



# **Universidade Estadual de Maringá**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes para uso eficiente de água”**

Tese apresentada por ***Marcos Rogério Guilherme*** ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

**MARINGÁ, JUNHO/2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

## ÍNDICE

<b>APRESENTAÇÃO</b>	viii
<b>AGRADECIMENTOS</b>	ix
<b>Contribuições em periódicos</b>	xi
<b>Lista de abreviações</b>	xiii
<b>Resumo</b>	xv
<b>Abstract</b>	xvii
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Materiais absorventes e superabsorventes</b>	01
<b>1.Considerações iniciais</b>	01
<i>1.1. Materiais absorventes</i>	01
<i>1.2. Materiais superabsorventes</i>	03
<i>1.3. Aplicações de hidrogéis superabsorventes</i>	04
<i>1.4. Aplicação em produtos utilizados na agricultura e horticultura</i>	06
<b>1.5. Objetivos</b>	10
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Síntese de hidrogéis superabsorventes à base de goma do cajueiro quimicamente modificada</b>	12

<b>2.1. Introdução</b>	12
<b>2.2. Materiais e métodos</b>	16
2.2.1. <i>Materiais</i>	16
2.2.2. <i>Modificação química da Goma do Cajueiro</i>	16
2.2.3. <i>Síntese dos hidrogéis superabsorventes de goma do cajueiro modificada co-polimerizada com acrilamida (GCMA-co-AAm)</i>	17
2.2.4. <i>Análise por FTIR</i>	17
2.2.5. <i>Análise por RMN <sup>1</sup>H</i>	17
2.2.6. <i>Análise de RMN <sup>13</sup>C</i>	18
2.2.7. <i>Determinação da quantidade de grupos vinílicos presentes na estrutura da Goma do cajueiro modificada (GCMA)</i>	18
2.2.8. <i>Cinética de intumescimento (I)</i>	19
2.2.9. <i>Influência de íons no grau de intumescimento dos hidrogéis</i>	19
<b>2.3. Resultados e discussão</b>	20
2.3.1. <i>Análises de FTIR</i>	21
2.3.2. <i>Análises de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C</i>	24
2.3.3. <i>Teor de grupos vinílicos presentes na GCMA</i>	26
2.3.4. <i>Grau de intumescimento (I) dos hidrogéis (superabsorção de água)</i>	28
2.3.5. <i>Influência de íons Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup> no grau de</i>	32

<i>intumescimento dos hidrogéis</i>	
<b>2.4. Conclusões</b>	35
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Morfologia e propriedade mecânicas de hidrogéis superabsorventes de GCMA-co-AAm</b>	36
<b>3.1. Introdução</b>	36
<b>3.2. Materiais e métodos</b>	38
3.2.1. <i>Síntese dos hidrogéis</i>	38
3.2.2. <i>Medidas de Intumescimento (absorção de     água)</i>	39
3.2.3. <i>Medidas de retenção (RA) de água pelos     hidrogéis</i>	39
3.2.4. <i>Análise morfológica dos hidrogéis</i>	40
3.2.5. <i>Determinação do módulo de elasticidade de     hidrogéis de GCMA-co-AAm</i>	40
<b>3.3. Resultados e discussão</b>	42
3.3.1. <i>Intumescimento</i>	43
3.3.2. <i>Retenção de água</i>	44
3.3.3. <i>Morfologia dos hidrogéis</i>	46
3.4.4. <i>Propriedades mecânicas</i>	50
<b>4. Conclusões</b>	52

## Capítulo 4

<b>Síntese de hidrogéis de rápida superabsorção baseados em Goma Arábica modificada</b>	53
<b>4.1. Introdução</b>	53
4.1.2 <i>Goma Arábica (GA)</i>	55
<b>4.2. Materiais e métodos</b>	55
4.2.1 <i>Materiais</i>	
4.2.2. <i>Modificação química da GA com metacrilato de glicidila (GMA)</i>	55
4.2.3. <i>Análise FT-IR da GA modificada</i>	55
4.2.4. <i>Análise de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C da GAMA</i>	56
4.2.5. <i>Neutralização do ácido acrílico (AAc)</i>	56
4.2.6. <i>Síntese de hidrogéis de goma arábica modificada copolimerizada com acrilato e acrilamida (GAMA-co-AAc-co-AAm).</i>	57
4.2.7. <i>Determinação do Grau de intumescimento (I) de hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm</i>	57
4.2.8. <i>Determinação do mecanismo de penetração (captação) de água no hidrogel</i>	57
4.2.9. <i>Morfologia da GAMA e hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm</i>	58
4.2.10. <i>Propriedades mecânicas: determinação do</i>	59

<i>módulo de elasticidade</i>	
4.2.11. <i>Retenção de água</i>	59
<b>4.3 Resultados e discussão</b>	60
4.3.1. <i>Análise de FT-IR</i>	60
4.3.2. <i>Análise de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C</i>	61
4.3.3. <i>Intumescimento</i>	63
4.3.4. <i>Mecanismo de penetração (captação) de água no hidrogel</i>	66
4.3.5. <i>Morfologia de filmes de GAMA e de hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm</i>	68
4.3.6. <i>Retenção de água</i>	71
4.3.7. <i>Módulo de elasticidade</i>	72
<b>5. Conclusões</b>	73
<b>Capítulo 5</b>	
<b>Remoção seletiva de corante têxtil usando hidrogel superabsorvente de GAMA-co-AAc-co-AAm</b>	75
<b>5.1. Introdução</b>	75
<b>5.2. Materiais e métodos</b>	77
5.2.1. <i>Materiais</i>	77
5.2.2 <i>Modificação da GA e síntese dos hidrogéis superabsorventes</i>	78

5.2.3. Identificação de grupos ionizados por meio de espectroscopia de RMN <sup>13</sup> C	78
5.2.4. Determinação do grau de ionização dos hidrogéis	78
5.2.5. Determinação da absorção de azul de metileno (AM) e alaranjado II	79
<b>5.3 Resultados e discussão</b>	<b>80</b>
5.3.1. Análises de RMN <sup>13</sup> C: identificação de grupos ionizados	80
5.3.2. Intumescimento em função do pH: determinação da razão [COO <sup>-</sup> ]/[COOH]	81
5.3.3. Efeito do pH na absorção de AM pelo hidrogel	83
5.3.4. Efeito da quantidade de hidrogel na absorção de AM	86
5.3.5. Efeito da quantidade inicial de hidrogel na absorção do AM	87
5.3.6. Capacidade máxima de absorção do AM	89
5.3.7. Absorção de AM e alaranjado II	90
<b>5.4. Conclusões</b>	<b>93</b>
<b>Capítulo 6</b>	
<b>Considerações Finais</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>98</b>

## **APRESENTAÇÃO**

Esta tese foi dividida em seis capítulos abrangendo desde a introdução sobre hidrogéis e suas aplicações, descrição da metodologia utilizada, resultados e discussão, conclusões e considerações finais. No Capítulo 1, foram descritas as considerações iniciais relativas aos dados da literatura dos hidrogéis superabsorventes. Nos capítulos 2, 3, 4 e 5 foram descritos os trabalhos práticos, sendo feito, em cada um destes capítulos, após uma breve introdução, uma documentação do desenvolvimento experimental, resultados e discussão e conclusões. Procurou-se focar a síntese e caracterização química dos materiais desenvolvidos, e suas propriedades intrínsecas objetivando suas aplicações. No capítulo 6 foram feitas as considerações finais.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela determinação que deu ao homem, que nos faz seguir em frente mesmo nas mais diversas dificuldades.

Ao Professor Edvani Curti Muniz, pela orientação e apoio.

À universidade Estadual de Maringá, em especial ao departamento de Química, pela oportunidade.

Ao CNPq/CT-Hidro pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Adley Forti Rubira e ao doutorando Adriando V. Reis, pela contribuição nas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Wilson e Tânia pela amizade e apoio incondicional.

A minha mãe e irmãos pela dedicação e amizade.

Aos amigos de laboratório pela dedicação e amizade.

Ao Claudemir e à Cristina, da secretaria de pós-graduação, pela prestatividade.

À Kaysa, minha querida esposa, quem sempre esteve lado a lado mantendo seu apoio incondicional, mesmo nas mais duras dificuldades.

### Contribuições em periódicos

- 1-Guilherme MR, Campese GM, Radovanovic E, Rubira AF, MUNIZ EC. **Journal of Membrane Science**, 275,187-194, 2006.
- 2-Reis AV, Guilherme MR, Cavalcanti OA, Rubira AF, Muniz EC. **Polymer**, 47, 2023-2029, 2006.
- 3-Paulino AT, Guilherme MR, Reis AV, Campese GM, Muniz EC, Nozaki J. **Journal of colloid and Interface Science**, in press, 2006.
- 4-Paulino AT, Minasse FAZ, Guilherme MR, Reis AV, Muniz EC, Nozaki J. **Journal of Colloid and Interface Science**, Aceito, 2006.
- 5-Aouada Fauze A, Guilherme MR, Campese GM, Girotto EM, Rubira, AF, Muniz EC. **Polymer Testing**, 25, 158-165, 2006.
- 6-de Moura, Márcia R, Guilherme, Aouada FA, Radovanovic E, Rubira AF, Muniz EC, **Polymer Testing**, aceito, 2006.
- 7-Guilherme MR, de Moura MR, Radovanovic E, Gueskens G, Rubira AF, Muniz EC, **Polymer**, 46, 2668-2674, 2005.
- 8-Guilherme MR, Campese GM, Radovanovic E, Rubira AF, Feitosa JPA, Muniz Edvani C, **Polymer**, 46, 7867-7873, 2005.
- 9-Guilherme MR, Reis AV, Takahashi SH, Rubira AF, Feitosa, JPA, Muniz EC. **Carbohydrate Polymers**, 61, 464-471, 2005.
- 10-de Moura MR, Guilherme MR, Campese GM, Radovanovic E, Rubira AF, MUNIZ EC. **European Polymer Journal**, 41, 2845-2852, 2005.
- 11-Guilherme MR, da Silva R, Geuskens G, Rubira AF, Muniz EC. **Reactive & functional polymers**, 61, 233-243, 2004.
- 12-Guilherme MR, da Silva R, Girotto EM, Rubira AF, Muniz EC. **Polymer**, 44, 4213-4219, 2003.
- 13-Guilherme MR, Toledo EA, Rubira AF, Muniz EC. **Journal of Membrane Science**, 210, 129-136, 2002.
- 14-Campese GM, Guilherme, MR, Tambourgi EB. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, aceito, 2006.
- 15-Reis AV, Guilherme MR, Rubira AF, Muniz EC. **Polymer**, submetido, 2006.

16-Paulino AT, Guilherme MR, Muniz EC, Nozaki J, **Journal of hazardous materials** , submetido, 2006.

### Publicação em revista

1-Guilherme MR, Rubira AF, Muniz EC, Feitosa, JPA. **Revista da Propriedade Industrial**, 16 maio 2006.

### Patentes

1-Guilherme MR, Reis AV, Rubira AF, Muniz EC. **Hidrogéis de rápida superabsorção constituídos de goma arábica, acrilatos e acrilamida. 2005.**

Patente: Privilégio e Inovação n.º PI-0506316-7 depositada em 15 de Agosto de 2005.

2-Guilherme MR.; Muniz EC, Feitosa JAP, Rubira AF. **Hidrogéis superabsorventes constituídos da goma do cajueiro modificada e acrilamida. 2004.**

Patente: Privilégio e Inovação n.º PI-0404265-4 depositada em 29 de Setembro de 2004 (Concessão).

3-Guilherme MR, Rubira, AF, Muniz EC, **Membrana termo-sensível de poli(N-isopropil acrilamida) revestido com poli(acrilamida), tipo sanduíche, 2005.**

Patente: Privilégio e inovação: n.º PI-0503651-8 depositada em 09 de Dezembro de 2005.

4-Guilherme MR, Reis AV, Rubira AF, Muniz EC. **Hidrogéis pH-responsivos constituídos de goma arábica quimicamente modificada. 2006.**

Patente: Privilégio e inovação: n.º PI-0602028-3, depositada em 19 de Maio de 2006.

### Prêmios e títulos

**2006** - Indicação ao Samsung - IUPAC Young Polymer Scientist Award, Samsung - (Macro 2006) World Polymer Congress - 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas.

**2004**- Trabalho premiado na área de química de materiais com Menção Honrosa: Matriz polimérica de hidrogel superabsorvente sintetizada a partir da goma do cajueiro e acrilamida hidrolisada. 27ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, Salvador - BA.

**2003** - Trabalho premiado como melhor painel de fisico-química: Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes baseados na goma do cajueiro e PAAm hidrolisada, Sociedade Brasileira de Química - regionais PR, SC e RS.

## Lista de abreviações

<b>GMA</b>	Metacrilato de glicidila
<b>GC</b>	Goma do cajueiro
<b>GCMA</b>	Goma do cajueiro modificada
<b>GA</b>	Goma arábica
<b>GAMA</b>	Goma arábica modificada
<b>AAm</b>	Acrilamida
<b>PAAm</b>	Poliacrilamida
<b>NaAAc</b>	Acrilato de sódio
<b>PAAc</b>	Poliacrilato de sódio
<b>GCMA-co-AAm</b>	Hidrogel de goma do cajueiro modificada e co-polimerizada com acrilamida
<b>GAMA-co-AAc-co-AAm</b>	Hidrogel de goma arábica modificada e co-polimerizada com acrilato e acrilamida
<b>(A/G/h)</b>	Composição dos hidrogéis à base de goma do cajueiro modificada: onde A e G representam quantidades, em $\text{g mL}^{-1}$ , de AAm e GCMA na solução de síntese do hidrogel, respectivamente, e h é o tempo de hidrólise, em horas.
<b>(GA-Ac-Am)</b>	Composição dos hidrogéis à base de goma arábica modificada: onde GA, Ac e Am representam quantidades, $\text{g } 10 \text{ mL}^{-1}$ , de GCMA, NaAAc e AAm, respectivamente

<b>I</b>	Intumescimento
<b>RA</b>	Retenção de água
<b>TEMED</b>	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilenodiamina
<b>DMSO</b>	Dimetil sulfóxido
<b>E</b>	Módulo de elasticidade
$\sigma$	Tensão de compressão
$\lambda$	Deformação da amostra
$\nu_e$	Densidade aparente de reticulação,
<b>n</b>	Expoente difusional
<b>k</b>	Constante de proporcionalidade da rede polimérica que constitui o hidrogel
$\psi$	Tensão de coluna de água
$\theta$	Umidade da amostra
<b>AM</b>	Azul de metileno
$[\text{COO}^-]/[\text{COOH}]$	Grau de ionização dos hidrogéis

## Resumo

Nos últimos anos, a síntese de hidrogéis à base de polissacarídeos, com aplicações voltadas para agricultura e/ou tratamento de efluentes de indústrias têxteis, surgiu como alternativa ecológica porque muitos polissacarídeos são atóxicos e/ou biodegradáveis. Dentre eles destaca-se a goma arábica (GA) e a goma do cajueiro (GC). Neste trabalho, os hidrogéis foram sintetizados de forma que o polissacarídeo seja o constituinte principal da matriz polimérica. Deve ser considerado que estes polissacarídeos, na sua forma natural, não formam géis com propriedades de superabsorção. Visando obter materiais à base de polissacarídeos que apresentem tais propriedades, uma alternativa encontrada para contornar tal limitação foi a modificação química da GA e da GC com metacrilato de glicidila (GMA). Esta modificação consistiu em inserir grupos contendo duplas ligações carbono-carbono, a partir do GMA, na cadeia polimérica daqueles polissacarídeos. Para a obtenção dos hidrogéis à base de goma de cajueiro, a goma modificada (GCMA) foi co-polimerizada com acrilamida (AAm) formando GCMA-co-AAm, seguido de hidrólise. Hidrogéis à base de goma arábica modificada (GAMA) foram obtidos por meio da co-polimerização da GAMA com acrilato de sódio (NaAAc) e AAm, formando GAMA-co-AAc-co-AAm. A modificação química nas estruturas da GC e GMA e a formação dos hidrogéis foram verificadas por meio de espectroscopias de FTIR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . Os hidrogéis obtidos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) após a liofilização, cinéticas de intumescimento (absorção) e de retenção de água e módulo de elasticidade. Um fato que ficou evidente no aspecto morfológico destes hidrogéis foi à alta porosidade, característica inerente de hidrogéis superabsorventes. Tanto o hidrogel de GCMA-co-AAm quanto o de GAMA-co-AAc-co-AAm apresentaram alto grau de intumescimento e podem ser classificados como materiais superabsorventes. Isto foi

atribuído, principalmente, à ionização dos grupos carboxílicos COOH, presentes na estrutura dos hidrogéis, que geram forças de repulsão eletrostática ânion-ânion e induzem a expansão da rede polimérica. Deve ser ressaltado que o hidrogel de GCMA-co-AAm absorveu água o equivalente a cerca de 2000 vezes a sua massa seca, enquanto que o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm intumescceu cerca de 300 vezes. Esta discrepância foi correlacionada à menor elasticidade da estrutura polimérica dos hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm que o dificulta expandir, quando em contato com água. Um fato interessante verificado para este hidrogel foi a sua alta seletividade no processo de absorção de diferentes corantes presentes na mesma solução. Em uma solução aquosa de alaranjado II (AL) e azul de metileno (AM), o hidrogel GAMA-co-AAc-co-AAm absorveu exclusivamente o AM. Este hidrogel removeu ca. de 98 % do AM na solução. Uma hipótese para explicar o excelente desempenho de remoção seletiva do AM é a formação de um complexo, por atração eletrostática, entre os grupos  $\text{-COO}^-$  do hidrogel, com os grupos  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$  do corante.

**Palavras-chave:** Hidrogéis superabsorventes; goma do cajueiro; goma arábica; absorção de água; remoção seletiva de corantes.

## Abstract

Over the past few years, searching of polysaccharide-based hydrogels, for uses in agriculture and/or in treatment of textile effluents, has emerged as an ecological alternative-procedure, because the polysaccharides are non-toxic and/or biodegradable in which both the arabic and the cashew gums are referenced. In this work, the superabsorbent hydrogels were made with the polymer networks supported on the chains of chemically modified polysaccharide. It should be highlighted that both the polysaccharides do not exhibit any superabsorbing properties. With the intention of developing materials that show such properties, the chemical modification of the polysaccharides with glycidyl methacrylate (GMA) has been choice to be a methodology to overcome that challenge. This procedure consisted of coupling chemical bonds of C=C from the GMA onto the polymeric structures of polysaccharide. Superabsorbent hydrogels, made from the chemically modified arabic gum (GAMA), were obtained by co-polymerization of GAMA with acrylate (AAc) and acrylamide (AAM) monomers to form GAMA-co-AAc-co-AAM hydrogel. Also, the cashew-based hydrogels were synthesized by co-polymerization of modified cashew gum (GCMA) with the AAM followed by a hydrolysis process, forming GCMA-co-AAM hydrogel. FTIR, NMR  $^1\text{H}$  and NMR  $^{13}\text{C}$  spectroscopies were used to characterize the modified polysaccharides. Scanning electron microscopy (SEM), water uptake, water retention kinetics, and mechanical properties were used to evaluate the formed hydrogels. The hydrogels exhibited porous morphology, typical characteristic of a superabsorbent hydrogel. Both the GAMA-co-AAc-co-AAM and the GCMA-co-AAM hydrogels showed high water uptake capacity and were assigned as superabsorbent materials. The high water-absorption effect was attributed to anion-anion electrostatic repulsion forces between the carboxylic groups in acrylate and in GAMA segments that cause an expansion of the gel networks. It is important

to note that the GCMA-co-AAm hydrogel swelled up to 2,000-fold relative to its own dry weight, while the GCMA-co-AAc-co-AAm hydrogel swelled 300 times. This difference in swelling behavior was assigned to the lesser elasticity of GCMA-co-AAc-co-AAm polymer networks that hardly allows for it expand upon contact with water. After hydrolyzing, the hydrogel of GCMA-co-AAm presented retention water over 18 days when it was exposed to air at 25 °C. This capability is higher than the commercial product available for use in soil conditioning. This hydrogel presented good selectivity-absorption for dyes removal from aqueous solutions. In experiments using an aqueous mixture of methylene blue (MB) and orange II, the referenced hydrogel exclusively absorbed the MB. This effect was attributed to the formation of an ionic complex between the imines groups  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$  of MB and the ionized carboxylic groups  $\text{COO}^-$  of the acrylate and the GA segments.

**Key-words:** Superabsorbent hydrogels; cashew gum; arabic gum; water superabsorbing; selectivity-absorption of dyes.

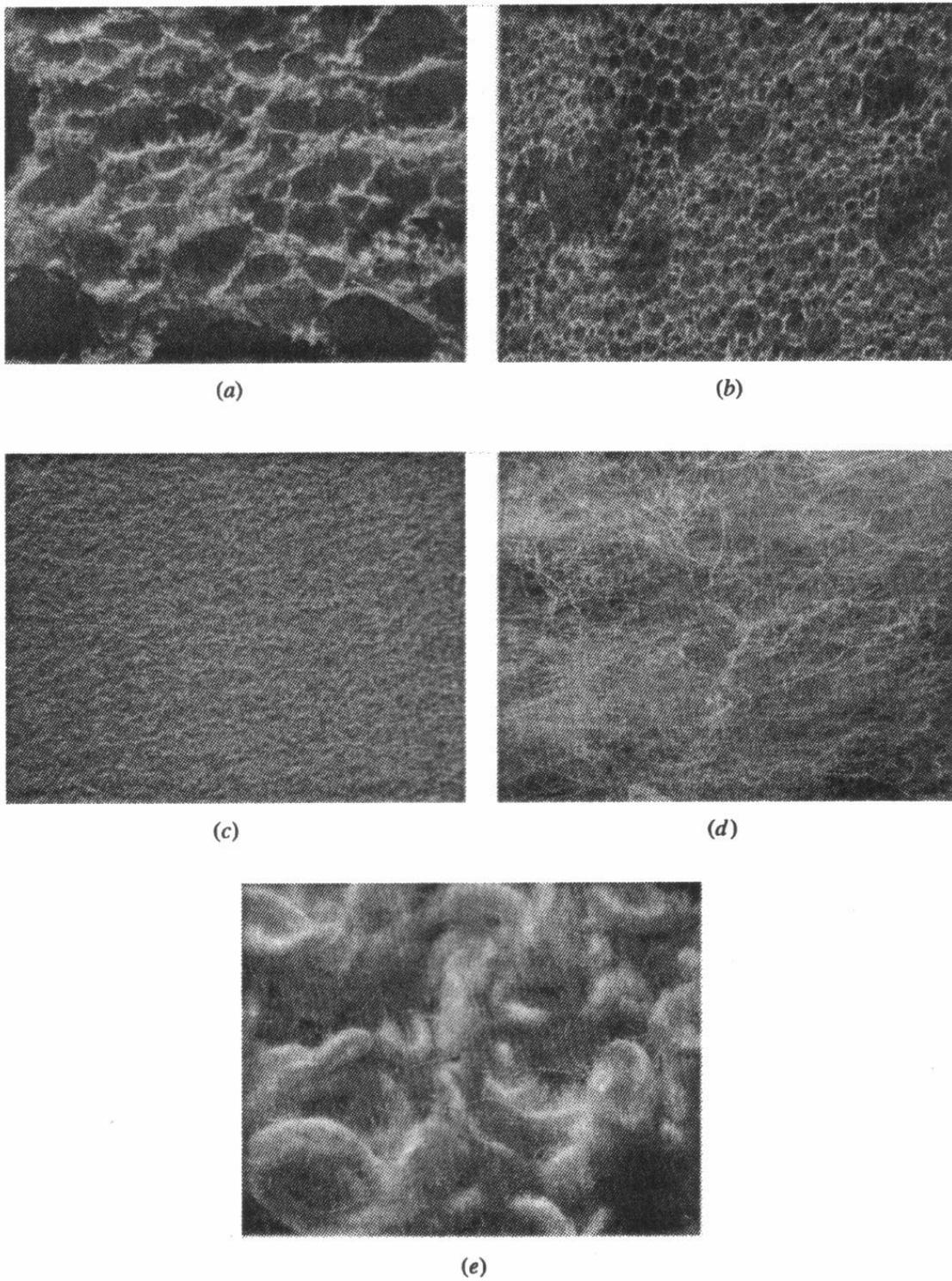
## **CAPÍTULO 1**

### **MATERIAIS ABSORVENTES E SUPERABSORVENTES**

#### **1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

##### **1.1. MATERIAIS ABSORVENTES**

Materiais absorventes são divididos em duas classes: fibras e espumas. Os componentes utilizados na síntese desses materiais variam significativamente. Comumente, são utilizados algodão, celulose, poliacrílicos e poliuretanas. Uma característica importante desses materiais é a presença de poros/aberturas ao longo de sua estrutura, conforme Figura 1.1. Quando imerso em água, o líquido flui rapidamente para o interior do material através dos poros atingindo máximo de absorção no equilíbrio, frequentemente de forma imediata. Embora estes materiais sejam rápidos absorvedores água, seu grau de intumescimento não é superior a 20 (Buchholz and Grahan, 1998; Chatterjee, 1985; Burgeni e Kapur, 1967). Na Tabela I são listados alguns materiais absorventes e seus respectivos graus de intumescimento. O grau de intumescimento é determinado pela razão entre a massa do material intumescido (embebido) e a massa seca. Na literatura, não há uma definição clara do limite máximo ou mínimo de grau de intumescimento para distinguir um material absorvente do superabsorvente.



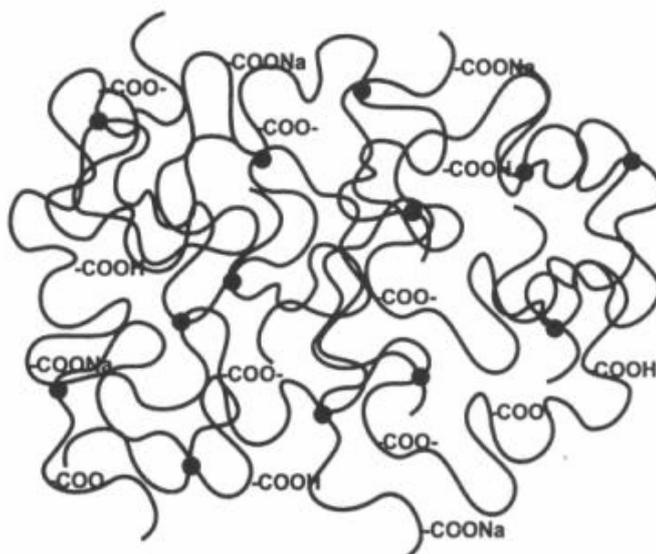
**Figura 1.1** - Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 10 vezes, obtidas para: (a) esponja de acetato de celulose, (b) esponja de poliuretano, (c) filtro de papel, (d) matriz de algodão e (e) tecido atalhado (Buchholz and Grahan, 1998).

**Tabela 1.1** - Grau de Intumescimento em água de materiais absorventes mais comuns.

Material absorvente	Intumescimento ( $\text{g g}^{-1}$ )
Papel de filtro n.º 3	1,8
Esponja de acetato de celulose	7,8
Esponja de poliuretano	10,5
Matriz de algodão	18,9

## 1.2. MATERIAIS SUPERABSORVENTES

Materiais superabsorventes são polímeros reticulados, flexíveis e porosos (Kabiri e colaboradores, 2003). Além disso, sua estrutura polimérica é constituída por grupos iônicos que facilita a absorção de líquidos aquosos (Kabiri and Zohuriaan-Mehr 2003). Na Figura 1.2 está representado um esquema da estrutura polimérica de um material superabsorvente. Pode-se dizer que sua conformação tridimensional se aproxima de um novelo de linhas com longos fios distribuídos aleatoriamente.



**Figura 1.2** - Esquema de uma rede polimérica de material superabsorvente (hidrogel) funcionalizada com grupos carboxilatos. Os pontos circulares representam os retículos.

