



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Hidrogéis de Poliacrilamida e Bentonita: síntese,  
caracterização e aplicação na agricultura**

*Manoel Prudente de Almeida Neto*

*Tese de Doutorado*

Fortaleza – Ceará

Julho - 2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Hidrogéis de Poliacrilamida e Bentonita: síntese,  
caracterização e aplicação na agricultura**

*Manoel prudente de Almeida Neto*

Tese submetida à  
coordenação do curso de  
Pós-graduação em Química  
Inorgânica, como requisito  
parcial para obtenção do  
grau de Doutor.

**FORTALEZA – CEARÁ**  
Julho - 2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A449h Almeida Neto, Manoel Prudente.

Hidrogéis de poliacrilamida e bentonita : síntese, caracterização e aplicação na agricultura / Manoel Prudente Almeida Neto. – 2010.  
129 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2010.

Orientação: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa.

1. Hidrogel. 2. Poliacrilamida. 3. Bentonita. I. Título.

CDD 540

---

O presente trabalho se desenvolveu sob orientação da professora **Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa**, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

**Agradecimento.**

À professora Judith Pessoa de  
Andrade Feitosa pela orientação  
tanto na vida profissional quanto  
na vida pessoal.

## RESUMO

Argilas refere-se às partículas de solo que possuem diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e alumínio (filossilicatos). As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas bidimensionais empilhadas. Hidrogéis são polímeros hidrofílicos reticulados que têm a capacidade de absorver grandes quantidades de água ou soluções aquosas (10-1000 vezes o seu peso ou volume original) em períodos de tempo relativamente pequenos. Uma das principais aplicações dos hidrogéis superabsorventes tem sido na agricultura, pois os mesmos podem melhorar várias propriedades do solo tais como: a capacidade de retenção de água, a retenção de nutrientes. Para melhorar as propriedades dos hidrogéis, silicatos inorgânicos podem ser utilizados para diminuir os custos de produção e aumentar a resistência das matrizes poliméricas. A preparação da argila organofílica é um passo crucial para a síntese dos nanocompósitos de polímeros insolúveis em água e argilas. Alguns cátions orgânicos tais como alquilamônio, têm sido utilizados na preparação da argila orgânica através de reações de troca iônica. Géis de poliacrilamida têm sido estudados desde a década de 80. Inúmeros géis de acrilamida e/ou ácido acrílico foram estudados contendo montmorilonita ou bentonita. Neste trabalho, sintetizamos hidrogéis superabsorventes de compósitos de poliacrilamida e copolímero de acrilamida e acrilato de sódio com bentonita *in natura* e organofílica para utilização como condicionadores de solos. Fez-se a síntese de hidrogéis nanocompósitos de poliacrilamida com bentonita *in natura* e modificada organicamente. Os hidrogéis com argila apresentaram melhores propriedades mecânicas em comparação com os hidrogéis sem argila. O hidrogel hidrolisado de poliacrilamida com 10% de argila *in natura* apresentou uma absorção de água de 1238 vezes em relação a sua massa e foi, dentre todos os hidrogéis testados, o mais eficiente e mostrou ser uma ótima alternativa para aplicação como condicionador de solo sendo superior, até, ao produto utilizado no mercado atualmente.

## ABSTRACT

Clays refers to soil particles that have diameters less than 2  $\mu\text{m}$  and who may include different types of minerals: silica lamellar magnesium and aluminum (phyllosilicates). Clays have a structure consisting of stacked two-dimensional nano-crystalline lamellae. Hydrogels are crosslinked hydrophilic polymers that have the capacity to absorb large quantities of water or aqueous solutions (10-1000 times their original weight or volume) in short times. A main applications of the superabsorbent hydrogels has been in agriculture since they can improve several soil properties such as the ability of water retention, nutrient retention. To improve the properties of hydrogels, inorganic silicates may be used to reduce production costs and increase the resistance of polymer matrices. The preparation of organoclay is a crucial step for the synthesis of nanocomposites of polymers insoluble in water and clays. Some organic cations such as alkylammonium, have been used in the preparation of organic clay through ion exchange reactions. Polyacrylamide gels have been studied since the 80s. Many of acrylamide gels and/or acrylic acid were studied containing montmorillonite or bentonite. In this work, we synthesized superabsorbent hydrogels composites polyacrylamide and copolymer of acrylamide and sodium acrylate with bentonite *in natura* and organophilic for use as soil conditioners. This make to synthesis of polyacrylamide hydrogel nanocomposites with bentonite *in natura* and organically modified. The hydrogels with clay showed better mechanical properties compared to hydrogels without clay. The polyacrylamide hydrogel hydrolyzed with 10% clay *in natura* showed a water uptake of 1238 fold relative to its mass and was, among all hydrogels tested, proved to be more efficient and a great alternative for application as soil conditioner and higher, even used the product on the market today.



## ÍNDICE

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Argilas.....	1
1.1.1. Definições Importantes.....	1
1.1.2. Estrutura.....	2
1.1.3. Exploração das argilas.....	7
1.1.4. Beneficiamento.....	9
1.1.4.1. Ativação.....	9
1.1.4.2. Ativação ácida.....	10
1.1.5. Modificação química das argilas.....	11
1.1.5.1. Organofilização.....	12
1.1.5.2. Pilarização.....	13
1.1.6. Aplicação de argilas.....	15
1.1.6.1. Fluido de Perfuração.....	15
1.1.6.2. Nanocompósitos Polímero-Argila.....	15
1.1.6.3. Liberação de agroquímicos.....	16
1.1.6.4. Liberação de Fármacos.....	18
1.2. Hidrogéis.....	20
1.2.1. Hidrogéis Superabsorventes.....	20
1.2.1.1. Hidrogéis Superabsorventes com Argila.....	24
1.2.1.2. Hidrogéis Superabsorventes de poliacrilamida e/ou poliacrilato com Montmorilonita/Bentonita.....	28
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>35</b>
2.1. Objetivo Geral.....	35
2.2. Objetivos Específicos.....	35
<b>3. Experimental.....</b>	<b>36</b>
3.1. Materiais.....	36
3.2. Caracterização da argila.....	36
3.2.1. Análise química.....	36
3.2.2. Cálculo da CTC.....	36
3.2.2.1. Extração com cloreto de potássio.....	36

3.2.2.2.	Extração com ácido clorídrico.....	37
3.2.2.3.	Extração com acetato de amônio pH 7,00.....	37
3.2.3.	Análises de difração de raios-X.....	37
3.2.4.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	38
3.2.5.	Determinação do tamanho de partícula.....	38
3.2.6.	Condutância da Dispersão da Argila.....	38
3.2.7.	Umidade da Argila <i>in natura</i> .....	38
3.3.	Modificação da argila.....	38
3.3.1.	Método 1 (OARG1).....	39
3.3.2.	Método 2 (OARG2).....	39
3.3.3.	Método 3 (OARG3).....	39
3.3.4.	Método 4 (OARG4).....	39
3.4.	Síntese dos hidrogéis.....	40
3.4.1.	Síntese do hidrogel de poliacrilamida (PAM).....	40
3.4.2.	Síntese dos compósitos de poliacrilamida/argila.....	41
3.4.3.	Hidrólise dos géis.....	42
3.5.	Caracterização dos hidrogéis.....	42
3.5.1.	Análise Elementar.....	42
3.5.2.	Determinação da Composição dos Hidrogéis.....	43
3.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.5.4.	Reologia dinâmica.....	43
3.5.5.	Determinação do módulo de elasticidade e densidade de reticulação dos hidrogéis.....	44
3.5.6.	Cinética de intumescimento dos hidrogéis.....	45
3.5.6.1.	Intumescimento em Água Destilada.....	45
3.5.6.2.	Ciclos de Intumescimento dos hidrogéis em Água Destilada..	46
3.5.6.3.	Intumescimento em Solução de NaCl.....	46
3.5.6.4.	Intumescimento em Solução de Solo Simulado.....	46
3.5.6.5.	Intumescimento dos hidrogéis em solo.....	47
3.6.	Teste de aplicação dos hidrogéis na agricultura.....	50
4.	Resultados e Discussão.....	51
4.1.	Caracterização da argila.....	51

4.1.1. Análise Química.....	51
4.1.2. Cálculo da CTC.....	52
4.1.3. Difração de Raios-X.....	52
4.1.4. Umidade da Argila.....	53
4.1.5. Tamanho de Partícula.....	54
4.1.6. Condutância da Dispersão da Argila.....	56
4.2. Caracterização da organoargila.....	58
4.2.1. Análises de Infravermelho.....	58
4.2.2. Difração de Raios-X.....	60
4.3. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com Diferentes Teores de Argila <i>in natura</i> .....	64
4.4. Hidrogéis de Poliacrilamida Hidrolisada com Bentonita <i>in natura</i> .	65
4.4.1. Determinação do Grau de Hidrólise da Poliacrilamida por Análise Elementar.....	65
4.4.2. Determinação da Relação Acrilamida/Acrilato nos Hidrogéis Hidrolisados por FTIR.....	66
4.4.3. Cinéticas de Intumescimento dos Hidrogéis Hidrolisados	67
4.5. Comparação dos Hidrogéis de Poliacrilamida com e sem Argila <i>in natura</i> e com Gel Comercial.....	69
4.5.1. Cinéticas de intumescimento.....	69
4.5.2. Ciclos de Intumescimento.....	71
4.5.3. Efeito da Força Iônica.....	73
4.5.4. Intumescimento em solução de solo simulado (SSS).....	74
4.5.5. Intumescimento em solo.....	75
4.6. Caracterização dos Hidrogéis de Poliacrilamida com Bentonita <i>in natura</i> .....	75
4.6.1. Análises de Infravermelho.....	75
4.6.2. Difração de raios-X.....	78
4.6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
4.6.4. Reologia.....	81
4.6.5. Determinação do Módulo de Elasticidade.....	82
4.7. Hidrogéis com Argila Organofílica.....	85

4.7.1. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com diferentes solventes de lavagem.....	85
4.7.2. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com diferentes organoargilas.....	86
4.7.3. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com diferentes percentuais de OARG4.....	87
4.7.4. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com melhores intumescimentos.....	89
4.8. Teste de aplicação dos hidrogéis na agricultura.....	89
5. Conclusões.....	95
6. Referências bibliográficas.....	97

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Arranjo das Lamelas de argila esmectitas.....	2
Figura 2: Diagrama esquemático geral das argilas do tipo esmectita.....	6
Figura 3: Efeito do teor de carbonato de sódio no inchamento da argila .....	10
Figura 4: Diagrama esquemático da pilarização de uma esmectita com alumina.....	14
Figura 5: Morfologia dos compósitos formados entre argila e a matriz polimérica.....	26
Figura 6: Estrutura da poliacrilamida neutra, aniônica e catiônica.....	31
Figura 7: Representacao da reação de polimerizacao e reticulacao da acrilamida.....	41
Figura 8: Sistema utilizado no intumescimento dos hidrogéis.....	45
Figura 9: Fotos dos sistemas utilizados no intumescimento em solo.....	48
Figura 10: Foto do sistema em processo de pesagem.....	49
Figura 11: Variação da massa da argila de acordo do tempo de aquecimento.....	54
Figura 12: Variação no tamanho da partícula de argila de acordo do tempo de esfoliação.....	55
Figura 13: Distribuição de tamanho da argila Na-Montmorilonita de Wyoming deduzida por MET.....	56
Figura 14: Simulação de duas camadas da argila montmorilonita.....	57
Figura 15: Variação da massa da argila de acordo do tempo de aquecimento.....	58
Figura 16: Espectros de infravermelho do Cetremide, da argila natural e das organoargilas.....	59
Figura 17: Estrutura química do cetremide.....	60
Figura 18: Difractogramas de raios-X da bentonita natural e das organoargilas.....	61
Figura 19: Conformações prováveis de cátions intercalados.....	62
Figura 20: Arranjo do surfactante HDTMA <sup>+</sup> na bentonita.....	63

Figura 21: Cinética de intumescimento de hidrogéis com diferentes teores de argila <i>in natura</i> .....	64
Figura 22. Relação entre a quantidade de argila <i>in natura</i> e o intumescimento do hidrogel.....	65
Figura. 23: Curva de calibração de absorbância relativa <i>versus</i> percentual de acrilato.....	66
Figura 24: Cinética de intumescimento de hidrogéis hidrolisados com diferentes teores de argila <i>in natura</i> .....	67
Figura 25: Relacao entre a quantidade de Argila <i>in natura</i> e Intumescimento do Hidrogel Hidrolisado.....	68
Figura 26: Cinética de intumescimento de hidrogéis com 10% de argila <i>in natura</i> hidrolisado e não hidrolisado.....	69
Figura 27: Cinética de intumescimento de hidrogéis BENPG10, PAM; PAMCOM, BENPG10H e PAMH.....	70
Figura 28: Ciclos de Intumescimento do hidrogel BENPG10H.....	72
Figura 29: Ciclos de Intumescimento do hidrogel PAMH.....	72
Figura. 30: Espectros de Infravermelho da Bentonita <i>in natura</i> , e dos géis PAMH e BENPG10H.....	76
Figura 31: Ampliação dos espectros de Infravermelho da Bentonita <i>in natura</i> e dos géis.....	77
Figura. 32: Difrátogramas de Raios-X da Bentonita <i>in natura</i> , BENPG10, BENPG10H.....	79
Figura. 33: Micrografias dos géis.....	80
Figura 34: Micrografia ampliada do hidrogel BENPG10H.....	81
Figura 35: Influência da frequência no módulo de armazenamento e módulo de perda para os hidrogéis.....	82
Figura 36: Tensão em função da deformação para o hidrogel compósito acrilamida-acrilato com 10% <i>m/m</i> de argila.....	83
Figura 37: Cinética de Intumescimento dos hidrogéis lavados com diferentes solventes.....	86
Figura 38: Cinética de Intumescimento dos hidrogéis com diferentes organoargilas.....	87

Figura 39: Cinética de intumescimento de hidrogéis com diferentes teores de OARG4.....	88
Figura 40: Cinética de intumescimento de hidrogéis hidrolisados com diferentes teores de OARG4.....	88
Figura 41: Cinética de intumescimento de hidrogéis com 10% m/m de Argila <i>in natura</i> e OARG4.....	89
Figura 42: Variação da área foliar (folha grande) após o desbaste.....	91
Figura 43: Variação da área foliar (folha pequena) após o desbaste.....	92
Figura 44: Fotos dos sistemas de cultivo.....	93
Figura 45: Biomassa Total dos sistemas de cultivo após o estresse hídrico.	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Família dos argilominerais 1:1 difórmicos (distância interlamelar de 7Å).....	3
Tabela 2: Família dos argilominerais 2:1 trifórmicos (distância interlamelar de 10Å) – Grupo da montmorilonita e vermiculita.....	4
Tabela 3: Família dos argilominerais 2:1 trifórmicos (distância interlamelar de 10Å) – Grupo das micas e outros minerais.....	5
Tabela 4: Hidrogéis superabsorventes de compósitos polímero/argila.....	27
Tabela 5: Hidrogéis superabsorventes de compósitos graftizados polímero/argila.....	28
Tabela 6: Hidrogéis compósitos de polímero de acrilamida ou ácido acrílico, com bentonita ou montmorilonita obtidos por polimerização radicalar em solução com iniciador redox.....	30
Tabela 7: Tensoativos empregados na organofilização da bentonita ou montmorilonita utilizada na síntese de hidrogéis compósitos de polímero de acrilamida ou ácido acrílico.....	31
Tabela 8: Intumescimento de hidrogéis compósitos de acrilamida e/ou ácido acrílico com bentonita ou montmorilonita com alguns parametros de obtenção e controle.....	32
Tabela 9: Modo de dispersão, intercalação ou esfoliação da bentonita ou montmorilonita para a síntese dos hidrogéis compósitos de polímero de acrilamida ou ácido acrílico, com a argila.....	34
Tabela 10: variáveis aplicadas nos quatro procedimentos de modificação das argilas.....	40
Tabela 11. Caracterização física do solo.....	47
Tabela 12. Caracterização química do solo.....	48
Tabela 13: Percentagens das espécies químicas presentes na Bentonita...	51
Tabela 14. Análise química em % em óxidos (m/m) de bentonitas comerciais.....	52



Tabela 15 – CTC da argila Bentonita (meq/100g).....	52
Tabela 16: Atribuição dos picos do difratograma da argila natural.....	53
Tabela 17: Distâncias entre as camadas da bentonita natural, organoargilas e compósito.....	60
Tabela 18: Distâncias entre as camadas da bentonita “in natura” e nas organoargilas.....	61
Tabela 19. Bentonita/montmorilonita organofílica com HDTMA.....	63
Tabela 20: Valores da análise elementar e razão entre acrilato/ acrilamida dos géis.....	66
Tabela 21: Absorbância relativa e percentual de acrilato nos hidrogéis hidrolisados.....	67
Tabela 22: Parâmetros de Cinética de Intumescimento para os Hidrogéis...	71
Tabela 23: W (gH <sub>2</sub> O/g) em função da força iônica para os hidrogéis.....	74
Tabela 24: Valores de intumescimento dos hidrogéis em solução de solo simulado (SSS) e em água destilada.....	74
Tabela 25: Valores de intumescimento dos hidrogéis em solo.....	75
Tabela 26: Valores das bandas no infravermelho e suas atribuições	78
Tabela 27: Valores de módulo de elasticidade (E), força necessária para efetuar a compressão (F) e densidade de reticulacao (V <sub>e</sub> ) dos hidrogéis.....	85
Tabela 28: Valores de aumento da absorção máxima de água entre o hidrogel hidrolisado e sem hidrólise ( $\Delta I$ ), diminuição no módulo elástico ( $\Delta E$ ), redução na densidade de reticulacao ( $\Delta V_e$ ) e suas razões para os hidrogéis.....	85
Tabela 29. Perda de água (em gramas) em cada intervalo de tempo.....	90

## **1. Introdução**

### **1.1. Argilas**

#### **1.1.1. Definições Importantes**

Argilas não são prontamente definíveis, permitindo vários conceitos subjetivos (Gomes, 1996). É difícil definir o termo precisamente devido à grande variedade de materiais que têm sido designados por argilas (Santos, 1989). O termo é de fato usado em vários sentidos. Assim, para o ceramista a argila é um material natural que desenvolve plasticidade quando misturado com água em quantidade adequada; para o sedimentologista, argila é um termo granulométrico abrangendo todo o sedimento em que dominam partículas com diâmetro esférico equivalente  $\leq 2 \mu\text{m}$  e é definida como uma rocha, formada por um agregado de partículas muito finas, não identificáveis ao olho nu (Lopes, 2000); para o mineralogista, argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados minerais argilosos que são silicatos hidratados em que podem estar presentes metais, tais como: Al, Fe, Mg, K etc., que apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina; para o pedologista, argila é a fração que compreende partículas de dimensão coloidal e a mais ativa de um solo (Santos, 1989); para outros pesquisadores as argilas são definidas como materiais naturais terrosos, de granulação fina que, quando umedecidas em água, apresentam plasticidade; finalmente para um leigo, argila é o barro, algo pegajoso que simplesmente gruda nos sapatos.

De modo geral, o termo *argilas* refere-se às partículas de solo que possuem diâmetro inferior a  $2 \mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo *argilominerais* é usado para designar especificamente os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (Bergaya, 2006).

### 1.1.2. Estrutura

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas bidimensionais empilhadas. As lamelas têm pouco mais de 1 nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os diferentes grupos de argila são definidos de acordo com a maneira com que as folhas se arranjam, formando as lamelas 1:1, na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; e 2:1, na qual uma folha octaédrica está localizada entre duas folhas tetraédricas (Meunier, 2005). O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita, 1:1. Entre as argilas 2:1, a bentonita figura entre as mais abundantes e tecnologicamente mais relevantes.

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si – O com cantos compartilhados como mostrado no diagrama esquemático da Figura 1. Cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de  $(\text{Si}_2\text{O}_5)$  para a folha. Da mesma forma, as folhas octaédricas são compostas por cátions  $\text{Al}^{3+}$  ligados a ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ , resultando em uma fórmula química efetiva de  $\text{AlO}(\text{OH})_2$  (Fahrenholtz, 2008). Nas Tabelas de 1 a 3 pode-se observar a classificação das argilas.

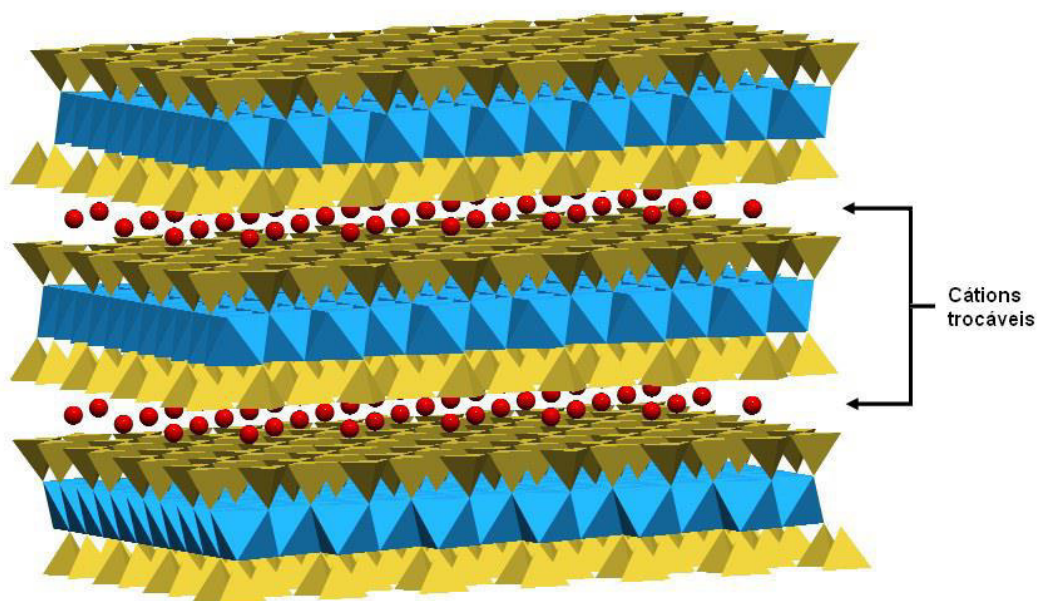


Figura 1: Arranjo das lamelas de argilas esmectitas

Tabela 1: Família dos argilominerais 1:1 difórmicos (distância interlamelar de 7Å) (Santos, 1989)

Classe Geral	População da camada octaédrica	Nome do grupo	Argilominerais do grupo	Fórmula da cela unitária
Silicatos em camadas ou lamelares	Dioctaédrica	Caulinita	Nacrita	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Diquita	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Caulinita	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Haloisita - 7Å	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Haloisita - 10Å	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Trioctaédrica	Serpentina	Antigorita	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Crisotila	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Lizardita	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Ortosserpentina	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Amesita	$(\text{Mg}_4\text{Al}_2)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Cronstedtita	$(\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_2)\text{Si}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Chamosita	$(\text{Fe}^{2+}_{3,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{1,6})(\text{Si}_{2,6}\text{Al}_{1,4})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Tabela 2: Família dos argilominerais 2:1 trifórmicos (distância interlamelar de 10Å) – Grupo da montmorilonita e vermiculita (Santos, 1989)

Classe Geral	População da camada octaédrica	Nome do grupo	Argilominerais do grupo	Fórmula da cela unitária
Silicatos em camadas ou lamelares	Dioctaédrica		Beidelita	$0,33M^+ \cdot Al_2 (Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
			Nontronita	$0,33M^+ \cdot Fe_2 (Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
			Volconscoíta	$0,33M^+ \cdot (Fe,Cr,Al)_2 (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Esmectita	Montmorilonita	$0,33M^+ \cdot (Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
			Saponita	$0,33M^+ \cdot Mg_3 (Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Trioctaédrica	Vermiculita	Vermiculita Dioctaédrica	$0,67M^+ \cdot (Al, Fe, etc)_2 (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Esmectita	Sauconita	$0,33M^+ \cdot (Mg, Zn)_3 (Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
			Hectorita	$0,33M^+ \cdot (Mg, Li)_3 (Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
		Vermiculita	Vermiculita	$0,67M^+ \cdot (Al, Fe, etc)_3 (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$

Tabela 3: Família dos argilominerais 2:1 trifórmicos (distância interlamelar de 10Å) – Grupo das micas e outros minerais (Santos, 1989)

Classe Geral	População da camada octaédrica	Nome do grupo	Argilominerais do grupo	Fórmula da cela unitária
Silicatos em camadas ou lamelares	Dioctaédrica	Micas hidratadas ou hidromicas	Moscovita-ilita	$(K, H_3, O) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$
			Glauconita	$(K, H_3, O) (Al, Fe)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$
			Paragonita	$NaAl_2 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$
			Celadonita	$K (Fe, Al) (Mg, Fe) Si_4 O_{10} (OH)_2$
			Flogopita	$K, Mg_3 (Si_3 Al) O_{10} (OH)_2$
	Trioctaédrica		Pirofilita	$Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$
			Biotita-lediquita	$(K, H_3, O) Mg_3 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$
			Lepidolemana	$K (Fe^{2+}, Fe^{3+})_3 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$
			Talco	$Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$
			Poligorsquita	$(Mg_{2,5-x} Al_x) (Si_{4-x} Al_x) O_{10} (OH) (OH_2)_2$
Silicatos em cadeia ou fibrosos		Sepiolita	Sepiolita	$(Mg_{4-x} Al_x) (Si_{6-x} Al_x) O_{15} (OH)_2 (OH_2)_2$





Algumas argilas do tipo 2:1, como a montmorilonita, possuem deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  nos sítios tetraédricos, do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Mg}^{2+}$  ou do  $\text{Mg}^{2+}$  pelo  $\text{Li}^+$  (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares hidratados alcalinos,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ou alcalinos terrosos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , como representado no diagrama da Figura 2 (Valenzuela – Díaz e Santos, 2001).

As argilas do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente, influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu conseqüente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (Meunier, 2005).

### **1.1.3. Exploração das Argilas**

Em um depósito de argila, a natureza da mistura de minerais e a composição dos minerais argilosos individuais podem variar radicalmente em uma extensão de poucos centímetros. Consequentemente, qualquer depósito pode conter muitos tipos de argila sutilmente diferentes. Resultados de análises químicas e mineralógicas de amostras de argilas realizadas em laboratórios diferentes podem não ser sempre comparáveis, pois elas podem não conter misturas idênticas de argilominerais. Tal confusão dificulta a determinação das características deste importante grupo de materiais (Moll Jr, 2001).

É muito comum o uso do termo *bentonita* para designar o mineral constituído principalmente pela montmorilonita ou por materiais com alto teor de esmectitas (da Luz e Oliveira, 2005). Para uso industrial, existem dois tipos de argila bentoníticas: as que não incham em presença de água, que têm o cálcio como cátion interlamelar predominante, e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar predominante. As bentonitas sódicas adsorvem água continuamente inchando e aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água, proporcionando a bentonita sódica os seus usos tecnológicos característicos e exclusivos. As bentonitas cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa: o inchamento de suas partículas é pequeno e elas precipitam rapidamente. As bentonitas produzidas no Brasil são cálcicas e o país não tem reserva de bentonitas sódicas. Toda bentonita sódica disponível no país ou é importada ou é produzida a partir da bentonita cálcica, em um processo de beneficiamento (ativação), usando carbonato de sódio (Alves e col., 2008).

Geologicamente, as bentonitas foram formadas a partir de cinzas ou rochas vulcânicas (Fahrenholtz, 2008). Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita do mundo, sendo responsáveis por mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e pela Turquia (8,5%). As maiores reservas mundiais localizam-se nos Estados Unidos, no estado do Wyoming. As maiores reservas brasileiras estão localizadas no estado da Paraíba e do Paraná, com respectivamente 55 e 24% do total disponível.

Em 2007, a produção estimada de montmorilonita no Brasil foi de 329.647 toneladas. O estado da Paraíba produziu 88,5% de toda bentonita bruta brasileira, seguido por São Paulo com 7,3%, Bahia com 3,9% e Paraná com apenas 0,2%.

Os dados preliminares relativos ao consumo de bentonita bruta no Brasil indicaram a seguinte distribuição de aplicações: extração de petróleo e gás (54%) e pelletização (46%). As finalidades industriais para a bentonita beneficiada (moída e seca) distribuíram-se entre graxas e lubrificantes (78,7%), fertilizantes (11,1%), óleos comestíveis (7,7%) e fundição (2,4%). Os usos

industriais da bentonita ativada (sódica) distribuíram-se entre pelotização de minério de ferro com 63%, fundição com 19,7%, ração animal com 11,6%, extração de petróleo e gás com 5,5% e outros produtos químicos com 0,2%.

#### **1.1.4. Beneficiamento**

Cada tipo de aplicação industrial ou acadêmica de bentonita demanda materiais com características específicas, que só podem ser atendidas pela seleção criteriosa das matérias-primas extraídas pelas indústrias mineradoras e pela sua purificação e beneficiamento adequados. Para uso como componente dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem ser sódicas, com alto grau de inchamento, enquanto que para uso como descorante, as bentonitas preferidas são normalmente as que apresentam  $\text{Ca}^{2+}$  e/ou  $\text{Mg}^{2+}$  como cátions trocáveis. As bentonitas portadoras tanto de  $\text{Na}^+$  como de  $\text{Ca}^{2+}$  são adequadas à aplicação em moldes de fundição. O beneficiamento das bentonitas cálcicas brutas inclui algumas etapas, como a ativação e o fracionamento, e agrega valor ao mineral. Assim, pode-se realizar a exploração racional das jazidas nacionais e evitar o esgotamento prematuro de filões de mineral com características mais nobres, que são geralmente menos abundantes em uma jazida (Baltar e da Luz, 2003).

##### **1.1.4.1. Ativação**

A maior parte das aplicações industriais e acadêmicas de argilas é feita usando-se bentonitas sódicas. As bentonitas brasileiras, cálcicas, podem passar por um processo de *ativação* usando carbonato de sódio (barrilha) para a troca dos cátions interlamelares de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$ . Esse processo de troca iônica foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, em 1933, pela empresa Erbsloh&Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural (Baltar e da Luz, 2003). O íon  $\text{Na}^+$  hidrata-se mais que o  $\text{Ca}^{2+}$ . Além disso, a distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque

a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica.

