n	n	R²
H (0 % lap. RDS)	6,020	0,142	7,039	0,947
H (2 % lap. RDS)	3,218	0,317	3,156	0,697
H (5 % lap. RDS)	6,681	0,150	6,668	0,875
Constantes de Freundlich-Langmuir				
Hidrogéis	q_m (mg/g)	K'	R²	-
H (0 % lap. RDS)	6,645	20,99	0,905	-
H (2 % lap. RDS)	5,334	7,011	0,902	-
H (5 % lap. RDS)	8,057	6,41	0,765	-
Constantes de Temkin				
Hidrogéis	bt (J.g/mol)	At (L/mg)	R²	-
H (0 % lap. RDS)	2866,36	1203,61	0,932	-
H (2 % lap. RDS)	2870,84	59,75	0,690	-
H (5 % lap. RDS)	2977,46	4007,62	0,849	-
Constantes de Dubinin-Radushkevich				
Hidrogéis	q_m (mg/g)	K mol/kJ	E (kJ/mol)	R²
H (0 % lap. RDS)	6,86	1,62.10 ⁻⁸	5555,56	0,560
H (2 % lap. RDS)	5,34	1,84.10 ⁻⁷	1648,45	0,891
H (5 % lap. RDS)	7,53	8,36.10 ⁻⁹	7733,60	0,865

Fonte: Próprio Autor.

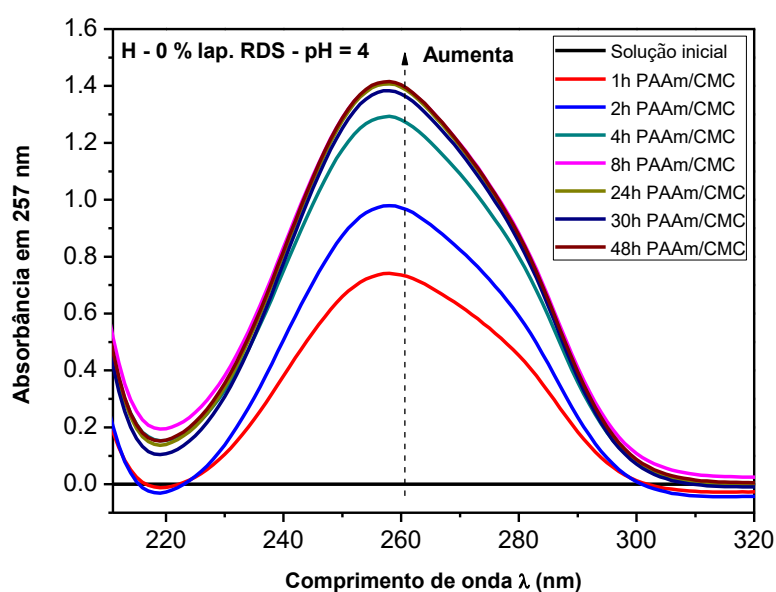
Todos os valores de R_L , parâmetro que avalia o processo de adsorção do modelo de Langmuir, se mostraram favoráveis ao processo de adsorção, com $0 < R_L < 1$ (**ANEXO B**). Dessa maneira, segundo o modelo de Langmuir, o processo de adsorção do paraquat pelo hidrogel e pelos bionanocompósitos segue suas características, sendo um processo de adsorção em monocamada, além de considerar um número definido de sítios possuindo energia equivalente, não havendo interação entre as moléculas. Ainda, os valores de K_L (Tabela 5.9.2.1), parâmetros que avalia a interação adsorvente-adsorvato, foram relacionados

com o comportamento da Figura 5.9.1.6, no qual estudou a dependência da quantidade de paraquat adsorvida em função da concentração em ppm para os três hidrogéis (0, 2 e 5 % de nanoargila). Verificou-se que o hidrogel com 5 % possui maior interação com o paraquat, por isso maior adsorção, seguido do hidrogel com 0 % e por fim o hidrogel com 2 % de nanoargila, que possui a menor interação entre as três concentrações de nanoargila estudadas.

5.9.3 Liberação do pesticida paraquat

Os testes de liberação do pesticida paraquat foram feitos em água destilada e soluções com pH de 4, 7 e 10, para os hidrogéis com 0, 2 e 5 % de nanoargila. Com os valores de absorvância das soluções em função do comprimento de onda específico de absorção do paraquat (257 nm), como exemplificado na Figura 5.9.3.1, foi possível determinar as concentrações de paraquat liberadas. Obviamente, como demonstrado na Figura abaixo, a absorvância aumentou com o tempo, indicando a liberação do pesticida.

Figura 5.9.3.1: Absorvância em função do comprimento de onda (λ) indicando o processo de liberação de paraquat (adsorvido em solução de 40 mg/L) a partir do hidrogel com 0 % de nanoargila em pH = 4.

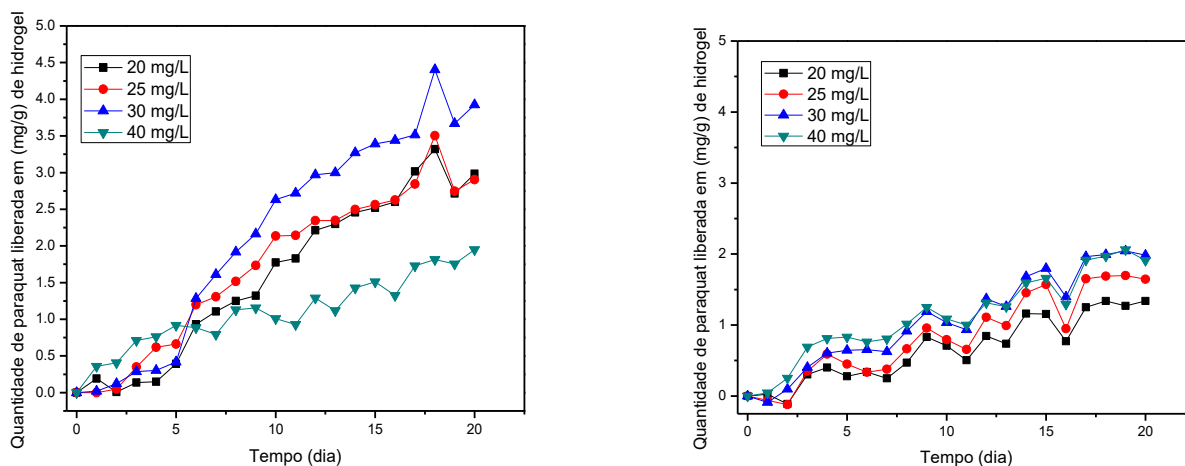


Fonte: Próprio Autor.

Nas Figuras 5.9.3.2 (a) e (b), e 5.9.3.3 (a) e (b), estão apresentados os gráficos do comportamento de liberação do paraquat em água destilada. Esse estudo se mostrou mais eficiente somente para os hidrogéis com 2 e 5 % de laponita RDS, sendo que o hidrogel sem nanoargila não liberou quantidades significativas, enquanto que os hidrogéis com 2 e 5 % de laponita RDS, liberaram aproximadamente 20 e 10 %, respectivamente.

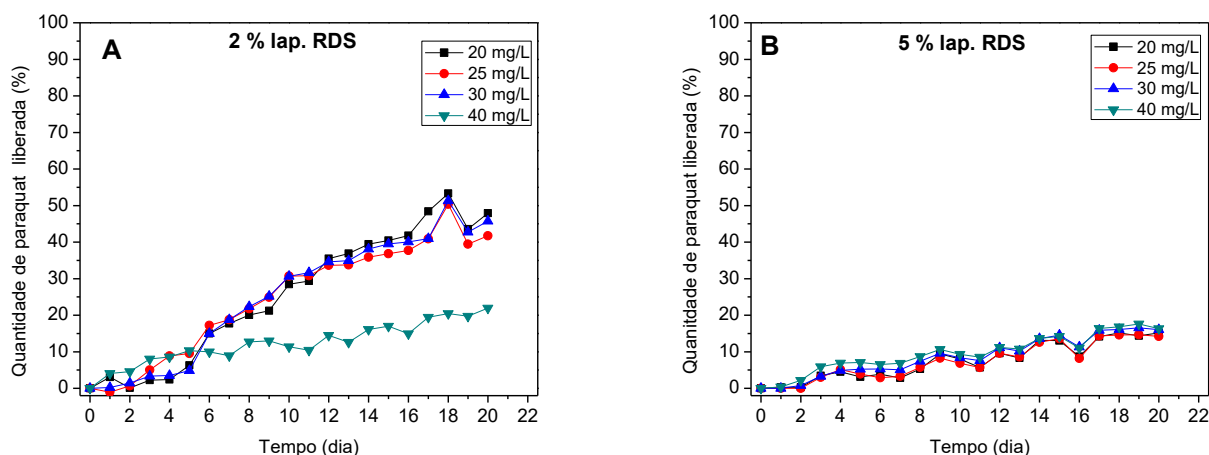
O fato do hidrogel sem nanoargila não liberar o pesticida pode estar relacionado com a interação do mesmo com a matriz polimérica, ou seja, as moléculas do paraquat possuem cargas positivas N^+ que podem interagir mais intensamente com os grupos hidrofílicos negativos presentes no hidrogel, dificultando sua liberação. Com relação aos bionanocompósitos, a presença da nanoargila diminui a interação das moléculas de paraquat com a matriz, devido à interação da nanoargila com a matriz, o que auxilia no processo de liberação, ou seja, a presença da nanoargila na matriz dos hidrogéis facilita a liberação do pesticida.