Quando imerso em meio aquoso este tipo de conformação permite que as cadeias poliméricas sejam expandidas consideravelmente, resultando em um alto grau de intumescimento (Cao e colaboradores, 2005; Kabiri e Zohuriaan-Mehr, 2005; Pourjavadi e colaboradores, 2004). Assim, para ser superabsorvente de água é necessário que o material apresente estrutura contendo grupos iônicos, alta flexibilidade e porosidade.

### 1.3. APLICAÇÕES DE HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES

A utilização de hidrogéis superabsorventes para fabricação de produtos para higiene pessoal, formulações farmacêuticas e agricultura é uma idéia relativamente antiga, datando desde 1966 (Buchholz and Grahan, 1998). A comercialização deste material, no entanto, ocorreu somente no início dos anos 80. Foi e tem sido um grande sucesso comercial o uso destes produtos em fraldas descartáveis (Castel e colaboradores, 1994; Kataja e colaboradores, 1992; Toledo e colaboradores, 1992). Mas foi somente no final desta década que informações técnicas como, por exemplo, estrutura e propriedade passaram a ser realmente conhecidas pela comunidade científica. Embora centenas de patentes tenham sido depositadas (Buchholz and Grahan, 1998) é encontrado, ainda, um número discreto de artigos científicos de hidrogéis superabsorventes, se comparado com o número de artigos científicos relacionados a

hidrogéis não-superabsorventes. Isto é o indicativo do grande interesse de comercializar este tipo de produto.

De uma forma geral, pode-se afirmar que a partir de 1994, o número de artigos científicos relacionados a hidrogéis superabsorventes aumentou apreciavelmente (Institute for Scientific Information, ISI, 2006; Bouranis DL e colaboradores, 1995; Buzetto FA e colaboradores, 2002; Chatzoudis e Rigas, 1998; Chatzoudis GK e Rigas, 1997). Por esta razão, pode-se inferir que nos últimos anos o interesse por hidrogéis superabsorventes deixou de ser apenas comercial para ser também acadêmico e científico. Com efeito, novas metodologias para síntese de materiais superabsorventes são rapidamente desenvolvidas. Com isso, em pouco tempo serão sintetizados novos materiais possivelmente com excelentes desempenhos de absorção de água e com aplicações direcionadas.

Os inúmeros atributos dos hidrogéis superabsorventes fazem deles um atrativo para muitas aplicações. Comparado com materiais absorventes, os hidrogéis superabsorventes têm melhorado significativamente o desempenho dos produtos de higiene com resultado superior quanto à propriedade de absorção de líquidos aquosos e viscosos. Em função da sua propriedade de superabsorção de água, os hidrogéis superabsorventes são usados em muitas outras aplicações como, por exemplo, papel toalha, esponjas cirúrgicas, bandejas de alimentos, tapetes descartáveis para banheiro, bandagem,

curativos e absorventes para remover água de edemas causados por queimaduras (Sannino e colaboradores, 2003).

Quando intumescido o hidrogel pode atuar como um sistema de liberação prolongada de água no solo, aumentando umidade por período maior. Estes materiais também podem ser usados como dispositivos para liberar substâncias solúveis em água. Por exemplo, medicamentos, fertilizantes, etc. podem ser incorporados nos polímeros superabsorventes para produzir produtos sistêmicos de liberação controlada. Outras características do hidrogel é sua natureza elástica, que tem sido usada para controlar a consistência de diversos produtos cosméticos ou para contribuir para flexibilidade e secagem rápida (Magalhães e colaboradores, 1987; Falatah and Almustafa, 1993; Lee and Chiu, 2002; Siepmanna and Peppas, 2001).

#### 1.4. APLICAÇÃO EM PRODUTOS UTILIZADOS NA AGRICULTURA

Os hidrogéis superabsorventes podem ajudar a conservar a água em uma variedade de aplicações na agricultura. Os hidrogéis são misturados a terra, ao substrato, ajudando na retenção de umidade do solo. Os hidrogéis superabsorventes apresentam excelente desempenho para reter a umidade do solo, apesar do fato de que alguns sais diminuem a habilidade de retenção de água pelos hidrogéis. Os hidrogéis são misturados com o solo a uma concentração aproximada de 0,1%. Pequenos benefícios são alcançados em concentrações inferiores e o solo

pode tornar-se esponjoso se forem usadas maiores quantidades de géis, tornando-o completamente saturado de água. Os solos que recebem poucas chuvas, ou que são muito porosos para reter a umidade na região da raiz da planta, podem ser melhorados apreciavelmente pela adição de hidrogéis. A mistura de hidrogéis ao solo prolonga a umidade do local e favorece o desenvolvimento da planta. Em solos argilosos (usando partículas inferiores a 0,005 mm de diâmetro), o hidrogel auxilia no conteúdo de ar do solo quando a partícula de gel expande e contrai durante os ciclos de absorção e evaporação de umidade, pelo menos quando as condições não são extremamente úmidas. Quando o solo é extremamente úmido ou encharcado, o seu conteúdo de oxigênio é muito reduzido prejudicando o crescimento da planta. Neste caso, os hidrogéis poderiam prolongar essa condição desfavorável e seu uso é desaconselhável (Hussain e colaboradores, 1992; Buchholz and Graham, 1998; Azevedo e colaboradores, 2002; Omidian e colaboradores, 2005).

Alguns estudos sobre a eficiência dos hidrogéis no solo apresentaram resultados ruins. Por esta razão, algumas dúvidas foram levantadas em relação da utilidade do hidrogéis superabsorventes no solo. Os resultados conflitantes são conseqüências das variedades de condições do solo presente nos experimentos. É importante enfatizar que os resultados são positivos quando os hidrogéis são utilizados em solo mais secos. Isto porque o gel absorve eficientemente a água e

controla a sua liberação para o solo quando as condições tornam-se mais secas. Por exemplo, os hidrogéis apresentam bons resultados na germinação e sobrevivência de mudas de repolho e no crescimento de milho cultivados em solos sob escassez de água. Em outro experimento, o rendimento do repolho chinês aumentou 10%, comparado com as amostras sem hidrogéis, utilizando às mesmas quantidades de água. (Woodhouse and Johnson, 1991, Perkins-Veazie e colaboradores, 1991; El-Amir, 1991; apud: Buchholz and Graham, 1998; El-Rehim e colaboradores, 2004).

Os solos de viveiros, onde são cultivadas flores, consomem maior percentual de hidrogéis do que na agricultura. Neste caso, a função primária do hidrogéis é a redução do volume e frequência de irrigação das plantas e flores ornamentais. Para o mercado de mudas, as propriedades: a) pequeno peso, b) a esterilidade e c) a necessidade de menor quantidade de solo; são usadas frequentemente para prevenir o nascimento de doenças do solo que poderiam infectar a planta. Tais propriedades também podem contribuir para a eficiência da retenção de água pelo hidrogel.

Os hidrogéis também são usados como aditivos para solo em terrenos para produção de gramados de campos atléticos, como por exemplo, golfe, onde a saúde e o vigor da vegetação são vitais, pois a manutenção é cara. Além da redução do custo de manutenção, o uso de hidrogéis é vantajoso para melhorar a durabilidade da grama nos campos de futebol. Os hidrogéis são

aplicados logo abaixo da grama, próximo às raízes. As gramas são cortadas em fatias e levantadas. Ainda pode-se aplicar o hidrogel a partir de spray em que a partícula de gel está pouca intumescida e pode assim passar através do bico do spray. Este procedimento permite distribuir o gel, e também aditivos tal como fertilizantes e pesticidas. Outro aspecto importante é que o hidrogel pode nutrir o solo por meio de liberação de substâncias ativas (insumos). Estas substâncias podem ser impregnadas no interior do hidrogel por imersão do hidrogel seco, em forma de partículas, nas soluções de insumo. A substância ativa, presente no interior do hidrogel, não é totalmente liberada em único processo de secagem do hidrogel. Em consequência, parte da substância ativa é preservada no interior hidrogel seco que é liberada nas chuvas seguintes ou após as irrigações. Por estas razões, o hidrogel pode ser aplicado como um dispositivo tanto para liberação prolongada de água quanto de insumos agrícolas. É possível, também, associar várias substâncias ativas no interior de um mesmo hidrogel de forma que cada uma delas seja liberada com cinética específica. Assim, é importante que seja determinada a taxa de liberação de cada insumo no interior do hidrogel, em função do tempo. (Chatzoudis GK and Rigas, 1998, Buchholz and Graham, 1998, cap. 7).

Nos últimos anos, a síntese de hidrogéis superabsorventes à base de polissacarídeos, com aplicações voltadas para agricultura, surgiu como alternativa ecológica porque muitos

polissacarídeos são atóxicos e/ou biodegradáveis e alguns deles são comumente encontrados na natureza (Morimoto e colaboradores, 2005; Sinhá e colaboradores, 2001). O desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes à base de polissacarídeos, para aplicações em solo, é uma alternativa química, toxicológica e ecologicamente vantajosa.

### **1.5.1. Objetivos gerais**

1.5.1.1. Desenvolver hidrogéis superabsorventes à base de goma do cajueiro buscando o uso eficiente da água.

1.5.1.2. Desenvolver hidrogéis de superabsorventes à base de goma arábica buscando tratamento de efluentes e uso eficiente da água.

### **1.5.2. Objetivos específicos**

a) Goma do Cajueiro

- i. Promover a modificação química da goma do cajueiro;*
- ii. Caracterização química da goma do cajueiro modificada;*
- iii. Caracterização morfológica e mecânica dos hidrogéis superabsorventes de goma do cajueiro;*
- iv. Determinar a capacidade de absorção e retenção de água dos hidrogéis superabsorventes de goma do cajueiro.*

a) Goma arábica

- v. Promover a modificação química da goma arábica;*

- vi. *Caracterização química da goma arábica modificada;*
- vii. *Obter hidrogéis superabsorventes de goma arábica modificada sem o processo de hidrólise;*
- viii. *Caracterização morfológica e mecânica dos hidrogéis superabsorventes de arábica modificada;*
- ix. *Determinar a capacidade de absorção e retenção de água dos hidrogéis superabsorventes de goma arábica;*
- x. *Determinar a capacidade dos hidrogéis superabsorventes de goma arábica remover corante a partir de meio aquoso.*

## **CAPÍTULO 2**

### **SÍNTESE DE HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES À BASE DE GOMA DO CAJUEIRO QUIMICAMENTE MODIFICADA.**

#### **2.1. INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos, hidrogéis têm despertado interesse de pesquisadores de diferentes áreas devido às suas amplas aplicações (Bell and Peppas, 1995). De uma forma geral, hidrogéis são utilizados como agente espessante, condicionadores de solo, tratamento de efluentes, entre outras, etc. (Al-Darby, 1996; Kazanskii and Drubovoski, 1992; Bouranis e colaboradores, 1995; Chatzoudis and Rigas, 1998). Hidrogéis também ocupam posição de destaque na área farmacêutica, pois são muito utilizados em liberação controlada de fármacos, implantes terapêuticos, cultura de células, etc. (Hoffman, 1987; Hoffman, 2002). Essa variedade de aplicações é devido à habilidade dos hidrogéis absorver e reter quantidades consideráveis de água. Quando um hidrogel seco é colocado em contato com água ocorre a expansão de sua rede (Kabiri e colaboradores, 2003). Na Figura 2.1 é esquematizada a estrutura da matriz polimérica, quando o hidrogel está seco (A) e intumescido (B).

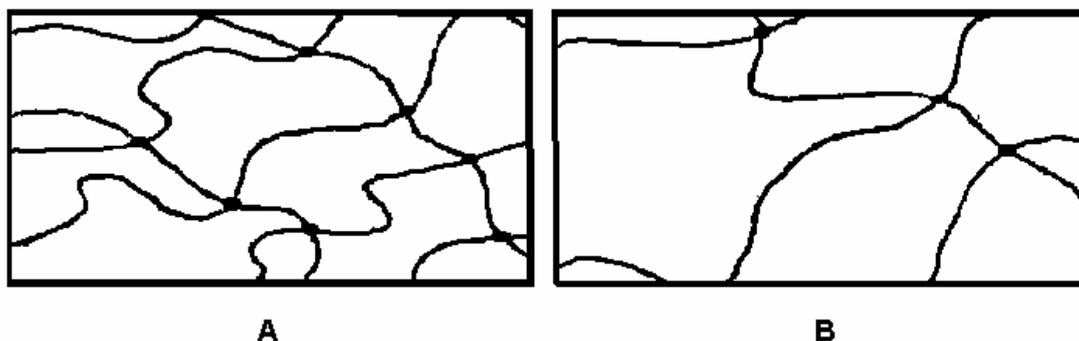


Figura 2.1 - Esquema da estrutura da rede polimérica de um hidrogel no estado seco (A) e intumescido (B).

Para descrever a capacidade de absorção de um hidrogel é necessário observar o quanto ele pode se expandir em um dado solvente. Tecnicamente, a variação de volume de um hidrogel em presença de água pode ser caracterizada por meio de medidas de grau intumescimento (I). O valor de I para um hidrogel pode ser determinado pela razão entre a massa do hidrogel intumescido no equilíbrio e a massa do hidrogel seco.

Para ser aplicado como um condicionador de solo, por exemplo, o hidrogel deve ser um material superabsorvente (Kazanskii, 1992).

Após o ano de 1985 houve um aumento significativo nos estudos relacionados com condicionadores de solo. Isto se deve a dois motivos importantes: primeiro, o aumento populacional que requer maior quantidade de alimentos e segundo, às boas perspectivas do ponto de vista de econômico (Bouranis DL, 1995).

Um material encontrado facilmente em território brasileiro é a goma do cajueiro, GC (Mothé and Rao, 2000; Menestrina e colaboradores, 1997; de Paula e colaboradores, 1995). A GC é um exsudato extraído da árvore *Anacardium occidentale*. A síntese de hidrogéis a partir da goma do cajueiro, GC, pode ser uma boa alternativa. Nas amostras de GC coletadas nas regiões brasileiras foram encontrados unidades de galactose em altas quantidades e arabinose, glicose, raminose ácido glucorônico em pequenas quantidades (Mothé and Rao, 1999). Porém, a GC na sua forma natural não pode ser classificada como um material superabsorvente de água. Uma alternativa para solucionar este problema é a modificação química da GC. Esta modificação consiste em inserir grupos contendo duplas ligações carbono-carbono na cadeia polimérica da GC. Desse modo, a GC modificada pode ser co-polimerizada juntamente com monômeros hidrofílicos. Vários pesquisadores têm modificado quimicamente alguns polissacarídeos como, por exemplo, a galactomanana e a dextrana (van Dijk-Wolthuis e colaboradores, 1995; van Dijk-Wolthuis e colaboradores, 1997; Reis e colaboradores, 2006).

Um dos desafios a ser superado é a falta de consistência mecânica de hidrogéis obtidos de polissacarídeos (Reis AV, 2003). Para solucionar este problema foi proposto, neste trabalho, realizar a enxertia da GC modificada com poli(acrilamida), PAAm. A poli(acrilamida) é obtida a partir do monômero acrilamida, AAm (Tao e colaboradores, 2005).

Hidrogéis obtidos a partir da AAm possuem boas propriedades mecânicas e são hidrofílicos (Gutowska e colaboradores, 1994). Porém, o valor de I dos hidrogéis de PAAm não é superior a 50 (Muniz EC, 2001). Ainda, o valor de I de hidrogéis de PAAm pode ser aumentado após processo de hidrólise (Bouranis DL, 1995; Hüttermann, 1999), em que são gerados grupos de ácidos carboxílicos. Bouranis e colaboradores (1995) desenvolveram hidrogéis baseados em PAAm hidrolisada para serem aplicados como condicionadores de solo. Esses hidrogéis apresentam valores de I próximos a 400. Portanto, a presença de grupos carregados é um fator importante, que pode influenciar significativamente na hidrofilicidade do hidrogel. Outro fator que também pode influenciar na atividade do hidrogel em aplicações como condicionadores de solos é a presença de íons (Bouranis DL e colaboradores, 1995). O hidrogel de PAAm, após hidrólise, apresenta em sua estrutura grupos de ácidos carboxílicos (COOH). Se estiverem carregados negativamente podem ser neutralizados por interação com espécies catiônicas. O resultado é um decréscimo no valor de I do hidrogel. Paralelamente a isto ocorre um outro fato que prejudica a interação entre a água e o hidrogel: em alguns casos, a água interage preferencialmente com o sal diminuindo o intumescimento do hidrogel. Por estas razões, é indispensável observar a capacidade do hidrogel intumescer em soluções salinas. Neste capítulo será descrita a modificação química da goma do cajueiro, a síntese de hidrogéis superabsorventes à

base de goma de cajueiro modificada (GCMA) copolimerizada com acrilamida e caracterizações do material de partida (GC), assim como da GCMA e dos hidrogéis obtidos.

## 2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.2.1. Materiais

Goma do cajueiro (CNPc-Embrapa), acrilamida (Aldrich) dimetil sulfóxido (DMSO, Mallinckrodt AR<sup>®</sup>) *N,N,N',N'*-tetrametiletlenodiamina (Aldrich), etanol P.A. (Synth), *N,N,N',N'*-tetrametiletlenodiamina (TEMED, Invitrogen), metacrilato de glicila (GMA), solução tampão pH 10 (Across Organics), ácido nítrico (Synth), persulfato de sódio (Aldrich).

### 2.2.2. Modificação química da Goma do Cajueiro

Inicialmente, a GC foi dissolvida em água destilada e precipitada com álcool etílico, filtrada e seca à temperatura de 40 °C. Este processo foi repetido 2 vezes. Para cada 1 g de GC foram adicionados 4 mL de água destilada e 6 mL DMSO, à temperatura ambiente (ca. 25°C). Após a homogeneização foram adicionados 6 mL de GMA e 0,4 mL do catalisador TEMED, a 0,57 mol.L<sup>-1</sup> em água, sob agitação. Posteriormente, a solução foi transferida para um recipiente com tampa rosqueável e mantida a 40 °C durante 24 h. Após, o polímero modificado (GCMA) foi precipitado em álcool etílico, filtrado e dissolvido em água. Foram realizados 2 ciclos de dissolução, precipitação e filtração. Finalmente, o filtrado foi liofilizado por 24 h.

### **2.2.3. Síntese dos hidrogéis superabsorventes**

Em 10 mL de água destilada foram dissolvidos acrilamida (AAM) e a goma do cajueiro modificada (GCMA). Em seguida, foi adicionado 0,02 g de persulfato de sódio e o sistema foi mantido à temperatura de 50 °C durante 20 minutos. A GCMA copolimeriza com monômeros de AAM e é formada uma rede tridimensional hidrofílica (hidrogel). Após, a hidrólise da AAM presente no hidrogel foi realizada mergulhando-se o hidrogel em uma solução tampão de pH 10 a 40 °C durante 3,0 ou 4,5 horas. Posteriormente, os hidrogéis hidrolisados foram secos com fluxo de ar a 60 °C durante 24 h. Para identificar os hidrogéis foi adotada a notação (A/G/h) onde A e G são as quantidades, em massa, de AAM e GCMA, respectivamente, e h é o tempo de hidrólise, em horas.

### **2.2.4. Análise por FITR**

Amostras liofilizadas da GC, GCMA e do hidrogel GCMA-co-AAM, em pó, foram misturadas com KBr e prensadas até obter a forma de pastilha. Espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro Bomem FTIR modelo MB100.

### **2.2.5. Análise por RMN <sup>1</sup>H**

As análises por RMN <sup>1</sup>H foram realizadas no espectrômetro Varian modelo Oxford 300 operando a 300 MHz a 60 °C. Para obtenção dos espectros de RMN as amostras foram liofilizadas e

em seguida solubilizadas em D<sub>2</sub>O com 0,05% de trimetilsilano (TMS).

#### **2.2.6. Análise de RMN <sup>13</sup>C**

Para a obtenção dos espectros de RMN <sup>13</sup>C as amostras de GC e GCMA foram liofilizadas e em seguida solubilizadas em D<sub>2</sub>O com 0,05% de trimetilsilano (TMS). Amostra de GMA foi dissolvida em CDCl<sub>3</sub> com 0,05% de TMS.

#### **2.2.7. Determinação da quantidade de grupos vinílicos presentes na estrutura da Goma do cajueiro modificada (GCMA).**

A quantidade de grupos vinílicos do GMA presentes na estrutura da GCMA foi determinada por meio de espectroscopia UV-Vis. Para isso foram coletadas alíquotas de 5 mL da mistura reacional em diversos tempos de reação e o polímero modificado foi precipitado com 10 mL de acetona. Após a precipitação, o sobrenadante foi utilizado para determinar as quantidades de GMA remanescentes, em função do tempo. Na seqüência, a amostra foi centrifugada a 3.000 rpm durante 20 minutos para remover os resíduos de GC. É importante destacar que o polissacarídeo foi precipitado com acetona, ao invés de etanol, para evitar qualquer possibilidade de reação do GMA com o solvente. As leituras foram realizadas a 308,5 nm, que é a absorção máxima do GMA dissolvido no mesmo solvente utilizado como "branco". Em seguida, foi elaborada uma curva analítica que correlaciona

absorção com concentração de GMA. As leituras de absorvância foram realizadas somente em amostras cujas soluções eram totalmente transparentes. Todas as análises, incluindo centrifugação e leituras de absorvância, foram realizadas em recipientes totalmente vedados para evitar perda por evaporação de quaisquer componentes da mistura. A quantidade de GMA incorporada foi determinada por meio da diferença entre a concentração inicial de GMA e a concentração de GMA remanescente no sobrenadante.

#### **2.2.8. Cinética de intumescimento (I)**

O intumescimento dos hidrogéis em função do tempo ( $I_t$ ) foi determinado por meio da seguinte equação:

$$I = \frac{M_i}{M_s} \quad (2.1)$$

onde  $M_i$  é a massa do hidrogel intumescido em tempo específico e  $M_s$ , é massa do hidrogel seco.

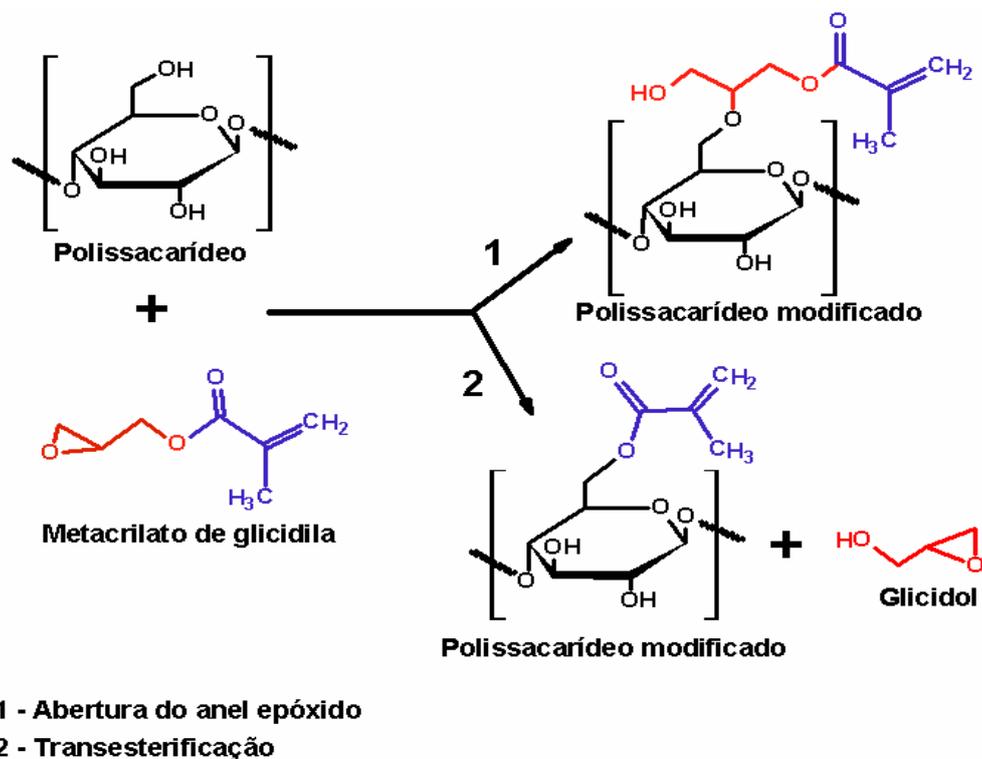
#### **2.2.9. Influência de íons no grau de intumescimento dos hidrogéis**

Hidrogéis secos foram imersos em soluções salinas de NaCl e CaCl<sub>2</sub> durante 48 horas à temperatura ambiente (ca. 25 °C). Como o íon Cl<sup>-</sup> é comum aos dois sais estudados, isto permitiu analisar a influência dos íons Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup> no grau de intumescimento.

O grau de intumescimento dos hidrogéis foi determinado pela razão entre a massa do hidrogel intumescido em solução salina e a massa do hidrogel seco.

#### 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na literatura são descritas duas possíveis reações envolvendo polissacarídeos e o GMA (van Dijk-Wolthuis e colaboradores, 1995; van Dijk-Wolthuis e colaboradores, 1997; Ferreira e colaboradores, 2000). Em uma delas, o GMA reage com o polissacarídeo por meio de transesterificação. Neste caso, os produtos formados são o polissacarídeo metacrilatado e o glicidol. O modelo proposto para esta reação está esquematizado na Figura 2.2.



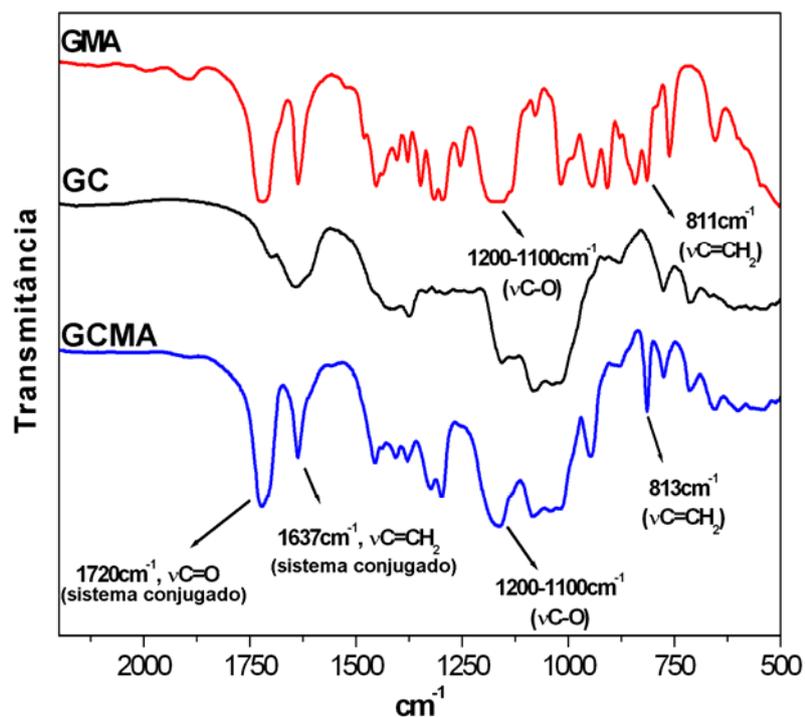
**Figura 2.2** - Representação esquemática dos possíveis mecanismos de reação entre o polissacarídeo e o GMA.

Na outra reação, ocorre a abertura do anel epóxido do glicidil formando o composto 1-metacrilóil-1-glicidil éter. Neste caso, a molécula do GMA é acoplada à estrutura do polissacarídeo. Neste trabalho o objetivo é inserir grupos contendo duplas ligações carbono-carbono no polissacarídeo, o que permite co-polimerizar a GC modificada com monômeros vinílicos e não apurar, em detalhes, qual via ocorre a modificação da GC.

