

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1ª edição**

1ª impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.  
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).  
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação

---

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

---

## CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE HIDROGÉIS MODIFICADOS COM ALTAS QUANTIDADES DE ARGILOMINERAIS

---

**Adriel Bortolin, Fauze Ahmad Aouada, André R. T. Serafim, Caue Ribeiro, Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP  
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP. Depto. de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 15385-000 Ilha Solteira – SP  
drielb@hotmail.com

**Projeto Componente: PC5    Plano de Ação: PA2**

---

### Resumo

Hidrogéis biodegradáveis modificados com altos teores de montmorilonita cálcica (MMt) foram obtidos por polimerização via radical livre. Parte dos materiais sofreram tratamento de hidrólise e todos foram caracterizados frente suas propriedades estruturais e morfológicas, onde observou-se uma dispersão homogênea dos constituintes do hidrogel, destacando-se os casos onde o material sofreu tratamento de hidrólise.

**Palavras-chave:** Hidrogel, biodegradável, acrilamida, metilcelulose, hidrólise, caracterização morfológica

---

### Introdução

---

Hidrogéis baseados em polissacarídeos e argilominerais vem recebendo destaque na literatura, pois os polissacarídeos tornam o material biodegradável (PENG et al, 2008) e os argilominerais aumentam a capacidade de troca iônica do hidrogel.

Argilominerais incorporados ao hidrogel tem a característica de melhorar suas propriedades mecânicas, de sorção e desorção de nutrientes reduzindo consideravelmente o custo do hidrogel, fazendo com que ele fique competitivo no mercado. Nanocompósitos de hidrogéis modificados com argilominerais também vêm sendo estudados para diversas aplicações na área de sorção e desorção controlada, visto que a presença da mesma provoca maior interação do gel com grupos catiônicos presentes no meio de intumescimento (YUMEI et al, 2009). A formação de hidrogéis nanoestruturados com argilominerais já foi estudada por alguns autores (ZHANG et al, 2006 e KASGOEZ & DURMUS, 2008), porém ainda com grande enfoque na modificação das propriedades do hidrogel como

material base, principalmente quanto ao aumento da resistência mecânica do mesmo, e até então, a maioria dos trabalhos reportados na literatura, trata-se da síntese desses materiais com baixos teores de Argila (até 2,0 % m/m).

Neste trabalho, propôs-se a síntese de hidrogéis com altas proporções de argila, até 50,0% m/m e esses materiais foram caracterizados frente a suas propriedades estruturais e morfológicas.

### Materiais e métodos

---

Os hidrogéis constituídos por poliacrilamida (PAAm) e o polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) e montmorilonita cálcica (MMt) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo MC e MMt. Como agente reticulante foi usado N'-N metileno-bisacrilamida (MBAAm, Aldrich), como catalisador N,N,N',N'- tetrametil- etilenodiamina (TEMED) e como iniciador foi usado persulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Os materiais obtidos foram purificados por 10 dias e secos. Parte desses materiais passaram por tratamento de hidrólise,

onde foram levados a estufa a 70° C em solução de NaOH 0,5 M por 18 horas.

As propriedades estruturais e morfológicas foram analisadas através de difratogramas e micrografias, respectivamente. Para ambas as análises utilizou-se o mesmo procedimento de preparação de amostra, onde, depois de intumescidos até o equilíbrio em água, os hidrogéis foram retirados e imersos em nitrogênio líquido e posteriormente liofilizados por 48 horas. Em seguida o material foi levado para as análises de DRX, nas quais foi utilizado um difratômetro modelo Shimadzu LabX XDR-6000, operando com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação Cu K<sub>α</sub> (λ = 0.154 nm). A velocidade de varredura utilizada foi de 1,0° min<sup>-1</sup> e a leitura de ângulo de Bragg entre 3° e 60°. Para as micrografias e o mapa de EDX, recobriu-se as amostras com uma fina camada de ouro, com o intuito de manter a estrutura do material. As micrografias dos hidrogéis foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL (Modelo JSM-6510).