Figura 5.9.3.2: Quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo em (dia), em água destilada, para hidrogel com 2 % de laponita RDS (a), e para hidrogel com 5 % de laponita RDS (b).



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.9.3.3: Quantidade de paraquat liberada em (%) em função do tempo em (dia), em água destilada, para hidrogel com 2 % de laponita RDS (a), para hidrogel com 5 % de laponita RDS (b).

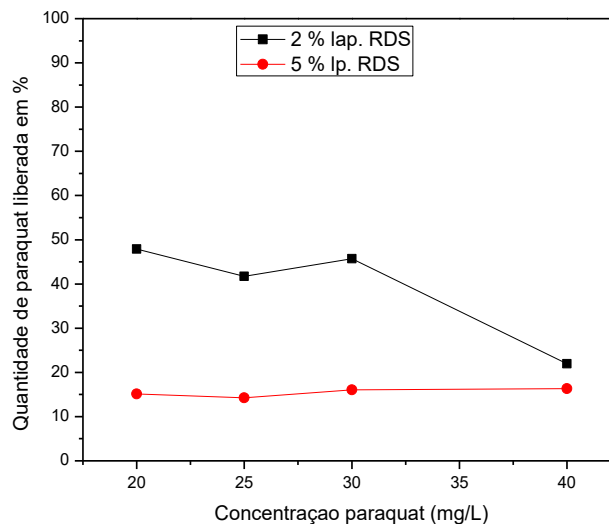


Fonte: Próprio Autor.

O processo de liberação em água destilada estendeu-se por 20 dias, sendo o total liberado aproximadamente para o hidrogel com 2 % de laponita RDS de 50 % do pesticida adsorvido, e para o hidrogel com 5 % de laponita RDS aproximadamente 18 % (Figura 5.9.3.4). Essa diferença no total liberado pode estar relacionada com o mesmo efeito observado no intumescimento em água destilada. Ou seja, os hidrogéis com 0 e 5 % de nanoargila tiveram comportamento similar. Dessa maneira, para o hidrogel com 5 % de laponita RDS, as moléculas de paraquat podem estar interagindo mais intensamente com a matriz polimérica, devido à maior mobilidade das cadeias, comparado ao hidrogel com 2 % de nanoargila, além da possibilidade de estarem interagindo com as plaquetas de nanoargila, dificultando o processo de liberação. A tendência demonstrada pela constante K_L (Tabela 5.9.2.1) corrobora com a hipótese acima.

Ainda, pode-se verificar que nas concentrações de paraquat de 5, 10 e 15 mg/L não ocorreu liberação (por isso não foram mostrados os processos de liberação), isso pode estar relacionado com a intensidade da interação das moléculas de paraquat com a matriz polimérica, devido as baixas concentrações de paraquat.

Figura 5.9.3.4: Quantidade de paraquat liberada em (%) para água destilada em função da concentração da solução de paraquat (mg/L), após 20 dias.



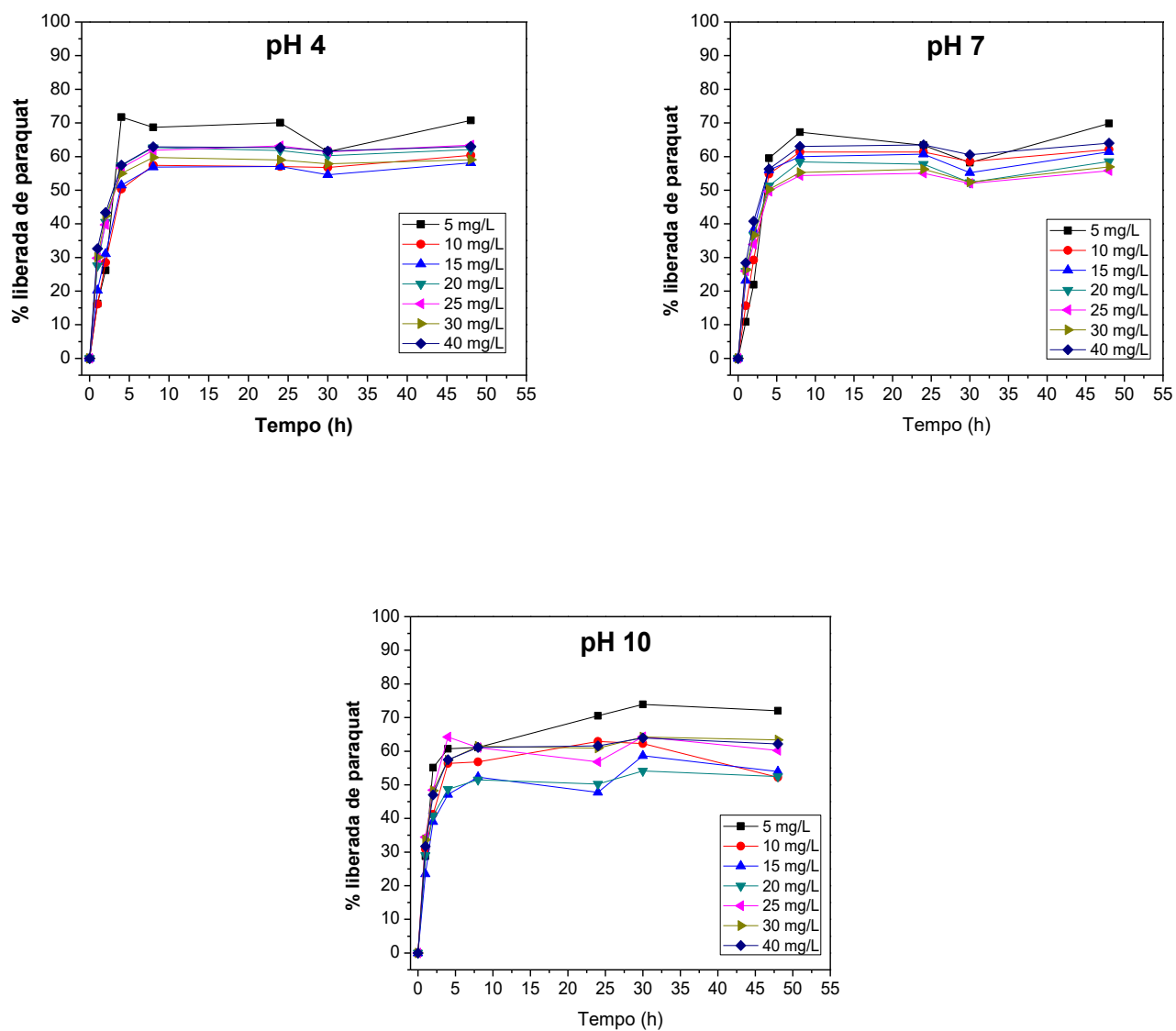
Fonte: Próprio Autor.

Nas Figuras 5.9.3.5 a 5.9.3.7 estão apresentados os comportamentos dos estudos de liberação do paraquat em soluções com pH iguais a 4, 7 e 10 para os hidrogéis com 0, 2 e 5 % de nanoargila, respectivamente.

A partir das figuras mencionadas anteriormente, pode-se observar que tais estudos de liberação em soluções com diferentes valores de pH foram eficientes (em relação a taxa ou % liberada) praticamente em todas as concentrações, atingindo o equilíbrio com cerca de 8 horas, permanecendo esse sustentado até o final do estudo.

No entanto, comparando com os ensaios em água destilada, a liberação do pesticida nas soluções com diferentes valores de pH foi mais acelerada, liberando uma quantidade igual ou maior de paraquat na solução em menor tempo. Isso pode estar relacionado com os íons presentes nas soluções utilizadas, que podem estar interagindo com os grupos presentes nas cadeias poliméricas, promovendo uma troca com as moléculas do pesticida, fazendo com que a liberação do paraquat seja facilitada. Dessa forma, há a necessidade de adequar as condições experimentais para estender o tempo de liberação do pesticida, o que é altamente desejável para a aplicação tecnológica.