#### **2.4.1. Análises de FTIR**

Os espectros de FTIR da goma do cajueiro (GC), goma do cajueiro modificada (GCMA) e metacrilato de glicidila (GMA) estão apresentados na Figura 2.3. A banda intensa em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , no espectro da GCMA, foi atribuída a estiramentos de ligações C=O, provenientes de sistemas ésteres conjugados. A banda discreta visualizada em cerca de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , no espectro da GC, foi atribuída aos estiramentos dos grupos C=O, oriundos de ácidos glicorônicos. O aparecimento da banda em  $1637\text{ cm}^{-1}$ , no espectro da GCMA, foi relacionado ao estiramento de ligações C=C indicando a presença de grupos provenientes do GMA na estrutura da GC. A banda correspondente, observada no espectro da GC, foi atribuída a grupos carboxílicos de ácidos glicorônicos. A banda em  $813\text{ cm}^{-1}$ , no espectro na GCMA, é uma evidência adicional da inserção de grupos C=C, correspondentes ao GMA, na cadeia do polissacarídeo. A respectiva banda corresponde às deformações de ligações =C-H. A larga banda na

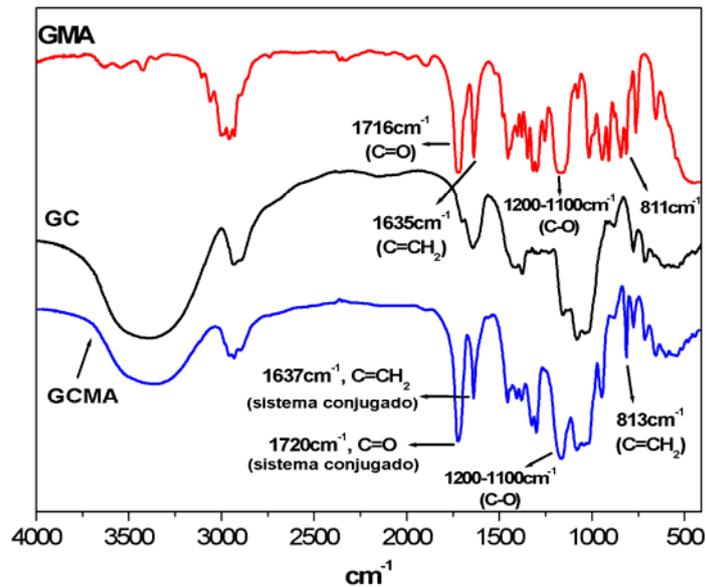
região de  $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ , no espectro da GCMA, é referente a estiramentos de ligações C-O reforçando o argumento que a GC foi modificada pela reação com GMA. Os espectros de FTIR (de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ) da goma do cajueiro (GC), goma do cajueiro modificada (GCMA) e metacrilato de glicidila (GMA) estão apresentados na Figura 2.4.



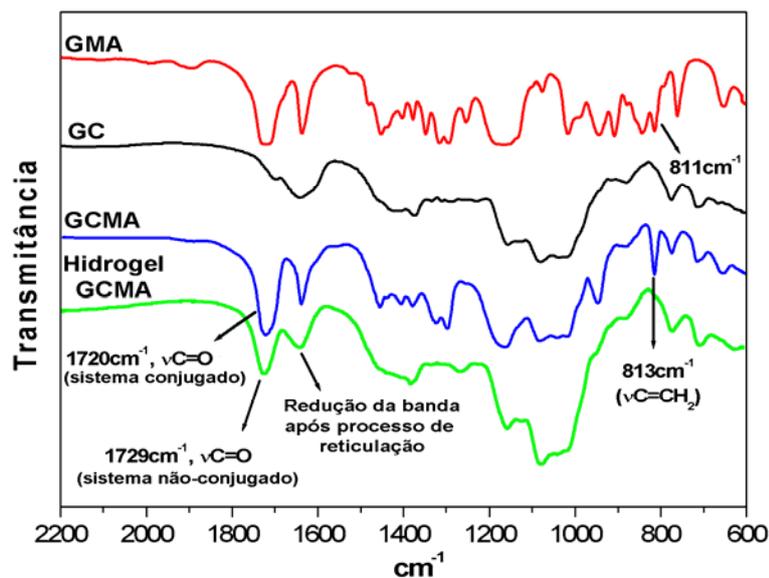
**Figura 2.3.** Espectro de FTIR da Goma do Cajueiro (GC), goma do cajueiro modificada (GCMA) e metacrilato de glicidila (GMA).

Os espectros de FTIR da GCMA, GMA e hidrogel de GCMA estão ilustrados na Figura 2.5. A gelificação (reticulação/copolimerização) do hidrogel foi caracterizada pelo deslocamento da banda de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , no espectro da GCMA, para a região de  $1729\text{ cm}^{-1}$ , no espectro do hidrogel GCMA, atribuído à perda de

conjugação dos grupos ésteres. A banda sem definição em 1637  $\text{cm}^{-1}$  e o completo desaparecimento da banda em 813  $\text{cm}^{-1}$ , ambas no espectro do hidrogel, são evidências adicionais da reação de polimerização da GCMA.



**Figura 2.4.** Espectro geral de FTIR da Goma do Cajueiro (GC), goma do cajueiro modificada (GCMA) e metacrilato de glicidila (GMA).



**Figura 2.5.** Espectro de FTIR da Goma do Cajueiro (GC), goma do cajueiro modificada (GCMA), metacrilato de glicidila (GMA) e hidrogel de GCMA.

A reação de co-polimerização do hidrogel GCMA-co-AAm foi monitorada por FTIR e os espectros estão apresentados na Figura 2.6. A banda larga na região de 1780-1680  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro do hidrogel GCMA-co-AAm, corresponde à sobreposição de bandas provenientes de estiramentos de ligações C=O de ésteres e da deformação de ligações N-H de amidas primárias.

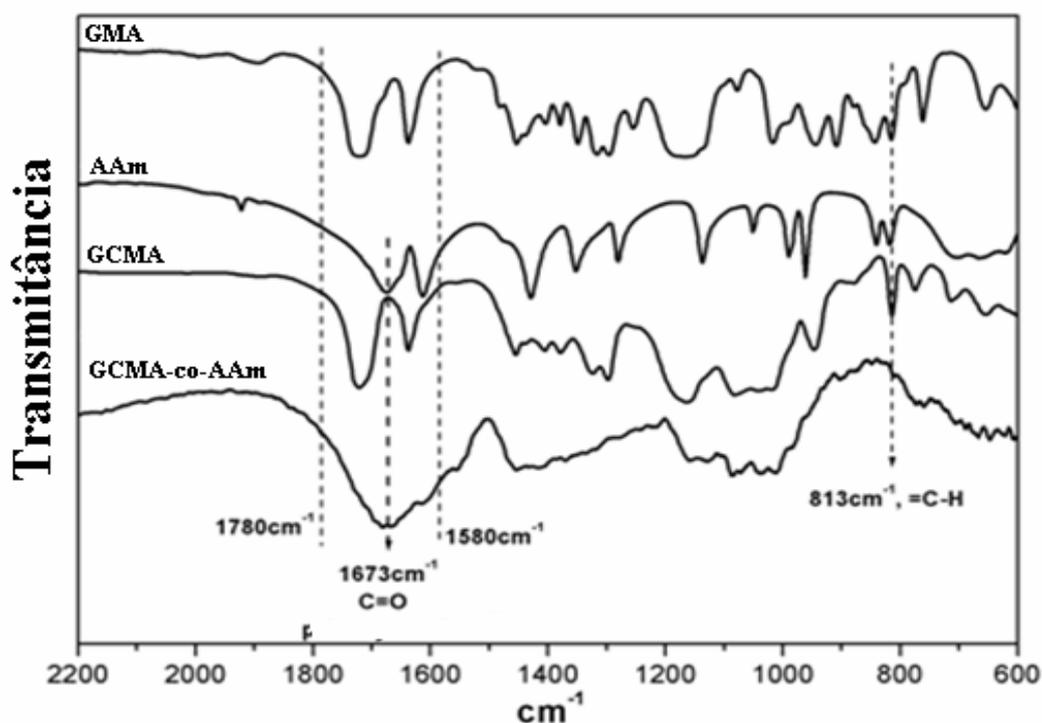


Figura 2.6. Espectro de FTIR da GMA, AAm, GCMA e hidrogel de GCMA-co-AAm.

#### 2.4.2. Análises de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H da GC, GCMA e GMA estão apresentados na Figura 2.7. Os sinais observados em  $\delta$  6,18 ppm e  $\delta$  5,76 ppm, no espectro da GCMA, foram correlacionados com hidrogênios ligados aos carbonos vinílicos. O sinal visualizado em  $\delta$  1,95 ppm refere-se aos hidrogênios de grupos metilas. Os espectros de RMN <sup>13</sup>C da GC, GCMA e GMA estão

ilustrados na Figura 2.8. Os sinais observados no espectro da GCMA em  $\delta$  139 ppm e  $\delta$  140 ppm, correspondentes aos carbonos vinílicos, e o sinal em  $\delta$  19 ppm, atribuído aos carbonos metílicos, confirmam a modificação da GC pela reação com GMA.

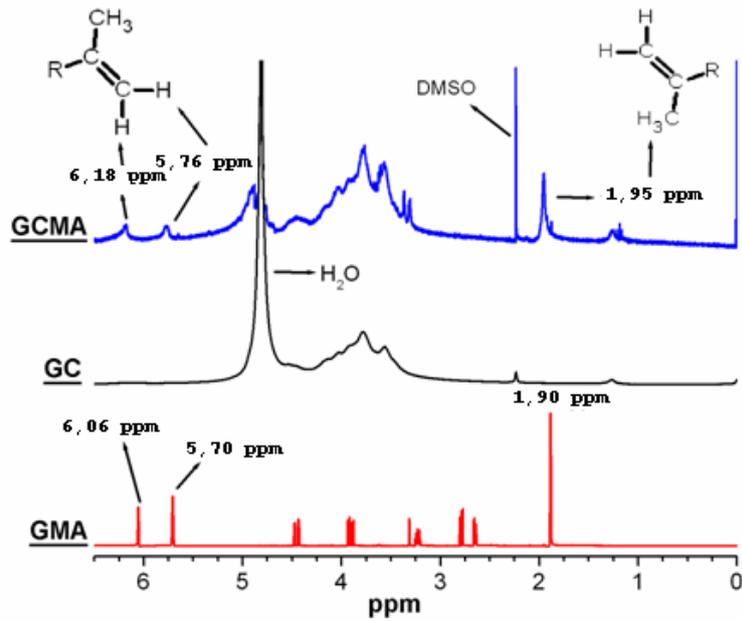


Figura 2.7. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  da GC, GCMA e GMA.

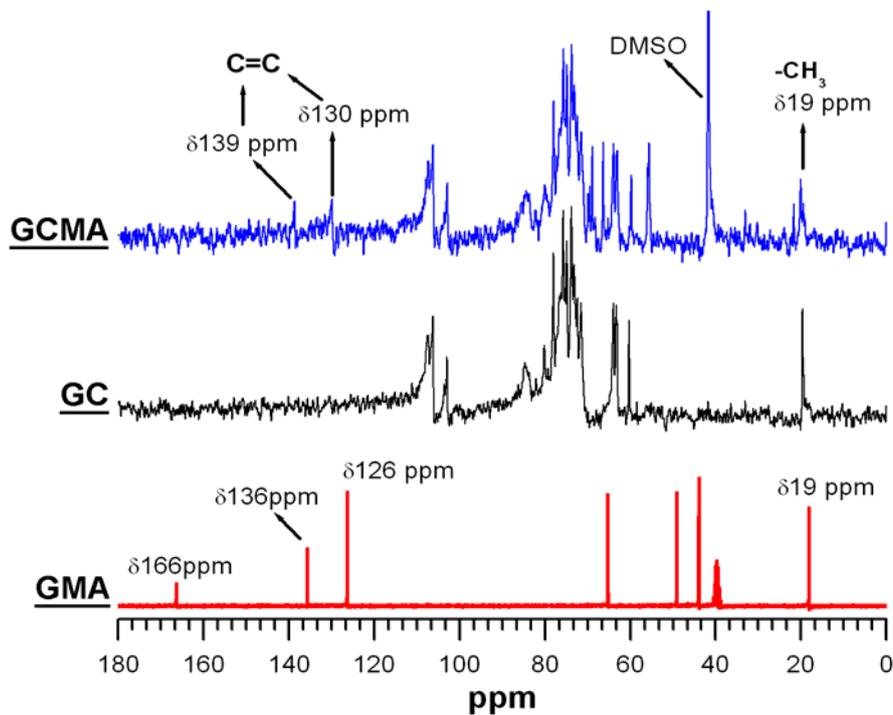


Figura 2.8. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  da GC, GCMA e GMA.

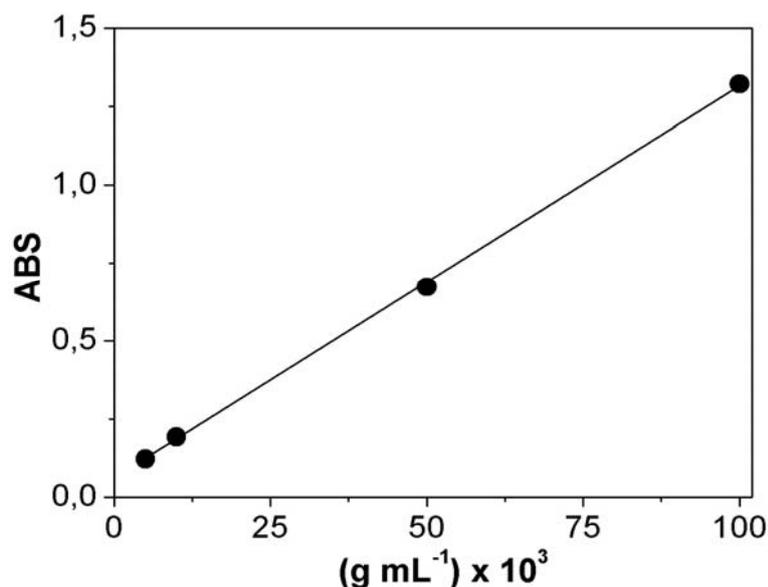
### 2.4.3. Teor de grupos vinílicos presentes na GCMA.

Neste trabalho, a quantidade de grupos vinílicos do GMA incorporados à estrutura da GC foi determinada através de espectroscopia UV-vis. Usualmente, são utilizadas análises de RMN <sup>1</sup>H para determinar o teor de GMA que reagiu com polissacarídeos ou com polímeros sintéticos (Crispim e colaboradores, 2006). Entretanto, esta técnica pode ser empregada especialmente quando o polímero em estudo for constituído por estrutura não complexas, como por exemplo, dextrana, inulina e poli(álcool vinílico), etc. A goma do cajueiro é formada por unidades repetitivas altamente ramificadas e não regulares, conforme Figura 2.9.

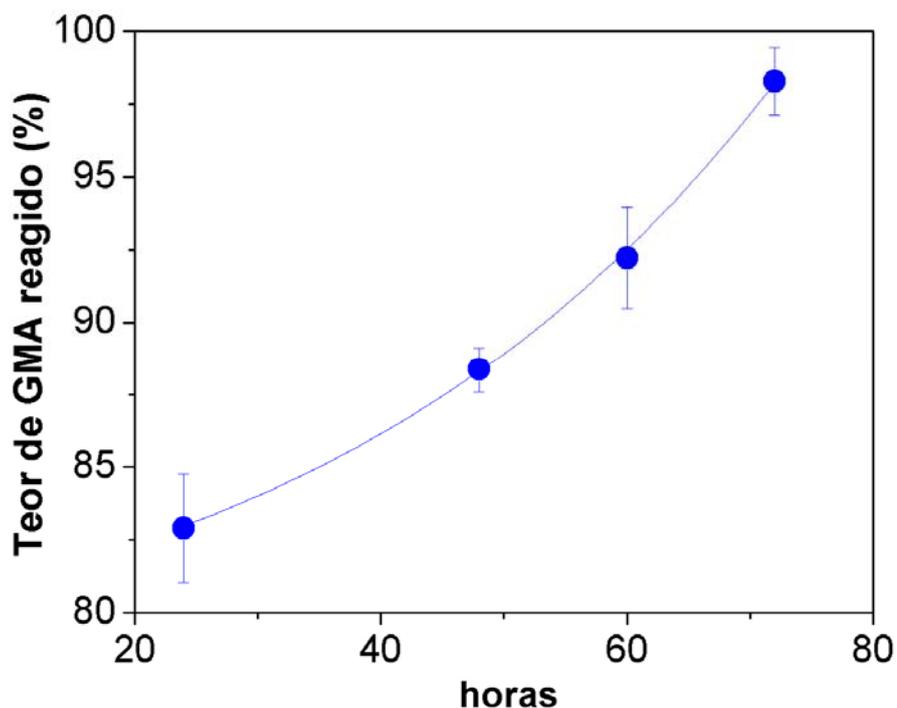


**Figura 2.9** - Estrutura da goma do cajueiro (amostra brasileira) - Gal = galactose, R= D-manose, L-rhamnose, L-arabionse, R' = D-glicose ou D-ácido glicorônico (Anderson e colaboradores, 1974).

O teor de GMA incorporado à estrutura da GC foi determinado a partir da curva analítica, Figura 2.10. O teor de GMA que reagiu com a GC foi determinado em função do tempo de reação e os valores obtidos estão apresentados na Figura 2.11. Durante os experimentos foi verificado que o teor de GMA no sobrenadante diminui com o tempo. Após 72 horas de reação foi verificado um consumo de 98 % de GMA. Por essa razão, foi inferido que o teor de GMA inicial (adicionado para modificar a GC) não é excessivo. Além disso, o alto consumo de GMA é uma forte evidência de que grupos do GMA foram efetivamente incorporados à estrutura da GC. É importante enfatizar que o tempo de reação utilizado neste trabalho foi de 24 horas. Portanto, o teor de GMA que reagiu com polissacarídeo foi cerca de 80 %.



**Figura 2.10** - Curva de calibração utilizada para determinar a quantidade de GMA reagido com a GC.



**Figura 2.11** - Quantidade de GMA que reagiu com a GC, em função do tempo.

#### **2.4.4. Grau de intumescimento (I) dos hidrogéis (superabsorção de água)**

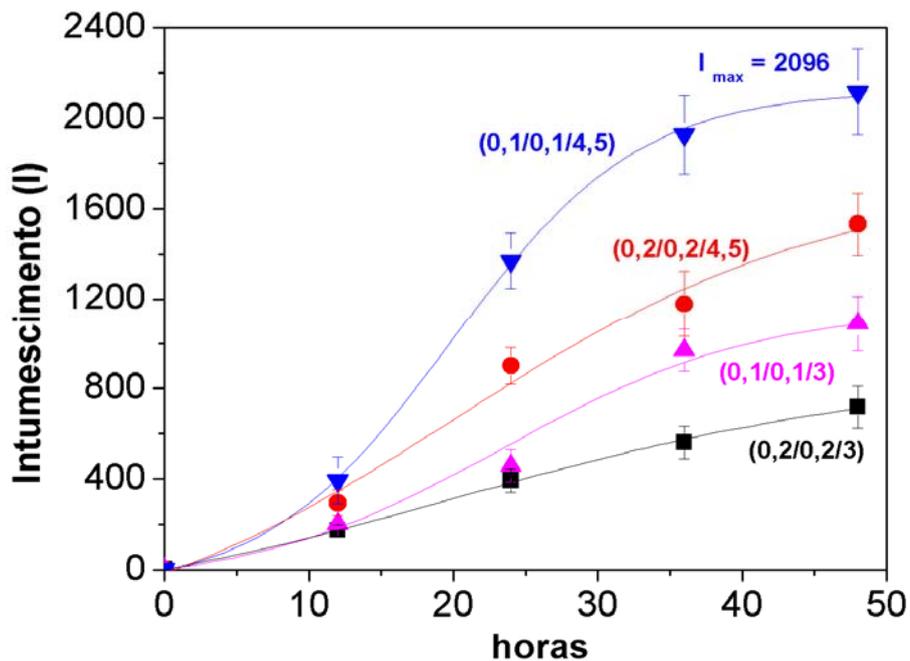
A absorção de água pelos hidrogéis foi investigada por meio de medidas de grau de intumescimento em meios aquosos. É importante ressaltar que o hidrogel constituído apenas de GCMA é extremamente quebradiço, fato que comprometeu a determinação de seu valor de grau de intumescimento.

Para comparação com hidrogéis de GCMA-co-AAm, a GCMA foi co-polimerizada com ácido acrílico, AAc, formando hidrogéis de GCMA-co-AAc. Entretanto, os hidrogéis obtidos apresentaram aspecto fluídico sem formas definidas.

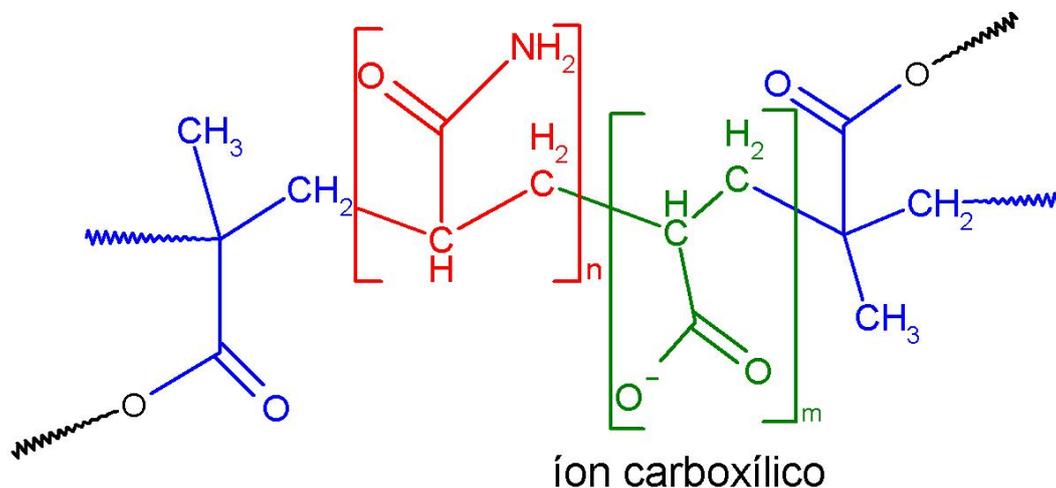
As dependências do grau de intumescimento com o tempo, para os hidrogéis do tipo (0,1/0,1/h) e do tipo (0,2/0,2/h),

estão apresentadas na Figura 2.12. O hidrogel (0,1/0,1/3) intumescceu cerca de 1.000 vezes após 48 h de imersão em água, isto é, para cada 1 g de hidrogel seco foram absorvidas cerca de 1000 g de água. Comparado com o hidrogel (0,2/0,2/3), portanto mesmo tempo de hidrólise e dobro de teor de GCMA e de AAm, o hidrogel (0,1/0,1/3) exibiu melhor desempenho de superabsorção de água. Isto foi correlacionado com o maior teor de GCMA no hidrogel (0,2/0,2/3), que aumenta a densidade de reticulação da matriz e afeta negativamente sua capacidade absorver água. Os hidrogéis (0,1/0,1/4,5) e (0,2/0,2/4,5), portanto hidrolisados por um período maior que o hidrogel (0,2/0,2/3), apresentaram valores de intumescimento entre 1500 e 2000. Por esta razão, pode-se inferir que a absorção de água de hidrogéis GCMA-co-AAm depende fortemente do tempo de hidrólise.

Na hidrólise alcalina dos hidrogéis, grupos amida da AAm são convertidos em grupos carboxílicos (COOH). Quando o hidrogel hidrolisado é imerso em água pura, os grupos COOH são ionizados,  $\text{COO}^-$ , que geram forças de repulsão ânion-ânion inter-moleculares o que provoca a expansão da rede polimérica. Na Figura 2.13 está esquematizada estrutura química do hidrogel de GCMA-co-AAm hidrolisado.



**Figura 2.12** - Intumescimento de hidrogéis de GCMA-co-AAm (A-G-h) em função do tempo de imersão em água. A notação (A-G-h) indica formulação do hidrogel, onde A e G são, respectivamente, teores de AAm e GCMA, em g mL<sup>-1</sup>, e h é o tempo de hidrólise, em horas.



**Figura 2.13** - Segmento estrutural do hidrogel de GCMA-co-AAm

Nas Figuras 2.14 e 2.15 estão ilustradas as fotos dos hidrogéis GCMA-co-AAm intumescidos cerca de 325 e 1000 vezes, respectivamente.



**Figura 2.14** - Fotografia do hidrogel GCMA-co-AAm seco, à esquerda e intumescido 325 vezes, à direita. (Guilherme e colaboradores, Patente - Brasil: PI 0404265-4).



**Figura 2.15** - Fotografia do hidrogel GCMA-co-AAm (0,1/0,01/3) seco, à esquerda e intumescido cerca de 1000 vezes, à direita.

#### **2.4.5. Influência de íons $\text{Na}^+$ e $\text{Ca}^{2+}$ no grau de intumescimento dos hidrogéis**

O grau de intumescimento dos hidrogéis de GCMA-co-AAm diminui quando os géis são colocados em soluções salinas de NaCl ou de  $\text{CaCl}_2$ . Isto está demonstrado nas Figuras 2.16 e 2.17.

O efeito do NaCl no grau de intumescimento de hidrogéis (A-0,1-3) de GCMA-co-AAm pode ser observado nas curvas da Figura 2.16. Nesta pode ser observado que a absorção de água pelo hidrogel é diminuída quando é adicionado o NaCl. Este efeito é mais intenso em hidrogéis com menores concentrações de AAm. Em água pura foi verificado que os hidrogéis com menores quantidades de AAm possuem altíssimos graus de intumescimento. Os íons  $\text{Na}^+$  interagem com os grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) formando grupos  $\text{COONa}$ . Os grupos carboxilatos, que geravam repulsões eletrostáticas inter-macromoleculares, passam a interagir com os íons  $\text{Na}^+$ . Neste caso, a rede polimérica do hidrogel é contraída e a afinidade entre a água e o hidrogel é significativamente diminuída. No entanto, isto pode ser minimizado com adição de maiores teores de AAm na reação de copolimerização. Quando a concentração de AAm no hidrogel é maior (compare 0,1 com 0,4  $\text{g mL}^{-1}$ ) o valor de I aumenta apreciavelmente. Neste caso, há aumento da quantidade de grupos iônicos que estabelecem forças repulsivas ânion-ânion no hidrogel, aumentando a absorção de água. Outro fator importante é a afinidade preferencial da água pelo NaCl.

Isto ocorre porque o hidrogel é constituído de macromoléculas que dependem de mudanças de conformação para que sejam totalmente envolvidas pelo solvente. Em soluções aquosas contendo NaCl ocorre a formação das espécies iônicas  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , que interagem fortemente com as moléculas de água sem restrições de conformação como ocorre nas cadeias macromoleculares de GCMA-co-AAm hidrolisada.

O efeito da carga da espécie iônica no intumescimento dos hidrogéis foi avaliado utilizando o  $\text{Ca}^{2+}$ , proveniente do  $\text{CaCl}_2$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.17. Por ser tratar de um íon divalente havia a expectativa de que o grau de intumescimento em soluções de  $\text{CaCl}_2$  fosse muito menor do que o observado para soluções de NaCl. Mas, o que de fato ocorreu nos experimentos com  $\text{CaCl}_2$  foi uma semelhança nos valores de intumescimento obtidos para os dois sais. De acordo com a literatura, íons  $\text{Ca}^{2+}$  podem complexar com grupos carboxílicos e formar ligações eletrostáticas inter-moleculares. A consequência seria o aumento do grau de reticulação do hidrogel, o que diminui consideravelmente a sua absorção de água. De modo geral, não houve diferença significativa no intumescimento dos hidrogéis de GCMA-co-AAm em soluções aquosas de NaCl e de  $\text{CaCl}_2$ . O decréscimo nos valores de grau de intumescimento dos hidrogéis é relevante quando o material é retirado da água e colocado em uma solução salina.