## Resultados e discussão

A Fig 1 mostra as micrografias obtidas para os hidrogéis sintetizados com e sem o tratamento de hidrólise. A morfologia desses hidrogéis apresentou estruturas foliáceas bastantes homogêneas as quais são características de hidrogéis constituídos por polissacarídeos. Os hidrogéis sem o tratamento de hidrólise não apresentaram mudanças significativas na morfologia de poros com a adição da argila (Fig 1a, c, e). Porém após o tratamento de hidrólise, pôde-se observar dois comportamentos distintos: i) aumento geral no tamanho dos poros devido ao maior grau de intumescimento; ii) o tamanho dos poros diminui com a adição do argilomineral, indicando que a presença da carga afeta o intercrucamento de cadeias na formação do hidrogel.

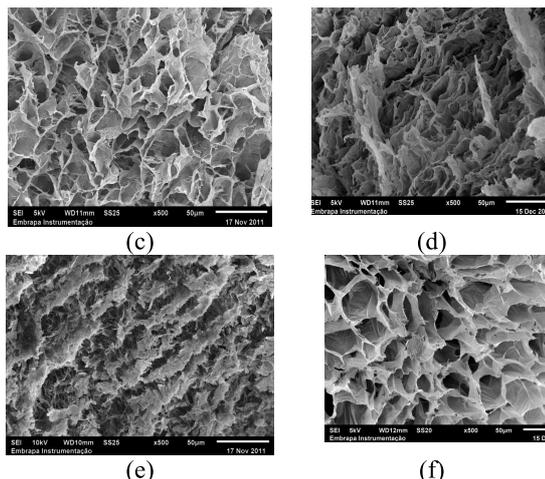
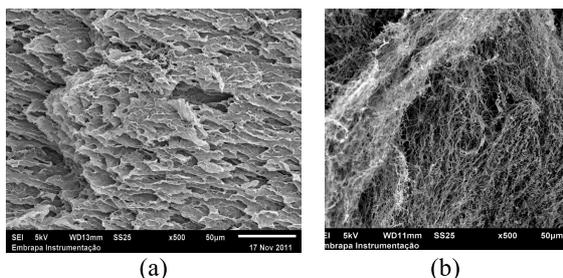


Fig. 1: Micrografias, obtidas por MEV para: (a) hidrogel puro; (b) hidrogel puro hidrolisado; (c) hidrogel (1:1); (d) hidrogel (1:1) hidrolisado; (e) hidrogel (3:1); (f) hidrogel (3:1) hidrolisado.

A dispersão da argila na matriz de hidrogel foi observada por medidas de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDX). A Tab 1 mostra a análise semi-quantitativa dos respectivos elementos presentes no mapa de EDX.

Tab. 1: Análise quantitativa dos elementos apresentados no mapa de EDX do hidrogel (1:1).

| Elemento     | Percentagem em peso | Percentagem atômico |
|--------------|---------------------|---------------------|
| C            | 2,27                | 3,78                |
| N            | 7,78                | 11,11               |
| O            | 38,06               | 47,65               |
| Mg           | 2,19                | 1,80                |
| Al           | 13,58               | 10,09               |
| Si           | 35,24               | 25,08               |
| Ca           | 0,88                | 0,49                |
| <b>Total</b> | <b>100</b>          | <b>100</b>          |

Pode-se observar a presença de todos os elementos que constituem o argilomineral montmorilonita cálcica (fórmula estrutural - Ca<sub>0,6</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O), indicando sua efetiva incorporação. O mapeamento para os elementos Si e Al, provenientes exclusivamente do argilomineral nesses nanocompósitos, indicam que ocorreu uma boa dispersão da argila na matriz polimérica.