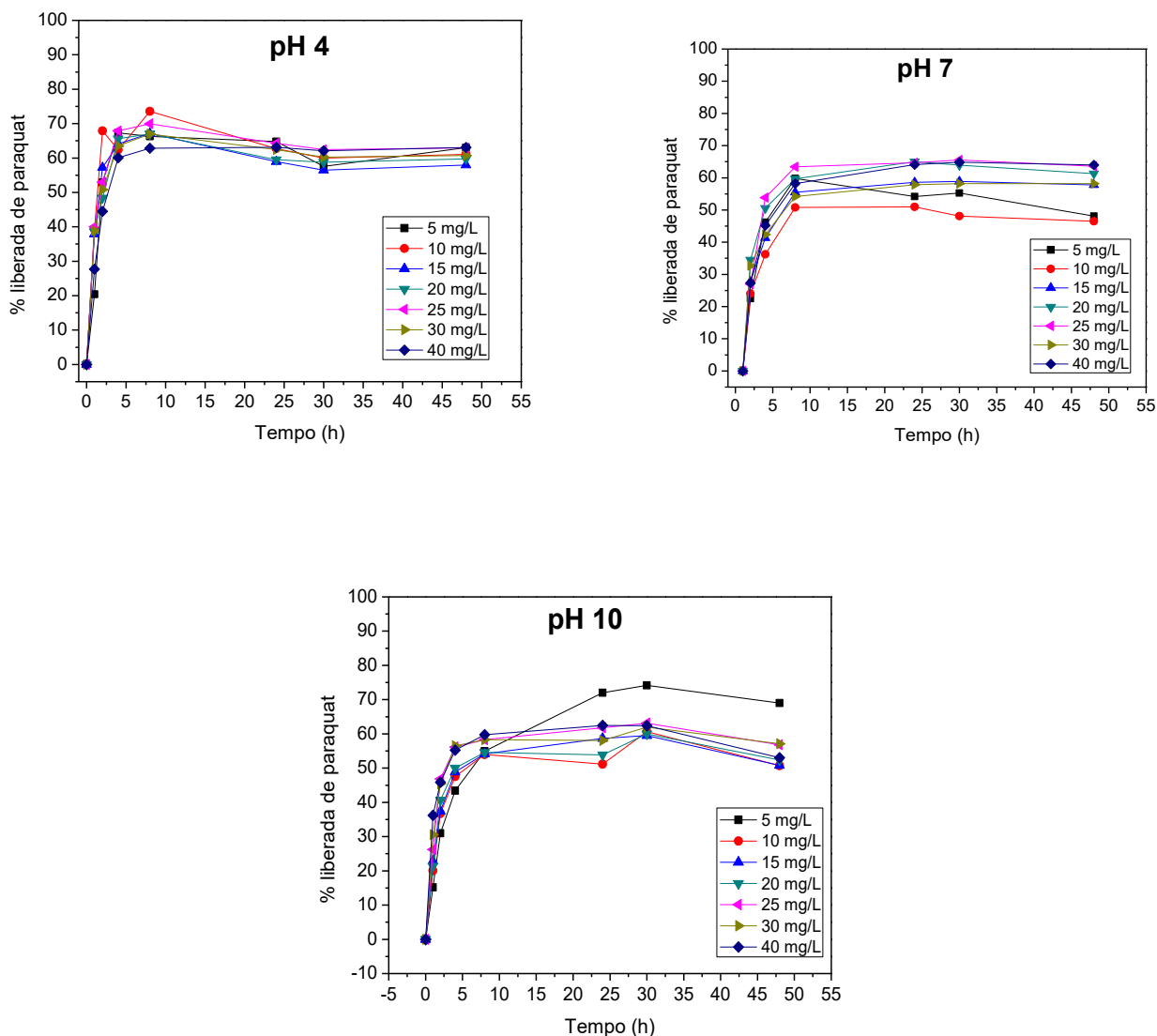
Figura 5.9.3.5: Porcentagem de paraquat liberada em função do tempo, para hidrogel sem nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.



Fonte: Próprio Autor.

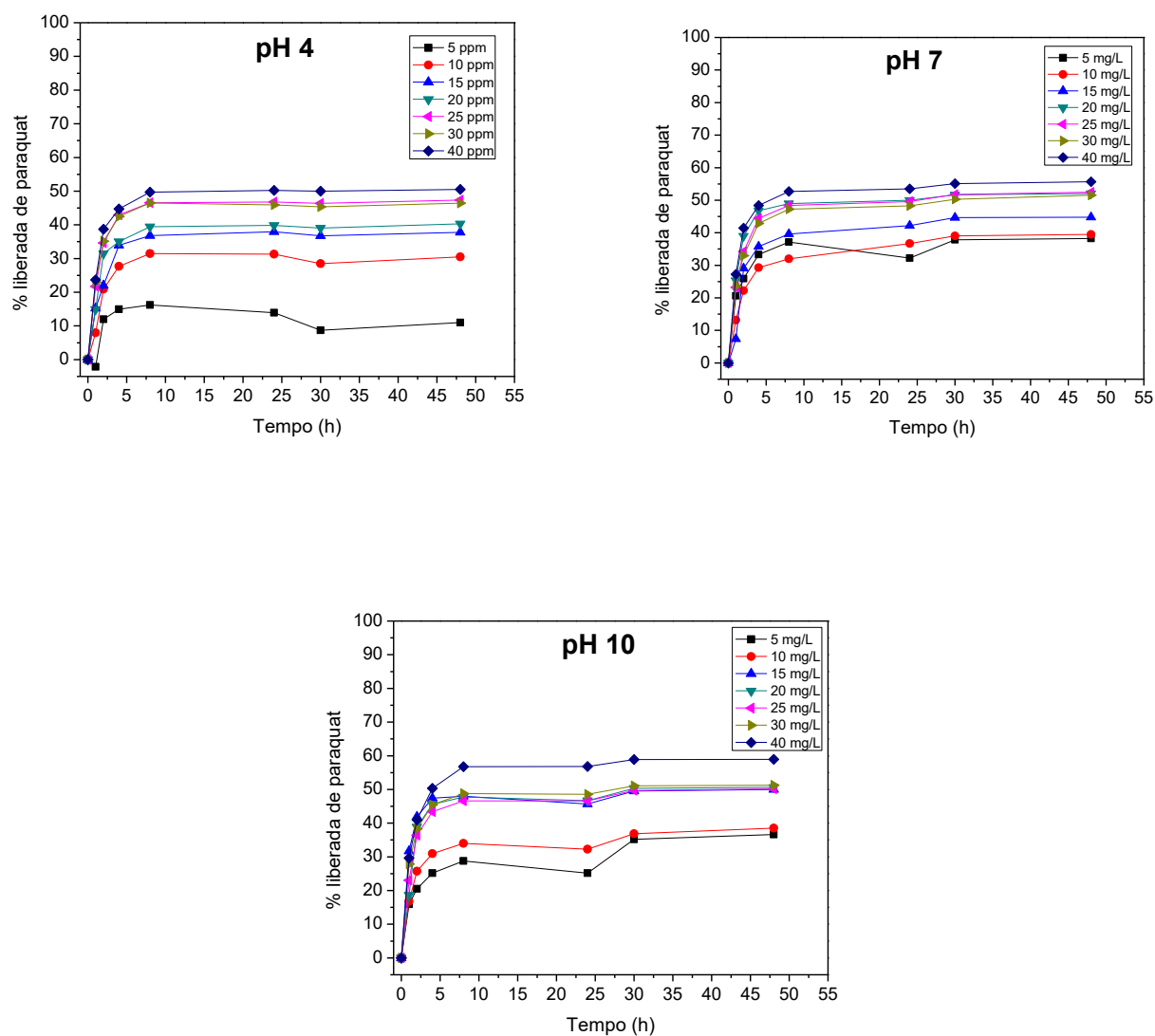
Os hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila, apresentaram praticamente em todas as concentrações de paraquat uma liberação entre 50 e 70 % do pesticida adsorvido, Figuras 5.9.3.5 e 5.9.3.6, respectivamente. No entanto, o hidrogel com 5 % de nanoargila, apresentou uma liberação entre 10 e 50 %, Figura 5.9.3.7, ou seja, menor porcentagem, que pode ser relacionado novamente com o fator K_L do modelo de isoterma de Langmuir (Tabela 5.9.2.1) Comportamento similar foi observado na liberação em água destilada, em que o hidrogel com 2% liberou uma quantidade maior de paraquat comparado ao hidrogel com 5 % de nanoargila.

Figura 5.9.3.6: Porcentagem de paraquat liberada em função do tempo, para hidrogel com 2 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.9.3.7: Porcentagem de paraquat liberada em função do tempo, para hidrogel com 5 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.



Fonte: Próprio Autor.

Não foi observado variações significativas da quantidade de paraquat liberada em função dos diferentes valores das soluções de pH, visto que os valores das soluções investigadas se encontram acima do valor do pK_a (3,15) dos grupos carboxílicos presentes nas cadeias de CMC, dessa maneira o comportamento da absorção de água e de paraquat, assim como a liberação do paraquat são similares na faixa de pH estudada (4-10).

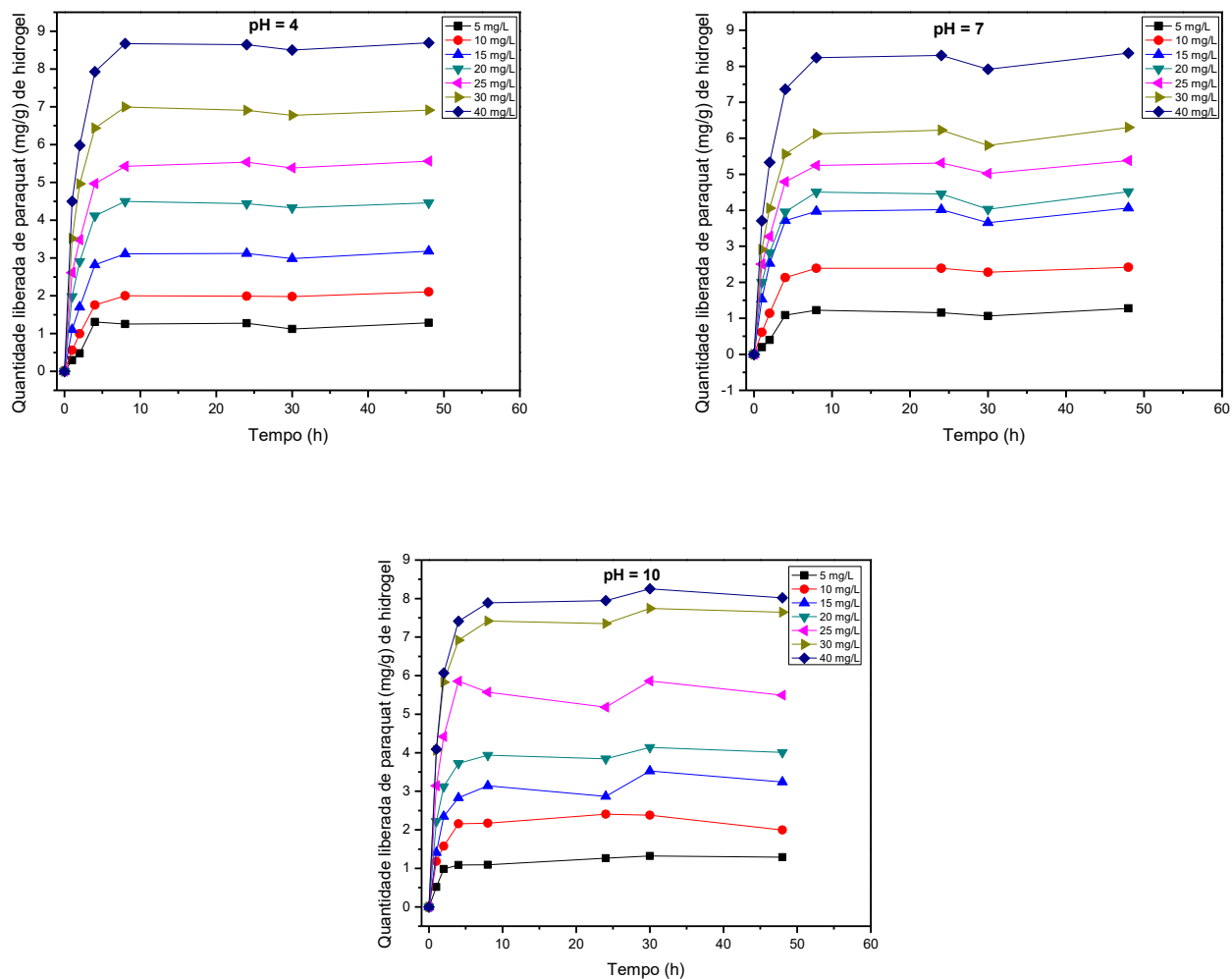
Nas Figuras 5.9.3.8 a 5.9.3.10 estão apresentados os gráficos que relacionam a quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo, para os hidrogéis com 0, 2 e 5 % de laponita RDS e soluções com pH iguais a 4, 7 e 10.

