



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANTONIO SAVIO GOMES MAGALHÃES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEIS
SUPERABSORVENTES À BASE DE ACRILAMIDA E ACRILATO DE
SÓDIO

FORTALEZA
2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

ANTONIO SAVIO GOMES MAGALHÃES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEIS SUPERABSORVENTES À BASE
DE ACRILAMIDA E ACRILATO DE SÓDIO

Tese submetida à coordenação do Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor.

Área de concentração:

Química

Orientador:

**Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade
Feitosa**

FORTALEZA
2009

ANTONIO SAVIO GOMES MAGALHÃES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEIS SUPERABSORVENTES À BASE
DE ACRILAMIDA E ACRILATO DE SÓDIO

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Tese aprovada em: **06/04/2009**

BANCA EXAMINADORA

Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
(Orientadora – UFC)

Dr. Edvani Curti Muniz
(UEM)

Dra. Elizabete Fernandes Lucas
(UFRJ)

Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
(UFC)

Dra. Regina Célia Monteiro de Paula
(UFC)

Dedico esta obra ao meu Pai Lauro (*in memoriam*) que, cheio de orgulho, chamava-me de “meu doutor” quando conclui a graduação. A minha Mãe Maria (Hildete), uma mulher guerreira que amo de veras. A minha Nega (Waléria) e aos meus filhos, João e Maria, estímulos para eu alcançar mais um objetivo almejado.

AGRADECIMENTOS

*...”a ingratidão é uma forma de estupidez.
Nunca conheci um homem hábil que fosse
ingrato”.*

(Goethe)

Minha gratidão...

...a meu **DEUS**, por tudo.

...à minha amiga e orientadora **Professora Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa**, por ter me recebido de braços abertos no grupo de polímeros, desde a minha iniciação científica, passando pelo mestrado e agora doutorado. Pelo grande aprendizado adquirido por mim durante esta caminhada, pela amizade, compreensão em alguns momentos atribulados, em fim, por esses bons anos que agora fazem parte da minha história, meu muito obrigado.

...à Professora Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, pela amizade e ajuda quando na ausência da Professora Judith, além da enorme contribuição para desenvolvimento deste trabalho, principalmente nos experimentos com RMN.

...as Professoras Dra. Regina Célia Monteiro de Paula e Dra. Sandra de Aguiar Soares, pelas sugestões e contribuições importantes para a conclusão desse trabalho, além do apóio de forma geral.

...aos Professores Dr Francisco Audísio Dias Filho e Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes, pela participação no exame de qualificação com conseqüentes contribuições e correções.

...ao Pofessor Dr. Ícaro de Sousa Moreira (*in memorian*), pelo grande trabalho desenvolvido para o engrandecimento do Curso e pelo apoio no momento de minha admissão no doutorado.

...a todos os Mestres que passaram por esta instituição e aos que hoje a fazem, pela contribuição direta ou indireta na lapidação de minha vida profissional.

...ao Prof. Dr. Edvani Curti Muniz, da Universidade Estadual de Maringá, pelos ensaios mecânicos realizados, os quais enriqueceram significativamente o meu trabalho.

...ao Prof. Dr. Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães, da Universidade Estadual do Ceará, pela ajuda nos experimentos de absorção atômica.

...ao Benjamin, ex-aluno de iniciação, pela contribuição na primeira parte do trabalho, principalmente nos ensaios de intumescimento em meio salino.

...aos amigos e colegas Durcilene, Neto e Janaína, pelo coleguismo e pelas boas discussões, que contribuíram para uma melhor compreensão dos hidrogéis.

...a todos os outros poliméricos, Jeanny, Pablyana, Roberto, Dráulio, Júnior, Leônia, Helder, Expedito, Carlos, Célio, Helen, que juntos construíram um ambiente extremamente saudável para se conviver e trabalhar, peça fundamental na construção de qualquer trabalho.

...à técnica, química e amiga Tereza, do laboratório de análise térmica, pelos inúmeros ensaios desenvolvidos neste laboratório, embora, infelizmente, não tenha sido possível inserir neste trabalho os muitos dados obtidos.

...aos funcionários Orlando e Célia, da Secretaria da pós-graduação e ao ex-funcionário Sr. Rodrigues, por serem sempre prestativos e amigos.

...aos meus sogros Valmir e Kílvia, que em momento difícil nos acolheu com muito carinho, fato que contribui decisivamente para que eu concluísse esse trabalho.

...ao CNPq, pelo apoio financeiro.

“O verdadeiro tesouro do homem é o tesouro de seus erros, a larga experiência vital decantada por milênios, gota a gota.”

(José Ortega, Filósofo Espanhol).

RESUMO

Hidrogéis superabsorventes são materiais poliméricos constituídos por redes hidrofílicas tridimensionalmente reticuladas que podem reter grandes quantidades de água. Dentre as várias aplicações desses materiais, destaca-se o uso como condicionadores de solo. O objetivo deste trabalho é sintetizar hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida (AAM) e acrilato de sódio (NaAAC) reticulados com N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), estudar o efeito das variáveis de síntese: razão AAM/NaAAC, concentração de MBA e de monômeros nas propriedades dos hidrogéis e verificar o potencial de aplicação dos materiais. Os hidrogéis foram sintetizados via polimerização em solução, utilizando o par redox iniciador N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TMEDA) e persulfato de potássio (KPS). Os hidrogéis foram caracterizados a partir do percentual de gel, intumescimento, secagem, absorção atômica, infravermelho (IR), RMN ^{13}C , análise mecânica, reologia e microscopia eletrônica (MEV). O percentual médio de gel para todos os materiais foi de $94 \pm 3\%$ e a pequena porção de solúveis não interferiu no intumescimento dos mesmos. Observou-se um aumento no intumescimento com o percentual de NaAAC. Aumentando a concentração de MBA há uma diminuição no intumescimento, assim como aumentando a concentração de monômeros. A presença dos cloretos de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} causaram diminuição no intumescimento comparado ao sistema gel/água. Estudos com absorção atômica e IR indicaram que a razão nominal AAM/NaAAC está próxima do valor real. Os experimentos de absorção atômica revelaram os hidrogéis como possíveis trocadores de cátions. Experimentos de secagem indicam a presença de dois tipos de água nos hidrogéis. Os hidrogéis com maior concentração de MBA (0,5 e 0,8 mol%) apresentaram maiores valores de módulos elásticos (80,9 e 204 kPa), reflexo da maior resistência mecânica. O comportamento elástico das amostras predomina sobre o comportamento viscoso e os hidrogéis são considerados géis fortes. O intumescimento do hidrogel com 55 mol% de AAM, 45 mol% de NaAAC, 0,1 mol% de MBA e 24 % de monômero foi constante ($\approx 450 \text{ g H}_2\text{O/g gel}$) na faixa de pH entre 4 e 8. Esse material apresentou um comportamento reversível de intumescimento e contração respectivamente em função dos pHs tamponados alcalino (10,4) e ácido (1,2). Estudos de adsorção de azul de metileno na matriz desse gel revelaram uma rápida diminuição na concentração do corante com uma retenção de 89 % da

concentração inicial. A elevada capacidade de absorção de água de alguns hidrogéis credencia esses materiais como candidatos a condicionadores de solo. Outros resultados apontam para possibilidade de aplicação como sistemas de liberação controlada de fármacos ou agroquímicos e como agentes de remoção de cor em águas de efluentes.

Palavras-chave: Hidrogéis superabsorventes. Acrilamida. Acrilato de sódio. Intumescimento.

ABSTRACT

Superabsorbent hydrogels are materials polymeric that present for three-dimensional crosslinked hydrophilic networks that can absorb large amounts of water. Among the several applications, the use of superabsorbent hydrogels as conditioner soil has shown interest by researchers. The objective of this work is to synthesize hydrogels based on acrylamide (AAM) and sodium acrylate (NaAAC) crosslinked with N, N'-methylenebisacrylamide (MBA), to study the effect of synthesis parameters such as: molar ratio (AAM/NaAAC), MBA concentration and monomers concentration in the properties of materials synthesized. The hydrogels were synthesized by polymerization in solution using the redox initiation system potassium per sulfate (KPS) and N, N, N', N' tetramethylethylenediamine (TMEDA). The hydrogels have been characterized by their swelling behaviour, percentage of gel, drying, mechanical analysis, rheology, atomic absorption, scanning electron microscopy (SEM) and spectroscopy analyses infrared spectroscopy (FTIR) and ^{13}C NMR. The average percentage of gel for hydrogels was $94 \pm 3\%$ and small amount of soluble do not modify the swelling of materials. When more acrylate (NaAAC) content the bigger equilibrium water absorbencies. When MBA and monomers content increased, the equilibrium water absorbency decreased. Swelling measurements of the hydrogels in the chloride salt solution (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Al^3) decreased compared with gel/water system. IR spectroscopy and atomic absorption showed that the nominal reason AAM/NaAAC is close to the expected value. The experiments revealed the hydrogels are suitable to be used as cation exchangers. Drying experiments indicate there are two different water in hydrogels. The hydrogels with higher concentration of MBA (0,5 e 0,8 mol%) showed higher values of elastic modulus (80.9 and 204 kPa) because of its greater physical resistance. The elastic behavior of the samples exceed the viscous one, then gels are considered strong. The influence of pH on the swelling of the hydrogel based on 55 mol% of AAM, 45 mol% of NaAAC, 0.1 mol% of MBA and 24% of monomer concentration is the value constant ($\approx 450 \text{ g H}_2\text{O/g gel}$) in pHs from 4 to 8. The hydrogel shows reversible behavior of swelling and contraction in alkaline (pH = 10,4) and acid (pH = 10,4) buffer media, respectively. The hydrogel used in methylene blue adsorption experiments showed a quick reduction in the concentration of dye, holding 89 % of the initial concentration. The high capacity of water absorption of these materials

provide to them a possible application as soil conditioners. Other results point to the possibility as delivery systems for drugs or agrochemicals and as agents of color removal from effluent water.