Na fig 2 são mostrados os difratogramas de raios-X da MMt, hidrogel PAAm e MC e seus nanocompósitos preparados com diferentes teores de argila para os hidrogéis com e sem o tratamento de hidrólise. As distâncias interlamelares ou distâncias interplanares basais

( $d_{001}$ ) das amostras foram calculadas a partir dos respectivos picos de difração.

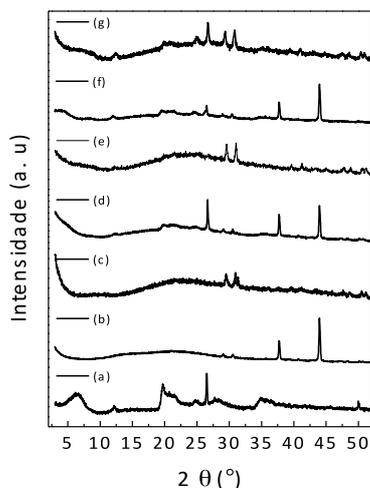


Fig. 2: Difratoformas obtidos para (a) MMT pura; (b) hidrogel puro; (c) hidrogel puro hidrolisado; (d) hidrogel (3:1); (e) hidrogel (3:1) hidrolisado; (f) hidrogel (1:1); (g) hidrogel (1:1) hidrolisado.

O difratograma da argila pura mostrou um intenso pico em  $2\theta = 6,56^\circ$ , referente ao plano basal e correspondendo a uma distância interlamelar  $d_{001} = 1,35$  nm, na qual identifica-se a fase MMT, como esperado. Observa-se ainda os picos a 25 e 27°, correspondentes a possíveis contaminações com quartzo, comumente identificadas em materiais de origem mineral.

Pode-se observar ainda para o hidrogel puro picos de difração em 38 e 45°, correspondendo a distâncias inter-planares de 2,63 e 2,09 Å. Nos materiais nanocompósitos, não foram observados picos característicos da argila na região entre  $2\theta = 3-10^\circ$ , indicando boa nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila na matriz de hidrogel para todas as condições, à exceção da condição 50% MMT, onde o plano basal deslocou-se para  $3,90^\circ$ , o que corresponde a  $d_{001} = 2,26$  nm. Este comportamento era esperado, visto que neste maior teor de argila, há menor quantidade de hidrogel para separação das lamelas. Porém, o deslocamento do plano basal mesmo nesta condição indica a boa interação do argilomineral com o hidrogel. O processo de hidrólise facilitou a nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila na matriz de hidrogel, permitindo mesmo nesta condição o desaparecimento do plano basal. O processo de hidrólise é revelado nos difratogramas, pelo desaparecimento das reflexões referentes às distâncias interplanares de 2,63 e 2,09 Å,

indicando que o ataque básico quebrou a estrutura rígida ao longo das cadeias, diminuindo provavelmente o seu comprimento médio. Entretanto, esse efeito provavelmente não altera a interação entre cadeias, provavelmente associada a ligações de hidrogênio e revelada pela identificação das reflexões a 3,18 e 2,88 Å, que revelam que esta periodicidade se manteve mesmo após a hidrólise.

## Conclusões

Foi possível sintetizar hidrogéis com altos teores de MMT e pelas análises de DRX e MEV observou-se que o hidrogel ficou com uma estrutura bastante homogênea, indicando que foi possível a obtenção dos nanocompósitos. Cabe a trabalhos futuros avaliar a aplicação desses materiais em sistemas de liberação de insumos agrícolas.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPQ, FINEP, CAPES, EMBRAPA.

## Referências

- KASGOEZ, H. & DURMUS, A. *Polym. Advan. Technol.*, 19: 838, 2008
- PENG, L., SIDDARAMAIAH, N.H.K., SEOK, B. H., Lee, J.H. *Composites Part B: Engineering*, 39: 5, 2008.
- YUMEI, Y., XIANG S.P.W. *European Polymer Journal*, 45: 2, 2009.
- ZHANG, L.; ZHOU, Y. & WANG, Y. J. *Chem. Technol. Biot.*, 81: 799, 2006