

EFEITO DE ADIÇÃO DE ARGILA NA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM HIDROGÉIS HÍBRIDOS NANOESTRUTURADOS

Denis Welton da Silva Nascimento^{1,*}, Luiz Henrique Capparelli Mattoso²,
Marcia Regina de Moura¹, Fauze Ahmad Aouada¹

¹ UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), Departamento de Física e Química (DFQ), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Faculdade de Engenharia da Unesp de Ilha Solteira (FEIS), Ilha Solteira, SP, Brasil, ²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, 13560-905, São Carlos, SP - *denis.feis@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

Neste trabalho, foi estudada a influência da argila cloisita- Na^+ na capacidade de absorção de água e nas propriedades cinéticas expoente difusional (n), constante de difusão (k) e coeficiente de difusão (D) de hidrogéis constituídos de poliácridamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC). Os resultados mostraram que a adição da argila diminuiu significativamente os valores de grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}). Por exemplo, a adição de 20 % de argila, reduziu Q_{eq} de $42,4 \pm 0,6$ para $32,0 \pm 1,4$ g/g, o que implica na diminuição da capacidade de absorção de água dos mesmos. Notou-se também que a adição de argila aumentou os valores dos parâmetros cinéticos k e D . Portanto, embora diminua a capacidade de absorção de água, a presença de argila aumenta a velocidade de absorção de água pelos nanocompósitos. Além disso, não foi observada variação significativa no parâmetro n , $n = 0,6$ (difusão por transporte anômalo).

Palavras-chave: Nanocompósitos; Hidrogéis; Liberação Controlada.

EFFECT OF ADDITION OF THE CLAY ON WATER ABSORPTION CAPABILITY IN NANOSTRUCTURED HYBRID HYDROGELS

Abstract

In this work, the influence of cloisite- Na^+ clay on the water absorption capability and kinetic properties – diffusional exponent (n), diffusion constant (k) and diffusion coefficient (D) of the hydrogels constituted by polyacrylamide (PAAm) and carboxymethylcellulose (CMC) was studied. The results showed that the addition of the clay significantly decreased the values of degree of swelling in the equilibrium state (Q_{eq}). For example, the addition of 20% of clay decreased the Q_{eq} from 42.2 ± 0.6 to 32.0 ± 1.4 g/g, which implies in the decrease of the capacity of water absorption of the hydrogels. It was also noted that the addition of clay increased the values of the k and D kinetic parameters. Therefore, although it decreases the capacity of water absorption, the presence of clay increases the speed of water absorption by the nanocomposites. Furthermore, significant variation in the parameter n was not observed, $n = 0.6$ (diffusion by anomalous transport).

Keywords: Nanocomposites; Hydrogels; Controlled Release.

Publicações relacionadas: Apresentado de forma de pôster no 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat); NASCIMENTO, D. W. S.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C.; AOUADA, F. A. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 17, p. 821-827, 2017.

1 INTRODUÇÃO

Dentre as diversas classes de materiais poliméricos, os hidrogéis vêm se tornando uma excelente opção tecnológica devido a suas inerentes propriedades, tais como: capacidade de liberação prolongada de água e solutos; facilidade de síntese em diferentes moldes; gama variada de monômeros precursores; síntese rápida com alta reprodutibilidade e baixo custo; além das propriedades inerentes aos materiais poliméricos.

Hidrogéis são materiais poliméricos reticulados que possuem a característica de absorver grande quantidade de água, comprovado no estudo sobre sensores para metais pesados (TOU et al., 2014), esses podem ainda liberar a água absorvida controladamente, sendo que suas propriedades podem ser variadas e controladas ajustando as condições de síntese, mais especificamente: concentrações de monômeros, reticulantes, iniciador e catalisador (Nascimento et al. 2017).

Segundo Li et al. (2008), Li et al. (2009), Kabiri et al. (2011) e Yi et al. (2011) uma nova classe de hidrogéis compósitos e nanocompósitos tem sido estudada, vislumbrando a potencialidade de aplicação desses como veículos carreadores para atuação em sistemas de liberação controlada de pesticidas e fertilizantes. Um método de síntese utilizado na obtenção de hidrogéis nanocompósitos consiste na inserção de argilominerais do tipo argila na solução formadora dos hidrogéis comprovado no estudo sobre hidrogéis nanocompósitos (HARAGUCHI; TAKEHISA, 2002).