O processo de ativação das bentonitas cálcicas brutas inclui as seguintes etapas: desintegração/moagem, adição de 2,5 a 3,0% em peso de barrilha, homogeneização, laminação ou extrusão (essa etapa é feita com a umidade da mistura em torno de 34% e tem a finalidade de promover maior contato da barrilha com a montmorilonita), cura e secagem em temperatura ambiente por um período entre 48 e 180 h (até a mistura atingir um nível de umidade em torno de 12%), moagem e classificação (Baltar, 2003). A Figura 3 mostra o efeito do percentual em massa de barrilha, adicionado no processo de ativação de uma amostra de bentonita, sobre sua capacidade de inchamento (Alves e col., 2008).

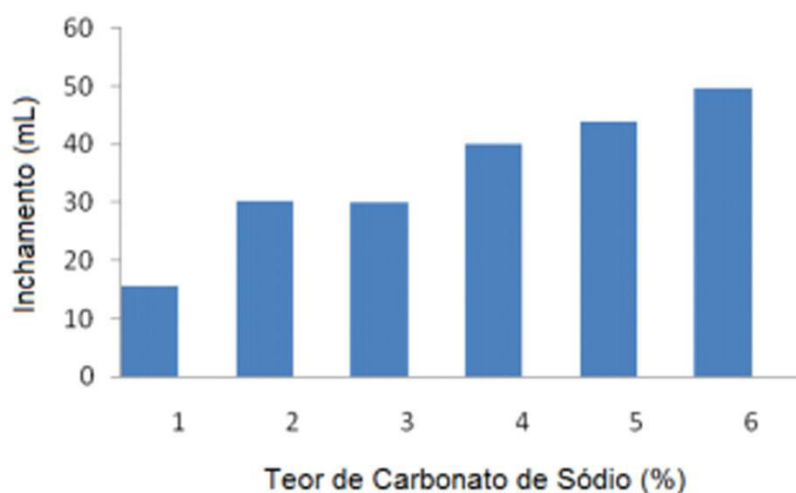


Figura 3: Efeito do teor de carbonato de sódio no inchamento da argila (Alves e col., 2008).

#### **1.1.4.2. Ativação Ácida**

Quando a bentonita se destina à aplicação em processos industriais, como catálise (Hynes e Nebergall, 1994), clarificação de óleos comestíveis (Taylor e col., 1992) e bebidas, produção de papel e de fármacos (Fayolle, 2005), ao invés de ativação com barrilha é feita uma ativação ácida usando ácido clorídrico ou sulfúrico. As propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas

superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica (Rodrigues e col., 2006).

Tais tratamentos causam a troca iônica dos cátions interlamelares ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) por  $\text{H}^+$  e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como  $\text{Al}^{3+}$  das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  intactos (Bhattacharyya e Gupta, 2008). Esse processo geralmente aumenta a área superficial de argilas brutas em até cinco vezes, e também a sua acidez, junto com a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas.

Önal e Sarikaya (2007) observaram que há uma perda de alumínio e de ferro bastante significativa quando se aumenta a concentração do ácido sulfúrico usado no tratamento de bentonitas. Eles observaram que, para fins de troca iônica de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{H}^+$ , um tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 20% já fornece um bom grau de troca, com pequena perda da cristalinidade da argila. Para aplicações em adsorção, elementos filtrantes ou em descoramento de óleos (Valenzuela – Díaz e Santos, 2001), por exemplo, pode ser interessante o uso de altas concentrações de ácido, que fornecem um material praticamente amorfo, mas bastante poroso.

Desse modo, a intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material, para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas da melhor maneira. Em catálise, por exemplo, pode haver a necessidade de um material com alta acidez de Brønsted. O tratamento ácido moderado aumenta o número de sítios ácidos na superfície, mas um tratamento mais longo pode levar à diminuição desses sítios, devido à destruição parcial da estrutura cristalina (Bisio e col., 2008).

#### **1.1.5. Modificação Química das Argilas**

A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (Coelho e col., 2007). Quando a modificação é feita apenas na superfície dos grãos, as argilas têm aplicações nas quais é adicionada como carga micrométrica na composição de materiais. Serão

discutidos dois tipos de modificação química: a organofilização das argilas - que torna as superfícies das lamelas hidrofóbicas, e a pilarização - onde o ajuste da distância interlamelar é feito pela intercalação de cátions inorgânicos de diferentes tamanhos.

As argilas esmectitas são caracterizadas por sua capacidade de troca de cátions (CTC) (Ammann e col., 2008), que quantifica o número de cátions interlamelares trocáveis em um processo de modificação química por cátions orgânicos ou inorgânicos. O termo *argilas catiônicas* é usado para designar tanto as argilas sódicas como as cálcicas.

#### **1.1.5.1. Organofilização**

As argilas organofílicas são obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amônio. Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica. A hidrofobização das lamelas também pode ser obtida pela adsorção de tensoativos não-iônicos etoxilados sobre suas superfícies, via interação eletrostática com os cátions interlamelares. Processos e tensoativos alternativos para a fabricação de argilas organofílicas estão protegidos por patentes no Brasil (Teixeira Neto e col., 2006).

As argilas organofílicas são matérias-primas de elevado valor agregadas para uma série de aplicações industriais. A maior parte da argila organofílica adquirida no mercado nacional é importada. Sua produção industrial é pequena no Brasil, contando com a atuação de poucas empresas, como a Spectrochem Ind. e Com. de Aditivos Ltda., de Santa Catarina, que atualmente fornece argilas organofílicas para os mercados de tintas, graxas e resinas de poliéster. Assim, o desenvolvimento tecnológico da fabricação de argilas organofílicas em escala industrial é economicamente interessante para o Brasil (Teixeira Neto e col., 2006).

Os protocolos de organofilização descritos na literatura científica geralmente envolvem a preparação de suspensões aquosas de argila, com concentrações entre 3 e 10% em massa, e a posterior adição de soluções de tensoativos quaternários de amônio à suspensão (Meier e col., 2001). A argila

organofílica assim obtida forma uma torta úmida, que é separada por filtração, seca em estufa e moída. Esse modelo de protocolo, apesar de possibilitar a obtenção de argilas organofílicas de excelente qualidade, não é economicamente viável em escala industrial devido ao custo muito elevado envolvido no processo de secagem da torta úmida. Dessa forma, o desenvolvimento tecnológico de protocolos de organofilização de argilas que eliminem a etapa de dispersão da argila *in natura* em água é essencial para a diminuição dos custos de produção desse importante insumo industrial.

#### **1.1.5.2. Pilarização**

O processo conhecido como *pilarização* de argilas é um método bastante usado em catálise heterogênea (Ding e col., 2001). É necessário que o material de partida seja uma esmectita, que possui propriedades de inchamento e troca iônica, essenciais para esse processo. Argilas pilarizadas são materiais com estruturas abertas e rígidas, obtidas pela intercalação de espécies volumosas nos espaços interlamelares. Elas possuem geralmente altas áreas superficiais (50 a 200 m<sup>2</sup>/g), grandes volumes de poro e tamanhos de poro ajustáveis, além de fornecerem acidez superficial forte e pilares de óxidos metálicos cataliticamente ativos. As argilas pilarizadas são catalisadores hidrotermicamente menos estáveis que as zeólitas, mas podem possuir poros maiores, favorecendo reações de moléculas mais volumosas (Kloprogge, 1998).

O processo de preparação de uma argila pilarizada está resumido nos seguintes passos: inchamento da esmectita com água; troca dos cátions interlamelares por complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados; secagem e calcinação para transformação dos precursores polioxocátions em pilares de óxido metálico (Luna e Schuchardt, 1999). Nessa última etapa os pilares óxidos se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente.

Os polioxocátions, que também podem ser chamados de agentes pilarizantes, são comumente constituídos por complexos de metais como alumínio, cromo, ferro, titânio e zircônio (Perguer e col., 1999). Os pilares podem ser constituídos por uma única espécie de óxido metálico ou por combinação de

dois ou mais óxidos. Um diagrama que esquematiza um dos tipos mais comuns de pilarização de argilas do tipo esmectita, com pilares de alumina, pode ser visto na Figura 4. O agente pilarizante usado é um *cluster* de alumínio (íon de Keggin) que, após o processo de calcinação, é transformado em óxido de alumínio, com a liberação de  $H^+$  e água (Moore e Reynolds, 1997).

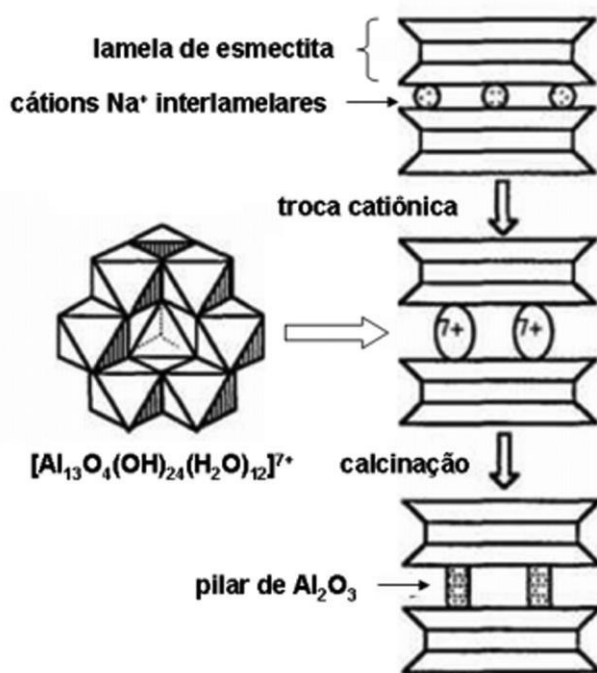


Figura 4: Diagrama esquemático da pilarização de uma esmectita com alumina.

A acidez das argilas pilarizadas é um fator muito importante a ser considerado para a sua aplicação catalítica e, portanto, tanto a escolha da argila de partida quanto a do tipo de pilar a ser preparado devem ser levados em conta a depender do tipo de reação em que o catalisador será usado (Perguer e col., 1999). A acidez de Brønsted provém principalmente das substituições de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  nas folhas tetraédricas, que é mais extensa nas saponitas do que nas montmorilonitas, por exemplo. Já a acidez de Lewis é proveniente do pilar de óxido metálico. Além disso, é possível aumentar a acidez dos materiais realizando-se um processo de ativação ácida (como descrito anteriormente) antes do processo de pilarização.



### **1.1.6. Aplicação de Argilas**

As argilas modificadas ou *in natura* são usadas em diversas aplicações tecnológicas, desde a formulação de tintas e graxas até a fabricação de sistemas de liberação controlada de fármacos. Serão apresentadas as aplicações mais relevantes de argilas para a fabricação de produtos comerciáveis.

#### **1.1.6.1. Fluido de Perfuração**

Argilas organofílicas são usadas como agente disperso na composição dos fluidos de perfuração base óleo (Quintero, 2002), desempenhando funções importantes durante a perfuração, como de sustentação mecânica das paredes do poço, contenção da produção indesejável de fluidos presentes na formação, lubrificação e resfriamento da broca e, principalmente, transporte dos detritos perfurados até a superfície. Os fluidos de perfuração de base óleo foram desenvolvidos para perfurações de formações constituídas de rochas ativas, bem como em perfurações sob condições de altas temperaturas e pressões, em poços profundos e direcionais, muito frequentes em exploração *offshore*.

#### **1.1.6.2. Nanocompósitos Polímero-Argila**

A esfoliação homogênea de baixas frações mássicas (0,2 a 10%) de lamelas de argila dentro de matrizes poliméricas modifica as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gases dos polímeros, resultando em materiais com propriedades melhoradas para diversas aplicações, mantendo boas propriedades óticas (Ray e Okamoto, 2003). A esfoliação de lamelas de argilas dentro de matrizes poliméricas é facilitada pela sua organofilização, que promove melhorias na compatibilização entre as fases das lamelas inorgânicas de argila e a matriz polimérica orgânica.

No Brasil havia, até 2007, 45 depósitos de patente protegendo processos e formulações para a fabricação de materiais nanocompósitos de polímero-argila usando argilas organofílicas em sua formulação. Desse total, 31 depósitos foram feitos por empresas estrangeiras, 7 por empresas brasileiras, 3 por universidades estrangeiras e 4 por universidades nacionais.

Os principais processos para fabricação de nanocompósitos polímero-argila organofílica protegidos por patentes são: intercalação no estado fundido, polimerização *in situ* e solubilização/mistura do polímero com argila organofílica (Manias e col., 2001). O processo de intercalação no estado fundido é o mais investigado para aplicação industrial, devido à sua viabilidade econômica. Entretanto, esse processo é realizado em temperaturas que levam à degradação térmica dos tensoativos modificadores de argilas mais comuns, os alquil quaternários de amônio (Xie e col., 2001). Muitos tipos de tensoativos diferentes já foram investigados para a obtenção de argilas organofílicas com maior estabilidade térmica. Uma oportunidade interessante para a obtenção de argilas organofílicas resistentes à degradação térmica, nas temperaturas de fabricação dos nanocompósitos, é sua fabricação usando tensoativos alquil etoxilados (Lagerman, 1992).

#### **1.1.6.3. Liberação de Agroquímicos**

Os ativos agroquímicos são geralmente moléculas orgânicas com grupos polares e solubilidade limitada em água. O uso de argilas, organofílicas ou catiônicas, nas formulações permite a adsorção dos ativos agroquímicos nos espaços entre suas lamelas, melhorando a estabilidade química das moléculas ativas e proporcionando controle sobre a cinética de sua liberação durante a aplicação (Lagaly, 2001).

Algumas moléculas de pesticidas são catiônicas e podem ser intercaladas por um processo de troca catiônica. Outras possuem grupos funcionais polares ( $-\text{OH}$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) e interagem via forças eletrostáticas (íon-dipolo) em argilas trocadas com cátions específicos ( $\text{Fe}^{3+}$ , por exemplo). Alternativamente, moléculas de água podem servir como ponte entre esses cátions e o pesticida.

Forças de van der Waals também podem ser responsáveis pelo processo de adsorção: pode-se utilizar uma argila organofílica (contendo geralmente íons alquil quaternários de amônio nos sítios de troca) como adsorvente para o pesticida (Lagaly, 2001).

O interesse em se produzir formulações pesticidas com liberação controlada para o ambiente motiva o uso de argilas como carreadoras de ativos agroquímicos. As argilas com cátions trocáveis da classe das esmectitas, como a montmorilonita, podem fazer o papel de carreadoras dessas espécies e, a depender da interação da molécula do agroquímico com a argila, o tempo de liberação pode ser ajustado (Lagaly, 2001).

O processo de adsorção e dessorção do herbicida neutro Hexazinona em argilas catiônicas, trocadas com diferentes cátions, e em argilas organofílicas, modificadas com diferentes tensoativos, foi investigado para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada (Celis e col., 2002). O grau de adsorção dessa molécula foi maior em montmorilonita catiônica trocada com íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

Esse resultado foi atribuído à protonação do pesticida no espaço interlamelar da argila trocada com íons  $\text{Fe}^{3+}$ , permitindo retenção da molécula no espaço interlamelar por um mecanismo de troca catiônica (Lagaly, 2001). Segundo os autores, o tipo de argila quimicamente modificada deve ser escolhido de acordo com a aplicação do material, já que cada argila apresenta diferentes cinéticas de liberação de ativos. Esse tipo de sistema também minimiza perdas de ativos por lixiviamento, prevenindo a diminuição de sua atividade pesticida e diminuindo os riscos de contaminação ambiental.

Uma abordagem para se obter argilas com altas concentrações de ativos agroquímicos é preparar emulsões do pesticida com tensoativos e, com as moléculas ativas solubilizadas em micelas, promover sua intercalação entre as lamelas de argilas catiônicas esfoliadas (Ziv e Mishael, 2008). Relata-se também o uso de vesículas, como as de fosfatidilcolina para o encapsulamento de espécies herbicidas para posterior intercalação na argila (Sanchez-Verdejo e col., 2008). Essa estratégia pode ser útil quando se trata de uma molécula aniônica.

#### **1.1.6.4. Liberação de Fármacos**

Existem muitos produtos farmacêuticos no mercado que incluem argilas como excipientes em suas formulações, por exemplo: Mebendazol, Bac-Sulfitrin, Pipurol®, Deltaflan, Calferon e Nimesulon. Há exemplos de patentes depositadas no Brasil protegendo a fabricação de medicamentos oftálmicos e adesivos dérmicos nos quais as argilas são aplicadas como carreadoras do princípio ativo (Ketelson e Meadows, 2002).

É importante lembrar que existem alguns requisitos importantes para que uma argila seja usada em preparações farmacêuticas e cosméticas (López-Galindo e col., 2007). Em especial destacam-se a granulometria, o grau de pureza mineral, a quantidade de água adsorvida, composição química e contaminação microbiológica. Dentre os filossilicatos, apenas a caulinita, o talco, as esmectitas e as argilas fibrosas são utilizadas em aplicações farmacêuticas e/ou cosméticas.

No caso de administrações tópicas, minerais como o talco e a caulinita podem carrear fármacos (antibióticos, analgésicos, anti-histamínicos) adsorvidos superficialmente, que são liberados quando em contato com a pele úmida (Carretero, 2002). As argilas esmectitas possuem altas capacidades de troca catiônica e podem ser usadas para a intercalação de moléculas orgânicas com ou sem grupos polares (López-Galindo e col., 2007).

As argilas modificadas são usadas para administração oral de fármacos com liberação controlada. Algumas empresas comercializam esmectitas de grau farmacêutico como, por exemplo, as argilas Veegum® e a Polargel®, que passam por um processo de lavagem em água como pode ser visto no site da “health beauty solutions”.

Embora muitos trabalhos relatem a preparação de híbridos a partir de argilas organofílicas (Lee e Fu, 2003) ou a partir de nanocompósitos polímero-argila (Craig, 2006), o mais comum é a intercalação direta dos fármacos nas argilas. Nesse caso, as moléculas de interesse são imobilizadas entre as lamelas por um processo de troca catiônica. Para que isso ocorra é necessário que o fármaco em questão esteja em sua forma básica. Em função do tamanho e da

basicidade das moléculas do fármaco, diferentes tipos de interação com a argila podem ocorrer, alterando assim sua cinética de liberação (Aguzzi e col., 2007).

A liberação controlada do fármaco, promovida pela sua interação com a argila, permite controle na sua administração, mantendo níveis constantes de concentração no sangue por tempo longo (Carretero, 2002). Esse fenômeno pode ser benéfico quando a dessorção lenta e controlada da droga tem um efeito positivo na ação terapêutica do medicamento, que é o caso de, por exemplo, anfetaminas e antibióticos. A liberação da droga também pode ser planejada para ocorrer apenas em ambientes químicos alvos após sua administração oral, como quando em contato com fluido intestinal, onde há aumento da força iônica do meio.

Na maioria dos trabalhos sobre o uso de argilas em sistemas de liberação controlada, observa-se uma melhoria na solubilidade do fármaco no seu ambiente de aplicação alvo. Fármacos como sertralina (Nunes e col., 2007), itraconazol, ciclosporina e carvedilol (Park e col., 2006) são cristalinos nas suas formas sólidas puras e, quando imobilizados na argila, são amorfos.

Além disso, observa-se que há uma liberação rápida referente às moléculas adsorvidas na superfície, seguida de uma liberação lenta e contínua, relativa às moléculas presentes na região interlamelar (Park, 2006). Podem ocorrer também mudanças conformacionais nas moléculas devido ao confinamento (Parolo e col., 2008). Moléculas de elevada toxicidade, a exemplo do 5-fluorouracil, podem ser mais bem toleradas quando intercaladas, por terem liberação mais lenta no organismo.

Alguns desafios tecnológicos para a fabricação das argilas carregadas com fármacos estão ligados principalmente à necessidade do uso de solventes orgânicos para a intercalação de substâncias pouco solúveis em água. Essas substâncias são as mais interessantes para sistemas de liberação, já que pode haver ganho na biodisponibilidade do fármaco intercalado (Park, 2006).

Outra questão tecnológica está relacionada à não liberação de parte das moléculas, que ficam fortemente adsorvidas na superfície da argila. Isso pode causar a necessidade de intercalação de excesso do fármaco para obtenção de um medicamento com desempenho adequado (Nunes e col., 2007). É importante

notar que a maioria dos trabalhos que relatam sistemas de liberação argila-fármaco não usa argilas de grau farmacêutico. Desse modo, seria importante realizar estudos de liberação *in vitro* e *in vivo* dessas moléculas em argilas farmacêuticas comerciais.

## **1.2. Hidrogéis**

Hidrogéis são polímeros hidrofílicos reticulados que têm a capacidade de absorver grandes quantidades de água ou soluções aquosas (10-1000 vezes o seu peso ou volume original) em períodos de tempo relativamente pequenos (Omidian e col. 2005). Quando a absorção é maior do que 100 vezes o peso do gel, eles são denominados superabsorventes.

Por causa de suas excelentes características, os géis superabsorventes têm sido bastante estudados principalmente para aplicações na agricultura e horticultura (Du e col., 2008). Eles têm sido utilizados também em membranas de separação, biosensores, músculos artificiais, válvulas químicas (Arndt e col. 2000) e liberação controlada de fármacos (Liu e col., 2004).

### **1.2.1. Hidrogéis Superabsorventes**

Uma das principais aplicações dos hidrogéis superabsorventes tem sido na agricultura, pois os mesmos podem melhorar várias propriedades do solo tais como: a capacidade de retenção de água, a retenção de nutrientes. Reduzem, também, a frequência de irrigação diminuindo assim os custos de produção, aumentam a permeabilidade do solo, aumentam a capacidade produtiva de solos do semi-árido, aumentando o uso eficiente da água (Zhang e Zhuo, 2000).

Condicionador é qualquer produto adicionado ao meio poroso (solo ou substrato orgânico) com o objetivo de melhorar suas propriedades (Kämpf e Fermino, 1999). Dentre esses produtos encontram-se os polímeros hidroabsorventes. Devido a sua habilidade em absorver centenas de vezes seu próprio peso em água, as poliacrilamidas e os polimetacrilatos (também

conhecidos como polímeros absorventes, polímeros superabsorventes ou hidrogeis) foram testados na agricultura, horticultura e paisagismo no início dos anos 60.

O interesse desapareceu quando experimentos provaram que os mesmos eram fitotóxicos, devido apresentar um autoresíduo do monômero acrilamida. Muito embora avanços na tecnologia de fabricação diminuíssem a concentração do monômero abaixo do nível de toxicidade, a literatura científica mostrou pouco sucesso no uso desses polímeros em relação ao aumento da qualidade e rendimento das colheitas. As pesquisas foram retomadas no início dos anos 80, com o aparecimento de uma nova geração de polímeros e co-polímeros das famílias da propenamida e propenamida-propenoato (Nimah e col. 1983).

Com o aumento da população mundial e consequente aumento da demanda de produção agrícola foi necessário criar e aplicar novas técnicas que favoreçam a produção, particularmente um melhor abastecimento de água para as plantas, para o qual se propõe o uso de hidrogeis. Isto resultaria em um aumento do percentual de plantas estabelecidas, uma melhora no rendimento e na qualidade das plantas comerciais.

A literatura apresenta vários trabalhos que mostram os benefícios dos polímeros hidroabsorventes nas propriedades físico-hídricas dos meios porosos. Nissen (1994) reportou que aplicando hidrogel junto a raiz de framboesas, o rendimento dos frutos aumentaram entre 37 e 86%, o diâmetro dos frutos podem aumentar entre 0,7 e 3% e o peso dos frutos aumentaram entre 3 e 33%. Nissen e Martín (2004) observaram um aumento de rendimento em torno de 80% em ganhos financeiros de produtividade quando aplicaram hidrogeis à raiz de hortaliças.

Prevedello & Balena (2000) verificaram que o aumento na dose do polímero reduziu os valores da condutividade hidráulica do meio saturado. Al-Darby (1996) encontrou resultados semelhantes com adição de polímeros em um solo arenoso. Segundo esse autor, a redução da condutividade hidráulica se deve a redução do raio médio dos poros devido a expansão do polímero. Também foi verificado um aumento na disponibilidade de água em função das doses crescentes do polímero.

Hedrick & Mowry (1952) observaram que a aplicação de poliacrilonitrila hidrolisada nas concentrações de 0,01% a 0,1%, em um solo desestruturado, possibilitou o aumento do número de agregados estáveis. O escoamento superficial foi reduzido devido ao aumento da infiltração. Houve um aumento na disponibilidade de água para as plantas e a taxa de evaporação na superfície do solo foi reduzida. Devido ao aumento da estabilidade de agregados em água nos solos tratados, houve uma melhoria na aeração.

Al-Harbi (1999) estudou o efeito de polímeros hidrofílicos em mistura com solo arenoso no crescimento de plantas de pepino, em vários experimentos sucessivos no mesmo experimento, durante o período de dois anos. Ele verificou que a densidade inicial da mistura diminuiu em função de doses crescentes do polímero. Ao final do último experimento, constataram que a densidade aumentou em todos os tratamentos e a capacidade de retenção de água diminuiu, sendo observada uma redução mais evidente nos tratamentos que utilizaram as maiores doses do polímero. Esses fatos foram atribuídos a perda de efetividade do polímero com o tempo.

Por outro lado, quando esses polímeros são incorporados aos substratos horticolas, os efeitos do hidrogel têm provocado resultados variados nas características de retenção de água, no consumo de água e na resposta das plantas (Fonteno e Bilderback, 1993). Segundo esse autor, os tipos químicos de polímeros mais freqüentemente usados em mistura com substratos são aqueles derivados do amido, os de poliaquilamida e os co-polímeros de propenoato-propenamida. Para Wang e Gregg (1990), hidrogeis derivados do amido apresentam muitos grupos hidroxila, os quais permitem que moléculas de água sejam adsorvidas ao hidrogel, resultando numa rápida absorção e expansão desses materiais.

Polímeros de poliaquilamida com elevado grau de ligações cruzadas apresentam baixa capacidade de retenção de água, embora sejam resistentes aos danos causados por vários sais. Já os copolímeros de propenoato-propenamida apresentam elevada capacidade e absorção em água destilada, entretanto, são fisicamente instáveis na presença de sais devido às poucas e fracas ligações cruzadas.



O comportamento dos três tipos de hidrogéis pode variar de acordo com a quantidade de insumos normalmente utilizados nos cultivos intensos de casas de vegetação e em viveiros de produção de mudas. Trabalhos têm atribuído esta variabilidade ao efeito dos sais presentes na solução do substrato (Fonteno e Bilderback, 1993).

Na década de 80 foram desenvolvidos vários tipos de polímeros sintéticos com diferentes finalidades, alguns recomendados para utilização agrícola como condicionadores de solo, devido a sua capacidade de melhorar as propriedades físico-químicas do solo. O uso de condicionadores sintéticos tem contribuído para aumentar a capacidade de retenção de água, reduzindo a frequência de irrigação e permitindo a utilização mais efetiva dos recursos do solo e água, contribuindo para melhorar o rendimento das culturas (Nihmah e Ryan, 1983).

Nos Estados Unidos e Europa, os polímeros sintéticos utilizados na agricultura como condicionadores de solo têm sido amplamente estudados. A grande maioria dos estudos publicados é realizada com polímeros aniônicos, que atuam estruturando o solo, controlando a erosão, melhorando a infiltração de água e ajudando na recuperação de solos salinos (Shainberg e Levy, 1994).

No Brasil, alguns polímeros sintéticos hidroabsorventes estão sendo utilizados na produção de frutas, hortaliças e mudas de diversas espécies, bem como na formação de gramados em jardins, campos de futebol e de golfe. No entanto, as informações científicas de seu uso como condicionadores de solo são restritas, sendo necessário se conhecer e quantificar a contribuição advinda da aplicação de polímeros hidroabsorventes na absorção de água, em diferentes tipos de solos (Oliveira e col, 2004).

De acordo com Buzetto e Bizon (2002), uma alternativa para a solução do problema da falta de água na época seca é a utilização de polímeros adsorventes (na forma de hidrogéis), que possibilitam a retenção de água e sua liberação de maneira gradativa para a planta, podendo aumentar a eficácia da irrigação e diminuir o risco da ocorrência de falhas durante a implementação do povoamento florestal.

Em espécies florestais, o hidrogel é amplamente utilizado. Várias empresas o utilizam em escala operacional, como é o caso de empresa

reflorestadora que conseguiu reduzir os custos do plantio de eucalipto em 8% no primeiro ano, chegando ao final do ciclo de sete anos com economia de 3% (Boletim Celulose on-line, 2007). Com a adição de hidrogel em plantações de eucalipto na ordem de R\$9,00/ha, os sintomas de morte das plantas submetidas ao estresse hídrico demoraram mais a se manifestar o que foi visto como vantagem, principalmente em épocas de baixa pluviosidade, quando são necessárias várias irrigações para garantir a homogeneidade da floresta (Saad e col., 2009).

Recentemente, pesquisas usando hidrogéis superabsorventes como armazenadores de água para renovação de ambientes áridos e desérticos tem atraído bastante atenção e resultados encorajadores têm sido observados no sentido que eles podem reduzir o consumo de água de irrigação, aumentando a retenção de fertilizantes no solo, diminuindo a taxa de mortalidade das plantas e aumentando a velocidade de crescimento das mesmas (Molu e col., 2010).

Apesar da ampla aplicação dos hidrogéis superabsorventes, eles apresentam uma limitação que é devido à baixa resistência mecânica e à baixa estabilidade.

#### **1.2.1.1. Hidrogéis Superabsorventes com Argila**

Os hidrogéis superabsorventes possuem fatores negativos para algumas aplicações, devido ao alto custo de produção e a baixa resistência do gel. Para diminuir estes pontos negativos silicatos inorgânicos podem ser utilizados para diminuir os custos de produção e aumentar a resistência das matrizes poliméricas. Elas melhoram as propriedades mecânicas, térmicas e de absorção dos hidrogéis (Zhang e col. 2005).

Várias argilas são utilizadas na formação destes compósitos com o caulim (Wu e col., 2003), montmorilonita (Su e col., 2008), atapulgita (Wang e col, 2008), dentre outras. O aumento das interações interfaciais via ligações de hidrogênio ou ligações covalentes entre as fases orgânicas e inorgânicas resulta em um compósito com propriedades superiores aos compósitos tradicionais (Wan e col, 2008).

Wu e colaboradores (2000) sintetizaram um compósito, constituído de amido de batata com enxertia de poli(acrilamida e argila (superabsorvente), cuja capacidade de absorção de água atingiu níveis de 4.000 g de água por grama do compósito. Lin e colaboradores (2001) sintetizaram um nanocompósito de ácido acrílico e mica ou montmorilonita que absorveu cerca de 1.100 vezes seu peso, quando imerso em água. Haragushi e Tkehisa (2002) obtiveram um hidrogel nanocompósito com excepcionais propriedades mecânicas através da incorporação de argila à matriz do poli (*N*-isopropilacrilamida) usando agentes reticulantes.