Keywords: Superabsorbent hydrogels. Acrylamide. Sodium acrylate. Swelling.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Intumescimento de uma rede polimérica de um hidrogel hidrofílico.....	26
FIGURA 2	Mecanismo de iniciação do sistema persulfato/TMEDA.....	35
FIGURA 3	Esquema ilustrativo mostrando as fases de funcionamento de um hidrogel superabsorvente na região das raízes de uma planta.....	48
FIGURA 4	Esquema de um grânulo de fertilizante revestido com duas camadas poliméricas.....	55
FIGURA 5	Representação de uma reação promovida por uma amidase, convertendo um copolímero de acrilamida e acrilato em polímero acrilato.....	57
FIGURA 6	Possível estrutura para a rede polimérica do hidrogel.....	59
FIGURA 7	Esquema de duas possíveis rotas para formação de redes de hidrogéis físicos. Um hidrogel “ionotrópico” e um coacervato.....	61
FIGURA 8	Esquema de dois métodos para formação de hidrogéis por modificação química de polímero hidrofóbico.....	62
FIGURA 9	Reações de ciclização e reticulação múltipla numa polimerização via radical livre.....	64
FIGURA 10	Representação esquemática das regiões densa e diluída, numa rede polimérica.....	65
FIGURA 11	Hidrogéis formados a partir de reação por radical livre.....	66
FIGURA 12	Esquema de um método de preparação de hidrogéis químicos por reação de condensação de reagentes multifuncionais.....	67
FIGURA 13	Sistema utilizado no estudo de intumescimento dos materiais, denominado método da imersão.....	73
FIGURA 14	Espectros de infravermelho dos hidrogéis preparados na forma de pó seco (A) G(AAM), (B) G(50/50) e (C) G(NaAAC).....	76
FIGURA 15	Gráfico de calibração do percentual molar de grupos carboxilato em função da absorbância relativa entre as bandas 1410 e 2940 cm^{-1} ...	79
FIGURA 16	Espectro de infravermelho do G(NaAAC) destacando as bandas usadas no cálculo das absorbâncias relativas e suas respectivas	

	intensidades.....	79
FIGURA 17	Relação entre o percentual molar de grupos carboxilato nos hidrogéis determinado por infravermelho (AAC_{REAL}) e o valor nominal ($AAC_{NOMINAL}$).....	80
FIGURA 18	Cinética de intumescimento em água destilada para os hidrogéis copolímeros de AAM/NaAAC: (●)G(25/75), (○)G(50/50) e (■)G(80/20) com 0,5 mol% de MBA.....	83
FIGURA 19	Grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada para os géis com 0,5 mol% de MBA em função do percentual de carga. As barras de erro foram inferiores aos diâmetros dos pontos.....	84
FIGURA 20-	Cinética de intumescimento para o gel copolímero G(50/50). (▲) Trocando a água de imersão; (○) Sem troca da água de imersão.....	86
FIGURA 21	Logarítmo neperiano de ($W_{EQ} - W_i$) em função do tempo para os géis: (▲)Comercial; (●)G(50/50); (■)G(80/20).....	87
FIGURA 22	Efeito do percentual de carga fixa da rede na constante de velocidade de intumescimento dos géis com 0,5 mol% de agente de reticulação.	88
FIGURA 23	Cinética de intumescimento em solução de NaCl: (A) 0,1 mol/L; (B) 0,01 mol/L; (C) 0,001 mol/L (D) 0,0001 mol/L.....	90
FIGURA 24	Cinética de intumescimento em KCl: (A) 0,1 mol/L; (B) 0,01 mol/L; (C) 0,001 mol/L; (D) 0,0001 mol/L.....	92
FIGURA 25	Efeito da composição do hidrogel no fator adimensional de intumescimento (α) em NaCl e KCl nas concentrações: (●) 10^{-1} , (○) 10^{-2} e (■) 10^{-3} mol/L.....	93
FIGURA 26	Cinética de intumescimento em solução de $CaCl_2$: (A) 10^{-1} mol/L; (B) 10^{-2} mol/L; (C) 10^{-3} mol/L (D) 10^{-4} mol/L.....	95
FIGURA 27	Perfil hipotético de uma curva de intumescimento de um hidrogel em solução de $CaCl_2$	96
FIGURA 28	Cinética de intumescimento em solução de $AlCl_3$: (A) 10^{-1} mol/L; (B) 10^{-2} mol/L; (C) 10^{-3} mol/L (D) 10^{-4} mol/L.....	99
FIGURA 29	Cinética de intumescimento do gel comercial em solução de NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ na concentração 10^{-3} mol/L.....	102

- FIGURA 30** Efeito da composição do hidrogel no fator adimensional de intumescimento. **(A)** em CaCl_2 (\circ) 10^{-1} , (\blacktriangle) 10^{-2} e (\bullet) 10^{-3} mol/L; **(B)** em (\blacksquare)NaCl, (\circ) CaCl_2 e (\bullet) AlCl_3 na concentração 10^{-1} mol/L.....102
- FIGURA 31-** Intumescimento no equilíbrio dos géis em função do percentual de carga em (\circ) CaCl_2 e (\bullet) AlCl_3 na concentração de 10^{-4} mol/L.....104
- FIGURA 32** Cinética de intumescimento dos géis numa mistura de sais (NaCl, KCl, CaCl_2 e AlCl_3).
Concentração individual de cada sal 10^{-3} mol/L.....106
- FIGURA 33** Perda de água dos hidrogéis (\circ)G(55/45) e (\bullet)G(80/20) que foram intumescidos em água. Valores expressos como percentual de água retida em relação à massa inicial do sistema no tempo zero.....110
- FIGURA 34** Perda de água do gel G(55/45) intumescido em (\circ)NaCl 10^{-3} mol/L e em (\bullet) CaCl_2 10^{-2} mol/L. Valores expressos como percentual de água retida em relação à massa inicial do sistema no tempo zero.....113
- FIGURA 35** Microscopias de Varredura Eletrônica do hidrogel comercial: **(1)** não liofilizado e **(2)** liofilizado.....114
- FIGURA 36** Microscopias de Varredura Eletrônica dos hidrogéis: **(A1)** G(AAM) não liofilizada e **(A2)** G(AAM) liofilizada; **(B1)** G(50/50) não liofilizado e **(B2)** G(50/50) liofilizado; **(C1)** G(NaAAC) não liofilizado e **(C2)** G(NaAAC) liofilizado.....115
- FIGURA 37** Sistema utilizado para os estudos de intumescimento via sucção por apilaridade.....122
- FIGURA 38** Curvas de intumescimento em função do tempo para hidrogéis com diferentes concentrações do reticulante MBA. **(A)** Curvas obtidas por imersão. **(B)** Curvas obtidas por sucção.....134
- FIGURA 39** Intumescimento no estado de equilíbrio em função da concentração do reticulante MBA, obtidos por: (\circ) imersão e (\bullet) sucção por capilaridade.....135
- FIGURA 40** Esboço esquemático dos processos de ciclização **(A)**, reticulação **(B)** e múltipla reticulação **(C)** numa polimerização via radical livre.....136
- FIGURA 41** Efeito da concentração do reticulante MBA nas constantes de

- intumescimento. (●) Imersão; (○) Sucção por capilaridade.....140
- FIGURA 42** Curvas de intumescimento sob 25 °C para o hidrogel G(55/45)-0,1 em diferentes concentrações iniciais de monômeros.(●)T=10%, (○)T=17%, (■)T=24% e (□)T=32%. Dados obtidos por imersão..143
- FIGURA 43** Intumescimento em água no estado de equilíbrio para o hidrogel G(55/45)-0,1 em função da concentração total inicial de monômeros (T).....143
- FIGURA 44** Efeito da variação do pH do meio na absorção de água do hidrogel G(55/45)-0,1 T=24%.....146
- FIGURA 45** máximo dos hidrogéis em função do pH tamponado, sob força iônica constante 0,1 mol/L. (●) hidrogel G(55/45)-0,1T=10%; (○) hidrogel G(55/45)-0,1T=24%; (▲) hidrogel comercial.....147
- FIGURA 46** Comportamento reversível de intumescimento e retração dos hidrogéis em função do pH tamponado do meio, com força iônica constante. (A) G(55/45)-0,1 T=10%; (B) G(55/45)-0,1 T=24%; (C) comercial. Símbolos fechados pH 10,4; símbolos abertos pH 1,2....149
- FIGURA 47** Curvas de liberação de água em função do tempo de exposição ao ambiente para alguns hidrogéis variando a concentração do reticulante MBA e curva de evaporação da água pura. (▲)Água pura; (●)[MBA]=0,05mol%; (□)[MBA]=0,4mol% e (Δ)[MBA]=0,8mol%.....151
- FIGURA 48** Taxas de perda de água e tempo de secagem no equilíbrio em função da concentração do reticulante MBA.151
- FIGURA 49** Representação esquemática de um processo de intumescimento e liberação de um agroquímico numa matriz polimérica.....152
- FIGURA 50** Curvas de calibração construídas para quantificar a liberação de KNO₃.....153
- FIGURA 51** Quantidade de KNO₃ liberado a 45 °C em função do tempo para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com diferentes percentuais de incorporação.....154
- FIGURA 52** Cinética de liberação de KNO₃ de segunda ordem sob 45 °C para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com diferentes percentuais de

	incorporação.....	156
FIGURA 53	Curva de calibração para o azul de metileno.....	161
FIGURA 54	Espectros eletrônicos da solução de azul de metileno para vários tempos de imersão do hidrogel G(55/45)-0,1 T=24% na solução do corante.....	164
FIGURA 55	Cinética da adsorção do azul de metileno no hidrogel.....	164
FIGURA 56	Espectros de RMN ¹³ C dos géis obtidos usando pulsos “rápidos”. As concentrações do reticulante foram (mol%): (a) 0,1; (b) 0,2; (c) 0,3; (d) 0,5; (e) 0,8.....	167
FIGURA 57	Análise dos componentes na região dos CH e CH ₂ do gel com 0,5 mol% de MBA. (a) espectro experimental com ajuste total superposto; (b) componentes individuais, um “largo” e três “estreitos”.....	168
FIGURA 58	Intensidade em percentagem do componente “largo” a partir da análise dos componentes das regiões de CH e CH ₂ dos géis em função da concentração de MBA.....	169
FIGURA 59	Largura de linha a meia altura dos componentes das regiões de CH e CH ₂ em função da concentração de MBA. (a) componente “largo”; (b) os três componentes “estreitos” (○ CH ₂ , × CH de acrilamida, ◇ CH de acrilato).....	170
FIGURA 60	Capacidade de intumescimento dos hidrogéis G(55/45) nas formas cilíndricas em função da temperatura. (●) [MBA]=0,05mol%, (○) [MBA]=0,1mol%, (■)[MBA]=0,2mol%, (□)[MBA]=0,5mol% e (▲)[MBA]=0,8mol%.....	171
FIGURA 61	Curva de tensão-deformação para o hidrogel G(55/45)-0,1 sob 25 °C.	172
FIGURA 62	Variação dos módulos elásticos de compressão (E) em função da temperatura e da concentração do reticulante para os hidrogéis G(55/45). (●) [MBA] = 0,05 mol%, (○)[MBA] = 0,1 mol%, (■)[MBA] = 0,2 mol%, (□)[MBA] = 0,5 mol% e (▲)[MBA] = 0,8 mol%.....	173
FIGURA 63	Variação da densidade de reticulação aparente v_e em função da temperatura e da concentração do reticulante para os hidrogéis	