Apesar do hidrogel com 5 % de nanoargila apresentar uma menor % de liberação em relação aos outros dois hidrogéis, quando compara-se a liberação em função do parâmetro de massa de paraquat liberada (mg) pela massa de hidrogel utilizado (g), o hidrogel com 5 % de nanoargila (Figura 5.9.3.10) ao lado do hidrogel sem nanoargila (Figura 5.9.3.8) apresentam maior taxa de liberação em relação ao hidrogel com 2 % de nanoargila (Figura 5.9.3.9).

O hidrogel com 5 % ainda possui uma maior dificuldade de liberar o paraquat, relacionada ao fator K_L do modelo de isoterma de Langmuir e aos valores de porcentagem liberada, porém libera uma quantidade maior em relação ao hidrogel com 2 % de nanoargila e similar ao hidrogel sem nanoargila, devido ao fato de adsorver uma quantidade maior de paraquat, comportamento similar ao hidrogel com 0 % de laponita RDS, como pode ser visto nas Figuras 5.9.3.9 e 5.9.3.10.

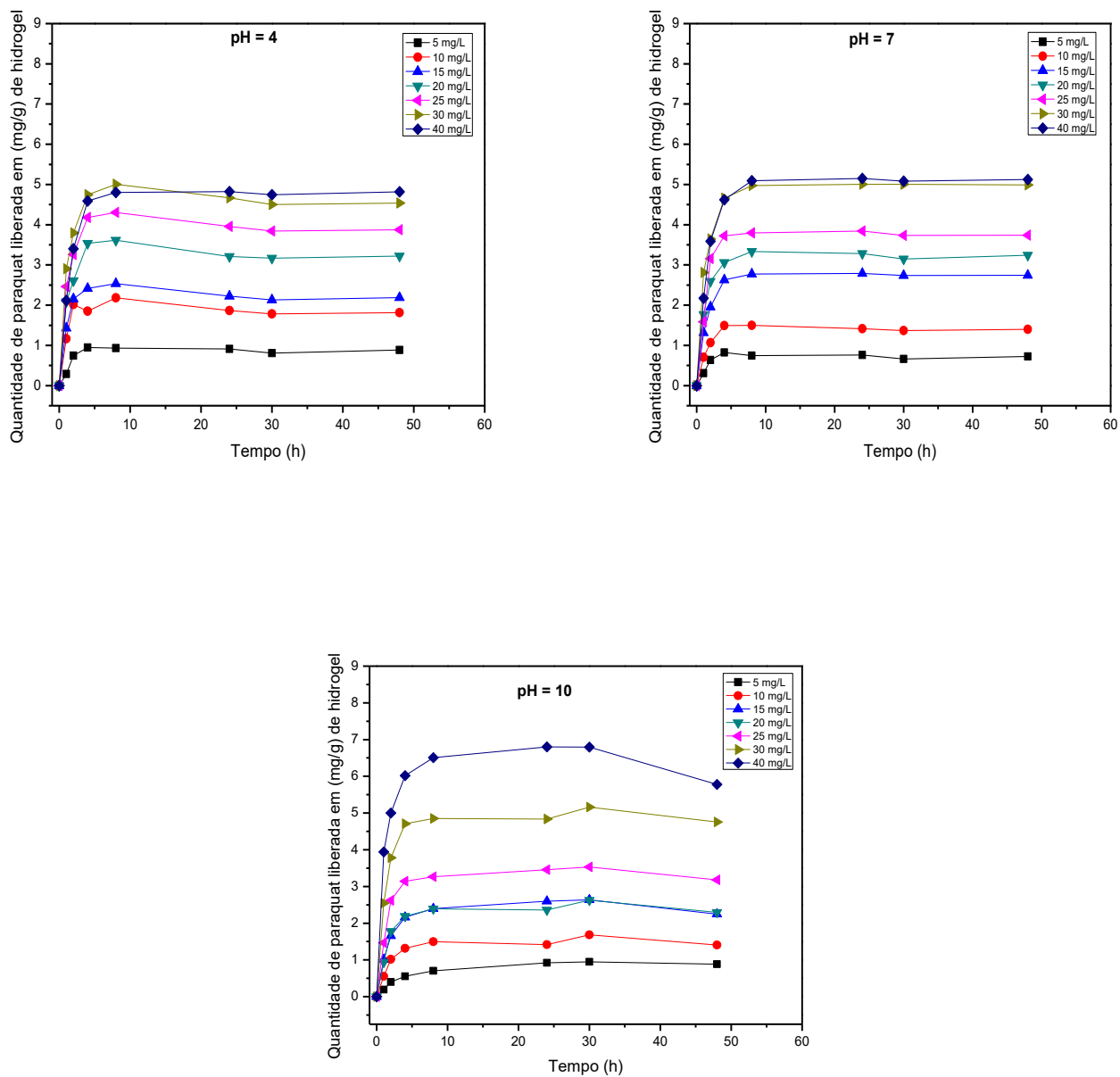
Ainda, para a liberação do paraquat em soluções com os valores de pH estudados, foi observado que quanto maior a concentração de paraquat adsorvido no hidrogel, maior a concentração liberada do pesticida na solução.

Figura 5.9.3.8: Quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo, para hidrogel com 0 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.



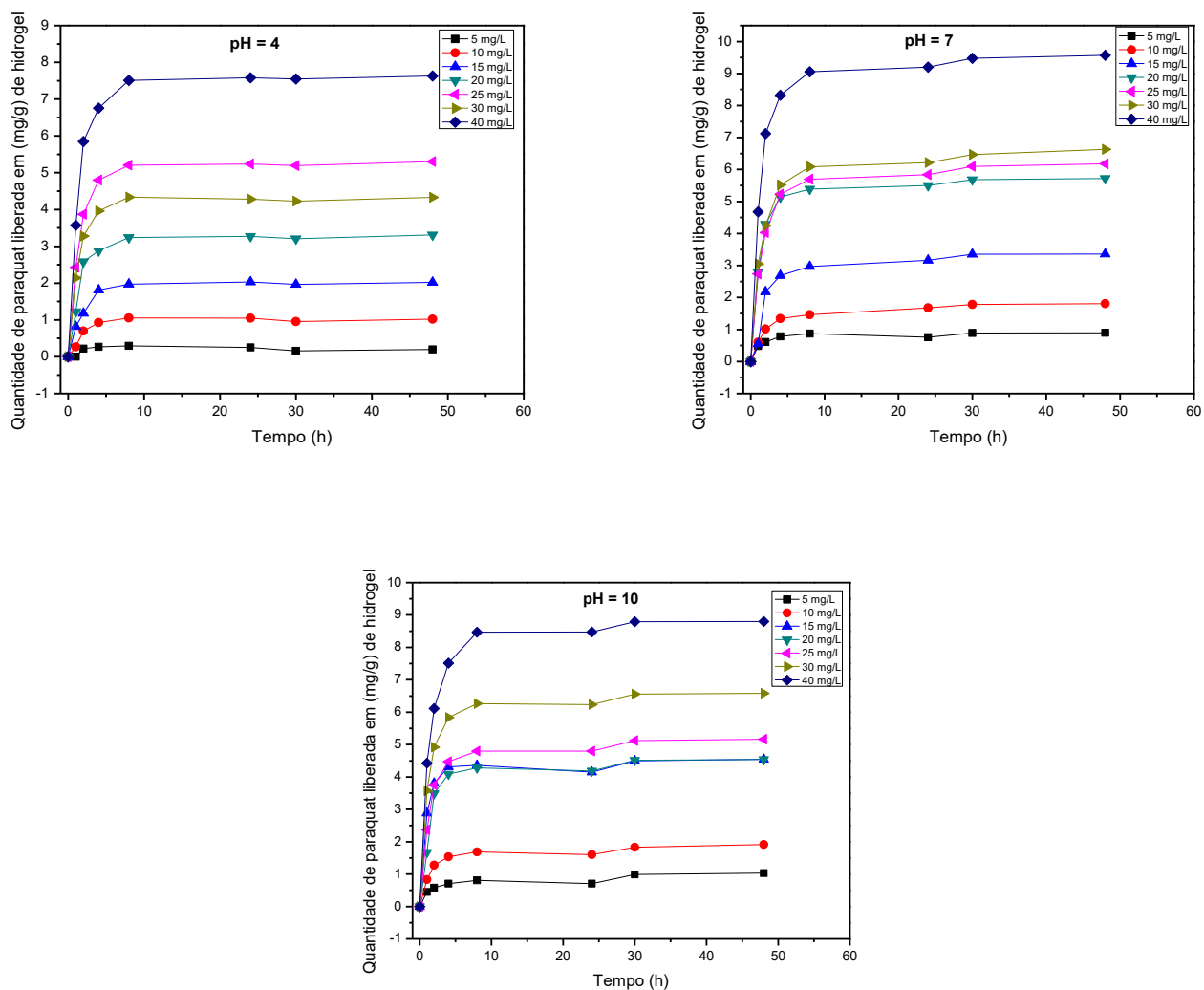
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.8.3.9: Quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo, para hidrogel com 2 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.8.3.10: Quantidade de paraquat liberada em (mg/g) de hidrogel em função do tempo, para hidrogel com 2 % de nanoargila, em soluções com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.