Haraguchi e Takehisa (2002) prepararam hidrogéis nanocompósitos de poliisopropil-acrilamida com argila e melhoraram as propriedades mecânicas e a absorção dos hidrogéis em relação ao hidrogel comum. Em recentes estudos, nanocompósitos de polímeros e argila têm sido bastante estudados. Esses nanocompósitos comparados com os compósitos convencionais demonstraram excelentes propriedades tais como aumento da resistência mecânica (Xiang e col., 2006), diminuição dos coeficientes de expansão térmica (Yoon e col., 2002), redução da permeabilidade de gases (Usuki e col., 2002), e aumento da condutividade iônica (Okamoto e col., 2001).

A preparação da argila organofílica é um passo crucial para a síntese dos nanocompósitos de polímeros insolúveis em água e argilas. Alguns cátions orgânicos tais como alquilamônio, têm sido utilizados na preparação da argila orgânica através de reações de troca iônica (Zhang e col., 2005).

Análises de difração de raios-x revelam o espaço interbasal das camadas da argila antes e depois da incorporação a matriz polimérica, indicando a morfologia do compósito superabsorvente formado (Molu e col., 2010). A Figura 5 mostra os tipos de compósitos que podem ser formados e suas morfologias.

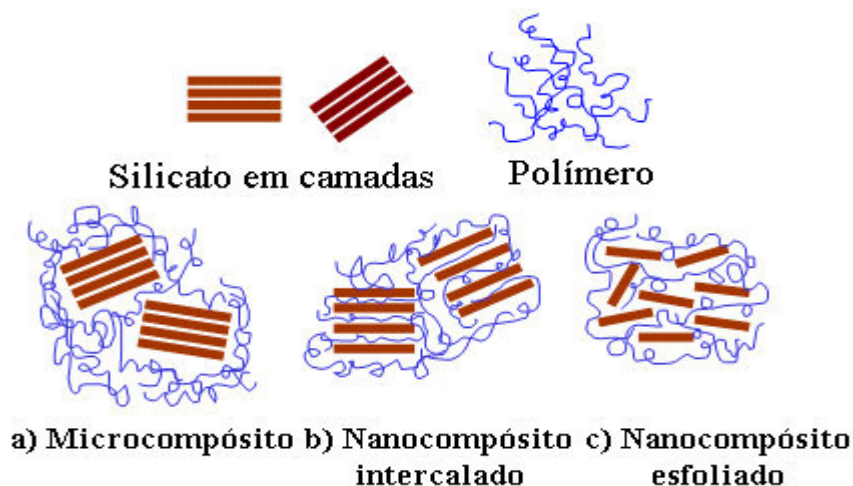


Figura 5: Morfologia dos compósitos formados entre argila e a matriz polimérica

As Tabelas 4 e 5 mostram alguns exemplos de hidrogéis superabsorventes de compósitos polímero/argila. Verifica-se na Tabela 4 que os polímeros de base acrílica são os mais comuns. Quanto às argilas, montmorilonitas e suas variações (bentonita, por exemplo) têm sido as mais estudadas.

A tendência mais recente pode ser constatada na Tabela 5, que são os compósitos com argilas de copolímeros enxertados de base acrílica em polímeros naturais. Dentre os polímeros naturais, os polissacarídeos são os mais estudados, na perspectiva de aliar algumas propriedades deles, como a não toxicidade e a biodegradabilidade, aos polímeros sintéticos.

Tabela 4: Hidrogéis superabsorventes de compósitos polímero/argila.

Polímero	Argila	Referência
PAAc	Mica	Lin e col., 2001
	Atalugita	Li e col., 2004
	Montmorilonita	Bulut e col., 2009
	Diatomita	Qi e col., 2007
	Montmorilonita pilarizada	Molu e col., 2010
PAm	Mica	Lee e Tsao, 2007
	Laponita	Li e col., 2009

	Atalugita	Zhang e col., 2006
	Atalugita, caulinita, mica, vermiculita e montmorilonita	Zhang e Wang, 2007
PAm sulfonada	Montmorilonita	Gao e col., 2001 Aalaie e col., 2008
	Montmorilonita	Lee e Yang, 2004
	Mica	Lee e Chen, 2005
PACNa	Bentonita	Santiago e col., 2007
	Vermiculita	Zheng e col., 2007
	Hidrotalcita	Zhang e col., 2009
	Sepiolita	Santiago e col., 2006
Poli(AAc-co-Am)	Caulinita	Atia e col., 2009
	Humato de Na + Atapulgit	Zhang e col., 2005
Poli(Am-co-AMPS)	Caulinita	Kasgoz e col., 2008

PAAC: Políácido-acrílico

PAm: Poliacrilamida

PACNa: Poliacrilato de sódio

AMPS: Ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonado de sódio

Tabela 5: Hidrogéis superabsorventes de compósitos graftizados polímero/argila.

Polímero	Argila	Referência
Poli(Fosfato-g-Am)	Atalugita	Zhang e col., 2006
Poli(Am-g-AMPS)	Bentonita	Kundakci e col., 2009
Poli(amido-g-Am)	Caulinita	Wu e col., 2003
Folhas de batata-g- Poli(AAc-co-Am)	Montmorilonita	Wang e col., 2009

P(estireno-g-AAc)	Montmorilonita	Liu e col., 2007
Amido-g-PAAc	Atalugita	Li e col., 2007
	Atalugita/	Zhang e col., 2007
	Montmorilonita	Zhang e col., 2007
	Caulim	Pourjavadi e col., 2008
	Sepiolita	Xie e col., 2010
	Haloisita	Zheng e Wang, 2010
	Rectorita	Zheng e Wang, 2009
Quitosana-g-PAAc	Atalugita/alginato	Wang e col., 2009
	Vermiculita	Xie e Wang, 2009
Goma Guar-g-PAAc	Organovermiculita	Wang e col., 2009
	Atalugita	Wang e col., 2008
Alginato-g-PACNa	Caulim	Pourjavadi e col., 2007
Alginato-g-PAAc	Alumina	Pourjavadi e col., 2008

PAAc: Políácido-acrílico

PAm: Poliacrilamida

PACNa: Poliacrilato de sódio

#### 1.2.1.2. Hidrogéis Superabsorventes de poliacrilamida e/ou poliacrilato com Montmorilonita/Bentonita

Géis de poliacrilamida têm sido estudados desde a década de 80 (Kuckling e col., 2003). Estudos recentes têm focado a taxa de absorção de água desses géis de diferentes maneiras, variando o tamanho de partículas (Kuckling e col., 2002), concentração de reticulante (Xie e Wang, 2009), tratamentos a frio (García-García e col. 2009), introduzindo macro ou nanoestruturas (Serizawa e col., 2002), adicionando outros polímeros (Huang e col., 2007) ou preparando géis em meios aquoso/orgânicos (Zhang e Zhuo, 2000).

Inúmeros géis de acrilamida e/ou ácido acrílico foram estudados contendo montmorilonita ou bentonita (Tabela 6). As condições reacionais são as mais diversas. Concentração de monômero variaram de 60 g/L até 1.000 g/L. Em todos os géis, o reticulante tem sido o metileno bis acrilamida (BIS), em percentagem em massa com relação ao monômero na faixa de 0,02% a 2,2%. O iniciador mais comum é o persulfato de amônio. Nos sistemas nos quais o TEMED é utilizado como acelerador, a reação é feita à temperatura ambiente. Nos demais, temperaturas entre 40 e 70 °C são as mais utilizadas. Uma reação a 100°C foi excepcionalmente estudada. Bentonita e montmorilonita são igualmente utilizadas nos estudos. O teor de argila varia desde um pequeno percentual (0,25%) até um percentual muito alto (40%), todos em relação à massa de monômero.

O grau de intumescimento máximo em água ( $W_{max}$ ) varia com uma série de fatores, dentre eles:

- a) Carga iônica do polímero;
- b) Grau de reticulação;
- c) % de argila;
- d) Temperatura de secagem do hidrogel;
- e) Granulometria do gel.

Tabela 6: Hidrogéis compósitos de polímero de acrilamida ou ácido acrílico, com bentonita ou montmorilonita obtidos por polimerização radicalar em solução com iniciador redox .

Monômero	[Monômero] (g/100g H <sub>2</sub> O)	[BIS] (%mol)	Iniciador	Catalisador/ temperatura	Argila	% de argila	Referência
8NaAc/2HAc	37,5	NI	PSA	60°C	Na-Mont, OMont	NI	Su e col., 2008
8NaAc/2HAc	100	0,05-0,15	PSA/SS	45°C	Na-Mont	3 - 9	Liu e col., 2006
6NaAc/4HAc	36	0,09	PSA	70°C	Bent	10	Bulut e col., 2009
6NaAc/4HAc	36	0,09	PSK	70°C	Bent, OBent	3 - 14	Santiago e col., 2007
4NaAc/6HAc	39	0,02-0,07	PSK	65°C	Mont	10 - 50	Wu e col., 2001
6,5KAc/3,5HAc	60	0,03	PSA	100°C	Mont pilariz	0,25	Molu e col., 2010
NaAc	30,7	0,2	Azobis	70°C	Na-Mont, OMont	2 - 6,4	Lee e Yang, 2004
HAc	7,2	0,5	PSA	60°C/TEMED	Na-Mont, OMont	1 - 25	Janovák e col., 2009
Am	6	1,0	PSA	35°C/TEMED	Bent	40	Starodoubtsev e col., 2000
Am	6	0,2	PSA	TEMED	Bent, Na-Mont	1 - 4	Starodoubtsev e col., 2006
Am	6 e 15	0,2 e 1,0	PSA	TEMED	Bent	1 - 4	Starodoubtsev e col., 2003
Am	7,1	0,5	PSA	60°C/TEMED	Na-Mont, OMont	1 - 25	Janovák e col., 2009
Am	6	0,2 e 1,0	PSA	40°C/TEMED	Bent	40	Starodoubtsev e col., 2002
5Am/5HAc	7,1	0,5	PSA	60°C/TEMED	Na-Mont, OMont	1 - 25	Janovák e col., 2009
Am hidrolisada	35,5	0,76	PSA	40°C	Mont	5 - 40	Zhang, Wang, 2007

NaAc = acrilato de sódio, KAc = acrilato de potássio; HAc = ácido acrílico, Am = acrilamida; PSA = persulfato de amônio; PSK = persulfato de potássio; Azobis = 4,4'-azobis(4-cianovalérico) ácido; TEMED = N,N,N',N'- tetrametilenoenoetilenodiamina Na-Mont = montmorilonita sódica; OMont = montmorilonita organofílica; OBent = bentonita organofílica

<sup>a</sup>valor máximo encontrado, que é com 10% de argila; <sup>b</sup>valor máximo de W em solução fisiológica salina; <sup>c</sup>5% de argila; NI = não informado



Tabela 7: Tensoativos empregados na organofilização da bentonita ou montmorilonita utilizada na síntese de hidrogéis compósitos de polímero de acrilamida ou ácido acrílico

Monômero	Argila	CátionTensoativo (TA <sup>+</sup> )*	Referência
8NaAc/2AAc	Mont	acrilolioxietil dimetilbenzilamonio	Su e col., 2008
6NaAc/4AAc	Bent	octadecilamonio	Santiago e col., 2007
NaAc	Mont	trimetilamonio	Lee e Yang, 2004
AAc	Mont	Alquilamonio (C <sub>4</sub> ,C <sub>12</sub> ,C <sub>18</sub> )	Janovák e col., 2009
Am	Mont	idem	Janovák e col., 2009
Am	Bent	cetilpiridínio	Starodoubtsev e col., 2002
5Am/5AAc	Mont	Alquilamonio (C <sub>4</sub> ,C <sub>12</sub> ,C <sub>18</sub> )	Janovák e col., 2009

NaAc = acrilato de sódio, KAc = acrilato de potássio; AAc = ácido acrílico, Am = acrilamida;

NI = não informado

\*Todos na forma de cloreto

Em geral, polímeros neutros, como é o caso da poliacrilamida não hidrolisada, apresentam baixo intumescimento (22 e 40 g de água/g de gel), como pode-se observar na Tabela 8. Polímeros aniônicos (de ácido acrílico ou acrilato de sódio) absorvem quantidades superiores de água. Menores graus de reticulação favorecem um maior intumescimento, assim como partículas de gel menores que apresentam uma maior área superficial.

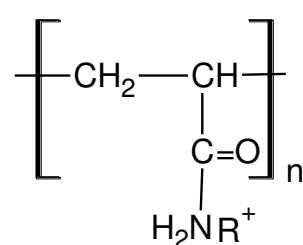
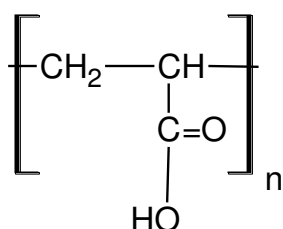
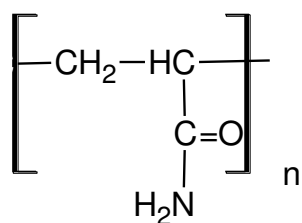


Figura 6. Estrutura da poliacrilamida neutra, aniônica e catiônica (Silva, 2006).

Tabela 8: Intumescimento de hidrogéis compósitos de acrilamida e/ou ácido acrílico com bentonita ou montmorilonita com alguns parâmetros de obtenção e controle.

Monômero	[Monômero] (g/100g H <sub>2</sub> O)	[BIS] (%mol)	Argila	% de argila	Temp secagem hidrogel (°C)	Granulometria hidrogel (mesh)	W <sub>máx</sub> (g H <sub>2</sub> O/g gel)	Referência
8NaAc/2HAc	100	0,075	Na-Mont	5	110	NI	1150	Liu e col., 2006
6NaAc/4HAc	36	0,09	Bent	10	80	100-200	352	Bulut e col., 2009
6NaAc/4HAc	36	0,09	Bent	14	40 v	100-200	955	Santiago e col., 2007
6NaAc/4HAc	36	0,09	OBent	14	40 v	100-200	900	Santiago e col., 2007
4NaAc/6HAc	39	0,02	Mont	30	50	100	1145	Wu e col., 2001
6,5KAc/3,5HAc	60	0,03	Mont pilariz	0,25	70 v	filme	79	Molu e col., 2010
NaAc	30,7	0,2	Na-Mont	2	100	65-100	450	Lee e Yang, 2004
NaAc	30,7	0,2	OMont	2	100	65-100	320	Lee e Yang, 2004
HAc	7,2	0,5	Na-Mont	3	NI	NI	22 <sup>a</sup>	Janovák e col., 2009
Am	6	1,0	Bent	40	NI	NI	1,6	Starodoubtsev e col., 2000
Am	6	0,2	Bent	2,4	90	NI	39	Starodoubtsev e col., 2003
Am	7,1	0,5	Na-Mont	1	NI	NI	36 <sup>a</sup>	Janovák e col., 2009
Am	6	0,2	Bent	40	NI	NI	84	Starodoubtsev e col., 2002
5Am/5HAc	7,1	0,5	Na-Mont	25	NI	NI	18 <sup>a</sup>	Janovák e col., 2009
Am hidrolisada	35,5	0,76	Mont	10	70	40-80	1579	Zhang, Wang, 2007

NaAc = acrilato de sódio, KAc = acrilato de potássio; HAc = ácido acrílico, Am = acrilamida; Na-Mont = montmorilonita sódica; OMont = montmorilonita organofílica; OBent = bentonita organofílica; v = secagem a vacuo

<sup>a</sup> em solução fisiológica salina; NI = não informado

Fatores relacionados com a argila também são importantes. Quanto maior for a esfoliação, maior a tendência de que sejam formados nanocompósitos e maiores serão o intumescimento e as propriedades mecânicas.

Tabela 9: Modo de dispersão, intercalação ou esfoliação da bentonita ou montmorilonita para a síntese dos hidrogéis compósitos de polímero de acrilamida ou ácido acrílico, com a argila.

Tipo	Argila			Meio	Dispersão		% de argila	Referência
	CTC meq/100g	Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Asup ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Tempo (min)	Agitação		
Bent	61	NI	67	HAc + NaOH + BIS	NI	250 rpm	10	Bulut e col., 2009
Bent	NI	<45	>200	HAc + NaOH + BIS	NI	250 rpm	3 - 14	Santiago e col., 2007
Bent	NI	NI	NI	Am	60	agitação	40	Starodoubtsev e col., 2000
Bent	NI	NI	NI	Am + BIS	60	agitação <sup>b</sup>	40	Starodoubtsev e col., 2002
Bent	NI	NI	NI	H <sub>2</sub> O	60	agitação <sup>c</sup>	40	Starodoubtsev e col., 2002
Bent, Na-Mont	NI	NI	NI	H <sub>2</sub> O	vd	agitação <sup>a</sup>	1 - 4	Starodoubtsev e col., 2003, 2006
Na-Mont	92	<75	NI	HAc + NaOH + BIS	60	agitação	NI	Su e col., 2008
Na-Mont	NI	<50	NI	HAc + NaOH + BIS	20	2000 rpm	3 - 9	Liu e col., 2006
Na-Mont	NI	NI	NI	BIS + NaAc	NI	400 rpm	2 - 6,4	Lee e Yang, 2004
Na-Mont	NI	NI	NI	H <sub>2</sub> O	60	US	1 - 25	Janovák e col., 2009
Mont	NI	<2	>100	HAc + NaOH + BIS	90	NI	10 - 50	Wu e col., 2001
Mont	103	NI	NI	BIS + Am	30	agitação	5 - 40	Zhang, Wang, 2007
Mont Al pilariz	NI	NI	20-40	HAc + KOH + BIS	5	NI	0,25	Molu e col., 2010

NaAc = acrilato de sódio, KAc = acrilato de potássio; HAc = ácido acrílico, Am = acrilamida; Na-Mont = montmorilonita sódica; NI = não informado; CTC = capacidade de troca catiônica; Asup = área superficial da argila; US = ultrassom; vd = vários dias <sup>a</sup>agitação por vários dias

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

- Sintetizar hidrogéis superabsorventes de compósitos de poliacrilamida e copolímero de acrilamida e acrilato de sódio com bentonita *in natura* e organofílica para utilização como condicionadores de solos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar a argila bentonita.
- Preparar bentonita organofílica com brometo de cetil trimetil amônio e caracterizá-la.
- Sintetizar hidrogéis de poliacrilamida com argila *in natura* e organofílica em diferentes teores utilizando intercalação/esfoliação em água e TEMED como catalisador.
- Verificar o efeito da hidrólise da poliacrilamida no hidrogel sobre suas características.
- Avaliar o intumescimento dos hidrogéis em diferentes meios (água, sal, solução de solo simulado e solo).
- Testar a utilização dos hidrogéis sintetizados como condicionadores de solos em experimentos com feijão caupi..

## **3. Experimental**

### **3.1. Materiais**

A argila empregada nesse trabalho foi obtida da Empresa Bentonita do Nordeste do estado da Paraíba. A argila foi separada por granulometria, através de peneira, sendo utilizada a de granulometria menor que 2  $\mu\text{m}$ . Acrilamida (AAm; MM: 71,08g/mol), o acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamino (TEMED – 0,57mol/L), o iniciador persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) todos da MERCK, reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (BIS) da PHARMACIA BIOTECH, surfactante brometo de cetil trimetil amônio (cetremide) da VETEC e hidróxido de sódio da Synth. Etanol e acetona da Merck. Brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) da Vetec. Cloreto de sódio e de potássio da Reagen.

### **3.2. Caracterização da argila**

#### **3.2.1. Análise Química**

A análise química da argila *in natura* foi feita em fluorescência de Raios-X/Rigaku (ZSX Mini II).

#### **3.2.2. Cálculo da CTC**

A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila foi determinada aplicando o método Embrapa que qualifica e quantifica os íons trocáveis, atribuindo a cada um sua participação na CTC total da argila, conforme consta no Manual de Métodos de Análise de Solo – EMBRAPA. Esse método é dividido em vários sub-métodos, que são específicos para cada grupos de cátions, a saber:

##### **3.2.2.1 Extração com Cloreto de Potássio (KCl)**

Uma solução de KCl 1 mol/L (150 mL) foi adicionado a argila *in natura* (2,5g). Agitou-se durante 8 horas, deixando-a em repouso por 12 h. Parte do sobrenadante foi extraído para a determinação titrimétrica dos íons alumínio, cálcio e magnésio.

### 3.2.2.2. Extração com Ácido Clorídrico (HCl)

Uma massa de argila *in natura* (1,05 g) foi mantida sob agitação em uma solução de HCl 0,05 mol/L (50 mL) durante 8 horas, seguido de repouso por uma noite ou 12 horas. Parte do sobrenadante foi utilizado na quantificação dos íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>. Entretanto, devido à elevada concentração dos íons, alíquotas do sobrenadante foram diluídas com água destilada por um fator 10.

### 3.2.2.3. Extração com Acetato de Amônio pH 7,00 (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>)

Uma massa de argila (1,0 g) foi mantida sob agitação em uma solução de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> 1,0 mol/L (50 mL) a pH 7,00 durante 8 horas seguido de repouso por uma noite ou 12 horas. Parte do sobrenadante foi diluído por um fator de 10 para a quantificação dos íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>. Essa diluição não foi necessária para quantificar os íons Ca<sup>2+</sup>; Al<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup>.

Conforme a natureza do íon aplicou-se uma técnica de quantificação apropriada. Assim, para o íon alumínio, a titulação foi realizada com solução padronizada de NaOH; aos íons cálcio e magnésio, empregou-se a solução padronizada de EDTA na titulação; e para os íons potássio e sódio, a fotometria de chama.

### 3.2.3. Análises de difração de raios-X

A difração de raios-X foi obtida através de um difratômetro modelo DMAXB Rigaku com radiação Cu-K $\alpha$ , variando 2 $\theta$  de 3 à 70° com o material *in natura*. A distância interbasal foi calculada através da equação de Bragg:

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

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do cobre que foi aplicada,  $d$  é a distância interbasal e  $\theta$  é o ângulo de incidência do laser sobre a amostra.

### 3.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)



As análises de infravermelho da argila *in natura* e modificada, do surfactante e dos géis após secagem à 60 °C foram conduzidas em um equipamento Shimadzu FT IR-8500 operando na faixa de 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. As pastilhas foram preparadas misturando-se uma pequena quantidade de amostra à KBr e prensada na forma de discos.

### **3.2.5. Determinação do tamanho de partícula**

Preparou-se uma dispersão de 0,42g de argila *in natura* em 60 mL de água destilada e retiraram-se alíquotas em intervalos de tempo de uma hora durante doze horas e uma após 24 h para determinação do tamanho das partículas da argila com o tempo de agitação (aproximadamente 1000 rpm).

### **3.2.6. Condutância da Dispersão da Argila**

Preparou-se uma dispersão de argila *in natura* similar a do item 3.2.6 e fez-se a medida da condutância da mesma em tempos variados em um condutímetro Tec-4MP da Tecnal com valor de constante da célula de 1,0978.

### **3.2.7. Umidade da Argila *in natura***

Aproximadamente 1,0 g de argila *in natura* foi colocada em um cadinho e aquecida em estufa a 105 °C e sua massa pesada em períodos de 30 minutos para determinação da umidade do material.

## **3.3. Modificação da argila**

O surfactante utilizado nas modificações da argila *in natura* foi o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide – C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN) baseado no trabalho de Ramos Filho e col., 2005.

### **3.3.1. Método 1 (OARG1)**

2 g da bentonita *in natura* foi agitada em um balão de fundo redondo com 10 mL de água destilada a temperatura ambiente por 24 h. Adicionou-se 10 g do surfactante à dispersão e agitou-se por 30 minutos a 60°C. Após a agitação a mistura de argila e surfactante foi seca a 80°C e depois lavada com água deionizada até a retirada completa do Cetremide que não reagiu. A argila modificada foi seca e peneirada em peneira até obter um material com granulometria de 9 – 35 mesh.

### **3.3.2. Método 2 (OARG2)**

Utilizou-se a mesma metodologia feita na preparação da OARG1 variando o tempo de agitação de 24 h para 72 h, mantendo o restante do procedimento inalterado.

### **3.3.3. Método 3 (OARG3)**

De maneira similar ao método anterior, utilizou-se a mesma metodologia da preparação da OARG1 mas sem a etapa de agitação inicial da argila *in natura*.

### **3.3.4. Método 4 (OARG4)**

Este método seguiu de maneira análoga ao primeiro método (OARG1) diminuindo a massa de surfactante utilizada de 10 g para apenas 2 g de Cetremide. O restante do procedimento permaneceu inalterado.

A Tabela 10 apresenta uma síntese das variáveis aplicadas nos quatro procedimentos de modificação das argilas.

Tabela 10: variáveis aplicadas nos quatro procedimentos de modificação das argilas

Método	Massa de cetremide (g)	Tempo de agitação c/ H <sub>2</sub> O (hs)	Tempo de agitação c/ Cetremide (min)
OARG1	10	24	30
OARG2	10	72	30
OARG3	10	-	30
OARG4	2	24	30

massa de bentonita: 2g

temperatura de intercalação do surfactante: 600C

temperatura de secagem: 800C

granulometria: 9-35 mesh

### 3.4. Síntese dos hidrogéis

#### 3.4.1. Síntese do hidrogel de poliacrilamida (PAM)

O monômero acrilamida (2,10 g) foi dissolvido em água destilada (30 mL) a temperatura ambiente sob atmosfera de N<sub>2</sub> gasoso durante 10 min. O iniciador K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi adicionado (16,2 mg) à solução e agitado por mais 10 min para garantir a dissolução completa do iniciador. O reticulante MBA (9 mg) e o acelerador TEMED 0,57mol/L (100μL) foram adicionados a mistura reacional. Manteve-se o sistema sob agitação até a formação de um gel firme, caracterizado pela impossibilidade de agitação e parada da barra magnética. Após a formação do gel o sistema ficou em repouso por 15 h para que se completasse a reação. O gel resultante foi retirado do sistema, cortado em pequenos pedaços e lavado com água destilada para a retirada do monômero que não reagiu, o que foi confirmado por medidas de condutância da água de lavagem do gel que deveria igualar-se ao valor da própria água destilada utilizada na lavagem do gel. O material foi seco em estufa a 70°C. A representação esquemática da reação está representada na Figura 7 (Silva, 2006).

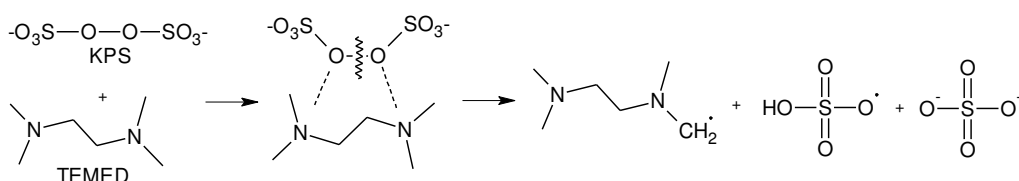


Figura 7: Representação da reação de polimerização e reticulação da acrilamida.

#### **3.4.2. Síntese dos compósitos de poliacrilamida/argila**

Utilizou-se como reator um balão de fundo redondo de 100 mL. Fez-se suspensões com 210 mg da argila *in natura* e com as argilas modificadas em 30 mL de água destilada. A suspensão é colocada sob constante agitação de 1000 rpm por 24 h. Após este tempo e na presença de gás N<sub>2</sub> foram adicionados 2,10 g de acrilamida. Dez minutos depois adiciona-se 16,2 mg de persulfato de potássio. Após dez minutos de borbulhamento e agitação adiciona-se 9 mg de bisacrilamida e após 5 minutos adiciona-se 100 µL de solução de TEMED 0,57 mol/L. O sistema é mantido sob agitação até o ponto de gel, definido como o tempo onde a barra magnética não mais consiga agitar. Após 24 horas o material

é triturado e dividido em três partes iguais. Cada porção do hidrogel é lavada com um solvente específico para retirada de possível monômero excedente.

Para determinação do melhor solvente de lavagem do gel utilizou-se os seguintes solventes na lavagem do hidrogel sintetizado com 10% m/m de argila modificada OARG2: Água destilada (OARG2G10), etanol (OARG2G10ET) e acetona (OARG2G10AC). Após a lavagem, os géis foram secos em estufa sob temperatura variando entre 70°C.

Os géis secos foram peneirados e o material com granulometrias entre 24 e 35 mesh foram utilizados nos testes de intumescimento, entre 35 e 48 mesh foram utilizados na reação de hidrólise e entre 48 e 325 mesh foram utilizados nas análises de caracterização.

A síntese dos hidrogéis com as argilas organofílicas (OARG1G10, OARG2G10, OARG3G10 e OARG4G10) e *in natura* (BENPG10) foram lavados apenas com água destilada. Foram preparados hidrogéis com diferentes percentuais de argila em relação ao monômero (1, 2 e 5 %) e lavados apenas com água destilada.

### **3.4.3. Hidrólise dos géis**

Amostras dos géis sintetizados (1g) foram submetidos à reação de hidrólise alcalina com NaOH 0,5 mol/L para a conversão de seus grupos amida a carboxilato. Os géis secos foram adicionados a 40 mL de uma solução de NaOH, e posto sob agitação branda por 3 horas à 50°C. O gel foi então lavado exaustivamente para retirar o excesso de NaOH e seco em estufa à 70°C. Após a secagem foram obtidos os géis de PAM hidrolisado (PAMH), OARG4G10 hidrolisado (OARG4G10H) e de BENPG10 hidrolisado (BENPG10H).

## **3.5. Caracterização dos hidrogéis**

### **3.5.1. Análise elementar**

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos hidrogéis secos foi executada utilizando um microanalisador Carlo ERBA EA 1108 no Instituto de Química da USP.

### **3.5.2. Determinação da composição dos hidrogéis**

A partir dos polímeros não reticulados de poliacrilamida e acrilamida/acrilato e algumas misturas desses, foi possível construir uma curva de calibração baseada na espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A curva foi construída usando a relação entre o percentual molar de grupos carboxilato na mistura em função da intensidade na banda de absorção do grupo carboxilato em  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Esse sinal foi normalizado utilizando a absorbância relativa entre as bandas de  $1410\text{ cm}^{-1}$  e a banda de C-H em torno de  $2940\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{\text{REL}} = A_{1410} / A_{2940}$ ) para evitar o efeito de eventuais diferenças na concentração do polímero na pastilha de KBr

### **3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Amostras dos géis intumescidos ao máximo uma fatia de aproximadamente 0,5 cm de espessura foi cortada com fio dental, congeladas com nitrogênio líquido e liofilizadas para possibilitar a observação da parte interna do gel. A análise foi feita em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura da Phillips XL 30, acoplado ao sistema de ligação 3.34 séries 300 com detector Si (Li). As amostras foram montadas com fita adesiva de carbono em suporte de cobre e recobertos com ouro na EMBRAPA Agroindústria Tropical.