- G(55/45). (●) [MBA] = 0,05 mol%, (○)[MBA] = 0,1 mol%, (■)[MBA] = 0,2 mol%, (□)[MBA] = 0,5 mol% e (▲)[MBA] = 0,8 mol%.....174
- FIGURA 64** Variação do módulo de armazenamento G' (símbolos fechados) e do módulo de perda G'' (símbolos abertos) em função da tensão aplicada para os hidrogéis G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA. (□■) 0,1 mol% de MBA, (○●) 0,4 mol% de MBA, (Δ▲) 0,5 mol% de MBA, (◇◆) 0,8 mol% de MBA. Temperatura 25 °C e Freqüência 1 Hz.....177
- FIGURA 65** Variação do módulo de armazenamento G' (**A**) e do módulo de perda G'' (**B**) em função da freqüência aplicada para os hidrogéis G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA. (□■) 0,1 mol% de MBA, (○●) 0,4 mol% de MBA, (Δ▲) 0,5 mol% de MBA, (◇◆) 0,8 mol% de MBA. Temperatura 25 °C e tensão 5 Pa.....178
- FIGURA 66** Módulo de armazenamento G' em função da concentração do reticulante MBA para os hidrogéis G(55/45) em freqüência de 1 Hz.....180
- FIGURA 67** Variação do módulo de armazenamento G' (**A**) e do módulo de perda G'' (**B**) em função da temperatura para hidrogéis G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA. (□■) 0,1 mol% de MBA, (○●) 0,4 mol%, (Δ▲) 0,5 mol%, (◇◆) 0,8 mol%. Símbolos fechados representam varredura de aquecimento e símbolos abertos resfriamento. Freqüência 1 Hz e tensão 5 Pa.....181
- FIGURA 68** Relação entre o módulo de armazenamento G' e as densidades de junção para os hidrogéis G(55/45).....185
- FIGURA 69** Micrografias de Varredura Eletrônica dos hidrogéis liofilizados: (**A**) G(55/45)-0,5 e (**B**) G(55/45)-0,8.....186

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Monômeros comumente utilizados em escala de laboratório na síntese de hidrogéis superabsorventes.....	30
TABELA 2	Diaminas alifáticas e suas respectivas estruturas que podem ser utilizadas no sistema de iniciação de polimerização vinílica.....	36
TABELA 3	Principais bandas de absorção presentes nos espectros de infravermelho dos hidrogéis G(AAM), G(50/50) e G(NaAAC) e suas respectivas atribuições.....	77
TABELA 4	Percentual molar de acrilato calculado e nominal para os hidrogéis com 0,5 mol% de reticulante.....	81
TABELA 5	Teor de gel e concentração de monômero (CM) para os hidrogéis com 0,5 mol% de reticulante em função da composição dos materiais e para um hidrogel comercial.....	82
TABELA 6	Constantes de velocidade de intumescimento em água dos géis, determinadas nos primeiros três minutos de imersão a partir da Equação 3.....	88
TABELA 7	Grau de intumescimento no equilíbrio W_{EQ} (g H ₂ O/g Gel seco) dos géis com reticulação 0,5 mol% em função da composição e da concentração das soluções de NaCl.....	91
TABELA 8	Grau de intumescimento no equilíbrio, W_{EQ} (g H ₂ O/g Gel seco), dos géis com reticulação nominal 0,5 mol% em função da composição e da concentração das soluções de KCl.....	93
TABELA 9	Grau de intumescimento no equilíbrio W_{EQ} (g H ₂ O/g Gel) dos géis com reticulação nominal 0,5 mol% em função da composição e das concentrações das soluções de CaCl ₂	95
TABELA 10	Parâmetros obtidos das curvas de intumescimento do gel com 50 mol% (45,1) de acrilato em função da concentração de CaCl ₂ . Entre parênteses é o percentual real de acrlato no gel.....	97
TABELA 11	Efeito do percentual de acrilato em alguns parâmetros obtidos das curvas de intumescimento dos hidrogéis em CaCl ₂ 10 ⁻³ mol/L. Os valores entre parênteses representam percentuais reais de acrilato nos géis.....	98

TABELA 12	Grau de intumescimento no equilíbrio W_{EQ} (g H_2O /g Gel) dos géis com reticulação nominal 0,5 mol% em função da composição e da concentração das soluções de $AlCl_3$	100
TABELA 13	Concentração do ânion carboxilato nos géis com 75 e 20 mol% de NaAAC quando no intumescimento de equilíbrio em $CaCl_2$ e $AlCl_3$ com concentração inicial de 10^{-4} mol/L. Os percentuais reais de NaAAC estão escritos entre parênteses.....	101
TABELA 14	Grau de intumescimento no equilíbrio dos géis na mistura de sais ($NaCl$, KCl , $CaCl_2$ e $AlCl_3$) com concentração de cada sal 10^{-3} mol/l.....	106
TABELA 15	Concentração do íon Na^+ em mg/100mL na solução externa ao gel intumescido em água destilada, em água acidificada em pH 2 com HCl e percentual de carga fixa na rede, nominal e calculado.....	107
TABELA 16	Concentrações dos cátions em mol/L na mistura original dos sais e nas soluções externas dos sistemas equilibrados G(AAM), G(50/50) e G(NaAAC) em 100 mL da mistura dos sais.....	109
TABELA 17	Taxas de secagem referentes aos dois eventos e tempos de secagem de equilíbrio em função da composição dos géis.....	112
TABELA 18	Variação da massa do agente de reticulação MBA e o percentual de gel para os respectivos hidrogéis.....	131
TABELA 19	Valores de n e K obtidos a partir de uma relação matemática do tipo: Intumescimento = $[MBA]^n$. R^2 representa a correlação da linha de tendência.....	139
TABELA 20	Valores de intumescimento em água no estado de equilíbrio (W_{eq}) e constantes de intumescimento (k).....	140
TABELA 21	Parâmetros cinéticos de liberação de KNO_3 em 45 °C para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% em função do percentual de incorporação de KNO_3	157
TABELA 22	Parâmetros cinéticos de liberação de KNO_3 para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com um percentual de incorporação de KNO_3 de 38%.....	158
TABELA 23	Parâmetros cinéticos de liberação de KNO_3 em 25 °C para três hidrogéis com seus respectivos percentuais de incorporação.....	159

TABELA 24	Intumescimento no equilíbrio dos hidrogeis sem e com a KNO_3 incorporado.....	160
TABELA 25	Propriedades de alguns corantes utilizados em estudos de adsorção.....	162
TABELA 26	Valores dos módulos elásticos E (kPa) e das densidades de reticulação aparente ν_e ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) para os hidrogeis G(55/45) variando a concentração de MBA e a temperatura.....	175
TABELA 27	Varição do módulo de armazenagem, densidade de junção (n_e) experimental e teórico, eficiência do reticulante ($n_{e\text{expe}}/n_{e\text{teor}}$) e largura da malha (M_e) em função da concentração do reticulante MBA para os hidrogeis G(55/45).....	184

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAC	Ácido acrílico
AAM	Acrilamida
AMA	Ácido metacrílico
AMPS	Ácido 2-acrilamida-2-metilpropano-sulfônico
AN	Acrilonitrila
APS	Persulfato de amônio
as-DEEDA	N,N-dietililenodiamina
as-DMEDA	N,N- Dimetililenodiamina assimétrica
as-DMPDA	N,N-dimetil-1,3-propaodiamina assimétrica
AVS	Ácido vinil sulfônico
EDA	Etilenodiamina
EPR	Ressonância paramagnética de elétrons
HEMA	2-Hidroxietilmetacrilato
IPN	Redes poliméricas interpenetradas
KPS	Persulfato de potássio
MAM	Metacrilamida
MBA	N,N'-metilenobisacrilamida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaAAC	Acrilato de sódio
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio.
NVP	N-vinilpirrolidona
P(AAC-co-AAM)	Poli(ácido acrílico-co-acrilamida)
PAAM	Poliacrilamida
PMMA	Poli(metil-metacrilato)
RVL	região de viscoelasticidade linear
sim-DMEDA	N,N'-Dimetililenodiamina simétrica
TEEDA	N,N,N',N'-tetraetililenodiamina
TMBDA	N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametilenodiamino
TMMDA	N,N,N',N'-tetrametilmetilenodiamina
TMPDA	N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	25
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: HIDROGÉIS.....	29
2.1.	Síntese.....	29
2.1.1.	Classificação e materiais de partida.....	29
2.1.2.	Variáveis reacionais	31
2.1.3.	Métodos de polimerização.....	31
2.1.3.1	Polimerização em solução.....	31
2.1.3.2	Polimerização em suspensão inversa.....	32
2.1.4.	O sistema de iniciação.....	33
2.2.	Hidrogéis e suas aplicações.....	38
2.2.1.	Sistemas de remoção de íons metálicos e purificação de água.....	38
2.2.2.	Sistemas de extração de solvente e concentração de soluções de soluto com elevada massa molar.....	42
2.2.3.	Hidrogéis como sistemas de liberação controlada de fármacos.....	43
2.2.4.	O uso de hidrogéis na agricultura.....	46
2.2.5.	A degradação dos hidrogéis no solo.....	56
3.	REDES POLIMÉRICAS	59
3.1.	Uma possível estrutura da rede polimérica.....	59
3.2.	Reticulação e formação de redes	59
4.	OBJETIVOS.....	68
4.1.	Gerais.....	68
4.2.	Específicos.....	68
5.	QUANTO A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	69

PRIMEIRA PARTE

	EFEITO DA PROPORÇÃO DE ACRILAMIDA E ACRILATO DE SÓDIO NAS PROPRIEDADES DOS HIDROGEIS.....	70
6.	PARTE XPERIMENTAL.....	71

6.1.	 Materiais.....	 71
6.2.	 Preparação dos polímeros	 71
6.3.	 Caracterização por infravermelho.....	 72
6.4.	 Determinação do teor de gel.....	 72
6.5.	 Estudo do processo de intumescimento.....	 73
6.6.	 Estudo por espectrometria de absorção atômica.....	 74
6.7.	 Estudo da liberação de água.....	 75
6.8.	 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	 75
7.	 RESULTADOS.....	 76
7.1.	 Estudo por espectrometria na região do infravermelho...	 76
7.1.1	Determinação da composição dos hidrogéis.....	78
7.2.	 O teor de gel.....	 81
7.3.	 Estudo do intumescimento em água destilada.....	 83
7.4.	 Estudo do efeito dos resíduos solúveis no intumescimento.....	 85
7.5.	 Determinação da constante de velocidade de intumescimento.....	 86
7.6	 Estudo do intumescimento na presença de sais.....	 89
7.6.1.	Efeito do NaCl.....	89
7.6.2.	Efeito do KCl.....	91
7.6.3.	Efeito do CaCl ₂	94
7.6.4.	Efeito do AlCl ₃	98
7.6.5.	Efeito da mistura de sais.....	105
7.7.	 Estudo por espectrometria de absorção atômica.....	 107
7.8.	 Estudo da liberação de água.....	 110
7.9.	 Estudo da morfologia dos hidrogéis.....	 114

