



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KELLY SANTANA LIMA

ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS POLI(METACRILATO DE
HIDROXIETILA)/ LAPONITA PARA REVESTIMENTO DE
SEMENTES

*STUDY OF NANOCOMPOSITES POLY (HYDROXYETHYL
METHACRYLATE) / LAPONITE FOR SEED COATING*





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KELLY SANTANA LIMA

ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS POLI(METACRILATO DE HIDROXIETILA)/ LAPONITA PARA REVESTIMENTO DE SEMENTES

Exame de defesa apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento

STUDY OF NANOCOMPOSITES POLY (HYDROXYETHYL METHACRYLATE) / LAPONITE FOR SEED COATING

Defense exam presented to the Graduate Programm in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Lima, Kelly Santana

L732e Estudo de nanocompósitos poli(metacrilato de hidroxietila) /
laponita para revestimento de sementes ; orientador Victor Hugo
Vitorino Sarmento. - São Cristóvão, 2018.
82 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de
Sergipe, 2018.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Polímeros. 3. Argila. 4.
Colóides. 5. Tecnologia de sementes I. Sarmento, Victor
Hugo Vitorino. II. Título.

CDU 54



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Kelly Santana Lima apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 28/02/2018.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof.ª Dr.ª Renata Cristina Kiatkoski Kaminski
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof.ª Dr.ª Renata Silva Mann
Departamento de Engenharia Agronômica -UFS

RESUMO

A busca por sementes mais produtivas e com melhores condições de transporte e armazenamento tem desenvolvido o interesse de empresas e pesquisadores. Nesta vertente, a nanotecnologia, em especial, os nanocompósitos polímero/argila tem se mostrado uma excelente alternativa. Por meio destes nanomateriais é possível transportar ativos que possibilitem a planta melhor crescimento, produtividade e taxas de germinação, por meio do transporte de fertilizantes, agroquímicos ou até micronutrientes essenciais. Neste trabalho buscou-se sintetizar e estudar nanocompósitos polímero/argila; poli(metacrilato de hidroxietila) (pHEMA), laponita pura (pHEMA/Lap) e enriquecida com micronutrientes manganês (pHEMA/LapMn). Estes materiais tem por objetivo fornecer água e concomitantemente fornecer nutrientes para as sementes. Estudou-se qual a melhor formulação para as amostras, quantidades de polímero e de argila e a partir desta incorporou-se o micronutriente a formulação. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e termogravimetria (TG). Além disso, a capacidade de absorção de água das amostras foi avaliada. Houve aumento da estabilidade térmica decorrente da interação da cadeia polimérica com a argila. O estudo por DRX mostrou que a Lap pura e a Lap Mn apresentaram espaçamento basal similar ao encontrado na literatura e que o nanocompósito apresentou estrutura esfoliada dos materiais. A observação do grau de intumescimento das amostras mostrou que os nanocompósitos apresentaram uma capacidade de absorção de água 10% superior à do hidrogel puro. O revestimento das sementes prejudicou a taxa de germinação das mesmas mostrando-se necessário uma otimização deste processo.

Palavras-chave: Nanocompósitos polímero/argila; hidrogéis; argilominerais; recobrimento de sementes.

ABSTRACT

The search for more productive seeds and with better transport and storage conditions has developed the interest of companies and researchers. In this section, nanotechnology, in particular, polymer / clay nanocomposites has proved to be an excellent alternative. By means of these nanomaterials it is possible to transport assets that allow the plant to better growth, productivity and germination rates, through the transport of fertilizers, agrochemicals or even essential micronutrients. The aim of this work was to synthesize and study nanocomposites polymer / clay; poly (hydroxyethyl methacrylate), pure laponite (pHEMA / Lap) and enriched with manganese micronutrients (pHEMA / LapMn). These materials aim to provide water and concomitantly provide nutrients to the seeds. The best formulation for the samples, amounts of polymer and clay was studied, and from this the micronutrient was incorporated into the formulation. The materials were characterized by absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR), X-ray diffractometry (XRD) and thermogravimetry (TG). In addition, the water uptake capacity of the samples was evaluated. TG results showed an increase in thermal stability due to the interaction of the polymer chain with the clay. The XRD study showed that pure Lap and Lap Mn presented similar basal spacing to that found in the literature and that the nanocomposite had an exfoliated structure of the materials. The observation of the degree of swelling of the samples showed that the nanocomposites showed a capacity of water absorption 10% higher than the pure hydrogel. The seed coating affected the germination rate of the seeds, showing an optimization of this process.

Keywords: Polymer / clay nanocomposites; hydrogels; clay minerals; coating of seeds.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	1
1. APRESENTAÇÃO.....	2
1.1. POLÍMERO (FASE ORGÂNICA).....	3
1.1.1. HIDROGÉIS.....	5
1.1.2. METACRILATO DE 2-HIDROXIETILA (HEMA).....	6
1.2. ARGILOMINERAIS (FASE INORGÂNICA).....	9
1.2.2. LAPONITA.....	13
1.3. NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA (NANOARGILAS).....	14
1.3.2. APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA NA AGRICULTURA.....	17
1.3.3. REVESTIMENTO DE SEMENTES.....	19
1.4. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	25
CAPÍTULO 2.....	26
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
2.1. INTRODUÇÃO.....	27
2.1.1. SÍNTESE DO pHEMA.....	27
2.1.2. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS pHEMA/LAP.....	27
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
2.2.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	29
2.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	29
2.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	29
2.2.4. GRAU DE INTUMESCIMENTO.....	30
2.2.5. REVESTIMENTO DAS SEMENTES.....	31
2.2.6. TESTE DE GERMINAÇÃO.....	31
CAPÍTULO 3.....	32
3.1. INTRODUÇÃO.....	33
3.2. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DO HIDROGEL.....	33
3.3. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DA ARGILA.....	38
CAPÍTULO 4.....	42
4.1. INTRODUÇÃO.....	43
4.2. ESTUDO ESTRUTURAL.....	43
4.3. GRAU DE INTUMESCIMENTO.....	50
CAPÍTULO 5.....	52
5.1. INTRODUÇÃO.....	53
5.2. TESTES DE GERMINAÇÃO.....	53
CAPÍTULO 6.....	56
6.1. CONCLUSÃO.....	57
6.2. PERSPECTIVAS.....	57
CAPÍTULO 7.....	58
7. REFERÊNCIAS.....	59

Dedico este trabalho aos meus pais Vanira e Alcides (In memoriam), pois tudo que sou, sei e que posso ser devo a vocês. Ao meu esposo João Antônio por todo apoio, amor, compreensão e incentivo. Amo vocês.

“Por fim, somos gratos pela curiosidade e engenhosidade dos químicos que nos precederam. Sem seus esforços, nunca teríamos experimentado o entendimento e a fascinação que constituem a alegria da química.”

(Os Botões de Napoleão)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para construção deste trabalho, sobretudo a Deus por ser meu refúgio e fortaleza nos momentos difíceis e me abençoar constantemente. Meu agradecimento especial:

Aos meus familiares, em especial a minha mãe Vanira e meu esposo João Antônio, por todo amor incondicional, apoio nos momentos difíceis, incentivo constante e compreensão pelas minhas falhas e ausências. Aos meus irmãos, Júlia e Jailison por sempre acreditarem em mim. Também ao meu afilhado e primo Leonardo por me trazer paz e me encher de amor.

Ao professor Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento por toda orientação e todos os ensinamentos (acadêmicos e para vida), pelo apoio e paciência. O senhor é um grande profissional e pessoa admirável.

Ao professor Dr. Hudson, e os companheiros do Instituto CENA, pela parceria e toda colaboração para este trabalho.

As professoras Renata Mann e Renata Kaminski por todas as discussões e contribuições.

Aos professores do PPGQ que contribuíram para minha aprendizagem durante este processo.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos (LPMH) e do Grupo de Pesquisa de Materiais (GPMat) por toda ajuda e companheirismo, em particular a Ivo, Joseane, Brena, Jussiene e Henrique.

A todos os meus amigos que sempre me tiravam risadas mesmo nos momentos mais difíceis e sempre me apoiando a seguir. Em especial aos meus amigos “de Rocha” Daniela (tenho por você um carinho e gratidão indescritíveis, a de sempre e para sempre), Laís e Edmilson por serem os amigos que mesmo longe estão sempre por perto e transmitem paz e carinho.

Ao CNPq pela bolsa e pelo apoio financeiro que tornaram este trabalho possível.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CNA – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil
- CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
- BPO – Peróxido de Benzoíla
- HEMA – Metacrilato de 2-Hidroxietila
- JCNs – Comitês Conjuntos de Nomenclatura
- AIPEA – Associação Internacional para o estudo de Argilas
- CMS – Sociedade de Minerais de Argila
- CTC – Capacidade de Troca Catiônica
- MMT – Montmorilonita
- Lap – Laponita
- HLD – Hidróxidos duplos lamelares
- CEC – Capacidade de Troca Catiônica
- SST – Sólidos Suspensos Totais
- CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- TG – Análise Termogravimétrica
- DTG – Derivada Termogravimétrica
- DRX – Difração de Raios X

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. APRESENTAÇÃO

Tendo em vista a crescente demanda de exportação dos produtos brasileiros, a pesquisa e inovação tecnológica aplicada ao agronegócio tem atraído muito interesse [1]. É crescente o uso de materiais para fins agrícolas, dentre estes, os materiais poliméricos se destacam.

Polímeros são moléculas que apresentam elevados valores de massa molecular e têm sido utilizados, por exemplo, como condicionadores de solo, reduzindo a quantidade de determinados metais disponíveis para as plantas por meio da ligação seletiva e favorecendo a germinação por meio do abaixamento da toxicidade ocasionada pela presença destes metais [2].

Uma classe interessante de polímeros são os hidrogéis, estes são polímeros hidrofílicos, reticulados tridimensionalmente que possuem ampla capacidade de absorver água e são utilizados para atenuar problemas agrícolas, tal qual a tolerância ao estresse abiótico, temperaturas extremas, seca e salinidade alta, por exemplo. Esta classe de materiais é bastante utilizada na produção de nanocompósitos para diversas aplicações [3-8].

Nanocompósitos são materiais em que uma das fases encontra-se em escala nanométrica. Quando apresentam uma fase orgânica e inorgânica, tais como polímero e argila são chamados de nanocompósitos híbridos [9-12]. Esta classe de materiais tem sido aplicada na agricultura, na liberação controlada de insumos agrícolas [6,7], podendo ser utilizados como veículos biodegradáveis, suscitando o aumento na produtividade e melhora na oferta de água e consequentemente, favorecendo a redução de custos de produção [6,13].

Com a progressiva demanda comercial da agricultura, a pesquisa e avanços tecnológicos no melhoramento de sementes têm crescido

vertiginosamente [2-4,6,7,13]. Neste contexto, o revestimento de sementes tem se mostrado próspero, visto a sua capacidade de melhoria na proteção, nutrição e hidratação. Diversos materiais podem ser utilizados na produção dos revestimentos e sua composição e microestrutura têm influência direta no seu funcionamento, o que torna relevante estudar as características dos materiais utilizados e impactos sobre o desempenho das sementes [6].

Neste trabalho nanocompósitos polímero/argila constituídos por poli(metacrilato de hidroxietila) e laponita (pHEMA/Lap), assim como laponita enriquecida com micronutrientes (manganês, Mn), foram desenvolvidos e estudados para aplicação no revestimento de sementes.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. Neste capíítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre os principais aspectos relacionados ao tema e apresenta o contexto em que insere este trabalho. No Capítulo 2, o procedimento experimental e as técnicas de caracterização estrutural do nanocompósito são descritas. No Capítulo 3 são apresentados os resultados do estudo buscando uma melhor condição de síntese (quantidade de polímero e da argila). A partir desta condição, incorporou-se manganês como micronutriente a argila e os resultados são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentados os resultados do revestimento e germinação das sementes nas quais foram utilizados no nanocompósito. As principais conclusões e perspectivas do trabalho são apresentados no Capítulo 6.

1.1. POLÍMEROS (FASE ORGÂNICA)

Polímeros são macromoléculas de alta massa molecular, compostas por milhares de unidades menores e de baixo peso molecular (monômeros) que se repetem e unem-se por meio de ligações covalentes. De origem grega, a palavra

polímero significa *poli*, muitos; e *mero*, repetição. Para que os monômeros possam reagir formando os polímeros é preciso que apresentem no mínimo dois pontos reativos ou uma bifuncionalidade. Meros idênticos formam homopolímeros, dois ou mais meros diferentes levam a formação de copolímeros [9,14].

As reações de polimerização podem ser classificadas quanto ao número de monômeros (homopolimerização, copolimerização ou terpolimerização), ao tipo de reação química (esterificação, amidação, entre outros); a cinética de polimerização (polimerização em etapas, cadeia ou abertura de anel) e o tipo de arranjo físico (homogêneo ou heterogêneo) [14].

A formação de polímeros por meio da quebra da ligação dupla do monômero, para posterior formação de duas ligações simples, consiste na polimerização em cadeia [14]. Para que algumas reações em cadeia sejam possíveis, iniciadores são utilizados. Estes podem ser ativados termicamente ou por radiação (UV). Peróxidos orgânicos e azocompostos, iniciadores comumente utilizados, formam centros ativos que iniciam as polimerizações em cadeia via radicais livres [11,14-16].

O alto grau de desordem oriundo das reações radicalares, ramificações e ligações cruzadas levam a natureza amorfa dos polímeros. Materiais poliméricos que apresentam certo grau de organização, de cadeias lineares e de ramificações pequenas podem ser considerados semicristalinos [9].

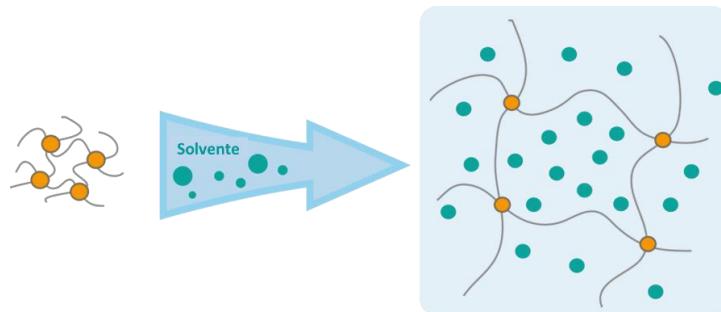
Polímeros ligados em apenas uma cadeia são denominados lineares e os que apresentam ramificações ligadas a lateral da cadeia principal são ditos ramificados. Materiais poliméricos cujas cadeias unem-se umas às outras, por meio de ligações covalentes, dão origem a ligações cruzadas e são chamados

polímeros em rede, estes polímeros fazem três ligações covalentes, o que leva a produção de redes tridimensionais, alguns polímeros exibem alta capacidade de absorver água e são denominados hidrogéis [9].

1.1.1. HIDROGÉIS

Os hidrogéis são uma classe de polímeros reticulados tridimensionalmente que exibem alta capacidade de absorver água ou solventes (intumescimento), sem comprometer a sua estrutura [7,17,18], podendo ainda liberar ou manter o solvente em suas redes poliméricas. O processo de intumescimento (absorção de solventes) pode ser verificado na Figura 1.1. Quando intumescidos, adquirem certa elasticidade e, portanto, não se dissolvem.

Figura 1.1. Estrutura da rede polimérica de um gel antes e depois do intumescimento por imersão em solvente. **Fonte:** Adaptado de Imran *et al*, 2017 [23].



Os hidrogéis podem absorver de 10 a 20% da sua massa em água, podendo chegar a milhares de vezes da sua massa inicial. Aqueles que conseguem absorver valores superiores a 100% da sua massa seca são denominados superabsorventes [15,19-22].

Os hidrogéis podem ser classificados como géis químicos ou físicos de acordo com o tipo de reticulação. Os géis químicos são aqueles cujas cadeias são formadas por ligações covalentes entre as cadeias. Os géis físicos apresentam emaranhados de cadeias poliméricas reversíveis, resultado de

interações físicas como ligações de hidrogênio, forças eletrostáticas ou interações hidrofóbicas. Os géis físicos, também conhecidos por pseudo-géis quando submetidos a aquecimento, podem ser convertidos a soluções de polímeros [7,17,18,24].

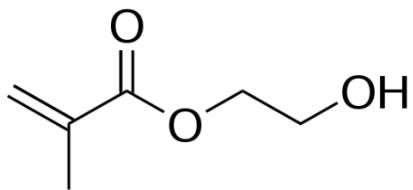
É possível também classificar os hidrogéis quanto à fonte sendo ele natural ou sintético de acordo com o polímero utilizado para sua produção. De acordo com os grupos laterais, podem ser classificados como neutros ou iônicos. Podem também apresentar mudanças de comportamento no intumescimento decorrente de alterações por fatores externos, tais como pH, temperatura e composição do solvente. Hidrogéis com estas características são denominados fisiologicamente sensíveis [18,19,25,26].

Como consequência de suas propriedades químicas e físicas, em especial a sua aptidão a ampla absorção, os hidrogéis tem apresentado uma variedade de aplicações que vão desde a produção de fraldas até aplicações mais especializadas como imobilização de enzimas. Dentre estas utilizações, estão, por exemplo, a poliacrilamida ou poli metacrilato de 2-hidroxietila (pHEMA), no reparo de defeitos de cartilagem, remoção de íons metálicos de águas superficiais poluídas e liberação controlada de insumos agrícolas [15,22,27-29].

1.1.2. METACRILATO DE 2-HIDROXIETILA (HEMA)

O HEMA (Figura 1.2) é um monômero que pode ser solubilizado em água e permite a sua polimerização a temperaturas brandas formando o pHEMA. Os registros sobre a primeira polimerização datam de 1960. Por ser um hidrogel, o pHEMA apresenta alta capacidade de intumescimento, decorrente da presença dos grupos hidroxietila [30-32].

Figura 1.2. Estrutura do monômero metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA). **Fonte:** Boztas *et al*, 2009 [33].