### **3.5.4. Reologia dinâmica**

As medidas de reologia dinâmica dos hidrogéis foram realizadas em um reômetro da TA Instruments modelo AR550, utilizando um sistema de placas paralelas de 25 mm, e controle de temperatura através de uma placa Peltier. As medidas foram feitas com os hidrogéis após intumescimento ao equilíbrio. A síntese dos hidrogéis foram feitas em tubos de ensaio que foram posteriormente quebrados e os géis cortados em forma de pastilha com espessura de 0,5 cm. A evaporação do solvente foi evitada com a utilização de “solvent trap”. A região de viscoelasticidade linear foi determinada através de varreduras de tensão a 1

e 10 Hz de frequência e 25°C. A dependência do módulo de estocagem com a temperatura foi verificada para o intervalo de 25-40°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min., 1 Hz de frequência e 10 Pa de tensão.

### **3.5.5. Determinação do módulo de elasticidade e densidade de reticulacao dos hidrogéis**

O módulo de elasticidade e densidade de reticulação foi determinado por meio de medidas de tensão e compressão. Os hidrogéis foram sintetizados em tubos de ensaio e cortados na forma de discos com aproximadamente 0,2 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro. Os discos foram colocados em água destilada para intumescer até o ponto de equilíbrio. Após os ajustes dos parâmetros experimentais, cada medida foi realizada em menos de trinta segundos para evitar perda de água dos hidrogéis. Cada disco foi submetido a, no máximo, duas análises e foram feitas pelo menos seis análises para cada hidrogel sintetizado.

Os dados obtidos na análise são: deslocamento sofrido pelo gel, de 50% para hidrogéis de poliacrilamida e de 20% para os hidrogéis de copolímero PAACBEN10, e força aplicada para gerar esta compressão. Estes dados foram convertidos para tensão e deformação. A tensão foi obtida por meio da equação 2.

$$\sigma = F/A \quad (2)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão aplicada sobre o gel,  $F$  é a força aplicada para gerar o deslocamento e  $A$  é a área do corpo de prova utilizado na análise.

A deformação da amostra foi obtida pela equação (Ferruzzi e col., 2000):

$$\lambda = \Delta L/L_0 \quad (3)$$

Onde  $\lambda$  é a deformação sofrida pelo gel,  $\Delta L$  é a diferença entre as alturas final ( $L$ ) e inicial ( $L_0$ ) do gel. O módulo de elasticidade,  $E$ , foi obtido a partir da inclinação da reta do gráfico de tensão *versus* deformação aplicando a correção para hidrogéis (Muniz e Geuskens, 2001);

$$\sigma = E (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (4)$$

A densidade de reticulacao aparente ( $U_e$ ) foi obtida a partir da inclinação da reta do gráfico de tensão *versus*  $(\lambda - \lambda^{-2})$  (Guilherme e col., 2005);

$$\sigma = RT (\varphi_{g,0}/\varphi_g)^{2/3} \varphi_g U_e (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (5)$$

Onde  $\varphi_{g,0}$  e  $\varphi_g$  são as frações volumétricas de polímero no hidrogel nos estados relaxado e intumescido no equilíbrio, respectivamente.

O equipamento utilizado foi um Texturômetro TA.TXT<sub>2</sub> Stable Micro System equipado com uma célula de carregamento de até 5 kgf com sonda circular de 12,7 mm de diâmetro com velocidade constante de 0,2 mm/s.

### 3.5.6. Cinética de intumescimento dos hidrogéis

#### 3.5.6.1. Intumescimento em água destilada

O efeito da adição de argila ao gel de PAM sobre a absorção de água foi estudado. Adicionou-se aproximadamente 30 mg de cada hidrogel seco em um cadinho filtrante de 30 mL (porosidade nº 0) umedecido previamente e com a parede externa seca. Este conjunto foi inserido no meio em que se pretendia avaliar o intumescimento, de modo que o gel ficasse totalmente submerso. A Figura 8 demonstra o sistema utilizado.

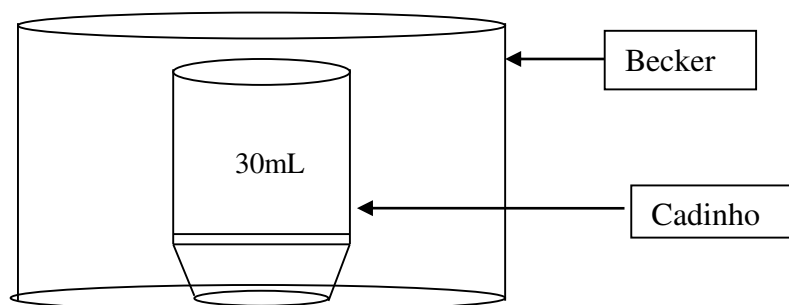


Figura 8: Sistema utilizado no intumescimento dos hidrogéis.

O conjunto cadinho/gel foi retirado em vários intervalos de tempo, a parede externa do cadinho seca e o sistema pesado em balança analítica de 4 casas decimais. Cada experimento foi realizado em triplicata. A partir da equação 6,



onde  $W_t$  é o ganho de massa de água por grama de gel em um determinado tempo  $t$ ,  $m_t$  a massa do material intumescido em  $t$  e  $m_0$  a massa do material seco inicial, foi possível acompanhar a cinética de intumescimento em todos os meios estudados.

$$W_t = (m_t - m_0) / m_0 \quad (6)$$

#### **3.5.6.2. Ciclos de intumescimento dos hidrogéis em água destilada**

Buscando simular o que ocorre com um condicionador de solo quando utilizado na agricultura, os hidrogéis que obtiveram os maiores valores de intumescimento ao atingirem o equilíbrio ( $W_{eq}$ ) foram submetidos a ciclos de intumescimento e secagem.

Os géis totalmente intumescidos eram secos em estufa a 60°C até massa constante e novamente intumescidos. Os ciclos foram repetidos até que não houvessem mais variações no  $W_{eq}$ .

#### **3.5.6.3. Intumescimento em solução de NaCl**

Os hidrogéis foram imersos em soluções de NaCl 0,01 M, 0,05 M e 0,10 M e a absorção de água determinada de acordo com o método anteriormente descrito.

#### **3.5.6.4. Intumescimento dos hidrogéis em solução de solo simulado**

Como reportado na literatura, o intumescimento dos hidrogéis diminui com a adição de sais na água. Como o solo possui naturalmente sais incorporados foi feito o intumescimento em uma solução de sais que simula a composição no solo. A solução de solo simulado era formada de uma mistura dos cloretos de cálcio, magnésio e potássio nas concentrações de 5,0; 1,0 e 0,25 mM respectivamente (Parka e col., 2005).

#### **3.5.6.5. Intumescimento dos hidrogéis em solo**

Com o intuito de analisar a ação do hidrogel no solo, fez-se o intumescimento em solo retirado do campo de plantação do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal do Ceará.

O solo utilizado foi analisado e sua composição determinada pelo Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará. Os resultados da análise encontram-se listados nas Tabelas 11 e 12.

Analizou-se o solo com profundidade máxima de 25 cm. A análise mostrou que mais de 90% do solo é composta de areia, sendo então este tipo de solo classificado como arenoso.

Tabela 11. Caracterização física do solo.

Composição granulométrica	Profundidade
	0-25 cm
Areia grossa ( $\text{g kg}^{-1}$ )	400
Areia fina ( $\text{g kg}^{-1}$ )	530
Silte ( $\text{g kg}^{-1}$ )	50
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	20
Argila natura ( $\text{g kg}^{-1}$ )	10
Classificação Textural	Arenoso

A determinação do teor de cátions e de fósforo presentes no solo também foi efetuada, pois é um fator predominante no intumescimento dos hidrogéis. As análises mostraram uma alta concentração de potássio, fósforo, cálcio e magnésio.

Tabela 12. Caracterização química do solo\*.

Profundidade (cm)	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	P	$\text{K}^+$	$\text{Al}^{+3}$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Na}^+$	M.O.
		-----( $\text{mg dm}^{-3}$ )-----			-----( $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ )-----			-g $\text{dm}^{-3}$ -
		-			-			

---

0-25	7,4	53	47	0,66	1,90	1,60	0,03	6,93
------	-----	----	----	------	------	------	------	------

---

\* Análises realizadas no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, do Departamento de Ciências do Solo. CCA/UFC.

\*\* Matéria Orgânica

Utilizou-se em torno de 1,2 kg de solo em cada sistema. Para os sistemas com hidrogel foi colocada uma proporção de 1 g de gel seco/kg de solo. Os sistemas foram colocados em tubos de PVC com 20 cm de altura, 10 cm de diâmetro e com quatro furos de 0,4 cm de diâmetro na base por onde o excesso de água pudesse escoar como mostrado nas Figuras 9 e 10.



Figura 9: Fotos dos sistemas utilizados no intumescimento em solo.



Figura 10: Foto do sistema em processo de pesagem.

Adicionou-se água destilada em excesso ao sistema de forma que essa quantidade excedesse a capacidade de absorção do sistema. A água que não foi absorvida pelo sistema escoou através dos furos na base do tubo, de forma que só permanecesse no sistema a quantidade de água que foi absorvida pelo solo e pelo hidrogel. Após o escoamento da água excedente pesou-se o sistema e determinou-se a quantidade de água absorvida em cada sistema.

Determinou-se a capacidade de absorção de água do solo sem hidrogel (CAAS) e com hidrogel (CAAH), ambos em g de água/g de solo. Através da equação 7 foi possível determinar o intumescimento do hidrogel no solo ( $W_s$ ).

$$W_s = (CAAH - CAAS) \times 1000 \quad (7)$$

Os sistemas foram submetidos a ciclos de intumescimento, adicionando-se água destilada ao sistema até que o mesmo atingisse o máximo de absorção de água. Após a pesagem secava-se a mistura em estufa a 60°C até apresentar massa constante. Os ciclos eram repetidos até que os sistemas não apresentassem mais variação na absorção de água entre um ciclo e outro.

### **3.6. Teste de aplicação dos hidrogéis na agricultura**

Utilizou-se em torno de 2,6 kg de solo em cada sistema. Para os sistemas que continham hidrogel foi colocada uma proporção de 1 g de gel seco/kg de

solo. Os sistemas foram colocados em pequenos baldes de plástico com 15 cm de altura, 15 cm de diâmetro e com quatro furos de 0,4 cm de diâmetro na base por onde o excesso de água pudesse escoar.

Foram preparados 4 sistemas para cada amostra de hidrogel e 4 sistemas com solo sem hidrogel que serviu de controle para a análise.

Determinou-se a massa de cada sistema com 70% da sua capacidade de absorção de água (M70) para reposição diária até o início do ponto ao qual não haveria mais reposição de água aos sistemas (estresse hídrico).

A cada sistema foram adicionadas oito sementes de feijão-caupi da cultivar Epace 10. Após quatro dias, foram retiradas aquelas que não germinaram, deixando crescer apenas quatro plantas em cada sistema.

Determinou-se os estágios de germinação das sementes (V0), estágio de brotação da planta (V1) e de formação do primeiro par de folhas da planta (V3) para cada sistema.

O M70 foi mantido até que brotasse o terceiro par de folhas em 50% das plantas do sistema de controle, quando se retirou as duas plantas menos desenvolvida de cada sistema visando favorecer o crescimento das plantas mais desenvolvidas (desbaste).

Após o desbaste, iniciou-se o estresse hídrico tendo-se o cuidado de cobrir o solo de cada sistema para evitar evaporação de água que não fosse proveniente da planta.

O experimento foi realizado em casa de vegetação do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal do Ceará.

## **4. Resultados e discussão**

### **4.1. Caracterização da argila**

#### 4.1.1. Análise Química

A análise química da Bentonita, apresentada na forma de percentagens de óxidos, é mostrada na Tabela 13. Os dados mostram que a relação percentual entre os óxidos de silício e alumínio é de 2:1, que é uma característica de esmectitas devido a sua organização estrutural. Com base nesses dados, pode-se definir a composição química da Bentonita como sendo da forma  $(\text{Na}_{0,11}\text{Ca}_{0,04})(\text{Al}_{0,80}\text{Mg}_{0,42}\text{Fe}_{0,78})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . A relação entre os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  é de 2,8:1, caracterizando essa argila como do tipo sódica.

Tabela 13: Percentagens das espécies químicas presentes na Bentonita

Espécies Químicas	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
(%)	26,0	59,6	4,5	2,8	1,2	2,6	3,3

A composição química das bentonitas é muito diversa, mesmo entre as brasileiras. Além dos óxidos, elas podem conter matéria orgânica e umidade, também em diferentes proporções. Nota-se pela Tabela 14 que a amostra analisada no presente estudo apresenta mais baixo teor de óxido de ferro e mais alto de óxido de sódio e de potássio quando comparada com as outras de origem brasileira, sendo essas as principais diferenças. Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  estão muito mais próximos da média das bentonitas francesas (Besq e Col., 2003).

Tabela 14. Análise química em % em óxidos (m/m) de bentonitas comerciais

Óxidos	Bentonitas brasileiras				Outras origens	
	Boa Vista-Pb <sup>a</sup>	Campina Gde-Pb <sup>b</sup>	Cubati-Pb <sup>c</sup>	este trabalho	Francesa <sup>d</sup>	Wyoming <sup>e</sup>

SiO <sub>2</sub>	54,7	54,3	52,8	59,6	55,0	62,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,4	15,8	27,4	26,0	15,9	19,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	10,4	6,4	4,5	4,6	3,4
MgO	2,0	2,8	0,00	2,8	2,6	3,1
CaO	traços	0,63	0,46	1,2	1,9	1,7
K <sub>2</sub> O	0,12	0,42	0,56	2,6	1,1	0,53
Na <sub>2</sub> O	0,50	0,75	NI	3,3	2,9	1,5

<sup>a</sup> Tipo “chocolate”, Rodrigues e col., 2007; <sup>b</sup> tipo “verde lodo”, Porto e Aranha, 2002 <sup>c</sup> tipo “abaixo do cinza”, Menezes e col., 2009; <sup>d</sup> média de 12 bentonitas comerciais, Besq e col., 2003; <sup>e</sup> tipo Swy-s, Inyang e col., 2007.

#### 4.1.2. Cálculo da CTC

A medida de CTC da argila foi cerca de 104 meq/ 100g, distribuída entre os cátions sódio, potássio, cálcio e magnésio, conforme a Tabela 15, evidencia uma característica particular das argilas nordestinas, sua natureza policatiônica.

Tabela 15 – CTC da argila Bentonita (meq/100g)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Total
<b>Bentonita</b>	46,55	1,51	40,80	15,62	104,48

#### 4.1.3. Raios-X

As análises de difração de raios-X das organoargilas foram feitas para a comprovação da intercalação do sal orgânico entre as camadas da bentonita. As análises de raios-X da argila natural confirmaram a maior presença de bentonita, com reflexões relativas aos planos (001) e (002) ( $M_{001}$  e  $M_{002}$  na Figura 7) (Okamoto e col., 2001). Na argila natural, caulinita e quartzo estão presentes como minerais acessórios (Zhang e col., 2005). A distância interbasal da bentonita foi de 1,26 nm, menor que para a bentonita cálcica (Lu e col., 2008), o que indica se tratar de uma bentonita sódica. Os picos do difratograma e suas atribuições respectivas são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Atribuição dos picos do difratograma da argila natural.

Valor de 2θ	Atribuição
-------------	------------

7,02	$M_{001}$ da bentonita
14,11	Caulinita
19,82	$M_{002}$ da bentonita
22,03	Quartzo
26,51	Quartzo
28,60	Quartzo

#### 4.1.4. Umidade da argila

Fez-se o aquecimento da argila a 105°C para determinar o percentual de água presente intercalada entre as lamelas da argila. Após 30 minutos de aquecimento a massa de argila permanece constante, o que indica a saída de toda água presente na argila. Nota-se que a diminuição na massa da argila foi de 138,2 mg, o que corresponde a 14,5% da massa total da argila. A Figura 11 mostra a variação da massa da argila com o tempo de aquecimento.

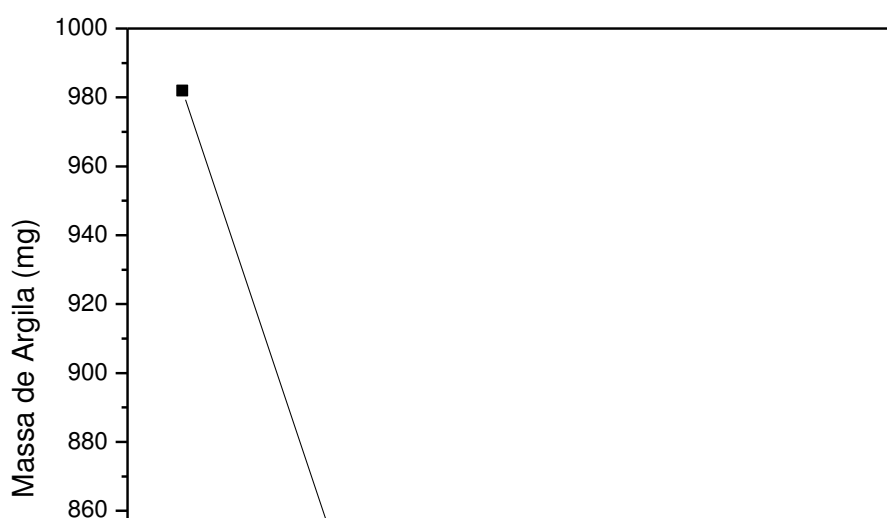




Figura 11: Variação da massa da argila de acordo do tempo de aquecimento

#### 4.1.5. Tamanho de partícula

A Figura 12 mostra a variação no tamanho da partícula de argila de acordo do tempo de esfoliação em água destilada. Pode-se notar que após a formação de aglomerados durante as primeiras quatro horas a partícula de argila assume um tamanho constante em torno de 800 nm a partir de 5h de agitação. Com isso determinou-se que o tempo necessário para esfoliação da argila é de apenas cinco horas ao invés das 24h aplicada anteriormente. Isto indica que para este tipo de argila a esfoliação ocorre sem a adição de sal orgânico.

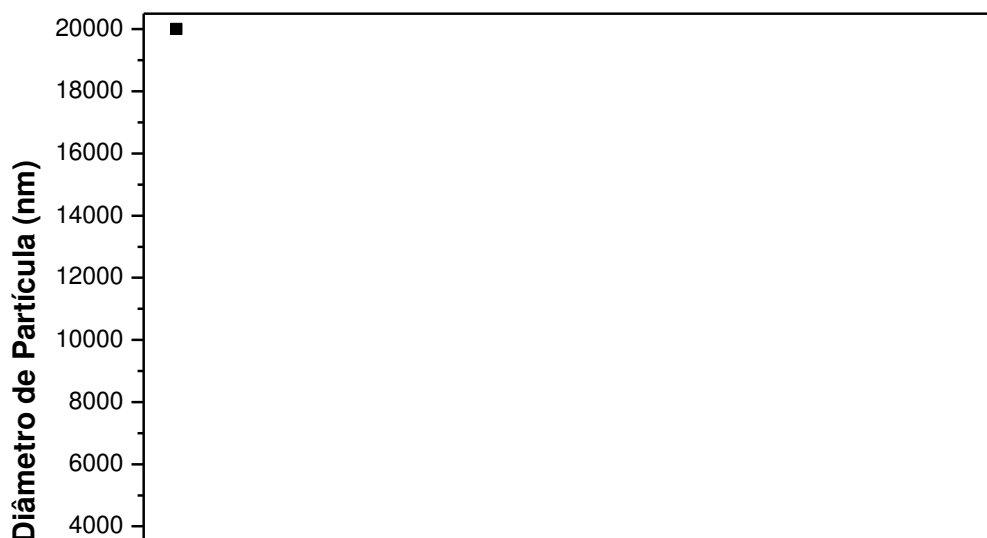


Figura 12: Variação no tamanho da partícula de argila de acordo do tempo de esfoliação

A argila Na-montmorilonita do Wyoming apresentou-se polidispersa tanto em tamanho quanto em forma (Michot e col., 2004). A distribuição de tamanho obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da argila dispersa pode ser vista na Figura 13. Os tamanhos variaram de 5 a 750 nm, com valor médio em cerca de 250 nm e um desvio padrão de 180 nm. Tomando-se como base esses resultados e, por tratar-se do mesmo tipo de argila, pode-se inferir que não houve esfoliação completa, mas desagregação e, certamente, inchamento. Todos eles, no entanto, devem favorecer à intercalação do monômero com a formação posterior do polímero.

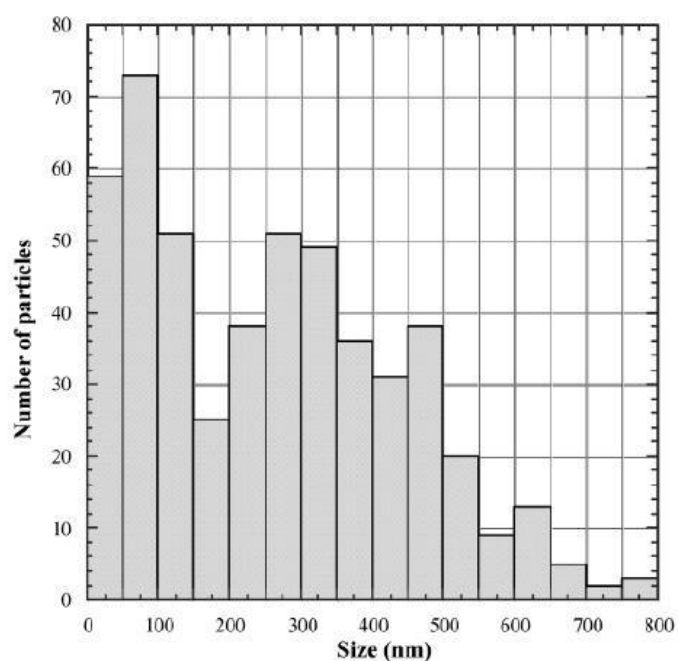


Figura 13: Distribuição de tamanho da argila Na-montmorilonita de Wyoming deduzida por MET (Michot e col., 2004).

Uma informação importante é que o tempo necessário para desagregação/esfoliação/inchamento da bentonita é de apenas cinco horas ao invés das 24 h aplicada anteriormente.

#### 4.1.7. Condutância da dispersão da argila

A agitação da argila visa o inchamento da mesma para facilitar a intercalação do monômero/polímero entre as camadas da argila. No processo de inchamento, parte dos cátions trocáveis que se encontram entre as lamelas da argila são liberados para o meio e dissolvidos na água da mistura, aumentando a condutância do meio. Com isso ocorre a entrada de moléculas de água (Figura 14).

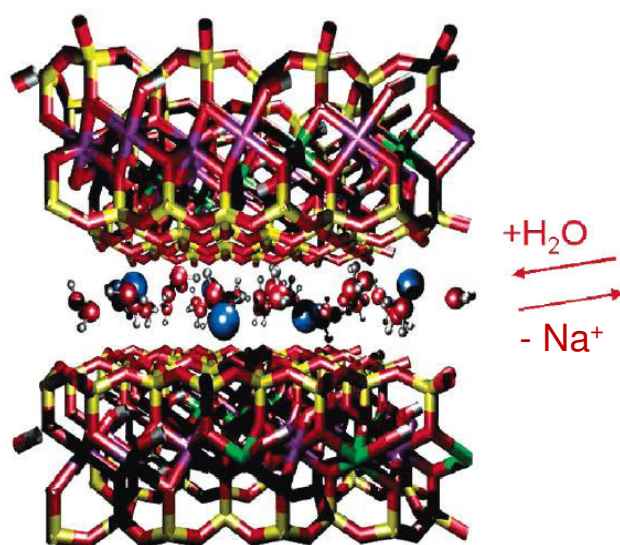


Figura 14: Simulação de duas camadas da argila montmorilonita. Os tubos representam a estrutura da argila e as esferas os cátion  $\text{Na}^+$ . Na argila, O=vermelho, H=prata, Si=amarelo, Al + púrpura e Mag = verde. Na água, O=vermelho e H=prata e  $\text{Na}^+$  = azul. (adaptação da figura de Tambach e col.,2006)

Para determinar o tempo necessário para o inchamento da argila mediu-se a condutância da suspensão argila+água com o tempo de agitação. Como pode ser visto na Figura 15, a condutância da suspensão aumentou com o tempo de agitação, o que indica a liberação dos cátions da argila (principalmente  $\text{Na}^+$ ) para a suspensão. Após, aproximadamente, 250 minutos de agitação a condutância da mistura se estabiliza, indicando que não há mais liberação de cátions para o meio. O processo de troca está completo, o que confirma o resultado mostrado pelo tamanho de partícula onde conclui-se que não há necessidade de um tempo de agitação maior que 5 h para o intumescimento da argila.

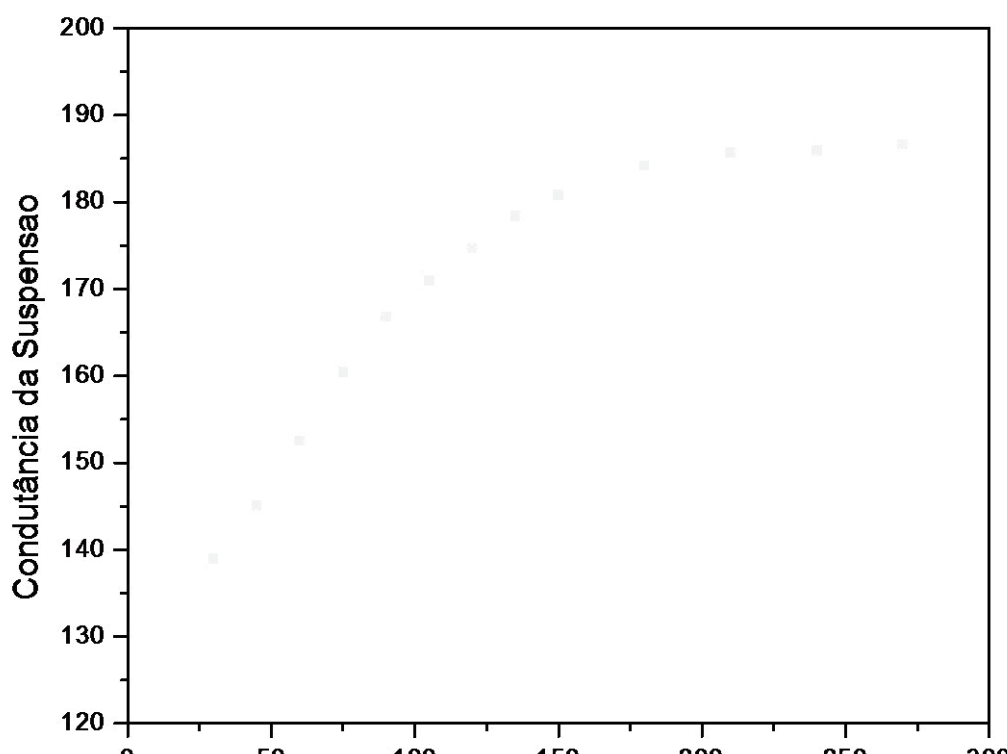


Figura 15: Variação da massa da argila de acordo do tempo de aquecimento

## 4.2. Caracterização da organoargila

### 4.2.1. Análises de Infravermelho

A Figura 16 mostra os espectros de infravermelho da argila natural, do cetremide e das organoargilas. Observa-se que as argilas modificadas mostraram novas bandas de absorção em  $2925$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  (atribuídas à estiramentos simétricos e assimétricos do  $\text{CH}_2$ , respectivamente) e de  $1487\text{ cm}^{-1}$  (devido às flexões vibracionais do  $\text{CH}_3$ ) provenientes do sal orgânico. Estes resultados indicam que as moléculas do sal foram incorporadas à estrutura da argila (Sepaskhah e Mahdi-Hosseiniabadi, 2008) confirmando assim o que já havia sido determinado pelos difratogramas de raios-X.

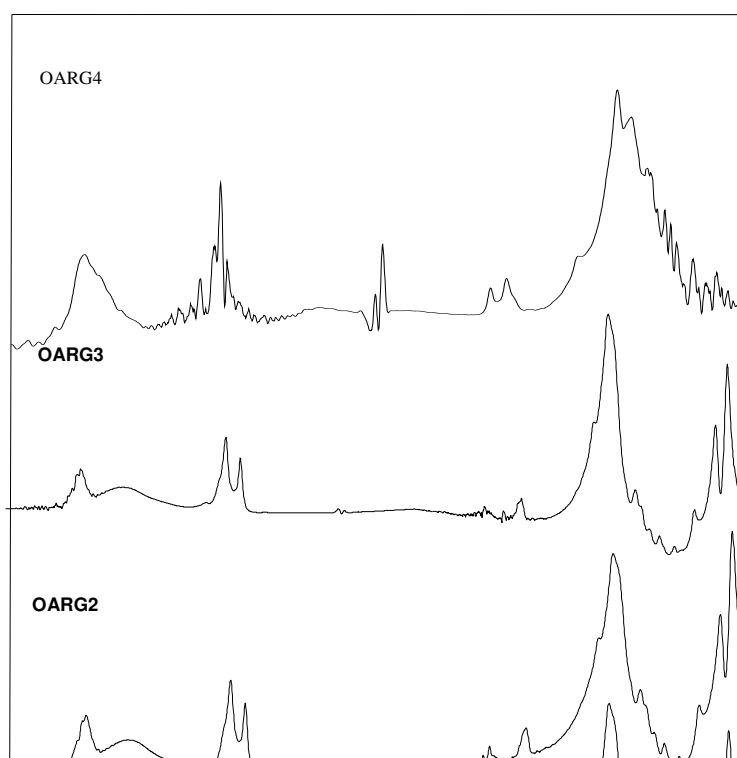


Figura 16: Espectros de Infravermelho do Cetremide, da argila natural e das organoargilas.

#### **4.2.2. Difracao de raios-X**

Os difratogramas de raios-X das argilas modificadas (como mostrado na Figura 18) mostraram uma mudança na posição do plano (001), como apresentada na tabela 4, significando um aumento na distância interbasal entre estes planos. O aumento foi relativamente grande e confirmou a intercalação de moléculas do sal (Figura 17) entre as camadas da argila. No difratograma da Figura 4, pode ser observado também que os picos de caulinita, quartzo e também para planos (002) da bentonita, não deslocaram com o tratamento. O único efeito do sal na estrutura da amostra é a intercalação nos planos (001) da bentonita.