A argila intercalada nas cadeias poliméricas pode atuar como um reticulante de cadeias poliméricas possuindo características superiores aos agentes reticulantes orgânicos comumente usados, sendo que hidrogéis nanocompósitos híbridos obtidos a partir desses materiais possuem excelentes transparência ótica e propriedades mecânicas, elevado grau de intumescimento e sensibilidade a estímulos externos comprovados no estudo sobre sínteses e propriedades de materiais nanocompósitos (HARAGUCHI, 2001).

O objetivo principal desse trabalho foi investigar a influência da argila cloisita- Na^+ nas propriedades hidrofílicas e cinéticas, por meio de medidas de grau de intumescimento, dos hidrogéis nanocompósitos biodegradáveis constituídos de poliacrilamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC) para aplicação em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese dos hidrogéis, grau de intumescimento e determinação dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos de intumescimento foram calculados por meio de medidas de grau de intumescimento em função do tempo em água destilada para hidrogéis de PAAm, CMC e argila cloisita- Na^+ , que foram obtidos por meio de polimerização/reticulação química via radicalar, catalisada por N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina, iniciada por persulfato de sódio e reticulada por N'-N-metilenobisacrilamida (Nascimento et al. 2017). Os nanocompósitos foram obtidos variando a concentração de argila cloisita- Na^+ (0 a 20% m/v), mantendo constante as concentrações de AAm e polissacarídeo CMC. Para cada curva, o expoente difusional (n) e constante de difusão (k) foram calculados utilizando a Equação a seguir:

$$kt^n = \frac{M_t}{M_0} \quad (1)$$

onde t é o tempo, K é conhecida como constante de difusão e depende do tipo do hidrogel e do meio de intumescimento, n é o expoente difusional, que fornece informação sobre o tipo de mecanismo de transporte que impulsiona a liberação/adsorção de um dado soluto, M_t é a massa do hidrogel em intumescimento medida em um tempo t (h) e M_0 é a massa do hidrogel seco.

O grau de intumescimento foi obtido a partir da razão entre a massa do hidrogel intumescido em um tempo t e a massa seca desse, ou seja, antes de iniciar o experimento. Foram realizadas triplicatas e os resultados indicam a média seguida pelo desvio padrão.

2.2 Cálculo do coeficiente de difusão “D”

O estudo de difusão do solvente para o interior dos hidrogéis foi realizado através das análises dos valores do coeficiente D , obtidos a partir da equação a seguir:

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{1/n} \quad (2)$$

onde D é dado em cm^2/s e r é o raio do hidrogel seco.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades hidrofílicas dos hidrogéis nanocompósitos

A Fig. 1 apresenta o estudo cinético da capacidade de absorção de água dos hidrogéis em função da concentração de nanoargila. Onde foi possível observar que os hidrogéis aumentaram o grau de intumescimento (Q) rapidamente nas 8 primeiras horas do estudo. Sendo que a partir de 24 horas os hidrogéis atingiram o estado de equilíbrio. Ou seja, a partir desse ponto a capacidade de absorção de água pelas matrizes híbridas foi saturada. Os resultados indicaram também que a adição de argila cloisita- Na^+ diminuiu significativamente o grau de intumescimento, dos hidrogéis com 1% de CMC em suas matrizes, no estado de equilíbrio (Q_{eq}) (nesse caso, Q_{eq} corresponde ao valor de Q após 48 horas de intumescimento), o que implica na diminuição da capacidade de absorção de água dos mesmos, como podemos ver na Fig. 2. Esse efeito é um indicativo que a nanoargila esteja atuando como reticulante físico das cadeias poliméricas. Logo, possuem menor capacidade de expansão.

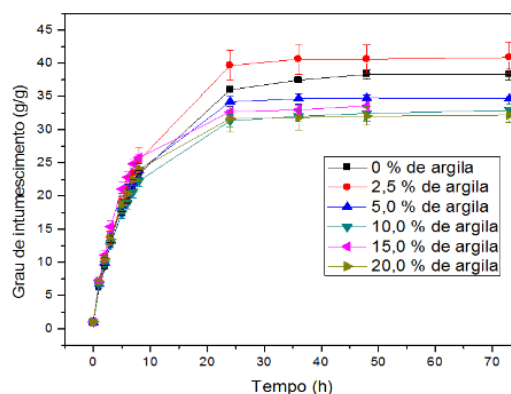


Fig. 1: Influência da nanoargila no grau de intumescimento de hidrogéis.