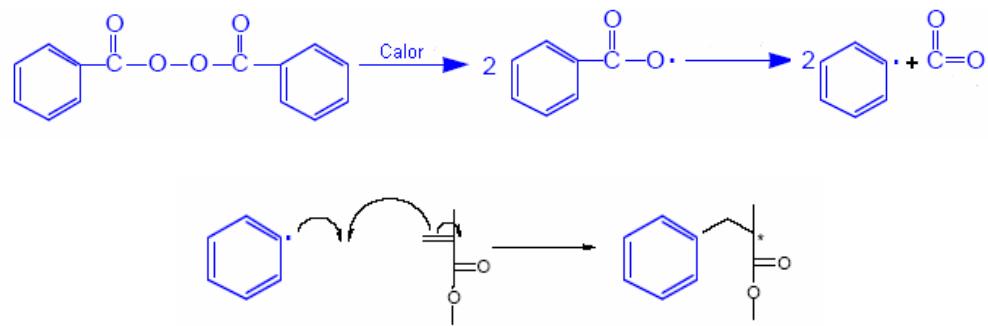
O pHEMA exibe estabilidade térmica e química, propriedades mecânicas ajustáveis e biocompatibilidade. Devido a suas propriedades, tem mostrado vasta aplicação biomédica, tais como, no uso em lentes de contato e na formação de micelas para liberação de medicamentos [31,34,35]. Pode ser obtido por meio de polimerização radicalar, composta das etapas de iniciação, propagação e terminação (Figura 1.3)[30,36].

A iniciação consiste na formação de radicais livres (R^\bullet) que são resultado da quebra do iniciador, a exemplo do peróxido de benzoíla (BPO) (Figura 1.3a.), ou da decomposição de outro iniciador. Os radicais livres atacam as duplas ligações carbono-carbono do HEMA levando a formação de novos radicais ($R-\text{CH}_2-\text{CH}^\bullet$) com maior estabilidade e reatividade que podem, então, reagir com novas moléculas do monômero desencadeando reações sucessivas que aumentam a cadeia polimérica e originam a etapa de propagação (Figura 1.3b.) [30,36].

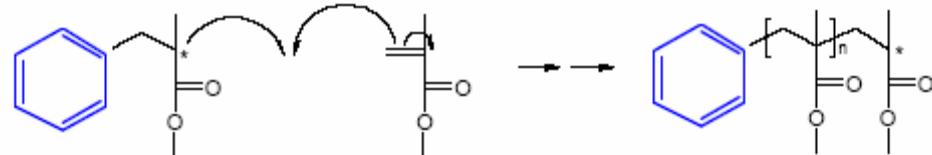
Durante a fase de iniciação há a liberação de energia na forma de calor devido à cisão das ligações duplas entre átomos de carbono. A propagação (Figura 1.3b.) relaciona-se com a adição de mais moléculas do monômero as cadeias poliméricas. Posteriormente, têm-se início as reações de terminação, também conhecidas como reações de combinação ou desproporcionamento; nesta etapa, há liberação do calor, por meio da formação de cadeias poliméricas inativas (Figura 1.3c.) [30,36].

Figura 1.3. Etapas da polimerização radicalar. **Fonte:** Billmeyer Jr., 1984 [36].

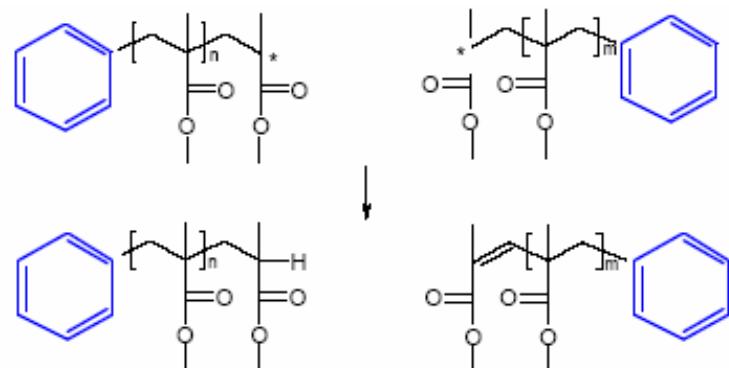
a. Iniciação



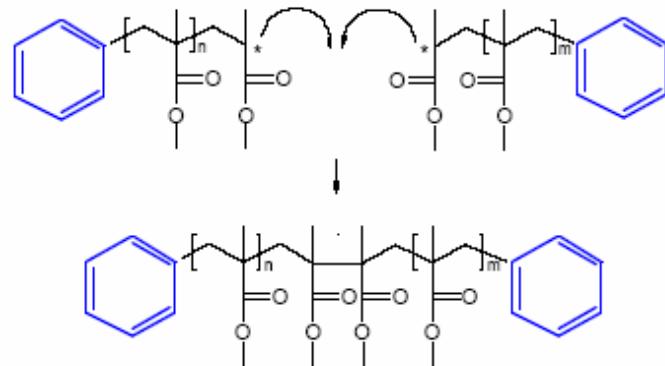
b. Propagação



c. Terminação



Ou



1.2. ARGILOMINERAIS (FASE INORGÂNICA)

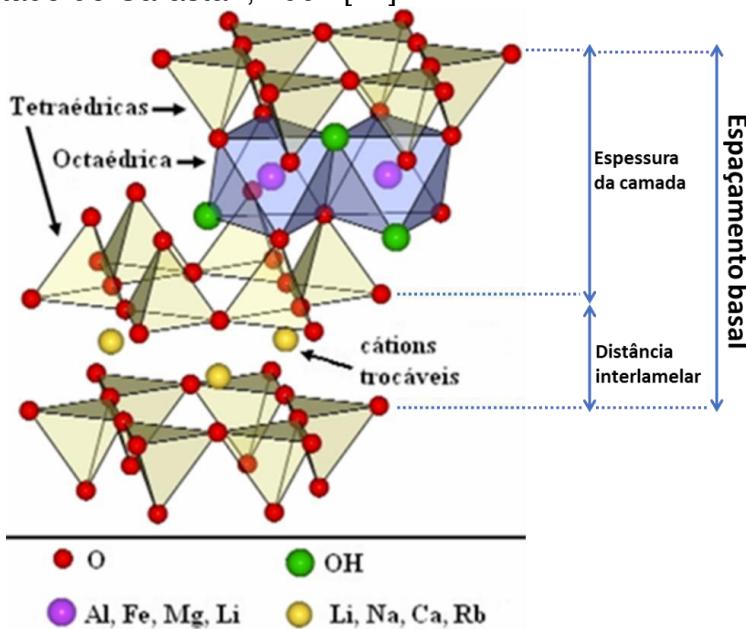
O conceito de argila foi inicialmente citado por Georgius Agricola. Posteriormente, os Comitês Conjuntos de Nomenclatura (Joint Nomenclature Committees - JNCs) da Associação Internacional para o estudo de Argilas (Association Internationale pour l' Etude des Argiles - AIPEA) e da Sociedade de Minerais de Argila (Clay Minerals Society - CMS) definiram argila como um material natural, essencialmente de finos grãos, que apresenta plasticidade quando submetida a volumes de água apropriados e que enrijece quando seco ou queimado [37,38].

Segundo a definição dos JNCs, as argilas sintéticas e os materiais que apresentam propriedades semelhantes não são considerados argilas, independentemente do tamanho de suas partículas ou plasticidade. De acordo com Weaver (1989), deve-se utilizar o termo "argila" apenas para advertir que o material é mais fino do que 4 µm. Comumente, o conceito de argila está relacionado a materiais oriundos do solo e que exibem dimensões inferiores a 2 µm, entre os quais pode-se encontrar, por exemplo, filossilicatos, carbonatos, quartzo, óxidos metálicos, inclusive material orgânico [35,38,38].

Argilominerais são minerais a base de silicatos hidratados de alumínio (Al) ou magnésio (Mg) cristalinos que se ordenam em camadas, sendo por isso conhecido também por filossilicatos ou silicatos em camadas ("layer silicates"). Apresentam extensões menores que 2 µm são compostos de folhas tetraédricas (T) de silício e oxigênio (SiO_4) e de folhas octaédricas (O) formadas de hidróxidos de cátions metálicos (di ou trivalentes) que se arranjam hexagonalmente em lamelas. Estas exibem espessura inferior a 1 nm e diâmetro médio de algumas centenas de nanômetros. Entre as lamelas da argila têm-se os espaços

interlamelares ou galerias (Figura 1.4) que são unidos por forças de Van der Waals [9,12,37-40].

Figura 1.4 – Estrutura genérica de um argilomineral da classe das esmectitas.
Fonte: Adaptado de Carastan, 2007 [41].



Para o JNCs, argilominerais são minerais de filossilicatos, assim como, minerais que conferem plasticidade a argila e que se tornam rígidos por queima ou quando secos. A definição de argilominerais para os JNCs, não inclui o termo natural, portanto, materiais sintéticos podem ser incluídos nesta classificação. São considerados argilominerais, os filossilicatos, que além de exibir hidrofílicidade, atribuem plasticidade às argilas. Nas argilas, apenas uma quantidade inferior a 10% em massa de sua composição não é de argilomineral.

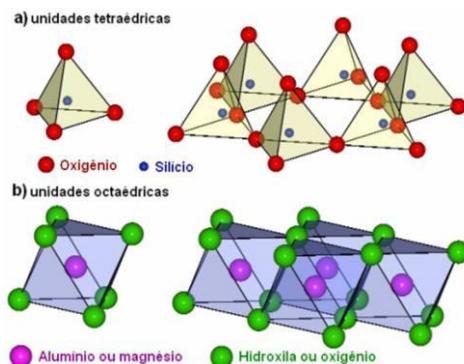
Na literatura, não há um consenso quanto ao uso das denominações argila e argilominerais, sendo recorrente o uso do termo argila para tratar de argilominerais, sendo atribuída, inclusive, a comodidade de usar uma designação menor [37,38]. Na Tabela 1.1, podem-se encontrar as principais diferenças entre argilas e argilominerais, que aqui serão utilizados de maneira equivalente.

Tabela 1.1 Diferenças entre argila e argilomineral. **Fonte:** Adaptado de Bergaya *et al.*, 2006 [37].

Argila	Argilominerais
Natural	Natural ou sintético
Grão fino ($<2 \mu\text{m}$ ou $<4 \mu\text{m}$)	Nenhum critério de tamanho
Filossilicatos como principal constituinte	Pode incluir não-silicatos
Plástico	Plástico
Endurecem a secagem ou aquecimento	Endurecem a secagem ou aquecimento

Argilominerais são constituídos por camadas ou folhas, têm-se as folhas tetraédricas (T) e octaédricas (O). As folhas tetraédricas são constituídas de silício e oxigênio, nas quais o silício ocupa o centro do tetraedro. Nas folhas octaédricas observa-se a presença de alumínio ou magnésio na forma catiônica ocupando a parte central da unidade, bem como ânion oxigênio bivalente e hidroxilas nas extremidades do octaedro [38,41,42]. As estruturas das folhas podem ser verificadas na Figura 1.5.

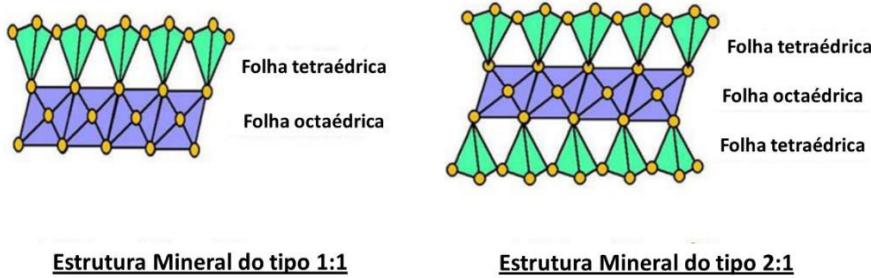
Figura 1.5. Esquemas de uma folha tetraédrica (a) e de uma octaédrica (b). **Fonte:** Carastan, 2007 [41].



Os argilominerais podem apresentar uma folha de sílica tetraédrica, e uma folha octaédrica conectadas, tipo 1:1 (TO); ou podem-se encontrar duas folhas

tetraédricas envolvendo uma folha octaédrica, tipo 2:1 (TOT); conforme estão organizadas as folhas que as compõem (Figura 1.6). As folhas unem-se por meio de átomos de oxigênio comum as duas [38,41-43]. A estrutura de um argilomineral do tipo 2:1 é apresentada na Figura 1.4.

Figura 1.6. Estrutura dos argilominerais do tipo 1:1 e 2:1. **Fonte:** Adaptado de Marchuk, 2016 [42].



Os argilominerais possuem certas propriedades que os caracterizam: estrutura em camadas (ou lamelar) em dimensões nanométricas; anisotropia (propriedade que apresenta diferentes padrões para cada direção considerada) das camadas ou partículas; apresentam superfícies basais externas (planares) e internas (interlamelares); possibilidade de modificação estrutural, troca iônica, adsorção ou inserção; plasticidade. Podem-se encontrar determinados argilominerais com dimensões em escala nanométrica, por volta de 1 a 100 nm [37,39].

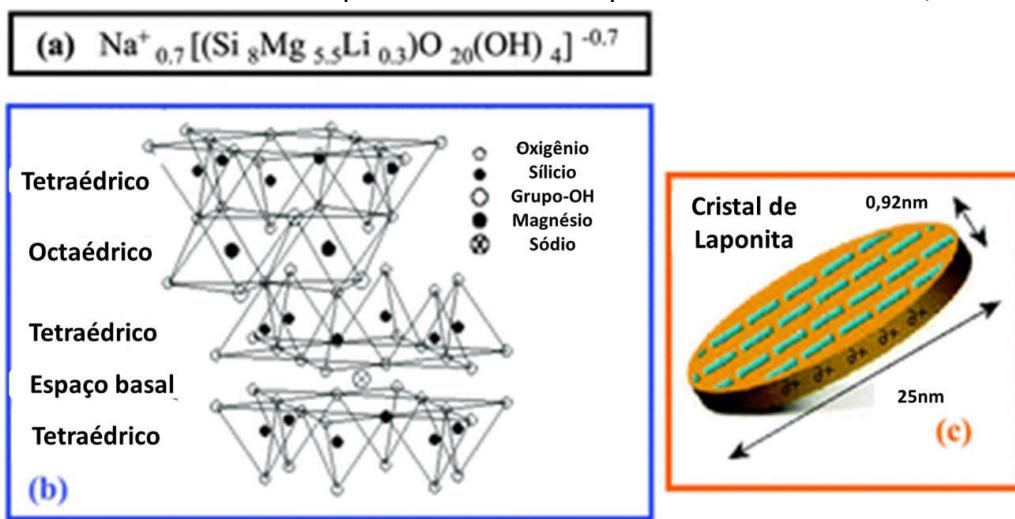
Entre as lamelas das argilas encontram-se cátions trocáveis, podendo haver absorção de moléculas de água ou certas moléculas orgânicas nos espaços interlamelar das argilas, ocasionando a expansão ou aumento na distância entre as camadas. A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma média das cargas apresentadas pelas camadas dos argilominerais, com unidade em meq/100g. A CTC, associada a possibilidade de dispersão em matrizes poliméricas, é um dos motivos que fazem dos silicatos em camadas materiais apropriados para o uso em nanocompósitos [9,12]. Dentre os argilominerais mais

utilizados estão aqueles da classe das esmectitas, tais quais a montmorilonita (MMT) e a Laponita (Lap) [7,44,45].

1.2.2. LAPONITA

A laponita (Lap), argilomineral da classe das esmectitas do tipo 2:1, é uma hectorita sintética, cuja fórmula química $\text{Na}^{+0,7}[(\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$, é obtida por silicatos de sódio combinados à sais de sódio, magnésio e lítio. A Lap tem forma de discos nanométricos formados por duas camadas tetraédricas de sílica coordenadas a uma folha octaédrica de óxido de magnésio, além da presença de átomos de oxigênio e hidroxilos em sua estrutura (Figura 1.7b). Entre as lamelas da Lap encontram-se íons sódio que podem ser trocados, a CTC da Lap é de 60 meq/100 g [46-52].

Figura 1.7 – Estrutura da laponita. **Fonte:** Adaptado de Ruzicka *et al*, 2011 [51].



A Lap apresenta elevada capacidade de absorver água e aumentar o seu volume, formando uma estrutura esfoliada com camadas de 25-30 nm de diâmetro e 1 nm de espessura, conforme mostra a Figura 1.7c. Os átomos de magnésio encontrados nas camadas da Lap podem ser substituídos por átomos

de lítio, levando a formação de carga negativa nesta superfície com o balanço de cargas gerado feito pelos cátions de sódio [40,46,48-51].

A Lap tem sido utilizada na modificação das características reológicas de materiais, como reforço para hidrogéis; em aplicações biomédicas e na engenharia de tecidos, visto que apresenta propriedade de aumentar estabilidade fisiológica e mineralização *in vitro* dos materiais [46]. Há relatos também do uso da Lap como agente estabilizador de emulsões, no qual se verificou que além de propiciar maior estabilidade a emulsão, reduz o tamanho da gota [51,53].

Devido à presença de cargas na Lap, existem fortes interações entre polímeros em geral e as camadas da argila, o que leva a formação de materiais reticulados (funciona como agente de reticulação) e nanocompósitos [47]. Nanocompósitos com Lap têm uso relatado na área médica, como na liberação de fármacos sensíveis a estímulos devido à sua flexibilidade e condução elétrica [54]. Assim como, têm-se nanohidrogéis de Lap aplicados a regeneração óssea, melhorando propriedades mecânicas e mineralização dos ossos [49].

1.3. NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA (NANOARGILAS)

Nanoargilas têm sido bastante utilizadas na preparação de nanocompósitos devido a sua capacidade de originar materiais que apresentam melhores propriedades físicas [9,44], mecânicas [7,9,44,45,55], térmicas [7,9,40,44,45], elétricas [44,56], retardamento de chama [44,55,56], barreira de gás [9,40,44,45,55,56], modificação na taxa de degradação [45], dureza [40,56], com redução de custos [7].