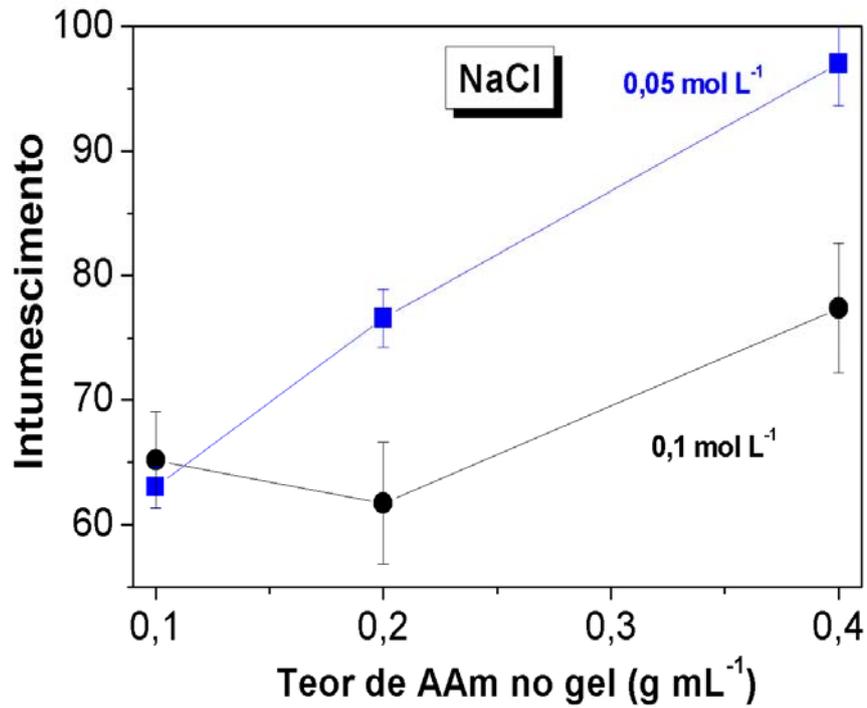


Figura 2.16 - Dependência do grau de intumescimento de hidrogéis (A-0,1-3) com o teor de AAm em duas concentrações de NaCl.

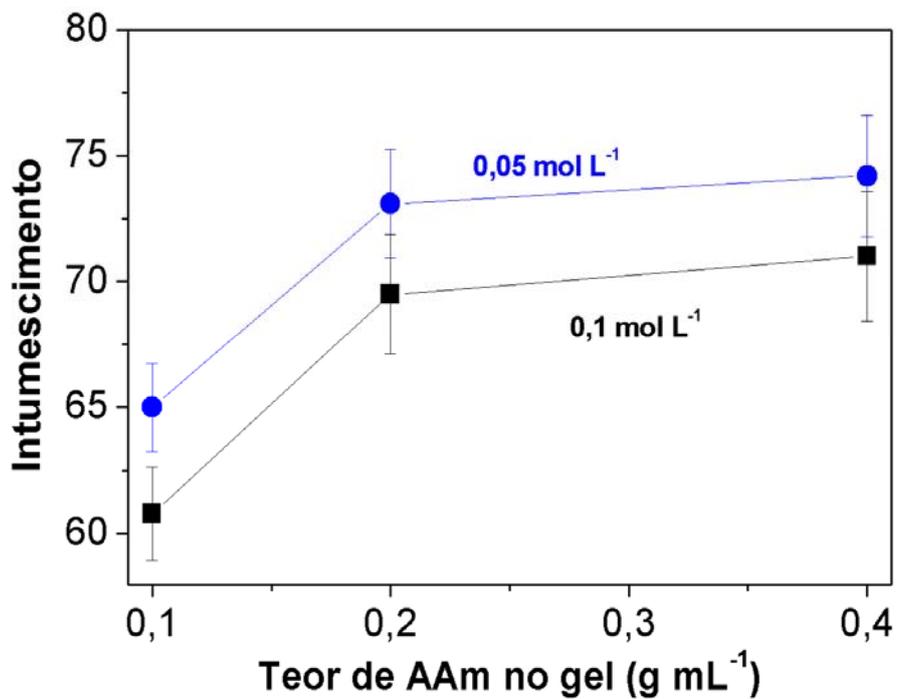


Figura 2.17 - Dependência do grau de intumescimento de hidrogéis (A-0,1-3) com o teor de AAm em duas concentrações de CaCl<sub>2</sub>.

## 2.5. CONCLUSÕES

A goma do Cajueiro (GC) foi quimicamente modificada por reação com metacrilato de glicidila (GMA) utilizando água e DMSO na mistura reacional. A incorporação de grupos vinílicos, provenientes do GMA, na estrutura da GC foi verificada por meio de espectroscopias de FTIR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . Na obtenção dos hidrogéis, a reação de co-polimerização ocorre por meio das duplas ligações carbono-carbono presentes na GCMA.

O tempo de hidrólise influencia significativamente no grau de intumescimento dos hidrogéis de GCMA-co-AAm. A cinética de intumescimento indicou que os hidrogéis baseados em GCMA-co-AAm quando hidrolisados intumescem mais e podem ser considerados materiais superabsorventes. Por outro lado, quando são imersos em soluções salinas, o intumescimento dos hidrogéis diminui consideravelmente. Deve ser ressaltado, no entanto, que o intumescimento do hidrogel de GCMA-co-AAm em soluções salinas é satisfatório.

## **CAPÍTULO 3**

### **MORFOLOGIA E PROPRIEDADE MECÂNICAS DE HIDROGÉIS**

#### **SUPERBSROVENTES DE GCMA-CO-AAM**

##### **3.1. INTRODUÇÃO**

Fatores como hidrofiliçidade, estabilidade mecânica, facilidade de síntese e hidrólise (Bouranis DL e colaboradores, 1995; Salem e colaboradores, 1991) contribuíram para que hidrogel à base de PAAm fosse rapidamente viabilizado para diversas aplicações, inclusive como condicionador de solo (Bouranis DL e colaboradores, 1995; Hüttermann A e colaboradores, 1999; Buzzeto e colaboradores, 2002). No entanto, grande parte dos hidrogéis comerciais à base de poliacrilamida é fabricada por empresas americanas e européias. Neste caso, a aquisição do material torna-se economicamente inviável para muitos agricultores. Além disso, a perda total de água por estes materiais ocorre em cerca de 3 dias.

Há hidrogéis superabsorventes comerciais que apresentam liberação prolongada de água. A restrição na aplicação destes materiais se baseia principalmente no custo, pois são fabricados por empresa estrangeira e a aquisição deste hidrogel procede através de importação, o que aumenta os custos. Desta forma, associar materiais hidrofílicos como, por exemplo, AAm, com polímeros naturais de baixíssimo custo é uma

alternativa para viabilizar o custo de produção de hidrogéis superabsorventes. Outro aspecto relevante a ser considerado neste trabalho é a liberação de água pelos hidrogéis. Hidrogéis que apresentam tempo de liberação de água superior a 3 dias podem prolongar mais a umidade dos solos se comparados aos hidrogéis superabsorventes comerciais (resultados não apresentados aqui). Assim, estes materiais são mais indicados para serem aplicados em solos com grande *déficit* de água, como por exemplo, o semi-árido nordestino. É fundamental a escolha do polímero natural a ser associado com a AAm. Neste trabalho, a seleção desse polímero foi baseada no princípio de que algumas plantas sobrevivem em regiões muito secas. A árvore do cajueiro, *Anacardium occidentale*, apresenta tal condição e é típica do nordeste brasileiro. Além de ser muito barata, a goma do cajueiro, GC, pode ser uma boa candidata para auxiliar na retenção de água no hidrogel. A GC apresenta ramificações em sua estrutura química (Anderson e colaboradores, 1974; Sarubbo e colaboradores, 2000). Uma das hipóteses a ser investigada neste trabalho é de que o hidrogel de GCMA-copolimerizada com a AAm, GCMA-co-AAm, apresente, como a árvore do cajueiro, as propriedades de retenção prolongada de água. Mas não é somente a grande retenção de água pelo hidrogel e sua liberação prolongada que é importante. Mas, também é interessante que o hidrogel apresente boas propriedades mecânicas. Na etapa de desenvolvimento, o material precisa ser aprovado nos testes *in vitro* para depois ser efetivamente

aplicado no solo, onde deverá permanecer durante o período de plantio. Para que o material possa ter as aplicações desejadas, o conhecimento de fatores que influenciam a estabilidade e a absorção de líquido pelos hidrogéis é de extrema importância. (Ferruzi e colaboradores, 2000). Neste sentido, é imprescindível estudar também as propriedades morfológicas da GC, GCMA e dos hidrogéis de CGMA-co-AAm. Por exemplo, o estudo morfológico do hidrogel permite avaliar a influência da porosidade nas propriedades de absorção do material (Kabiri e colaboradores, 2003) e avaliar se a porosidade é um fator predominante na absorção e em suas propriedades mecânicas.

## 3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.2.1. Síntese dos hidrogéis

A síntese e os mecanismos de obtenção dos hidrogéis da goma do cajueiro modificada e co-polimerizada com a AAm estão descritos no capítulo 2. Para identificar os hidrogéis foi utilizada a notação (A/G/h), onde A e G representam quantidades, em  $\text{g mL}^{-1}$ , de AAm e GCMA na solução de síntese do hidrogel, respectivamente, e h é o tempo de hidrólise, em horas.

### 3.2.2. Medidas de Intumescimento (absorção de água)

O grau de intumescimento (I) dos hidrogéis de GAMA-co-AAm foi determinado utilizando o mesmo procedimento descrito no capítulo 2.3.8.

### 3.2.3. Medidas de retenção (RA) de água pelos hidrogéis

Para avaliar comparativamente a capacidade de retenção de água (RA) do hidrogel GCMA-co-AAm com hidrogéis convencionais, foram escolhidas amostras comerciais constituídas a partir de AAm hidrolisada. A comparação destes hidrogéis foi realizada utilizando hidrogéis de GCMA-co-AAm contendo quantidades variadas de GCMA.

Foi determinada a massa do hidrogel intumescido em água até o equilíbrio. Após, o hidrogel foi seco em estufa à temperatura de 25 °C. Os valores (em %) referentes à RA dos hidrogéis foram obtidos por meio da seguinte equação:

$$RA(\%) = 100 - \left( \frac{M_s - M_t}{M_s} \right) 100, \quad (3.1)$$

onde  $M_s$  é massa inicial do hidrogel intumescido em água,  $M_t$  é a massa do hidrogel mantido na estufa em um período de tempo específico.

### **3.3.3. Análise morfológica dos hidrogéis**

Os hidrogéis intumescidos foram congelados por imersão em nitrogênio líquido e liofilizados durante 72 horas por uso do liofilizador Martin Christ, Freeze Dryer, modelo Alpha 1-2/LD. A temperatura do liofilizador foi mantida a -55 °C. Nos casos de GC e da GCMA, foi necessário liofilizá-las em forma de filmes obtidos de evaporação de solução em placas de Petri.

As micrografias dos hidrogéis de GCMA-co-AAm e dos filmes de GC e GCMA liofilizados foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SS-550 Superscan. Todas as micrografias foram obtidas da superfície dos hidrogéis e dos filmes de GC e GCMA.

### **3.3.4. Determinação do módulo de elasticidade de hidrogéis de GCMA-co-AAm.**

O módulo de elasticidade dos hidrogéis de GCMA-co-AAm foram determinados por meio de medidas de tensão de compressão. Os experimentos foram realizados no Texturômetro TA.TXT<sub>2</sub> Stable Micro System (Haslemere, Surrey, UK) equipado com uma célula de carregamento de até 5 kgf. Após os ajustes dos parâmetros experimentais, cada medida foi realizada em menos de um minuto para evitar perda de água dos hidrogéis. Para adequar os hidrogéis às condições do aparelho foi necessário sintetizá-los em forma de membrana, conforme Figura 3.1. Todos os testes foram repetidos três vezes para cada hidrogel. Os dados gerados pelo aparelho são força e

deslocamento e foram convertidos para tensão e deformação. A tensão foi obtida por meio da Equação 3.1;

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

onde  $F$  força de penetração nos hidrogéis e  $A$ , é a área do corpo de prova.

A deformação da amostra,  $\lambda$ , foi obtida pela relação (Ferruzzi GG e colaboradores, 2005; Callister, 1994):

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.2)$$

onde  $\Delta L$  é a diferença entre as alturas final ( $L$ ) e inicial ( $L_0$ ) da amostra. O módulo de elasticidade,  $E$ , foi obtido a partir da inclinação da curva tensão vs. deformação utilizando, para isso, a seguinte equação (Muniz and Geuskens, 2001; Gutowska e colaboradores, 1994):

$$\sigma = E(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.3)$$

A densidade de reticulação aparente,  $\nu_e$ , foi obtida a partir da inclinação da curva  $\sigma$  vs.  $(\lambda - \lambda^{-2})$ , conforme equação (3.4) (Muniz

and Geuskens, 2001; Guilherme, Campese, Radovanovic, Rubira, Feitosa and Muniz, 2005):

$$\sigma = RT \left( \frac{\phi_{g,0}}{\phi_g} \right)^{2/3} \phi_g U_e (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.4)$$

onde  $\phi_{g,0}$  e  $\phi_g$  são as frações volumétrica de polímero no hidrogel nos estados relaxado (recém sintetizado) e intumescido, respectivamente.

#### 3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO



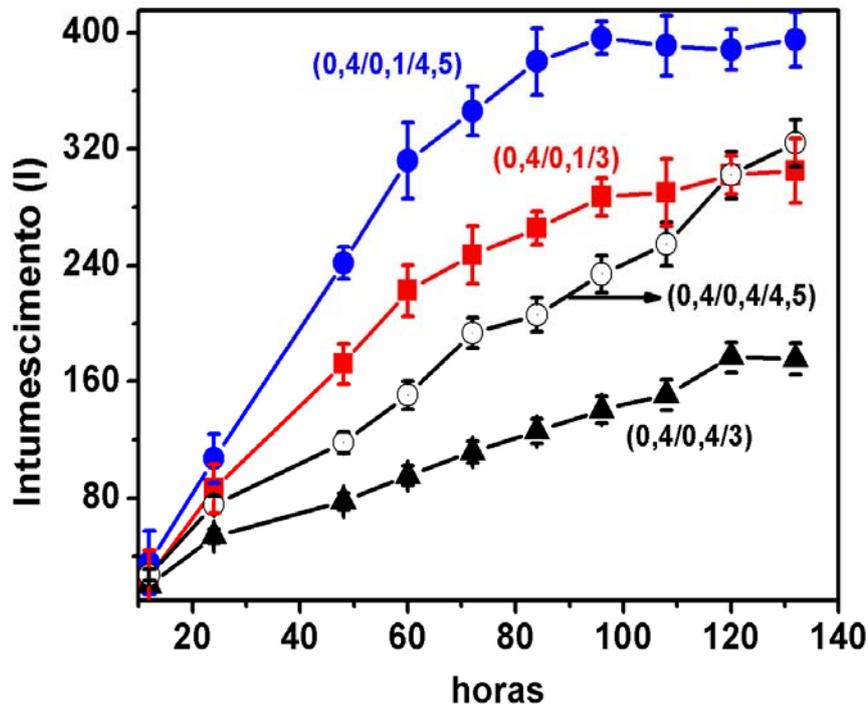
**Figura 3.1** - Fotografia da membrana de hidrogel de GCMA-co-AAm utilizada para os testes de tensão de compressão.

### 3.4.1. Intumescimento

Como demonstrado no Capítulo 2, os hidrogéis de GCMA-co-AAm são materiais superabsorventes de água. Isto fica evidente na Figura 3.2 que ilustra a dependência do grau de intumescimento (I) com o tempo de imersão para hidrogéis de GCMA-co-AAm (0,4/G/h). O hidrogel (0,4/0,1/4,5) intumescceu mais do que os outros hidrogéis apresentados nesta figura. Isto foi atribuído a dois aspectos característicos do hidrogel (0,4/0,1/4,5): maior tempo de hidrólise e menor quantidade de cadeias poliméricas por unidade de volume. A alta densidade de cadeias poliméricas no hidrogel reduz o espaço inter-cadeias que atua como reservatório para água absorvida. Outro fato importante é que a densidade de reticulação do hidrogel afeta apreciavelmente o grau de intumescimento. Como exemplos podem ser citados os hidrogéis com maior quantidade de GCMA, (0,4/0,4/3) e (0,4/0,4/4,5). A GCMA contém em sua estrutura química grupos vinílicos que são pontos de reticulação em potencial. Assim, pode-se inferir que o alto teor de GCMA contribui para a formação de hidrogel mais reticulado. Estruturas poliméricas formadas por alta densidade de reticulação não expandem facilmente, o que compromete a absorção de água.

O efeito da hidrólise no intumescimento do hidrogel foi correlacionado com a formação de grupos ionizáveis (COOH), já discutido no capítulo anterior desta tese. As forças de repulsão ânion-ânion inter e intra-cadeias, causadas pelos

grupos COOH, induzem a expansão da rede polimérica e, conseqüentemente, aumenta o grau de intumescimento.

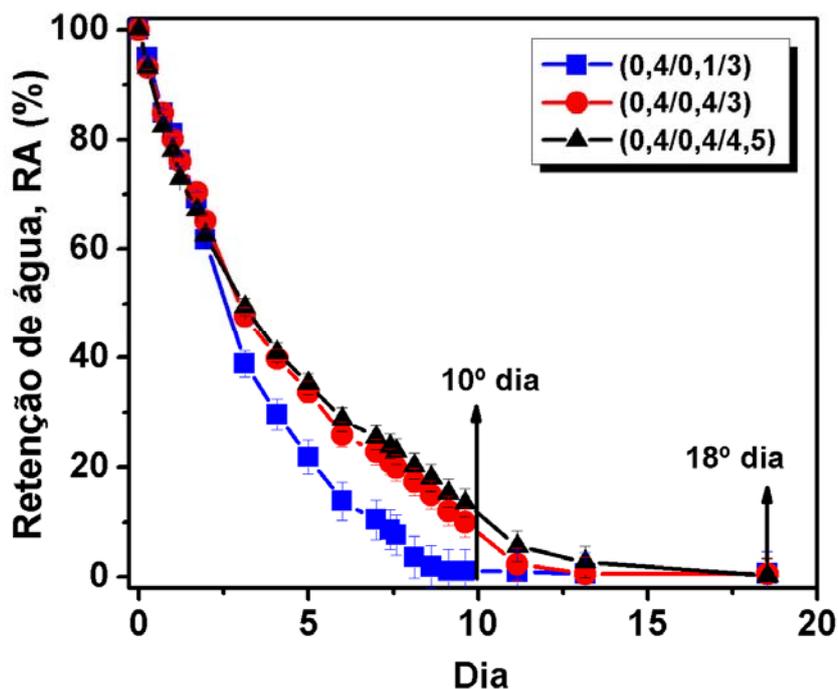


**Figura 3.2** - Grau de intumescimento de hidrogéis de GCMA-co-AAm (0,4/G/h) em função do tempo de imersão.

### 3.4.2. Retenção de água

A capacidade do hidrogel GCMA-co-AAm reter água (RA) em sua estrutura foi determinada pela exposição do hidrogel ao ar, em temperatura controlada, em função do tempo. Os resultados obtidos estão representados na Figura 3.3. O hidrogel (0,4/0,1/3), formado com menor quantidade de GCMA, perde água mais rapidamente. O hidrogel (0,4/0,1/3) secou completamente após 10 dias de exposição, enquanto que os hidrogéis (0,4/0,4/3) e (0,4/0,4/4,5) perderam completamente água em 18 dias de exposição ao ar à temperatura de 25 °C.

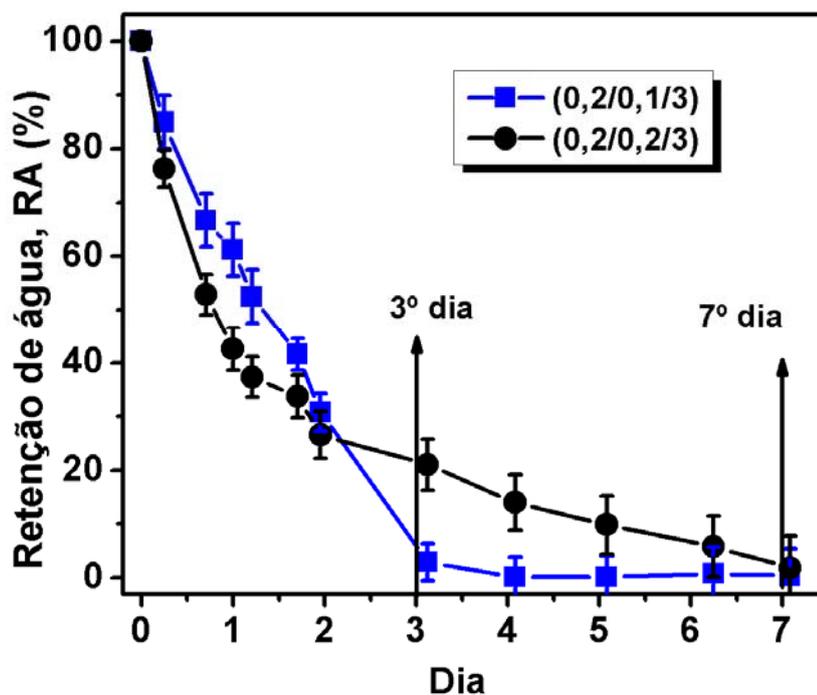
Isto é um indicativo de que a presença de GCMA permite que o hidrogel retenha água com mais eficiência. É importante ressaltar que os hidrogéis (0,4/0,4/3) e (0,4/0,4/4,5), portanto com diferentes tempos de hidrólise, apresentaram o mesmo perfil de RA. Isto significa que a influência do tempo hidrólise na retenção de água dos hidrogéis de GCMA-co-AAm é irrelevante. Isto também é uma evidência de que a GCMA é o componente responsável pelo bom desempenho do hidrogel em reter água.



**Figura 3.3** - Retenção de água de hidrogéis GCMA-co-AAm (0,4/G/h) em função do tempo de exposição ao ar.

Os hidrogéis representados pelas curvas (0,2/0,1/3) e (0,2/0,2/3) possuem os mesmos tempos de hidrólise, mesmas composições de AAm e diferentes teores de GCMA. A perda de

água pelos hidrogéis é influenciada significativamente pelo teor de GCMA. Isto reforça a idéia proposta acima. Assim, hidrogéis de GCMA-co-AAm possuem a habilidade de armazenar água. Pode-se supor que, esta propriedade, comum à árvore do cajueiro, *Anacardium occidentale*, e que é típica de regiões quentes e secas, é atribuída, pelo menos em parte, ao seu exudato.

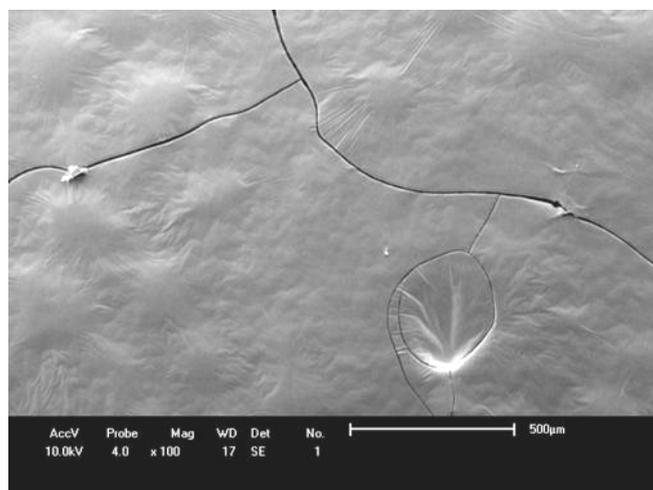


**Figura 3.4** - Retenção de água de hidrogéis GCMA-co-AAm (0,2/G/3) em função do tempo de exposição ao ar.

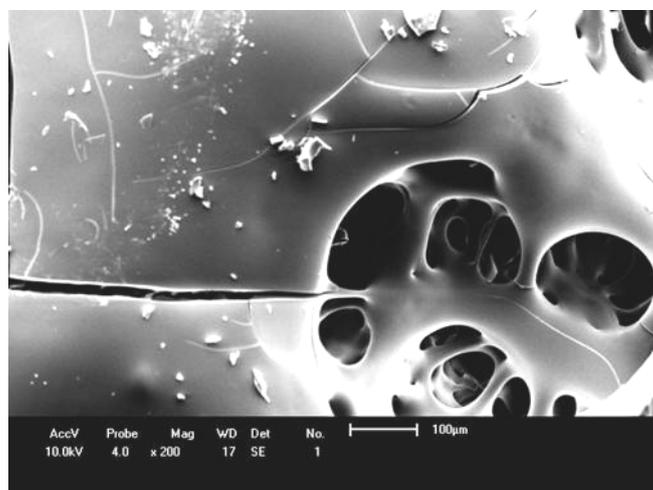
### 3.4.3. Morfologia dos hidrogéis

Na Figura 3.5 está apresentada a micrografia do filme de GC. Nesta foi visualizada uma superfície regular e com algumas fissuras, devido ao fato dos filmes de GC serem quebradiços. Após a modificação com GMA, a GC passa a apresentar alguns

aspectos morfológicos diferentes. A micrografia do filme de GCMA é apresentada na Figura 3.6. O filme de GCMA apresenta poros que são heterogeneamente distribuídos na superfície.



**Figura 3.5** - Micrografia do filme de GC após a liofilização, ampliada 100 vezes.

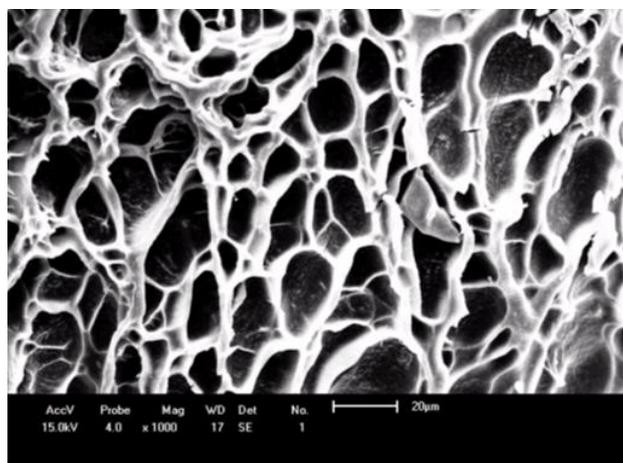


**Figura 3.6** - Micrografia do filme de GCMA após a liofilização, ampliada 200 vezes.

A micrografia obtida para o hidrogel de GCMA-co-AAm (0,1/0,1/4,5) está representada na Figura 3.7. A superfície do hidrogel é totalmente porosa. A presença de poros em um hidrogel pode ser um fator determinante na absorção de água.

Quando imersos em um meio líquido, materiais poliméricos porosos permitem que o solvente difunda rapidamente para o seu interior. Assim, ocorre um contato quase que imediato entre o solvente e o interior da matriz. Se o solvente for água e se a matriz for hidrofílica, ocorre uma rápida hidratação da rede estrutural. Neste sentido, o processo de intumescimento do hidrogel torna-se mais rápido.

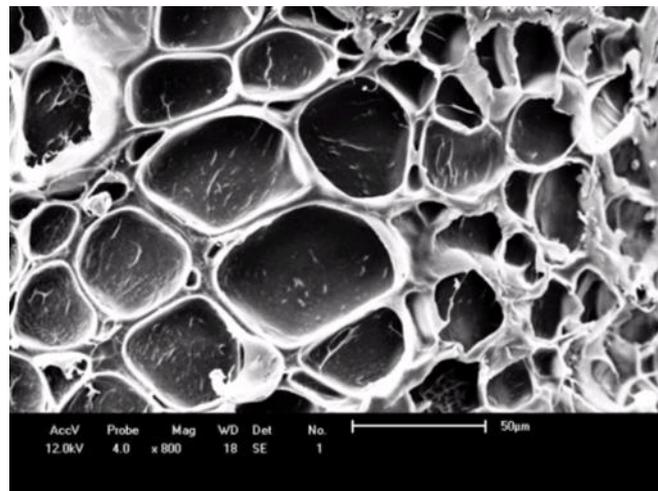
A alta porosidade é, de fato, um dos aspectos morfológicos predominantes de hidrogéis GCMA-co-AAm. Fato que foi constatado nas micrografias das Figuras 3.8, 3.9 em que são apresentadas as morfologias dos hidrogéis (0,2/0,2/4,5) e (0,4/0,1/4,5), respectivamente.