Fonte: Próprio Autor.

6 CONCLUSÕES

A síntese dos bionanocompósitos híbridos constituídos de CMC/PAAm e diferentes concentrações da nanoargila laponita RDS (0 (referência), 1, 2, 4 e 5%) foi obtida com sucesso.

Os resultados de grau de intumescimento indicaram que a absorção de água pode ser controlada pelo teor de nanoargila, intensidade iônica e pH da solução de intumescimento. A partir dos ensaios de intumescimento foi possível determinar os parâmetros cinéticos n e k , sendo que nos ensaios em água destilada resultaram em um transporte anômalo e não foram observadas variações significativas com a adição da laponita nos valores de n e de k . Da mesma forma, os ensaios em soluções com diferentes valores de pH, apresentou transporte anômalo e pequenas variações nos valores de n e na velocidade com que a solução de intumescimento adentra os hidrogéis. Entretanto, os ensaios em soluções salinas apresentaram diferenças significativas nos valores de n e k principalmente com o aumento da intensidade iônica do meio.

Com relação aos resultados obtidos a partir da técnica de MEV, verificou-se a presença de poros bem definidos na estrutura dos bionanocompósitos, que são característicos dos hidrogéis. A presença da nanoargila na matriz polimérica foi comprovada a partir das micrografias das paredes dos poros dos hidrogéis, em que se verificou a presença de aglomerados de laponita RDS. Além disso, foi observada forte dependência da formação, tamanho e distribuição de poros com o teor de nanoargila, que por sua vez, também foi relacionada com a capacidade de absorção de água pelos hidrogéis e seus nanocompósitos.

Pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi possível confirmar a formação do hidrogel constituídos de CMC/PAAm, além disso foi comprovada a presença e interação entre os grupos específicos da laponita RDS e matriz polimérica.

A disposição das plaquetas de nanoargila na matriz polimérica foi avaliada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX), onde se constatou que as plaquetas de laponita estão intercaladas na matriz e possivelmente esfoliadas.

Foi comprovada a estabilidade térmica dos bionanocompósitos e do hidrogel sem nanoargila até uma temperatura de aproximadamente 200 °C, sendo que valores de temperatura acima desta tem o início quebra de ligações e posteriormente degradação dos polímeros. Ainda, apesar das baixas concentrações de nanoargila adicionada na matriz

polimérica observou-se uma pequena melhora na estabilidade térmica dos bionanocompósitos.

Os estudos de adsorção do paraquat revelaram uma satisfatória adsorção do pesticida pelos hidrogéis, chegando até 100 % de adsorção dependendo das condições estudadas. Foi possível observar forte correlação entre os processos de adsorção de pesticida e absorção de água. Com relação aos estudos de isotermas de adsorção, dentre os modelos estudados, o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, foi o modelo de isoterma de Langmuir, no qual pressupões que o processo de adsorção ocorre em monocamada.

O processo de liberação do pesticida paraquat em água destilada revelou que a adição da laponita RDS na matriz dos hidrogéis facilitou a liberação do pesticida. Com relação ao processo de liberação em diferentes valores de pH (4, 7 e 10), a capacidade de liberação foi bem mais acentuada comparado ao processo em água destilada, liberando maiores quantidades que variaram entre 50 e 70 % para os hidrogéis com 0 e 2 % de nanoargila e de 10 e 50 % para o hidrogel com 5 % de nanoargila.

Diante dos resultados apresentados, os novos bionanocompósitos a base de argila laponita RDS e hidrogel apresentaram grande potencialidade de aplicação como materiais adsorventes e como veículo carreador de liberação controlada de pesticida catiônico. No entanto, ainda é necessário ajustar as condições experimentais para prolongar o processo de liberação.

7 REFERÊNCIAS

- ABD EL-MOHDY, H. L. Water sorption behavior of CMC/PAM hydrogels prepared by γ -irradiation and release of potassium nitrate as agrochemical. **Reactive & Functional Polymers**. Amsterdam, v. 67, p. 1094-110, 2007.
- ABDURRAHMANOGLU, S.; CAN, V.; OKAY, O. Design of high-toughness polyacrylamide hydrogels by hydrophobic modification. **Polymer**. Oxford, v. 50, p. 5449-5455, 2009.
- ABDURRAHMANOGLU, S.; CILINGIR, M.; OKAY, O. Dodecyl methacrylate as a crosslinker in the preparation of tough polyacrylamide hydrogels. **Polymer**. Oxford, v. 52, p. 694-699, 2011.
- ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Controlled release of paraquat from poly (vinylalcohol) hydrogel. **Chemical Engineering and Processing**. Lausanne, v. 41, p. 707-710, 2002.
- ALMEIDA, de L. G.; SCHIMITT, C. G.; BAIRROS, de V. A.; EMANUELLI, T.; GARCIA, C. S. Os riscos e danos nas intoxicações por paraquat em animais domésticos. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 37, p. 1506-1512, 2007.
- ALVES, G. V. T.; JÚNIOR, D. P. A.; TAVARES, M. J. E.; AOUADA, A. F.; OLIVEIRA, C. E. M.; COSTA, da F. E. C.; JÚNIOR, S. C. O. J.; COSTA, R. M. R. CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 7., 2010, São Pedro – SP. **Estudo Termoanalítico de hidrogel de PAAM-CO-MC e dos Monômeros AAM e MC**. São Pedro, ABRATEC, 2010. p. 1-4.
- ALVES, G. V. T. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida-co-metilcelulose como sistemas carreadores de cloridrato de propranolol**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará (UFP). Belém, 2011.
- AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2009.
- AOUADA, A. F.; PAN, Z.; CHIOU, B.; ORTS, J. W.; MATTOSO, C. H. L. **Emprego de isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de paraquat por hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose**. In: Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, V, 2009, São Carlos. Anais do V Workshop, São Carlos: Embrapa, Rede Agro Nano, 2009, p. 145-147.
- AOUADA, A. F.; MOURA, de R. M.; MENEZES, A. de E.; NOGUEIRA, A. de R. A.; MATTOSO, C. H. L. Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio de potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 32, n. 4, p. 1643-1649, 2008.

AZEVEDO, L. de F. T.; BERTOMHA, A.; GOLÇALVEZ, A. C. A. Uso de hidrogel na agricultura. **Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais**. Alta Floresta, v. 1, n. 1, p. 23-31, 2002

AZIZIAN, S.; HAERIFA, M.; BASIRI-PARSA, J. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics. **Chemosphere**. Oxford, v. 68, p. 2040-2046, 2007.

BAJPAI, A. K.; GIRI, A. Water sorption behavior of highly swelling (carboxymethylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 53, p. 271-279, 2003.

BARBOSA, O. H. D. **Incorporação da zeólita ZS 403H em hidrogéis de polissacarídeo tendo como suporte redes de acrilamida reticulada: caracterização físico-química e avaliação do processo de sorção e dessorção controlada de herbicidas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Ilha Solteira, 2017.

BARBOSA, O. H. D.; AOUADA, A. F.; MOURA, de R. M. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. **Química Nova**. São Paulo, v. XY, p. 1-6, 2018.

BRITTO, de Q. W. C.; RODRIGUES, A.H. F. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. **Química Nova**. São Paulo, v. 36, n.1, 40-45, 2013.

BORTOLIN, A.; AOUADA, A. F.; LONGO, E.; MATTOSO, C. H. L. Investigação do Processo de Absorção de Água de Hidrogéis de Polissacarídeo: Efeito da Carga Iônica, Presença de Sais, Concentração de Monômero e Polissacarídeo. **Polímeros**. São Carlos, v. 22, n. 4, p. 311-317, 2012.

BORTOLIN, A.; AOUADA, A. F.; MATTOSO, C. H. L. Dessorção controlada de potássio a partir de hidrogéis polissacarídicos suportados em redes formadas por PAAm e PMAA. Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis, 2011.

BULUT, Y.; AKÇAY, G.; ELMA, D.; SERHATLI, E. Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. 171, p. 717-723, 2009.

CANEVAROLO JR, V. S. **Ciência dos Polímeros Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2º- Ed. Editora Artliber. São Paulo, 2006.

