

EFEITO DO PH, ESPÉCIE E CONCENTRAÇÃO IÔNICA NA ABSORÇÃO DE ÁGUA DE HIDROGÉIS BIONANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE CMC/PAAM/LAPONITA RDSJoão A. F. Garcia^a, Márcia R. de Moura^a, Fauze A. Aouada^{a,***} ^aDepartamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 15385-000 Ilha Solteira – SP, Brasil

Recebido em 23/01/2019; aceito em 13/05/2019; publicado na web em 20/08/2019

EFFECT OF PH, IONIC CONCENTRATION AND SPECIES ON THE ABSORPTION OF WATER BY HYDROGEL BIONANOCOMPOSITS CONSTITUTED FROM CMC/PAAM/ LAPONITE RDS. The objective of this paper was to study the effect of pH, concentration and ionic species on the water absorption of the bionanocomposite hydrogels based on carboxymethylcellulose polysaccharide and laponite nanoclay. Bionanocomposite hydrogels were obtained via free radical polymerization. It was possible to observe that the swelling degree (Q) and kinetic properties were strongly influenced, and controlled, by the presence and quantity of ionic species, decreasing their water uptake when compared to the same values obtained in distilled water. Furthermore, the addition of nanoclay decreased the water uptake sensibility of the hydrogel in ionic media. It was also observed that the presence of the nanoclay decreased the Q_{eq} distilled water values from 32.5 g g⁻¹ to 22.5 g g⁻¹. The pKa variation of the bionanocomposites was a good indication of the possible interaction of the nanoclay-polymeric chains. The possibility of the control of water absorption (velocity and quantity) whereas these nanocomposites are pH- and salt-responsive may potentiate their application in agriculture. Agronomical studies are in progress, which can confirm its applicability in this area.

Keywords: nanoclay, swelling degree, kinetic properties, carboxymethylcellulose, pKa.

INTRODUÇÃO

Os hidrogéis são materiais relativamente novos, desenvolvidos inicialmente para aplicações médicas, entretanto, se tornaram foco de inúmeras pesquisas ao passar dos anos, expandindo suas aplicações em diferentes áreas como farmacêutica e agrícola.¹ São materiais poliméricos que sofreram uma reação no qual suas cadeias adquiriram uma estrutura tridimensional, análoga a uma teia, chamado de reticulação. No caso de reticulações químicas, estas estão unidas por ligações covalentes (ligações primárias), formando assim um hidrogel do tipo químico ou permanente, não possibilitando que a reação de reticulação seja revertida. Há também a formação de hidrogéis do tipo físico ou temporário, gerados por pontos de interações físicas, ligações secundárias (como exemplo, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio), formando uma rede tridimensional que pode ser dissolvida por estímulos externos, como variações de pH, temperatura e soluções salinas.^{2,3}

Os polímeros utilizados na formulação dos hidrogéis podem ser naturais, sintéticos ou semissintéticos. De maneira geral, os polímeros naturais apresentam biocompatibilidade, biodegradabilidade, e conferem aos hidrogéis, boas propriedades hidrofílicas, que é a capacidade de absorver água e/ou fluidos biológicos e liberá-los gradativamente, capacidade de sorção e desorção de íons.^{4,5} Devido a estas propriedades, o polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) vem sendo utilizado na preparação de hidrogéis e seus nanocompósitos para diferentes aplicações tecnológicas.⁶⁻⁹ Por sua vez, o CMC é um polissacarídeo derivado da celulose, este considerado o polímero natural mais abundante encontrado na natureza. É utilizado em diversas atividades, como produção de detergentes, indústria têxtil e alimentícia devida sua propriedade de elevar a viscosidade.¹⁰

Com o objetivo de buscar uma sinergia dessas propriedades, muitas pesquisas embasam-se na formulação dos hidrogéis baseados em blendas ou compósitos poliméricos, além de argilas e nanoargilas, partículas magnéticas ou complexos iônicos. Dentre esses, apresentam-se hidrogéis constituídos de álcool poli(vinílico)/carboximetilcelulose/óxido de grafeno e bentonita,¹¹ alginato/poli(álcool vinílico)/laponita RDS,¹² carboximetilcelulose/poliacrilamida/Cloisita Na⁺,¹³ alginato/poli(ácido acrílico).¹⁴ Especificamente no caso de argilas, os cátions trocáveis presentes em suas galerias podem ser substituídos por cadeias poliméricas, ocorrendo a intercalação ou esfoliação. Além disto, podem ocorrer repulsões eletrostáticas entre as cargas negativas presentes na superfície das plaquetas da argila e os grupos aniônicos presentes nas cadeias poliméricas do hidrogel, o que pode provocar expansão de segmentos poliméricos, aumentando a capacidade de absorção de água dos nanocompósitos. De forma complementar, as argilas podem melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de sorção/dessorção de íons, e são relativamente de baixo custo, encontradas em abundância com um grande potencial para troca de íons, reduzindo o custo de produção de nanocompósitos.¹⁵

A laponita RDS é uma argila sintética da classe das laponitas, com fórmula química empírica Na_{0,7}[(Si₈Mg_{5,5}Li_{0,3})O₂₀(OH)₄]_{0,7}, possuindo estrutura similar a um disco cristalino com espessura na ordem de 1 nm e diâmetro de 30 nm. Cada plaqueta de nanoargila, possui uma camada octaédrica com átomos de magnésio (Mg) entre duas camadas tetraédricas de silício (Si). Pode ocorrer periodicamente a substituição dos átomos de magnésio por átomos de lítio (Li), causando uma deficiência de íons positivos que é contraposta pela presença de cátions de sódio (Na⁺) presentes nos espaços interplanares.¹⁶

Em recorrência das diferentes propriedades dos hidrogéis citadas anteriormente, os mesmos possuem diversas aplicações, como lentes de contato,¹⁷ tecidos artificiais,¹⁸ sensores e atuadores,¹⁹ tratamentos de câncer,²⁰ substituição de cartilagens, tratamento de queimaduras, liberação controlada de fármacos, liberação controlada de pesticidas, entre outras.^{21,22} Em virtude da peculiar propriedade dos hidrogéis em absorver grandes quantidades de água em intervalos relativamente