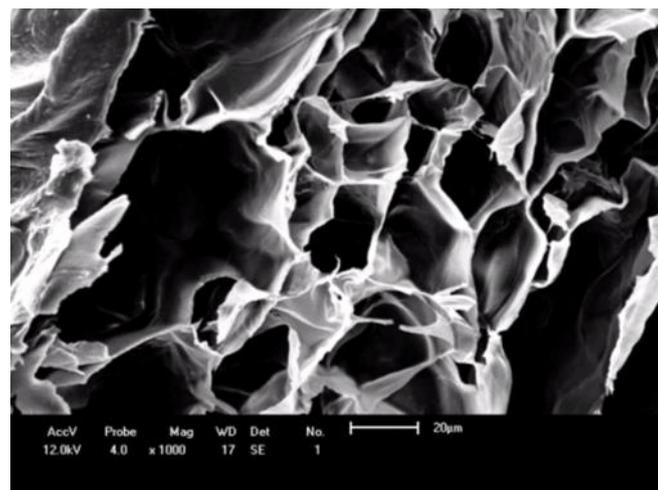
**Figura 3.7** - Micrografia do hidrogel (0,1/0,1/4,5) recém-sintetizado após a liofilização, ampliada 1000 vezes.

É importante ressaltar que em todos os hidrogéis de GCMA-co-AAm foi verificado que há, de fato, uma predominância de poros. No entanto, alguns hidrogéis apresentaram poros

fechados. Por exemplo, na micrografia do hidrogel (0,2/0,2/4,5), apresentada na Figura 3.8, foi observado esse tipo de morfologia. Ou ainda, poderia defini-los como "bolsões" ou "crateras". Estes bolsões atuam como reservatórios de água, o que tem, também, consequência direta com a habilidade, grau e velocidade de intumescimento.



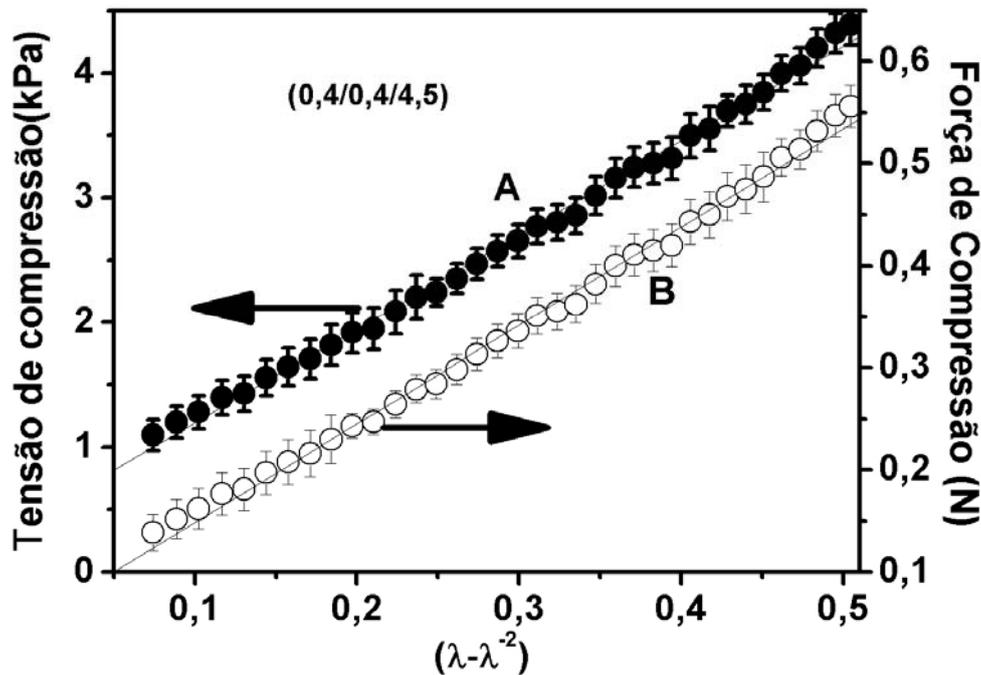
**Figura 3.8** - Micrografia do hidrogel (0,2/0,2/4,5) recém-sintetizado após a liofilização, ampliada 800 vezes.



**Figura 3.9** - Micrografia do hidrogel (0,4/0,1/4,5) recém-sintetizado após a liofilização, ampliada 1000 vezes.

### 3.4.4. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade,  $E$ , dos hidrogéis de GCMA-co-AAm foi obtido a partir do coeficiente angular da curva tensão vs.  $(\lambda - \lambda^2)$ . Um exemplo é apresentado na Figura 3.10.



**Figura 3.10** - Tensão e força de compressão em função da deformação para o hidrogel de GCMA-co-AAm (0,4/0,4/4,5) a 25 °C.

Os valores de densidade aparente de reticulação,  $v_e$ , foram calculados por meio da equação 3.4 e os dados obtidos estão ilustrados na Tabela 1. Os valores de  $v_e$  do hidrogel (0,2/G/3) aumentam com a adição de GCMA na matriz. Isto é um indicativo de que a estrutura tridimensional do hidrogel é menos elástica, o que refletiu em um aumento do  $E$ . A GCMA contém grupos funcionalizados que são pontos de formação de

retículos. Assim, hidrogéis com alto teor de GCMA apresentam maior densidade de reticulação. Além disso, a formação de interações não covalentes entre os segmentos poliméricos contribui para aumentar o valor de  $v_e$ . No entanto, foi verificado que a quantidade de AAm nas soluções utilizadas para a síntese dos hidrogéis foi o fator que mais contribuiu para a formação de um hidrogel superabsorvente e com boas propriedades mecânicas.

**Tabela 1** - Valores de módulo de elasticidade,  $E$ , e densidade aparente de reticulação,  $v_e$ , para hidrogéis superabsorventes de GCMA-co-AAm. As amostras diferem em quantidades de CGMA, AAm e tempo de hidrólise.

<b>Hidrogel</b>	<b>E (kPa)</b>	<b><math>v_e \times 10^{-3}</math> (mol m<sup>-3</sup>)</b>
<b>(0,1/0,1/3)</b>	<b>1,48</b>	<b>196</b>
<b>(0,2/0,05/3)</b>	<b>1,67</b>	<b>338</b>
<b>(0,2/0,1/3)</b>	<b>2,20</b>	<b>605</b>
<b>(0,4/0,4/3)</b>	<b>2,94</b>	<b>1400</b>
<b>(0,4/0,4/4,5)</b>	<b>2,24</b>	<b>830</b>

Quando o teor de AAm no gel é duplicado, os valores de  $v_e$  aumentam 3,1 vezes, enquanto que na presença de GCMA tal duplicação resulta em um aumento somente de 1,8 vezes. Por outro lado, as propriedades mecânicas do hidrogel são significativamente afetadas quando tempo de hidrólise é aumentado de 3 para 4,5 horas. Isto pode ser observado quando os hidrogéis (0,4/0,4/3) e (0,4/0,4/4,5) são comparados à luz da Tabela 1. Este efeito foi atribuído ao maior intumescimento do hidrogel hidrolisado durante 4,5 horas. Nesta condição, as

cadeias poliméricas do hidrogel (0,4/0,4/4,5) estão muito mais expandidas e são mais flexíveis. A maioria dos hidrogéis superabsorventes apresenta propriedades mecânicas ruins quando altamente intumescidos devido à baixíssima densidade de cadeias poliméricas. A co-polimerização da GCMA com a AAm resultou em um hidrogel superabsorvente de boas propriedades mecânicas.

### 3.5. CONCLUSÕES

Filme de GC obtido a partir de solução aquosa, por evaporação do solvente, apresenta superfície regular e após a modificação com GMA, os respectivos filmes apresentam diferentes aspectos morfológicos. Os hidrogéis de GCMA-co-AAM são materiais altamente porosos, propriedade que tem relação direta com a habilidade, grau e velocidade de intumescimento.

Hidrogéis com alto teor de GCMA apresentam maior densidade aparente de reticulação e maior módulo de elasticidade e, conseqüentemente, são menos elásticos. A adição de AAm contribuiu mais significativamente para a formação de um hidrogel superabsorvente com boas propriedades mecânicas.

A presença da goma do cajueiro no hidrogel é responsável pela retenção mais eficiente de água do hidrogel GCMA-co-AAM. O hidrogel de GCMA-co-AAM possui habilidade de armazenamento de água por período de 18 dias.

## CAPITULO 4

### SÍNTESE DE HIDROGÉIS DE RÁPIDA SUPERABSORÇÃO BASEADOS EM GOMA ARÁBICA MODIFICADA

#### 4.1. INTRODUÇÃO

Matrizes de hidrogéis superabsorventes são obtidas a partir de numerosos tipos de polímeros, como por exemplo, acrilatos, carboxi-metil-celulose de sódio. Mas nenhum outro representa tantas vantagens econômicas como os poliacrilatos. Por outro lado, hidrogéis superabsorventes de poliacrilatos são totalmente sintéticos e sua biodegradação no solo é um fator preocupante (poli(álcool vinílico) entre outros (Doelker, 2004; Pourjavadi e colaboradores, 2004; Buchholz and Graham, 1998).

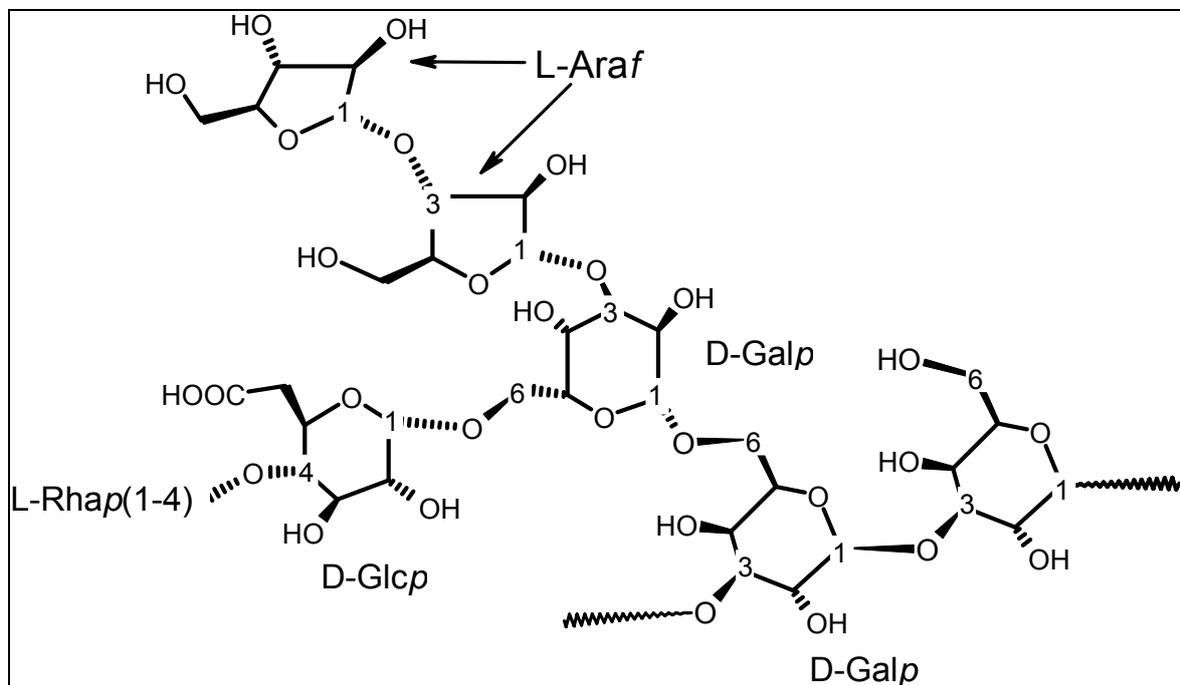
Propomos nesta parte do trabalho associar poliacrilatos (PAAc) com polissacarídeos previamente modificados com metacrilato de glicidila (GMA), como a goma arábica (GA). Esta combinação poderá, provavelmente, eliminar o tempo de hidrólise, processo que é empregado na síntese de hidrogéis superabsorventes de goma do cajueiro modificada e acrilamida.

#### 4.1.2 Goma Arábica (GA)

A Goma Arábica (GA) é o exsudato gomoso dessecado dos troncos e dos ramos da *Acacia Senegal* ou de outras espécies africanas da *Acacia*. Ela é constituída principalmente por arabina e galactosa, uma mistura complexa de sais de cálcio,

magnésio e potássio do ácido arábico (Reis e colaboradores, 2003). Nas indústrias de alimentos a goma arábica é usada como aditivo fixador de sabor nas formulações de alimentos em pó. Também tem sido empregada como aditivo na fabricação de sorvetes. Análogo à goma do cajueiro, (GC), a GA na forma natural não possui propriedades de absorção e retenção de água. Mas é altamente solúvel em água. A associação da goma arábica modificada com acrilatos (Ac) e/ou acrilamida (AAm) para formar hidrogel superabsorvente é um fato novo.

A GA não apresenta unidade repetitiva de maneira regular (Defaye, 1986), porém, o hexassacarídeo ramificado (Figura 4.1), pode representar a principal subunidade para esta macromolécula altamente ramificada.



**Figura 4.1** - Unidade repetitiva da Goma Arábica.

Neste capítulo são descritas a síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes à base de GA quimicamente

modificada copolimerizada com diferentes quantidades de acrilato de sódio e acrilamida. A idéia central consiste em dois pontos essenciais: obter hidrogéis superabsorventes e eliminar a etapa de hidrólise.

## 4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Materiais

Goma arábica (Company-Sudão). Os demais reagentes são comuns aos utilizados no capítulo 2 desta tese.

### 4.2.2. Modificação química da GA com metacrilato de glicidila (GMA)

Foi solubilizado 1 g de GA em 4 mL de DMSO e 6 mL de água destilada. Após a solubilização foram adicionados 0,4 ml de solução aquosa de TEMED ( $0,57 \text{ mol L}^{-1}$ ) e após 5 min, 1 mL de GMA. O tempo de reação foi de 24 h com temperatura de 40 °C. Após esse período, a goma arábica modificada (GAMA) foi precipitada em 50 ml de etanol e filtrada em condição de pressão reduzida. Finalmente, o precipitado foi congelado com N<sub>2</sub> líquido e liofilizado durante 12 horas a - 55 °C.

### 4.2.3. Análise FT-IR da GA modificada

Espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro Bomem FTIR modelo MB100. Amostras liofilizadas da GA ou da GAMA, em pó, foram misturadas com KBr e prensadas até obter a forma de pastilha.

#### **4.2.4. Análise de RMN $^1\text{H}$ e RMN $^{13}\text{C}$ da GA modificada**

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram realizados no espectrômetro Varian modelo Oxford 300 operando a 300 MHz. Espectros da GA e GAMA foram obtidos, separadamente, em solução de  $\text{D}_2\text{O}$  ( $150 \text{ g mL}^{-1}$ ) com 0,05% de trimetilsilano (TMS) a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . O tempo de relaxação e frequência de pulsos utilizados nas análises de RMN  $^1\text{H}$  foram 30 s e  $90^\circ$ , respectivamente. Nas análises de RMN  $^{13}\text{C}$ , os parâmetros utilizados foram: 1 s e  $30^\circ$ . Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do GMA foram obtidos utilizando o  $\text{CD}_3\text{Cl}$  como solvente.

#### **4.2.5. Neutralização do ácido acrílico (AAc)**

O sal de acrilato foi obtido por meio da neutralização do ácido acrílico com hidróxido de sódio (NaAAc). O hidróxido de sódio foi adicionado lentamente ao ácido acrílico sob agitação. A mistura foi resfriada em um banho de gelo. O sal obtido foi filtrado em condições de pressão reduzida e lavado com acetona para remover o hidróxido de sódio e o ácido acrílico que, eventualmente, não reagiram. O sal de NaAAc foi seco por meio de liofilização.

#### **4.2.6. Síntese de hidrogéis de GAMA-co-AAC-co-AAm**

Os hidrogéis superabsorventes de GA foram obtidos por meio da co-polimerização da GCMA com monômeros de AAm e NaAAc. Concentrações variadas de GCMA, AAm e AAC foram adicionadas em 10 mL de água destilada-deionizada, sob agitação. Em seguida, foi adicionado 0,02 g de persulfato de sódio. Após a solubilização, a solução resultante foi aquecida em forno a 50 °C durante 20 minutos. Após este período, as amostras foram imersas em água a temperatura ambiente durante 24 horas para remover resíduos de persulfato, AAm e AAC. A notação (GA-Ac-Am) foi adotada para identificar os hidrogéis de GCMA-co-AAC-co-AAm, onde GA, AAC e Am representam quantidades, g 10 mL<sup>-1</sup>, de GCMA, NaAAc e AAm, respectivamente.

#### **4.2.7. Determinação do Grau de intumescimento (I) de hidrogéis de GAMA-co-AAC-co-AAm**

O grau de intumescimento (I) dos hidrogéis de GAMA-co-AAC-co-AAm foi determinado utilizando o mesmo procedimento descrito nos capítulos 2 e 3 desta tese.

#### **4.2.8. Determinação do mecanismo de penetração (captação) de água no hidrogel**

O expoente difusional ( $n$ ) é um parâmetro que descreve o mecanismo de captação de água no hidrogel (Zhang e colaboradores, 2001) Os valores de  $n$  são determinados a partir das curvas de fração de água no hidrogel ( $M_t/M_\infty$ ) em função do

tempo, conforme apresentado Equação 4.1 (Brazel and Peppas, 1999)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (4.1)$$

onde  $M_t$  e  $M_\infty$  são as massas de água absorvidas pelo hidrogel em um tempo específico e no equilíbrio, respectivamente, e  $k$  é uma constante de proporcionalidade da rede polimérica que constitui o hidrogel.

#### **4.2.9. Morfologia da GAMA e hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm.**

As morfologias de filme de GAMA e dos hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm foram determinadas utilizando um procedimento similar ao descrito nos capítulos anteriores. Todavia, alguns parâmetros, como por exemplo, tempo de liofilização e volume da amostra, foram alterados. Os hidrogéis foram congelados com nitrogênio líquido e liofilizados durante 24 horas por um liofilizador (Martin Christ, Freeze Dryer, Alpha 1-2/LD). A temperatura do liofilizador foi mantida a  $-55$  °C. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Simadzu, modelo SS-550 Superscan.

#### 4.2.10. Propriedades mecânicas: determinação do módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade,  $E$ , dos hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm intumescidos ao equilíbrio, foi determinado utilizando o mesmo procedimento adotado para os hidrogéis de GCMA-co-AAm, descrito no capítulo 3, item 3.3.4.

#### 4.2.11. Retenção de água

As amostras foram depositadas em "panelas" de pressão com membrana de Richard, e vedadas posteriormente. Neste procedimento, a água é extraída do hidrogel com acréscimos na pressão e logo após, ela é removida da panela através da membrana. Foram aplicadas pressões de 0 até 4 atm. A areia foi utilizada como um controle. Para isso, o mesmo procedimento adotado para os hidrogéis foi realizado com quantidades equivalentes de areias umedecidas.

A retenção de água pelas amostras será analisada por meio da curva de umidade ( $\theta$ ) vs. tensão de coluna de água ( $\psi$ ), conforme Equação 4.2 (Van Genuchten, 1980).

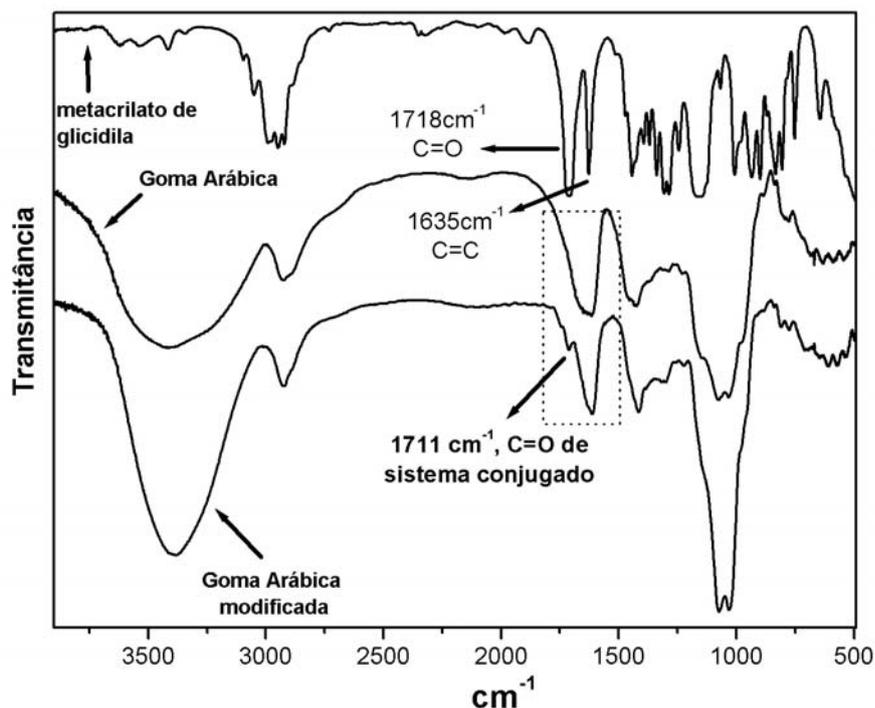
$$\theta = f(\psi) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \times \left[ 1 + (\alpha \times \psi)^n \right]^{-m} \quad (4.2)$$

Onde  $\theta_s$  e  $\theta_r$  são, respectivamente, umidades saturada e residual da amostra.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1. Análise de FT-IR

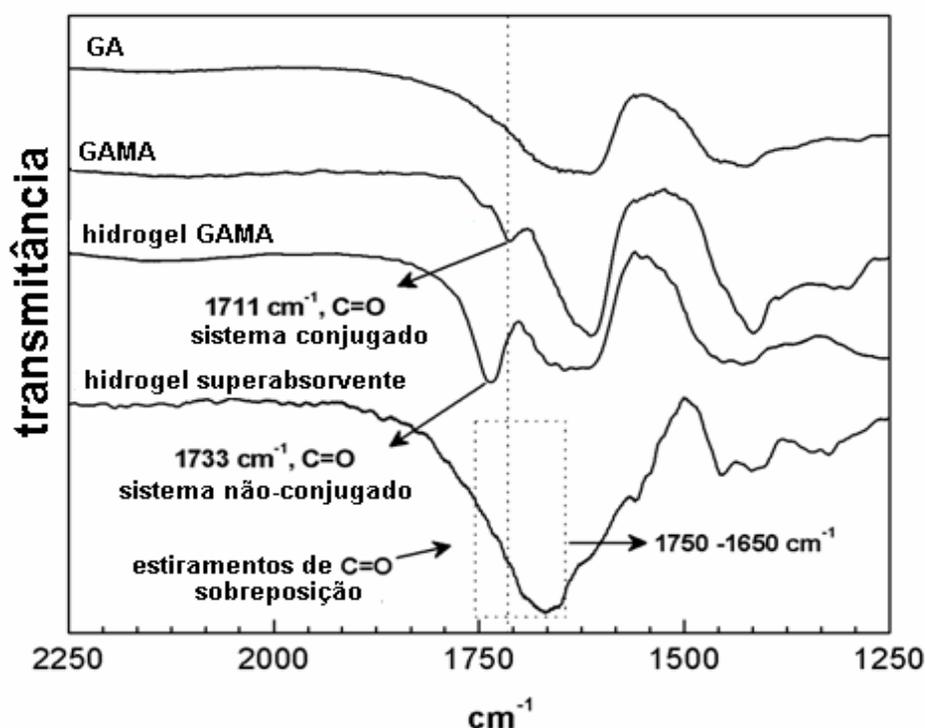
Na Figura 4.2 estão apresentados os espectros de FT-IR da goma arábica, goma arábica modificada e metacrilato de glicidila.



**Figura 4.2** - Espectros gerais de FT-IR do metacrilato de glicidila (GMA), goma arábica (GA) e goma arábica modificada (GAMA).

O aparecimento de bandas nas regiões de 1711 e 1635 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, no espectro de FT-IR da goma arábica foram atribuídas aos grupos carbonílicos e às duplas ligações carbono-carbono originárias do metacrilato de glicidila. Isto é um indicativo de que a GMA efetivamente reagiu com a goma arábica.

Na Figura 4.3 estão apresentados os espectros de FT-IR da goma arábica, goma arábica modificada, hidrogel de GAMA e hidrogel superabsorvente de GAMA-co-AAc-co-AAm. A banda extensa na região de 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a estiramentos de ligações C=O da AAm, AAc e da GAMA, indicativo da co-polimerização (gelificação) da GAMA com o AAc e AAm.

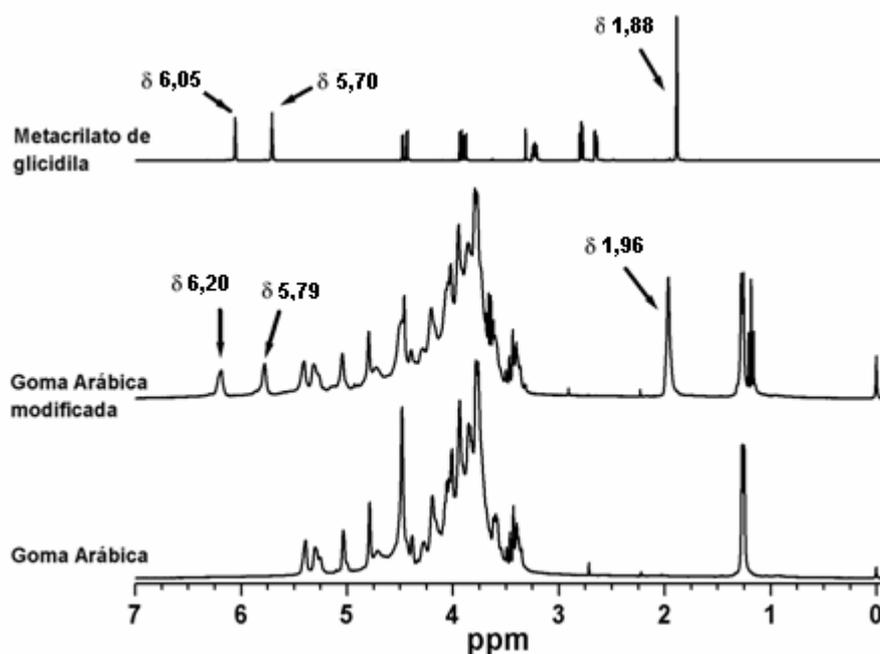


**Figura 4.3** - Espectros de FT-IR da GA, GAMA, hidrogel de GAMA e hidrogel superabsorvente de GAMA-co-AAc-co-AAm.

#### 4.3.2. Análise de RMN $^1\text{H}$ e RMN $^{13}\text{C}$

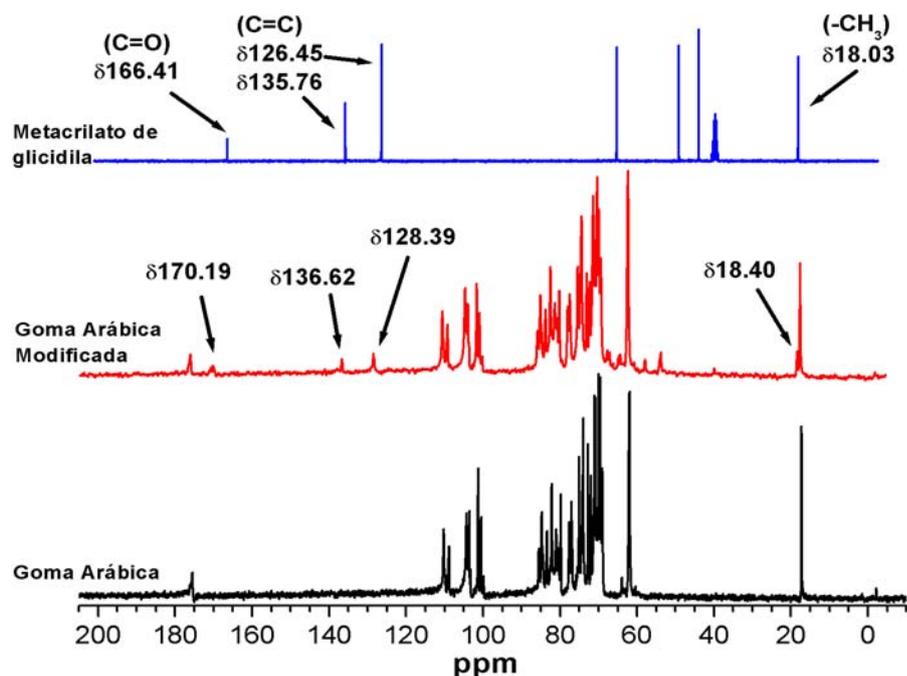
Na Figura 4.4 estão apresentados os espectros de RMN  $^1\text{H}$  da goma arábica, goma arábica modificada e metacrilato de glicidila. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  da goma arábica modificada apresentou sinais em  $\delta$  6,20 ppm e  $\delta$  5,79 ppm, atribuídos aos

prótons vinílicos procedentes do GMA e em  $\delta$  1,96 ppm, atribuído aos prótons ligados aos grupos metílicos.