As argilas usualmente encontradas nos nanocompósitos são do grupo dos filossilicatos 2:1, que apresentam duas camadas de sílica tetraédicas e uma camada octaédrica que apresenta alumínio [7,9,44,45]. Dentre os argilominerais mais utilizados tem-se as montmorilonitas, hectoritas e saponitas. Entretanto, é possível encontrar na literatura o uso de outros argilominerais, tais como caulinitas e vermiculitas [7,45].

Os nanocompósitos podem ser preparados via polimerização *in situ*, em que se dispersa a nanoargila em monômero e utiliza-se calor, radiação ou iniciador para iniciar a polimerização. A reação de polimerização se dá em meio as camadas da argila, visto que, o monômero sofre atração das camadas, e a polimerização prossegue até que se obtenha uma situação de equilíbrio [9,11].

A intercalação por fusão das cadeias poliméricas é possível ser realizada no espaço intercamadas. Por meio das interações entre a matriz polimérica e a argila, o polímero é arrastado, sem requerer o uso de solventes para o espaço interlamelar [9]. O uso de fluídos supercríticos, processos sol-gel ou aplicação direta de uma pasta de silicatos em camadas na matriz polimérica também são encontrados na literatura, apesar de menos usuais [9].

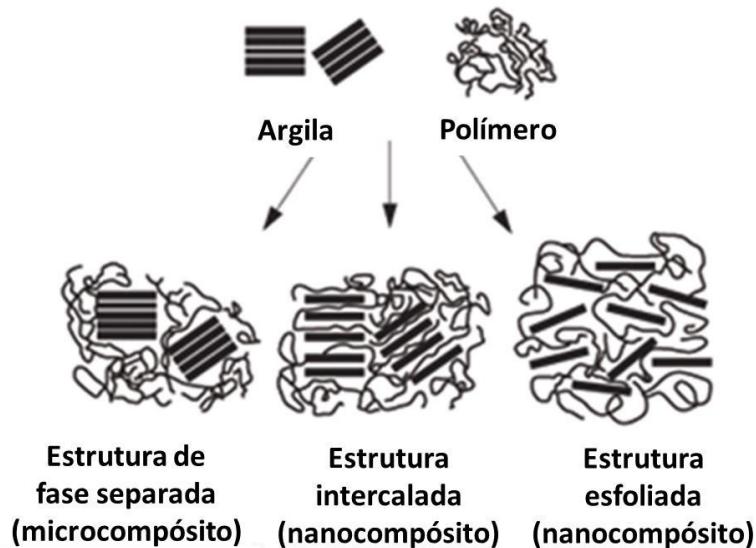
De acordo com a interação entre a matriz polimérica e o silicato em camadas, os nanocompósitos polímero/argila podem ser classificados morfologicamente de três formas: estrutura de separação de fase, de intercalação e de esfoliação (Figura 1.8). Cada uma dessas interações apresenta propriedades diferentes [7,10,45].

A estrutura de separação de fase ocorre quando as cadeias do polímero não são intercaladas às lamelas do argilomineral. Apresenta propriedades semelhantes aos compósitos convencionais [10]. A intercalação envolve a

inclusão de cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, o que, em geral, leva a um aumento do seu espaçamento basal, mantendo ainda a regularidade das camadas [7,9,40].

Na esfoliação ou delaminação ocorre dispersão em escala de nanômetros e há um maior grau de desorganização das camadas. Com isto, a argila é distribuída uniformemente no polímero [9,10]. Nanocompósito esfoliado oferecem melhores propriedades físicas e mecânicas [10], visto que possuem um maior grau de interação entre a matriz polimérica e a argila do que os demais compósitos [7,40].

Figura 1.8 – Estrutura dos materiais de acordo com as possíveis interações entre a matriz polimérica e a argila: separação de fase, intercalação e esfoliação.
Fonte: Adaptado de Paiva *et al*, 2006 [10].



Os nanocompósito têm sido bastante utilizados em atividades agrícolas seja como condicionadores do solo para liberação controlada, no melhoramento da produção e disponibilidade de água nas amostras; atenuando o estresse abiótico; ligando-se seletivamente a metais pesados, evitando que as plantas absorvam diminuindo desta forma a toxicidade e enriquecendo a germinação [2,13,37].

1.3.2. APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA NA AGRICULTURA

O emprego de nanocompósitos na agricultura têm sido crescente, com esforços em melhorar as sementes minimizando danos ambientais causados pelos agentes químicos [57]. O exemplo disso tem-se o uso de agroquímicos na agricultura, que além da possibilidade de causar danos ambientais, muitos são desperdiçados durante sua aplicação. Fatores como chuva, calor excessivo, velocidade do vento e métodos de aplicação diminuem a eficiência dos defensivos. Uma alternativa para redução de contaminação de solos e água por uso de agroquímicos tem sido o uso de nanocompósitos de hidróxidos duplos lamelares (HLD). Estes agentes químicos são intercalados aos HDL para liberação controlada e desta forma, o seu uso diminui a volatização, fotodegradação e possíveis danos ambientais causados pelo uso excessivo destes na agricultura, além de aumentar sua rentabilidade [57].

Os nanocompósitos vêm contribuindo também para o aprimoramento do uso de fertilizantes. Estes são essenciais para uma produção agrícola satisfatória, pois possibilitam o melhor uso dos nutrientes disponibilizados pelo solo. Contudo, o uso indiscriminado de fertilizantes pode levar a liberação por lixiviação, de nitratos no solo tais como amônia (NH_3), óxido nítrico (NO) ou óxido nitroso (N_2O), já que a maioria dos fertilizantes comerciais é nitrogenada. A fim de reduzir os impactos ambientais decorrentes dessas formações, uma alternativa é o uso de nanocompósitos para liberação controlada de fertilizantes de maneira a reduzir a quantidade de seu uso e aumentar o tempo de ação. [58].

Em consonância com esta concepção, nanocompósitos com adição de Montmorilonita foram sintetizados para liberação de uréia [58]. Foram obtidos nanocompósitos esfoliados, com propriedades térmicas e resistência mecânica

otimizadas, melhor retenção de uréia durante as primeiras ~ 50 h após a adição de água, além da redução nos níveis de N₂O no solo demonstrando redução na liberação da ureia e impactos ambientais [58].

Os hidrogéis naturais de forma geral possuem biocompatibilidade e biodegradabilidade satisfatórias. Portanto, a produção de nanocompósitos com adição de nanoargilas e/ou uso de monômeros das duas naturezas podem produzir materiais que apresentem melhores propriedades e permitam maior número de aplicações. Nesta vertente, nanocompósitos de poli(ácido metacrílico)/nanoargila Closite-Na⁺ foram produzidos e com o incremento das nanoargilas houve um aumento do grau de intumescimento, sugerindo que estes materiais apresentam boa aplicabilidade na atividade agrícola e testes estão sendo realizados para liberação controlada de agroquímicos [7].

Nanocompósitos de álcool polivinílico e argila laponita foram polimerizados e os resultados demonstraram que este argilomineral melhorou a capacidade de intumescimento do polímero. Notou-se também que o silicato melhorou as propriedades térmicas do material [59].

Os resíduos agrícolas e efluentes, geralmente formam suspensões que precisam ser tratadas, para que haja redução dos sólidos suspensos totais (SST) e turbidez entre outras normas que visam evitar problemas ambientais. Diante disto, nanocompósitos polímero/argila foram preparados como uma alternativa para o pré-tratamento de águas residuais e a partir dos resultados verificou-se uma diminuição eficiente e veloz de SST e turbidez em efluentes com grande quantidade de matéria orgânica [60].

Os nanocompósitos, além de atuarem desestabilizando a suspensão por meio da neutralização das cargas e levando a formação de aglomerados,

possibilitam com que os sólidos suspensos liguem-se a argila e precipitem, facilitando o tratamento. Dentre as vantagens encontradas neste pré-tratamento têm-se: a facilidade e rapidez no processo, pois desta forma pode-se coagular e flocular todo o efluente em um mesmo tanque de maneira rápida e eficiente e o fato de requerer o uso de materiais relativamente baratos. Além disso, o material precipitado no processo de pré-tratamento é composto em sua maioria por material orgânico, podendo ser aplicado como condicionador de solo [60].

Nanocompósitos biodegradáveis de carboximetil amido e montmorilonita sódica que exibiram boas propriedades mecânicas, alta hidrofilicidade e a possibilidade de serem utilizados na agricultura para produção de fitas de semente. Estas fitas são constituídas por no mínimo duas camadas entre as quais as sementes foram colocadas. Este tipo de material auxilia na germinação das sementes retendo a umidade e mantendo as condições ideais para o crescimento das plântulas. Além disso, é possível adicionar a esses agroquímicos para aumento na produtividade [61].

1.3.3. REVESTIMENTO DE SEMENTES

Com a progressiva demanda comercial da agricultura, a pesquisa e avanços tecnológicos que aperfeiçoem a produção e forneçam sementes de qualidade, tornaram-se premissas do mercado. Em 2014, os investimentos nesta área chegaram a marca de US\$ 53,76 bilhões/ano. O melhoramento de sementes visa melhores taxas de germinação e crescimento das plantas [62-64].

Neste contexto, o revestimento de sementes tem se mostrado próspero, considerando a sua capacidade de proteção, nutrição e hidratação. Além disto, também pode ser utilizado como padronizador de tamanho e forma das

sementes com a finalidade de facilitar a semeadura e proteção ao responsável nas aplicações de químicos e plantio de contaminação, uma vez que os agroquímicos podem ser adicionados ao revestimento [62,63].

Diversos materiais podem ser utilizados na produção dos revestimentos e sua composição e microestrutura têm influência direta no seu funcionamento, o que se torna de fundamental importância estudar as características dos materiais utilizados e impactos sobre o desempenho das sementes [62,65].

O revestimento deve ser aplicado às suas cascas naturais (exógenos). Esta técnica tem atraído interesse e sido amplamente pesquisada pelo setor privado e visa o melhoramento das sementes, a fim de reduzir a fricção ou aperfeiçoar tamanho e peso, e beneficiando fisiológica e economicamente. Em geral, sementes mais caras e que apresentam superfícies e formas bastante diferentes recebem uma camada mais espessa de revestimento [63,65-67].

O recobrimento propõe-se também a realizar a transmissão de ingredientes ativos, na tentativa de que após o plantio as sementes tenham melhores condições de enfrentar os fatores externos que podem vir a estreitar a produtividade e sobrevivência das plantas. Desta forma, melhora seu desempenho, tal qual aumenta a tolerância ao estresse abiótico [63].

Os principais estresses abióticos a que as plantas estão expostas são: temperaturas extremas, seca ou salinidade alta, o que pode levar a perdas substanciais e os mecanismos biológicos de resposta apontam para privação de água resultando em mudanças quali ou quantitativas na produção metabólica das plantas. Os programas de desenvolvimento de plantas mais tolerantes mostraram-se muito complexos, portanto, o tratamento de sementes mostrou-se

mais fácil e barato, além de ser eficiente produzindo sementes mais resistentes e com maior taxa de germinação [65-69].

De acordo com suas características físicas, pode-se classificar o revestimento de sementes em filme, incrustado ou peletizado. Nos do tipo filme têm-se uma camada fina do material exógeno, revestimento com massa inferior a 10% do peso das sementes. Com um aumento de 100 a 500% do peso das sementes, mantendo a forma original da semente, têm-se o processo denominado incrustante. Entretanto, quando a morfologia originária não pode ser identificada observa-se a peletização (Figura 1.9) [66].

Figura 1.9. Tipos de revestimentos. **Fonte:** Adaptado de Pedrini et al, 2017 [66].



Os materiais dos quais são constituídos os revestimentos são classificados em agentes aglutinantes ou agentes de enchimento. Os aglutinantes conferem adesão do material à semente e retenção de ingredientes ativos; são materiais poliméricos naturais ou sintéticos, que são aplicados na forma líquida e que originam o filme em torno da semente quando secos. Entre os mais comumente utilizados temos a quitosana e a metilcelulose. De modo geral, os agentes de enchimento são materiais em pó, como a bentonita, carbonato de cálcio ou areia [66].

Os ingredientes ativos mais comumente utilizados são fungicidas, pesticidas, inseticidas, herbicidas, nematicidas e dissuasores de predadores.

Estes são usados como protetores e favorecem o crescimento e produção das plantas por meio da redução da ação de patógenos e predadores [63,66,70].

Também podem ser acrescentados aos revestimentos micronutrientes, tais quais zinco (Zn), molibdênio (Mo), boro (B), manganês (Mn), cobre (Cu), níquel (Ni), ferro (Fe) e cobalto (Co) que são imprescindíveis para a saúde humana e o desenvolvimento e crescimento ótimo das plantas. Mesmo que em pequenas quantidades, estes são tão importantes quanto os macronutrientes para as plantas [64].

Os micronutrientes participam de processos das plantas como fotossíntese e respiração e por esse motivo suas deficiências afetam o seu rendimento. Um crescimento irrigório e o surgimento de manchas nas folhas foram observadas em plantas que foram submetidas a solos pobres de Zn. O tratamento de sementes com Zn mostrou um aumento na produtividade e germinação, além disso, melhoria na resistência ao estresse abiótico e patógenos [65].

Outro micronutriente que tem papel na metabolização e fotossíntese das plantas é o Mn, a sua deficiência implica na clorose, presença de manchas nas folhas das plantas e em casos agudos podem surgir manchas necróticas que levam à queda prematura das folhas. A nutrição de sementes com Mn mostrou um aumento no crescimento, rendimento e germinação das plantas [65,69].

A adição de macro ou micronutrientes, tais como fósforo, potássio, manganês e zinco, aos revestimentos têm demonstrado efeitos positivos na taxa de germinação, crescimento e produção das plantas [66,71]. A adição destes nutrientes tem sido usada para compensar a deficiência no solo. Os micronutrientes podem ser adicionados no solo, folhas ou sementes. Contudo, a aplicação via semente é de menor custo, mais hábil e prática, visto que, uma

pequena quantidade destes é suficiente e que podem ser disponibilizados mais facilmente quando diretamente atreladas as sementes, reduzindo a possibilidade de perdas por solubilização [63].

Dentre os benefícios apontados pela adição de micronutrientes ao revestimento de sementes estão o aumento na produtividade das culturas; reparação da acidez do solo nas áreas próximas às sementes; maior desenvolvimento das plantas, assim como, maior homogeneidade na disponibilidade dos nutrientes [63,66]. Desta forma o recobrimento de sementes mostrou-se em alguns casos mais eficiente do que a adição direta dos nutrientes ao sulco de plantio [63].

Podem ser adicionados também organismos simbióticos entre os quais os mais comuns são as bactérias do gênero *Rhizobium* que apresentam a capacidade de fixar nitrogênio no solo. Estas bactérias podem diminuir o custo devido a redução na utilização de fertilizantes nitrogenados e desta forma, amenizando, também, a possibilidade de poluição [66].

Água, oxigênio e temperatura adequados são elementos essenciais para germinação de sementes. Desta forma, polietilenoglicol ou partículas sólidas, como argilas, podem ser utilizados como agentes controladores da quantidade de água disponíveis. Adjuvantes de solo, tais como os hidrogéis, são amplamente utilizados pela capacidade de atração e retenção de água próxima a semente, principalmente em regiões em que a chuva ocorre esporadicamente. Alguns polímeros apresentam respostas a variações de temperatura e podem desta forma controlar a quantidade de água absorvida de acordo com a temperatura a que as sementes são expostas [64,67]

É comum o uso de polímeros para facilitar a aderência de corantes e agroquímicos no revestimento de sementes, este artifício foi utilizado com sucesso para o controle de fungos [73]. O uso de corantes nos revestimentos além de fins comerciais, melhora a estética e indicam uma semente de qualidade; exibem a vantagem de facilitar a identificação para semeadura, aponta aquelas que foram tratadas, que receberam uso de agentes químicos como agroquímicos e rastreamento de lotes; ademais mostrou a redução da predação das sementes por aves [66].

Sementes de soja foram revestidas com um polímero ao qual foi adicionado fungicida, inseticida e aminoácido como aditivos. Observou-se que a adição isolada de aminoácido favorece a germinação. Entretanto, quando o mesmo é adicionado junto ao polímero e o fungicida estes não contribuem para o processo germinativo das plantas. O fungicida e o inseticida, por sua vez, quando aplicados de maneira isolada afetam de forma negativa a germinação, o que não ocorre quando estes são adicionados junto ao polímero sem prejudicar a sua eficácia [74].

O revestimento de sementes de tomate com um polímero hidrofílico foi realizado com o objetivo de regular a umidade das sementes. O filme polimérico mostrou uma capacidade de absorção de água superior às sementes controle não revestidas, mostrando uma germinação mais rápida e eficiente. Sementes de milho foram revestidas com polímeros que respondem à temperatura e fungicidas [67,75]. Os resultados indicaram taxas de germinação melhores para as sementes revestidas e retardaram a absorção de água à temperaturas baixas, o que reduz a chance de doenças causadas por temperaturas muito amenas [67,75]. Sementes foram revestidas para adição e liberação controlada de

fertilizantes constatou-se que os materiais mostraram um crescimento satisfatório, superior ao uso do adubo livre sem inibir a microflora do solo [76].

1.4. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

É comum encontrar na literatura diversos trabalhos que tratam da aplicação de hidrogéis e nanocompósitos na agricultura [2,13]. Em geral, os hidrogéis são utilizados como sistema para prolongar e otimizar o fornecimento de água às sementes [7,13]. Enquanto que os nanocompósitos polímero/argila são utilizados principalmente para o transporte de agroquímicos e nutrientes [37,57,59,61]. Entretanto, não é comum a associação destas duas características a um único material, sendo esta a principal motivação para este trabalho, o desenvolvimento de materiais que busquem fornecer simultaneamente água e micronutrientes essenciais à semente.