*e-mail: faouada@yahoo.com.br

** Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCEM), FEIS, Ilha Solteira - SP, Brasil

curtos e posteriormente liberar essa água de maneira mais lenta e controlada, agrega-se aos hidrogéis a possibilidade de carregar diversos componentes presentes em soluções aquosas. O que tem justificado a aplicabilidade de hidrogéis principalmente na área farmacêutica²³⁻²⁵ e na agricultura para liberação controlada de nutrientes e pesticidas.²⁶⁻²⁸ Especificamente na área agrícola, os hidrogéis vem sendo utilizados devido a sua biodegradabilidade, síntese de baixo custo e alta reprodutibilidade. O objetivo do trabalho foi compreender a influência de soluções salinas e pH na capacidade de absorção de água de bionanocompósitos constituídos de CMC/PAAm/nanoargila laponita RDS.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos bionanocompósitos

A síntese dos bionanocompósitos constituídos de carboximetilcelulose (CMC), poliácridamida (PAAm) e nanoargila laponita RDS foi realizada por meio de polimerização via radical livre.^{1,13,22} As quantidades dos reagentes utilizados para reação foram obtidas em um estudo de otimização realizado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa GCNH. Desta forma, os diferentes hidrogéis foram obtidos utilizando 1% m/v de CMC (Labsynth), 6% m/v de acrilamida (AAM) (Vetec Química), 16,9 mmol L⁻¹ de reticulador N'-N'-metilenbisacrilamida (MBAAm) (Vetec Química), 6,67 mmol L⁻¹ de catalisador N-N'-N'-N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED), 3,50 mmol L⁻¹ de iniciador persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) (Sigma). O componente variável da síntese foi a nanoargila, utilizadas nas proporções de 0 (referência), 1, 2, 4 e 5% de laponita RDS em relação a soma das massas de CMC e AAM. A solubilização completa dos reagentes em água destilada foi realizada sob agitação magnética em temperatura ambiente. Antes da inserção do iniciador da polimerização, foi borbulhado gás nitrogênio (N₂) com o objetivo de retirar o gás oxigênio (O₂) dissolvido, minimizando a oxidação e maximizando a eficiência da polimerização. Em seguida, ainda sob agitação, o iniciador foi adicionado à solução, e esta foi rapidamente transferida para um molde de acrílico, permanecendo por 24 horas em temperatura ambiente.

Os hidrogéis, depois de polimerizados, passaram por uma etapa de purificação em água destilada por um período entre 7 e 10 dias, no qual a água foi substituída diariamente, com a finalidade de retirar os reagentes que não foram consumidos na reação. Uma ilustração do esquema da síntese dos bionanocompósitos é apresentada na Figura 1.

Grau de intumescimento dos hidrogéis (Q)

O grau de intumescimento (Q) é um parâmetro de extrema importância para avaliar e investigar as propriedades de absorção de água por materiais como os hidrogéis. A determinação dos valores de Q foi obtida pelo quociente da massa das amostras de bionanocompósitos intumescidas (M_t) em um tempo t pela massa seca (M_s), Equação 1.²⁴

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (1)$$

A absorção dos bionanocompósitos foi avaliada em três diferentes meios de intumescimento, soluções salinas: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂), e cloreto de alumínio (AlCl₃) em diferentes concentrações: 0,0125 a 0,20 mol L⁻¹. Neste estudo foram utilizadas 2 composições de hidrogéis: amostras de hidrogel sem argila (referência) e 2% de nanoargila. O processo de absorção de água pelos bionanocompósitos foi também investigado em diferentes valores de pH (1 a 10), mantendo a força iônica constante (I = 0,1 mol L⁻¹), utilizando as porcentagens de laponita RDS de 0 e 2%.

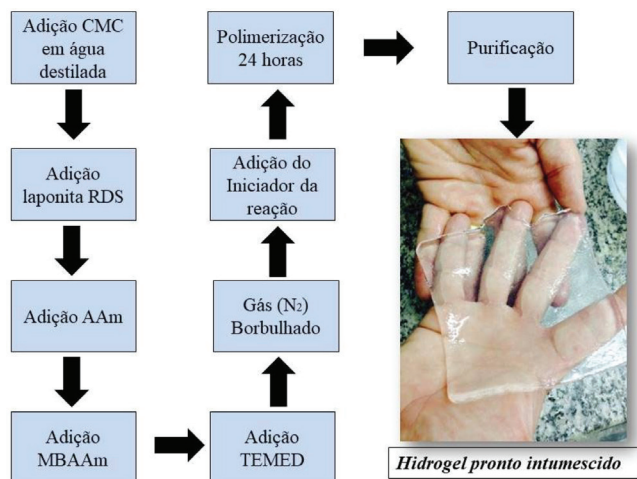


Figura 1. Esquema ilustrando o procedimento de síntese dos bionanocompósitos

Nesta metodologia, os hidrogéis purificados foram cortados em formado cilíndrico e secos em estufa com temperatura controlada de 40 ± 1 °C, até atingirem uma massa constante. Com o auxílio de uma balança analítica, foi determinada a massa seca (M_s) das amostras. Em seguida, estas foram emergidas em frascos contendo 20 mL de solução. Em tempos pré estabelecidos (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 30 e 48 horas), as amostras foram retiradas dos frascos removendo o excesso de água e determinadas as massas intumescidas (M_t).

Parâmetros cinéticos de absorção n e k

Os parâmetros cinéticos fornecem informações sobre a absorção de água pelos bionanocompósitos, sendo que o expoente difusional (n) descreve o tipo de mecanismo responsável pelo transporte de água para o interior do hidrogel. O coeficiente de difusão (k) está relacionado com a velocidade de absorção de água pelos hidrogéis em um determinado meio de intumescimento. Por meio da Equação 2,²⁹ obteve-se os parâmetros cinéticos n e k.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = k \times t^n \quad (2)$$

onde M_{eq} é a massa do hidrogel intumescido no equilíbrio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Grau de intumescimento (Q) em soluções salinas

Inicialmente, utilizou-se solução de cloreto de sódio com concentrações entre 0,0125 e 0,20 mol L⁻¹ e amostras de hidrogel com 0 e 2% de laponita RDS. Verificou-se a partir da Figs 2a e 2b que o meio de intumescimento influenciou a capacidade de absorção de água de ambos os hidrogéis, reduzindo consideravelmente a quantidade de água absorvida, em comparação com valores de intumescimento em água. Os cátions de sódio (Na⁺) interagem com os grupos carboxílicos presentes nas moléculas de CMC, formando complexos iônicos (-COO-Na⁺), contribuindo para redução da repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas. Esta redução diminui o fenômeno de expansão das cadeias poliméricas formadoras dos hidrogéis e conseqüentemente a absorção de água. De acordo com Brito et al. 2013³⁰ a redução da capacidade de intumescimento ocorre devido à capacidade de grupos carboxilato formar complexos inter e intramolecular com íons presentes na solução de intumescimento.