**Figura 4.4** - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do metacrilato de glicidila, goma arábica modificada e goma arábica.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  da goma arábica modificada, Figura 4.5, apresentaram sinais em  $\delta$  170,19 ppm (carbono carbonílico),  $\delta$  136,62 ppm e  $\delta$  128,39 ppm (carbonos vinílicos) e 18,40 ppm (carbonos metílicos). Esses grupos são procedentes do metacrilato de glicidila e eles foram incorporados à estrutura da goma arábica. A formação do hidrogel ocorre quando os grupos vinílicos do AAC e AAm reagem com os grupos vinílicos presentes na estrutura da goma arábica modificada.



**Figura 4.5** - Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do metacrilato de glicidila, goma arábica modificada e goma arábica.

#### 4.3.3. Intumescimento

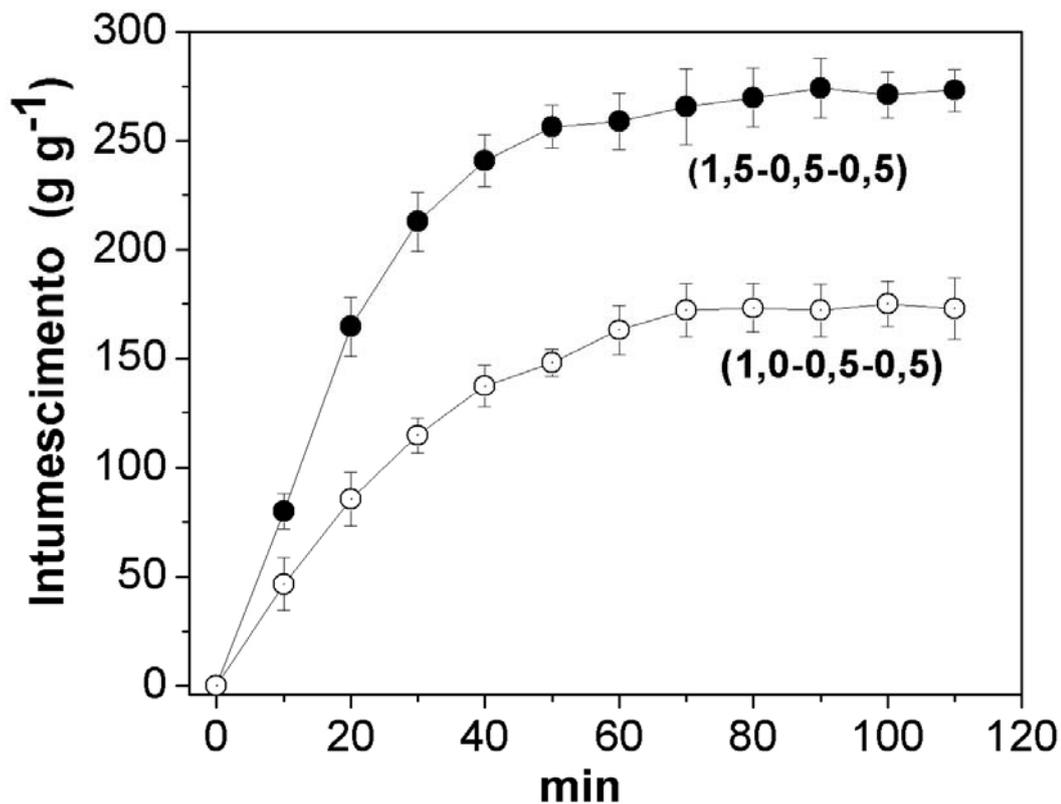
Foi observado que hidrogéis formados apenas de GAMA e NaAAc como, por exemplo, (1,0 -1,0-0) e (2,0-1,0-0) não são muito consistentes e degradam logo após intumescer. Por essa razão, foram sintetizados hidrogéis contendo maiores teores de NaAAc (4,0-1,0-0). Nesta formulação, o hidrogel apresentou ótima consistência e intumescer 80 vezes (dados não mostrados aqui), valor considerado baixo. Então, a quantidade de NaAAc foi reduzida e a falta de consistência do gel foi compensada acrescentado AAm. No entanto, a superabsorção de água por este tipo de hidrogel depende fundamentalmente das formulações de GCMA, NaAAc e AAm. Após testar diferentes formulações foi observado que a composição (1,5-0,5-0,5) é adequada para obter

um alto valor de absorção de água. Os valores de intumescimento para este hidrogel aumentam acentuadamente até cerca de 280 em pouco mais de uma hora, conforme apresentado na Figura 4.6.

O hidrogel (1,5-0,5-0,5) constituído de GAMA-co-Ac-co-AAm, possui notável utilidade pela sua rápida superabsorção de água. Por isso, ele é bastante apropriado para ser aplicado como condicionador de solo. Especificamente, em solos que recebem chuvas rápidas e torrenciais, como o semi-árido nordestino. O hidrogel (1,0-0,5-0,5) intumesciu cerca de 150 vezes até atingir o equilíbrio. É importante enfatizar que este hidrogel possui menor quantidade de AAc do que o hidrogel (1,5-0,5-0,5). Isto foi correlacionado com o decréscimo nas forças de repulsão ânion-ânion no interior da rede polimérica, causado pelo baixo teor de AAc.

O aumento dos valores de grau de intumescimento com o tempo para o hidrogel (2,0-0,25-0,5) foi muito discreto, se comparado com o hidrogel (1,5-0,5-0,5). O hidrogel (2,0-0,25-0,5) intumescer cerca de 80 vezes em uma hora e 120 vezes, em duas horas (dados não mostrados aqui).

Nas Figuras 4.7 e 4.8 estão ilustradas as fotografias do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5) recém sintetizado e intumescido durante 24 horas, respectivamente. O hidrogel (1,5-0,5-0,5), intumescido ao equilíbrio não perde sua forma original, comparado com o seu estado antes de ser imerso em água.



**Figura 4.6** - Grau de intumescimento em função do tempo para hidrogéis GAMA-co-AAc-co-AAm. As notações (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5) indicam a teores de GAMA, AAc, e AAm, em g 10 mL<sup>-1</sup>.



**Figura 4.7** - Fotografia do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5) recém-sintetizado.



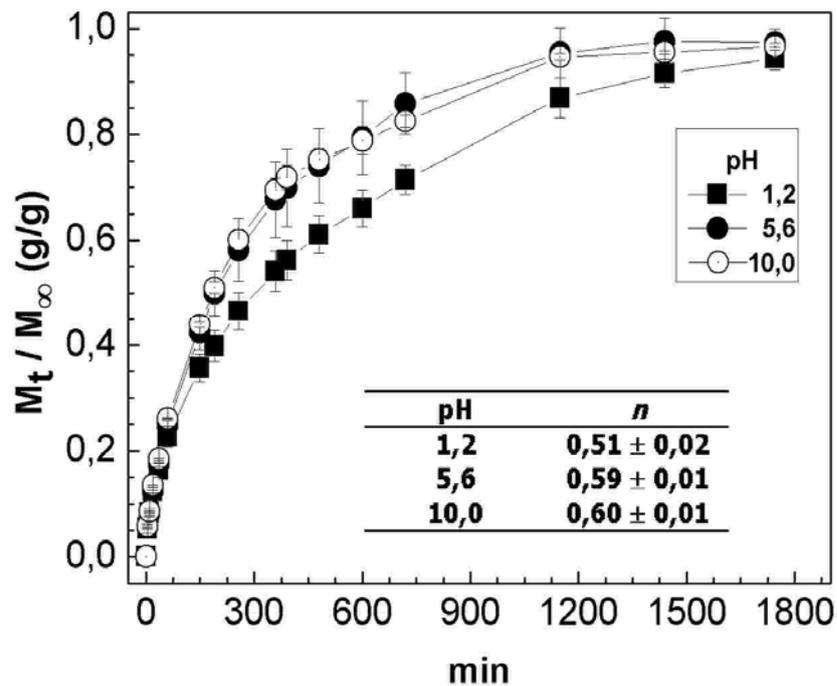
**Figura 4.8** - Fotografia do hidrogel de GAMA-co-AAC-co-AAm (1,5-0,5-0,5) após 24 horas de imersão em água. (Guilherme e colaboradores, Patente - Brasil, 220504365123).

#### **4.3.4. Mecanismo de penetração (captação) de água no hidrogel**

O expoente difusional ( $n$ ) é um parâmetro que descreve o mecanismo de penetração de água no hidrogel. Os valores de  $n$  foram determinados a partir das curvas de fração de água no hidrogel ( $M_t/M_\infty$ ) em função do tempo  $t$ , conforme apresentado Figura 4.9. Os valores  $n$  dependem da forma geométrica do hidrogel, o qual afeta o mecanismo de absorção de água (Ritger PL and Peppas, 1987). Os hidrogéis de goma arábica foram sintetizados em forma cilíndrica e, neste caso,  $n = 0,45$  corresponde à difusão Fickiana, indicativo de que a água penetra no hidrogel através dos poros por difusão. Ainda,  $0,45 < n < 0,89$  corresponde à difusão anômala, indicativo de que penetração de água no hidrogel é regida por mecanismos

difusionais e relaxamento macromolecular que está relacionado com a alta flexibilidade da estrutura polimérica do hidrogel. Finalmente,  $n > 0,89$  indica que o mecanismo de absorção de água é governado por relaxamento macromolecular. Os valores de  $n$ , descritos na Figura 4.8, indicam que o perfil de absorção de água do hidrogel de GAMA varia com o pH. Quando o pH meio varia de 1,2 para 10, os valores de  $n$  aumentam de 0,51 para 0,60, indicando que o perfil de absorção de água é anômalo, mas com tendência a relaxamento macromolecular. Este efeito é atribuído ao aumento de grupos ionizados ( $\text{COO}^-$ ) do ácido glucurônico presente na goma arábica. Os grupos iônicos geram repulsões eletrostáticas entre os segmentos poliméricos e induzem a expansão da estrutura tridimensional do hidrogel.

O valor de  $n$  obtido para o hidrogel (1,5-0,5-0,5) em água destilada-deionizada foi cerca de  $0,89 \pm 0,02$ , indicando que o perfil de absorção de água do hidrogel superabsorvente é governado por relaxamento macromolecular. Este tipo de comportamento é comum em hidrogéis superabsorventes, em virtude da alta quantidade de grupos ionizáveis em sua estrutura tridimensional (Buchholz and Graham, 1998) comparado com hidrogéis não-superabsorvente como, por exemplo, hidrogel de GAMA.



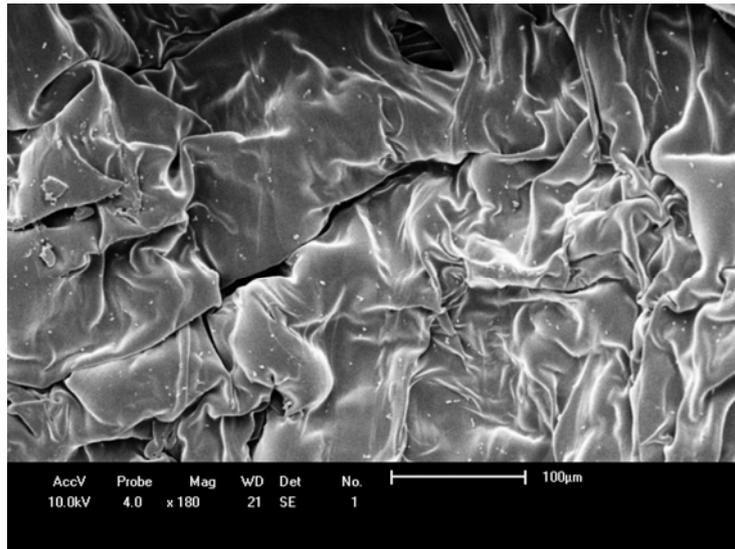
**Figura 4.9** - Curvas de fração de água absorvida em função do tempo de imersão para o hidrogel GAMA.

#### 4.3.5. Morfologia de filmes de GAMA e de hidrogéis de GAMA-co-AAC-co-AAm.

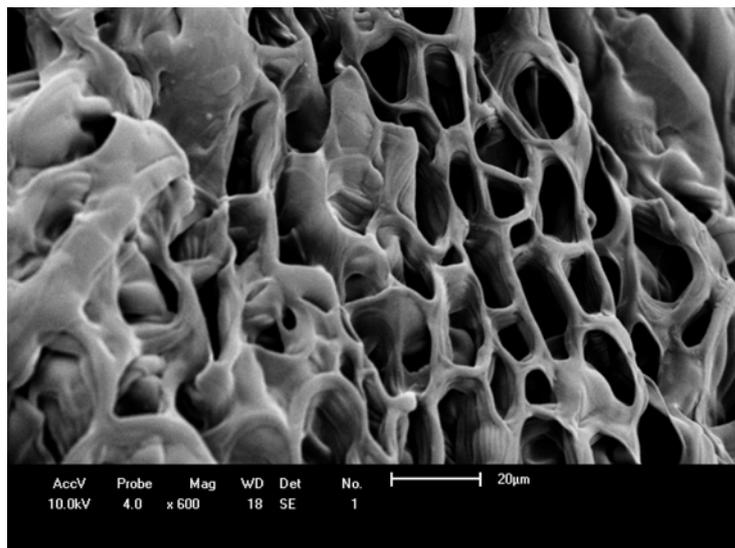
As propriedades morfológicas de filmes de GAMA e dos hidrogéis superabsorventes de GAMA-co-AAC-co-AAm foram estudadas por meio de análises de micrografias, obtidas por MEV, dos filmes obtidos por liofilização e dos hidrogéis liofilizados após intumescerem ao equilíbrio.

Na Figura 4.10 está apresentada a micrografia de filme da GAMA. Nela foi visualizada uma superfície compacta e densa.

Na Figura 4.11 é apresentada a micrografia do hidrogel de GAMA. A característica em destaque é a alta porosidade.

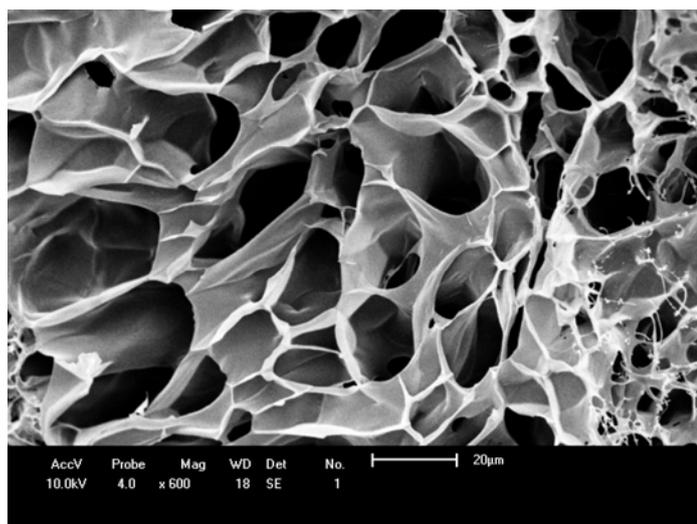


**Figura 4.10** - Micrografia da superfície do filme de GAMA após a liofilização, ampliada 150 vezes.



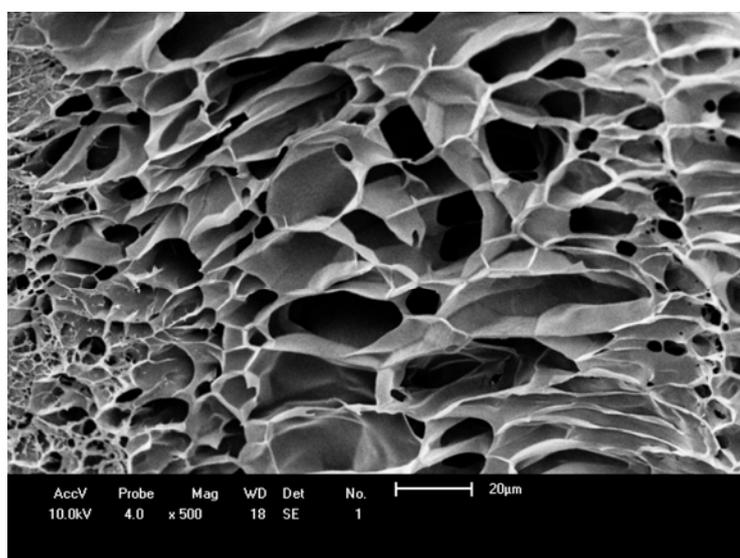
**Figura 4.11** - Micrografia da superfície do hidrogel de GAMA após a liofilização, ampliada 600 vezes.

O hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm é altamente poroso. Isto fica evidente nas Figuras 4.12 e 4.13. Esta característica está diretamente relacionada com a penetração de água no hidrogel, como discutido anteriormente.



**Figura 4.12** - Micrografia da superfície do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm liofilizado após intumescer ao equilíbrio, ampliada 600 vezes.

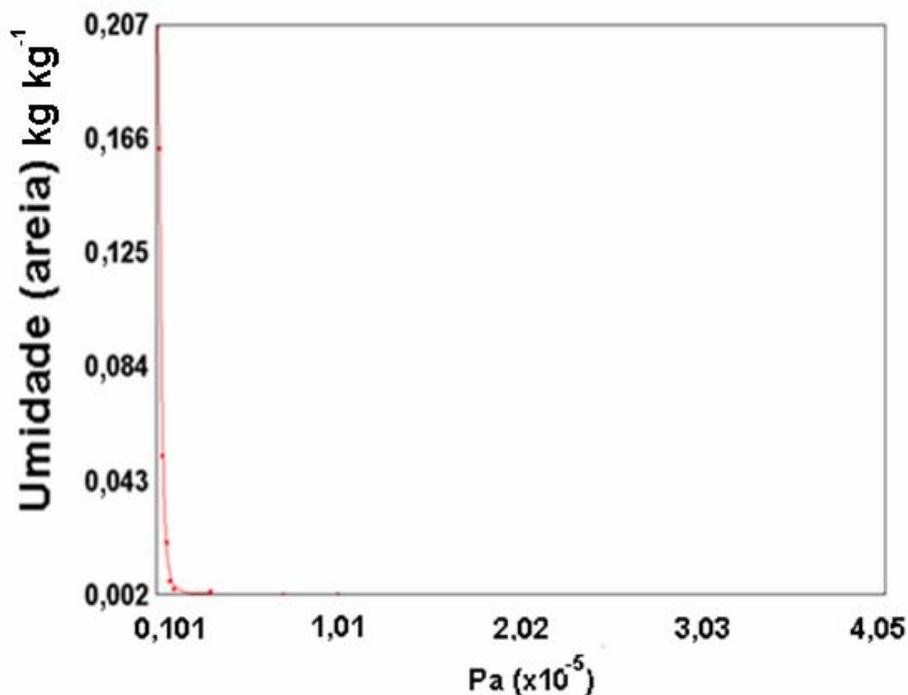
Ao tocar a superfície do hidrogel, onde há presença de muitos poros, relativamente grandes, a água flui imediatamente para o interior do hidrogel, sendo ali retida por afinidade com grupos iônicos presentes na estrutura polimérica do hidrogel.



**Figura 4.13** - Micrografia da superfície do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm liofilizado após intumescer ao equilíbrio, ampliada 500 vezes.

#### 4.3.6. Retenção de água

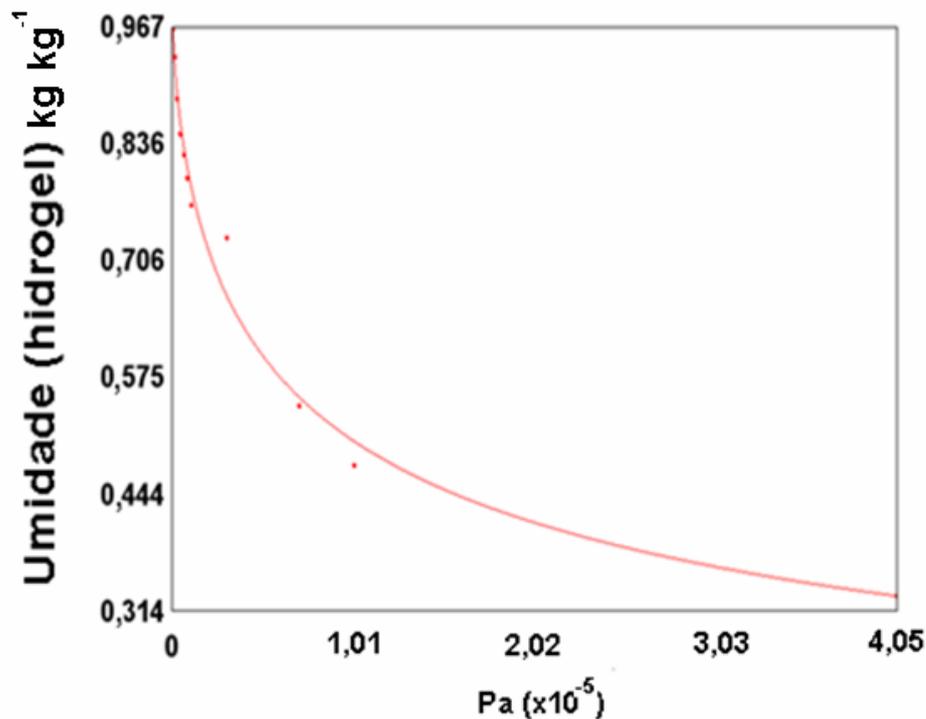
As raízes das plantas retiram a água do solo por absorção utilizando, para isso, a diferença de pressão entre o solo e raiz. A capacidade do hidrogel reter a água absorvida em diferentes pressões está relacionada com a fluxo de água que ele disponibilizará no solo (Van Genuchten, 1980; Buchholz and Graham, 1998) Nas Figuras 4.14 e 4.15 estão apresentadas as curvas de umidade vs. pressão para amostras de areia e de hidrogel (1,5-0,5-0,5), respectivamente.



**Figura 4.14** - Perda de água da amostra contendo areia umedecida em função da pressão.

Pode ser observado que amostra de areia perde água abruptamente, logo que a pressão do sistema começou a ser reduzida. Este seria um tipo de solo muito ruim para qualquer cultivo. Por outro lado, quando as amostras de hidrogéis são

submetidas ao mesmo intervalo de pressão, foi verificado que o hidrogel retém umidade durante todo o experimento. Pode ser entendido que o hidrogel preservou a umidade do sistema, ao menos durante o intervalo de pressão próprio para a retirada de água pela raiz.

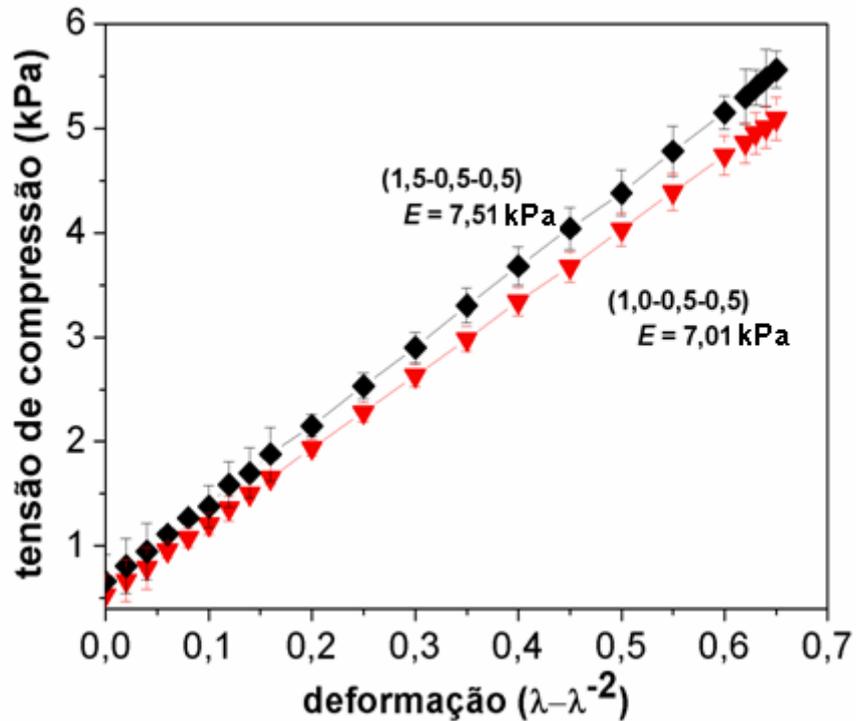


**Figura 4.15** - Perda de água da amostra contendo hidrogel (1,5-0,5-0,5) em função da pressão.

#### 4.3.7. Módulo de elasticidade

Na Figura 4.16 estão apresentadas às curvas de tensão de compressão em função da deformação para hidrogéis (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5) após intumescer ao equilíbrio. Note que os valores de  $E$  para os hidrogéis estão na ordem de 7,0-7,5 kPa, valores considerados satisfatórios para hidrogéis superabsorventes. O hidrogel (1,5-0,5-0,5) é ligeiramente

menos elástico, em virtude do maior densidade de cadeias poliméricas que fazem o hidrogel mais compacto e resistente à deformação.



**Figura 4.16** - Tensão de compressão vs. deformação para hidrogéis de GAMA-co-AAC-co-AAm

#### 4.4. CONCLUSÕES

A GA foi quimicamente modificada com GMA utilizando água e DMSO como solventes. A modificação da GA pela adição de GMA foi caracterizada por meio de análises de FTIR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . Foi observada a presença de grupos vinílicos, provenientes do GMA, nos espectros FTIR e RMN da GAMA. O processo de formação do hidrogel pela copolimerização da GAMA com NaAAc e AAm foi acompanhado por FTIR. Os hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de

varredura (MEV), cinética de intumescimento, perda de água em vários níveis de pressão e por meio de seus módulos de elasticidade.

Os hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm são altamente porosos, característica típica de hidrogéis superabsorventes. Após avaliar diferentes formulações, foi observado que o hidrogel (1,5-0,5-0,5) intumescceu cerca de 300 vezes em pouco mais de uma hora. Se comparado como outros hidrogéis superabsorventes, o hidrogel (1,5-0,5-0,5) de GAMA-co-AAc-co-AAm é classificado como um material de rápida superabsorção. Pode ser entendido que, este hidrogel preservou a umidade do sistema, ao menos durante o intervalo de pressão próprio para a retirada de água pela raiz. Os valores de  $E$  para os hidrogéis são considerados satisfatórios para hidrogéis superabsorventes. Os hidrogéis superabsorventes de GAMA-co-Na-AAc-co-AAm são obtidos sem a etapa de hidrólise, a qual seria necessária se não fosse utilizado o NaAAc no processo de co-polimerização.