SEGUNDA PARTE

	 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE DE RETICULAÇÃO E MONÔMEROS NAS PROPRIEDADES DOS HIDROGEIS.....	 119
9.	 PARTE EXPERIMENTAL.....	 120

9.1.	 Materiais.....	120
9.2.	Preparação dos polímeros variando a concentração do reticulante.....	120
9.3.	Preparação dos polímeros variando a concentração dos monômeros.....	121
9.4.	Determinação do teor de gel.....	121
9.5.	Estudo do processo de intumescimento.....	121
9.5.1.	Metodo da imersão com cadinho filtrante.....	121
9.5.2.	Metodo da sucção por capilaridade.....	122
9.5.3.	Intumescimento variando o pH do meio.....	123
9.6.	Estudo da liberação de nitrato.....	123
9.6.1.	A Incorporação do nitrato de potássio.....	123
9.6.2.	Os ensaios de liberação de nitrato de potássio.....	124
9.6.3.	Efeito do percentual de incorporação na liberação de KNO_3 ..	125
9.6.4.	Efeito da temperatura na liberação do KNO_3	125
9.6.5.	Efeito do material na liberação do KNO_3	125
9.7.	Estudo da adsorção de azul de metileno pelo hidrogel G(55/45)-0,1 T=24%.....	125
9.8.	Estudo dos espectros de RMN ^{13}C dos hidrogéis variando a concentração do reticulante.....	126
9.9.	Análises mecânicas.....	126
9.9.1.	Medidas de tensão e deformação.....	126
9.9.2.	Determinação das frações de polímero ϕ_{P0} e ϕ_P	128
9.9.3.	Intumescimento dos hidrogéis cilíndricos.....	128
9.10.	Estudo das medidas reológicas.....	129
9.11.	Estudo da morfologia em função da concentração do reticulante.....	130
10.	RESULTADOS.....	131
10.1.	O teor de gel.....	131
10.1.1.	Hidrogéis variando a concentração de monômeros.....	131
10.1.2.	Hidrogéis variando a concentração de MBA.....	132
10.2.	Estudo do intumescimento	132
10.2.1.	Intumescimento em água dos hidrogéis variando a	

	concentração de MBA.....	132
10.2.2.	Determinação da constante de velocidade de intumescimento dos hidrogéis variando a concentração de MBA.....	139
10.2.3.	Efeito da concentração total inicial de monômeros (T) no intumescimento do hidrogel G(55/45)-0,1.....	142
10.2.4.	Efeito da variação do pH no intumescimento de alguns hidrogéis.....	145
10.3.	Estudo da liberação de água.....	150
10.4.	Hidrogel como sistema de liberação de nitrato.....	152
10.5.	Hidrogel como sistema de remoção da coloração de águas de efluentes industriais.....	160
10.6.	Estudo dos espectros de RMN ¹³C dos hidrogéis, variando a concentração do reticulante.....	165
10.7.	Análises mecânicas	171
10.8.	Medidas reológicas	175
10.9.	Efeito da concentração do reticulante na morfologia dos hidrogéis.....	186
11.	SUMÁRIO DOS RESULTADOS (SEGUNDA PARTE).....	188
12.	CONCLUSÕES.....	191
	BIBLIOGRAFIA.....	192

1. INTRODUÇÃO

Os hidrogéis podem ser definidos como materiais constituídos por redes poliméricas hidrofílicas, tridimensionalmente reticuladas que, dependendo do tipo de monômeros e ou outros materiais de partida, apresentam uma propriedade muito particular de reterem grandes quantidades de água ou solução salina (HOFFMAN, 2002; MUTA, MIWA e SATON, 2001).

A produção dos primeiros polímeros absorvedores de água ocorreu em 1938, utilizando-se ácido acrílico e divinilbenzeno, os quais foram termicamente polimerizados em meio aquoso (BUCHHOLZ, 1996). A primeira geração de hidrogéis surgiu na década de 50 baseados em hidroxiaquilmetacrilato com uma capacidade de intumescimento da ordem de 40 a 50% e foram utilizados na oftalmologia com as revolucionárias lentes de contato (DAYAL *et al.*,1999). O primeiro polímero superabsorvente comercial foi desenvolvido na década de 70 no Northern Regional Research Laboratory of the US Department of Agriculture a partir da hidrólise alcalina de amido graftizado com poliacrilonitrila (BUCHHOLZ, 1996).

Em 1978 polímeros superabsorventes começaram a serem produzidos no Japão para uso em absorventes femininos. Em 1980 esses materiais foram empregados em fraldas para crianças na Alemanha e na França. Devido à eficiência dos novos materiais, as fraldas tornaram-se mais finas com a substituição de materiais celulósicos por polímeros superabsorventes.

Hoje, são encontrados hidrogéis cuja capacidade de absorção de água pode ser maior que mil vezes a massa do polímero (BAKASS, MOKHLISSE e LALLEMANT, 2001). Fatores físicos como grupos hidrofílicos, menor densidade de reticulação e uma boa flexibilidade da rede polimérica são fatores que contribuem positivamente para um maior intumescimento do material (RUDZINSKI *et al.*, 2002). Na rede polimérica grupos hidrofílicos estão presentes os quais são hidratados em meio aquoso, deste modo criando a estrutura do hidrogel. Com o termo “rede” entende-se por reticulação, que tem a função, principalmente, de evitar a dissolução das cadeias poliméricas hidrofílicas para a fase aquosa (HENNINK e NOSTRUM, 2002). A Figura 1 ilustra o intumescimento de uma rede polimérica hidrofílica, mostrando as interações entre as moléculas de água, através de ligações de hidrogênio, com os grupos hidrofílicos fixos na rede.

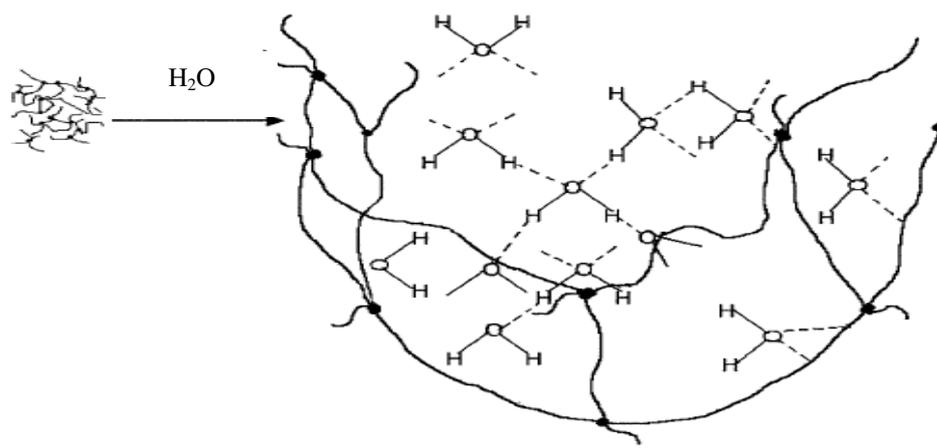


FIGURA 1: Intumescimento de uma rede polimérica de um hidrogel hidrofílico (RUDZINSKI *et al.*, 2002).

Os hidrogéis podem ser empregados em muitos campos como: Na indústria de alimentos podem ser aplicados como agentes espessantes, tal como amido e gelatina. Em produtos de incontinência, os hidrogéis são usados para melhorar a capacidade de retenção de fluído (FUNK *et al.*, 2003). Em eletroforese e cromatografia, as características de separação e difusão da estrutura do gel são exploradas para a separação de proteínas (LEWUS e CARTA, 1999). Na produção de lentes de contato macias, ao contrário das antigas lentes de vidro, hidrogéis garantem uma troca de gases e outras substâncias com os olhos (KLAUS *et al.*, 1990).

Trabalhos relativamente recentes no campo da tecnologia de liberação controlada de fármacos objetivam utilizar hidrogéis compósitos com superporos (SPH) que apresentam altas taxas de intumescimento e boa resistência mecânica com propriedades de retenção gástrica (JUN CHEN *et al.*, 2000). Hidrogéis de poli(etileno glicol) (PEG) são usados no desenvolvimento de sistemas biomédicos com aplicações em engenharia de tecidos, chips de proteínas de alta densidade e microsistemas *in vivo* (PETER KRSKO e MATTHEW LEBETA, 2005). Hidrogéis termosensíveis de poli(N-isopropilacrilamida) copolimerizado com acrilonitrila apresentam boas perspectivas de aplicação no campo de liberação controlada de fármacos e imobilização de biomoléculas (HUANG JIAN *et al.*, 2006) Ainda na área biomédica, pode-se destacar relevantes trabalhos com hidrogéis usados como agentes de encapsulação e liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos

e imobilização de enzimas. (HOFFMAN, 2002 ; DEVINE *et al.*, 2006; SHISHU e AGGARWAL, 2006; TUMTURK *et al.*, 2007).

Microgéis baseados em acrilamida reticulada por radiação apresentam excelente potencial de aplicação em horticultura e na produção de produtos de higiene, como fraldas descartáveis (EL-REHIM, 2005). Na área petrolífera, tem-se utilizado hidrogéis como parte de um sistema de selagem de dutos (LI e ZHOU, 2005). Hidrogéis baseados em polissacarídeos extraídos da casca de psyllum e ácido acrílico são apontados como fortes candidatos a serem usados na remoção, separação e enriquecimento de íons metálicos perigosos de soluções aquosas, podendo apresentar um importante papel no melhoramento de águas residuais, principalmente de indústrias (SINGH *et al.*, 2006). Na indústria automobilística, os hidrogéis superabsorventes podem ser usados em filtros de combustíveis para remover a água como contaminante (ROSA, BORDADO e CASQUILHO, 2008).

A capacidade de retenção de água pelo material polimérico é função de vários fatores, tais como: textura do solo (como condicionador de solo), tipo de hidrogel e tamanho da partícula (pó e grânulos). Quanto ao tipo de hidrogel, a capacidade de retenção de água está diretamente relacionada com a elasticidade da rede, a presença de grupos funcionais hidrofílicos na cadeia polimérica tais como: -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H, o grau de reticulação e o nível de porosidade do material (DORKOOSH *et al.*, 2000). Além dos fatores citados, o balanço entre as forças iônicas atrativas e repulsivas, bem como os efeitos do solvente influenciam na velocidade e no grau de intumescimento dos hidrogéis (BARBIERI *et al.*, 1998; BHALERAO *et al.*, 1998). A presença de sais também interfere na capacidade de retenção de água. Por exemplo, quando uma fonte de irrigação contém elevados teores de sais dissolvidos, ou águas de efluentes, ou onde há sais fertilizantes, os hidrogéis perdem significativamente sua capacidade de retenção de água (WANG e GREGG, 1990). O intumescimento de géis polieletrólitos fracamente reticulados baseados em metacrilato de sódio e cloreto de dialildimetilamonium sofreram uma considerada retração com o aumento da concentração de diferentes tipos de sais (JEON, MAKHAEVA e KHOKHLOV, 1998).