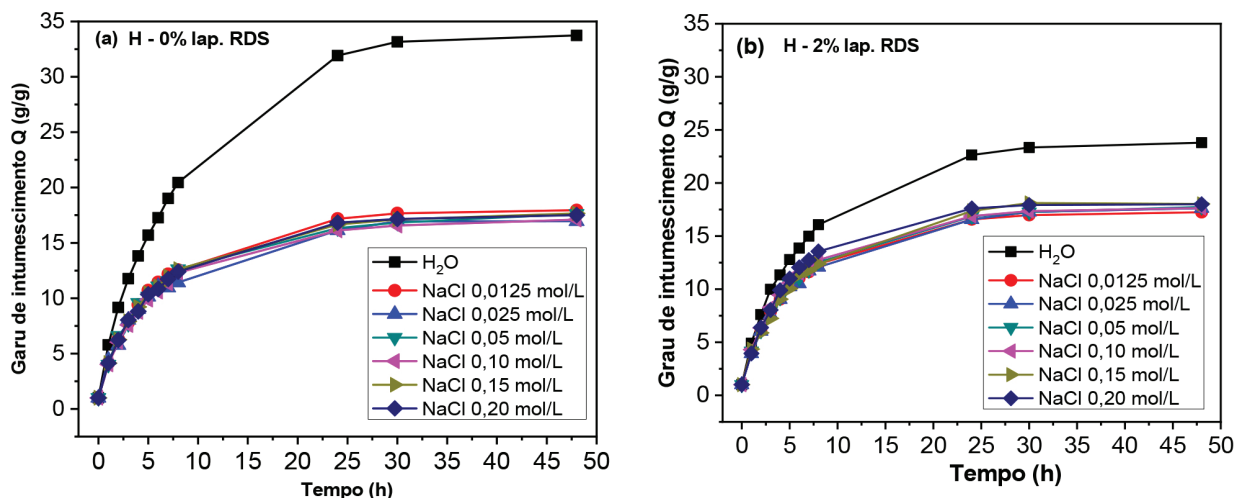


Figura 2. Grau de intumescimento em função do tempo para hidrogel sem nanoargila (a) e 2% de nanoargila (b) para água e diferentes concentrações de NaCl. pH da solução de intumescimento $\approx 5,5-6,0$

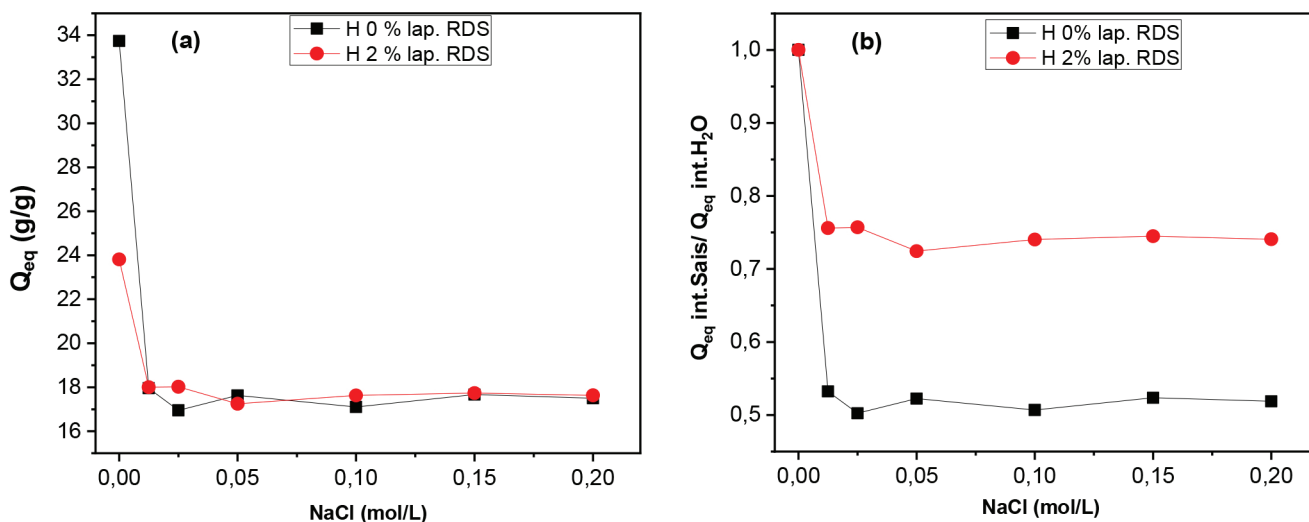


Figura 3. Grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) (a) e razão do grau de intumescimento em sais ($Q_{eq.int.Sais}/Q_{eq.int.H_2O}$) (b) em função da concentração de NaCl para hidrogéis com 0 e 2% de nanoargila. pH da solução de intumescimento $\approx 5,5-6,0$

Não foram observadas diferenças nos valores de Q ao variar as concentrações de NaCl (Figura 3a), ou seja, baixa concentração como $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$, é suficiente para ocorrer a saturação de possíveis pontos de interações dos grupos da CMC com Na^+ .

A Figura 3b apresenta os resultados entre a razão do Q_{eq} em meio salino por Q_{eq} em água destilada em função da concentração de NaCl. Verificou-se uma redução na absorção de água do hidrogel sem nanoargila em torno de duas vezes maior quando comparado ao hidrogel com 2% de laponita RDS. Isto indica que a adição da nanoargila reduziu a sensibilidade do hidrogel em responder ao estímulo externo, no caso, presença de sais. Pois a redução da absorção de água, quando imerso na solução de cloreto de sódio, foi menos acentuada. E que esse efeito pode estar relacionado à interação dos cátions de sódio com as plaquetas de nanoargila, formando complexos iônicos ($-\text{O}^-\text{Na}^+$) (Figura 4), diminuindo assim a interação com os grupos hidrofílicos da matriz, proporcionando uma maior mobilidade das cadeias poliméricas.¹⁵ Comparando os valores de Q em água, observa-se que a nanoargila reduziu a capacidade de absorção de água dos nanocompósitos. Isto ocorre devido a formação de pontos adicionais de reticulações entre as cadeias poliméricas. O que proporciona aumento na densidade de reticulação, levando a diminuição da elasticidade do polímero. Comportamentos similares