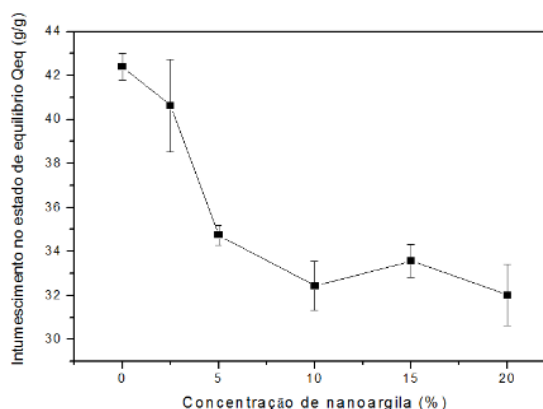


Fig. 2: Dependência do grau de intumescimento no estado de equilíbrio em função da concentração de nanoargila.

3.2 Influência da nanoargila sobre os parâmetros cinéticos

Foi calculado o valor dos parâmetros cinéticos para os mesmos hidrogéis estudados anteriormente, onde se observou que a adição de argila aumentou os valores dos parâmetros cinéticos K e D (Tab. 1), aumentando assim a velocidade de absorção de água pelos hidrogéis.

Tabela 1. Valores de n , K e D para diferentes concentrações de argila nos hidrogéis

Nanoargila	n	k (h^{-1})	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{h}$)
0 %	$0,64 \pm 0,01$	$0,16 *$	$3,2 \pm 0,2$
2,5 %	$0,62 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,2$
5 %	$0,62 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$	$4,5 \pm 0,4$
10 %	$0,59 \pm 0,01$	$0,20 *$	$4,0 \pm 0,2$
15 %	$0,62 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$6,6 \pm 0,2$
20 %	$0,59 \pm 0,03$	$0,22 *$	$4,7 \pm 0,5$

* desvio padrão $< 0,01$.

Além disso, não foi observada variação significativa no parâmetro n como podemos ver na tabela abaixo. Como os valores de n permaneceram entre 0,5 e 1,0, o processo de difusão ocorre por transporte anômalo, ou seja, tal processo é conduzido ao mesmo tempo por difusão e por relaxação das cadeias do hidrogel.

4 CONCLUSÃO

Foi possível obter com reprodutibilidade novos hidrogéis baseados no polissacarídeo CMC e acrilamida com diferentes teores de argila. Os resultados indicaram que a adição de argila cloisita- Na^+ diminuiu a capacidade de absorção de água, porém aumentou a velocidade de absorção de água. Como o expoente difusional (n) manteve-se praticamente constante em $n = 0,6$, podemos concluir que as difusões se dão por transporte anômalo. A partir dessas caracterizações, foi possível selecionar os de melhores desempenhos para futuro estudos sobre liberação controlada de insumos agropecuários.

AGRADECIMENTOS

UNESP, CAPES, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro e concessão de bolsas de estudo e de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- HARAGUCHI, K. *Polymer Journal*, v. 43, n. 3, p. 223-241, 2011.
- HARAGUCHI, K.; TAKEHISA, T. *Advanced Materials*, v. 14, n. 16, p. 1120-1124, 2002.
- KABIRI, K.; OMIDIAN, H.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; DOROUDIANI, S. *Polymer Composites*, v. 32, n. 2, p. 277-289, 2011.
- LI, J.; LI, Y.; DONG, H. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, n.4, p. 1336-1342, 2008.
- LI, J.; LU, J.; LI, Y. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, n. 1, p. 261-268, 2009.
- NASCIMENTO, D. W. S.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C.; AOUADA, F. A. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 17, p. 821-827, 2017.
- TOU, Z. Q.; KOH, T. W.; CHAN, C. C. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 202, p. 185-193, 2014.
- YI, Y.; XU, S.; SUN, H.; CHANG, D.; YIN, Y.; ZHENG, H.; XU, H.; LOU, Y. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 2, p. 1007-1013, 2011.