Polímeros reticulados e com um elevado grau de intumescimento em água ou em solução aquosa podem ser preparados a partir de macromoléculas com elevado teor hidrofílico e flexibilidade, freqüentemente em combinação com cadeia de polieletrólito natural. As mais promissoras tendências na pesquisa são as

associações com poliacrilamida contendo certa quantidade de grupos ionizáveis na forma de unidades de ácido acrílico, bem como com redes baseados em poli (ácido acrílico), poli (ácidos metacrílicos) ou seus álcalis. Quanto à polimerização, em termos industriais, o processo de síntese de hidrogéis superabsorventes mais apropriado é baseado na polimerização em solução, principalmente porque é o processo mais simples e de menor custo ([OMIDIAN *et al*, 1999](#)).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: HIDROGÉIS

2.1. Síntese

2.1.1. Classificação e materiais de partida

Os polímeros superabsorventes podem ser classificados em quatro categorias levando-se em consideração a presença ou ausência de cargas elétricas: (1) não iônico, (2) iônico, (3) material anfotérico contendo tanto grupos ácidos como básicos, (4) material zwitteriônico contendo tanto grupos catiônicos e aniônicos em cada unidade estrutural repetida. Também podem ser classificados quanto ao tipo de unidades monoméricas usadas na construção da estrutura química do material, sendo os mais comuns superabsorventes divididos em: (a) poliacrilamidas e poliacrilatos reticulados, (b) copolímeros de poliácrlonitrila e celulose ou amido poliácrlonitrila, (c) copolímero reticulado do anidrido maléico. De acordo com as fontes de origem, os hidrogéis superabsorventes são frequentemente divididos em duas classes: os naturais baseados geralmente em polissacarídeos ou proteínas e os sintéticos baseados em derivados petroquímicos. Os materiais naturais são geralmente preparados a partir da adição de alguma parte sintética numa matriz natural ([MOHAMMAD, ZOHURIAAN-MEHR e KABIRI, 2008](#)).

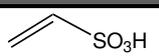
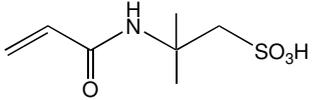
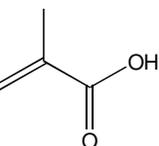
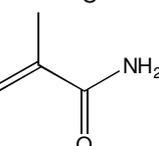
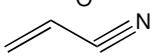
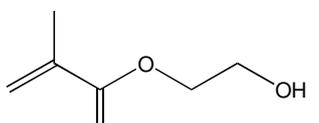
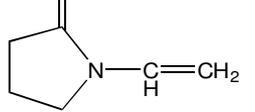
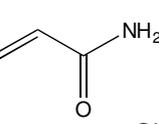
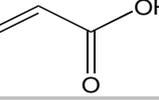
Na síntese de hidrogéis superabsorventes emprega-se uma variedade de monômeros, principalmente acrilatos. O ácido acrílico e seus sais de sódio ou potássio além da acrilamida, são os mais frequentemente empregados na produção industrial desses materiais.

O monômero ácido acrílico quando estocado é adicionado de hidroquinona para evitar a polimerização espontânea. Em escala industrial esse inibidor não é removido. O ácido acrílico pode ser convertido a um dímero que pode ocasionar efeitos adversos nas especificações finais do hidrogel como nas frações solúveis e resíduos monoméricos, devendo o mesmo ser removido ou minimizado. Como a temperatura tem impacto na velocidade de formação do dímero, o controle da temperatura da solução estoque de ácido acrílico pode minimizar a sua formação. Em meio alcalino o dímero pode ser hidrolisado para produzir ácido acrílico e ácido β -hidróxi propiônico. Sendo o último incapaz de polimerizar, deverá fazer parte da fração solúvel do hidrogel. Como convencionalmente utiliza-se NaOH para

neutralizar o ácido acrílico, a reação de hidrólise anteriormente mencionada é favorecida.

Os principais monômeros utilizados na síntese de polímeros superabsorventes em escala de laboratório podem ser vistos na Tabela 1.

TABELA 1: Monômeros comumente utilizados em escala de laboratório na síntese de hidrogéis superabsorventes.

Monômero	Fórmula estrutural	Sigla
Ácido vinil sulfônico		AVS
Ácido 2-acrilamida-2-metilpropano-sulfônico		AMPS
Ácido metacrílico		AMA
Metacrilamida		MAM
Acrilonitrila		AN
2-Hidroxietilmetacrilato		HEMA
N-vinilpirrolidona		NVP
Acrilamida		AAM
Ácido acrílico		AAC

O composto bifuncional N,N'-metilenobisacrilamida é o agente de reticulação solúvel em água mais utilizado na produção de hidrogéis superabsorventes. O persulfato de potássio e o persulfato de amônio são iniciadores solúveis em água frequentemente utilizados nas polimerizações em solução como em suspensão inversa. Os pares redoxes iniciadores tal como $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e persulfato

de amônio/sulfito de sódio além do par persulfato de potássio e a base nitrogenada N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina são empregados particularmente em polimerização em solução.

2.1.2. Variáveis reacionais

As propriedades finais de um material superabsorvente dependem diretamente das condições de síntese. As mais importantes variáveis reacionais que afetam as propriedades finais de um hidrogel superabsorvente são as seguintes: (a) o tipo de reticulante e sua concentração; (b) tipo de iniciador e sua concentração; (c) tipos de monômeros e suas concentrações; (d) o método e a temperatura de polimerização; (e) a quantidade e o tipo de surfactante empregado, além da velocidade de agitação do sistema reacional (para polimerização em suspensão inversa); (f) o método de produção de poros além da quantidade e tipo do agente formador de poros (quando empregado); (g) a metodologia de secagem.

2.1.3. Métodos de polimerização

Os materiais superabsorventes são frequentemente sintetizados através de polimerizações via radical livre de monômeros vinílicos. O sistema é preparado em meio aquoso usando principalmente os métodos, quanto ao estado físico em que ocorre, da polimerização em solução e a polimerização em suspensão inversa.

2.1.3.1. Polimerização em solução

A polimerização em solução de ácido acrílico e seus sais com um agente reticulante solúvel em água como N,N'-metilenobisacrilamida é um processo direto. Os reagentes são dissolvidos em água numa concentração desejada. A rápida reação exotérmica produz um material tipo gel elástico o qual é seco, pulverizado e peneirado para se obter uma distribuição de tamanho de partículas desejada. Na polimerização em solução não há um bom controle reacional e há um aumento no conteúdo da fração solúvel principalmente devido a efeitos não desejáveis de clivagens hidrolíticas e térmicas. No entanto, para a produção de

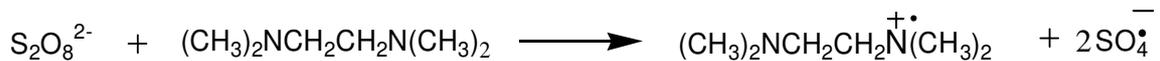
polímeros superabsorventes com aceitáveis capacidades de intumescimento, o método torna-se mais barato e mais rápido, sendo preferido principalmente em escala industrial (MOHAMMAD, ZOHURIAAN-MEHR e KABIRI, 2008).

2.1.3.2. Polimerização em suspensão inversa

O uso de polimerização em suspensão inversa é um desenvolvimento relativamente novo (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007). O método é vantajoso, pois o produto é obtido na forma de pó ou micro esferas, não sendo necessário a trituração. Polimerização em suspensão inversa é conduzida com a dispersão de monômeros solúveis em água numa matriz orgânica contínua. Termodinamicamente, a dispersão é instável e requer contínua agitação e adição de agentes estabilizantes com baixo balanço hidrofílico-lipofílico (MOHAMMAD, ZOHURIAAN-MEHR e KABIRI, 2008). A iniciação geralmente é feita termicamente ou quimicamente, com um radical livre de um azocomposto ou percomposto (OMIDIAN *et al.*, 1994). No caso do uso de um único componente iniciador, a polimerização pode ser iniciada pela decomposição do iniciador na fase orgânica, na fase aquosa ou em ambas as fases, dependendo da partição do iniciador nas duas fases. Quando é usado um par redox para iniciação, ao menos um dos componentes tem que ser segregado do monômero, para prevenir a polimerização antes de a dispersão inversa ser estabelecida. O oxidante geralmente entra com o monômero na dispersão aquosa inversa inicial. O agente redutor é introduzido depois como uma solução aquosa, para começar a polimerização. Alternativamente, ambos os agentes oxidantes e redutores em solução aquosa podem ser introduzidos separadamente na dispersão aquosa do monômero na fase orgânica agitada (LIU e BROOKS, 1999). As micro-esferas resultantes podem ser facilmente removidas por filtração ou centrifugação da fase orgânica. A polimerização por suspensão inversa apresenta algumas vantagens comparadas com a polimerização em solução como: melhor controle da reação e remoção de calor, regulação da distribuição de tamanho das partículas. No entanto é um processo mais caro quando comparado com a polimerização em solução.

2.1.4. O sistema de iniciação

Em muitos trabalhos têm-se empregado o sistema de iniciação de polimerização vinílica, constituído pelo par redox persulfato/N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED ou TMEDA). Quanto ao mecanismo desse sistema de iniciação de polimerização via radical livre, pode-se ressaltar a contribuição de [TANAKA \(1981\)](#), onde ele propõe que o radical livre inicial $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\dot{\text{C}}\text{H} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ é o responsável pela polimerização da acrilamida. Em outro trabalho, os autores sugerem que a reação para a formação dos radicais livres a partir do par redox iniciador persulfato/TMEDA pode ser representada como segue ([GUPTA e BANSIL, 1981](#)):

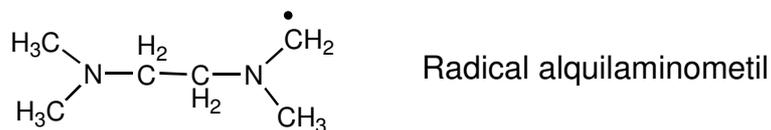


Os autores sugerem que a iniciação é induzida somente pelo radical livre sulfato. No entanto, não foram fornecidas evidências experimentais diretas que alicerçassem tal sugestão. Neste mesmo trabalho, os autores afirmam que a produção do polímero diminuiu com o aumento da concentração de TMEDA, enquanto que a massa molar viscosimétrica média do polímero resultante da reação aumenta com o aumento da concentração de TMEDA.