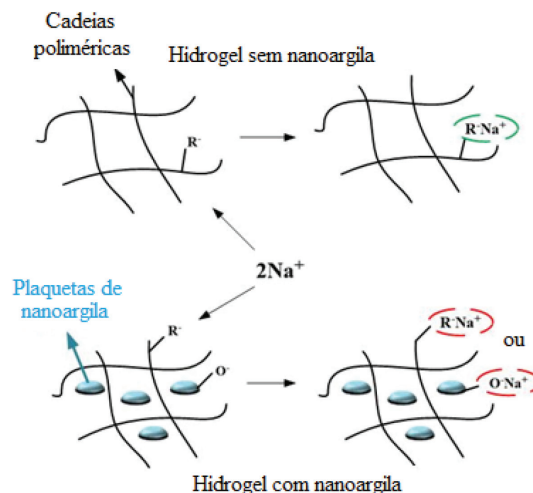


Figura 4. Ilustração de uma possível interação entre os cátions de sódio (Na^+) da solução de intumescimento com grupos aniônicos da matriz polimérica e os grupos hidroxilas das plaquetas de nanoargila. $\text{R} = \text{OCH}_2\text{COO}^-$. Ressalte-se que por se tratar de interações coordenada-covalente, esta não ocorre somente em apenas 1 sítio como indicado na Figura

foram observados em pesquisas anteriores desenvolvidas pelo nosso grupo de pesquisa em outros nanocompósitos.^{1,22}

Paralelamente, realizou-se também o estudo de absorção de água dos mesmos bionanocompósitos em 2 dois outros meios salinos: cloreto de cálcio ou alumínio, ambos a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se a partir das Figuras 5a e 5b que a absorção de água decresceu nas soluções salinas comparado a quantidade absorvida em água destilada. Tal redução foi mais intensa conforme aumentou-se a valência dos cátions livres na solução, seguindo a ordem $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Esse comportamento ocorre devido à grande quantidade de cargas positivas provenientes dos íons presentes na solução.³¹ Esses íons, na forma de cátions (Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^+), interagem intra e/ou intermoleculares com os grupamentos COO^- presentes na matriz do hidrogel, possibilitando a formação de pontos de interações físicas, reduzindo assim o fenômeno de expansão das cadeias poliméricas (Figura 6) e consequentemente a absorção de água.³² Como dito, esse fenômeno é mais influenciado quanto maior a valência do cátion presente na solução, o que explica a redução mais acentuada em cloreto de alumínio.

Outro fator que pode contribuir para a redução da absorção nas soluções salinas estudadas é a solubilidade dos sais. A 25°C , os valores aproximados de solubilidade em água para as soluções de cloreto de alumínio, cloreto de cálcio e cloreto de sódio são $133 \text{ g}/100\text{mL}$, $74,5 \text{ g}/100\text{mL}$ e $36 \text{ g}/100\text{mL}$, respectivamente.³³⁻³⁵ O fato da solubilidade do cloreto de alumínio ser maior está relacionado

ao tamanho dos cátions quando estão dispersos na solução, sendo os valores de $1,02$, $1,00$ e $0,53 \text{ \AA}$, para os cátions de sódio, cálcio e alumínio, respectivamente.³⁶ O tamanho dos cátions é importante, pois a probabilidade dos cátions Al^{3+} adentrar a matriz polimérica é maior, em virtude do seu tamanho e solubilidade, tendo, portanto, um efeito mais significativo,¹⁵ como demonstrado na Figura 5.

Grau de intumescimento em soluções com diferentes valores de pH

Os estudos em soluções com diferentes valores de pH (1-10) demonstraram que ambas as amostras, com 2% argila e sem argila, tiveram comportamento semelhantes. Os bionanocompósitos se mostraram estáveis na faixa de pH (1-10), ou seja, não sofreram nenhum tipo de degradação visual ou estrutural durante o intervalo de 48 horas. Os valores de Q_{eq} foram entre 17 e 18 g g^{-1} aproximadamente para os valores de pH entre 4-10. No entanto, as soluções com pH de 1 e 2 reduziram a capacidade de absorção de água de ambas as classes de hidrogéis para aproximadamente 14 g g^{-1} (Figuras 7a e 7b).

Com relação à Figura 8, observa-se o comportamento do grau de intumescimento no estado de equilíbrio Q_{eq} (g g^{-1}) em função dos diferentes valores de pH. O mesmo comportamento foi identificado para amostras com 0 e 2% de laponita RDS, onde o grau de intumescimento foi influenciado pelo pH da solução de intumescimento,

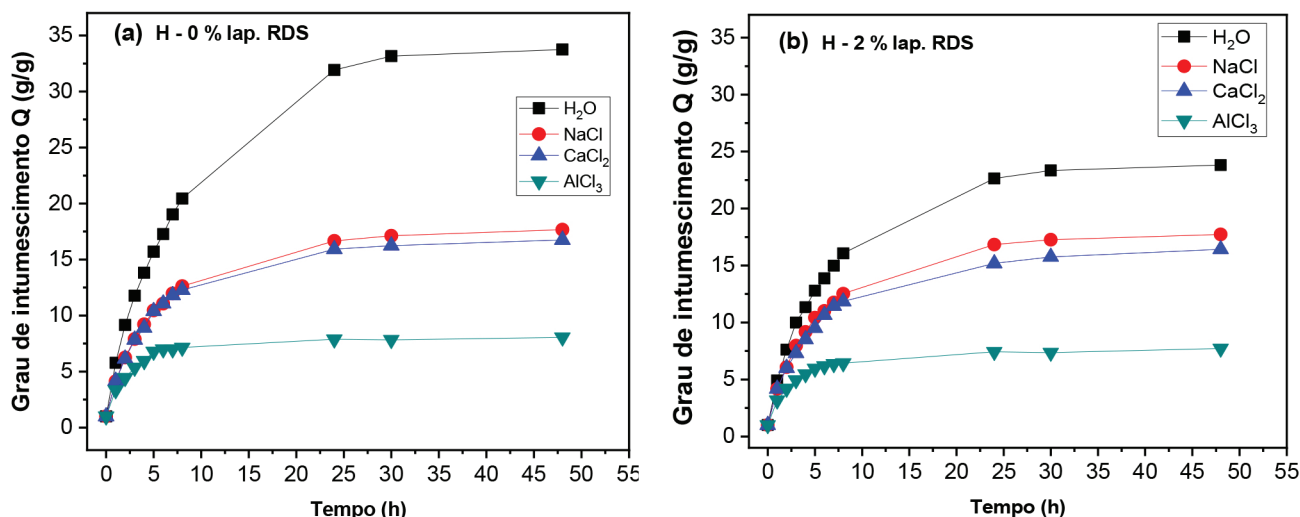


Figura 5. Grau de intumescimento em função do tempo para água e diferentes soluções salinas com hidrogel de 0% de nanoargila (a), e hidrogel com 2% de nanoargila (b). [salina] = $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e pH da solução de intumescimento $\approx 5,5-6,0$