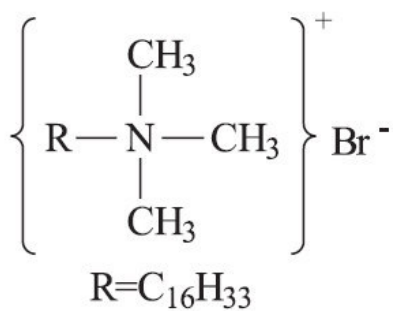


Figura 17: Estrutura química do cetremide (Barbosa e col., 2006).

Tabela 17: Distâncias entre as camadas da bentonita natural, organoargilas e compósito.

Amostra	Tempo de Agitação prévia (hs)	M <sub>cetremide</sub> /M <sub>argila</sub> (g <sub>cetremide</sub> /g <sub>argila</sub> )	Valor de 2θ	Distância interbasal (nm)
Argila <i>in natura</i>	24	-	7,02	1,26
OARG1	24	5	4,96	1,78
OARG2	72	5	4,63	1,91
OARG3	-	5	4,62	1,91
OARG4	24	1	4,69	1,88

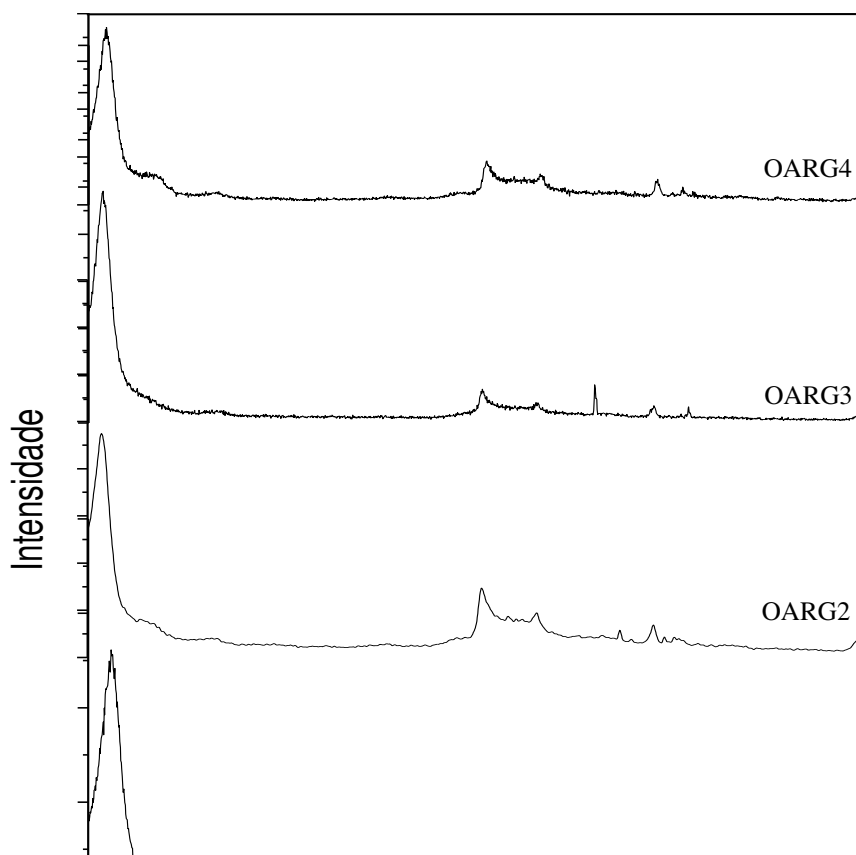


Figura 18: Difratomogramas de raios-X da bentonita natural e das organoargilas.

Tabela 18: Distâncias entre as camadas da bentonita “in natura” e nas organoargilas

Amostra	Valor de 2θ	Distância interbasal (nm)	Aumento (%)
Argila in natura	7,02	1,26	-
OARG1	4,96	1,78	41
OARG2	4,63	1,91	51
OARG3	4,62	1,91	51
OARG4	4,69	1,88	49

As camadas do cátion surfactante intercaladas na argila podem ocupar diferentes arranjos. Lagaly, em 1982, reproduzido por Bonczek e col., 2002, propôs a existência de 4 tipos de arranjos do cátion hexadeciltrimetilamônio (HDTMA<sup>+</sup>), mostrados na Figura 19. Algumas intercalações de HDTMA<sup>+</sup> em bentonitas foram feitas e os resultados mostrados na Tabela 19.

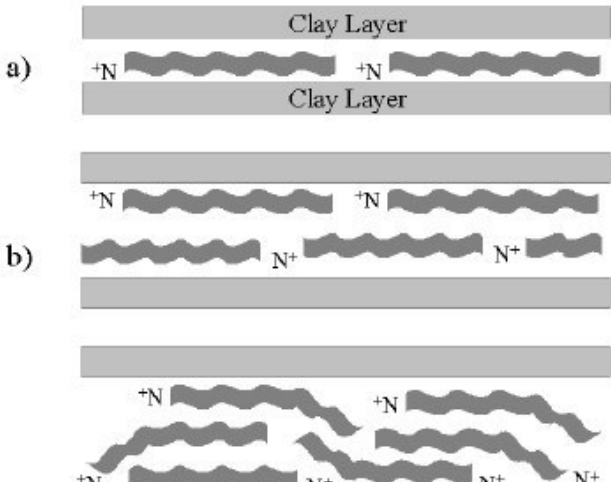




Figura 19: Conformações prováveis de cátions intercalados: a) monocamada ( $d_{001} = 1,37$  nm), b) bicamada ( $d_{001} = 1,77$  nm), c) camada pseudotrimolecular ( $d_{001} = 2,17$  nm), d) complexo parafínico ( $d_{001} > 2,2$  nm). Lagaly, 1982, Bronczek e col., 2002.

Tabela 19. Bentonita/montmorilonita organofílica com HDTMA

Bentonita/Montmorilonita	CTC meq/100g	mHDTMA/ 100g argila	$d_{001}$ (nm)		Ref
			s/arg	c/arg	
Bent Policatiônica (Boa Vista- Pb)	80	36,5	1,36	2,16	Vianna e col., 2005
Bent Policatiônica VDL (Pb)	56	30,6	1,75	2,36	Ramos e col., 2005
Bent ASCN (Campina Gde –Pb)	NI	30,6	1,30	1,80	Leite e col., 2006
Bent-Na Brasgel (Pb)	85	30,6	1,25	2,07	Barbosa e col., 2006
Bent Chocolate (Boa Vista –Pb)	NI	27,0	1,37	1,83	Martins e col., 2007
Na-Mont SWy-2 (Missouri)	82	29,9	1,41	1,77	Bonczek e col., 2002
Na-Bent (Sigma-Aldrich)	NI	51,1	1,15	2,00	Majdan e col., 2005
Bent (Pb) – OARG1	104	500	1,26	1,78	Presente trabalho

Bent (Pb) – OARG2	104	500	1,26	1,91	Presente trabalho
Bent (Pb) – OARG3	104	500	1,26	1,91	Presente trabalho
Bent (Pb) – OARG4	104	100	1,26	1,88	Presente trabalho

Os valores da distancia interbasal observados para o OARG4 são muito semelhantes aos determinados por Leite e col., 2006 com bentonita ASCN. Quanto à identificação do arranjo do HDTMA<sup>+</sup>, Bonczek e col., (2002), considera que tenham sido formadas unicamente bicamadas ( $d_{001} = 1,77$  nm). Vianna e col., (2005), atribuíram o  $d_{001} = 2,16$  nm à formação de camada pseudotrimolecular de HDTMA<sup>+</sup>, no espaço interlamelar. No presente trabalho, foi observado valor próximo de 1,77 nm para o ORG1(1,78 nm), indicando que houve a formação de bicamada. Nos demais, os valores são maiores, mas menores que 2,17 nm, havendo a possibilidade de um arranjo intermediário entre o bicamada e o pseudotrimolecular. Majdan e col., (2005), por exemplo, sugere a formação do arranjo da Figura 20, intermediário entre o pseudotrimolecular e o parafínico, com  $d_{001} = 2,00$  nm.

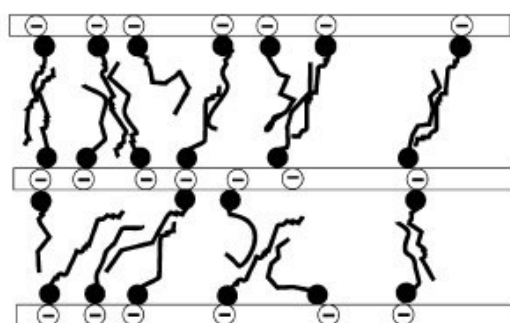


Figura 20: Arranjo do surfactante HDTMA<sup>+</sup> na bentonita (Majdan e col.,2005)

#### **4.3. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com diferentes teores de argila *in natura***

Foi feito experimento semelhante para os hidrogéis sintetizados com argila *in natura*. Além dos percentuais de argila já descritos, fez-se o experimento também com hidrogel com 15% m/m de argila em relação ao polímero. Observou-se que o comportamentos destes hidrogéis é semelhante ao dos hidrogéis com argila modificada. Como pode ser visto pelas Figuras 21 e 22, a absorção de água é maior nos hidrogéis que apresentam 10% de argila em sua composição. De acordo com Wang e Xie (2009), os cátions presentes na argila

aumentam a hidrofobicidade do compósito e a diferença na pressão osmótica entre o polímero e a solução externa, fazendo com que o compósito intumeca mais. Entretanto, uma grande quantidade de argila diminui de forma considerável a elasticidade do compósito podendo ser responsável pela diminuição da absorção de água do hidrogel.

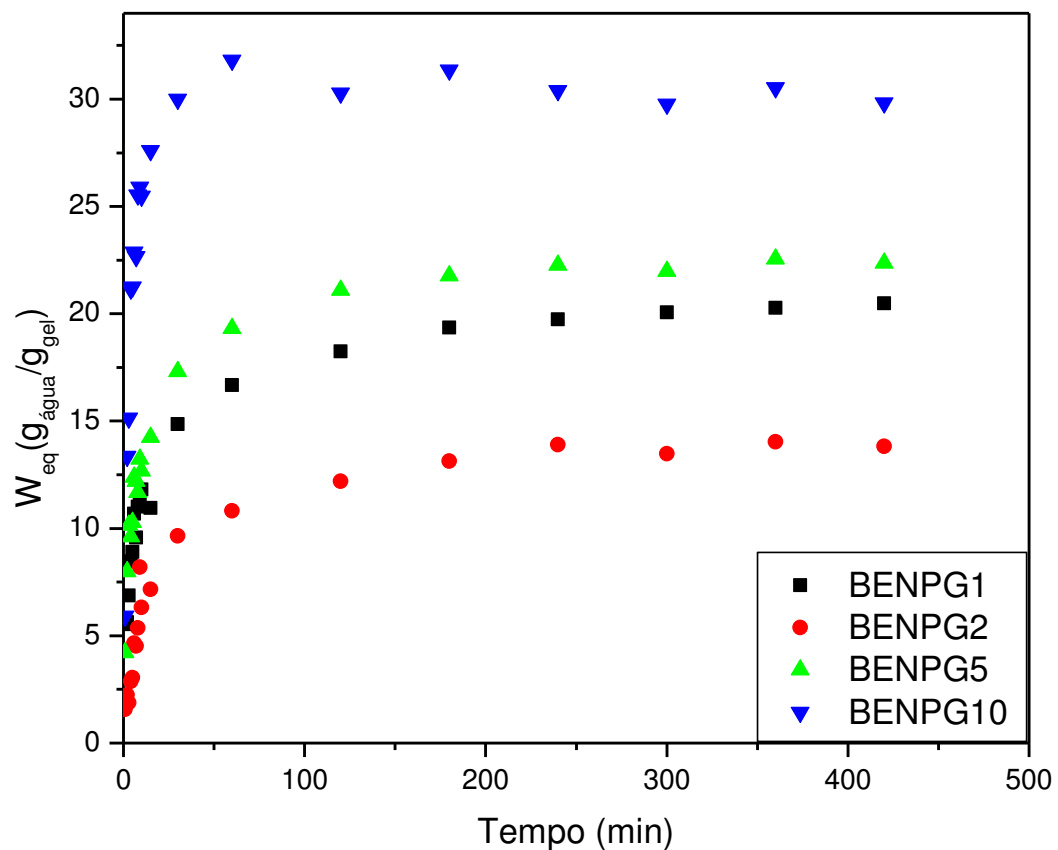


Figura 21: Cinética de intumescimento de hidrogéis com diferentes teores de argila *in natura*.

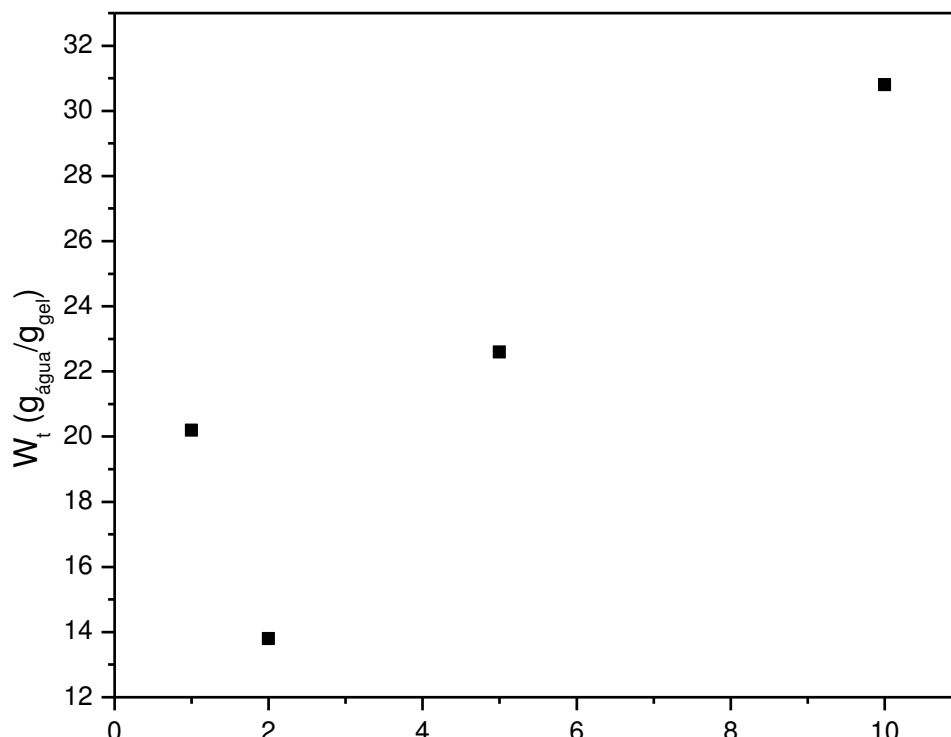


Figura 22: Relação entre a quantidade de argila *in natura* e intumescimento do hidrogel.

#### 4.1. Hidrogéis de poliacrilamida hidrolisada com bentonita *in natura*

##### 4.4.1. Determinação do grau de hidrólise da poliacrilamida por análise elementar

Os percentuais de C e N presentes na PAM, PAMH, BENPG10 e BENPG10H foram usados para calcular a razão entre acrilamida e acrilato (Aam/Acr) considerando que a razão entre o número de átomos de carbono e nitrogênio na acrilamida é 3:1 e no acrilato 3:0. Os percentuais de nitrogênio e carbono nas amostras são mostrados na Tabela 20. Pode-se comprovar que a hidrólise foi efetiva em ambos os casos, pois ocorreu uma diminuição no percentual de N tanto na PAMH quanto na BENPG10H, o que indica que os grupos amino foram substituídos por acrilato. A proporção de Acr/Aam alcançou valores próximos a 1 para a BENPG10H e foi bem maior que o valor apresentado para a PAMH, mostrando uma maior efetividade da hidrólise para o gel que possui argila.

Tabela 20: Valores da análise elementar e razão entre acrilato/ acrilamida dos géis

Amostra	% C	% H	% N	Acr/Aam
PAM	42,01	6,82	15,99	-
PAMH	30,32	4,11	5,11	0,77
BENPG10	42,05	6,60	16,15	-
BENPG10H	32,99	4,57	6,36	0,98

#### 4.4.2. Determinação da relação acrilamida/acrilato nos hidrogéis hidrolisados por FTIR

Figura 23 mostra a curva de calibração que relaciona o percentual de acrilato no hidrogel e a absorbância relativa ( $A_{REL} = A_{1410} / A_{2940}$ ). Através da curva pôde-se determinar o percentual de acrilato presente em cada hidrogel hidrolisado.

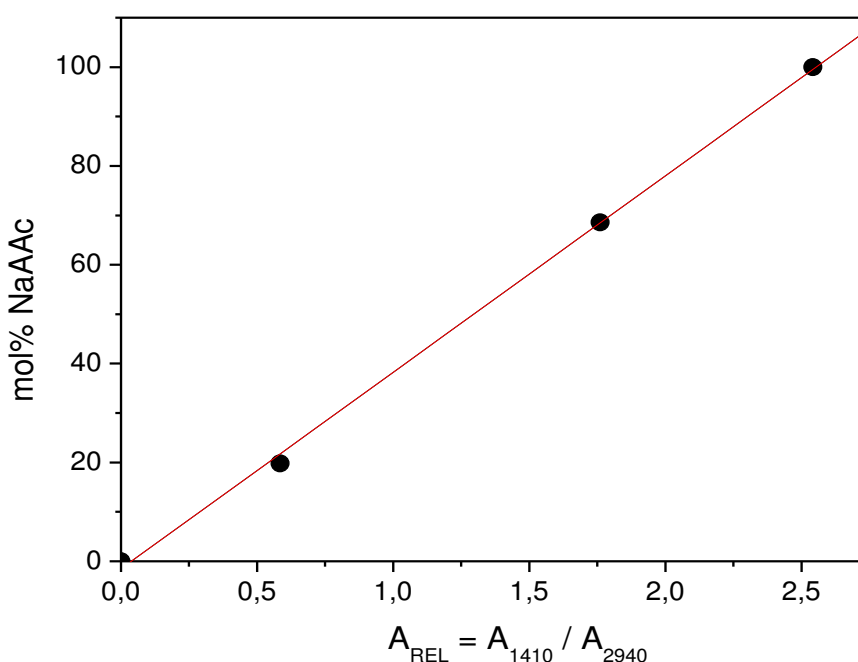


Figura. 23: Curva de calibração de absorbância relativa *versus* percentual de acrilato

De acordo com os valores de percentual de acrilato mostrados na Tabela 21, vê-se que a hidrólise do BENPG10 foi mais eficiente que a ocorrida com o hidrogel de PAM, sendo uma das razões para um maior intumescimento deste hidrogel. O ponto referente à absorbância relativa em zero mol% de acrilato, presente no gráfico de calibração se deve à absorbância do grupo CN presente na acrilamida.

Tabela 21: Absorbância relativa e percentual de acrilato nos hidrogéis hidrolisados

Hidrogel	$A_{REL} = A_{1410} / A_{2940}$	mol% acrilato
PAMH	1,11	42,6
BENPG10H	1,40	54,2

#### 4.4.3. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis hidrolisados

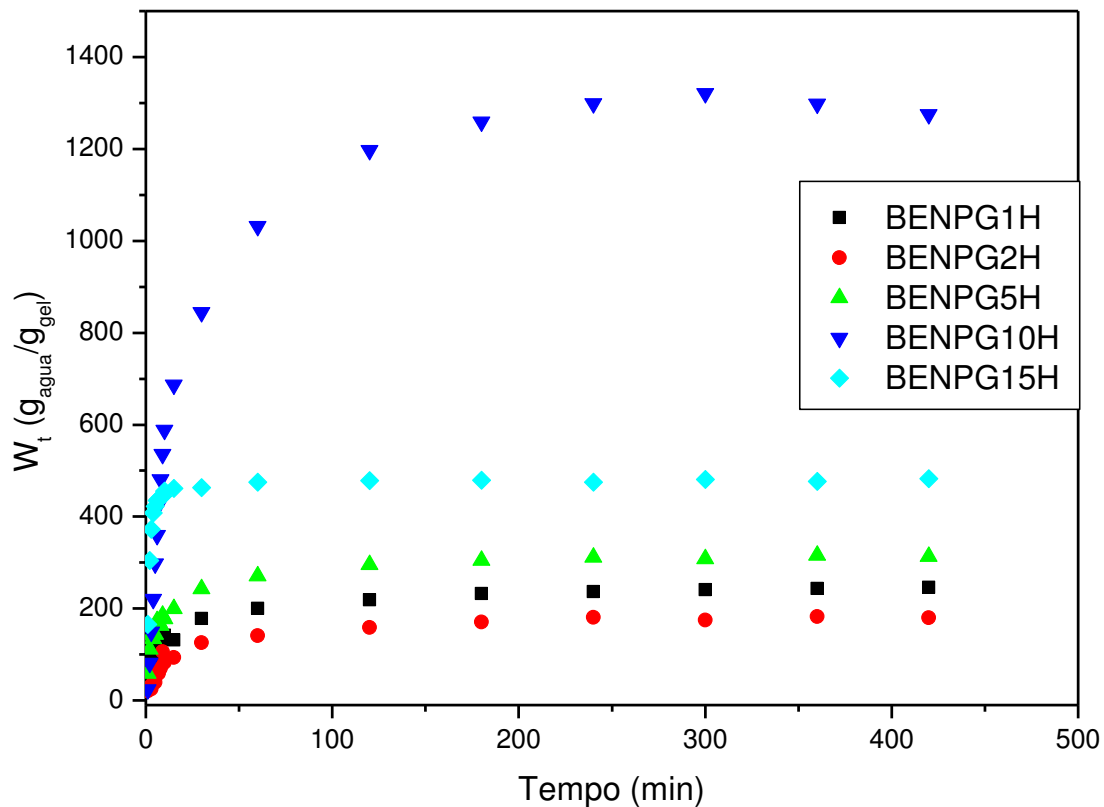


Figura 24: Cinética de intumescimento de hidrogéis hidrolisados com diferentes teores de argila *in natura*.

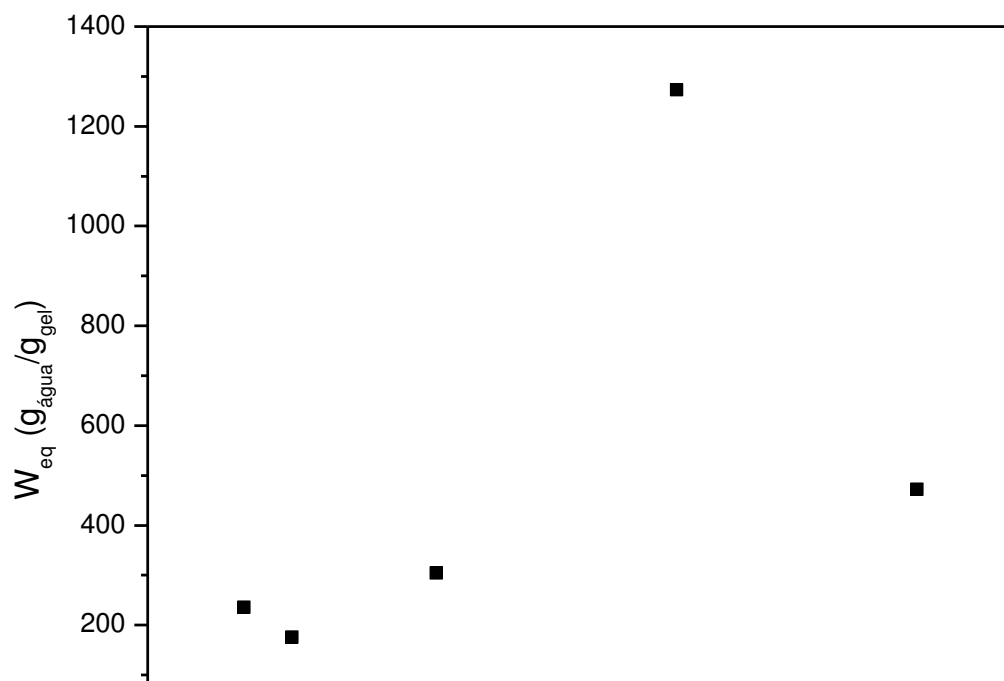


Figura 25: Relação entre a quantidade de argila *in natura* e intumescimento do hidrogel hidrolisado.

A Figura 26 mostra a comparação entre as cinéticas de intumescimento dos hidrogéis que contém 10% de argila, modificada e *in natura*, e seus hidrogéis hidrolisados. Pôde-se observar que os hidrogéis não-hidrolisados apresentaram intumescimentos semelhantes em torno de 30 vezes, mas para os hidrogéis hidrolisados, o hidrogel com 10% m/m de argila *in natura* hidrolisado (BENPG10H) apresentou uma absorção de água 70% maior que o hidrogel com 10% m/m de OARG4 hidrolisado (OARG4G10H) apresentando uma maior eficiência em termos de absorção de água.

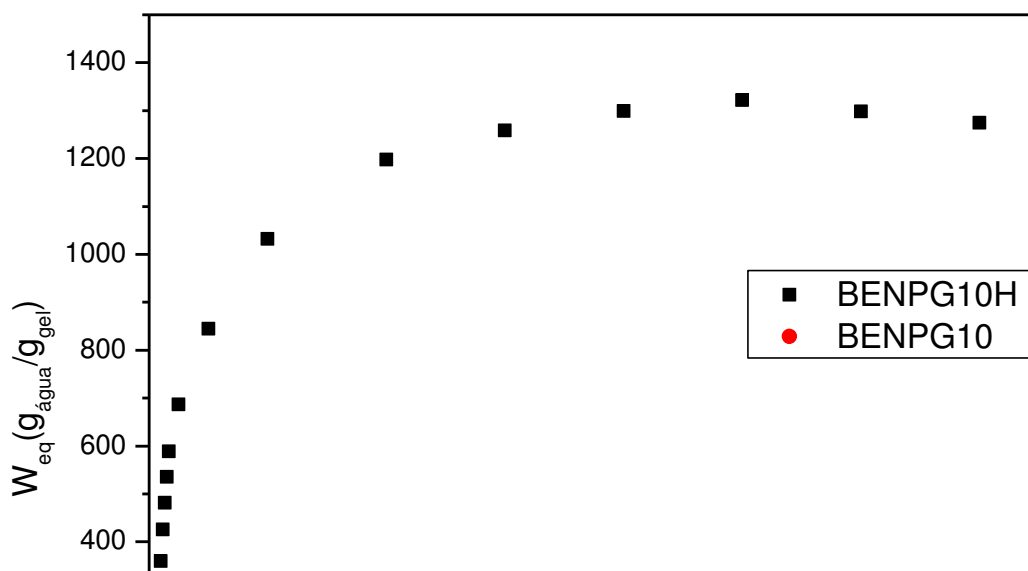


Figura 26: Cinética de intumescimento de hidrogéis com 10% de argila in natura hidrolisado e não hidrolisado.

#### **4.5. Comparação dos hidrogéis de poliacrilamida com e sem argila *in natura* e com gel comercial**

##### **4.5.1. Cinética de intumescimento**

Comparou-se, então, a cinética de intumescimento dos hidrogéis compósitos de poliacrilamida/argila com os hidrogéis de poliacrilamida puros e com um hidrogel comercial, importado, à base de poliacrilamida utilizado na agricultura (PAMCOM). De acordo com as cinéticas mostradas na Figura 27, pode-se observar que os géis que sofreram hidrólise apresentam um aumento em torno de 35 vezes. Isto pode ser devido a dois fatores: o primeiro deles é que após a hidrólise os géis apresentam uma estrutura escamada e ocorre um aumento dos grupos carboxilados, o que proporciona um aumento nas interações da superfície do gel com a água acarretando em uma maior absorção. Outro fator foi descrito por Santiago e col. (2007) que diz que, nos nanocompósitos, as camadas da bentonita estão dispersas na matriz do polímero em escala nanométrica, o que resulta em uma maior interação entre as camadas da argila e as cadeias do polímero e um aumento na sua reticulação proporcionando um aumento de intumescimento um pouco menor que o gel sem argila. Apesar do BENPG10H possuir uma constante de velocidade 10 vezes menor que a PAMCOM, ambos os géis levam o mesmo intervalo de tempo para atingir o  $W_{eq}$ , em torno de 440 g de  $H_2O/g$  de gel, que corresponde à absorção



máxima do produto comercial. Isto mostra que os géis sintetizados podem ser uma ótima alternativa para o ramo agrônômico.

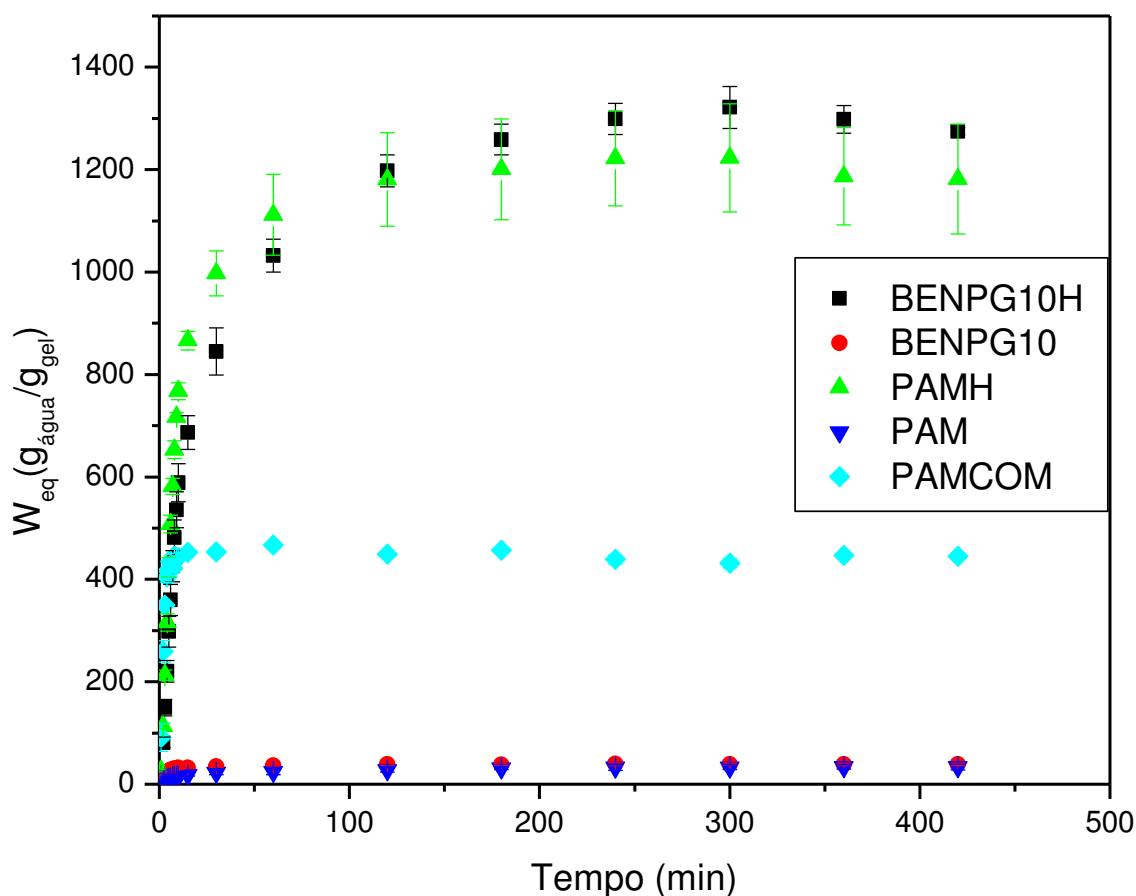


Figura 27: Cinética de intumescimento de hidrogéis BENPG10, PAM; PAMCOM, BENPG10H e PAMH.