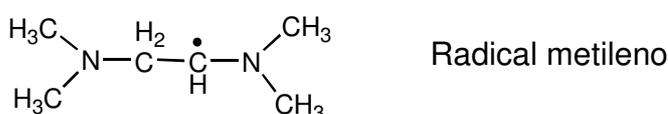
O TMEDA exerce um elevado efeito promotor na polimerização vinílica iniciada por persulfato de potássio (KPS). A velocidade de polimerização aumenta em três vezes quando na presença de TMEDA. Por outro lado, a energia de ativação total e a massa molar viscosimétrica média da poliacrilamida diminuem consideravelmente ([GUO, QIU e FENG 1987](#)).

Uma melhor elucidação quanto ao mecanismo de iniciação de polimerização vinílica a partir do sistema de iniciação persulfato/TMEDA foi proposto por [FENG, GUO e QIU \(1988\)](#). Os autores verificaram que a concentração de TMEDA influencia diretamente na velocidade de polimerização e na massa molar viscosimétrica da poliacrilamida. Observaram que a velocidade de polimerização aumenta com o aumento da concentração de TMEDA, enquanto que a massa molar do polímero diminui. Estes resultados são coerentes com um típico sistema de iniciação redox, contudo vão de encontro com os resultados obtidos por [GUPTA e BANSIL \(1981\)](#).

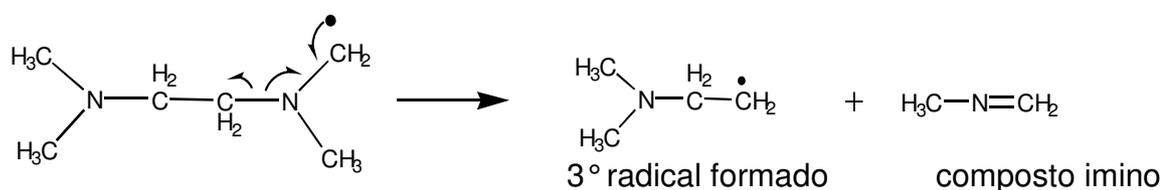
A partir de medidas de EPR foi possível estudar os intermediários ativos no sistema reacional persulfato de amônio/TMEDA (FENG, GUO e QIU, 1988). Os autores observaram a formação do radical livre alquilaminometil em baixa concentração de persulfato.



Em alta concentração de TMEDA os espectros de EPR apontaram para a formação do radical metileno.



Este radical pode ser formado através de uma reação de transferência de cadeia entre os radicais livres iniciais, tais como alquilaminometil, $\text{SO}_4^{\cdot -}$, HO^{\cdot} , etc e TMEDA, visto que o radical metileno foi obtido para alta concentração de TMEDA. Após certo tempo de reação eles observaram a formação de um terceiro radical livre, provavelmente obtido através de uma β - cisão do radical alquilaminometil.



O instável composto imino formado pode reagir com água para formar metilamina e formaldeído (MARCH, 1977).

A análise de grupos amino terminais em PMMA confirmou a presença destes grupos nos terminais do polímero. Portanto, os autores provaram que os radicais livres derivados do TMEDA podem iniciar a polimerização vinílica. Com base nos estudos realizados, os autores propuseram então um mecanismo de iniciação para o sistema persulfato/TMEDA mostrado na Figura 2.

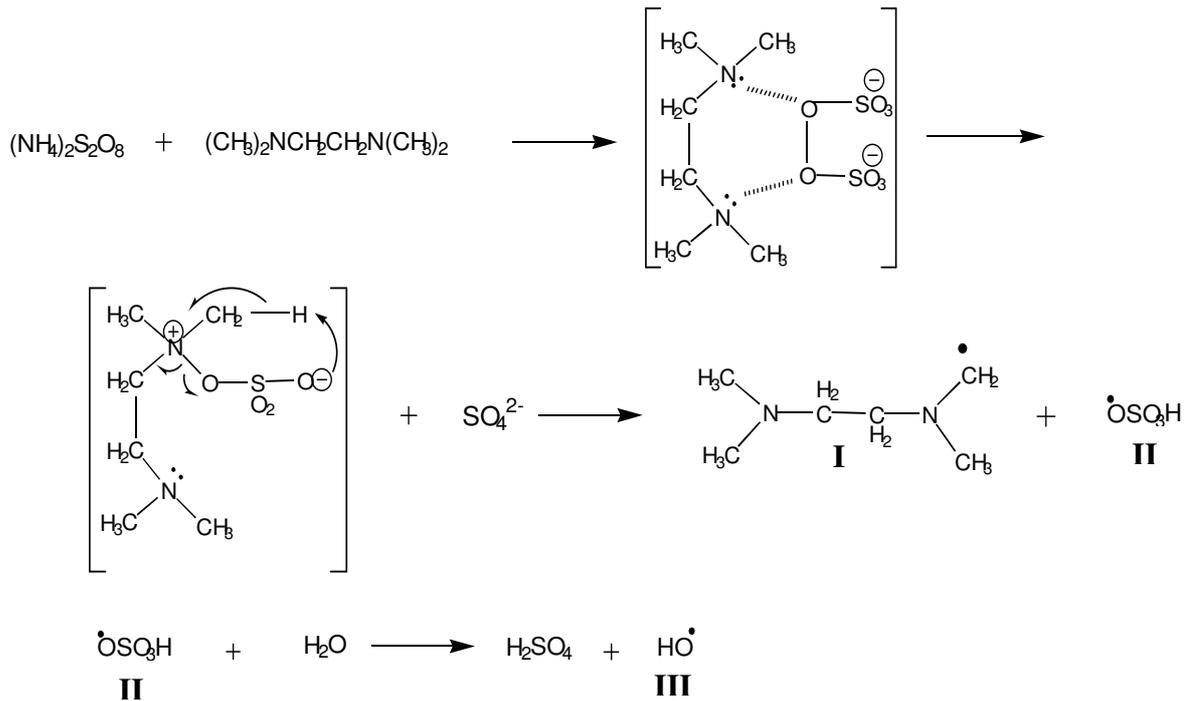


FIGURA 2: Mecanismo de iniciação do sistema persulfato/TMEDA proposto por FENG, GUO e QIU (1988).

Os radicais I, II e III, são os responsáveis pela iniciação da polimerização vinílica. STENEKES e HENNINK (2000) estudaram a cinética de polimerização de dextrana e metacrilatos obtendo elevadas taxas de conversão mesmo com reduzida concentração de KPS e TMEDA.

Além do TMEDA, outras diaminas alifáticas podem ser utilizadas para formar o par redox iniciador persulfato/diamina como sistema de iniciação de polimerização vinílica. A Tabela 2 traz o nome e a estrutura de outras diaminas alifáticas, além do TMEDA, que podem ser utilizadas no sistema de iniciação de polimerização vinílica (GUO, QIU e FENG, 1990).

A atividade das diaminas como aceleradoras das polimerizações vinílicas via radical livre, varia em função da sua estrutura. Quanto mais grupos alquílicos presentes nos grupos amina das diaminas, maior será a sua atividade. Logo, as diaminas contendo grupos amina terciários têm maior atividade que as correspondentes secundárias e estas maiores atividades que as primárias. As diaminas com dois grupos amino separados por um grupo etileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) possuem maior atividade que as diaminas com os grupos amino separados por outros grupos tal como metileno ($-\text{CH}_2-$), trimetileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ou tetrametileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) com a seguinte ordem decrescente de atividade:

TMEDA > TMPDA > TMBDA > TMMDA ; e as-DMEDA > as-DMPDA. Este fenômeno pode ser justificado pelo fato que dois grupos amino separados por um grupo etileno pode co-promover a decomposição do persulfato para formar os radicais livres responsáveis pela polimerização vinílica.

TABELA 2: Diaminas alifáticas e suas respectivas estruturas que podem ser utilizadas no sistema de iniciação de polimerização vinílica.

NOME	SIGLA	ESTRUTURA
Etilenodiamina	EDA	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{NH}_2$
N,N'-Dimetiletilenodiamina	sim-DMEDA	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_2}{\text{N}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{N}-\text{CH}_3$
N,N- Dimetiletilenodiamina	as-DMEDA	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \text{NH}_2$
N,N-dietiletilenodiamina	as-DEEDA	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \text{NH}_2$
N,N,N',N'-tetrametilmetilenodiamina	TMMDA	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{N}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina	TMEDA ou TEMED	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{N}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina	TMPDA	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{N}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina	TMBDA	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{N}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
N,N,N',N'-tetraetiletilenodiamina	TEEDA	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{N}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
N,N-dimetil-1,3-propanodiamina	as-DMPDA	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \text{NH}_2$

Quanto maior os grupos alquílicos ligados aos grupos amino, menor a atividade da diamina, ou seja, a atividade do TMEDA é maior que a do TEEDA e a atividade da

as-DMEDA é maior que as-DEEDA (GUO, QIU e FENG, 1990). Através de estudos cinéticos, os autores revelaram que o sistema persulfato/diamina alifática é um par redox iniciador solúvel em água com elevada atividade, que pode ser utilizado para sintetizar hidrogéis em temperatura ambiente.

Alguns autores têm estudado o efeito da concentração do iniciador na absorção de água de superabsorventes. Nos trabalhos de CHEN e ZHAO (1999 e 2000), pode-se verificar que a absorção de água de superabsorventes a base de poliacrilatos aumentou linearmente com o aumento da concentração do iniciador persulfato de potássio (KPS).

A relação entre o comprimento médio da cadeia (ν) e a concentração do iniciador numa polimerização via radical livre pode ser dada a partir da seguinte Equação (FLORY, 1953):

$$\nu = 1/2k_p (fk_i k_t)^{-1/2} [I]^{-1/2} [M] \quad (1)$$

Onde k_p , k_i e k_t são as constantes de velocidade de propagação, iniciação e terminação respectivamente; f é a eficiência de iniciação do iniciador e $[I]$ e $[M]$ são as concentrações iniciais do iniciador e monômeros respectivamente. A massa molecular do polímero na polimerização via radical livre deve diminuir com o aumento da concentração do iniciador de acordo com a equação 1 (CHEN e ZHAO, 2000). Uma diminuição na viscosidade de soluções de poliacrilato de sódio polimerizado em suspensão inversa e conseqüentemente diminuição na massa molecular do polímero, foi observada com o aumento da concentração do iniciador persulfato de amônio (APS) (OMIDIAN, 2003)

A capacidade de absorção de água de copolímeros reticulados a base de acrilamida e acrilato de potássio, polimerizados em suspensão inversa, aumentou com o aumento da concentração do iniciador $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ até um máximo seguido de uma diminuição com o aumento da concentração do iniciador (KIATKAMJORNWONG e PHUNCHAREON, 1999). A velocidade de polimerização depende das concentrações dos monômeros e iniciador para uma terminação bimolecular. Os íons persulfatos ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) em solução aquosa quando aquecidos na presença de um agente redutor decompõe-se em radical sulfato iônico ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Esses radicais primários devem iniciar os monômeros para formar monômeros radicais livres, que se propagam com as moléculas dos monômeros para formar um radical polimérico e um polímero morto na etapa de terminação. A velocidade de

polimerização em baixa concentração de íons persulfato é menor que em maior concentração de íons persulfato. Numa maior concentração de íons persulfato, maior será a quantidade de radicais livres produzidos que podem causar uma transferência de cadeia para o polímero, de modo que o polímero sintetizado tende a apresentar uma maior densidade de reticulação, a qual afeta negativamente na capacidade de absorção de água (BUCHHOLZ e PEPPAS, 1984).