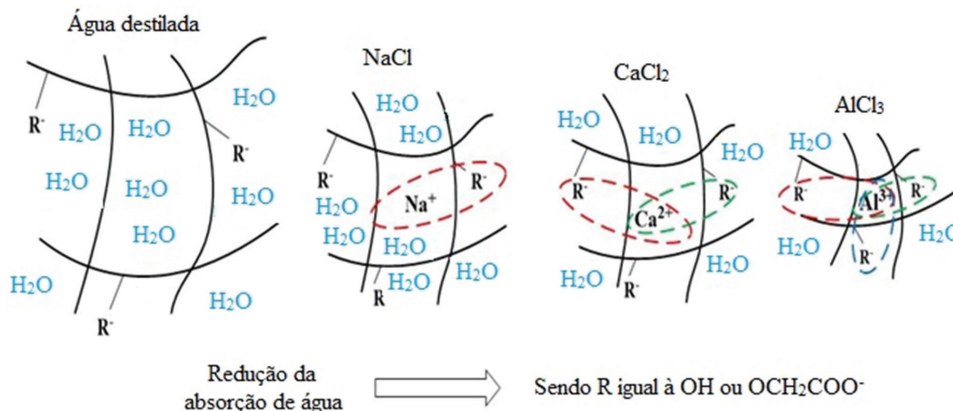


Figura 6. Representação da interação dos cátions de sódio, cálcio e alumínio com os radicais presentes na matriz dos hidrogéis constituídos de CMC/PAAm/laponita RDS. Note que a interação entre OH e H_2O ocorre via ligação de hidrogênio e interações entre OCH_2COO^- e cátions ocorrem via interações iônicas. Ressalta-se que por se tratar de interações coordenada-covalente, esta não ocorre somente em apenas 1, 2 ou 3 sítios como indicado na Figura

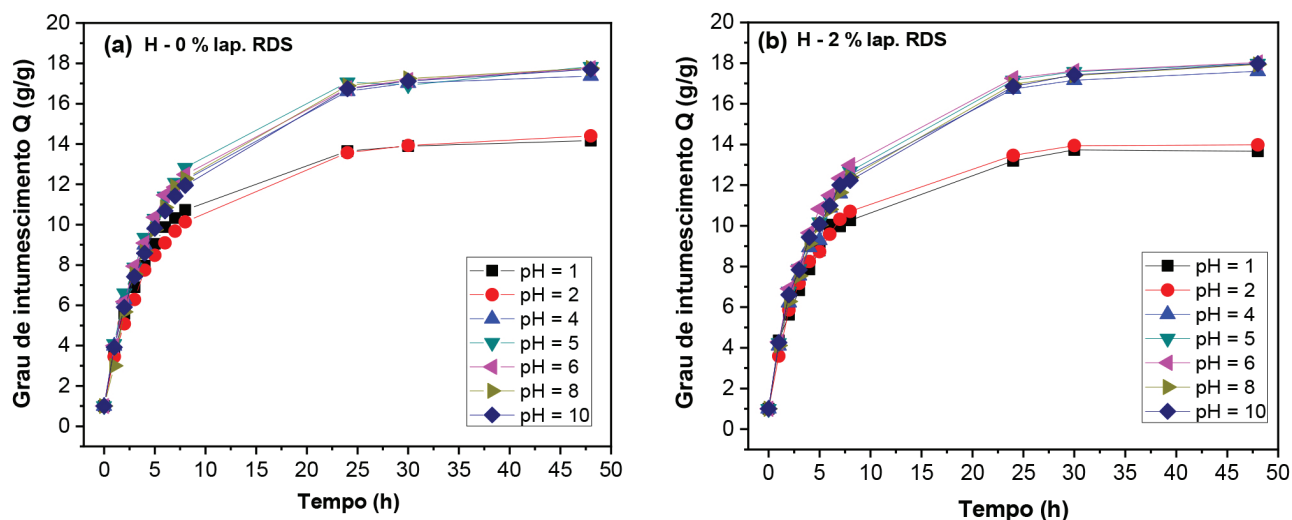


Figura 7. Grau de intumescimento (Q) em função do tempo em soluções com diferentes valores de pH, para o hidrogel com 0% de laponita RDS (a) e hidrogel com 2% de laponita RDS (b). $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

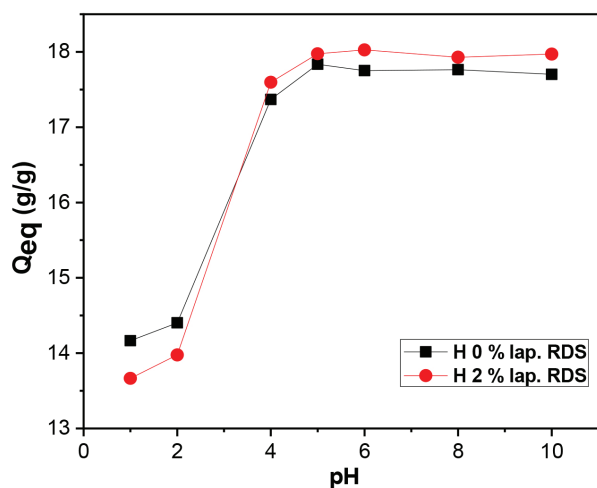


Figura 8. Grau de intumescimento no estado de equilíbrio Q_{eq} (g g^{-1}) para hidrogéis com 0 e 2% de nanoargila em função de soluções com diferentes valores de pH. $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

caracterizando-os como pH-responsivos. Ainda, a adição da nanoargila não influenciou o grau de intumescimento nas soluções de pH estudadas.