## **CAPÍTULO 5**

### **REMOÇÃO SELETIVA DE CORANTE TÊXTIL USANDO HIDROGEL**

#### **SUPERABSORVENTE DE GAMA-CO-AAC-CO-AAM**

##### **5.1. INTRODUÇÃO**

O corante azul de metileno (AM) é amplamente utilizado em indústrias têxteis, cosméticas e farmacêuticas, entre outras. Embora o AM seja classificado como atóxico, ele pode ser nocivo à saúde humana dependendo da quantidade que é exposta e/ou ingerida. Alguns efeitos relacionados são: vômitos, aumento da pulsação cardíaca, convulsão, etc. A remoção de cor de efluentes poluídos com corantes tem sido considerada um desafio devido à dificuldade em tratar tais efluentes utilizando métodos convencionais. Alguns efluentes de indústrias têxteis são descartados em rios, mudando sua vida biológica (Ho e colaboradores, 1998; Walker e colaboradores, 2003; Stydinie colaboradores, 2004). O uso de adsorventes biodegradáveis e de baixo custo pode ser uma boa ferramenta para minimizar o impacto ambiental causado pelos efluentes de indústrias têxteis (Allen e colaboradores, 1980; McKay e colaboradores, 1981; Kumar e colaboradores, 2005). Por esta razão, os processos de absorção e adsorção têm sido amplamente estudados nos últimos anos, em virtude destas técnicas serem usadas para o tratamento de efluentes têxteis (Kumar e colaboradores, 2005; Silva e colaboradores, 2004). Diferentes

métodos, utilizando adsorventes de baixo custo, têm sido desenvolvidos para remoção de cores de efluentes (Gupta e colaboradores, 2005; Mittal e colaboradores 2005; Gupta e colaboradores; 2003; Crini, 2005). Nos últimos anos, a síntese de adsorventes à base de polissacarídeos tem despertado particular interesse, porque muitos polissacarídeos são atóxicos e/ou biodegradáveis.

Hidrogéis superabsorventes à base de polissacarídeo poderiam ser usados como um método alternativo para a remoção de cor de efluentes têxteis. Os hidrogéis superabsorventes são formados de estruturas poliméricas flexíveis que absorvem moléculas de água e solutos. A alta quantidade de água no hidrogel intumescido e a presença de poros permitem a difusão de solutos através da estrutura tridimensional do hidrogel (Bell and Peppas, 1995). Como o hidrogel superabsorvente é formado por estrutura polimérica iônica (Sannino e colaboradores, 2005), ele pode absorver e reter corantes de estrutura iônica como, por exemplo, AM, dissolvidos em efluentes. Em contato com água, as moléculas de corante podem ou não interagir com o hidrogel, dependendo das interações físico-químicas entre o corante e o hidrogel.

Neste capítulo, será investigado um método alternativo para remover corante dissolvido em solução, utilizando matriz de hidrogel à base de um material biodegradável, como a goma arábica (GA). A GA é um polissacarídeo barato de uso comum nas indústrias de alimentos (Al Assaf e colaboradores, 2001). O

hidrogel superabsorvente, utilizado nos procedimentos de absorção de corante, foi sintetizado de forma que a GA seja o constituinte suporte do hidrogel. Assim, quando as cadeias do polissacarídeo são “quebradas” por fatores naturais como, por exemplo, bactérias, a estrutura tridimensional do hidrogel é dissolvida, minimizando o impacto ambiental (Defaye, 1986; McNamee e colaboradores, 2001; Sinhá and Kumria, 2001; Ibanoglu, 2002). Portanto, é essencial investigar a capacidade do hidrogel absorver o AM. Para demonstrar as possíveis interações do hidrogel superabsorvente com o AM, foi incluído um corante de estrutura não iônica, o alaranjado II. Foram realizadas medidas de coeficiente de partição dos corantes, cujos valores foram determinados por meio da razão dos corantes dissolvido entre as fases hidrogel e solvente.

## 5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.2.1. Materiais

Azul de metileno e alaranjado II (Fluka). Goma Arábica (Company-Sudão), metacrilato de glicidila (GMA, Acros Organics), persulfato de sódio (Sigma), dimetil sulfóxido (DMSO, Labsynt-Brasil), *N,N,N',N'*-tetrametiletlenodiamina (TEMED, Sigma).

### **5.2.2. Modificação da GA e síntese dos hidrogéis superabsorventes**

A modificação química da GA e a preparação do hidrogel superabsorvente foram realizadas utilizando o procedimento descrito no Capítulo 4, itens 4.2.2 e 4.2.6, respectivamente.

É importante enfatizar que nos experimentos de absorção de corante foi utilizado o hidrogel superabsorvente de GAMA-co-AAc-co-AAm, em duas diferentes formulações: (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5).

### **5.2.3. Identificação de grupos ionizados por meio de espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C**

Nesta parte do trabalho, a técnica de RMN <sup>13</sup>C foi usada para demonstrar a existência de grupos ionizados (COO<sup>-</sup>) na estrutura do hidrogel. Os espectros de RMN <sup>13</sup>C foram obtidos usando amostra de hidrogel intumescido em solução de pH 8. O tempo de relaxação e frequência de pulsos utilizados nas análises de RMN foram 2 s e 45°, respectivamente, a temperatura de 60 °C.

### **5.2.4. Determinação do grau de ionização dos hidrogéis**

O grau de ionização dos hidrogéis superabsorventes de GAMA-co-AAc-co-AAm foi determinado pela razão entre as concentrações de ânions carboxilatos e grupos carboxílicos, [COO<sup>-</sup>]/[COOH]. Para isso, o hidrogel (1,5-0,5-0,5) foi intumescido em soluções de pH entre 2 e 8. A força iônica de

cada solução foi ajustada para  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  com adição de cloreto de sódio. Os valores de grau de intumescimento foram obtidos pelo uso da Equação 2.1 descrita no capítulo 2, item 2.3.8.

#### **5.2.5. Determinação da absorção de azul de metileno (AM) e alaranjado II.**

Para os experimentos de absorção, os hidrogéis foram triturados e imersos em soluções de corante, com pH entre 2 e 8. As misturas resultantes, sob agitação, foram colocadas em banho termostaticado a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . As medidas de absorção foram obtidas no espectrofotômetro Shimadzu 1240. As leituras foram realizadas a  $663 \text{ nm}$  para o AM e  $484 \text{ nm}$  para o alaranjado II, utilizando cela de vidro de  $10 \text{ mm}$ . As concentrações de corante, no sobrenadante da mistura (gel + água), foram determinadas a partir da curva analítica que correlaciona a absorção com a concentração de corante. O coeficiente de partição de cada corante entre as fases gel e água,  $K_d$ , foi obtido pelo uso da seguinte equação:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq}} \quad (5.1)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial dos corantes,  $C_{eq}$  é a concentração em equilíbrio.

A capacidade de o hidrogel absorver corante ( $q_e$ ) foi calculada usando a Equação 5.2,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (5.2)$$

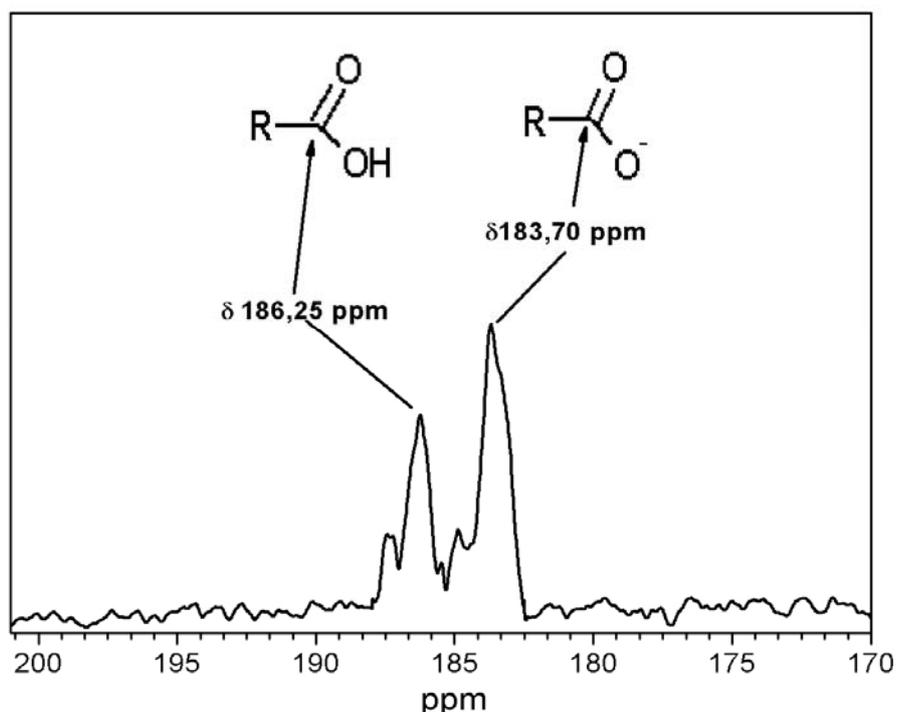
onde  $m$  é massa de hidrogel seco e  $V$  é o volume das soluções de corante.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1. Análises de RMN $^{13}\text{C}$ : identificação de grupos ionizados

A razão de  $[\text{COO}^-]/[\text{COOH}]$  na estrutura de polimérica de hidrogéis superabsorventes pode ser obtida por meio de espectroscopia RMN  $^{13}\text{C}$  dos hidrogéis intumescidos em um pH específico (Buchholz and Graham, 1998). A presença de grupos carboxílicos, ionizados e protonados, é identificada por meio da ressonância da carbonila comum àqueles grupos. Entretanto, a GA é um polissacarídeo de estrutura complexa que gera sinais largos nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (Reis e colaboradores, 2006). Por esta razão, esta técnica não é confiável para obter a razão de  $[\text{COO}^-]/[\text{COOH}]$  quantitativamente nestes tipos de material. Na Figura 5.1 está apresentado o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do hidrogel (1,5-0,5-0,5) intumescido ao equilíbrio em pH 8. Os sinais identificados em  $\delta$  186,25 ppm e  $\delta$  183,70 ppm foram atribuídos a carbonos vinílicos de grupos carboxílicos

protonados e ionizados, respectivamente. Estes sinais são indicativos da ressonância da carbonila proveniente de grupos carboxílicos na estrutura do hidrogel em meio básico.



**Figura 5.1** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5) intumescido em pH 8.

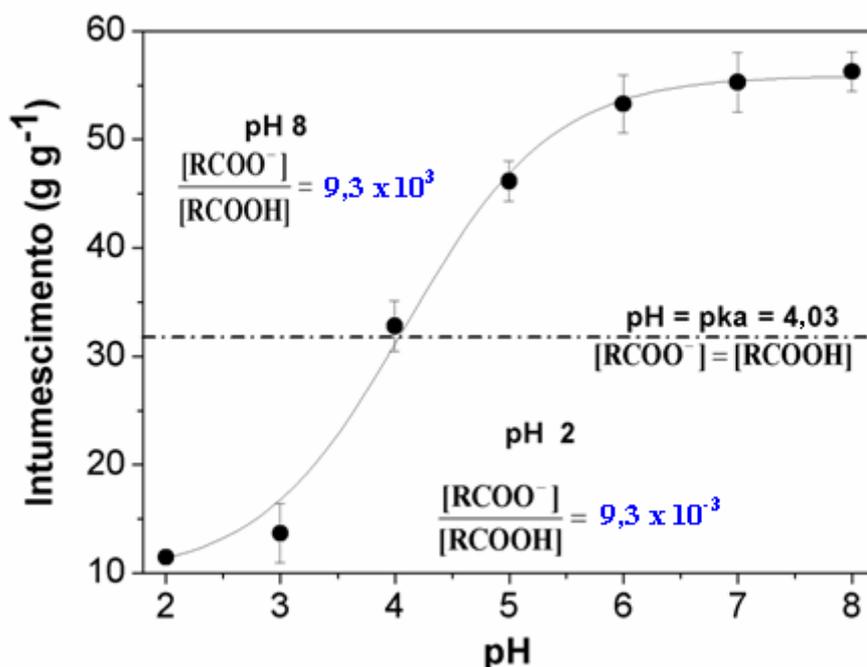
### 5.3.2. Intumescimento em função do pH: determinação da razão $[\text{COO}^-]/[\text{COOH}]$

Geralmente, a razão  $[\text{COO}^-]/[\text{COOH}]$  em hidrogéis é obtida por meio de medidas de grau de intumescimento (I) dos hidrogéis em função do pH do meio (Brannon-Peppas and Peppas, 1991). Frequentemente, as curvas de intumescimento vs. pH de hidrogéis superabsorventes apresentam perfis sigmoidal, as quais são usadas para estimar a razão  $[\text{COO}^-]/[\text{COOH}]$  (Reis e colaboradores, 2006; Paulino e colaboradores, 2006).

Utilizando as curvas tipo-sigmóide, aquele parâmetro é calculado por meio da relação:

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH]} \quad (5.3)$$

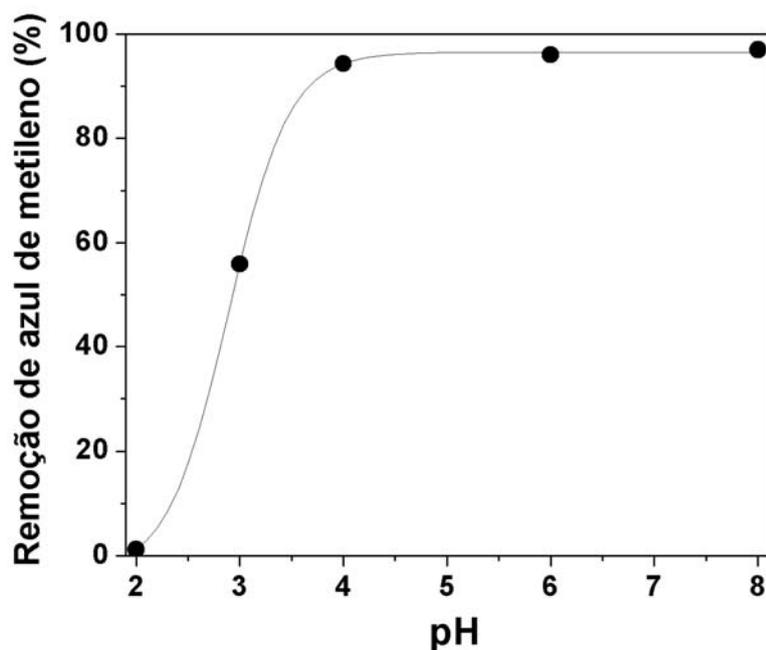
onde  $[RCOO^-]$  e  $[RCOOH]$  indicam, respectivamente, concentrações de grupos carboxílicos protonados e ionizados na estrutura do hidrogel em um pH específico. Na Figura 5.2 está apresentado o grau de intumescimento em função do pH para o hidrogel (1,5-0,5-0,5). Os baixos valores de intumescimento apresentados nestes experimentos, comparado com aqueles em água pura, foram atribuídos à presença do sal NaCl, usado para ajustar a força iônica do meio de intumescimento. Note que a razão de  $[COO^-]/[COOH]$  aumentou apreciavelmente quando o pH do meio foi aumentado de 2 para 8. Isto porque, em meio básico, a maioria dos grupos carboxílicos estão na forma  $COO^-$ .



**Figura 5.2** - Grau de intumescimento de hidrogel (1,5-0,5-0,5) função do pH.

### 5.3.3. Efeito do pH na absorção de AM pelo hidrogel

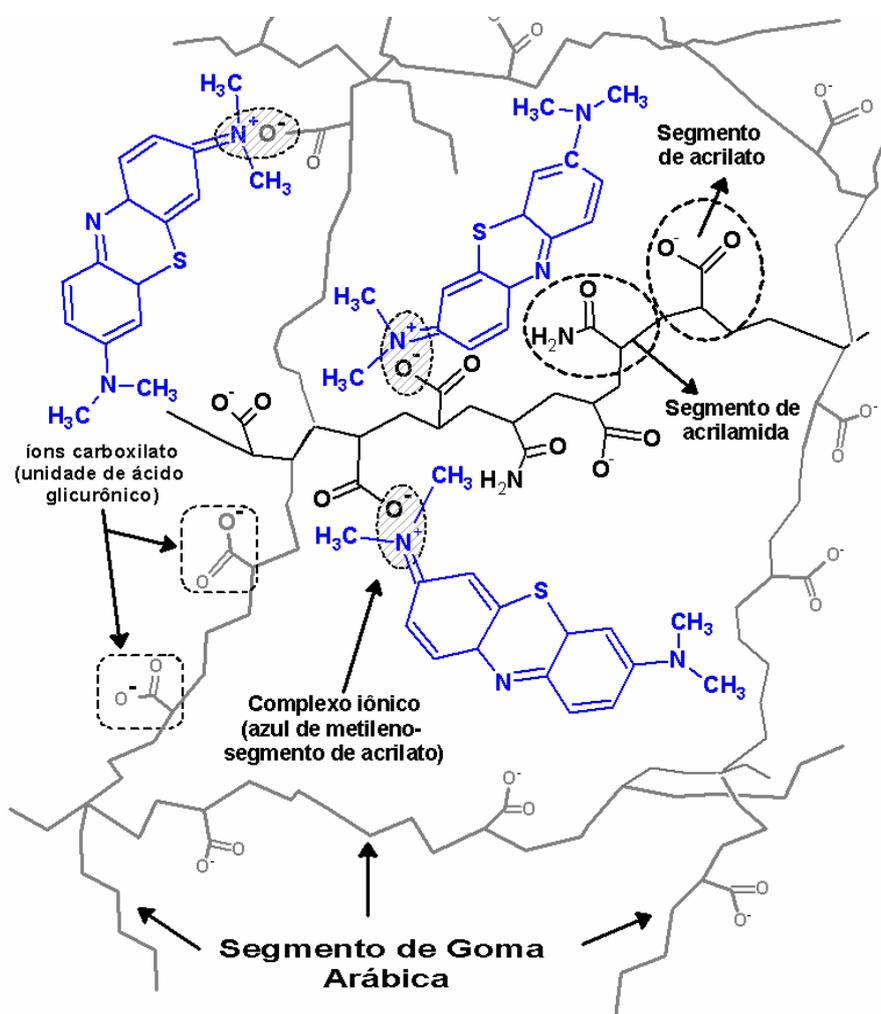
A dependência da quantidade de AM removida (em %) de solução aquosa utilizando o hidrogel (1,5-0,5-0,5) em função do pH está apresentada na Figura 5.3. O hidrogel (1,5-0,5-0,5) apresentou excelente desempenho para remover o AM de solução aquosa. Quando o pH foi aumentado para 4, foi observado um máximo de remoção, cerca de 98 % de corante. Pode ser considerado que acima de pH 4 (> pKa) a maioria dos grupos carboxílicos estão ionizados e podem interagir com as moléculas do AM. Foi sugerido que ao aumentar o pH os grupos COOH presentes nos segmentos de acrilato e GA passam à forma COO<sup>-</sup> que, por sua vez, interagem com as moléculas do AM formando um complexo iônico.



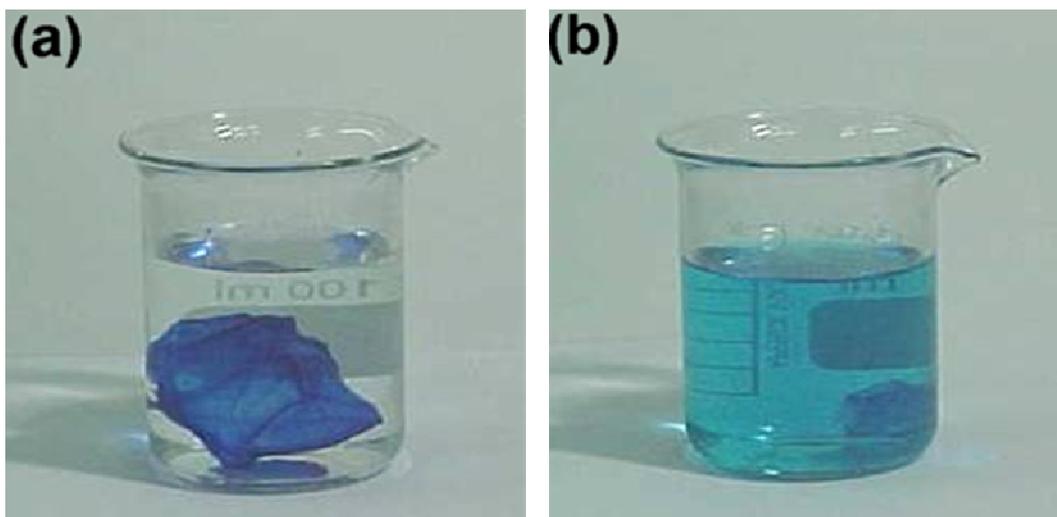
**Figura 5.3** - Remoção do azul de metileno de meio aquoso usando o hidrogel (1,5-0,5-0,5), em função do pH.

Este tipo de interação ocorreria, mais precisamente, entre os grupos iminas, do AM, e carboxilatos do hidrogel. Um desenho ilustrativo para tal complexo, está representado na Figura 5.4. É importante enfatizar que o AM absorvido pode ser recuperado mergulhando o hidrogel carregado com o AM em uma solução ácida. O máximo de desorção verificado foi 46 mg de AM por g de gel, representado 95 % do corante recuperado. Isto foi detectado visualmente mergulhando o hidrogel em soluções de pH 2 e 8. Na Figura 5.5 estão ilustradas as fotografias do hidrogel (1,5-0,5-0,5), após ser intumescido em uma solução de azul de metileno, imerso nas soluções de pH 8 (a) e pH 2 (b). Em pH 8, o hidrogel retém o corante absorvido. Além disso, não foi observado vestígios de AM nesta solução, após a

imersão do hidrogel carregado. Isto indica que o AM está foi retido no hidrogel através de fortes interações. Por outro lado, quando o hidrogel foi mergulhado em solução de pH 2, o meio tornou-se azulado indicando que o AM foi liberado pelo hidrogel. Neste caso, foi sugerido que: os grupos carboxílicos passam para forma COOH e as interações estabelecidas com o AM são desestabilizadas, permitindo a difusão do corante para exterior do hidrogel. Esta é uma evidencia adicional da formação do complexo hidrogel-AM.



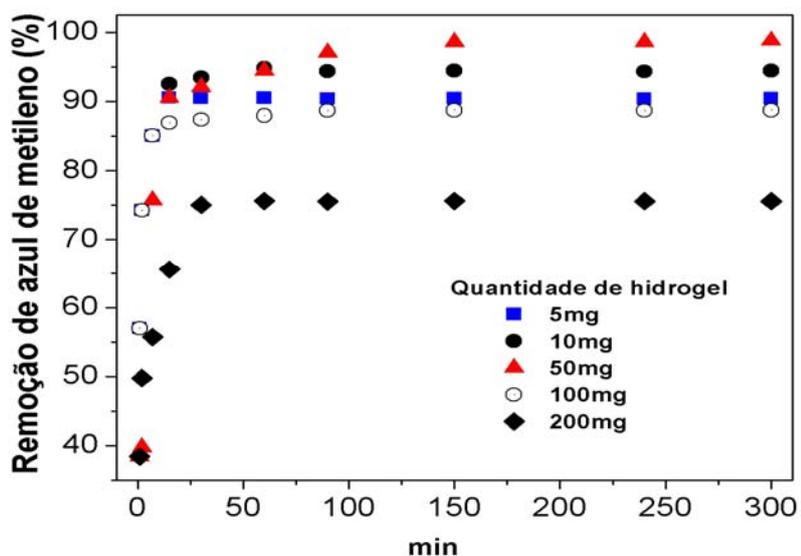
**Figura 5.4** - Formação do complexo eletrostático entre o azul de metileno e a estrutura polimérica do hidrogel.



**Figura 5.5** - Fotografias do hidrogel (1,5-0,5-0,5) após ser intumescido em uma solução de azul de metileno, imerso em soluções de (a) pH 8 e (b) pH 2.

#### **5.3.4. Efeito da quantidade de hidrogel na absorção de AM**

A quantidade de hidrogel afeta significativamente na remoção do AM da solução aquosa, conforme Figura 5.6. O melhor desempenho de absorção, próximo a 100 %, foi observado quando são usados 50 mg de hidrogel, uma quantidade intermediária. O menor percentual de remoção do AM foi observado para a solução com maior quantidade de hidrogel (200 mg). Isto significa que o hidrogel absorve preferencialmente a água e, posteriormente, o AM. Neste caso, o hidrogel absorveu maiores volumes de água, resultando em uma solução mais concentrada de AM. Por esta razão, pode ser inferido que, não é somente o teor de gel que deve ser aumentado na solução, mas também o volume de água. Por outro lado, uma remoção significativa do AM foi verificado na solução com quantidade discreta de hidrogel (5 mg), comparado com a solução anterior.



**Figura 5.6** - Teor de azul de metileno removido usando diferentes quantidades de hidrogel (1,5-0,5-0,5). Condições experimentais: pH 8, concentração inicial de corante 50 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.3.5. Efeito da quantidade inicial de hidrogel na absorção do AM

O efeito da concentração inicial do AM foi avaliado através do coeficiente de partição do corante entre as fases gel e água, utilizando massa de hidrogel (1,5-0,5-0,5) igual a 50 mg e tempo de contato de 240 minutos. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 1. É importante ressaltar que, neste trabalho, o coeficiente de partição ( $K_d$ ) do corante foi definido como sendo a razão de AM dissolvido entre as fases gel e água. Os maiores valores de  $K_d$  foram observados em soluções mais concentradas de AM. Foi sugerido que, naquelas soluções, o corante penetra mais facilmente no hidrogel, em virtude do gradiente de concentração de AM formado na

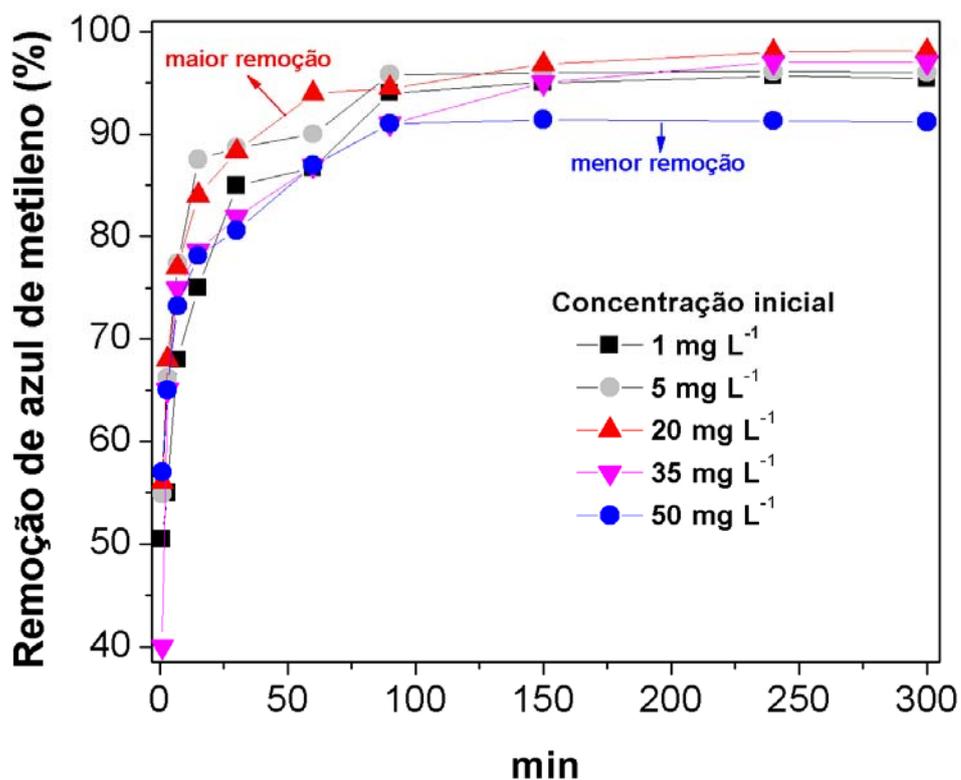
interface gel-água, causado pela quantidade inicial de AM na solução externa relativamente alta.