Neste trabalho, buscou-se desenvolver e estudar as propriedades e estrutura de nanocompósitos poli(metacrilato de hidroxietila)/ laponita e nanocompósitos com argila enriquecida com micronutriente Mn, bem como, realizar o recobrimento de sementes para testes de germinação.

Para tal, fez-se necessário realizar testes para estabelecer as melhores condições de síntese, acrescentar os micronutrientes à composição, estudar o grau de intumescimento das amostras e realizar o revestimento das sementes.

CAPÍTULO 2

MATERIAL E METÓDOS

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado o procedimento experimental utilizado na síntese do poli(metacrilato de hidroxietila) (pHEMA), dos nanocompósitos pHEMA/Lap, assim como o nanocompósito constituído com argila enriquecida com manganês (Mn) (pHEMA/LapMn). Neste trabalho, inicialmente estudou-se a influência do polímero na formação dos nanocompósitos com a presença de água na síntese e a partir da condição que apresentou melhor grau de intumescimento, estudou-se a influência da argila pura e enriquecida com Mn.

2.1.1. SÍNTESE DO pHEMA

Para síntese do polímero, inicialmente dissolveu-se peróxido de benzoíla (BPO, VETEC®) em Metacrilato de 2-Hidroxietila (HEMA, Sigma-Aldrich®), de acordo com a Tabela 2.1. A mistura foi submetida à agitação magnética e aquecimento à 56°C por duas horas em recipiente de vidro fechado e em seguida transferida para frascos do tipo *eppendorf* lacrados e submetidos a estufa por 24 horas a 40°C para obtenção de corpos sólidos (monolitos). O pHEMA puro foi utilizado como referência.

2.1.2. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS pHEMA/LAP, pHEMA/Lap COM Mn

Para síntese dos nanocompósitos, inicialmente dissolveu-se peróxido de benzoíla (BPO, VETEC®) em Metacrilato de 2-Hidroxietila (HEMA, Sigma-Aldrich®). Em seguida, uma dispersão de argila Laponita® RD (BYK Additives & Instruments) com 11,5 mL de água foi adicionada e a mistura foi submetida a

agitação magnética e aquecimento à 56ºC por duas horas em recipiente fechado. Para o estudo da influência do polímero na formação do nanocompósito, as amostras foram nomeadas como HXLapH₂O, aonde X indica o volume de HEMA utilizada na síntese (Tabela 2.1) enquanto a quantidade da laponita (Lap) foi fixada em 0,25 g. Para o estudo da influência da argila, não foi utilizada água na síntese e as amostras foram nomeadas com H₆LapX, aonde X indica a quantidade de Lap utilizada na síntese (Tabela 2.1) enquanto que o volume de HEMA foi fixado em 6,0 mL.

No estudo da influência da argila com Mn (LapMn), nanocompósito foram preparados com laponita enriquecida com Mn - cedida pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear - Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP). A preparação seguiu o mesmo procedimento da laponita pura, utilizando 6 mL de HEMA e 0,25 g de argila enriquecida (H₆LapMn), obtendo-se ao final corpos sólidos monolíticos.

Tabela 2.1 – Quantidades de reagentes utilizadas na síntese do polímero e dos nanocompósito.

Amostra	HEMA (mL)	BPO (g)	Lap (g)	H ₂ O (mL)
pHEMA	6,0	0,118	-	-
H ₄ LapH ₂ O	4,0	0,118	-	11,5
H ₆ LapH ₂ O	6,0	0,118	-	11,5
H ₈ LapH ₂ O	8,0	0,118	-	11,5
H ₁₀ LapH ₂ O	10,0	0,118	-	11,5
H ₆ Lap0,06	6,0	0,118	0,06	-
H ₆ Lap0,125	6,0	0,118	0,125	-
H ₆ Lap0,25/H ₆ Lap	6,0	0,118	0,25	-
H ₆ LapMn	6,0	0,118	0,25	-

Para a caracterização estrutural destes materiais, os monolitos do pHEMA puro e os nanocompósito foram macerados até a obtenção de um pó fino.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As medidas foram realizadas no Laboratório Multusuário II do Departamento de Química do *Campus Professor José Aloísio de Campos* da UFS, utilizando-se um espectrofômetro modelo IRPrestige-21 fabricado pela Shimadzu, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram preparadas pastilhas das amostras em pó com brometo de potássio (KBr), sob a pressão de 2,76 Mpa, com o auxílio de uma prensa Modelo C da Carvel Laboratory Press.

2.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para as medidas das propriedades térmicas das amostras em pó, utilizou-se uma balança termogravimétrica modelo TGA Q50, da TA Instruments, sob atmosfera inerte de Argônio (Ar), no intervalo da temperatura ambiente até a temperatura de 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As curvas de derivadas termogravimétricas (DTG) foram obtidas por meio do software TA Universal Analysis. As análises de TG foram realizadas no Laboratório de Pesquisa com Materiais Híbridos (LPMH) do Departamento de Química do *Campus Professor Alberto Carvalho* da UFS.

2.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de Raios x fornece informações acerca da possível interação entre a argila e a cadeia dos polímeros por meio dos valores do espaçamento interplanar. As medidas foram realizadas no equipamento Empyrean Series 2 da PANalytical, num intervalo de 3° a 40° ao passo de 0,026°; radiação de Cu

($\lambda=0,154\text{nm}$); voltagem=30 kV; corrente = 40 mA. As distâncias interlamelares das amostras foram estabelecidas por meio da equação de Bragg (eq. 2.1) [52]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2.1)$$

Em que,

n = ordem de difração, ($n = 1$);

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de incidência.

A difração de Raios X das amostras foi realizada no Departamento de Física do *Campus Professor Alberto Carvalho* da UFS.

2.2.4. GRAU DE INTUMESCIMENTO

Para a avaliação da capacidade de absorção de água do polímero e dos nanocompósito, realizou-se a medida do grau de intumescimento. Os monolitos obtidos foram pesados e colocados em recipientes com 20mL de água destilada a temperatura ambiente. Em intervalos de tempo crescentes, as amostras foram retiradas da água e suavemente secos em papel para remover o excesso de água e pesados novamente, em seguida colocados novamente em água, repetindo o procedimento. O grau de intumescimento das amostras foi calculado por meio da eq. (2.2) [7]:

$$\% \text{ Intumescimento} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (2.2)$$

Em que,

m_i = massa antes do intumescimento,

m_f = massa após o intumescimento.

2.2.5. REVESTIMENTO DAS SEMENTES

Vinte e cinco (25) sementes de soja (Cultivar BRS 399RR) foram revestidas com o polímero puro (pHEMA), nanocompósito com Lap pura (H6Lap) e com o micronutriente Mn (H6LapMn). Para isto, as sementes foram colocadas em tubo Falcon contendo 500 µL do polímero ou nacompósito, um para cada amostra. Promoveu-se, então, a agitação manual para realizar o revestimento. Em seguida, as sementes foram colocadas em placa de Petri e levada para estufa à 40° C durante 24h, para finalização do processo. O controle consistiu das sementes de soja utilizadas como referência e não receberam nenhum revestimento.

2.2.6. TESTE DE GERMINAÇÃO

O teste de germinação foi conduzido em câmera de crescimento mantida a 27° C na ausência de luz. Foram utilizadas sementes revestidas com pHEMA, H6Lap e H6LapMn. As 25 sementes de cada tratamento foram divididas em placas de Petri contendo papel filtro umedecido com 8 mL de água deionizada. Foram utilizadas também amostras controle, denominadas Controle 1 (não foi submetida a aquecimento) e Controle 2, (submetida a aquecimento). As placas foram fechadas e isoladas com parafilme. O teste durou 5 dias e ao final do experimento efetuou-se a contagem das sementes que germinaram. Para o cálculo da taxa de germinação das sementes utilizou-se a eq. (2.3)[77]:

$$Taxa\ de\ germinação(\%) = \frac{número\ de\ sementes\ germinadas}{número\ total\ de\ sementes} \times 100 \quad (2.3)$$

CAPÍTULO 3

INFLUÊNCIA DO POLÍMERO E DA ARGILA NA FORMAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

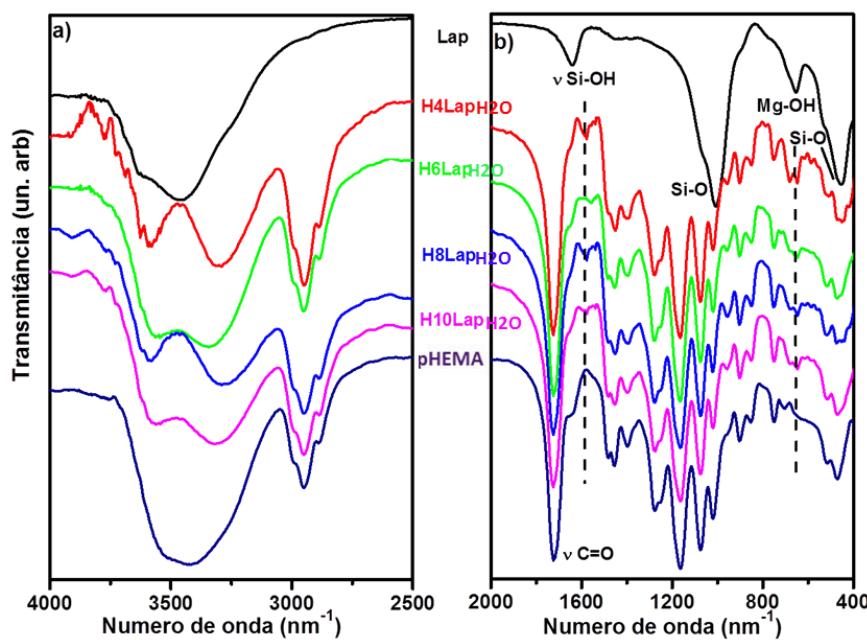
3.1. INTRODUÇÃO

Na busca por materiais que satisfaçam a aplicação visada, apresentando uma boa capacidade de retenção de água, realizou-se neste capítulo um estudo variando-se a quantidade de hidrogel e de argila do material para determinar a melhor condição de síntese e entender a influência na estrutura e propriedade de intumescimento dos materiais.

3.2. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE pHEMA

Na Figura 3.1 são apresentados os espectros de FTIR da Lap, pHEMA e dos nanocompósito H4LapH2O, H6LapH2O, H8LapH2O e H10LapH2O. Para melhor visualização, os espectros foram divididos nas regiões entre 4000 e 2500 cm^{-1} (Figura 3.1a) e entre 2000 e 400 cm^{-1} (Figura 3.1b).

Figura 3.1. Espectros de FTIR da Lap, pHEMA e dos nanocompósito H4LapH2O, H6LapH2O, H8LapH2O e H10LapH2O. Para melhor visualização, os espectros foram divididos nas regiões: a) entre 4000 e 2500 cm^{-1} ; b) entre 2000 e 400 cm^{-1} .



A partir da Figura 3.1b pode-se observar que o espectro da Lap apresenta quatro bandas mais intensas: em 1638 cm^{-1} correspondente ao estiramento Si-OH estrutural [78]; em 1006 cm^{-1} , estiramento assimétrico de ligações Si-O [47,78,79]; em 458 cm^{-1} referente as deformações angulares das ligações Si-O-Si existentes nas folhas tetraédricas da Lap [79] e em 653 cm^{-1} atribuída a deformação angular da ligação MgOH [47,78,79].

Na região de aproximadamente 3500 cm^{-1} (Figura 3.1a) observa-se uma banda larga correspondente às vibrações de estiramento dos grupos OH, indicativo da presença de moléculas de água. Esta banda também é encontrada nos espectros dos nanocompósitos [47,78-80].

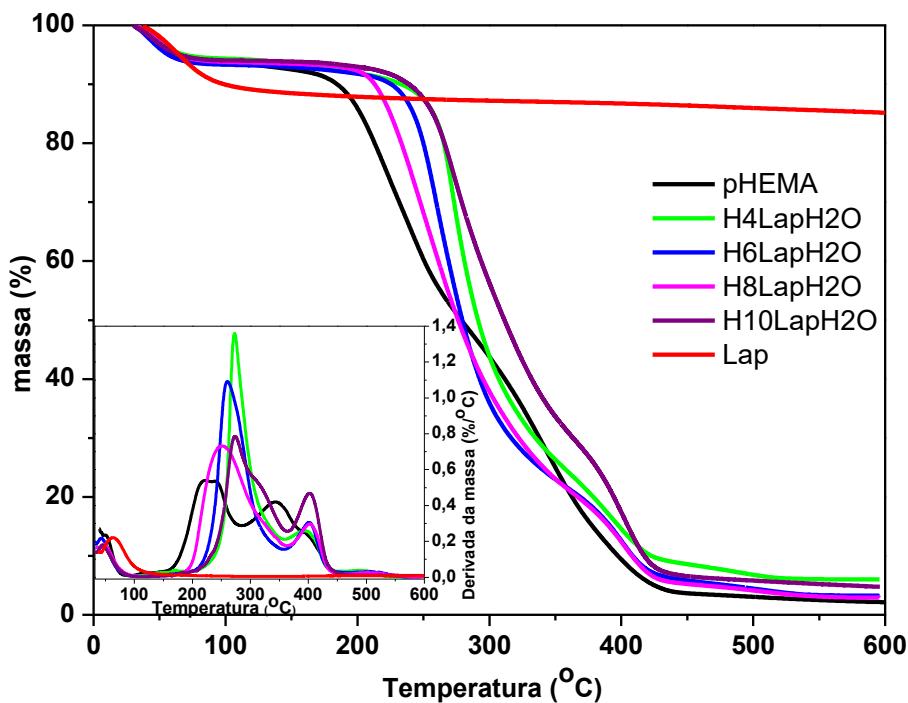
Em relação ao espectro do pHEMA (Figura 3.1b), bandas na região de 1719 cm^{-1} e 1457 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo carbonila (C=O) [81,82] e a deformação angular da ligação C-H [81,83], respectivamente. Na região de 1634 cm^{-1} há uma banda de baixa intensidade correspondente a presença de deformações axiais C=C, o que indica insaturações na cadeia polimérica [81,82]. Em 1072 e 1163 cm^{-1} encontram-se, respectivamente, bandas características do estiramento assimétrico e simétrico correspondente às ligações C-O-C [81,82-84]. A partir da Figura 3.1a pode se observar as bandas em 2950 e 2882 cm^{-1} que correspondem ao estiramento dos grupos metil e metíleno, respectivamente [81,83].

Os espectros dos nanocompósitos possuem perfil semelhante ao do pHEMA, com bandas características do polímero: estiramento do grupo carbonila, na região de 1720 cm^{-1} [81,82], e estiramento simétrico C-O, em aproximadamente 1160 cm^{-1} [81-84]. Assim como, pode-se observar a ausência de bandas significativas por volta de 1650 cm^{-1} , correspondente ao estiramento

C=C [81,82], indicando que insaturações na cadeia polimérica são praticamente inexistentes. Nota-se ainda a formação de duas novas bandas em 1580 cm⁻¹ e 655 cm⁻¹, o que podem indicar a interação entre a argila e a cadeia polimérica, devido à reação entre os grupos carbonila dos nanocompósitos e os grupos hidroxila na superfície da argila [83].

Na Figura 3.2, as curvas TG e DTG (inserida) da argila (Lap), do polímero (pHEMA) e dos nanocompósitos H4LapH2O, H6LapH2O, H8LapH2O e H10LapH2O são apresentadas.

Figura 3.2. Curvas de Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) da Lap, pHEMA e dos nanocompósitos H4LapH2O, H6LapH2O, H8LapH2O e H10LapH2O realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente a 600°C.



Como esperado, a argila mostra elevada estabilidade térmica tendo uma perda de massa inicial atribuída a liberação de moléculas de água absorvidas pelas amostras [85,86]. Para o pHEMA, a partir das curvas é possível verificar uma primeira etapa de perda de massa por volta de 49°C referente à perda de moléculas de águas presentes. As demais etapas são atribuídas à degradação

das cadeias poliméricas. A segunda etapa de perda de massa entre 220 a 240°C pode relacionar-se a cisão das ligações cabeça-cabeça estericamente impedidas nas cadeias do polímero. Por sua vez, a última, etapa entre 344 e 395°C, corresponde a ruptura aleatória da cadeia principal do PHEMA [81,87].

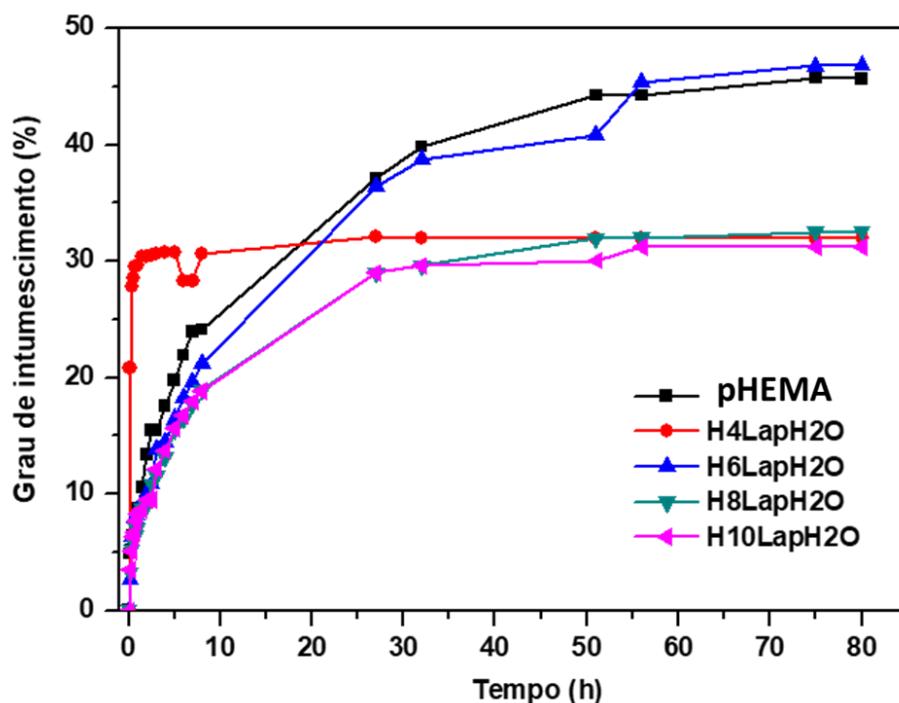
Os nanocompósito apresentam de modo geral três etapas de perda de massa, tal qual se encontra no polímero, como pode ser observado nas curvas TG e DTG. Entretanto, as curvas foram deslocadas para maiores temperaturas, um indicativo de que a presença da argila nas cadeias poliméricas aumentou a estabilidade. Pode-se observar também na Figura 3.2 que a H4LapH2O (com menor quantidade de polímero) mostrou menor perda de massa, por volta de 94%, o que pode ser explicado pelo fato da existência de uma maior razão polímero/argila. Os demais nanocompósito apresentaram perdas por volta de 95 a 98% em massa.