Ainda em relação à Figura 8, verifica-se um aumento brusco do grau de intumescimento ao variar o pH de 2 para 4, e mantendo-se praticamente constante em soluções com pH > 5. O menor grau de intumescimento para soluções em pHs 1 e 2 pode estar relacionada com os valores de $pK_a = 3,15$ (constante de acidez) dos grupos carboxílicos presentes na matriz de CMC.⁵ Nestas condições, o grau de intumescimento é menor devido a diminuição das forças repulsivas causadas pelos grupos carboxílicos quando estão ionizados, que ocorre em virtude da protonação dos mesmos (COOH),² resultante da maior concentração de prótons (H^+), conforme ilustrado na Figura 9. Já em pH > pK_a , a presença dos grupos carboxílicos ionizados promove uma maior força de repulsão entre as cadeias poliméricas, aumentando a quantidade de espaços vazios e, conseqüentemente, aumentando a absorção de água. Além disso, a redução observada no valor do pK_a do hidrogel com 2% de nanoargila, indica a interação da laponita RDS com os grupos carboxílicos presente na matriz, comportamento que corrobora com a redução da absorção em água destilada na concentração referida.

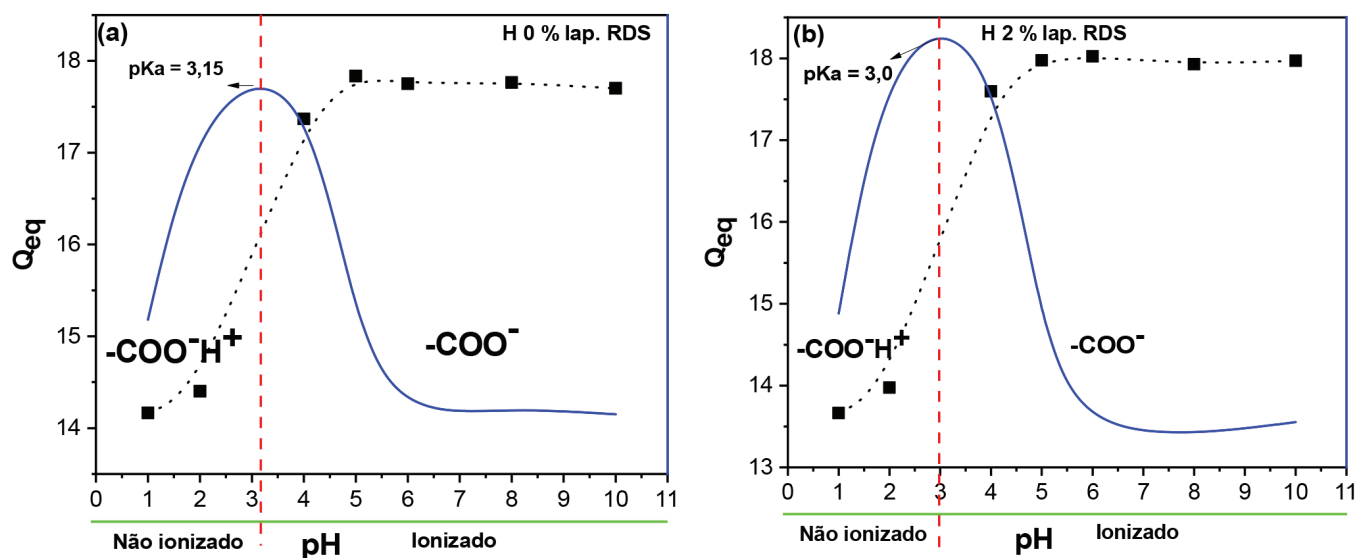


Figura 9. Derivada do grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) para obtenção do valor de pK_a do hidrogel sem nanoargila (a) e hidrogel contendo 2% de laponita RDS (b). $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos de intumescimento dos hidrogéis são extremamente importantes, pois facilita o entendimento do mecanismo de difusão de um dado solvente para o interior do hidrogel. Os valores de n e k dos hidrogéis em diferentes meios de intumescimento foram obtidos, por meio da Equação 2, utilizando os coeficientes angulares e lineares, respectivamente. Para valores de $n < 0,45$, o mecanismo de difusão da água para o interior do hidrogel segue o mecanismo de difusão *Fickiana*. Quando n é igual a $0,89$ (transporte caso II), a difusão da água ocorre pelo mecanismo de relaxamento de cadeias, e quando $n > 0,89$ o transporte denomina-se super caso II. Valores de n variando entre $0,45$ e $0,89$ indica a difusão por transporte anômalo, em que água difunde para o interior do hidrogel por relaxamento de cadeias e difusão.^{29,37}

Pode-se observar a partir da Tabela 1 que os valores de n em meio salino NaCl e CaCl₂ para diferentes concentrações, tanto para as amostras sem nanoargila como para as amostras com 2% de laponita RDS, se aproximam de um comportamento *anômalo*. Uma redução nos valores de n proporciona maior dificuldade na difusão de água para o interior do hidrogel. Este efeito que pode estar relacionado com a compactação das cadeias poliméricas, diminuindo sua expansão e consequentemente a absorção de água. Os menores valores de n foram observados para o meio de intumescimento AlCl₃. Indicando dificuldade de difusão das moléculas para o interior dos hidrogéis. Este fenômeno ocorre em virtude da alta concentração cátions trivalentes Al³⁺, podendo ser confirmado pelos valores de Q_{eq} de 8,04 e 7,71 (g g⁻¹) para hidrogéis com 0 e 2% de laponita RDS, respectivamente.

Da mesma forma, os valores de k sofreram acréscimo na solução de intumescimento de AlCl₃, ou seja, um aumento na velocidade de difusão. Verifica-se ainda um incremento da constante k com o incremento com a concentração salina. Isto indica um aumento na velocidade de absorção de água para o interior dos bionanocompósitos. O que pode estar relacionado com a quantidade de cargas positivas dispersas na solução de intumescimento, proporcionando uma maior diferença de pressão osmótica entre a solução e a matriz polimérica.^{2,38} Tais resultados estão coerentes com os resultados de Q . O comportamento de n e k em função das diferentes soluções salinas e água destilada é representado na Figura 10.

Por último, os valores de n e k obtidos em soluções com diferentes valores de pH apresentaram mecanismo de transporte anômalo no limite do transporte *Fickiano*. Não foi observado variação significativa dos valores de n e k para a faixa de pH estudada.