**Tabela 1** - Valores de coeficiente de partição ( $K_d$ ), concentrações inicial ( $C_0$ ) e em equilíbrio ( $C_{eq}$ ) de soluções de AM em contato com o hidrogel (1,5-0,5-0,5).

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$K_d$
1	0,14	5,97
5	0,56	7,91
20	1,92	9,43
35	2,05	16,05
50	2,21	21,64

\*Nota. Condições experimentais: massa de hidrogel = 50 mg, pH = 8 e tempo de contato = 240 min.

Na Figura 5.7 está apresentada a influência da concentração inicial de AM na remoção do corante em solução pelo hidrogel. Na solução com 20 mg L<sup>-1</sup> AM, o hidrogel removeu cerca de 100 % de corante em 150 minutos. Quando o hidrogel foi imerso na solução mais rica em AM, foi verificado um decréscimo da remoção para 91 %, indicando a saturação do hidrogel com o AM. As melhores condições encontradas para remover o AM de soluções aquosas foram: pH = 8, massa de hidrogel = 50 mg, concentração inicial de AM = 20 mg L<sup>-1</sup> e tempo de contato = 150 minutos.

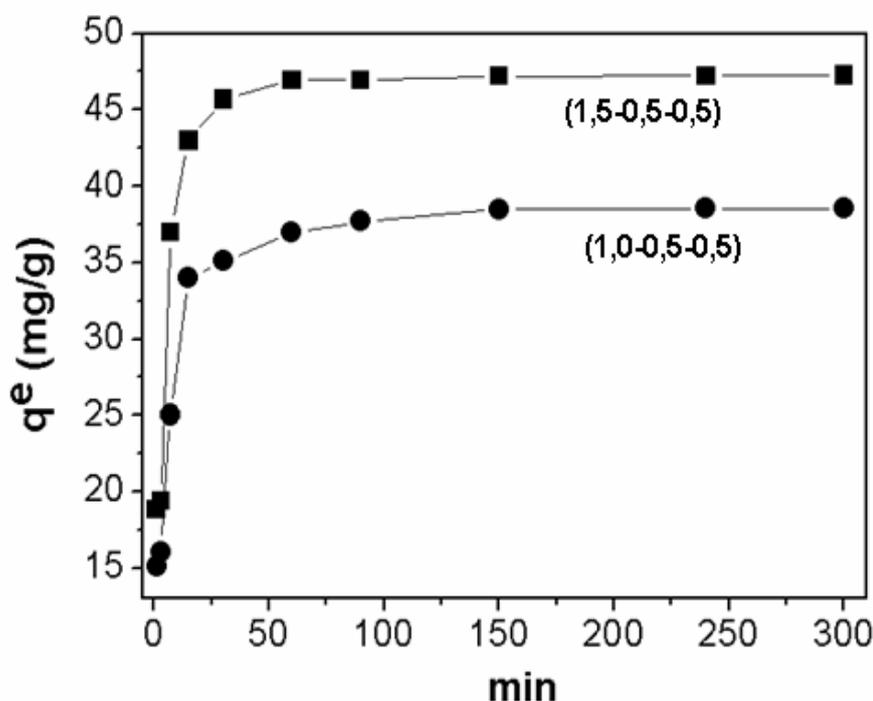


**Figura 5.7** - Teor de azul de metileno removido usando diferentes quantidades do corante. Condições experimentais: pH 8, massa de hidrogel 50 mg.

### 5.3.6. Capacidade máxima de absorção do AM

Na Figura 5.8 está representada a dependência da quantidade de AM absorvida pelos hidrogéis (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5) em função do tempo de contato do hidrogel. O hidrogel (1,5-0,5-0,5) absorveu 48 mg g<sup>-1</sup> de AM, representando 98 % do corante absorvido. Entretanto, foi verificada absorção de 39 mg g<sup>-1</sup> quando o hidrogel (1,0-0,5-0,5), menor teor de AM, foi imerso na solução, representando 95 % do corante absorvido. Este efeito foi atribuído a menor quantidade de

grupos carboxílicos presentes no hidrogel (1,0-0,5-0,5), o que reforça o argumento da formação do complexo hidrogel-AM.



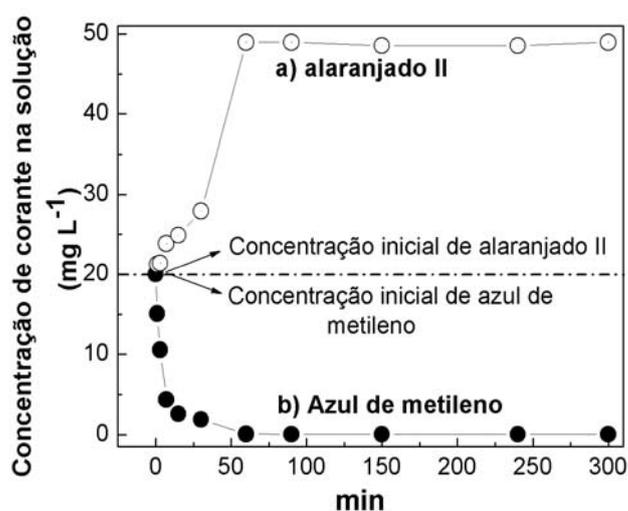
**Figura 5.8** - Quantidade de azul de metileno absorvido pelos hidrogéis (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5). Condições experimentais: pH 8, massa de hidrogel 50 mg e concentração inicial de corante 50 mg. As notações (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5) indicam a teores de GAMA, AAc, e AAm, em g 10 mL<sup>-1</sup>.

### 5.3.7. Absorção de AM e alaranjado II

Nos estudos de absorção foi utilizado o alaranjado II, um corante não iônico (Guilherme e colaboradores, 2003), com o intuito de reforçar a idéia de que o hidrogel GAMA-co-AAc-co-AAm absorve e retém o AM devido as interações eletrostáticas. O alaranjado possui massa molar de 350,33 g mol<sup>-1</sup>, próxima à massa molar do AM (373,90 g mol<sup>-1</sup>). As absorções de AM e alaranjado II a partir de soluções individuais em função do tempo de imersão, utilizando o hidrogel (1,5-0,5-0,5), está

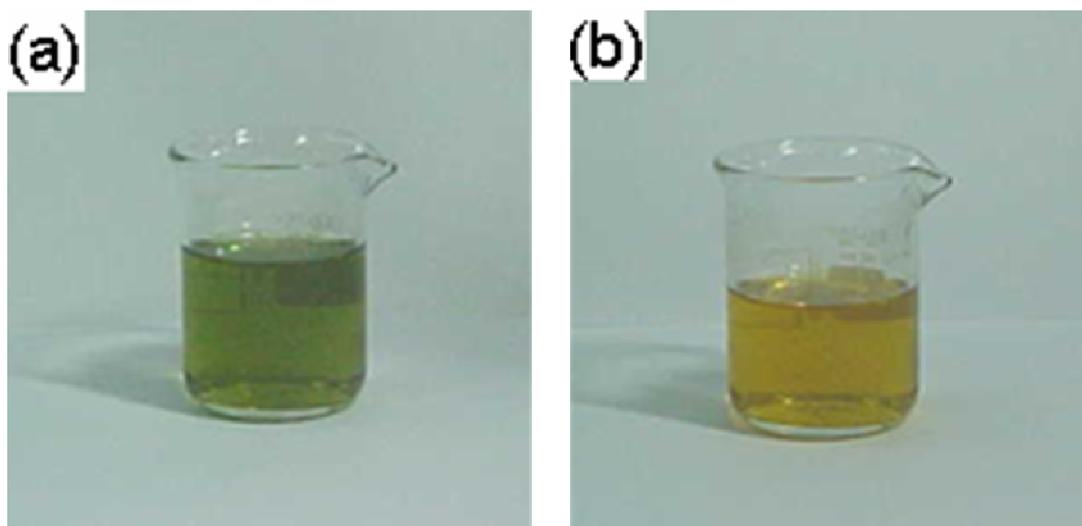
apresentada na Figura 5.9. As mesmas condições experimentais foram usadas para ambos corantes. A concentração de AM na solução diminui apreciavelmente de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  para 0 em 50 minutos de imersão. Deve ser enfatizado que nos experimentos utilizando solução aquosa de AM, inicialmente somente a solução era azulada e após 50 minutos imersão, o hidrogel adquiriu a mesma tonalidade da solução.

Nos experimentos com a solução de alaranjado II, um efeito oposto foi observado nos resultados de absorção. A concentração do alaranjado II na solução aumentou 50 vezes (com respeito à concentração inicial) em menos de 50 minutos de imersão. O hidrogel absorveu somente a água e a solução resultante tornou-se mais concentrada em alaranjado II. Nesta lógica, pode se inferir que o alaranjado II é separado da água por meio de um processo de remoção inverso ao do AM.



**Figura 5.9** - Variação da concentração de corante nas soluções individuais de azul de metileno e alaranjado II, em função tempo de imersão. Condições experimentais: pH 8, massa hidrogel 50 mg e concentrações iniciais das soluções dos corantes  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

Assim, o hidrogel apresentou notável seletividade no processo de separação do AM e alaranjado dissolvidos em mesma solução. Isto pode ser detectado visualmente, conforme Figuras 5.10a-b. A Figura 5.10a apresenta imagem de uma solução aquosa de azul de metileno e alaranjado II. A coloração esverdeada é o resultado da associação dos dois corantes em uma mesma solução. Após a imersão do hidrogel, a solução tornou-se laranja conforme Figura 5.10b, indicativo de que o hidrogel absorve e retém, exclusivamente, o AM. Este tipo de propriedade tem aplicação em efluentes industriais têxteis onde são descartados dois ou mais tipos de corantes. O hidrogel seletivo pode ser utilizado para a remoção/recuperação dos corantes presentes. Um argumento sugerido para explicar a remoção do AM, é a formação de um complexo entre os grupos  $\text{-COO}^-$ , nos segmentos da goma arábica e poliacrilato, e os grupos  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ , do corante.



**Figura 5.10** - Soluções de azul de metileno e alaranjado II (a) inicial e (b) após a imersão do hidrogel (1,5-0,5-0,5).

#### 5.4. CONCLUSÕES

O hidrogel superabsorvente de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5) apresentou excelente desempenho de absorção de AM. A capacidade máxima de o hidrogel remover AM dissolvido na solução foi  $48 \text{ mg g}^{-1}$ , representado 98 % de corante removido. A desorção máxima observada foi  $39 \text{ mg g}^{-1}$ , o que representa 95 % do corante recuperado.

Nos procedimentos utilizando soluções individuais de AM e alaranjado, um efeito oposto foi observado nos resultados relacionados à absorção do alaranjado II. O hidrogel absorveu somente a água e a solução tornou-se mais concentrada em alaranjado II. Em outro experimento utilizando uma mistura dos dois corantes, o hidrogel absorveu exclusivamente o AM. Este efeito foi atribuído à formação de interações entre os grupos ionizados  $-\text{COO}^-$ , nos segmentos da goma arábica e poliacrilato, e os grupos  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ , do corante dando origem a um complexo AM-hidrogel.

## CAPÍTULO 6

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram desenvolvidos hidrogéis superabsorventes à base de goma de cajueiro (GC) e goma arábica (GA). Os hidrogéis foram sintetizados de forma que o polissacarídeo seja o constituinte suporte da matriz polimérica. Tanto a GC quanto a GA não são superabsorventes de água. Uma alternativa encontrada foi à modificação química dos polissacarídeos. Duas diferentes classes de hidrogéis foram obtidas com propriedades de superabsorção. Para a obtenção dos hidrogéis à base de goma de cajueiro, a goma foi quimicamente modificada (GCMA) e após foi co-polimerizada com acrilamida (AAm) formando o hidrogel de GCMA-co-AAm, seguido de hidrólise. Os hidrogéis à base de goma arábica modificada (GAMA) foram obtidos por meio da co-polimerização da GAMA com acrilato de sódio (NaAAc) e AAm, formando o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm. Os procedimentos para a síntese e para a caracterização dos hidrogéis superabsorventes foram descritos nos capítulos 2 a 5 desta tese. A Atenção inicial foi dada a caracterização química dos polissacarídeos modificados sendo o trabalho direcionado para as determinações das propriedades físico-químicas dos hidrogéis que ensejem suas aplicações como condicionadores de solos e como agente para remoção de corante têxtil. Assim, foram analisadas, por exemplo, a capacidade de absorção e retenção de água, as propriedades mecânicas por

meio da medida do módulo de elasticidade, e capacidade máxima de remoção do corante azul de metileno, entre outras.

No Capítulo 1, foram descritos, brevemente, as características que distinguem materiais superabsorventes dos absorventes. Também foram mencionadas algumas aplicações de superabsorventes em determinados setores, com enfoque na agricultura.

No capítulo 2, foram descritos os procedimentos usados na obtenção dos hidrogéis superabsorventes à base de goma do cajueiro, desde a modificação química do polissacarídeo até a hidrólise do hidrogéis de GCMA-co-AAm.

No capítulo 3, foram descritos os experimentos, resultados e discussão das propriedades mecânicas dos hidrogéis de GCMA-co-AAm e suas morfologias. Foi enfatizada a capacidade dos hidrogéis de GCMA-co-AAm hidrolisados de reter água por até 18 dias, período bem superior ao observado em géis comercializados para fins de condicionamento de solos e também as boas propriedades mecânicas apresentadas pelos hidrogéis mesmo quando altamente intumescidos. Esta propriedade foi atribuída à presença de segmentos do polissacarídeo da goma do cajueiro. As boas propriedades mecânicas dos hidrogéis de GCMA-co-AAm hidrolisado se deve à presença de segmentos de acrilamida no hidrogel.

No capítulo 4, foram descritas as etapas para a obtenção dos hidrogéis superabsorventes de GAMA-co-AAc-co-AAm, as quais estão citadas a seguir: modificação química da GA,

caracterização da GA modificada, preparação e caracterização dos hidrogéis. Foi evidenciado que hidrogéis de GAMA-co-AAc-AAm intumescem rapidamente, atingindo grau de intumescimento de cerca de 300 após uma hora de imersão em água. Este fato foi atribuído à morfologia dos hidrogéis (altamente porosos) e à presença de grupos iônicos na estrutura da matriz polimérica.

No capítulo 5, foi demonstrada a capacidade de absorção/remoção seletiva de corantes têxteis apresentada pelo hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm. Foi destacado o seu excelente desempenho para remover, seletivamente, o azul metileno a partir de soluções aquosas contendo azul metileno e alaranjado de metila, característica que faz do hidrogel GAMA-co-AAc-co-AAm um material conveniente para tratamentos de efluentes têxteis. A capacidade de absorção foi atribuída à formação de interações iônicas entre o azul metileno e cadeias do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm, formando o complexo AM-hidrogel.

É importante ressaltar que, embora os hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm e GCMA-co-AAm sejam considerados superabsorventes, cada hidrogel apresentou alguns aspectos peculiares à sua estrutura. O hidrogel de GCMA-co-AAm intumesciu quase 2000 vezes, enquanto que o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm intumesciu cerca de 300 vezes. Por atingir o equilíbrio com a água rapidamente, o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm foi classificado como um material de rápida superabsorção. A discrepância entre os valores de

intumescimento do hidrogel GCMA-co-AAm e o hidrogel GAMA-co-AAc-co-AAm foi correlacionada com a menor elasticidade da estrutura polimérica do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm que o dificulta expandir, quando em contato com água. Quando intumescidos, alguns hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm apresentaram módulo de elasticidade ca. 6 vezes maior que alguns hidrogéis de GCMA-co-AAm hidrolisados.

Os hidrogéis de GCMA-co-AAm hidrolisados sintetizados neste trabalho são potencialmente viáveis para serem usados como dispositivos de absorção e liberação prolongada de água na agricultura. Os hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm são materiais de rápida absorção de água e absorvem seletivamente corantes têxteis e por isso têm aplicação potencial no tratamento de efluentes têxteis e em processos que necessita rápida absorção de água. Assim, ele é apropriado para ser aplicado como condicionador de solo, especificamente em solos que recebem chuvas rápidas e torrenciais, como por exemplo, o semi-árido nordestino.

## REFERÊNCIAS

- Al Assaf SM, Phillips GO and Williams PA **(2005)** Studies on acacia exudate gums. Part I: the molecular weight of Acacia senegal gum exudate, *Food Hydrocolloids*, 19 647-660.
- Al-Darby AM **(1996)** The hydraulic properties of a sandy soil treated with gel-forming soil conditioner. *Soil technology*, 9, 15-28.
- Allen SJ, McKay G **(1980)** surface mass-transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58 521-526.
- Anderson DMW, Bell PC and Millar JRA **(1974)** Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. *Phytochemistry*, 13, 2189-2193.
- Azevedo TLF, Bertonha A, Gonçalves, ACA, Rezende R, Freitas P SL, Frizzone JA **(2002)** Eficiência do polímero superabsorvente no armazenamento de água para o cafeeiro. *Acta Scientiarum*, 24, 1239-1243.
- Bell CL and Peppas NA **(1995)** Biomedical membranes from hydrogels and interpolymer complexes. *Advanced Polymer Science*, 122, 125-174.
- Bouranis DL, Theodoropoulos AG and Drossopoulos JB **(1995)** Designing synthetic polymers as soil conditioners, *Communications in soil science and plant analysis*, 26, 1455-1480.

- Brannon-Peppas L, Peppas NA **(1991)** Equilibrium swelling behavior of ph-sensitive hydrogels. *Chemical Engineering Science*, 46, 715-722.
- Brazel CS, Peppas NA (1999) Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. *Polymer* 40, 3383-3398.
- Buchholz FL, Graham T, Modern superabsorbent polymer technology, New York: Wiley-VCH, 1998.
- Buzetto FA, Bizzon JMC **(2002)** Avaliação de polímero adsorvente à base de acrilamida no fornecimento de água para mudas de *eucalyptus urophylla* em pós-plantio. *Circular Técnica IPEF*, 195, 1-6.
- Cao LQ, Xu SM, Feng S, Wang JD **(2005)** Swelling and thermal behaviors of starch-based superabsorbent hydrogel with quaternary ammonium and carboxyl groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2392-2398.
- Chatzoudis GK and Rigas F **(1999)** Soil salts reduce hydration of polymeric: Gels and affect moisture characteristics of soil, *Communications in soil science and plant analysis*. 30 (17-18), 2465-2474.
- Chatzoudis GK and Rigas F **(1998)** Macroreticular hydrogel effects on dissolution rate of controlled-release fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46 (7), 2830-2833.
- Callister, WD. Materials science and engineering: an introduction. John Wiley, New York, NY, **1940**.

Castel D, Ricard A, Audebert R **(1990)** Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 11-29.

Crini, G **(2005)** Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30, 38-70.

Crispim EG, Piai JF, Rubira AF and Muniz EC **(2006)** Addition of methacryloil groups to poly(vinyl alcohol) in DMSO catalyzed by TEMED: Optimization through response surface methodology. *Polymer Testing*, 25, 377-383.

Defaye J, Wong E **(1986)** Structural Studies of Gum-Arabic, The exudate polysaccharide from acacia-senegal, *Carbohydrate Research*, 150, 221-231.

De Paula RCM and Rodrigues JF **(1995)** Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymer*, 26, 177-188.

Doelker E **(2004)** Cellulose Derivatives, *Advances in Polymer Science*, 107, 199-265.

El-Rehim HAA, Hegazy El-SA, Abd El-Mohdy HL **(2004)** Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1360-1371.

Falatah AM, Almustafa WA **(1993)** The Influence Of Gel-Forming Conditioner On Ph, Pe, And Micronutrient Availability Of 2

Torrifluvents. *Arid Soil Research and Rehabilitation* 7, 253-263.

Ferruzzi GG, Pan N, Carsey WH (2000) Mechanical proprieties of gellan and polyacrylamide gels with implications for soil stabilization. *Soil Science*, 165 (10), 778-792.

Ferreira L, Vidal MM, Geraldés CFGC, and Gil MH (2000) Preparation and characterisation of gels based on sucrose modified with glycidil methacrylate. *Carbohydrate Polymers*, 41, 15-24.

Guilherme MR; Reis, AV, Rubira, AF, MUNIZ, Edvani C. **Hidrogéis de rápida superabsorção constituídos de goma arábica, acrilatos e acrilamida, 2005.**

**Patente:** Privilégio e inovação: 0000220504365123, depositada em 09 de Dezembro de 2005

Guilherme MR; Muniz EC; Feitosa, JAP; Rubira AF. **Hidrogéis superabsorventes constituídos da goma do cajueiro modificada e acrilamida. 2004.**

**Patente:** Privilégio e Inovação n.º PI0404265-4 (Concessão).

Gupta VK, Mittal A, Gajbe V (2005) Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 89-98.

Gupta VK, Ali I, Suhas, and Mohan D (2003) Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 257-264.

- Gutowska A, Bae YH, Jacobs H, Feijen J and Kim S W **(1994)** Thermosensitive interpenetrating polymer network: synthesis, characterization and macromolecular release. *Macromolecules*, 27, 4167-4175.
- Ho YS, McKay G **(1998)** The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 76, 822-827.
- Hoffman AS **(2002)** Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Review*, 54, 3-12.
- Hoffman AS **(1987)** Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics, *Journal Controller Release*, 6, 297-305.
- Hüttermann A, Zomporodi M and Reise K **(1999)** Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought. *Soil & Tillage Research*, 50, 295-304.
- Hussain G, Algozaibi AM, Badawi MH **(1992)** Effect of single salt solution on water-absorption by gel-forming soil conditioners. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, 6 83-89.
- Ibanoglu, E **(2002)** Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic. *Journal of Food Engineering*, 52, 273-277.
- Kabiri K, Omidian H, Hashemi SA, Zohuriaan-Mehr MJ **(2003)** Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and

- absorption rate. *European Polymer Journal*, 39 (7), 1341-1348.
- Kabiri K, Zohuriaan-Mehr MJ **(2003)** Superabsorbent hydrogel composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 14 (6), 438-444.
- Kabiri K, Zohuriaan-Mehr MJ, **(2005)** Porous superabsorbent hydrogel composites: Synthesis, morphology and swelling rate, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 653-661.
- Kataja M, Rybin A, Timonen J **(1992)** Permeability of highly compressible porous-medium, *Journal of Applied Polymer Science*, 72, 1271-1274.
- Kazanskii KS and Drubovoski SA **(1992)** Chemistry and physics of "agricultural" hydrogels. *Advanced Polymer Science*, 104, 97-132.
- Kumar KV, Ramamurthi V, Sivanesan S **(2005)** Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 14-21.
- Lee W and Chiu R-J **(2002)** Investigation of charge effects on drug release behavior for ionic thermosensitive hydrogels. *Materials Science and Engineering*, 20, 161-166.
- Omidian H, Rocca JG and Park K **(2005)** Advances in superporous hydrogels. *Journal of controlled Release*, 102, 199-206.
- Magalhães JR, Wilcox GE, Rodrigues FC, Silva Flim, Rocha ANF **(1987)** Plant-growth and nutrient-uptake in hydrophilic gel

treated soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 18, 1469-1478.

Mckay G, Allen SJ, Mcconvey IF, Otterburn MS **(1981)** Transport processes in the sorption of colored ions by peat particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 80 323-339.

McNamee BF, O'Riordan ED, O'Sullivan M **(2001)** Effect of partial replacement of gum Arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 3385-3388.

Menestrina JM, Iacomini M, Jones C and Gorin PAJ **(1998)** Similarity of monosaccharide, oligosaccharide and polysaccharide structures in gum exudate of *anacardium occidentale*. *Phytochemistry*, 47, 715-721.

Mittal A, Krishnan L, Gupta VK **(2005)** Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya. *Separation and Purification Technology*, 43(2) 125-133.

Mothé GC, Rao MA **(2000)** Thermal behavior of gum Arabic in comparison with cashew gum. *Thermochemica acta*, 357-358, 9-13.

Mothé GC, Rao MA **(1999)** Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 13, 501-506.

- Muniz EC and Geuskens G **(2001)** Compressive elastic modulus of polyacrylamide hydrogels and Semi-IPN with poly(N-isopropylacrylamide). *Macromolecules*, 34, 4480-4484.
- Paulino AT, Simionato JI, Garcia JC and Nozaki J **(2006)** Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. *Carbohydrate Polymers*, 64, 98-103.
- Pourjavadi A, Harzandi AM, Hosseinzadeh H **(2004)** Modified carrageenan 3. Synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto kappa-carrageenan in air. *European Polymer Journal*, 40, 1363-1370.
- Reis AV, Guilherme MR, Cavalcanti OA, Rubira, AF, Muniz EC **(2006)** Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide. *Polymer*, 47, 2023-2029.
- Reis, AV **(2003)** Obtenção de hidrogéis de polissacarídeos modificados pela reação com metacrilato de glicidila. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.
- Ritger PL and Peppas NA **(1987)** A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 5, 23-36.
- Salem n, Guidi GV, Pini R, Khater A **(1991)** Quality of irrigation waters and water-uptake of a polyacrylamide hydrogel. *Agrochimica*, 35 (1-3), 149-161.

Sarubbo LA, Oliveira LA, Porto ALF, Duarte HS, Carneiro-Leao AMA, Lima JL, Campos-Takaki GM, Tambourgi EB **(2000)** New aqueous two-phase system based on cashew-nut tree gum and poly(ethylene glycol). *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 743 (1-2), 79-84.

Sannino A, Pappadà S, Madaghiele M, Maffezzoli A, Ambrosio L, and Nicolais L **(2005)** Crosslinking of cellulose derivatives and hyaluronic acid with water-soluble carbodiimide, *Polymer*, 46, 11206-11212.

Sannino A, Esposito A, De Rosa A, Cozzolino A, Ambrosio L, Nicolais L **(2003)** Biomedical application of a superabsorbent hydrogel for body water elimination in the treatment of edemas, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 67, 1016-1024.

Siepmann J, Peppas NA **(2001)** Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48, 9-157

Silva JP, Souza S, Rodrigues J, Antunes H, Porter J, Ferreira-Dias JSG (2004). Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, 40 309-315.

Sinhá VR, Kumria R **(2001)** Polysaccharides in colon-specific drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 224, 19-38.

Stydie M, Kondarides DI, Verykios XE **(2004)** Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in

- aqueous  $\text{TiO}^{2+}$  suspensions. *Applied Catalysis B-Environmental*, 47, 189-201.
- Tao Y, Zhao JX, and Wu CX (2005) Polyacrylamide hydrogels with trapped sulfonated polyaniline. *European Polymer Journal*, 41, 1342-1349.
- Van genuchten, MT (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-898.
- van Dijk-Wolthuis WNE, Kettenes-van den Bosch JJ, van der Kerk-van HA, Hennink WE (1997) Reaction of dextran with glycidyl methacrylate: An unexpected transesterification. *Macromolecules*, 30, 3411-3413.
- van Dijk-Wolthuis WNE, Franssen O, Talsma HMJ, van Steenberg JJ, den Bosch K-v, Hennink WE (1995) Synthesis, Characterization, and Polymerization of Glycidyl Methacrylate Derivatized Dextran. *Macromolecules*, 28, 6317-6322.
- Walker GM, Hansen L, Hanna JA, Allen SJ (2003) Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Research* 37, 2081- 2089.
- Zhang YX, Wu FP, Li MZ, Wang EJ (2005) pH switching on-off semi-IPN hydrogel based on cross-linked poly(acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine *Polymer* 46, 7695-7700.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)