A Tabela 22 mostra algumas características dos géis obtidas através das curvas de intumescimento, onde o  $W_{eq}$  é o intumescimento máximo e  $k_s$  é a constante de velocidade de intumescimento, obtida a partir do gráfico de  $\ln[W_{eq}/(W_{eq}-W_t)]$  64r tempo, considerando até 10 min, como reportado na literatura (Ray e Okamoto, 2003). Apesar do BENPG10H possuir uma velocidade total 10 vezes menor que a PAMCOM ambos os géis levam o mesmo intervalo de tempo para atingir um  $W_{eq}$  em torno de 440 g de água/g de gel, que corresponde à absorção máxima do produto comercial.

Tabela 21: Parâmetros de Cinética de Intumescimento para os Hidrogéis

Hidrogel	$W_{eq}$ (g de água/g de gel)	$T_{eq}$ (min)	$k_s$ ( $\text{min}^{-1}$ )
PAM	$33 \pm 3,8$	32	0,096
PAMH	$1173 \pm 40,8$	56	0,108
BENPG10	$38 \pm 1,8$	37	0,193
BENPG10H	$1270 \pm 11,1$	91	0,068
PAMCOM	$445 \pm 6,9$	15	0,630

#### 4.5.2. Ciclos de Intumescimento

Observou-se, através dos ciclos de intumescimento, a perda de absorção dos hidrogéis quando são secos e novamente intumescidos. Isto ocorre, pois após o primeiro intumescimento, enquanto o hidrogel vai secando, suas cadeias vão se reajustando tornando-se uma rede tridimensional mais fechada, isso dificulta a entrada de água fazendo com que sua capacidade de absorção diminua até o ponto em que suas cadeias atinjam a melhor conformação, estabilizando-se e mantendo assim o intumescimento constante. De acordo com as Figuras 28 e 29 foi possível observar que tanto o BENPG10H como o PAMH tiveram uma queda na absorção de água entre o primeiro e o segundo ciclo de 46 e 62%, respectivamente. O PAMH apresentou, ainda, uma pequena diminuição em torno de 10% no intumescimento entre o segundo e terceiro ciclos, o que não ocorreu para o BENPG10H, que manteve o mesmo valor.

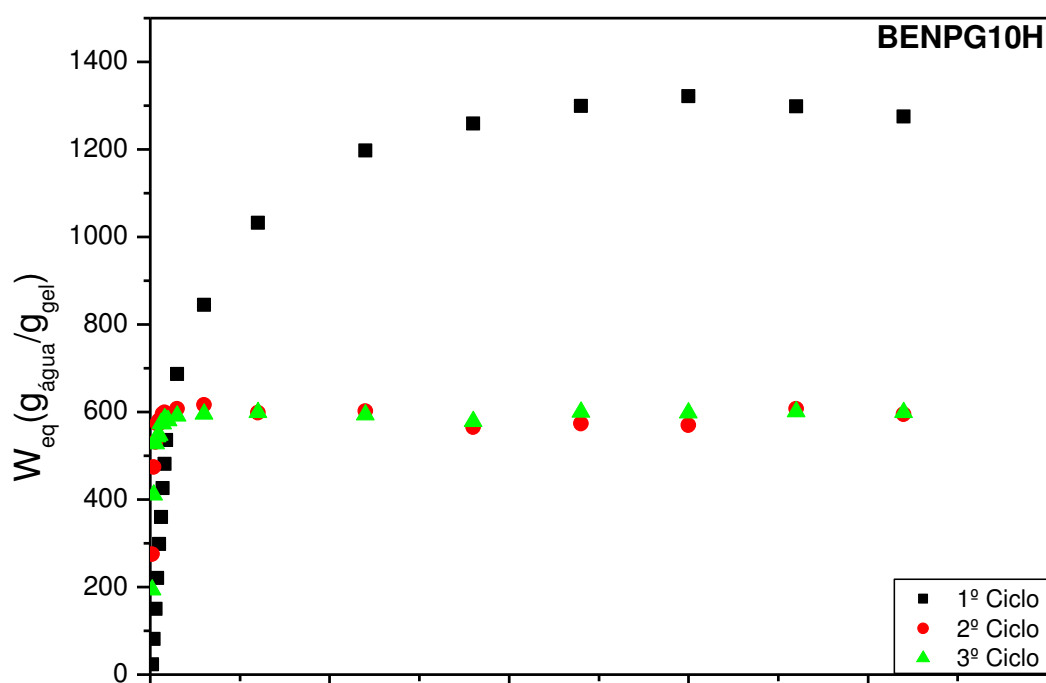


Figura 28: Ciclos de Intumescimento do hidrogel BENPG10H.

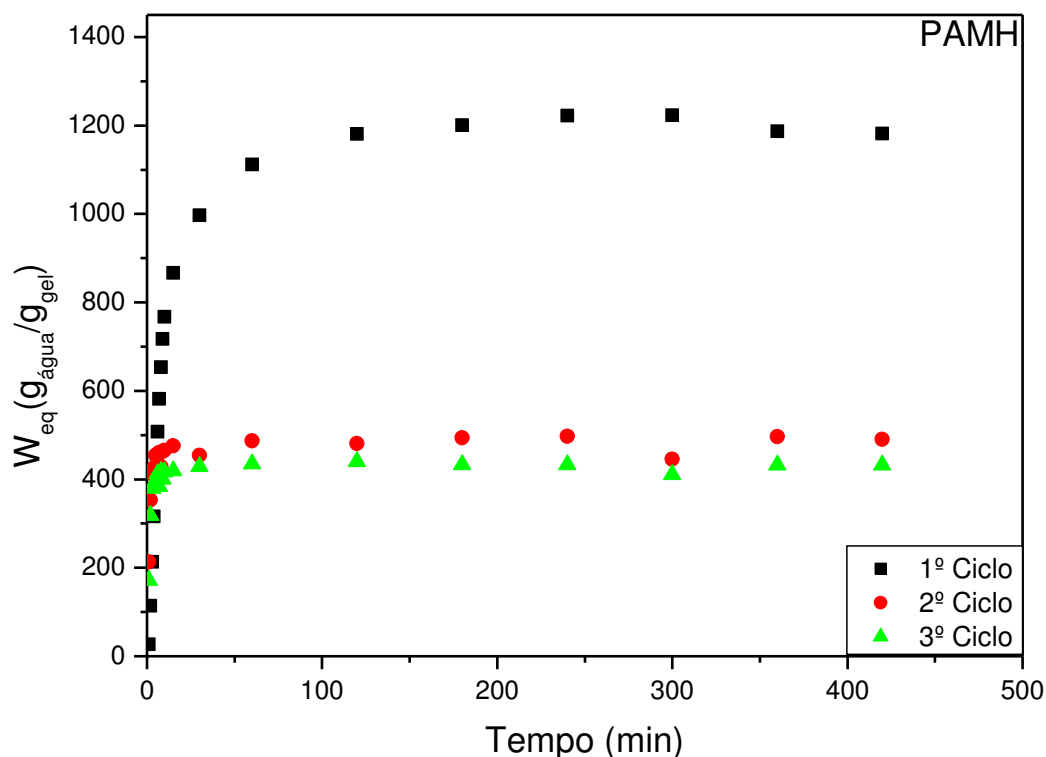


Figura 29: Ciclos de Intumescimento do hidrogel PAMH.

#### 4.5.3. Efeito da força iônica

Tem-se confirmado através de considerações teóricas e experimentais que a presença de íons tem um grande efeito no comportamento de intumescimento de hidrogéis. O balanço entre a pressão osmótica do sistema e a resposta elástica do gel é um dos fatores que controlam a capacidade de absorção de água. A pressão osmótica resulta da diferença entre a concentração de íons no interior do gel e a concentração de íons na solução externa (Bajpai e Giri, 2002).

Desprezando as interações íon-íon, íon-solvente e íon-polímero, a pressão osmótica é dada por:

$$\pi_{\text{ion}} = RT \sum (C_{ig} - C_{is}) \quad (8)$$

onde C é a concentração de íons moveis da espécie “i”, “g” e “s” representam o gel e solução respectivamente. Isso significa que quanto maior a diferença entre a concentração iônica do gel e a solução maior será Weq.

O efeito da presença de íons nos hidrogéis foi testado pela adição de NaCl variando-se a força iônica do meio de 0,01 à 0,1 conforme mostrado na Tabela 23.

A Tabela 23 apresenta os resultados de intumescimento para os hidrogéis em soluções de NaCl. A sensibilidade a sais pode ser relacionada pelo fator adimensional *f* (Pourjavavi e col., 2004) definido como :

$$f = 1 - \{(W_{\text{sal}}/W_{H_2O})\} \quad (9)$$

Os valores de *f* indicam que o gel com argila sofre menos a influência da presença de sais que o gel poliacrilamida.

Tabela 23. W (gH<sub>2</sub>O/g) em função da força iônica para os hidrogéis.

	H <sub>2</sub> O	NaCl 0,01M		NaCl 0,05M		NaCl 0,1M	
	Weq	Weq	f	Weq	f	Weq	f
PAMH	1173 ± 8,7	247 ± 2,7	0,79	138 ± 2,6	0,88	120 ± 0,5	0,90
BENPG10H	1270 ± 10,2	286 ± 4,4	0,77	185 ± 3,2	0,85	167 ± 2,6	0,87
PAMCOM	445 ± 5,7	73 ± 1,8	0,84	65 ± 1,2	0,85	58 ± 0,7	0,87

#### 4.5.4. Intumescimento em Solução de Solo Simulado (SSS)

Os hidrogéis que contêm argila em sua estrutura apresentaram um melhor intumescimento em solução de solo simulado do que os hidrogéis que não possuíam argila (Tabela 24). Os hidrogéis que não sofreram hidrólise tiveram uma diminuição na capacidade de absorção da solução em relação à água, em média, 3,5 vezes menor que os hidrogéis submetidos ao processo. Isso pode ser explicado pela menor capacidade de absorção que esses géis possuem, o que proporciona uma perda menor. Para os hidrogéis com argila esta diferença é 25% menor devido à menor perda de intumescimento do BENPG10 em relação ao PAM já que essa perda para os respectivos hidrogéis hidrolisados e PAMCOM foi praticamente a mesma. A perda de intumescimento dos hidrogéis com argila foi um pouco menor que hidrogéis de poliacrilamida apresentados por Janovák e col. (2009) e muito menor que hidrogéis de copolímeros, mesmo estando em um meio com maior força iônica.

Tabela 24: Valores de intumescimento dos hidrogéis em solução de solo simulado (SSS) e em água destilada.

Hidrogel	Weq (g sss/g gel seco)	Weq (g H <sub>2</sub> O/g gel seco)	% de perda
PAM	24 ± 3,2	32	27,6
PAMH	215 ± 4,4	1173	81,7
BENPG10	30 ± 1,2	38	20,9
BENPG10H	235 ± 2,6	1270	81,5
PAMCOM	81 ± 1,3	445	81,8

#### 4.5.5. Intumescimento em Solo

Como já é sabida, a adição de hidrogéis ao solo diminui a erosão do mesmo (Sepaskhah e Mahdi-Hosseiniabadi, 2008). Comparou-se, então, o intumescimento dos hidrogéis no solo. Assim como para SSS, a absorção de água dos hidrogéis diminuiu quando adicionados ao solo como mostrado na Tabela 25. Para os hidrogéis que contêm argila, a perda na absorção de água foi semelhante à do SSS. Para os hidrogéis de poliacrilamida a perda de

intumescimento foi maior do que nos hidrogéis que continham argila e isso se deve à baixa resistência mecânica desses hidrogéis que faz com que eles não consigam deslocar os grãos do solo no momento da expansão da cadeia, não conseguindo assim, intumescer de maneira mais eficiente.

Tabela 25: Valores de intumescimento dos hidrogéis em solo.

Hidrogel	Weq (g H <sub>2</sub> O/g gel seco) no solo	Weq (g H <sub>2</sub> O/g gel seco)	% de perda	Razão de sss
PAM	15	32	53,6	1,94
PAMH	130	1173	88,9	1,09
BENPG10	32	38	15,8	0,75
BENPG10H	255	1270	79,9	0,98
PAMCOM	129	445	71,0	0,87

#### 4.6. Caracterização dos hidrogéis de poliacrilamida com bentonita in natura

##### 4.6.1. Análises de Infravermelho

Os espectros de FTIR da Bentonita, PAMH e BENPG10H são mostrados na Figura 30 (a-c). No espectro da Bentonita (Figura 30<sup>a</sup>) podem-se observar bandas de absorção em 3436 e 1041 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos estiramentos O–H e Si–O da bentonita, respectivamente, elas também aparecem no espectro da BENPG10H, comprovando a formação do compósito. A banda em 423 cm<sup>-1</sup> é exclusiva para bentonita sódica uma vez que, segundo Güngör e Karaoglan , (2001) bentonita de cálcio apresenta uma banda de estiramento em 1383 cm<sup>-1</sup>, não detectada. Nas Figura 30 “b” e “c” podem-se observar os espectros da PAMH e BENTPG10H, respectivamente. As bandas observadas são: 3445 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento N–H da acrilamida, 1723 cm<sup>-1</sup>, do estiramento C=O do acrilato, 1668 cm<sup>-1</sup> da carbonila da acrilamida, 1062 cm<sup>-1</sup>, estiramento Si–O da bentonita, 2930 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento C–H da acrilamida e 1403 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento COO<sup>-</sup> do acrilato. As bandas apresentadas nos espectros e suas atribuições estão listadas na Tabela 26.

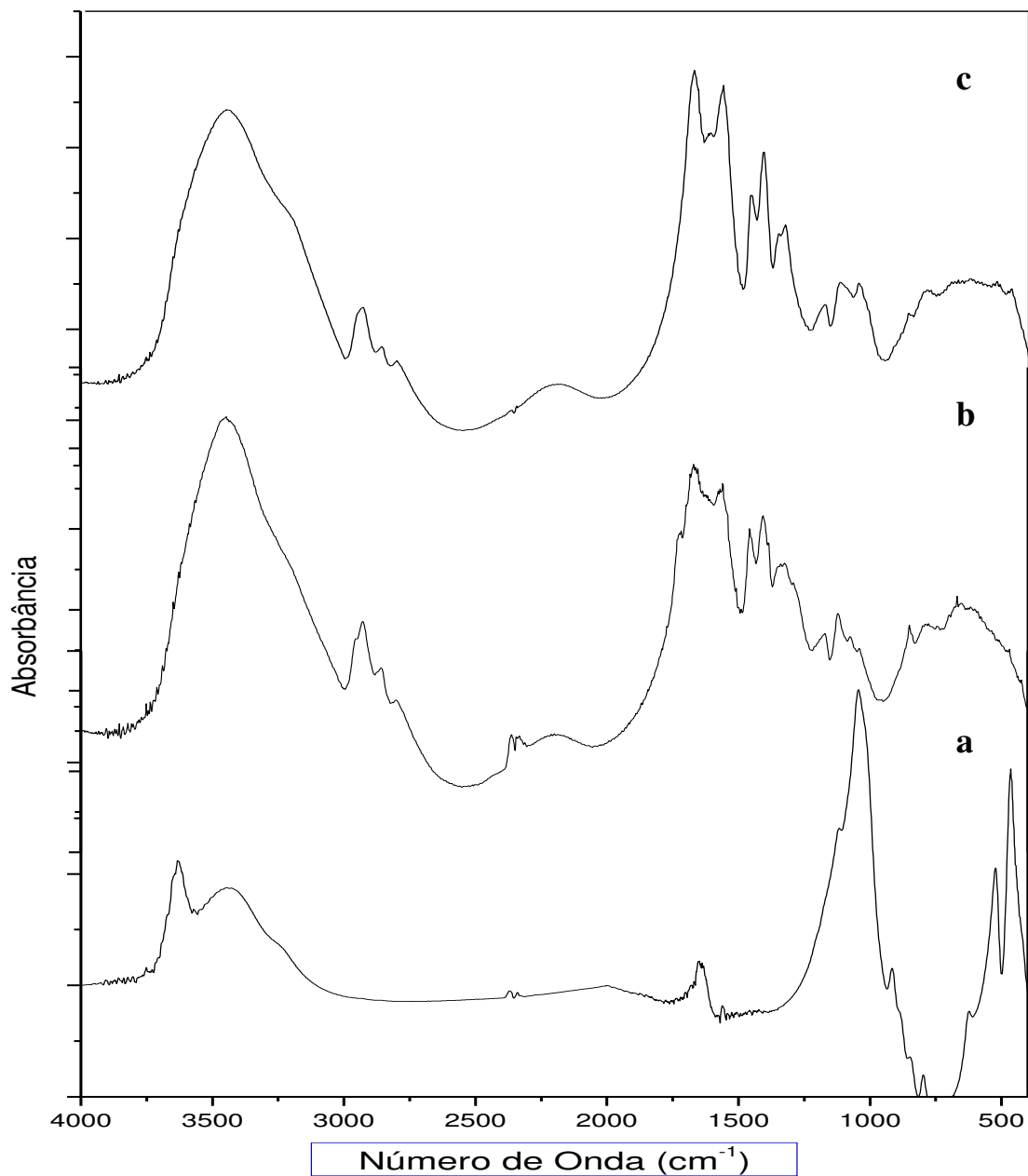


Figura. 30: Espectros de Infravermelho da Bentonita Natural (a), e dos géis PAMH (b) e BENPG10H (c)

Deng e col. (2003) estudaram a interação da PAM com argila através dos deslocamentos das bandas de N–H ( $3342 \text{ cm}^{-1}$ ). Um deslocamento em torno de  $141 \text{ cm}^{-1}$  indica que a interação do polímero com a argila ocorre através destes grupamentos. De acordo com a Figura 31, para os compósitos formados neste trabalho observaram-se deslocamentos de no máximo  $23 \text{ cm}^{-1}$  mostrando que a interação dos mesmos não ocorre dessa forma.

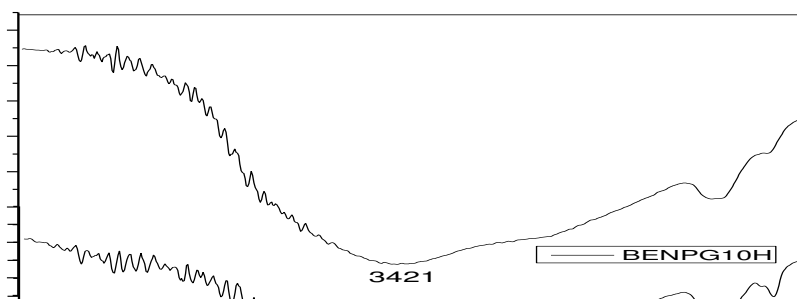


Figura 31 – Ampliação dos espectros de Infravermelho da Bentonita Natural e dos géis. (a), e dos géis PAMH (b) e BENPG10H (c)

Tabela 26: Valores das bandas no infravermelho e suas atribuições.

PAMH	Bentonita	BENPG10H	Vibração
	3623		$\nu$ , OH
3446	3436	3446	$\nu$ , H <sub>2</sub> O
3185		3194	$\nu_s$ , NH <sub>2</sub>
2943		2941	$\nu_a$ , CH <sub>2</sub>
2860		2858	$\nu$ , CH
1659		1668	$\nu$ , C = O
1570		1568	$\delta$ , NH <sub>2</sub>
1451		1455	$\delta$ , CH <sub>2</sub>
1404		1403	$\nu$ , C – N



1329		1328	$\delta$ , CH
1185		1183	$\omega$ , NH <sub>2</sub>
1121		1119	$\nu_a$ , C – C
	1041	1043	$\nu$ , Si – O
	917		$\delta$ , OH(AlAl – OH)
780			$\omega$ , CH
	630	628	$\delta$ , Si–O–Si
	523	522	$\delta$ , Si–O–Al
	459	464	$\delta$ , Si–O–Mg

---

#### 4.6.2. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X da Bentonita Natural, BENPG10 e BENPG10H são mostrados na Figura 32.

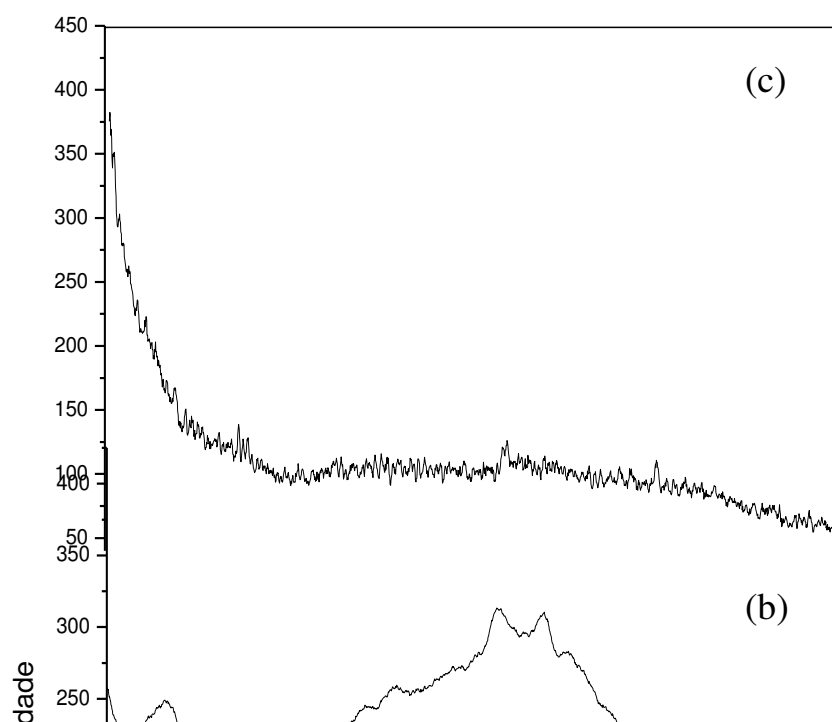


Figura. 32: Difratomogramas de Raios-X da Bentonita Natural (a), BENPG10 (b), BENPG10H (c).

No difratograma da Bentonita Natural o pico em  $2\theta = 7,02$  ( $M_{001}$ ) corresponde a um espaçamento basal (EB) de 1,26 nm. Para o difratograma da BENPG10 (Figura 29b) o pico do  $M_{001}$  se desloca para 5,56 mostrando que o EB aumentou para 1,63 nm o que indica a intercalação das moléculas de poliacrilamida entre as camadas da argila formando um nanocompósito do tipo intercalado. A permanência da cristalinidade indicada pelo pico  $M_{002}$  comprova que, além do nanocompósito intercalado, existe também um microcompósito. O desaparecimento dos picos de difração para o BENPG10H (Figura 32c) sugere que a argila foi esfoliada e dispersa na matriz do polímero formando apenas o nanocompósito.

#### **4.6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A Figura 33 mostra as fotomicrografias obtidas de MEV dos hidrogéis PAM, PAMH, BENPG10 e BENPG10H, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 33b, a estrutura interna dos géis é composta por microporos interconectados que promovem uma rápida absorção de água devido à força de capilaridade. Na Figura 33c podem-se observar aglomerados de argila no BENPG10 com dimensões que variam de aproximadamente 2,4 a 17,9  $\mu\text{m}$ , comprovando a formação de um microcompósito.

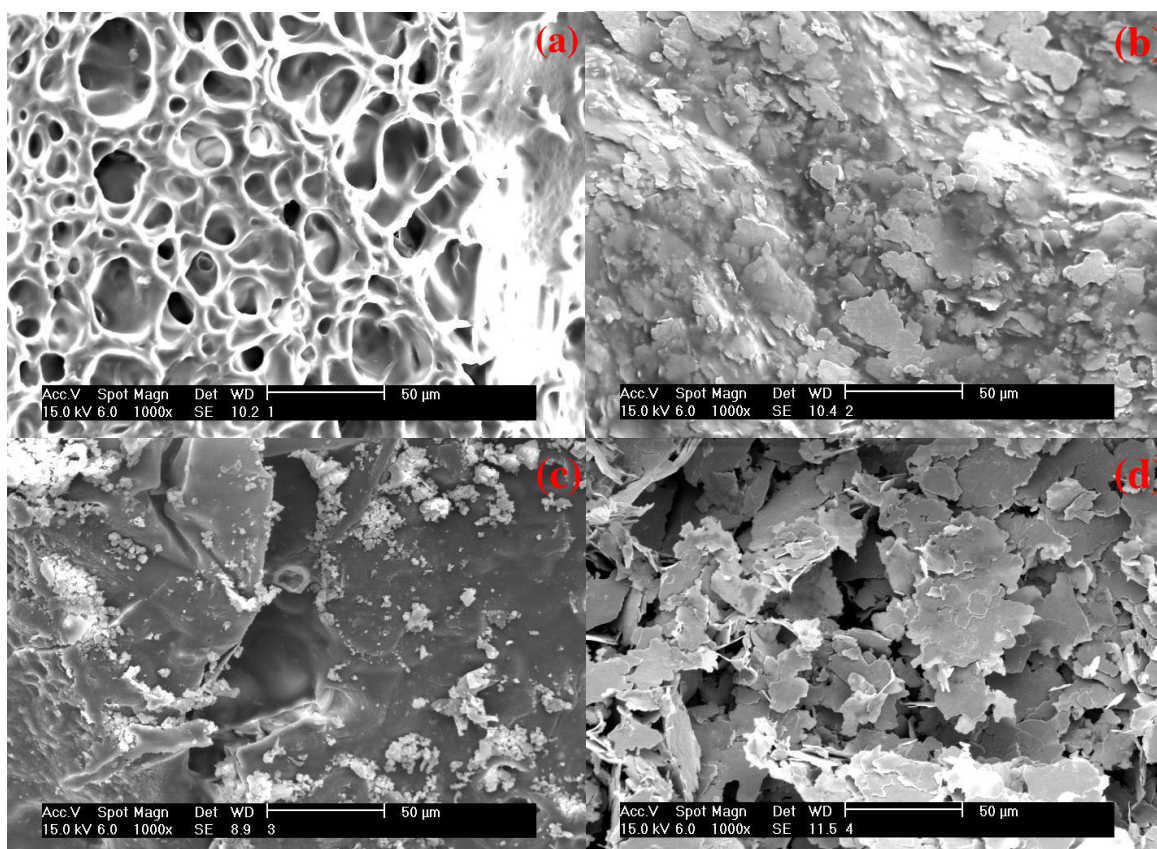


Figura. 33: Micrografias dos géis: PAM (a), PAMH (b), BENPG10 (c) e BENPG10H (d).

Observa-se que os hidrogéis são formados internamente por poros de diâmetro médio de 15  $\mu\text{m}$ , o que possibilita a absorção de água pelo polímero. Os géis hidrolisados apresentam um aspecto esfoliado da matriz polimérica, o que confirma os dados apresentados anteriormente por raios-X. A Figura 34 evidencia a formação do nanocompósito para o BENPG10H com partículas de argila com tamanho médio de 200 nm.

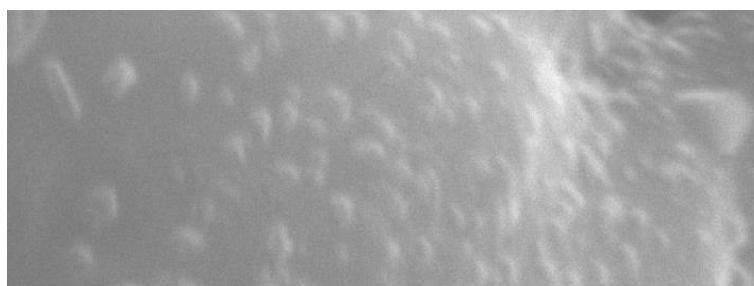


Figura 34: Micrografia ampliada do hidrogel BENPG10H.

#### 4.6.4. Reologia

Na Figura 35,  $G'$  (módulo de estocagem) e  $G''$  (módulo de perda) são mostrados em função da frequência. Pode-se observar que  $G'$  e  $G''$  são aproximadamente paralelos dentro da faixa estudada. Para os dois hidrogéis,  $G'$  é maior que  $G''$  e ambos foram pouco dependentes da frequência. Esse é o comportamento esperado para géis verdadeiros, o comportamento elástico da amostra predomina sobre o seu comportamento viscoso e os valores de  $G'$  são superiores a 1000. Pode-se observar também que o gel BENPG10H apresenta os valores de  $G'$  e  $G''$  maiores que os da PAMH, o que mostra uma maior resistência mecânica do gel que contém argila. De acordo com Güngör e col. (2001) existem três possibilidades de interações entre as moléculas de PAM e as partículas de argila: (i) uma troca aniônica entre as hidroxilas da superfície do mineral e os ânions carboxilato do polímero; (ii) a formação de pontes de hidrogênio entre as hidroxilas da superfície e os C=O do polímero; (iii) a estabilização das ligações entre íons divalentes, originados através de forças eletrostáticas. Essas interações aumentam a reticulação do gel o que proporciona o aumento nas suas propriedades mecânicas.



Figura 35: Influência da frequência no módulo de armazenamento e módulo de perda para os hidrogéis

#### 4.6.5. Determinação do Módulo de Elasticidade

Os valores do módulo de elasticidade ( $E$ ), força necessária para efetuar a compressão ( $F$ ) e densidade de reticulacao ( $V_e$ ) são obtidos através do coeficiente angular da curva de tensão *versus* ( $\lambda - \lambda^{-2}$ ). Uma destas curvas é mostrada na Figura 36. Os valores calculados são apresentados na Tabela 27.