A teoria da polimerização via radical livre na presença de um iniciador pode ser encontrada em FLORY (1953) e de forma resumida nos apêndices do trabalho de NOSSAL (1985).

2.2. Hidrogéis e suas aplicações

2.2.1. Sistemas de remoção de íons metálicos e purificação de água

A remoção de íons metálicos de detritos e águas industriais é um grande problema. Novos materiais estão sendo desenvolvidos para corrigir o desequilíbrio de águas causado por efluentes. Os processos de precipitação convencionais não produzem resultados satisfatórios e as resinas sintéticas de troca iônica são muito caras. Novos materiais, como os hidrogéis inteligentes, têm despertado grande interesse quanto ao uso como sistemas de separação adsorção de íons metálicos, principalmente os hidrogéis obtidos a partir de polímeros naturais como a celulose, amido e quitosana, que estão sendo constantemente estudados para remoção de íons metálicos de águas residuais (CHAUHAN e MAHAJAN, 2002).

Há um grande interesse na utilização de hidrogéis na recuperação de alguns íons metálicos de soluções diluídas. Tal utilização é relevante visto que as fontes naturais desses metais são limitadas. Hidrogéis construídos a partir de quitina e quitosana carboximetiladas mostraram-se aptos a serem empregados como adsorventes para a remoção de pequenas quantidades de cátions de ouro em soluções aquosas (WASIKIEWICZ *et al.*, 2005).

Muitas indústrias e processos metalúrgicos têm contribuído para a contaminação de águas residuais com metais tóxicos, tais como: cromo, níquel, cobre, chumbo, mercúrio e zinco. A remoção desses metais por precipitação química osmose reversa é incompleta. Por este motivo, são desenvolvidos novos materiais poliméricos e copoliméricos com habilidade para remoção de íons metálicos através

de complexação e mecanismo de troca iônica. Além das resinas trocadoras de íons, os hidrogéis também têm sido empregados com o mesmo propósito. Hidrogéis copoliméricos de metacrilato de glicidila-co-dimetacrilato de etilenoglicol com diferentes porosidades foram empregados para a remoção de Cu(II), Cd(II) and Cr(III) sob condições de não competitividade (NASTASOVI *et al.*, 2004). Da mesma forma, hidrogéis de carboximetilquitina e carboximetilquitosana têm sido usados para a remoção de Cu(II) (ZHAO *et al.* 2003).

Quitosana e quitosana reticulada têm sido experimentados como materiais para adsorção de Cu(II). A quitosana reticulada, insolúvel em meio ácido, pode ser usada como resina de troca-iônica em coluna cromatográfica, podendo ser regenerada na presença de EDTA (WAN NGAH, ENDUD e MAYANAR, 2002).

O intumescimento de hidrogéis copoliméricos à base de acrilamida e acrilato de sódio sofreram uma rápida transição de fase de volume quando colocados em soluções de Ni(II) e Ba(II), comprovando que esses hidrogéis são fortes candidatos para remoção de íons divalentes tóxicos de soluções aquosas, por meio de um mecanismo de troca de íons monovalente por divalentes (BAJPAI e JOHNSON, 2005). Hidrogéis de poli(acrilamida modificada) foram usados para a remoção dos metais pesados Cu(II), Cd(II) e Pb(II), usados várias vezes por regeneração sem perder a capacidade de absorção (KAŞGOZ, OZGUMUS e ORBAY, 2003). Hidrogéis sintetizados a partir de dois importantes polímeros naturais (dextrana e amido) e os monômeros acrilamida, N-isopropilacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanasulfônico, com o reticulante N,N'-metilenobisacrilamida, foram usados como sorventes para três íons de metais de transição, Fe(II), Cu(II) e Cr(VI), e os resultados sugerem que esses hidrogéis são de interesse para o desenvolvimento de tecnologias para purificação de água, separação e enriquecimento de íons metálicos (CHAUHAN *et al.*, 2006).

Hidrogéis baseados em pectina e diferentes monômeros amidas, têm sido usados para a absorção de íons metálicos comuns, poluentes encontrados no solo e resíduos industriais (CHAUHAN, KUMARI e SHARMA, 2007).

Muitas indústrias, tais como: indústrias de plásticos, papel, cosméticos e em especial as indústrias têxteis, usam corantes para colorir seus produtos. Esses corantes são poluentes de água e uma quantidade muito pequena fornece à água uma coloração bem visível, podendo ser tóxico à vida aquática (DELVAL *et al.*, 2005). Então a remoção da cor dessas águas é de fundamental importância para o

meio ambiente, sendo a adsorção um processo efetivo para a remoção da cor de águas de efluentes.

A remoção de corantes de efluentes industriais é uma tarefa árdua, porque, em geral, esses materiais são muito estáveis com difícil degradação (PASCHOAL e FILHO, 2005). Os efluentes das indústrias têxteis são caracterizados por uma forte coloração associada aos corantes empregados no processo de tingimento. Apesar da coloração relativamente intensa, a concentração do corante é em geral baixa, e a descoloração de águas residuais antes do descarte é, hoje, uma das maiores preocupações dessas indústrias.

Dentre as principais técnicas para descoloração de águas residuais, a mais aplicada, por ser ainda a mais barata, é a biodegradação. Como os corantes têxteis são muito recalcitrantes, têm-se empregado métodos biológicos e químicos combinados com boa eficiência (KUNZ, REGINATTO e DURÁN, 2001).

De modo geral, as principais técnicas utilizadas e/ou estudadas para a descoloração de águas residuais envolvem processos de adsorção, precipitação, eletrofloculação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, etc.. Como a contaminação dos efluentes das indústrias têxteis é relativamente elevada, tanto em relação à coloração como a carga orgânica, uma combinação de vários processos é geralmente necessária para se obter uma remoção adequada de todos ou de boa parte dos contaminantes. A adsorção tem se mostrado como um dos mais eficientes métodos físicos utilizado para a descoloração de efluentes da indústria têxtil, sendo o carvão ativado o adsorvente mais comumente empregado para remoção de cor. No entanto, ele é relativamente caro. Hidrogéis copoliméricos de acrilamida e ácido acrílico podem ser utilizados como adsorventes para o tratamento de águas poluídas com corantes (ŞOLPAN *et al.*, 2003).

A remoção do corante Índigo Carmim de um meio aquoso foi proposto, utilizando hidrogéis aminofuncionalizado de acrilamida e ácido maléico e poli(N-hidroximetilacrilamida) com incorporação de grupos amina via reação de aminação (KAŞGÖZ, 2005; KAŞGÖZ, 2006). A remoção do corante catiônico “Basic Blue 17” foi estudada empregando hidrogéis adsorvente de acrilamida e acrilato de sódio utilizando diferentes agentes de reticulação (UZUM e KARADAG, 2006A). A remoção de “Nil Blue” e Violeta de Metila foi investigada utilizando hidrogéis copoliméricos à base de acrilamida e ácido maléico (UZUM e KARADAG, 2006B).

Hidrogéis de poli(vinil pirrolidona) mostraram-se bastante eficientes quanto à remoção de corante catiônico em solução aquosa, obtendo-se após o tratamento, soluções altamente diluídas do corante (SENKAL, ERKAL e YAVUZ, 2006). ŞOLPAN e KOLGE (2006) estudaram o processo de adsorção de Violeta de Metila em hidrogel copolimérico de poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido metacrílico) e afirmam que esses hidrogéis podem ser usados como adsorventes para remoção de corantes catiônicos da água.

Estudos direcionados à obtenção de um método conveniente para remoção de corantes de soluções aquosas por meio de adsorção num adsorvente polimérico tipo hidrogel de acrilamida/N-vinil-pirrolidona/2-hidroxietil-carbamoil-ácido acrílico, utilizando como modelos os corantes Azul de Metileno, “Malachite Green” e Violeta Cristal, foram desenvolvidos por DADHANIYA, PATEL e PATEL, (2006).

Hidrogéis compósitos de acrilamida e o mineral sepiolita podem ser apontados como bons candidatos para aplicação ambiental como retentores de corantes, tais como os monovalentes catiônicos Basic Blue 12, Basic Blue 9 e Basic Violet 1 (EKICI, IŞIKVER e SARAYDIN, 2006).

Um material compósito constituído de um hidrogel de poli(ácido acrílico-co-N-vinil-2-pirrolidona) e argila laponita foi utilizado na adsorção de violeta cristal, um corante catiônico largamente utilizado. Esse compósito foi considerado como um bom adsorvente para poluentes aquáticos como os corantes catiônicos, podendo ser utilizado na remoção desses contaminantes de águas residuais (ZHANG, ZHOU E WANG, 2006). Com o mesmo propósito de remoção de corantes catiônicos de meios aquosos, hidrogéis copoliméricos à base de acrilamida e ácido acrílico foram utilizados com sucesso, sendo esses materiais apontados como possíveis sistemas de descontaminação de águas de corantes catiônicos (ŞOLPAN, DURAN e TORUM, 2008).

Hidrogéis de poliaminas foram preparados e utilizados na remoção de ânions em sistemas aquáticos contaminados, como por exemplo, na remoção de fósforo na forma do ânion fosfato de águas residuais de aquaculturas e de produção de aves (KOFINAS e KIOUSSIS, 2003).

2.2.2. Sistemas de extração de solvente e concentração de soluções de soluto com elevada massa molar

Na indústria química, assim como em laboratórios de pesquisa em química, os processos de separação são de extrema importância. Os processos de separação atuais são importantes, mas existe hoje, uma classe de misturas cujas tecnologias correntes tornam-se caras ou são inadequadas. Dentre essas misturas pode-se citar soluções diluídas de alguns materiais orgânicos ou biológicos. Como exemplo, incluímos a remoção de água de amido e soro de queijo, a concentração de antibióticos em fermentações e a recuperação de produtos protéicos de microorganismos (CUSSLER, STOKAR e VARBERG, 1984; GEHRKE, ANDREWS e CUSSLER, 1986).