O grau de intumescimento é um parâmetro importante para os hidrogéis e suas aplicações, em especial para a agricultura. Na medida em que intumescem, a penetração da água por difusão gera uma expansão na rede das cadeias poliméricas que se opõe a retração elástica da rede, quando estas forças são contrabalançadas o material atinge um estado de equilíbrio. A absorção de água pelos hidrogéis permite que haja a liberação dos micronutrientes ao passo que possibilita uma melhor disponibilidade de água para a semente [7,88,89].

Visando uma possível aplicação dos materiais na agricultura, a exemplo do revestimento de sementes, a medida do grau de intumescimento das amostras é de grande importância, visto que, um bom grau de umidade favorece o crescimento das sementes. Portanto, mediu-se a influência da quantidade de polímero no intumescimento das amostras. Da mesma forma, estudou a adição

de Laponita e a variação de massa da mesma nas amostras. Na Figura 3.3 é verificado o grau de intumescimento das amostras.

Figura 3.3. Grau de intumescimento em função do tempo de imersão em água para pHEMA e nanocompósito H4LapH₂O, H6LapH₂O, H8LapH₂O e H10LapH₂O.



Pode-se observar na Figura 3.3, que inicialmente as amostras apresentam um comportamento semelhante e absorvem rapidamente uma boa quantidade de água. Nas primeiras horas o pHEMA apresentou um maior grau de intumescimento, contudo, a intervalos de tempo maiores os nanocompósito superam a capacidade de intumescimento do polímero. É possível que os cátions presentes na argila tenham se dispersado na rede do hidrogel, elevando a sua hidrofilicidade, aumentando a absorção de água [7,90].

A Figura 3.3 indica também que a amostra contendo 6ml de HEMA apresentou o melhor grau de intumescimento, Gao et al 2016 realizaram um estudo no qual investigaram a influência da variação da quantidade de monômero e verificaram um maior grau de intumescimento em nanocompósito

com maior quantidade deste, atribuindo esta propriedade a relação crescente de massa do polímero e à ação de reticulação causada pela dispersão livre das plaquetas da argila e formação de poros de tamanho crescente. Os poros maiores permitiram a difusão mais fácil das moléculas de água e inchaço dos Nanocompósitos [91].

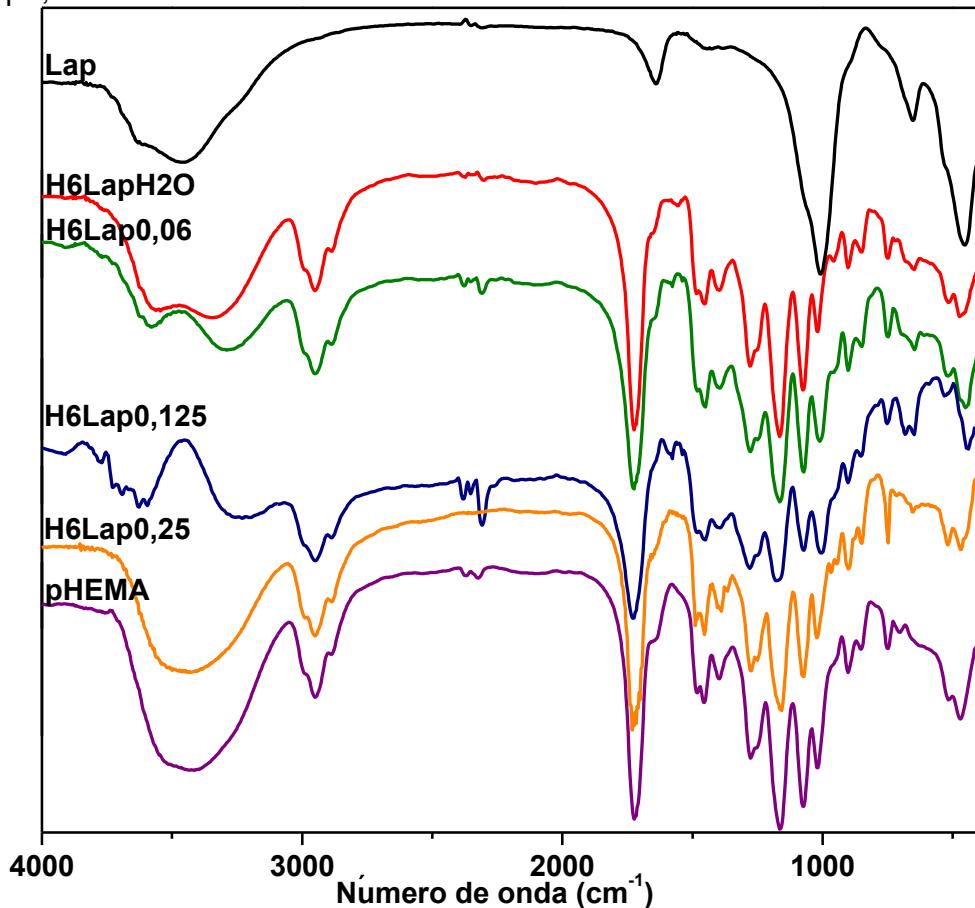
Posteriormente, realizou-se também experimentos sem a adição de água ao meio reacional para se investigar a influência desta na amostra, estes dados serão apresentados a seguir.

3.3. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ARGILA

Na Figura 3.4 são apresentados os espectros de FTIR da Lap, pHEMA, H6LapH₂O e dos nanocompósitos em que variou-se a quantidade de argila utilizada: H6Lap0,06; H6Lap0,125 e H6Lap0,25.

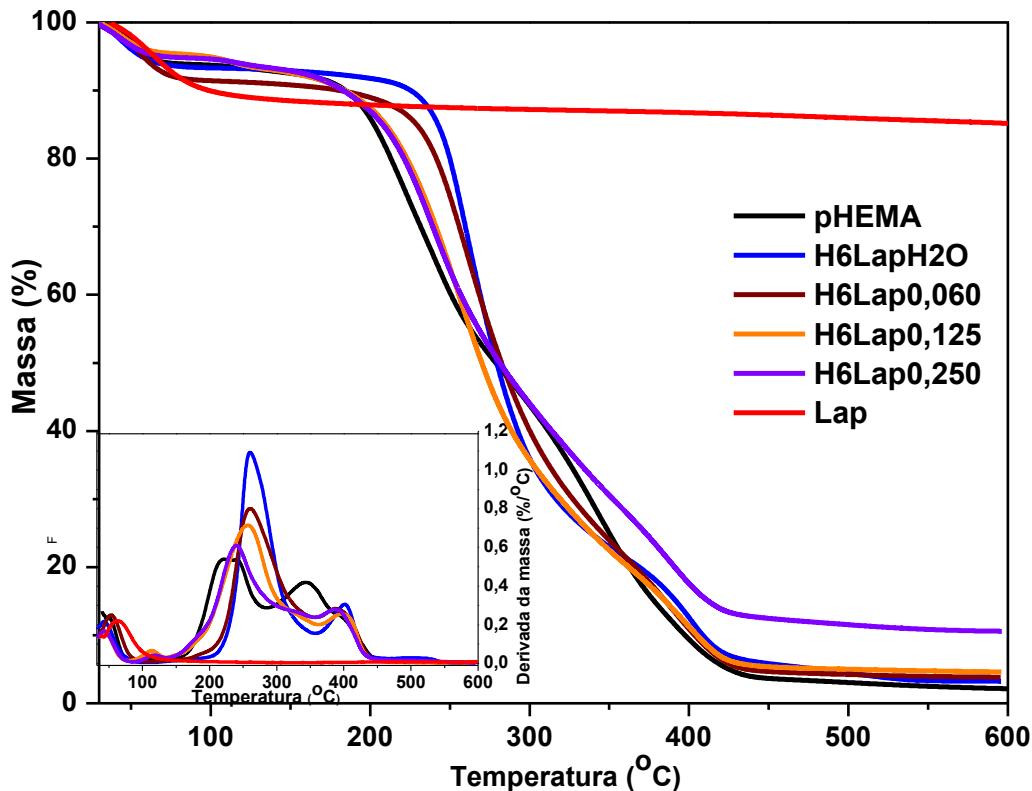
Os espectros da argila, polímero e amostra H6LapH₂O foram discutidas na seção 3.2 deste capítulo. Os nanocompósitos obtidos apresentaram perfis semelhantes que são também similares ao espectro do polímero. Os espectros dos nanocompósitos (Figura 3.4) possuem o estiramento do grupo C=O por volta de 1720 cm⁻¹ [81,82], e estiramento simétrico C-O na região de 1160 cm⁻¹ [81-84]. A ausência de insaturações significativas na cadeia polimérica é indicada pela falta de bandas expressivas próximo a 1650 cm⁻¹, região que diz respeito ao estiramento C=C [81,82]. A interação entre a argila e a matriz polimérica pode ser atribuída a formação de novas bandas em 1580 cm⁻¹ e 655 cm⁻¹, resultante da reação entre os grupos carbonila dos nanocompósitos e os grupos hidroxila na superfície da argila [83].

Figura 3.4 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier da argila, polímero e amostras H6LapH2O; H6Lap0,06; H6Lap0,125; H6Lap0,25.



Na Figura 3.5, estão dispostas as curvas da análise térmica das amostras de H6LapH2O além das amostras H6Lap0,06, H6Lap0,125 e H6Lap0,25 (variação da quantidade de argila). Pode-se inferir que as amostras também mostraram melhor estabilidade térmica quando comparadas ao polímero puro. As amostras apresentam 3 etapas principais de perda de massa, apesar de H6Lap0,125 e H6Lap0,250, apresentam um pequeno pico entre as ditas 1^a e 2^a etapas com temperaturas equivalentes à 114,5°C 115,9°C, respectivamente.

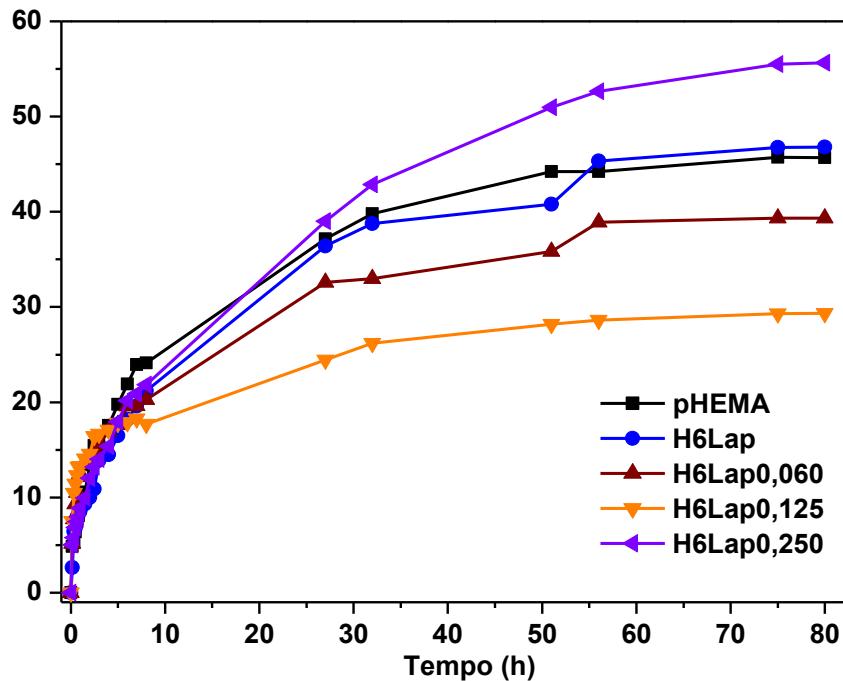
Figura 3.5 – Análise termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da argila, polímero e amostras H6LapH2O; H6Lap0,06; H6Lap0,125 e H6Lap0,25.



Quanto à perda de massa, nota-se, a partir da Figura 3.5, que a amostra H6Lap0,25 mostrou uma menor taxa de degradação com uma perda de aproximadamente 89% em massa, enquanto as demais apresentam degradação por volta de 95% em massa. A menor perda de massa da amostra H6Lap0,25 pode ser atribuída a maior quantidade da fase inorgânica presente na amostra.

A partir da melhor composição constatada a partir da variação do volume de HEMA realizou-se a variação da quantidade de argilas nas amostras para investigar a absorção de água pelas mesmas. Na figura 3.6 estão dispostos os gráficos do grau de intumescimento dessas amostras.

Figura 3.6 – Gráficos de intumescimentos das amostras em que há variação da massa de Laponita.



Como pode ser visto na Figura 3.6, a amostra H6Lap0,25 apresentou o melhor grau de absorção aquosa, um indicativo de que o aumento da quantidade de argila favoreceu o grau de instumescimento da amostra. Este resultado pode ser indicativo de uma composição ótima do agente de reticulação em relação à capacidade de absorção de água, o que corrobora com o encontrado por Iminova et al (2009) que constaram que um aumento elevado do agente de reticulação pode diminuir a capacidade de intumescimento por meio da rigidez da cadeia polimérica, encontraram então uma composição dita ótima visto a obtenção de um grau de intumescimento das amostras entre os do polímero e da argila, concluindo uma homogeneidade da amostra com possível intercalação [92].

CAPÍTULO 4

NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA ENRIQUECIDA COM Mn

4.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão apresentados os resultados acerca da adição do micronutriente manganês ao nanocompósito pHEMA/Lap. Para facilitar a discussão, a partir deste capítulo a amostra H6Lap0,25 será denominada H6Lap.

4.2. ESTUDO ESTRUTURAL

Na Figura 4.1 são apresentados os espectros de FTIR da Lap, LapMn, pHEMA e dos nanocompósito H6Lap e H6LapMn. Os espectros correspondentes a Lap, pHEMA e H6Lap foram discutidos na Figura 3.2.

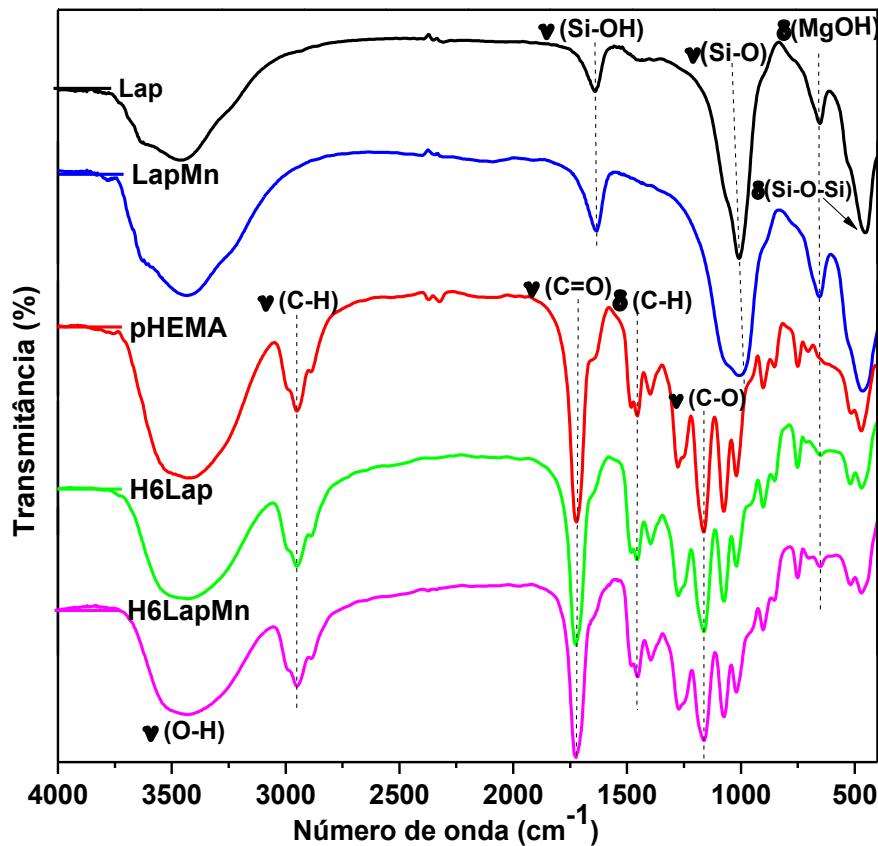
Na Figura 4.1 observa-se próximo a região de 3500 cm^{-1} , uma banda larga correspondente às vibrações de estiramento dos grupos OH, que são características da presença de moléculas de água. Esta banda pode ser verificada para todas as amostras [47,79,80].

Em relação ao espectro das argilas presentes na Figura 4.1 pode-se observar que próximo a 1640 cm^{-1} encontra-se uma banda atribuída ao estiramento Si-OH da estrutura da Lap [78]; em 1006 cm^{-1} , estiramento assimétrico de ligações Si-O que se alarga para a argila que recebeu o micronutriente [47,78,79]; a banda encontrada na região de 650cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular da ligação MgOH [47,78,79]; as folhas tetraédricas da Lap exibem ligações Si-O-Si que são indicadas por suas deformações angulares na região de 460 cm^{-1} [79].