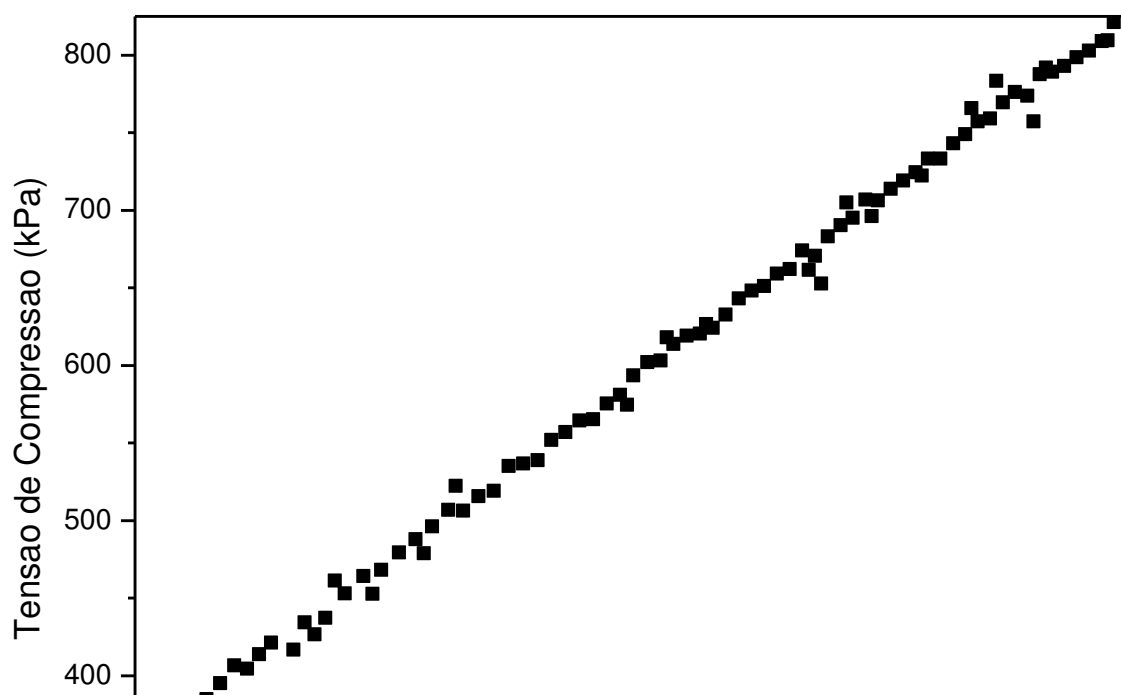


Figura 36: Tensão em função da deformação para o hidrogel compósito acrilamida-acrilato com 10%*m/m* de argila (PAACBEN10/0,1).

Os géis hidrolisados apresentam menores valores de  $V_e$  do que o mesmo hidrogel que não sofreu hidrólise. Isto indica que há uma maior quantidade de reticulações numa mesma área de gel, o que ocasiona uma diminuição na sua elasticidade e conseqüente aumento do valor de  $E$ . Isso pode ser explicado pela quantidade de água que os hidrogéis absorvem. Como os hidrogéis hidrolisados absorvem uma maior quantidade de água, eles possuem um volume maior quando intumescido e uma menor densidade de reticulação, o que proporciona uma maior elasticidade destes hidrogéis, resultando em valores de  $E$  menores. Conseqüentemente, é necessária uma força menor para promover a compressão dos mesmos.

A adição de argila ao hidrogel gerou um aumento na densidade de reticulação da cadeia tridimensional do polímero o que proporciona um hidrogel com menor elasticidade e conseqüente aumento do  $E$  formando um gel mais resistente e com melhores propriedades mecânicas.

Entre os hidrogéis de poliacrilamida o aumento da absorção máxima de água entre o hidrogel hidrolisado e sem hidrólise ( $\Delta I$ ) é de 36 vezes, promovendo uma redução na densidade de reticulação ( $\Delta V_e$ ) de 2 vezes e ocasionando uma diminuição no módulo elástico ( $\Delta E$ ) de 3 vezes entre os géis. Para os hidrogéis com argila o  $\Delta I$  é de 33 vezes e apresenta um  $\Delta V_e$  de 1,5 vezes e de 2,5 vezes para o  $\Delta E$  como mostrado na Tabela 28. Pode-se observar que os hidrogéis que possuem argila em sua rede tridimensional apresentam um ganho maior de intumescimento com uma perda menor nas propriedades mecânicas em relação aos hidrogéis sem o mineral.

Os hidrogéis de copolímero acrilamida/acrilato apresentaram resistência mecânica inferior aos hidrogéis de poliacrilamida. Prova disso é que o PAAC não conseguiu manter a forma de disco quando intumescido e por isso não foi possível fazer a medida com este hidrogel. Comparando os hidrogéis que continham argila os hidrogéis de poliacrilamida apresentaram uma maior resistência e elasticidade que os de copolímero, uma vez que se pôde aplicar uma deformação de 50% da estrutura do hidrogel intumescido, enquanto que para os hidrogéis de copolímero só puderam ser comprimidos até 20%.

Quando se adicionou argila ao copolímero o hidrogel obteve uma resistência mecânica bem melhor, mantendo o formato de disco após o intumescimento e possibilitando a análise. Isto mostra que a adição da argila ao copolímero também melhora as propriedades mecânicas do hidrogel.

Como já era de se esperar, quando aumenta-se a quantidade de reticulante no gel há um aumento na densidade de reticulacao, pois aumenta-se a quantidade de pontos de reticulacao na rede tridimensional do gel e conseqüentemente ocorre uma diminuição da elasticidade do material.

Tabela 27: Valores de módulo de elasticidade (E), força necessária para efetuar a compressão (F) e densidade de reticulacao ( $V_e$ ) dos hidrogéis.

Hidrogel	E (kPa)	F (N)	$V_e$ (mol.m <sup>-3</sup> )
PAM	39,34	0,4000	5,21
PAMH	12,60	0,2349	2,55
BENPG10	44,77	0,4866	12,31
BENPG10H	17,65	0,1728	8,40
PAAC	-	-	-
PAACBEN10/0,1	14,47	0,0839	5,36

PAACBEN10/0,2	75,80	0,3279	28,09
---------------	-------	--------	-------

Tabela 28: Valores de aumento da absorção máxima de água entre o hidrogel hidrolisado e sem hidrólise ( $\Delta I$ ), diminuição no módulo elástico ( $\Delta E$ ), redução na densidade de reticulacao ( $\Delta V_e$ ) e suas razões para os hidrogéis.

Hidrogel	$\Delta I$	$\Delta E$	$\Delta I/\Delta E$	$\Delta V_e$	$\Delta I/\Delta V_e$	$\Delta E/\Delta V_e$
PAM	36,25	3,12	11,62	2,04	17,77	1,53
BENPG10	33,53	2,54	13,20	1,46	22,96	1,74

#### 4.7. Hidrogéis com argila organofílica

##### 4.7.1 Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com diferentes solventes de lavagem

A cinética de intumescimento dos géis é constituída de uma rápida absorção inicial seguida da formação de um patamar de equilíbrio. Fez-se a cinética de intumescimento dos hidrogéis OARG2G10, OARG2G10ET e OARG2G10AC para determinar a influência do solvente utilizado na lavagem do hidrogel em seu intumescimento e compará-lo com o hidrogel de poliacrilamida. Observa-se na Figura 37 que o hidrogel que foi lavado com água destilada apresentou um  $W_{eq}$  em média 28% maior que os hidrogéis lavados com etanol e acetona. Desta forma a água destilada foi considerada o melhor solvente de lavagem para os hidrogéis sendo utilizada nas sínteses posteriores.

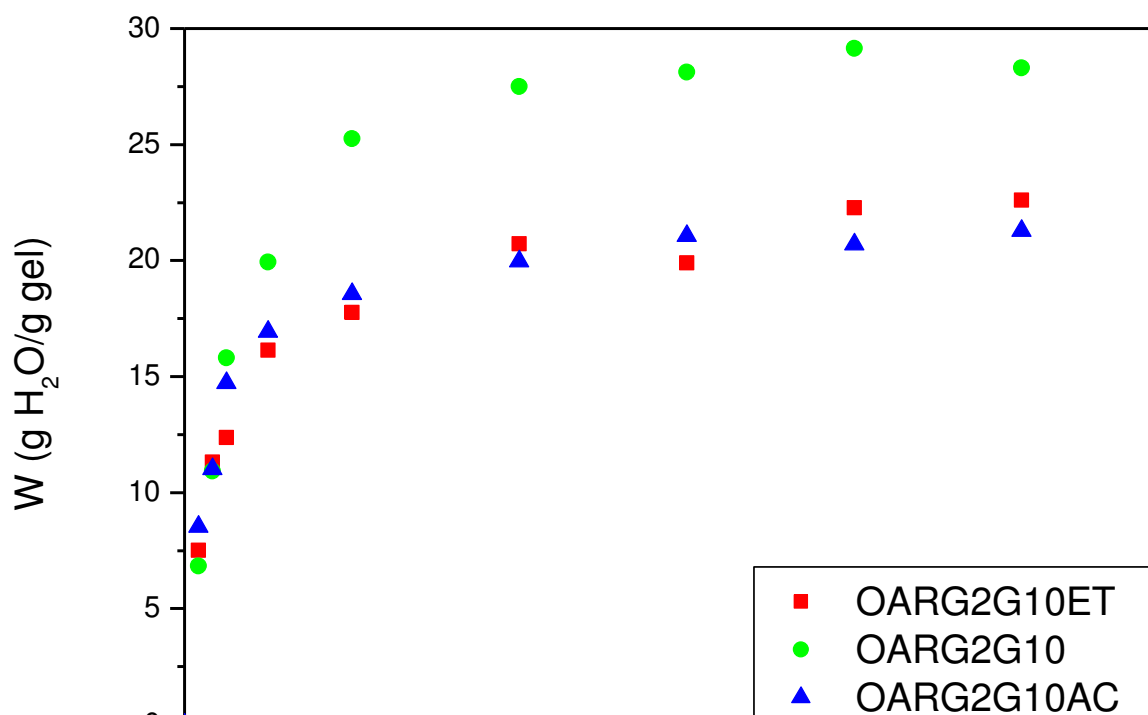




Figura 37: Cinética de Intumescimento dos hidrogéis lavados com diferentes solventes.

#### 4.7.2. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com diferentes organoargilas

Avaliou-se a cinética de intumescimento de hidrogéis com diferentes tipos de organoargilas. Como pode ser observado na Figura 38, os hidrogéis com organoargila atingem o equilíbrio em torno de 120 minutos. Pôde-se observar que os hidrogéis OARG1G10, OARG2G10 e OARG3G10 apresentaram praticamente a mesma capacidade de absorção, em torno de  $28 \pm 3,1$  g de água/g de gel. Entretanto, o hidrogel OARG4G10 apresentou uma absorção em torno de  $32 \pm 3,4$  vezes mostrando ser mais efetivo que todos os outros hidrogéis de argila modificada sintetizados, sendo este o hidrogel com organoargila utilizado nos experimentos subseqüentes.

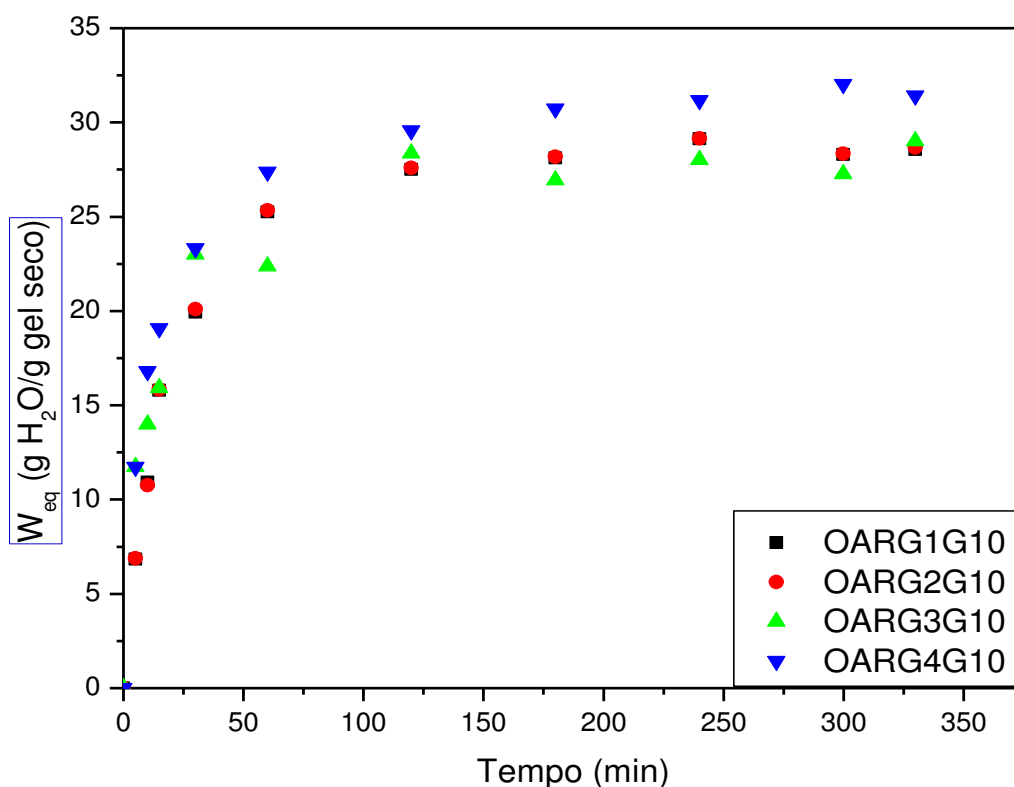


Figura 38: Cinética de Intumescimento dos hidrogéis com diferentes organoargilas.

#### 4.7.3. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com diferentes percentuais de OARG4

Analisou-se a influência do teor de organoargila na absorção de água dos hidrogéis puros e hidrolisados. Para isto sintetizou-se hidrogéis com 1, 2, 5 e 10% m/m de OARG4 em relação ao polímero. Observa-se através das Figuras 39 e 40 que, em ambos os casos, os hidrogéis com 10% m/m de organoargila apresentaram um intumescimento bem superior aos hidrogéis com outros percentuais do mineral, indicando que esta é a melhor razão de organoargila que se deve adicionar na formação do compósito.

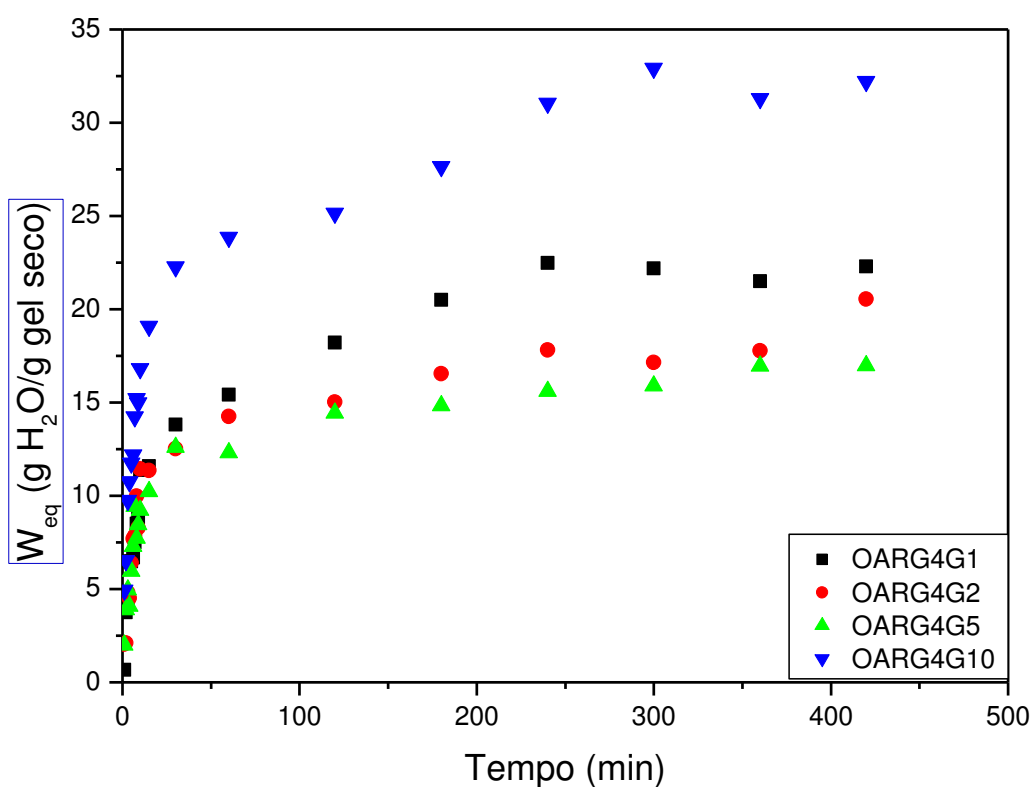


Figura 39: Cinética de intumescimento de hidrogéis com diferentes teores de OARG4.

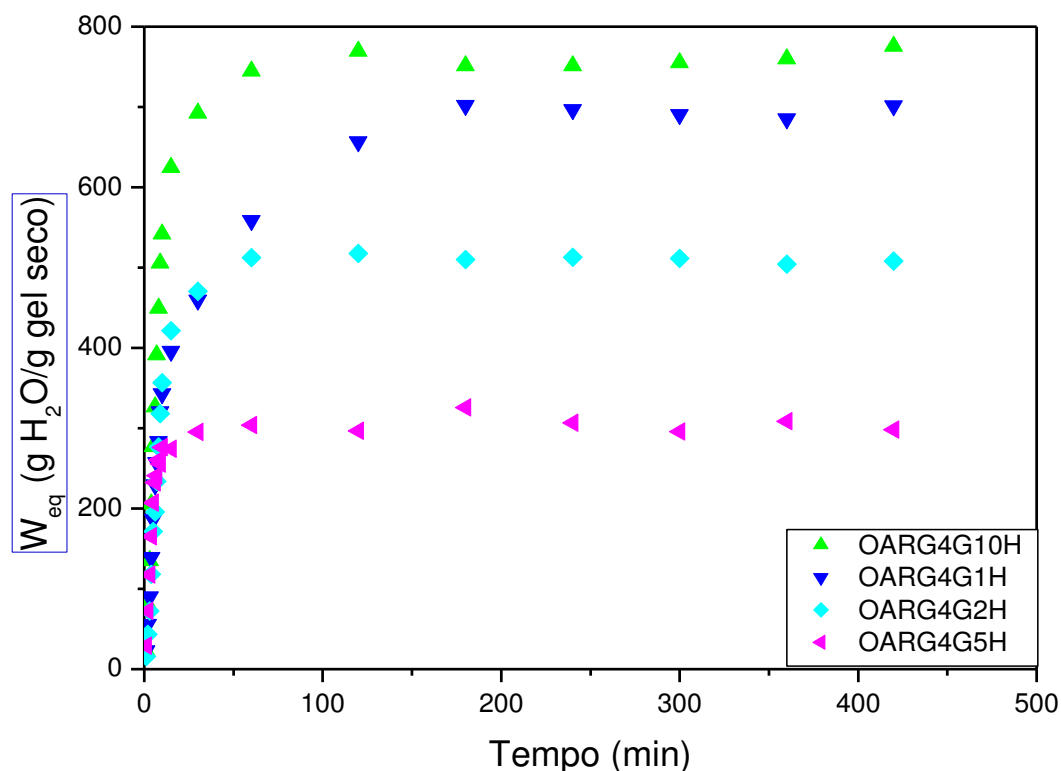


Figura 40: Cinética de intumescimento de hidrogéis hidrolisados com diferentes teores de OARG4.

#### 4.7.4. Cinéticas de intumescimento dos hidrogéis com melhores intumescimentos.

A Figura 41 mostra a comparação entre as cinéticas de intumescimento dos hidrogéis que contém 10% de argila, modificada e *in natura*, e seus hidrogéis hidrolisados. Pôde-se observar que os hidrogéis não-hidrolisados apresentaram intumescimentos semelhantes em torno de 30 vezes, mas para os hidrogéis hidrolisados, o hidrogel com 10% m/m de argila *in natura* hidrolisado (BENPG10H) apresentou uma absorção de água 70% maior que o hidrogel com 10% m/m de OARG4 hidrolisado (OARG4G10H) apresentando uma maior eficiência em termos de absorção de água.

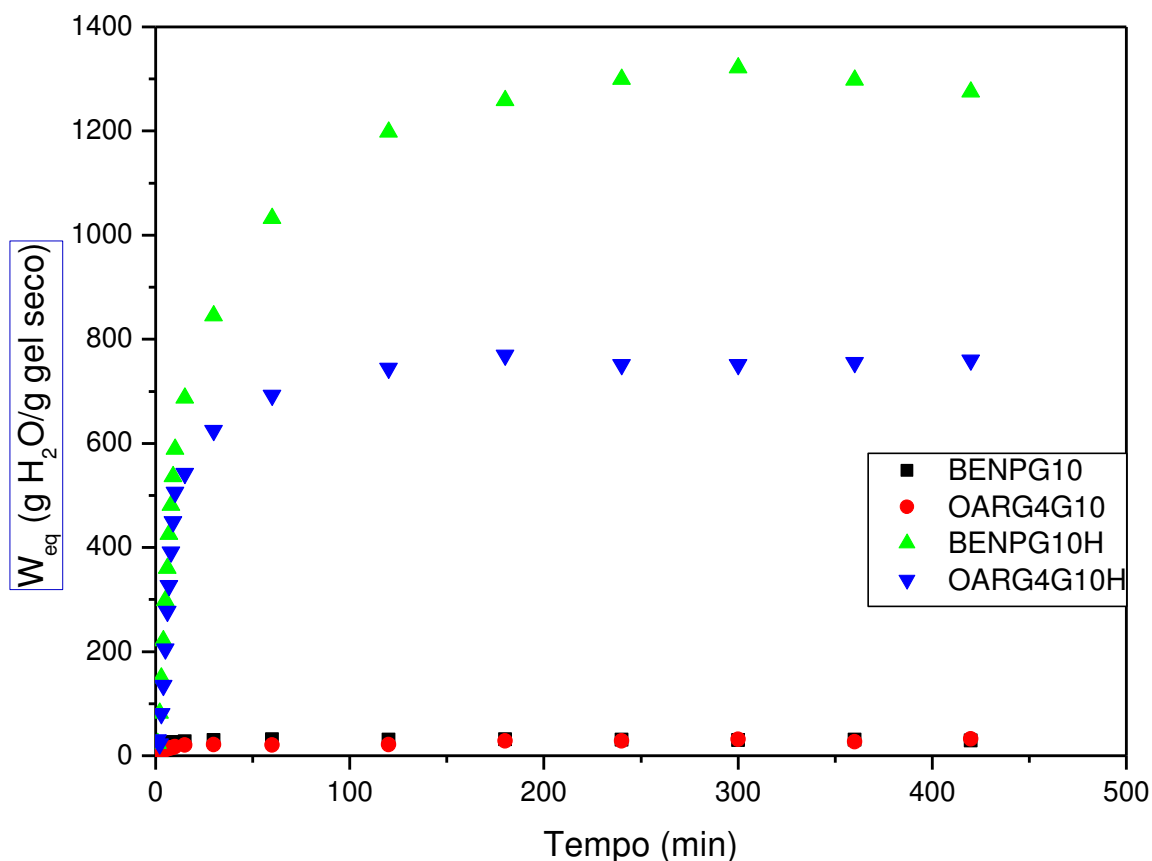


Figura 41: Cinética de intumescimento de hidrogéis com 10% m/m de argila *in natura* e OARG4.

#### 4.8. Teste de aplicação dos hidrogéis na agricultura

Saad e colaboradores mostraram que se pode ter uma economia de implantação de até 8% na homogeneidade das plantas o que resulta em uma diminuição do teor de irrigação, principalmente quando em épocas de baixas pluviosidades. Mostraram também que os hidrogéis possuem um ótimo comportamento quando utilizados em solos do tipo arenosos como os que predominam na nossa região quando comparados com solos do tipo argilosos, concluindo que a adição de hidrogéis ao solo propicia um tempo de umidade do solo bem maior o que possibilita uma maior quantidade de tempo de espera para que ocorra novas chuvas, proporcionando assim, ganhos econômicos.

A presença de cátions no solo diminuiu de forma considerável a capacidade de absorção de água dos hidrogéis.

Na Tabela 29 têm-se os valores de perda total de água pelos sistemas por um período de cinco dias antes do desbaste e dois dias após o desbaste. Como

pode ser observada, a perda de água após o desbaste foi bem menor que ocorrido antes. Isso se deve a vários fatores, tais como, a redução de plantas presentes, que antes do desbaste era de quatro plantas e depois são somente duas, o que diminui o consumo de água do sistema e a evapotranspiração das plantas. Outro fator é que após o desbaste, o solo foi coberto para evitar a evaporação de água diretamente do solo e mantendo assim a maior perda de água ser devido à evapotranspiração. Tem-se que destacar também que os sistemas que contêm hidrogel possuem uma razão de perda proporcional de água (RPP), que é a relação proporcional entre a perda de água antes do desbaste em relação à perda de água após o desbaste, bem menor que o sistema controle, que é justificado, pois os sistemas com hidrogel apresentam maior quantidade de água retida proporcionando, assim, um maior consumo de água por parte das plantas destes sistemas o que ocasiona em melhor desenvolvimento para a planta. Entre os sistemas que continham hidrogéis, o sistema com PAMCOM foi o que manteve a mesma perda de água, mas com todos apresentando valores muito semelhantes.

Tabela 29. Perda de água (em gramas) em cada intervalo de tempo.

Dias	Controle	PAMCOM	PAM	PAMH	BENPG10	BENPG10H
9° ao 14°	252	286	236	271	251	262
14° ao 16°	45	112	109	131	104	121
RPP	2,24	1,02	0,87	0,83	0,96	0,87

As Figuras 42 e 43 mostram a variação da área foliar média das folhas grandes e pequenas, respectivamente. Nota-se que antes do desbaste o tamanho das folhas é bem próximo para todos os sistemas, pois era mantida o M70 para todos eles. No início do estresse hídrico ocorre ainda um aumento de tamanho das folhas devido à água contida ainda no sistema. Este aumento ocorre até o segundo dia de estresse. Após esse período, as folhas tendem a começar a murchar e com isso diminuírem de tamanho até a queda. Os sistemas que continham os hidrogéis sintetizados apresentaram um maior desenvolvimento das folhas em relação ao sistema controle e ao sistema com PAMCOM. Pode-se destacar que os sistemas com hidrogéis acrescidos de argila

proporcionaram um desenvolvimento mais acentuado que os que continham hidrogéis de poliacrilamida pura. Isto pode ser explicado pela maior resistência mecânica destes hidrogéis que proporciona maior capacidade de retenção de água e melhor aeração do solo, tendo em vista que ao liberarem a água para a planta os espaços que antes eram ocupados pelo gel agora estão vazios e devido a sua alta absorção são maiores que os existentes nos demais sistemas.

Figura 42: Variação da área foliar (folha grande) após o desbaste.

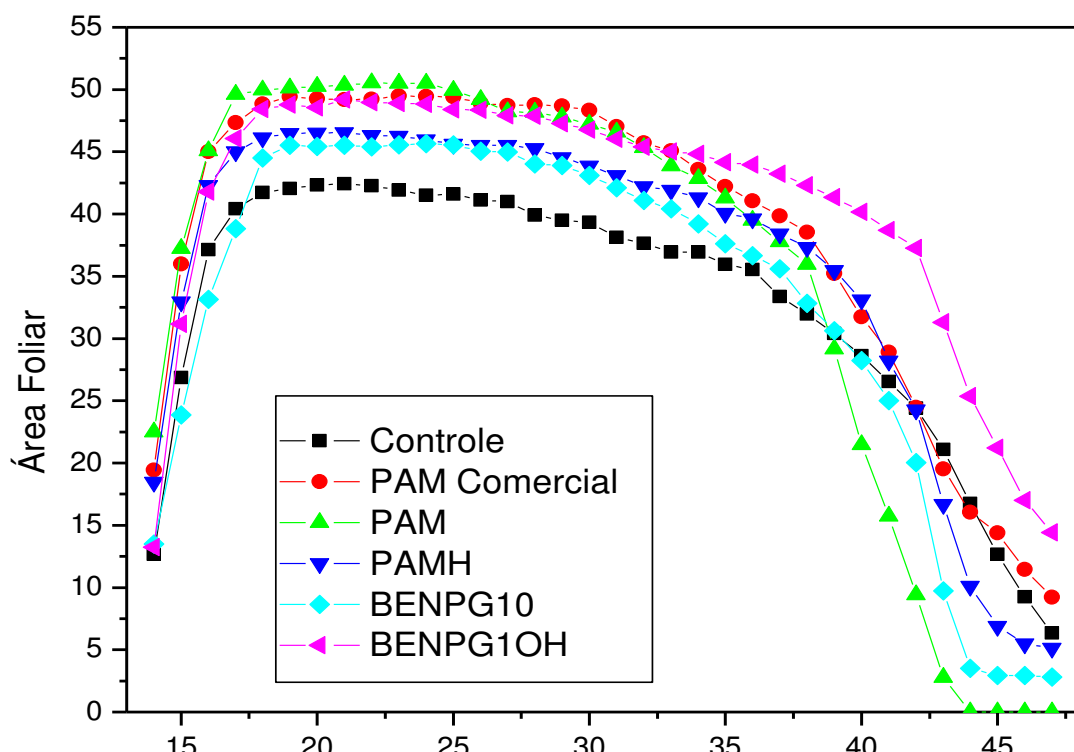


Figura 43: Variação da área foliar (folha pequena) após o desbaste.

A Figura 44 mostra os sistemas no início da brotação das plantas, no momento do desbaste e passados 26 dias de estresse hídrico. Pode-se notar que no momento do desbaste os sistemas apresentam plantas com desenvolvimento semelhantes, mas que passado o estresse hídrico os sistemas que continham hidrogéis, principalmente com argila, apresentaram plantas com maior resistência.