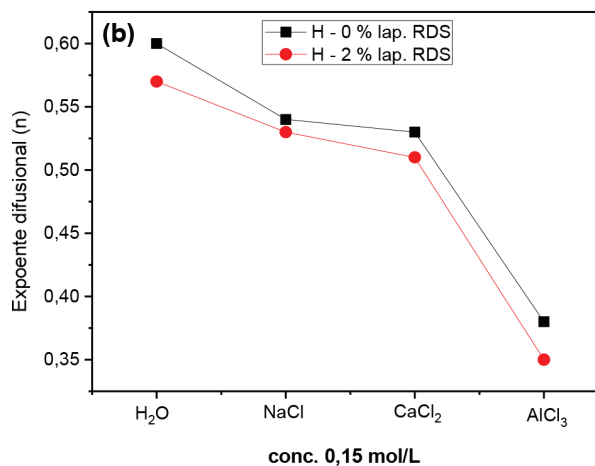
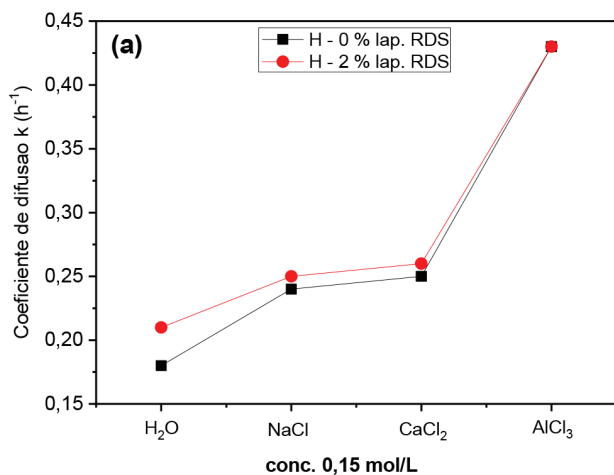


Tabela 1. Valores de n , k , R^2 e Q_{eq} para hidrogéis com diferentes teores de laponita RDS e diferentes meios de intumescimento

Meio salino				
H 0% lap. RDS	n	k (h ⁻¹)	R ²	Q _{eq} (g g ⁻¹)
0,0125 mol L ⁻¹ NaCl	0,54	0,24	0,992	17,96
0,025 mol L ⁻¹ NaCl	0,51	0,26	0,971	16,95
0,05 mol L ⁻¹ NaCl	0,53	0,24	0,981	17,63
0,10 mol L ⁻¹ NaCl	0,53	0,24	0,997	17,47
0,15 mol L ⁻¹ NaCl	0,54	0,24	0,994	17,66
0,20 mol L ⁻¹ NaCl	0,53	0,24	0,992	17,50
0,15 mol L ⁻¹ CaCl ₂	0,53	0,25	0,994	16,75
0,15 mol L ⁻¹ AlCl ₃	0,38	0,43	0,974	8,04
H 2% lap. RDS	n	k (h ⁻¹)	R ²	Q _{eq} (g g ⁻¹)
0,0125 mol L ⁻¹ NaCl	0,59	0,23	0,991	18,00
0,025 mol L ⁻¹ NaCl	0,53	0,23	0,991	18,02
0,05 mol L ⁻¹ NaCl	0,54	0,24	0,992	17,25
0,10 mol L ⁻¹ NaCl	0,54	0,23	0,990	17,62
0,15 mol L ⁻¹ NaCl	0,53	0,25	0,993	17,73
0,20 mol L ⁻¹ NaCl	0,53	0,25	0,991	17,63
0,15 mol L ⁻¹ CaCl ₂	0,51	0,26	0,999	16,42
0,15 mol L ⁻¹ AlCl ₃	0,35	0,43	0,981	7,71
Soluções com diferentes valores de pH				
H 0% lap. RDS	n	k (h ⁻¹)	R ²	Q _{eq} (g g ⁻¹)
pH = 1	0,53	0,27	0,991	14,71
pH = 2	0,53	0,24	0,992	14,40
pH = 4	0,54	0,24	0,993	17,37
pH = 5	0,54	0,24	0,991	17,84
pH = 6	0,55	0,23	0,991	17,75
pH = 8	0,66	0,19	0,977	17,76
pH = 10	0,54	0,23	0,996	17,70
H 2% lap. RDS	n	k (h ⁻¹)	R ²	Q _{eq} (g g ⁻¹)
pH = 1	0,44	0,31	0,987	13,67
pH = 2	0,51	0,28	0,979	13,98
pH = 4	0,53	0,24	0,994	17,60
pH = 5	0,51	0,25	0,989	17,98
pH = 6	0,53	0,25	0,988	18,03
pH = 8	0,53	0,24	0,995	17,92
pH = 10	0,51	0,25	0,989	17,97

Figura 10. Coeficiente difusional k (a), expoente difusional n (b), em função de diferentes meios de intumescimento. pH da solução de intumescimento $\approx 5,5-6,0$

CONCLUSÃO

Foi possível realizar um estudo cinético de transporte de água de bionanocompósitos baseados em hidrogéis e nanoargila laponita RDS em diferentes soluções salinas e pHs. De maneira geral a presença de sais influenciou na absorção de água dos bionanocompósitos, diminuindo os valores do grau de intumescimento, comparado aos valores do estudo em água destilada. Isso ocorreu devido à presença dos cátions Na^+ , Cl^{2+} e Al^{3+} , que interagem com os grupos aniônicos das cadeias poliméricas, diminuindo estatisticamente a probabilidade de que moléculas de água possam interagir com tais grupos. Tais interações também reduzem o processo de expansão das cadeias poliméricas, reduzindo a absorção de água, causando redução nos valores de Q. Esse fenômeno é mais influenciado conforme se aumenta a valência dos cátions. Foi observado também que a nanoargila diminui os valores de Q em água, pois sua presença aumentou os pontos de reticulações entre as cadeias poliméricas.

Em relação aos estudos em soluções com diferentes valores de pH, observou-se uma diminuição dos valores de Q em soluções com pH abaixo de 3 ($\text{pH} \approx \text{pKa}$), onde grande quantidade de prótons (H^+) interagem com os grupos aniônicos, impedindo parte da interação com as moléculas de água, além da expansão das cadeias poliméricas. Não foi observado nenhum tipo de degradação, visual ou estrutural, dos hidrogéis na faixa de pH estudada.