Os nanocompósito exibem espectros que se assemelham ao do pHEMA e apresentam bandas características do polímero, tais como o estiramento do grupo carbonila em 1720 cm^{-1} [81,82] e na região de 1160 cm^{-1} o estiramento simétrico C-O [81-84,]. Pode-se afirmar que a cadeia polimérica não apresenta

insaturações visto a ausência de bandas em 1650 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=C [81,82]. Assim como, vale destacar o surgimento de uma nova banda em 655 cm^{-1} , o que pode indicar a interação entre a argila e a cadeia polimérica, devido à reação entre os grupos carbonila dos nanocompósitos e os grupos hidroxila na superfície da argila [83].

Figura 4.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras Lap, LapMn, pHEMA e dos nanocompósitos H6Lap e H6LapMn.

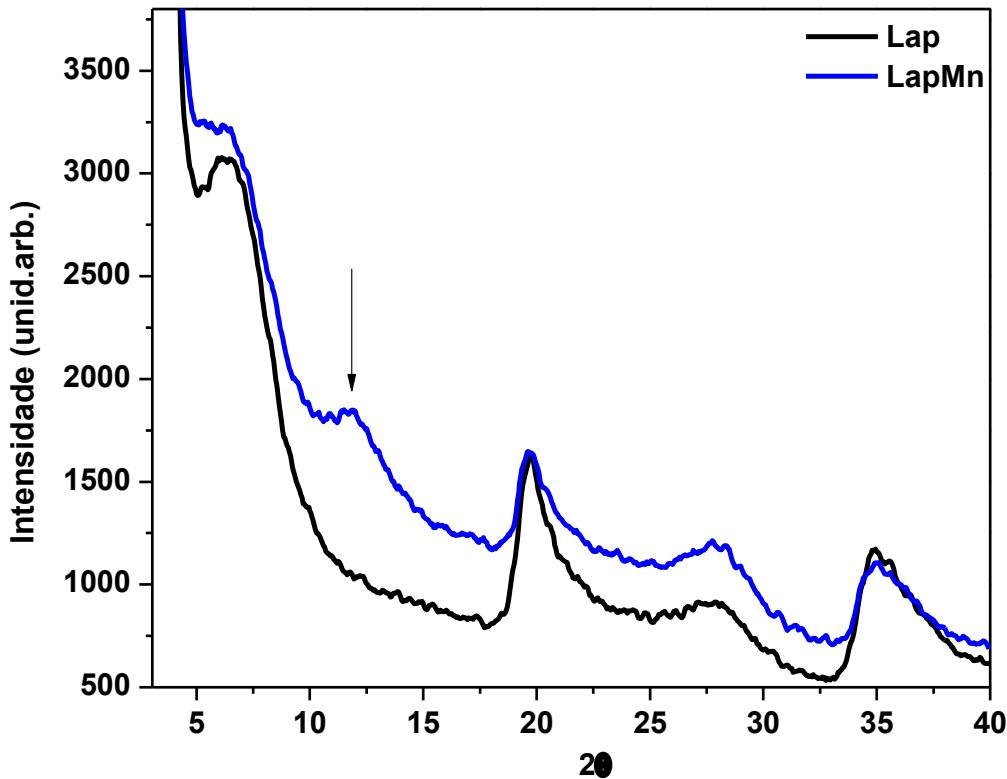


Difratogramas das amostras (Figura 4.2, 4.3 e 4.4) foram obtidos com a finalidade de investigar a dispersão das plaquetas das argilas nas cadeias poliméricas, assim como, a influência do Mn na argila.

Os difratogramas da Lap e da LapMn são apresentados na Figura 4.2. Nota-se que os difratogramas da Lap apresentam picos não definidos e com baixa intensidade, sugerindo que a amostra é pouco cristalina [52,93].

Partindo dos valores de 2θ obtidos, é possível utilizar a equação de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$) e calcular o espaçamento basal. A Lap apresentou espaçamento basal de 1,40 nm, valor próximo ao encontrado na literatura (1,43 nm); enquanto que a LapMn apresentou espaçamento basal de 1,42 nm [52,93].

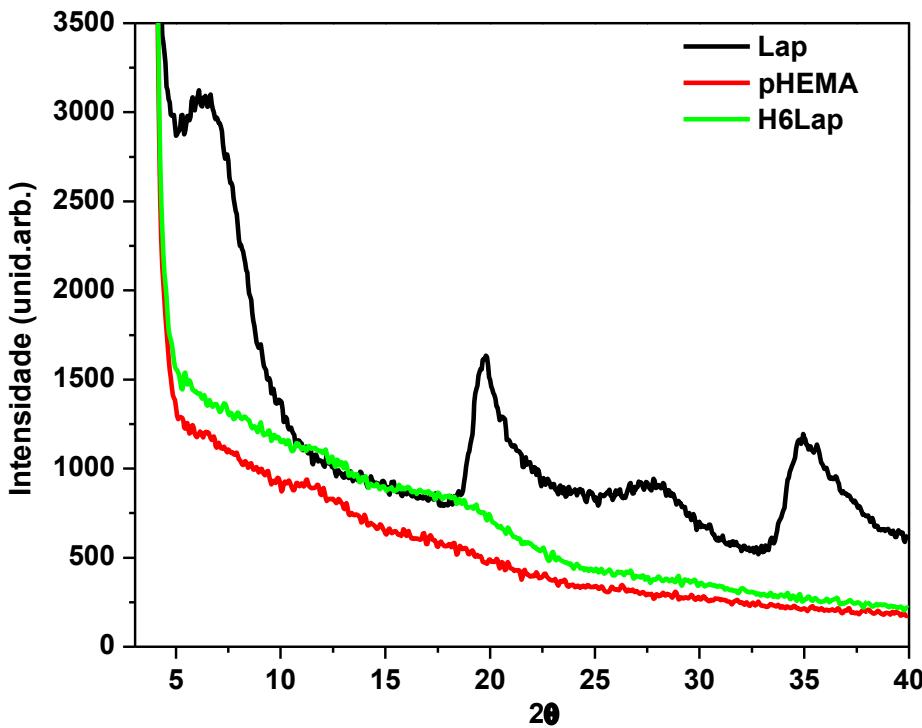
Figura 4.2 – Difratogramas de Raios X para a Lap e LapMn.



Percebe-se que o espaçamento basal para a amostra de argila enriquecida com Manganês apresentou um leve aumento, sugerindo que os cátions deste metal se encontram intercalados nas lamelas da argila. O surgimento de um novo pico na LapMn a $2\theta = 11,8^\circ$ (0,75 nm) deve-se a intercalação dos cátions de Manganês nas lamelas da argila [93].

A Figura 4.3 exibe os difratogramas da Lap, pHEMA e H6Lap. O difratograma do pHEMA não apresenta picos de difração característicos confirmado a natureza amorfã do polímero. Para a amostra H6Lap não são encontrados picos significativos, em aproximadamente $2\theta = 6,32^\circ$, ou em ângulos menores como ocorreria para amostras intercalada. A ausência deste pico na amostra pode ser um indicativo de que houve um alto grau de desorganização na estrutura das camadas da argila, resultando em uma estrutura esfoliada dos nanocompósitos [88,93,94].

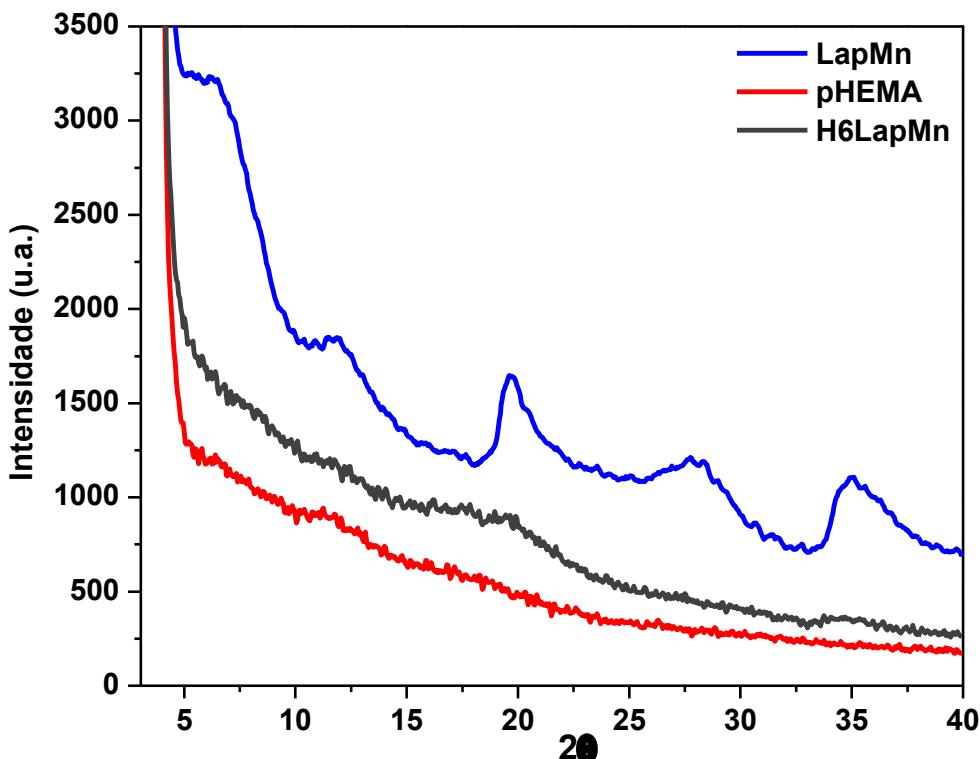
Figura 4.3 – Difratogramas de raios-X para a Lap, polímero e H6Lap.



Segundo Bounabi et al (2016) nanocompósitos polímero/argila que apresentam massa de argila inferior a 5% do peso total, tendem a apresentar estrutura esfoliada e para massa maior do que 5%, a estrutura tende a ser intercalada. Os nanocompósitos preparados neste trabalho apresentam aproximadamente 3,7% em massa de argila [88, 108].

A Figura 4.4 exibe os difratogramas da LapMn, do polímero e do nanocompósito contendo a argila enriquecida com Mn. De maneira análoga ao observado para a amostra H6Lap, podemos observar no difratograma da H6LapMn, a ausência de picos na região de $2\theta = 6,20^\circ$, sugerindo uma estrutura esfoliada para os nanocompósito [88,96,97].

Figura 4.4 – Difratogramas de raios-X para a LapMn, pHEMA e H6LapMn.



Na Figura 4.5 são apresentadas as curvas de TG e DTG da argila (Lap), do polímero (pHEMA) e do nanocompósito sem Mn (H6Lap). Como esperado, a argila mostra elevada estabilidade térmica com uma perda total de massa por volta de 15%, em $62,5^\circ\text{C}$ que pode ser atribuída a liberação de moléculas de água absorvidas pelas amostras [85,86].

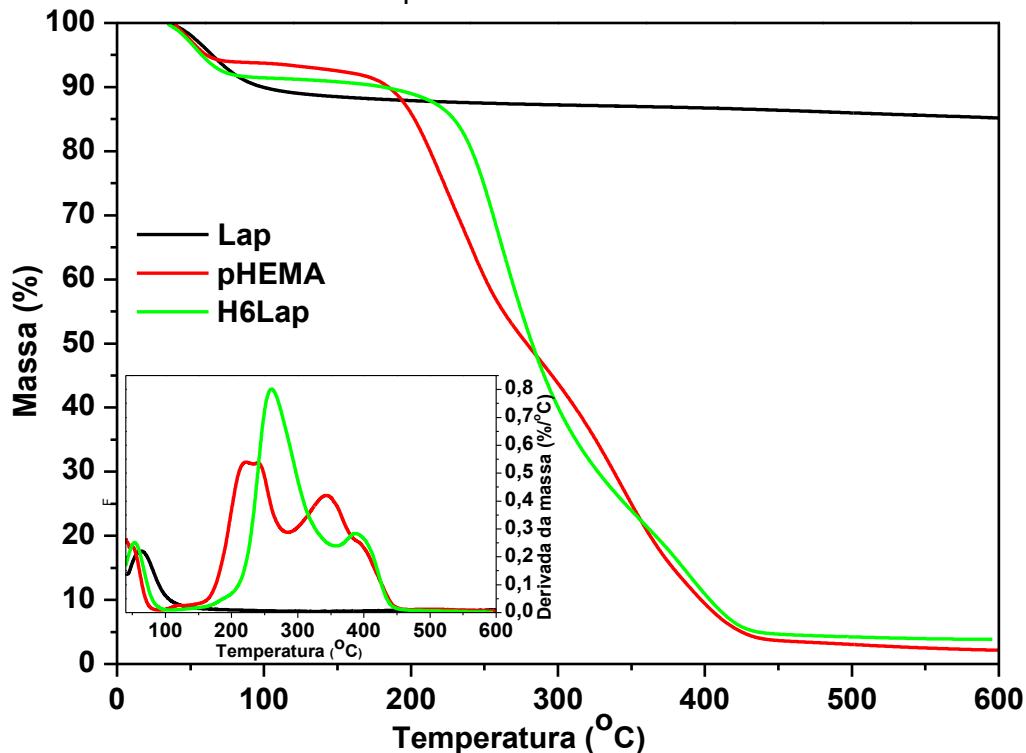
A partir das curvas de degradação do pHema, é possível observar uma primeira etapa de perda de massa por volta de 49°C referente à perda de moléculas de águas presentes. As demais etapas são atribuídas à degradação

das cadeias poliméricas. A segunda etapa de perda de massa por volta de 220°C pode relacionar-se a cisão das ligações cabeça-cabeça estericamente impedidas nas cadeias do polímero. Por sua vez, a última, etapa entre 344 e 395°C, corresponde a ruptura aleatória da cadeia principal do pHEMA [81,87].

Nas curvas de TG e DTG da amostra H6Lap (Figura 4.3) verificam-se três etapas de perda de massa, tal qual se encontra no polímero, entretanto, as curvas foram deslocadas para maiores temperaturas, um indicativo de que a presença da argila nas cadeias poliméricas melhorou a estabilidade como esperado. A primeira etapa, perda de água, ocorre a 54°C, a segunda etapa ocorre a 260°C e a terceira etapa, correspondente a cisão da cadeia principal, em cerca de 389°C. Pode-se notar também que é na segunda etapa de perda de massa, (cisão da ligação cabeça-cabeça) que há a mudança mais significativa na temperatura [81,87].

O aumento na estabilidade térmica de nanocompósitos de polímero/argila é frequente para nanocompósitos com baixas quantidades de argila. Os nanocompósitos produzidos neste trabalho apresentam 3,7% em massa de argila. Uma dispersão satisfatória da argila nas cadeias poliméricas, tal qual para nanocompósitos esfoliados, inibem a decomposição polimérica formando uma barreira mecânica protetora que retarda a degradação da cadeia do polímero, e serve também para impedir a passagem de oxigênio, desta forma deslocando a decomposição para maiores valores de temperatura [95].

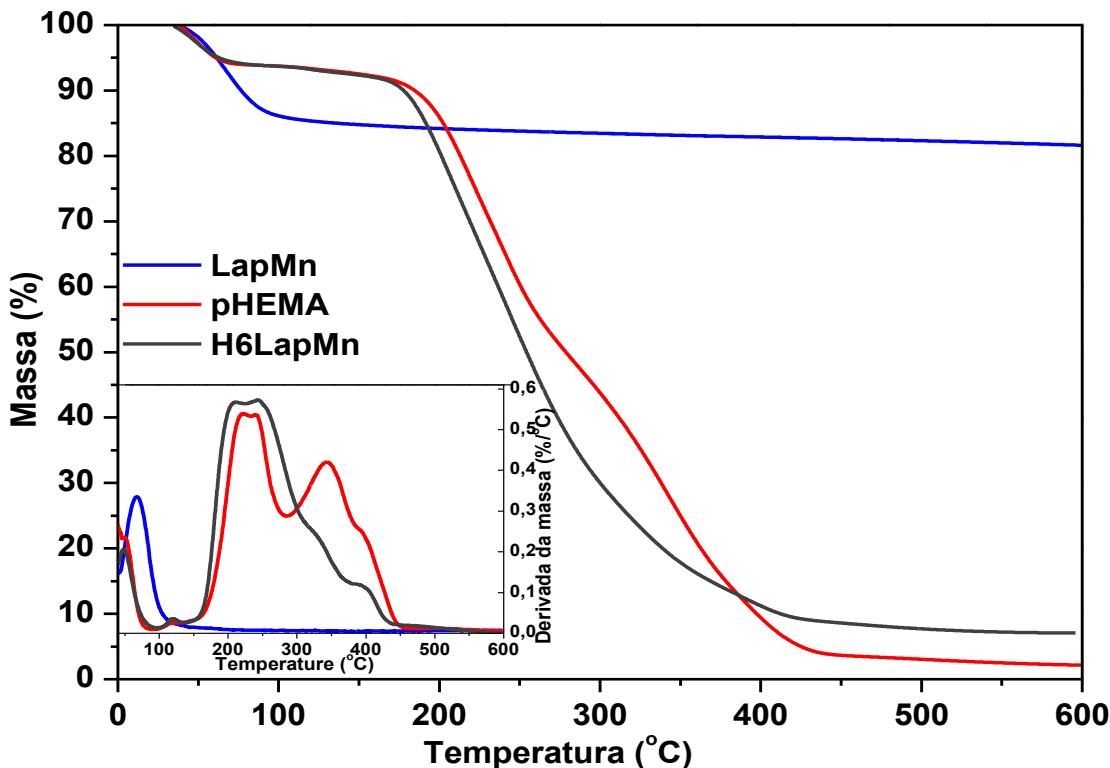
Figura 4.5 – Curvas de Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) da argila, polímero e H6Lap realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente a 600°C.



As curvas de degradação térmica para a argila enriquecida com Mn (LapMn), o polímero e o nanocompósito (H6LapMn) são apresentadas na Figura 4.6. A LapMn apresenta elevada estabilidade térmica, com perda de massa em cerca de 67,4°C, decorrente da liberação de moléculas de água superficial [85,86].