CALLISTER JR., D. W.; RETHWISCH, G.D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, uma abordagem integrada**. 4-º edição. Editora LTC. 2014

CERRUTTI, M. B.; FROLLINI, E.; CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu – PR. **Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas**. Foz do Iguaçu, CBPol, 2009.

CHEN, J. J.; AHMAD, L. A.; OOI, S. B. Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Boston, v. 1, p. 339-348, 2013.

DAI, H.; HUANG, Y.; HUANG, H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 185, p. 1-11, 2018.

DANIEL, M. L.; FROST, L. R.; ZHU, Y. H. Edge-modification of laponite with dimethyloctylmethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 321, p. 302-309, 2008.

DENG, K.; BELLMANN, C.; FU, Y.; ROHN, M.; GUENTHER, M.; GERLACH, G. Miniaturized force-compensated hydrogel-based pH sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**. Lausanne, v. xxx, p. xxx-xxx, 2017.

DRAGAN, S. E. Design and applications of interpenetrating Polymer network hydrogels. A review. **Chemical Engineering Journal**. Lausanne, v. 243, p. 572-590, 2014.

FÁVARE, T. V.; RIELLA, G. H.; ROSA, da S. Cloreto de N-(2-hidroxil)propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**. São Paulo, v. 33, p. 1476-1481, 2010.

FOO, Y. K.; HAMEED, H. B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**. Lausanne, v. 156, p. 2-10, 2010.

GAO, D.; HEIMANN, B. R. Structure and Mechanical Properties of Superabsorbent Poly(acrylamide)-Montmorillonite Composite Hydrogels. **Polymer Gels and Networks**. v. 1, p. 225-246, 1993.

GAO, J.; YANG, Q.; RAN, F.; MA, G.; LEI, Z.; Preparation and properties of novel eco-friendly superabsorbent composites based on raw wheat bran and clays. **Applied Clay Science**. Amsterdam, v. 132-133, p. 739-747, 2016.

GHOBASHY, M. M.; ELHADY, A. M. pH-sensitive wax emulsion copolymerization with acrylamide hydrogel using gamma irradiation for dye removal. **Radiation Physics and Chemistry**. Oxford, v. 134, p. 47-55, 2017.

GOLAFSHAN, N.; REZAHASANI, R.; ESFAHANI, T. M.; KHARAZIHA, M.; KHORASANI, N. S. Nanohybrid hydrogels of laponite: PVA-Alginate as a potential wound healing material. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 176, p.392-401, 2017.

GOMES, F. R.; VASCONCELOS, de C. M.; NETO, P. G. L.; RODRIGUES, A. H. F. **Uso de hidrogéis compósitos superabsorventes como condicionadores de solo na cultura do meloeiro**. Sociedade Brasileira de Química. Goiânia, 2016.

GUILHERME, R. M.; AOUADA, A. F.; FAJARDO, R. A.; MARTINS, F. A.; PAULINO, T. A.; DAVI, T. F. M.; RUBIRA, F. A.; MUNIZ, C. R. Superabsorbent hydrogels based on

polyssacharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. **European Polymer Journal**. Oxford, v. 72, p. 365-385, 2015.

GYLES, A. D.; CASTRO, D. L.; JUNIOR, S. C. O. J.; COSTA, R. M. R. A review of the designs and prominent biomedical advances of natural and synthetic hydrogel formulations. **European Polymer Journal**. Oxford, v. 88, p. 373-392, 2017.

HORNE, R. R.; JUDD, E. K.; PITT, G. W. Rapid loading and prolonged release of latanoprost from a silicone hydrogel contact lens. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**. Paris, v. 41, p. 410-418, 2017

HUANG, B.; LIU, M.; ZHOU, C. Chitosan composites hydrogel reforced with natural clay nanotubes. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 175, p. 689-698, 2017.

HU, C.; LIU, X.; RAN, W.; MENG, J.; ZHAI, Y.; ZHANG, P.; YIN, Q.; YU, H.; ZHANG, Z.; LI, Y. Regulating cancer associated fibroblasts with losartan-loaded injectable peptide hydrogel to potentiate chemotherapy in inhibiting growth and lung metastasis of triple negative breast cancer. **Biomaterials**. Guilford, v. 144, p. 60-72, 2017.

IBRAHIM, M. M.; KOSCHELLA, A.; KADRY, G.; HEINZE, T. Evaluation of cellulose and carboxymethyl cellulose/poly(vinylalcohol) membranes. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 95, p. 414-420, 2013.

IBRAHIM, S.; NAWWAR, A. M. G.; SULTAN, M. Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low cost plan fertilizer packaging material. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Boston, v. 4, p. 203-201, 2016.

JUNIOR, F. R. C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e hidrogel para uso agrícola**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Ilha Solteira, 2015.

JUNIOR, R. F. C.; MOURA, de R. M.; AOUADA, A. F. Synthesis and Characterization of Intercalated Nanocomposites Based on Poly(methacrylic acid) Hydrogel and Nanoclay Cloisite- Na^+ for Possible Application in Agriculture. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. Valencia, v. 17, 1-6, 2017.

KAMOUN, A. E.; MENZEL, H. HES-HEMA nanocomposite Polymer hydrogels: swelling behavior and characterization. **Journal of Polymer Research**. Berlin, v. 19, n. 9851, 2012.

KIM, J. Y.; LIU, D. Y.; CHOI, J. H.; PARK, S. Facile fabrication of Pickering emulsion polymerized polystyrene/laponite composite nanoparticles and their electrorheology. **Journal of Colloid and Interface Science**. Orlando, v. 394, p. 108-114, 2013.

LABSYNTH. Ficha de informação e segurança de produtos químicos. FISPQ. 162. **Cloreto de Alumínio**. Última revisão 19/07/2010. Disponível em: <<http://cloud.cnpqc.embrapa.br/wp-content/igu/fispq/laboratorios/Cloreto%20de%20Aluminio.pdf>>. Acesso em: 11, fev. de 2018.

LAPASIN, R.; ABRAMI, M.; GRASSI, M.; SEBENIK, U. Rheology of Laponite-scleroglucan hydrogels. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 168, p. 290-300, 2017.

LIANG, R.; YUAN, H.; XI, G.; ZHOU, Q. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 77, p.181-187, 2009.

LI, P.; KIM, H. N.; HUI, D.; RHEE, Y. K.; LEE, H. J. Improved mechanical and swelling behavior of the composite hidrogel prepared by ionic monomer and acid-activated Laponite. **Applied Clay Science**. Amsterdam, v. 46, p. 414-417, 2009.

LI, X.; ZHONG, H.; LI, X.; JIA, F.; CHENG, Z.; ZHANG, L.; YIN, J.; AN, L.; GUO, L. Synthesis of attapulgit/N-isopropylacrylamide and its use in drug release. **Materials Science and Engineering C**. Loussane, v. 45, p. 170-175, 2014.

LIU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. **Journal of Environmental Sciences**. Beijing, v. 22, n. 4, 486-493, 2010.

MAHDAVINIA, R. G.; MOUSANEZHAD, S.; HOUSSEINZADEH, H.; DARVISHI, F.; SABZI, M. Magnetic hydrogel beads based on PVA/sodium alginate/laponite RD and studying their BSA adsorption. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 147, p. 379-391, 2016.

MAHDAVINIA, R. G.; SOLEYMANI, M.; SABZI, M.; AZIMI, H.; ATLASI, Z. Novel magnetic polyvinyl alcohol/laponite RD nanocomposite hydrogels for efficient removal of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Boston, v. 5, p. 2617-2630, 2017.

MAHDAVINIA, G.; AFZALI, A.; ETEMADI, H.; HOSSEINZADEH, H. Magnetic/pH sensitive nanocomposite hydrogel based carboxymethyl cellulose-g-polyacrylamide/montmorillonite for colon targeted drug deliver. **Nanomedicine Research Journal**. Tehran, v. 2, p. 111-122, 2017.

MANO, B. E.; MENDES, C. L. **Introdução a Polímeros**: 2º- edição revista e ampliada. 2º-Ed./2º- reimpressão. São Paulo. Ed. Edgard Blucher LTDA. 2004.

MARQUES, A. A. P.; CRIPA, de M. A. M.; MARTINEZ, H. E. Hidrogel como substituto da irrigação complementar em viveiro telado de mudas de cafeeiro. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 1, p. 1-7, 2013.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Ciências Biológicas e da Saúde**. Londrina, v. 34, p. 175-186, 2013.

MELO, de F. R.; BRITO, de L. T. L.; PETRERE, G. V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. **Pesticidas e seus impactos no ambiente**. Embrapa. 2010. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/875500/pesticidas-e-seus-impactos-no-ambiente> > Acesso em: 12, mar. 2018.

NASCIMENTO, W. S. D.; MOURA, de R. M.; MATTOSO, C. H. L.; AOUADA, A. F. Hybrid Biodegradable Hydrogels Obtained from Nanoclay and Carboxymethylcellulose Polysaccharide: Hydrophilic, Kinetic Spectroscopic and Morphological Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. Valencia, v. 16, 1-7, 2016

NAAHIDI, S.; JAFARI, M.; LOGAN, M.; WANG, Y.; YUAN, Y.; BAE, H.; DIXON, R.; CHEN, P. Biocompatibility of hydrogel-based scaffolds for tissue engineering. **Biotechnology Advances**. Oxford, v. 35, p. 530-544, 2017.

NEGRETE-HERRERA, N.; PUTAUX, J.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of Polymer/Laponite nanocomposites latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation-exchanged laponite clay platelets. **Progress in Solid State Chemistry**. Oregon, v. 34, p. 121-137, 2006.