Em relação aos parâmetros cinéticos, foi observado que o meio de intumescimento influencia diretamente os valores de n e k . Adicionalmente, em meio salino, a presença de cátions com maior valência ocasiona um aumento na velocidade de absorção; no entanto, promove uma redução nos valores de n , ou seja, maior dificuldade de absorção.

A possibilidade de controlar a velocidade e quantidade de água amplia a capacidade de aplicação dos bionanocompósitos desenvolvidos neste trabalho. Adicionalmente, estudos estão sendo realizados para testar sua aplicabilidade como materiais adsorventes de pesticidas assim como veículos carreadores de insumos agrícolas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento Fapesp e CNPq pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- Nascimento, D. W. S.; Moura, M. R.; Mattoso, L. H. C.; Aouada, F. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 821.
- Aouada, F. A. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2009.
- Bilici, C.; Karaarslan, D.; Ide, S.; Okay, O. *Polymer*, **2018**, *151*, 208.
- Gyles, A. D.; Castro, D. L.; Silva, J. O. C.; Ribeiro-Costa, R. M. *Eur. Polym. J.* **2017**, *88*, 373.
- Mahdavinia, G. R.; Mousanezhad, S.; Housseinzadeh, H.; Darvishi, F.; Sabzi, M. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *147*, 379.
- Singh, A.; Sarkar, D.J.; Mittal, S.; Dhaka, R.; Maiti, P.; Singh, A.; Raghav, T.; Solanki, D.; Ahmed, N.; Singh, S.B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47332.
- Chen, Y.S.; Long, Y.W.; Li, Q.; Chen, X.H.; Xu, X. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *126*, 107.
- Javanbakht, S.; Pooresmaeil, M.; Namazi, H. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *208*, 294.
- Godiya, C.B.; Cheng, X.; Li, D.W.; Chen, Z.; Lu, X.L. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *364*, 28.
- Abd El-Mohdy, H. L. *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 1094.
- Dai, H.; Huang, Y.; Huang, H. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *185*, 1.
- Golafshan, N.; Rezahasani, R.; Esfahani, M. T.; Kharaziha, M.; Khorasani, S. N. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *176*, 392.
- Yonezawa, U. G. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), Ilha Solteira, 2016.
- Zheng, Y.; Huang, K.; You, X.; Huang, B.; Wu, J.; Gu, Z. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *104*, 1143.
- Garcia, J. A. F. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), Ilha Solteira, 2018.
- Lapasin, R.; Abrami, M.; Grassi, M.; Sebenik, U. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *168*, 290.
- Horne, R. R.; Judd, K. E.; Pitt, W. G. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2017**, *41*, 410.
- Naahidi, S.; Jafari, M.; Logan, M.; Wang, Y.; Yuan, Y.; Bae, H.; Dixon, R.; Chen, P. *Biotechnol. Adv.* **2017**, *35*, 530.
- Deng, K.; Bellmann, C.; Fu, Y.; Rohn, M.; Guenther, M.; Gerlach, G. *Sens. Actuator B-Chem.* **2018**, *255*, 3495.
- Hu, C.; Liu, X.; Ran, W.; Meng, J.; Zhai, Y.; Zhang, P.; Yin, Q.; Yu, H.; Zhang, Z.; Li, Y. *Biomaterials* **2017**, *144*, 60.
- Gyles, A. D.; Castro, D. L.; Silva, J. O. C.; Ribeiro-Costa, R. M. *Eur. Polym. J.* **2017**, *88*, 373.
- Junior, C. R. F.; Moura, M. R.; Aouada, F. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *17*, 5878.
- Jesus, C. R. N.; Molina, E. F.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 19059.
- Ganguly, S.; Mondal, S.; Das, P.; Bhawal, P.; Maity, P. P.; Ghosh, S.; Dhara, S.; Das, N. C. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *111*, 983.
- Fernandes, R. S.; de Moura, M. R.; Aouada, F. A. *Quim. Nova* **2018**, *40*, 60.
- Nascimento, D. M.; Nunes, Y. L.; Figueiredo, M. C. B.; de Azeredo, H. M. C.; Aouada, F. A.; Feitosa, J. P. A.; Rosa, M. F.; Dufresne, A. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2428.
- Barbosa, D. H. O.; de Moura, M. R.; Aouada, F. A. *Quim. Nova* **2018**, *41*, 380.
- Olad, A.; Zebhi, H.; Salari, D.; Mirmohseni, A.; Tabar, A. R. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 2758.
- Ritger, P. L.; Peppas, N. A. *J. Control. Release* **1987**, *5*, 37.
- Tanaka, F. N.; Junior, C. R. F.; Moura, M. R. de; Aouada, F. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *18*, 7286.
- Brito, C. W. de Q.; Rodrigues, F. H. A.; Fernandes, M. V. da S.; Silva, L. R. D. Da; Ricardo, N. M. P. S.; Feitosa, J. P. A.; Muniz, E. C. *Quim. Nova* **2013**, *1*, 40.
- Li, X.; Li, Q.; Xu, X.; Su, Y.; Yue, Q.; Gao, B. J. *Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *60*, 564.
- NITROGENIUS, Produtos Químicos. Ficha de informação de segurança de produtos químicos. FISPQ. Cloreto de sódio, 2018. Disponível em: <<http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Cloreto%20de%20S%F3dio.pdf>>. Acesso em: 11, fev. de 2018.
- LABSYNTH. Ficha de informação e segurança de produtos químicos. FISPQ. 162. Cloreto de Alumínio. Última revisão 19/07/2010. Disponível em: <<http://cloud.cnpqc.embrapa.br/wp-content/igu/fispq/laboratorios/Cloreto%20de%20Aluminio.pdf>>. Acesso em: 11, fev. de 2018.
- TIOSERTEC. FISPQ n°- 29, última revisão 15/04/2010. Cloreto de Cálcio. Ficha de informação de produtos químicos. Disponível em: <<http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Cloreto%20de%20C%C3%A1lcio.pdf>>. Acesso em: 11 fev. de 2018.
- Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D. G. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, uma abordagem integrada. 4ª edição. Editora LTC. 2014.
- Ibrahim, S.; Nawwar, G. A. M.; Sultan, M. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 203.
- Bortolin, A.; Aouada, F. A.; Longo, E.; Mattoso, L. H. C. *Polímeros* **2012**, *22*, 311.