Quanto à amostra H6LapMn podem ser notadas três etapas de perda de massa: a primeira por volta de 48°C correspondente a perda de água; a segunda entre 209 a 244°C, aproximadamente, que pressupõe a sobreposição de dois picos e que corresponde a cisão das ligações cabeça-cabeça do polímero; enquanto que a última etapa, em 394°C, implica na ruptura aleatória da cadeia polimérica principal [81,87].

Figura 4.6 – Curvas de Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) da argila enriquecida com Mn, polímero e H6LapMn, realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente a 600°C.



A partir dos resultados da análise térmica é possível verificar que estes materiais podem proteger as sementes em casos de temperaturas mais elevadas, tais quais se encontra em solos áridos, considerando a sua estabilidade térmica.

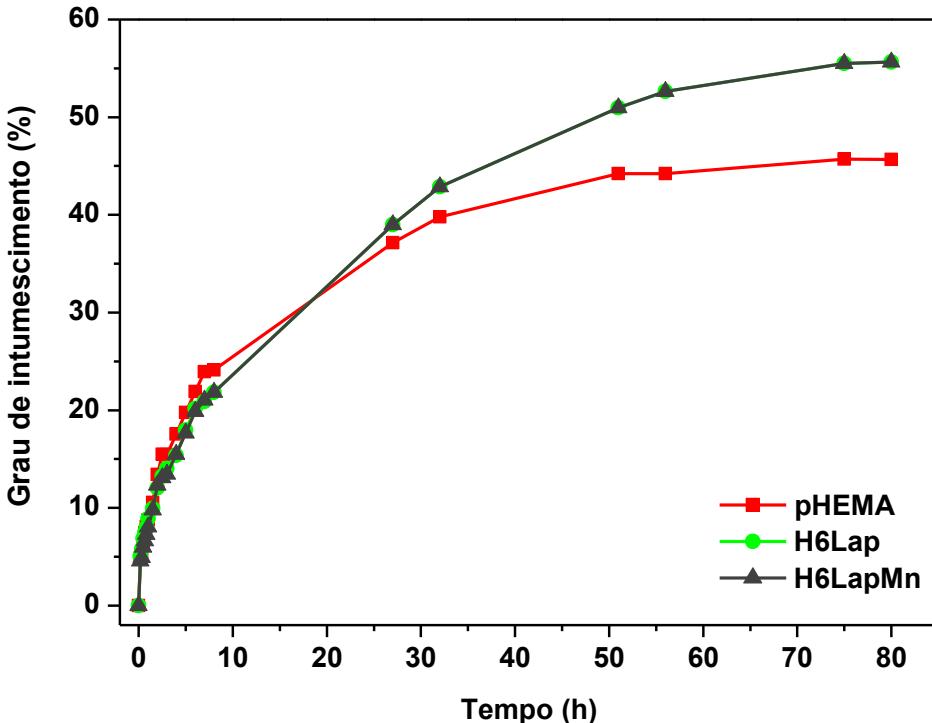
4.3. GRAU DE INTUMESCIMENTO

As curvas obtidas a partir dos resultados do ensaio de intumescimento para as amostras do hidrogel puro e dos nanocompósitos obtidos são apresentadas na Figura 4.7.

Pode-se observar que inicialmente as três amostras apresentam um comportamento semelhante e absorvem rapidamente água. Nas primeiras

horas, o pHEMA apresentou um maior grau de intumescimento, contudo, a intervalos de tempo maiores, os nanocompósitos superam a capacidade de intumescimento do polímero. É possível que os cátions presentes na nanoargila tenham se dispersado na rede do hidrogel, elevando a sua hidrofilicidade e aumentando a absorção de água [7,90].

Figura 4.7 – Porcentagem de intumescimento das amostras em função do tempo.



Os resultados de intumescimento são promissores uma vez que na literatura é possível encontrar relatos de que a utilização de maiores quantidades de argila tem sido fator contribuinte para redução no intumescimento de hidrogéis, visto que, a argila atua como agente reticulante o que ocasiona um aumento na densidade e rigidez da cadeia, diminuindo o grau de intumescimento das amostras [89,98-100]. Segundo Costantini et al (2009) a presença de sílica hidrofílica em seus compósitos elevou sua hidrofilicidade e desta forma, acredita-se que a presença da argila hidrofílica tenha tornado os nanocompósitos mais hidrofílicos aumentando a taxa de intumescimento das amostras [101].

CAPÍTULO 5

TESTES COM SEMENTES

5.1. INTRODUÇÃO

O estresse abiótico pode manifestar-se como o estresse hídrico, por exemplo, que por sua vez afeta expressivamente a germinação das sementes [102]. O recobrimento de sementes pode ser visto como uma alternativa para atenuar esse problema aumentando a porcentagem e a taxa de germinação, melhorando assim o crescimento da plântula, em especial quando se associa a melhor disponibilidade de água para as sementes à disponibilidade de micronutrientes. Nesta direção, trazemos neste capítulo testes aplicados às sementes e de que forma nosso material influencia em sua taxa de germinação e nutrientes das plântulas.

5.2. TESTES DE GERMINAÇÃO

Os resultados do teste de germinação encontram-se na Tabela 5.1. Foram utilizadas amostras controle, com fins comparativos para estudar a influência das variáveis utilizadas e para certificar de que as sementes utilizadas apresentavam boas taxas de germinação.

Tabela 5.1 – Taxa de germinação obtidas para as sementes de soja ao final do período de 5 dias.

Amostra	Taxa de germinação (%)
controle 1*	60,0
controle 2**	12,0
pHEMA	0,0
H6Lap	0,0
H6LapMn	0,0

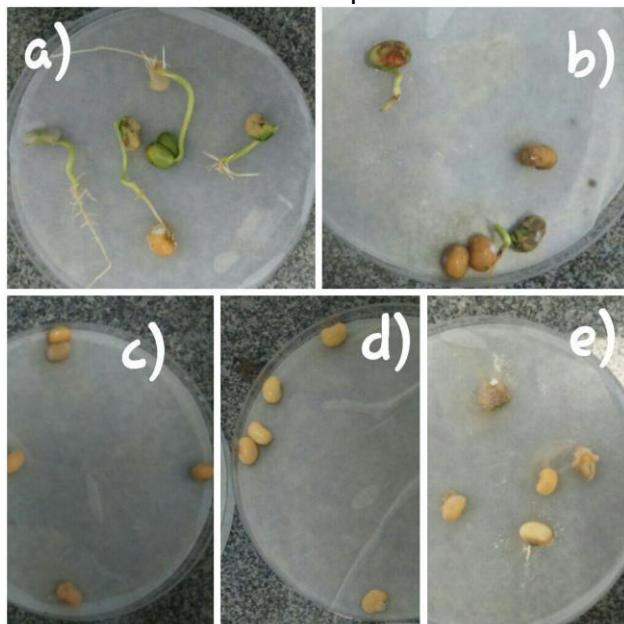
*controle 1 (amostra não foi submetida a aquecimento e não recebeu revestimento);

**controle 2 (amostra submetida a aquecimento e não recebeu revestimento).

O teste de germinação mostrou que o tempo de aquecimento na estufa influenciou negativamente a germinação das sementes. Comparando-se as taxas de germinação das amostras Controle 1 e 2 (Tabela 5.1) pode-se inferir

que as sementes do Controle 2 (Figura 5.1b), que foram submetidas a aquecimento (visto que as amostras revestidas também foram submetidas a estufa) apresentaram uma taxa de germinação bastante inferior àquelas que não foram submetidas ao calor (Figura 5.1a). Ao se aquecer as sementes pode-se ter submetido às mesmas a estresse por calor o que tende a diminuir a taxa de germinação [102].

Figura 5.1- Imagens de algumas sementes dos testes de germinação realizados, correspondente as seguintes amostras: a) Controle 1(não sofreu aquecimento nem recebeu revestimento); b) Controle 2 (submetida a aquecimento porém não recebeu revestimento); c) amostra revestida com pHEMA ; d) amostra revestida com H6Lap e e) amostra revestida com H6LapMn.



Ainda de acordo com a Tabela 5.1, observando-se as taxas das amostras que foram aquecidas durante o processo de revestimento, pode-se inferir que além do calor, o revestimento acabou prejudicando a germinação das sementes. Era de se esperar que os revestimentos absorvessem uma maior quantidade de água, o que poderia favorecer o processo germinativo. Contudo, acredita-se que o processo de secagem do material tenha sido decisivo para o resultado obtido.

Na literatura, podem-se encontrar relatos de revestimentos afetando negativamente taxas de germinação. Baixas taxas de germinação e variação

insignificante da altura das plantas foram encontradas também por Dorneles et al (2018) que aplicaram extrato de Cúrcuma as sementes para amenizar os efeitos de patógenos [103]. A redução nas taxas de germinação promovida por revestimentos poliméricos hidro-absorventes pode ser atribuída as propriedade físico-químicas e a espessura do revestimento que podem restringir a troca gasosa para a semente ou reter inibidores solúveis em água [104,105].

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1. CONCLUSÃO

A partir dos estudos da influência do polímero e da argila, o nanocompósito preparado com 6 mL de HEMA e 0,25 g de laponita e sem água (H6Lap0,25) apresentou 56% de grau de intumescimento, indicando ser esta a melhor condição de síntese.

A partir desta condição foram preparados nanocomposites de laponita com Mn (H6LapMn). Os nanocompósito apresentaram elevação da estabilidade térmica e estrutura esfoliada o que pode promover o aumento das propriedades mecânicas. Apresentam ainda grau de intumescimento superior ao polímero puro. As sementes foram revestidas com o nanocompósito, entretanto não germinaram, indicando que o sistema precisa ser otimizado e desta forma, novos estudos deverão ser realizados.

6.2. PERSPECTIVAS

Como perspectivas para este trabalho tem-se:

- Otimização do revestimento das sementes;
- Quantificação do manganês presente nas plantas cujas sementes foram revestidas
- Incorporação de novos micronutrientes a formulação (níquel e zinco).

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

- [1] Puerta, A. A.; Faria, L. I. L.; Filho, R. C. P. Desenvolvimento científico em nanotecnologia para o agronegócio: indicadores bibliométricos de produção científica a partir da *Web of Science* (2001-2010). Em Questão. **2012**, 18, 145-160.
- [2] Rossatoa, L.; Macfarlanea, J.; Whittakerb, M.; Pudmenzky, A.; Doleya, D.; Schmidtc, S.; Monteirod, M. J. Metal-binding particles alleviate lead and zinc toxicity during seed germination of metallophyte grass *Astrebla lappacea*. Journal of Hazardous Materials. **2011**, 190, 772-779.
- [3] Tang, H.; Zhang, L.; Hu, L.; Zhang, L. Application of Chitin Hydrogels for Seed Germination, Seedling Growth of Rapeseed. J Plant Growth Regul. **2014**, 33, 195–201.
- [4] El-srehim, H. A. A.; Hegazy, E. A.; El-mohdy, H. L. A. Radiation Synthesis of Hydrogels to Enhance Sandy Soils Water Retention and Increase Plant Performance. Journal of Applied Polymer Science. **2004**, 93, 1360–1371.
- [5] de Azevedo, A. C.; Vaz, M. G.; Gomes, R. F.; Pereira, A. G.; Fajardo, A. R.; Rodrigues, F. H. Starch/rice husk ash based superabsorbent composite: high methylene blue removal efficiency. Iranian Polymer Journal. **2017**, 26, 93-105.
- [6] Bortolin, A., Serafim, A. R., Aouada, F. A., Mattoso, L. H., & Ribeiro, C. Macro- and micronutrient simultaneous slow release from highly swellable nanocomposite hydrogels. Journal of agricultural and food chemistry. **2016**, 64, 3133-3140.
- [7] Junior, C. R. F.; Moura, M. R. M.; Aoyada, F. A. Synthesis and Characterization of Intercalated Nanocomposites Based on Poly(methacrylic acid) Hydrogel and Nanoclay Cloisite-Na⁺ for Possible Application in Agriculture. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. **2017**, 17, 5878–5883.

- [8] Melo, B. C., Paulino, F. A., Cardoso, V. A., Pereira, A. G., Fajardo, A. R., & Rodrigues, F. H. Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly (acrylic acid) hydrogel. *Carbohydrate polymers*. **2018**, 181, 358-367.
- [9] Anadão, P. *Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila*; Artliber Editora: São Paulo, **2012**.
- [10] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Guimarães, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros*. **2006**, 16, 136-140.
- [11] Anadão, P.; Wiebeck, H.; Valenzuela-Díaz, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. *Polímeros*. **2011**, 21, 443-452.
- [12] Mignoni, M. L., Silva, J. V. M., de Souza, M. O., Mauler, R. D. S., de Souza, R. F., & Bernardo-Gusmão, K. Polyethylene-montmorillonite nanocomposites obtained by in situ polymerization of ethylene with nickel-diimine catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*. **2011**, 122, 2159-2165.
- [13] Messa, L. L.; Froes, J. D.; Souza, C. F.; Faez, R. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. *Quim. Nova*. **2016**, 39, 1215-1220.
- [14] Canevarolo Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2^a ed. São Paulo: Artliber Editora. **2006**.
- [15] Bavaresco, V. P.; Machado, L. D. B.; Zavaglia, C. A. C.; Reis, M. C. Caracterização mecânica de hidrogéis de PVAI para serem utilizados como cartilagem articular artificial reticulados por radiação. *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*. **2002**, 4, 1679-1681.

- [16] Braga, F. D. C., Valadares, L. F., Leite, C. A. D. P., & Galembeck, F. Counterion effect on the morphological and mechanical properties of polymer-clay nanocomposites prepared in an aqueous medium. *Chemistry of materials.* **2007**, 19, 3334-3342.
- [17] Almeida, R. S.; Rodriguez, G. N.; Lima, L. L.; Bavaresco, V. P.; Zavaglia, C. A. C.; D'ávila, M. A. Preparation and Caracterization of PVA hidrogels nanofiers. *Macromol. Symp.* **2012**, 136–142.
- [18] Lee, W. F.; Jou, L. L. Effect of the Intercalation Agent Content of Montmorillonite on the Swelling Behavior and Drug Release Behavior of Nanocomposite Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science.* **2004**, 94, 74–82.
- [19] Sohail, K.; Khan, I. U.; Shahzad, Y.; Hussain, T.; Ranjhan, N. M. pH-sensitive polyvinylpyrrolidone-acrylic acid hydrogels: Impact of material parameters on swelling and drug release. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences.* **2014**, 50, 173-184.
- [20] Rosiak, J. M. Yoshii, F. Hydrogels and their medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* **1999**, 151, 56-64.
- [21] Rao, K. S. V. K.; Naidu, B. V. K.; Subha, M. C. S.; Sairam, M.; Aminabhavi, T. M. Novel chitosan-based pH-sensitive interpenetrating network microgels for the controlled release of cefadroxil. *Carbohydrate Polymers.* **2006**, 66, 333–344.
- [22] Yu, C.; Hui-Min, T. Crosslinked carboxymethylchitosan-g-poly(acrylic acid) copolymer as a novel superabsorbent polymer. *Carbohydrate Research.* **2006**, 341, 887–896.

- [23] Imran, A. B.; Keiwa, T. Expansion of the range of applications with "stimulus responsiveness", development of completely new polymer gel. *Journal of the Physical Society of Japan.* **2017**, 72, 226-227.
- [24] Benamer, S.; Mahlous, M.; Boukrif, A.; Mansouri, B.; Youcef, S. L. Synthesis and characterisation of hidrogels based on poly(vinyl pyrrolidone). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* **2006**, 248, 284–290.
- [25] Lin, C. C.; Metters, A. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. *Advanced Drug Delivery Reviews.* **2006**, 58, 1379–1408.
- [26] Peppas, N. A.; Bures, P.; Leobandung, B.; Ichikawa, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* **2000**, 50, 27-46.
- [27] Aouada, F. A.; Moura, M. R.; Menezes, E. A.; Nogueira, A. R. A.; Mattoso, L. H. C. Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo.* **2008**, 32, 1643-1649.
- [28] Coral-Ghanem, C.; Ghanem, V. C.; Ghanem, R. C. Lentes de contato terapêuticas e as vantagens dos materiais de alto Dk. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia.* **2008**, 71, 1-22.
- [29] Bajpai, S. K.; Johnson, S. Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization. *Reactive & Functional Polymers.* **2005**, 62, 271–283.
- [30] Mabilleau, G.; Cincu, C.; Basle, M. F.; Chappard, D. Polymerization of 2-(hydroxyethyl)methacrylate by two different initiator/accelerator systems: a Raman spectroscopic monitoring. *Journal of Raman Spectroscopy.* **2008**, 39, 767–771.

- [31] Sundhoro, M.; Park., J.; Jayawardana, K. W.; Chen, X.; Jayawardena, H. S. N.; Yan, M. Poly(HEMA-co-HEMA-PFPA): Synthesis and Preparation of Stable Micelles Encapsulating Imaging Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2017**, 500, 1-8.
- [32] Alvarez-Lorenzo, C.; Hiratani, H.; Gómez-Amoza, J. L.; Martínez-Pacheco, R.; Souto, C.; Conchero, A. Soft Contact Lenses Capable of Sustained Delivery of Timolol. *Journal of Pharmaceutical Sciences.* **2002**, 91, 2182-2192.
- [33] Boztas, A. O.; Guiseppi-Elie, A. Immobilization and Release of the Redox Mediator Ferrocene Monocarboxylic Acid from within Cross-Linked p(HEMA-co-PEGMA-co-HMMA) Hydrogels. *Biomacromolecules.* **2009**, 10, 2135–2143.
- [34] García-Millán, E.; Koprivnik, S.; Otero-Espinar, F. J. Drug loading optimization and extended drug delivery of corticoids from pHEMA based soft contact lenses hydrogels via chemical and microstructural modifications. *International Journal of Pharmaceutics.* **2015**, 487, 260–269.
- [35] Taddei, P.; Prati, C.; Gandolfi, M. G. poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based resin improves the dentin remineralizing ability of calcium silicates. *Materials Science and Engineering C.* **2017**, 77, 755–764.
- [36] Billmeyer Jr., F. W. Radical chain (addition) polymerization. In: _____. *Textbook of polymer science.* 3 ed. Singapore: Wiley-Interscience, 1984. Cap3, p. 49-77.
- [37] Bergaya, F.; Lagaly, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Handbook of Clay Science.* **2006**, 1, 1 -18.
- [38] Teixeira-Neto, É.; Teixeira-Neto, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova.* **2009**, 32, 809-817.