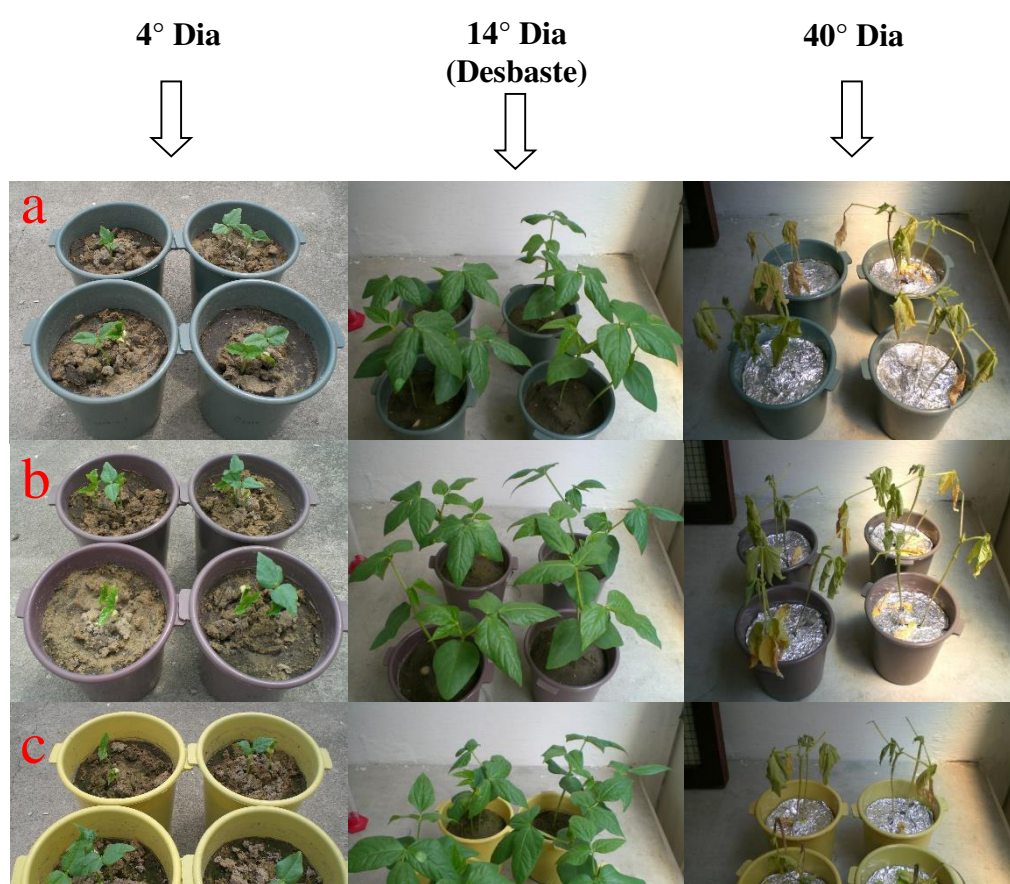


Figura 44: Fotos dos sistemas de cultivo: Controle (a); PAMCOM (b); PAM (c); PAMH (d); BENPG10 (e); BENPG10H (f).

A análise visual feita através da Figura 44 pode ser confirmada pelo gráfico da Figura 45. Pode-se avaliar o valor de biomassa total de cada sistema e assim indicar em qual deles a planta possuiu o maior desenvolvimento. Após a secagem todos os sistemas que continham hidrogéis obtiveram uma biomassa total maior que do sistema controle. O sistema com BENPG10H apresentou um ganho de desenvolvimento da planta em torno de 5% em relação ao hidrogel utilizado comercialmente e por volta de 16% em relação ao sistema sem hidrogel. Pode-se destacar também o bom desenvolvimento das plantas dos sistemas que continham BENPG10 que, apesar de não absorver tanta água, provocaram um desenvolvimento semelhante aos apresentados pelos sistemas que continham PAMCOM e PAMH.



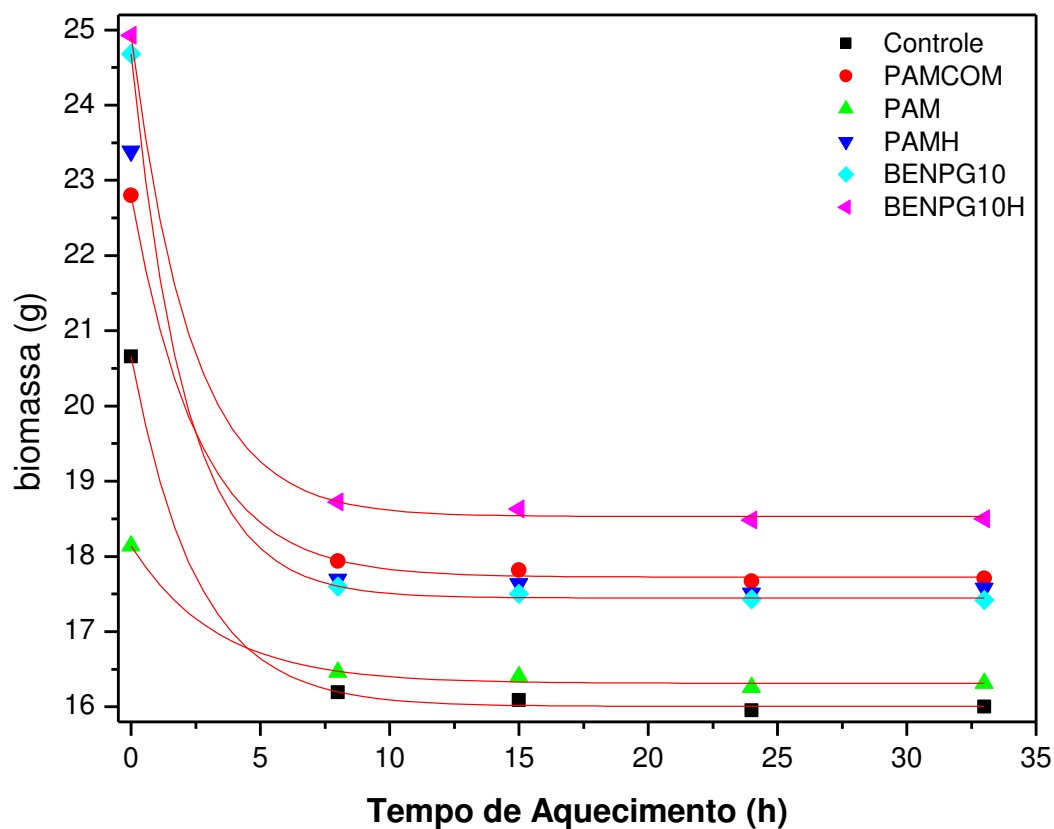


Figura 45: Biomassa Total dos sistemas de cultivo após o estresse hídrico.

#### 4. Conclusões

- A argila utilizada tratava-se de bentonita sódica com base de montmorilonita e traços de outros minerais como quartzo e caulinita.
- A argila foi modificada organicamente com a intercalação da molécula do sal orgânico entre as lamelas da argila.
- O intumescimento máximo da argila ocorre quando agitada por cinco horas em água destilada sem a necessidade de adição de sal orgânico.

- Os hidrogéis que foram lavados com água após a síntese apresentam maior absorção de água do que os que foram lavados com etanol ou acetona.
- Os hidrogéis sintetizados com OARG4 apresentaram um intumescimento mais acentuado dentre os outros hidrogéis com argila modificada.
- O melhor percentual de argila nos hidrogéis é de 10% m/m de argila em relação ao monômero.
- O hidrogel hidrolisado de poliacrilamida com 10% de argila in natura apresentou o melhor intumescimento dentre todos os hidrogéis testados.
- Os hidrogéis apresentam uma diminuição na absorção de água entre os dois primeiros ciclos de intumescimento, mas torna-se constante a partir do terceiro.
- Os hidrogéis sofrem perda de intumescimento semelhante no solo e em solução de simulação de solo.
- A hidrólise dos hidrogéis com argila foi mais eficiente que nos hidrogéis de poliacrilamida.
- Ocorreu a formação de um microcompósito misturado com um nanocompósito do tipo intercalado para o hidrogel de poliacrilamida com argila e de um nanocompósito do tipo esfoliado após a hidrólise.
- Os hidrogéis com argila apresentaram melhores propriedades mecânicas em comparação com os hidrogéis sem argila.

- O hidrogel hidrolisado de poliacrilamida com 10% de argila in natura mostrou ser uma ótima alternativa para aplicação como condicionador de solo sendo superior, até, ao produto utilizado no mercado atualmente.

## 5. Referências bibliográficas

Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Caramella, C.; ; **Applied Clay Science**; 36; 22-36; 2006.

Al-Darby, A.M.; *The hydraulic properties of a Sandy soil treated with gel-forming soil conditioner*; **Soil Technology**; 9; 15-28; 1996.

Al-Harby, A.R.; *Efficacy of a hydrophilic polymer declines with time in greenhouse experiments*; **Hortscience**; 34; 223-224; 1999.

Alves, T.S., Zanini, A.E., Carvalho, L.H., Cezário, M.V.; *Influência da acidez em argilas do Estado da Bahia*; **Resumos do 18º CBECiMat**; Porto de Galinhas; 2008.

Ammann, L., Bergaya, F., Lagaly, G.; *Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited*; **Clay Minerals**; 40; 441-453; 2005.

Arndt, K.F., Kuckling, D., Richter, A.; *Application of sensitive hydrogels in flow control*; **Polymers for Advanced Technologies**; 11; 496-505; 2000.

Baltar, C.A.M., da Luz, A.B.; *Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo*, **Centro de tecnologia Mineral**; Recife; 2003.

Bajpai, A.K., Giri, A.; *Swelling dynamics of a ternary interpenetrating polymer network (IPN) and controlled release of potassium nitrate as a model agrochemical*; **Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry**; 39; 75-102; 2002.

Barbosa, R., Araújo, E.M., Maia, L.F., Pereira, O.D., Melo, T.J.A.; *Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila natural*; **Polímeros: Ciência e tecnologia**; 16; nº3; 246-251; 2006.

Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G.; *Handbook of clay science*, **Elsevier**, Amsterdam, 2006.

Besq, A., Malfoy, C., Pantet, A., Monnet, P., Righi, D.; *Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds*; **Applied polymer Science**; 23; 275-286; 2003.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S.; *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review*; **Advances in Colloid and Interface Science**; 140; 114-131; 2008.

Bisio, C., Gatti, G., Boccaleri, E., Marchese, L.; *On the Acidity of Saponite Materials: A Combined HRTEM, FTIR, and Solid-State NMR Study*; **Langmuir**; 24; 2808-2819; 2008.

Bonczek, J.L., Harris, W.G., Nkedi-Kizza, P.; *Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cation on Na-Montmorillonite*; **Clays and Clay Minerals**; 50; 11-17; 2002.

Bulut, Y., Akcay, G., Elma, D., Serhath, I.E.; *Synthesis of clay-superabsorbent composite and its sorption capability*; **Journal of Hazardous Materials**; 171; 717-723; 2009.

Buzetto, F.A., Bizon, J.M.C.; *Water supply by acrilamida polymer in Eucalyptus urophylla plantation*; **Circular Técnica IPEF**; 195; 1-5; 2002.

Carretero, M.I.; *Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review*; **Applied Clay Science**; 21; 155-163; 2002.

Celis, R., Hermosín, C.M., Carrizosa, M.J., Cornejo, J.; *Inorganic and Organic Clays as Carriers for Controlled Release of the Herbicide Hexazinone*; **Journal of Agricultural and Food Chemistry**; 50; 2324-2330; 2002.

Coelho, A.C.V., Santos, H.S., Santos, P.S.; *Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão*; **Química Nova**; 30; 1282-1294; 2007.

Craig, D.Q.M., *US pat 0.147.538*; 2006.

Da Luz, A.B., Oliveira, C.H.; *Rochas & minerais industriais: Usos e especificações*; **Centro de Tecnologia Mineral**; Rio de Janeiro; 2005.

Deng, Y., Yang, W., Wang, C., Fu, S.; *A Novel Approach for Preparation of Thermoresponsive Polymer Magnetic Microspheres with Core-Shell Structure*; **Advanced Materials**; 15; 1729-1732; 2003.

Ding, Z., Klopogge, J.T., Frost, R.L., Lu G.Q., Zhu, H.Y.; *Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications*; **Journal of Porous Materials**; 8; 273-293; 2001.

Du, C., Tang, D., Zhou, J., Wang, A., Shaviv, A.; *Prediction of nitrate release from polymer-coated fertilizers using an artificial neural network model*; **Biosystems Engineering**, 99, 478-486, 2008.

Fahrenholtz, W.G.; *Ceramic and glass materials. Structure, properties and processing*; **Shackelford**; New York; 2008.

Fayolle, D.; *Br PI 0.515.333-6*; 2005.

Ferruzi, G.G., Pan, N., Carsey W.H.; *Mechanical Properties of Gellan and Polyacrylamide Gels With Implications for Soil Stabilization*; **Soil Science**; 165; 778-792; 2000.

Filho, F.G.R., A'Vila Júnior, M.M., Santana, L.L., Melo, T.J.A., Silva, S.M.L.; *Nanocompósitos PP/Bentonita verde lodo. I – Influência da modificação e teor de argila nas propriedades mecânicas*; **Matéria**; 10; nº1; 24-30; 2005.

Fonteno, W.C., Bilderback, T.E.; *Impact of hydrogel on physical properties of coarse-structured horticultural substrates*; **Journal of the American Society for Horticultural Science**; 118; 217-222; 1993.

García-García, S.; Wold, S., Jonsson, M.; *Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength*; **Applied Clay Science**, 43, 21, 2009.

Gomes, C.; *Argilas: O que são e para que servem*, **Fundação Calouste Gulbekien**, São Paulo, 1996.

Guilherme, M.R., Campese, G.M., Radovanovic, E., Rubira, A.F., Tambourgi, E.B., Muniz, E.C.; *Thermo-responsive sandwiched-like membranes of IPN-PNIPAAm/PAAm hydrogels*; **Journal of Membrane Science**; 275; 187-194; 2005.

Güngör, N., Karaoglan, S.; *Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems*; **Material Letters**; 48; 168-175; 2001.

Haraguchi, K., Takehisa, T.; *Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling Properties*; **Advanced Materials**; 14; 1120-1124; 2002.

Haragushi, K., Takehisa, T.; *Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling Properties*; **Advanced Materials**; 14; 1120-1124; 2002.

Hendrick, R.M.; Mowry, D.T.; *Effect of synthetic polyelectrolytes on aggregation, aeration and water relationships of soil*; **Soil Science**; 73; 427-441; 1952.

<http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?IDItem=14512&IDNoticia=11967>, acessada em 15 de Janeiro de 2010.

<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf>, acessada em Setembro de 2009.

Huang, Y., Yu, H., Xiao, C.; *pH-sensitive cationic guar gum/poly (acrylic acid) polyelectrolyte hydrogels: Swelling and in vitro drug release*; **Carbohydrate Polymers**; 69; 774-783; 2007.

Hynes, R.E., Nebergall, R.S.; *Br PI 9.400.364-5*; 1994.

Inyang, H.I., Bae, S., Mbamalu, G., Park, S.W.; *Aqueous polymer effects on volumetric swelling of Na-Montmorillonite*; **Journal of Materials in Civil Engineering**; 84-90; 2007.

Janovák, L., Varga, J., Kemény, L., Dékány, I.; *Swelling properties of copolymer hydrogels in the presence of montmorillonite and alkylammonium montmorillonite*; **Applied Clay Science**, 43, 260-270, 2009.

Kämpf, A.N., Fermino, M.H.; *Substrato para plantas: a base da produção vegetal em recipients*; **Genesis**; Porto Alegre; 1999.

Ketelson, H.A., Meadows, D.L.; *Br PI 0.215.149-9*; 2002.

Kloprogge, J.T.; *Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review*; **Journal of Porous Materials**; 5; 5-41; 1998.



Kuckling, D., Hoffmann, J., Plötner, M., Ferse, D., Kretshmer, K., Adler, H.-J.P., Arndt, K.F., Reichelt, R.; *Photo cross-linkable poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III: micro-fabricated temperature responsive hydrogels*; **Polymer**; 44; 4455-4462; 2003.

Kuckling, D., Ivanova, I.G., Adler, H.-J.P., Wolff, T.; *Photochemical switching of hydrogel film properties*; **Polymer**; 43; 1813-1820; 2002.

Lagaly, G.; *Layer charge heterogeneity in vermiculites*; **Clays and Clay Minerals**; 30; 215-222; 1982.

Lagaly, G.; *Pesticide-clay interactions and formulations*; **Applied Clay Science**; 18; 205-209; 2001.

Lagerman, R.K., *Br PI 9.200.670-1*; 1992.

Lee, W.F., Fu, Y.T.; *Effect of montmorillonite on the swelling behavior and drug-release behavior of nanocomposite hydrogels*; **Journal of Applied Polymer Science** ; 89; 3652-3660; 2003.

Lee, W.F., Yang, L.G.; *Superabsorbent polymeric materials. XII. Effect of montmorillonite on water absorbency for poly(sodium acrylate) and montmorillonite nanocomposite superabsorbents*; **Journal of Applied polymer Science**; 92; 3422-3429; 2004.

Leite, I.F., Raposo, C.M.O., Carvalho, L.H., Silva, S.M.L.; *Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/Bentonita*; **Matéria**; 11; nº3; 260-266; 2006.

Lin, J.M., Wu, J.H., Yang, Z.F., Pu, M.L.; *Synthesis and Properties of Poly(acrylic acid)/Mica Superabsorbent Nanocomposite*; **Macromolecular Rapid Communications**; 22; 422-424; 2001.

Liu, P.S., Li, L., Zhou, N.L., Zhang, J., Wei, S.H., Shen, J.; *Synthesis and Properties of a poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite*; **Journal of Applied polymer Science**; 102; 5725-5730; 2006.

Liu, X., Hu, M., Hu, Y.; *Chemical composition and surface charge properties of montmorillonite*; **Journal of Central South University of Technology**; 15; 193-197; 2008.

Liu, Y., Xie, J.J., Zhu, M.F., Zhang, X.Y.; *A study of the synthesis and properties of AM/AMPS copolymer as superabsorbent*; **Macromolecular Materials Engineering**; 289; 1074-1078; 2004.

Lopes, P.C.; *Expansão da estrutura de um caulim através da intercalação de dimetilsulfóxido para a pilarização com tetratcloreto de zircônio: Estudo cinético de termodecomposição e acidez*, **Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2000.

López-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P.; *Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products*; **Applied Clay Science**; 36; 51-63; 2007.

Luna, F.J., Schuchardt, U.; *Argilas Pilarizadas – Uma Introdução*; **Química Nova**; 8; 104-109; 1999.

Majdan, M., Maryuk, O., Pikus, S., Olszewka, E., Kwiatkowski, R., Skrzypek, R.; *Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray*

*scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite*; **Journal of Molecular Structure**; 740; 203–211; 2005.

Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B., Chung, T.C.; *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties*; **Chemistry of Materials**; 28; 3516-3523; 2001.

Martins, A.B., Ferreira, H.S., Ferreira, H.C., Neves, G.A.; *Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático*; **Resumos do 4º PDPETRO**; Campinas, 2007.

Meier, L.P., Nueesch, R., Madsen, F.T.; *Organic Pillared Clays*; **Journal of Colloid and Interface Science**; 238; 24-32; 2001.

Menezes, R.R., Souto, P.M., Santana, L.N.L., Neves, G.A., Kiminami, R.H.G.A., Ferreira, H.C.; *Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterizacão física-mineralógica*; **Cerâmica**; 55; 163-169; 2009.

Meunier, A.; *Clays*; **Springer**; Berlin; 2005.

Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P.; *Phase diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of particle anisotropy*; **Langmuir**; 20; 10829-10837; 2004.

Moll Jr, W.F.; *Baseline studies of the clay minerals society source clays: geological origin*; **Clays and Clays Minerals**; 49; 374-380; 2001.

Molu, Z.B., Seki, Y., Yurdakoc, K.; *Preparation and characterization of poly(acrylic acid)/pillared clay superabsorbent composite*; **Polymer Bulletin**; 64; 171-183; 2010.

Moore, D.M., Reynolds, R.C.; *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, **Oxford University Press**; New York; 1997.

Muniz, E.C., Geuskens, G.; *Compressive Elastic Modulus of Polyacrylamide Hydrogels and Semi-IPNs with Poly(N-isopropylacrylamide)*; **Macromolecules**; 34; 4480-4484; 2001.

Nimah, N.M., Ryan, J., Chaudhry, M.A.; *Effect of synthetic conditioners on soil water retention, hydraulic conductivity, porosity, and aggregation*; **Soil Science Society of America Journal**; 47; 742-745; 1983.

Nunes, C.D., Vaz, P.D., Fernandes, A.C., Ferreira, P., Romao, C.C., Calhorda, M.J.; *Loading and delivery of sertraline using inorganic micro and mesoporous materials*; **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics** ; 66; 357-365; 2007.

Okamoto, M., Morita, S., Kotaka, T.; *Dispersed structure and ionic conductivity of smectic clay/polymer nanocomposites*; **Polymer**; 42; 2685-2688; 2001.

Oliveira, R.A., Rezende, L.S., Matinez, M.A., Miranda, G.V.; *Influência de um polímero hidroabsorvente sobre a retenção de água do solo*; **Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**; 8; 160-163; 2004.

Omidian H., Rocca J.G., Park K.; *Advances in superporous hydrogels*; **Journal of Controlled Release**; 102; 3-12; 2005.

Önal, M., Sarikaya, Y.; **Powder Technology**; 172; 14-18; 2007.

Park, T., Jung, H., Kim, H.M., Choy, J.H., Lee, C.W.; *US pat 0.013.877*; 2006.

Parolo, M.E., Savini, M.C., Vallés J.M., Baschini, M.T., Avena, M.J.; *Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects*; **Applied Clay Science**; 40, 179-186; 2008.

Parka, M., Kima, J.C., Choi, C.L., Kim, J.E., Heo, N.H., Komarneni, S.E., Choi, J.; *Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding  $\text{NH}_4\text{NO}_3$* ; **Journal of Controlled Release**; 106; 44-50; 2005.

Pergher, S.B.C., Corma, A., Fornés, V.; *Materiales Laminares Pilareados: Preparación y Propiedades*; **Química Nova**; 8; 693-709; 1999.

Pourjavadi, A., Sadeghi, M., Hoseinzadeh H.; *Modified carrageenan 5: Preparation, swelling behavior, salt and pH sensitivity of partially hydrolyzed crosslinked carrageenan-graft-polymethacrylamide superabsorbent hydrogel*; **Polymers for Advanced Technologies**; 15; 645-653; 2004.

Prevedello, C.L.; Balena, S.P.; *Efeitos de polímeros hidrorretentores nas propriedades físico-hídricas de dois meios porosos*; **Revista Brasileira de Ciência do Solo**; 24; 251-258; 2000.

Quintero, L.; *An Overview of Surfactant Applications in Drilling Fluids for the Petroleum Industry*; **Journal of Dispersion Science and Technology**; 23; 393-404; 2002.

Ramos Filho, F.G., Mélo, T.J.A., Rabello, M.S., Silva, S.M.S.; *Thermal stability of nanocomposite based on polypropylene and bentonite*; **Polymer Degradation and Stability**; 89; 383-392; 2005.

Ray S.S., Okamoto M.; *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*; **Progress in Polymer Science**; 28; 1539-1641; 2003.

Ray, S.S., Okamoto, M.; *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*; **Progress in Polymer Science**; 28; 1539-1641; 2003.

Rodrigues, M.G.F., Pereira, K.R.O., Valenzuela-Díaz, F.R.; *Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise*; **Cerâmica**; 52; 260-263; 2006.

Rodrigues, A.W., Brasileiro, M.I., Araújo, W.D., Araújo, E.M., Neves, G.A., Melo, T.J.A.; *Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas*; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**; 17; 219-227; 2007.

Saad, J.C.C., Lopes, J.L.W., Santos, T.A.; *Manejo hídrico em viveiro e uso de hidrogel na sobrevivência pós-plantio de Eucalyptus urograndis em dois solos diferentes*; **Engenharia Agrícola**; 29; 404-411; 2009.

Sanchez-Verdejo, T., Undabeytia, T., Nir, S., Villaverde, J., Maqueda, C., Morillo, E.; *Environmentally Friendly Formulations of Alachlor and Atrazine: Preparation, Characterization, and Reduced Leaching*; **Journal of Agricultural and Food Chemistry**; 56; 10192-10199; 2008.

Santiago, F., Mucientes, A.E., Osorio, M., Rivera C.; *Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour*; **European Polymer Journal**; 43; 1-9; 2007.

Santos, P.S.; *Ciência e Tecnologia das Argilas*, 2ª ed., Vol. 1, **Edgard Blücher LTDA**, São Paulo, 1989.

Sepaskhah, A.R., Mahdi-Hosseiniabadi, Z.; *Effect of polyacrylamide on the erodibility factor of a loam soil*; **Biosystems Engineering**, 99, 598-603; 2008.

Serizawa, T., Wakita, K., Akashi, M.; *Rapid Deswelling of Porous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels Prepared by Incorporation of Silica Particles*; **Macromolecules**; 35; 10-12; 2002.

Sershen, S., West, J.; *Implantable, polymeric systems for modulated drug delivery*; **Advanced Drug Delivery Reviews**; 54; 1225-1235; 2002.

Shainberg, I., Levy, G.J.; *Organic polymers and soil sealing in cultivated soils*; **Soil Science**; 158; 267-273; 1994.

Singh, B., Sharma, N., Chauhan, N.; *Synthesis, characterization and swelling studies of pH responsive psyllium and methacrylamide based hydrogels for the use in colon specific drug delivery*; **Carbohydrate Polymers**; 69; 631-643; 2007.

Starodoubtsev, S.G., Ryabova, A.A., Dembo, A.T., Dembo, K.A., Aliev, I.I., Wasserman, A.M., Khokhlov, A.R.; *Composites Gels of Poly(acrylamide) with incorporated bentonite. Interaction with cationic surfactants, ESR and SAXS study*; **Macromolecules**; 35; 6362-6369; 2002.

Starodoubtsev, S.G., Ryabova, A.A., Khokhlov, A.R., Allegra, G., Famulari, A., Meille, S.V.; *Smectit Arrangement of bentonite platelets incorporated in gels of poly(acrylamyde) induced by interaction with cationic surfactants*; **Langmuir**; 19; 10739-10746; 2003.

Starodoubtsev, S.G., Lavrentyeva, E.K., Khokhlov, A.R., Allegra, G., Famulari, A., Meille, S.V.; *Mechanism of smectite arrangement of montmorillonite and bentonite clay platelets incorporated incorporated in gels of poly(acrylamyde) induced by interaction with cationic surfactants*; **Langmuir**; 22; 369-374; 2006.

Starodoubtsev, S.G., Churochkina, N.A., Khokhlov, A.R.; *Hydrogel composites of neutral and slightly charged poly(acrylamyde) gels with incorporated bentonite. Interaction with salt and ionic surfactants*; **Langmuir**; 16; 1529-1534; 2000.

Su, X.F., Zangh, G., Xu, K., Wang, J., Song, C., Wang, P.; *The effect of MMT/modified MMT on the structure and performance of the superabsorbent composite*; **Polymer Bulletin**; 60; 69-78; 2008.

Taylor, R.S., Davies, M.E., Turner, P.J.; *Br PI 9.205.682-2*; 1992.

Teixeira Neto, E., Kuniyoshi, P., Silva, A.L.C., Calmanovici, C.; *Br PI 0.605.519-1*; 2006.

Usuki, A., Tukigase, A., Kato, M.; *Preparation and properties of EPDM–clay hybrids* ; **Polymer**; 43; 2185-2189; 2002.

Utracki, L.A., Kamal, M.R.; *Clay-Containing polymeric nanocompósitos*; **The Arabian Journal for Science and Engineering**; 27; 43-67; 2002.



Valenzuela-Díaz, F.R., Santos, P.S.; *Studies on the Acid Activation of Brazilian Snectitic Clays*, **Química Nova**, 24, 345-353, 2001.

Vianna, M.M.G.R., Dweck, J., Kozievitch, V.F.J., Valenzuela-Díaz, F.R., Büchler, P.M.; *Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a Brazilian natural bentonite*; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; 82; 595-602; 2005.

Wan, T., Lin, J., Li, X., Xiao, W.; *Preparation of epoxi-silica-acrylate hybrid coatings*; **Polymer Bulletin**; 59; 749-758; 2008.

Wang, A., Xie, Y.; *Study on superabsorbent composites XIX: Synthesis, characterization and performance of chitosan-g-poly(acrylic acid)/vermiculite superabsorbent composites*; **Journal of Polymer Research**; 16; 143-150; 2009.

Wang, W.B., Zheng, Y.A., Wang A.Q.; *Synthesis and properties of the superabsorbents composites based on natural guar gum and attapulgite*; **Polymer Advanced and Technology**; 19; 1852-1859; 2008.

Wang, Y., Gregg, L.L.; *Hydrophilic polymers – their response to soil amendments and effect on properties of a soilless potting mix*; **Journal of the American Society for Horticultural Science**; 115; 943-948; 1990.

Wu, J.H., Lin, J.M., Zhou, M., Wei, C.R.; *Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite*; **Macromolecular Rapid Communications**; 21; 1032-1034; 2000.

Wu, J., Lin, J., Li, G., Wei, C.; *Influence of the COOH and COONa groups and crosslink density of poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency*; **Polymer International**; 50; 1050-1053; 2001.

Wu, J.H., Wei, Y.L., Lin, S.B., *Study on starch-graft-acrilamide /mineral powder superabsorbent composite*; **Polymer**; 44; 6513-6520; 2003.

Xiang, Y., Peng, Z., Chen, D.; *A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties*; **European Polymer Journal**; 42; 2125-2132; 2006.

Xie, W., Gao, Z., Pan, W.P., Hunter, D., Singh, A., Vaia, R.; *Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite*; **Chemistry of Materials**; 13; 2979-2990; 2001.

Xie, Y., Wang, A.; *Study on superabsorbent composites XIX. Synthesis, characterization and performance of chitosan- g -poly (acrylic acid)/vermiculite superabsorbent composites*; **Journal of Polymer Research**; 16, 143-150, 2009.

Yoon, P.J., Fornes, T.D., Paul, D.R.; *Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites*; **Polymer**; 43; 6727-6741; 2002.

Zhang, W., Luo, W., Fang, Y.; *Synthesis and properties of a novel hydrogel nanocomposites* ; **Materials Letters**; 59; 2876-2880; 2005.

Zhang, X.Z., Zhuo, R.X.; *Novel synthesis of temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with fast deswelling rate* ; **European Polymer Journal**; 36; 643-645; 2000.

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**; 67; 737-745; 2007.

Ziv, D., Mishaal, Y.G.; *Herbicide Solubilization in Micelle–Clay Composites as a Basis for Controlled Release Sulfentrazone and Metolachlor Formulations*; **Journal of Agricultural and Food Chemistry**; 56; 9159-9165; 2008.