NITROGENIUS, Produtos Químicos. Ficha de informação de segurança de produtos químicos. FISPQ. **Cloreto de sódio**, 2018. Disponível em: <<http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Cloreto%20de%20S%F3dio.pdf>>. Acesso em: 11, fev. de 2018.

OLIVEIRA, A. J. M.; AMATO, S. V.; LUGÃO, B. A.; PARRA, F. D. Hybrid hydrogels produced by ionizing radiation technique. **Radiation Physics and Chemistry**. Oxford, v. 81, p. 1471-1474, 2012.

OLIVEIRA, A. J. M.; PARRA, F. D.; AMATO, S. V.; LUGÃO, B. A. Hydrogel membranes of PVAL/clay by gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**. Oxford, v. 84, p. 111-114, 2013.

PAOLI, de A. M. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2º- versão online revisada. Chemkeys. 2008

PAULINO, T. A. et al. Natural Polymer-based magnetic hydrogels: Potential vectors for remote-controlled drug release. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 90, p. 1216-1225, 2012.

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

ROY, N.; SAHA, N.; KITANO, R.; SAHA, P. Biodegradation of PVP-CMC hydrogel film: A useful food packaging material. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 89, p. 346-353, 2012.

SARKAR, J. D.; SINGH, A. Base triggered release of insecticide from bentonite reinforced citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel composites. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 156, p. 303-311, 2017.

SAKTHIVEL, M.; FRANKLIN, D. S.; SUDARSAN, S.; CHITRA, G.; SRIDHARAN, S.; GUHANATHAN, S. Investigation on pH/salt-responsive multifunctional itaconic acid based

polymeric biocompatible, antimicrobial and biodegradable hydrogels. **Reactive and Functional Polymers**. Amsterdam, v. 122, p. 9-21, 2018.

SILVA, da A. D.; PAULA, de C. M. R.; FEITOSA, A. P. J. Graft copolymerization of acrylamide onto cashew gum. **European Polymer Journal**. Oxford, v. 43, p. 260-2629, 2007.

SYNGENTA PROTEÇÃO DE CULTIVOS LTDA. **GRAMOXONE 200, dados técnicos**. Disponível em: <http://formsus.datasus.gov.br/novoimgarq/23005/3721336_218117.pdf> Acesso em: 12, mar. 2018.

TIOSERTEC. FISPQ nº- 29, última revisão 15/04/2010. **Cloreto de Cálcio**. Filha de informação de produtos químicos. Disponível em: <<http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Cloreto%20de%20Cálcio.pdf>>. Acesso em: 11, fev. de 2018.

ULLAH, F.; OTHMAN, H. B. M.; JAVED, F.; AHMAD, Z.; AKIL, MD. H. Classification, processing and application of hydrogels: A review. **Materials Science and Engineering C**. Lousanne, v. 57, p. 414-433, 2015.

VALE, do R. F. G.; CARVALHO, de P. S.; PAIVA, C. L. Avaliação da eficiência de polímeros hidrotentores no desenvolvimento do cafeeiro em pós-plantio. **Coffee Science**. Lavras, v. 1, p. 7-13, 2006.

WANG, M.; XU, L.; PENG, J.; ZHAI, M.; LI, J.; WEI, G. Adsorption and desorption of Sr(II) ions in the gels based on polysaccharide derivatives. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. 171, p. 820-826, 2009.

WANG, W.; WANG, A. Nanocomposite of carboxymethylcellulose and attapulgit as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 52, p. 83-91, 2010.

WANG. W.; WANG, A. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified hectorite. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 77, p. 891-897, 2009.

WANG, Y.; ZENG, L.; REN, X.; SONG, H.; WANG, A. Removal of Methyl Violet from aqueous solutions using poly(acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgit composite. **Journal of Environmental Sciences**. Beijing, v. 22, n. 1, p. 7-14, 2010.

WANG, W.; ZHANG, J.; WANG. A. Preparation and swelling properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and organo-vermiculite. **Applied Clay Science**. Amsterdam, v. 46, p. 21-26, 2009.

XIE, Y.; WANG, A. Effects of Modified Vermiculite on water Absorbency and Swelling Behavior of chitosan-g-Poly(acrylic acid)/Vermiculite superabsorbent composite. **Journal of Composite Materials**. Lancaster, V. 43, p. 1-17, 2009.

XIONG, L.; HU, X.; LIU, X.; TONG, Z. Network chain density and relaxation of in situ synthesized polyacrylamide/hectorite clay nanocomposite hydrogels with ultrahigh tensibility. **Polymer**. Oxford, v. 49, p. 5064-5071, 2008.

YI, Y.; XU, S.; SUN, H.; CHANG, D.; YIN, Y.; ZHENG, H.; XU, H.; LOU, Y. Gelation of photocrosslinkable carboxymethyl chitosan and its application in controlled release of pesticide. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v. 86, p. 1007-1013, 2011.

YONEZAWA, G. U. **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Ilha Solteira, 2016.

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, p. 737-745, 2007.

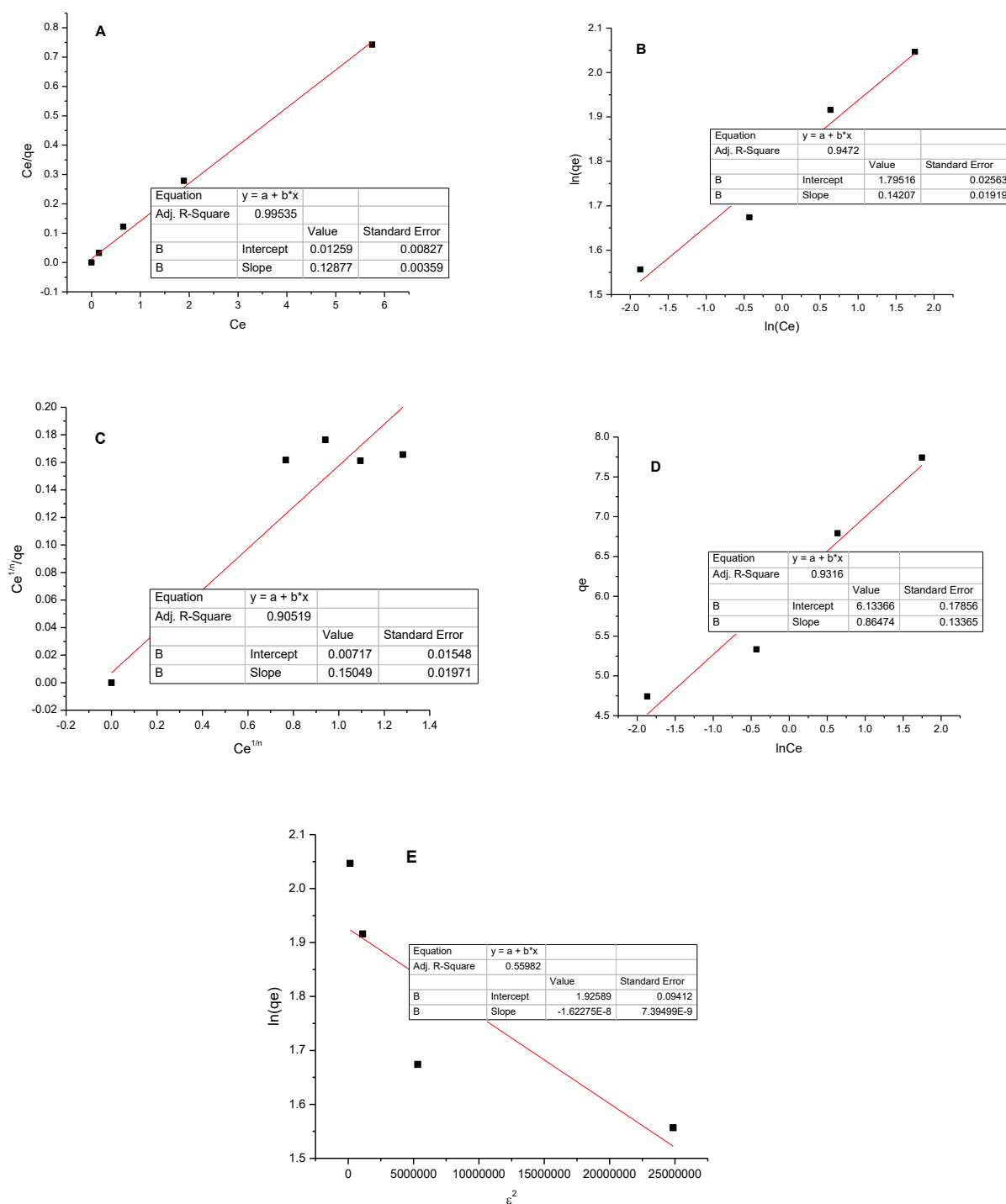
ZHANG, Y.; GAO, P.; ZHAO, L.; CHEN, Y.; Preparation and swelling properties of a starch-g-poly(acrylic acid)/organo-mordenite hydrogel composite. Oxford, v. 10, p. 147-161, 2016.

ZHENG, Y.; HUANG, K.; YOU, X.; HUANG, B.; WU, J.; GU, Z. Hybrid hydrogels with high strength and biocompatibility for bone regeneration. **International Journal of Biological Macromolecules**. Guilford, v. 104, p. 1143-1149, 2017.