- [39] Coelho, A. C. V.; Santos, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*. **2007**, 30, 146-152.
- [40] Haider, S.; Kausar, A.; Muhammad, B. Overview on Polystyrene/Nanoclay Composite: Physical Properties and Application. *Polymer-Plastics Technology And Engineering*. **2017**, 56, 917-931.
- [41] Carastan, D. J.; Demarquette, N. R. Polystyrene/clay nanocomposites. *International Materials Reviews*. **2007**, 52, 345-380.
- [42] Marchuk, S.; Churchman, J.; Rengasamy, P. Possible effects of irrigation with wastewater on the clay mineralogy of some Australian clayey soils: laboratory study. *Soil Research*. **2016**, 54, 857-868.
- [43] Faria, D. L. A.; Constantino, V. R. L.; Dias, P. M. Argilas saturadas com tetra (N-metil-4-piridil) porfirina: influência das características dos filossilicatos nos deslocamentos batocrônicos da banda Soret. *23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. **2000**, 1.
- [44] Danaei, S.; Poorabdollah, M.; Rajabi, L. Investigation of Diffusion and Cure Kinetic in Nanoclay-Reinforced Unsaturated Polyester Resin. *Thermochimica Acta*. **2017**, 651, 34–42.
- [45] Fernández, M. D.; Fernández, M. J. Vermiculite/poly(lactic acid) composites: Effect of nature of vermiculite on hydrolytic degradation in alkaline medium. *Applied Clay Science*. **2017**, 143, 29–38.
- [46] Dávila, J. L.; D'ávila, M. A. Laponite as a rheology modifier of alginate solutions: Physicalgelation and aging evolution. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, 157, 1-8.
- [47] Ehsan, A.; Jamal, A.; Mahmood, H.; Ahmad, S. V. Thermal Stability, Adsorption and Rheological Behaviors of Sulfonated Polyacrylamide/Chromium

Triacetate/Laponite Nanocomposite Weak Gels. *Macromolecular Research.* **2017**, 25, 27-37.

[48] Jatav, S.; Joshi, Y. M. Phase Behavior of Aqueous Suspension of Laponite: New Insights with Microscopic Evidence. *Langmuir.* **2017**, 33, 2370-2377.

[49] Xavier, J. R., Thakur, T., Desai, P., Jaiswal, M. K., Sears, N., Cosgriff-Hernandez, E., Kaunas, R.; Gaharwar, A. K. Bioactive nanoengineered hydrogels for bone tissue engineering: a growth-factor-free approach. *ACS nano.* **2015**, 9, 3109-3118.

[50] Paula, F. L. O.; Da Silva, G. J.; Aquino, R.; Depeyrot, J.; Fossum, J. O.; Knudsen, K. D.; Helgesen, G.; Tourinho, F. A. Gravitational and Magnetic Separation in Self-Assembled Clay-Ferrofluid Nanocomposites. *Brazilian Journal of Physics.* **2009**, 39, 163-170.

[51] Ruzicka, B.; Zaccarelli, E. A fresh look at the Laponite phase diagram. *Soft Matter.* **2011**, 7, 1268-1286.

[52] Batista, T.; Chiorcea-Paquim, A. M.; Brett; A. M. O.; Schmitt, C. C.; Neumann, m. G. Laponite RD/polystyrenesulfonate nanocomposites obtained by photopolymerization. *Applied Clay Science.* **2011**, 53, 27–32.

[53] Gong, B.; Liu, W.; Zhang, X.; Wang, H.; Yu, D.; Li, G.; Song, Z. Preparation of Starch and Laponite Co-Stabilized Alkenyl Succinic Anhydride Emulsions for Paper Sizing. *Journal of Dispersion Science and Technology.* **2017**, 38, 472-477.

[54] Ekici, S.; Gungor, G. Investigation of the effect of laponite and crosslinkers on thermal, mechanical, swelling and conductive properties of the phtagel composite films. *Smart Materials and Structures.* **2017**, 26, 1-9.

[55] Hojiyev, R., Ulcay, Y., Hojamberdiev, M., Çelik, M. S.; Carty, W. M. Hydrophobicity and polymer compatibility of POSS-modified Wyoming Na-

montmorillonite for developing polymer-clay nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2017**, 497, 393-401.

[56] Rodolfo Jr, A.; Mei, L. H. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2009**, 19, 1-9.

[57] Allou, N. B.; Saikia, P.; Borah, A.; Lgoswamee, R. L. Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects. *Colloid Polymer Science.* **2017**, 1-23.

[58] Pereira, E. I.; Cruz, C. C. T.; Solomon, A.; Le, A.; Cavigellii, M. A.; Ribeiro, M. A. Novel Slow-Release Nanocomposite Nitrogen Fertilizers: The Impact of Polymers on Nanocomposite Properties and Function. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **2015**, 54, 3717-3725.

[59] Oliveira, M. J. A.; Amato, V. S.; Lugão, A. B.; Parra, D. F. Hybrid hydrogels produced by ionizing radiation technique. *Radiation Physics and Chemistry.* **2012**, 81, 1471–1474.

[60] Rytwo, G. The Use of Clay-Polymer Nanocomposites in Wastewater Pretreatment. *The Scientific World Journal.* **2012**, 2012, 1-7.

[61] Wilpiszewska, K.; Antosik, A. K.; Spychar, T. Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate polymers.* **2015**, 128, 82-89.

[62] Vercelheze, A. E. S.; Marim, B. M.; Oliveira, A. L. M.; Mali, S. Avaliação da Microestrutura de Revestimentos Biodegradáveis Aplicados em Sementes de Milho (*Zea mays* L.). V Simpósio de bioquímica e biotecnologia. **2015**.

- [63] Bays, R.; Baudet, L.; Henning, A. A.; Filho, O. L. Recobrimento de sementes de soja com micronutrientes, fungicida e polímero. *Revista Brasileira de Sementes*. **2007**, 29, 60-67.
- [64] Taylor, A. G.; Allen, P. S.; Bennett, M. A.; Bradford, K. J.; Burns, J. S.; Misra, M. K. Seed enhancements. *Seed Science Resenhu*. **1998**, 8, 245-256.
- [65] Farooq, M.; Wahid, A.; Siddique, K. H. M. Micronutrient application through seed treatments – a review. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. **2012**, 12, 125-142.
- [66] Pedrini, S.; Merritt, D. J.; Stevens, J.; Dixon, K. Seed Coating: Science or Marketing Spin?. *Trends in Plant Science*. **2017**, 22, 106-116.
- [67] Jacob, S. R.; Kumar, M. B. A.; Varghese, E.; Sinha, S. N. Hydrophilic polymer film coat as a micro-container of individual seedfacilitates safe storage of tomato seeds. *Scientia Horticulturae*. **2016**, 204, 116–122.
- [68] Jisha, K. C.; Vijayakumari, K.; Puthur, J. T. Seed priming for abiotic stress tolerance: an overview. *Acta Physiol Plant*. **2013**, 35, 1381–1396.
- [69] Ashraf, M. Y.; Mahmood, K.; Ashraf, M.; Akhter, J.; Hussain, F. Optimal Supply of Micronutrients Improves Drought Tolerance in Legumes. *Crop Production for Agricultural Improvement*. Springer Netherlands. **2012**, 637-657.
- [70] Martins, V. C.; Braga, E. C. O.; Godoy, R. L. O.; Borguini, R. G.; Pacheco, S.; Santiago, M. C. P. A.; Nascimento, L. S. M. Nanotecnologia em alimentos: uma breve revisão. *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*. **2015**, 7, 25-42.
- [71] Lopes, J. F.; Coelho, F. C.; Rabello, W. S.; Rangel, O. J. P.; Gravina, G. A.; Vieira, H. D. Produtividade e composição mineral do feijão em resposta às adubações com molibdênio e níquel. *Revista Ceres*. **2016**, 63, 419-426.

- [72] Avelar, S. A. G., Baudet, L., Peske, S. T., Ludwig, M. P., Rigo, G. A., Crizel, R. L., & de Oliveira, S. Armazenamento de sementes de soja tratadas com fungicida, inseticida e micronutriente e recobertas com polímeros líquido e em pó. *Ciência Rural*. **2011**, 41, 1719-1725.
- [73] Custódio, C. C.; Ambiel, A. C.; Rodrigues, D. Z.; Agostini, E. A. T.; Factur, V. D.; Pavanelli, L. E. Peliculização de sementes intactas e escarificadas de Brachiaria Brizantha (Hochst. ex A. Rich.) Stapf. *Pesquisa Agropecuária Tropical*. **2011**, 41, 314-321.
- [74] Ludwig, M. P.; Filho, O. A. L.; Baudet, L.; Dutra, L. M. C.; Avelar, S. A. G.; Crizel, R. L. Qualidade de sementes de soja armazenadas após recobrimento com aminoácido, polímero, fungicida e inseticida. *Revista Brasileira de Sementes*. **2011**, 33, 395 – 406.
- [75] Johnson, G. A.; Hicks, D. H.; Stewart, R. F.; Duan, X. Use of temperature-responsive polymer seed coating to control seed germination. In VI Symposium on Stand Establishment and ISHS Seed Symposium 504. **1999**, 229-236.
- [76] Boyandin, A. N.; Kazantseva, E. A.; Varygina, D. E.; Volova, T. Constructing slow-release formulations of ammonium nitrate fertilizer based on degradable poly(3-hydroxybutyrate). *Journal Agriculture Food Chemistry*. **2017**, 32, 6745-6752.
- [77] Caruso, C., Maucieri, C., Berruti, A., Borin, M., & Barbera, A. C. Responses of Different *Panicum miliaceum* L. Genotypes to Saline and Water Stress in a Marginal Mediterranean Environment. *Agronomy*. **2018**, 8, 8-23.
- [78] Chen, X., Wang, H., Liu, W., Li, G., Yu, D., & Song, Z. A stable AKD-in-water emulsion: Stabilized by MSG-modified laponite nanoparticle. *Journal of Dispersion, Science and Technology*. **2017**, 38, 1067-1072.

- [79] Zimowska, M., Gurgul, J., Pálková, H., Olejniczak, Z., Łątka, K., Lityńska-Dobrzyńska, L., & Matachowski, L. Structural rearrangements in Fe-porous clay heterostructures composites derived from Laponite® –Influence of preparation methods and Fe source. *Microporous and Mesoporous Materials.* **2016**, 231, 66-81.
- [80] Ling, J.; Li, N.; Yang, X.; Ma, J.; Du, J.; Wang, D.; Xu, S. Strengthening mechanism of poly (acrylamide)/graphene oxide/laponite dual nanocomposite hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science.* **2017**, 134, 1-7.
- [81] Passos, M. F.; Dias, D. R. C.; Bastos, G. N. T.; Jardini, A. L.; Benatti, a. C. B.; Dias, C. G. b. T.; Filho, R. M. pHEMA hydrogels: Synthesis, kinetics and in vitro tests. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* **2016**, 125, 361–368.
- [82] Salgado-Delgado, R.; Bustos-Figueroa, L. A.; García-Hernández, E.; Vargas-Galarza, Z.; Salgado-Delgado, A. M.; Olarte-Paredes, A.; Lara, T. L.; Zaragoza, J. B. H.; Castaño, V. M. Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate-Bis [Trimethoxysilylpropyl] Amine) Hybrid Networks. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* **2016**, 4, 756-763.
- [83] Xiang, Y.; Peng, Z.; Chen, D. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties. *European Polymer Journal.* **2006**, 42, 2125-2132.
- [84] Zhao, J.; Hao, Y.; Cao, L.; Wang, J.; Wang, W.; Wu, X. Preparation of PHEMA/nHAP nanocomposites via in situ polymerization in supercritical carbon dioxide for biomedical applications. *Fibers and Polymers.* **2017**, 5, 868-874.
- [85] Glinel, K.; Laschewsky, A.; Jonas, A. M. Ordered Polyelectrolyte “Multilayers”. 3. Complexing Clay Platelets with Polycations of Varying Structure. *Macromolecules.* **2001**, 34, 5267-5274.

- [86] Daniel, L. M.; Frost, R. L.; Zhu, H. I. Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2008**, 321, 302-309.
- [87] Passos, M. F.; Fernández-Gutiérrez, M.; Vázquez-Lasa, B.; San Román, J.; Maciel Filho, R. PHEMA-PLLA semi-interpenetrating polymer networks: A study of their swelling kinetics, mechanical properties and cellular behavior. *European Polymer Journal*. **2016**, 85, 150-163.
- [88] Bounabi, L.; Mokhnachi, N. B.; Haddadine, N.; Ouazib, F.; Barille, R. Development of poly (2-hydroxyethyl methacrylate)/clay composites as drug delivery systems of paracetamol. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. **2016**, 33, 58-65.
- [89] Brito, C. W. D. Q.; Rodrigues, F. H.; Fernandes, M. V. D. S.; da Silva, L. R.; Ricardo, N. M.; Feitosa, J. P.; Muniz, E. C. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. *Química Nova*. **2013**, 36, 40-45.
- [90] Nie, X.; Adalati, A.; Du, J.; Liu, H.; Xu, S.; Wang, J. Preparation of amphoteric nanocomposite hydrogels based on exfoliation of montmorillonite via in-situ intercalative polymerization of hydrophilic cationic and anionic monomers. *Applied Clay Science*. **2014**, 97, 132-137.
- [91] Gao, W.; Xing, L.; Zhang, Q.; Chen, K.; Liu, P.; Chen, L.; Yang, N.; Zhang, X.; Wang, K.; Wei, Y. Nanocomposite hydrogel incorporated with polymerizable liquid crystal surfactant: shape transition from layered to honeycomb pore structure and thermos/swelling behavior. *Reactive and Functional Polymers*. **2016**, 102, 53-61.

- [92] Iminova, R. S.; Zhumagalieva, S. N.; Beisebekov, M. K.; Abilov, Z. A.; Mun, G. A. Structure and swelling of polymer-clay nanocomposites. *Eurasian Chemico-Technological Journal.* **2009**, 11, 213-220.
- [93] Hagerman, M. E.; Salamone, S. J.; Herbst, R. W.; Payeur, A. L. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Cations as Photoprobes of Clay Tactoid Architecture within Hectorite and Laponite Films. *Chemistry Materials.* **2003**, 2, 443-450.
- [94] Arbeloa, F. L.; Martínez, V. M., Arbeloa, T.; Arbeloa, I. L. Photoresponse and anisotropy of rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* **2007**, 8, 85-108.
- [95] Costantini, A.; Luciani, G.; Silvestri, B.; Tescione, F.; Branda, F. From nanocomposite to blend hybrid pHEMA/SiO₂ hydrogels: the effect of chemical coupling on thermal stability, swelling and bioactivity. *Solid State Phenomena.* **2009**, 151, 118-122.
- [96] Zhu, A.; Li, G.; Jiang, J. Novel Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate-Acrylamid)/Clay Nanocomposite Gels with Enhanced Mechanical Strength. *Journal of Macromolecular Science.* **2012**, 51, 1002-1010.
- [97] Oral, A.; Shahwan, T.; Güler, Ç. Synthesis of poly-2-hydroxyethyl methacrylate-montmorillonite nanocomposite via in situ atom transfer radical polymerization. *Journal of Materials Research.* **2008**, 23, 3316-3322.
- [98] Wu, J.; Wei, Y.; Lin, J.; Lin, S. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite. *Polymer.* **2003**, 44, 6513-6520. [] Gupta, M. K.; Bajpai, J.; Bajpai, A. K. Preparation and characterizations of superparamagnetic iron oxide-embedded poly (2-hydroxyethyl methacrylate) nanocarriers. *Journal of Applied Polymer Science.* **2014**, 131, 1-14.

- [99] Rashidzadeh, A.; Olad, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly (AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. *Carbohydrate polymers.* **2014**, 114, 269-278.
- [100] Kamoun, E. A.; Menzel, H. HES-HEMA nanocomposite polymer hydrogels: swelling behavior and characterization. *Journal of Polymer Research.* **2012**, 19, 1-14.
- [101] Bounabi, L.; Mokhnssachi, N. B.; Haddadine, N.; Ouazib, F.; Barille, R. Development of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/clay composites as drug delivery system of paracetamol. *Journal of Drug Delivery Science and Technology.* **2016**, 33, 58-65.
- [102] Fallah, S.; Malekzadeh, S.; Pessarakli, M. Seed priming improves seedling emergence and reduces oxidative stress in *Nigella sativa* under soil moisture stress. *Journal of Plant Nutrition.* **2018**, 41, 29-40.
- [103] Dorneles, K. R.; Pazdiora, P. C.; Silva, F. J. A.; Moccellin, R.; Farias, C. R. J. Control of *Bipolaris Oryzae* (Breda de Haan) using *Curcuma longa* (Linnaeus) extract and effect of this extract on rice seed physiology. *Revista Caatinga.* **2018**, 31, 99 – 105.
- [104] Accinelli, C.; Abbas, H. K.; Little, N. S.; Kotowicz, J. K.; Mencarelli, M.; Shier, W. T. A liquid bioplastic formulation for film coating of agronomic seeds. *Crop Protection.* **2016**, 89, 123-128.
- [105] Gorim, L.; Asch, F. Seed Coating Increases Seed Moisture Uptake and Restricts Embryonic Oxygen Availability in Germinating Cereal Seeds. *Biology.* **2017**, 6, 31- 44.