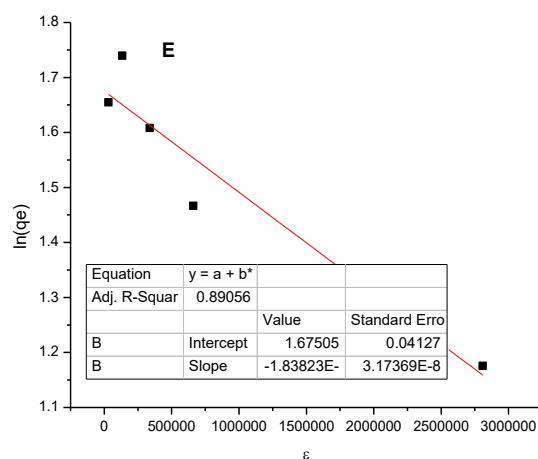
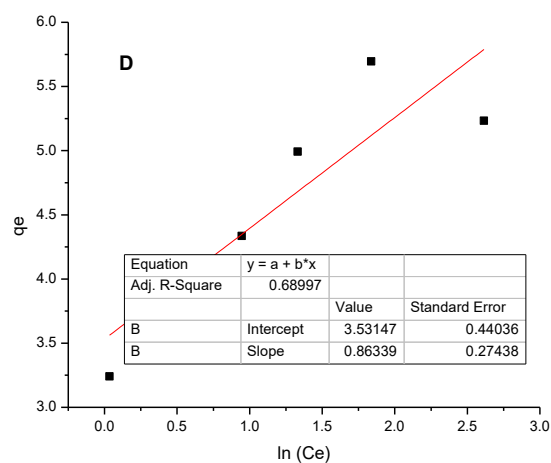
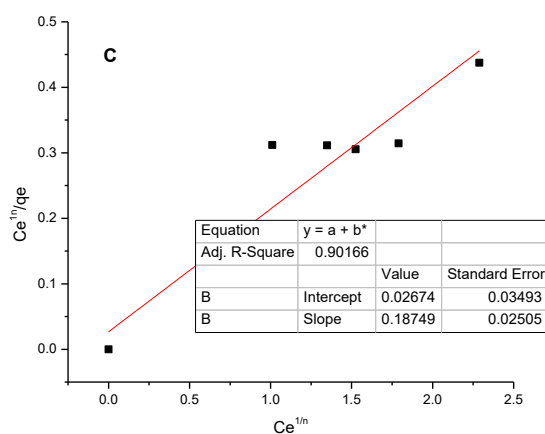
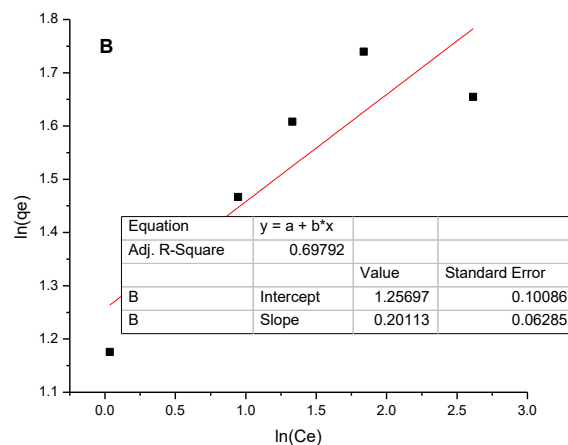
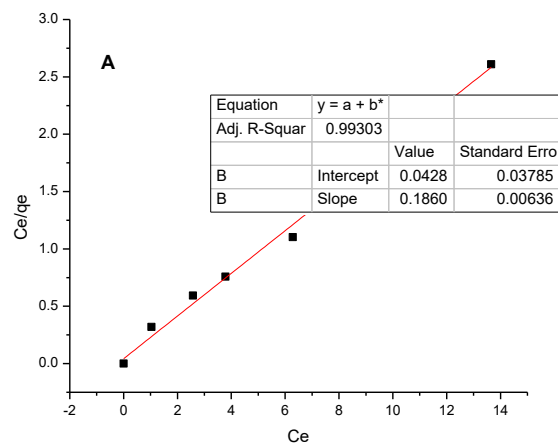
ZHENG, Y.; LI, P.; ZHANG, J.; WANG, A. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. **European Polymer Journal**. Oxford, v. 43, p. 1691-1698, 2007.

8 Anexo A

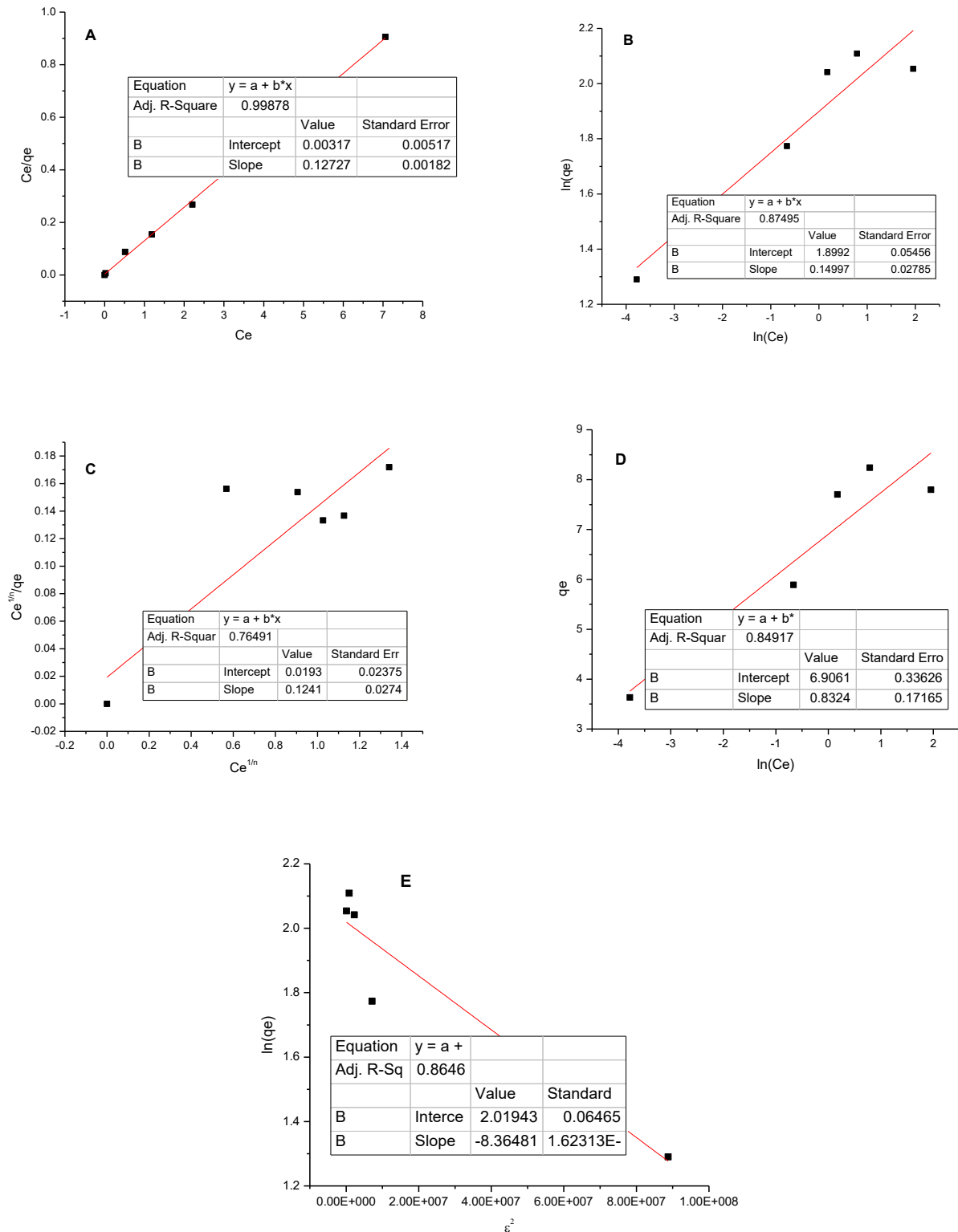
Gráficos dos modelos de isotermas de adsorção para determinação das constantes relacionadas a cada modelo. Para o hidrogel com 0 % de nanoargila – modelo de Langmuir (A), modelo de Freundlich (B), modelo de Langmuir-Freundlich (C), modelo de Temkin (D) e modelo de Dubinin-Radushkevich (E).



Gráficos dos modelos de isotermas de adsorção para determinação das constantes relacionadas a cada modelo. Para o hidrogel com 2 % de nanoargila – modelo de Langmuir (A), modelo de Freundlich (B), modelo de Langmuir-Freundlich (C), modelo de Temkin (D) e modelo de Dubinin-Radushkevich (E).



Gráficos dos modelos de isotermas de adsorção para determinação das constantes relacionadas a cada modelo. Para o hidrogel com 5 % de nanoargila – modelo de Langmuir (A), modelo de Freundlich (B), modelo de Langmuir-Freundlich (C), modelo de Temkin (D) e modelo de Dubinin-Radushkevich (E).



9 Anexo B

Valores de R_L para os hidrogéis e nanocompósitos contendo diferente teores de argila laponita RDS.

<i>Hidrogel 0 % laponita RDS</i>		<i>Hidrogel 2 % laponita RDS</i>		<i>Hidrogel 5 % laponita RDS</i>	
<i>Conc. paraquat (mg/L)</i>	<i>R_L</i>	<i>Conc. paraquat (mg/L)</i>	<i>R_L</i>	<i>Conc. paraquat (mg/L)</i>	<i>R_L</i>
5	0,0192	5	0,0441	5	0,0050
10	0,0097	10	0,0225	10	0,0025
15	0,0065	15	0,0151	15	0,0017
20	0,0049	20	0,0114	20	0,0012
25	0,0039	25	0,0091	25	0,0010
30	0,0032	30	0,0076	30	0,0008
40	0,0024	40	0,0057	40	0,0006