Proteínas e metabólitos secundários de fontes biológicas são comumente presentes em soluções diluídas no estágio inicial do processo de purificação. A concentração dessas soluções é frequentemente necessária para reduzir o volume de processos líquidos e assim agilizar o processo de secagem. Alguns métodos usados para concentrar soluções de proteínas incluem precipitação, cromatografia de troca iônica, ultra-filtração, diálise a vácuo e liofilização (PRAZERES, 1995).

Os hidrogéis superabsorventes têm despertado interesse quanto ao uso em processos de concentração de macromoléculas. Um hidrogel de poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada foi utilizado com sucesso para concentrar soluções de solutos de alta massa molar. O hidrogel foi seletivo para concentrar soluto com diâmetro superior a 3 nm, além de poder ser facilmente regenerado mudando o pH no gel intumescido. De acordo com os autores, o processo de separação com esse hidrogel é uma boa alternativa para a ultra-centrifugação (CUSSLER, STOKAR e VARBERG, 1984).

Soluções diluídas de macromoléculas biológicas como proteínas podem ser concentradas com boa recuperação e alta seletividade utilizando hidrogéis. A reversibilidade quanto à transição de fases é utilizada para a regeneração do hidrogel (BADIGER, KULKARNI e MASHELKAR, 1992).

As principais características que um hidrogel deve apresentar para ser um candidato como sistema de extração de solvente são: (a) apresentar um relativo intumescimento em soluções aquosas diluídas, podendo conter sais geralmente

encontrados em caldos de fermentação; (b) quase completa exclusão de grandes moléculas; (c) ter pouco efeito na atividade de moléculas biológicas; (d) colapsar quase completamente sobre exposição de certas condições no processo de regeneração; (e) apresentar estabilidade durante os vários ciclos de intumescimento e colapso. Os hidrogéis de acrilamida e seus derivados apresentam muitas das propriedades desejadas (VASHEGHANI-FARAHANI, *et al.*, 1992).

Hidrogéis poliméricos compostos de poli(N-vinil-2-pirrolidona) e poli(acrilamida) reticulada mostraram-se eficientes como sistemas para concentrar soluções diluídas de proteínas. O autor observou que a eficiência dos hidrogéis aumentou com o aumento da reticulação e uma diminuição na eficiência com o aumento da concentração da solução de proteína (BAJPAI, 2000).

Hidrogéis à base de poli(N-isopropilacrilamida) na forma de esferas, preparados a partir de polimerização por suspensão inversa, foram empregados para concentrar soluções aquosas diluídas de albumina e γ -globulina, com eficiências de separação respectivamente de 80% e 85% (ANNAKA, *et al.*, 2003).

Um sistema semi-automático para concentrar soluções aquosas de polímeros por meio de um hidrogel copolimérico de N-isopropilacrilamida e ácido acrílico com propriedades termo-reversível foi proposto em substituição aos sistemas tradicionais em que o hidrogel é colocado diretamente na solução teste, seguido de filtração após o equilíbrio de intumescimento. De acordo com os autores, os sistemas tradicionais embora altamente efetivos, são inteiramente manuais e o tempo de intumescimento no processo de separação é muito longo, não apropriado para processos industriais (CHAMP, XUE e HUGLIN, 2001).

Utilizando materiais poliméricos superabsorventes, RENE *et al.*, (2005), propuseram um sistema para a concentração, dessalinização, purificação ou estabilização de compostos biológicos, em particular macromoléculas biológicas.

2.2.3. Hidrogéis como sistemas de liberação controlada de fármacos

Os sistemas de liberação controlada de fármacos, os quais são entendidos como sistemas para liberar em taxas pré-determinadas por um período de tempo pré-determinado, objetivam superar as imperfeições das formulações convencionais. Apesar de significantes progressos alcançados nesta área, muitos avanços ainda devem ser alcançados para tratar muitas doenças, tal como diabetes

e disritmias do coração. Nestes casos o fármaco deve ser liberado em resposta a flutuações metabólicas necessárias ou a presença de certas biomoléculas no corpo (QIU e PARK, 2001).

Os hidrogéis têm sido usados extensivamente no desenvolvimento de sistemas inteligentes de liberação de fármacos. Os hidrogéis podem proteger o fármaco do ambiente hostil, como por exemplo, a presença de enzimas e o baixo pH do estômago. Os hidrogéis podem também controlar a liberação da substância mudando a estrutura do gel em resposta a estímulos do ambiente. Hidrogéis sensíveis a estímulos do ambiente, tais como: temperatura, campo elétrico, composição do solvente, luz, pressão, som, campo magnético, pH e íons, são candidatos ideais para o desenvolvimento de sistemas auto-regulados de liberação de fármacos (QIU e PARK, 2001).

Hidrogéis obtidos a partir de polímeros naturais ou sintéticos podem fazer parte da composição de dispositivos para liberação controlada de fármacos no trato gastrointestinal. Esses dispositivos podem ser utilizados para entregar ingredientes farmacêuticos solúveis ou insolúveis em água no trato gastrointestinal para tratamento de moléstias como: hipertensão, diabetes, depressão, etc. O dispositivo pode ter a forma de grânulos, comprimidos ou cápsulas (ODIDI e ODIDI, 2006).

A albumina é uma proteína abundante no plasma, que apresenta afinidade por muitos materiais, desde íons metálicos a aminoácidos. Utilizando albumina bovina como reticulante num hidrogel com acrilamida, TADA *et al.*, (2005) obtiveram resultados relevantes quanto à liberação controlada de ácido salicílico e benzoato de sódio.

Durante as duas últimas décadas, sistemas de liberação controlada muco-adesivo para fármacos protéicos via trato gastrointestinal têm sido desenvolvidos objetivando melhorar o processo de absorção do fármaco. Um hidrogel superporos de poli(ácido acrílico-co-acrilamida) com rede interpenetrada de carboximetil quitosana reticulada com glutaraldeído, apresentou boas propriedades mecânicas e boa propriedade muco-adesivo (*in vitro*), e capacidade de carregamento de insulina como modelo de fármaco. Os autores sugerem que esse material pode ser um vantajoso candidato para sistemas de liberação controlada de fármacos por muco-adesivo, principalmente para fármacos protéicos (YIN *et al.*, 2007). Esses hidrogéis também apresentam propriedades que os classificam como

materiais promissores como veículos para absorção de insulina por rota oral (YIN *et al.*, 2008).

Um hidrogel copolimérico de N-isopropilacrilamida e o monômero catiônico N,N'-dimetilaminopropilmetacrilamida que exhibe transição de fase volumétrica em função do pH bem como da temperatura, tem sido empregado como matriz para a liberação controlada de insulina (PARK, 1999).

Recentemente muitos estudos têm sido desenvolvidos utilizando hidrogéis a base de álcool polivinílico e poli(ácido acrílico), devido a elevada hidrofiliabilidade, atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (BARBANI *et al.*, 2005 ; WU, LIN e YANG, 2006). Hidrogéis construídos a partir de redes poliméricas interpenetradas de poli(ácido acrílico) e álcool polivinílico modificado, apresentaram grandes perspectivas de aplicação clínicas como sistema de liberação controlada de fármacos (WANG *et al.*, 2007).

A síntese de hidrogéis sensíveis a estímulos via radiação, apresenta um leque no campo tecnológico. Os hidrogéis com sensibilidade a estímulos mais frequentemente estudados são a base de N-isopropilacrilamida. Hidrogéis de poli(N-isopropilacrilamida) sintetizados por radiação apresentaram uma reversível resposta à mudanças cíclicas de temperatura, podendo ser usados em pulsos de liberação de fármacos (Abd EL-MOHDY e SAFRANY, 2008).

Hidrogéis copoliméricos de acrilonitrila e N-isopropilacrilamida, tratados com uma reticulação na superfície com N,N'- metilenobisacrilamida, mostraram-se com potencial aplicação no campo da liberação controlada de fármacos e imobilização de biomoléculas (JIAN *et al.*, 2006).

Hidrogéis copoliméricos sensíveis a temperatura de poli(N-t-butilacrilamida-co-acrilamida) com propriedades de reversibilidade com a temperatura e propriedade interruptor on-off, são considerados como bons candidatos para novos sistemas de liberação de fármacos (ÇAYKARA e TURAN, 2006).

A utilização de hidrogéis em lentes oculares foi primeiramente proposta por WICHTERLE e LIM (1960). Em seguida foi proposta a idéia da utilização de sistema de liberação controlada para lentes de contato, objetivando evitar superdosagens de fármacos nos olhos (WALTMAN e KAUFMAN, 1970). Mais recentemente, UCHIDA, *et al.*, (2003), têm desenvolvido uma lente de contato equipada com um sistema de liberação de fármaco, a partir de um hidrogel que

possui ligante catiônico na cadeia polimérica, a qual pode incorporar com um fármaco aniônica, seguida de liberação por troca iônica em condições fisiológicas.

Hidrogéis copoliméricos de polivinilpirrolidona e poliácido acrílico foram usados como materiais multifuncionais em aplicações biomédicas. Esses hidrogéis são capazes de liberar vários agentes ativos de maneira previsível e controlada dependendo do pH do meio de dissolução, tendo portando potencial de aplicação em sistemas de liberação de fármaco via oral (DEVINE *et al.*, 2006).

Membranas de hidrogéis construídas a partir de partículas de látex acrílicos por polimerização em emulsão, incorporadas dentro de uma matriz de carboximetilcelulose, foram empregadas em sistemas de liberação de fármacos via transderme (DON *et al.*, 2008).

A copolimerização de ciclodextrina com monômeros acrílicos pode produzir hidrogéis com redes sensíveis ao pH, altamente hidrofílicas, com alta capacidade de carregamento de fármacos hidrofóbicas liberando-as de forma contínua (SIEMONEIT *et al.*, 2006).

A partir da Goma Arábica modificada e insolúvel em água, um hidrogel foi obtido apresentando um perfil de liberação de fármacos em função do pH e do grau de hidratação. O invento pode ser utilizado, por exemplo, na entrega de um fármaco no trato gastrointestinal (MUNIZ *et al.*, 2008).

Para um fármaco liberado alcançar o cólon, este deve ser protegida da degradação na porção superior do trato gastrointestinal. Hidrogéis, especialmente sbaseados em polissacarídeos, têm atraído atenção, para atuarem como hidrogéis inteligentes na liberação controlada de agentes terapêuticos em sítios específicos do trato gastrointestinal (BROMBERG, 2005). Hidrogéis a base do polissacarídeo psillium, hidroxietilmetacrilato e acrilamida, têm sido experimentados como sistemas de liberação de antibióticos de forma específica no cólon (SINGH *et al.*, 2008).

2.2.4. O uso de hidrogéis na agricultura

Desde muito tempo o homem vem buscando formas de irrigação de plantas. Um sistema que armazene água e em seguida libere essa água para a planta de forma gradual é de grande valia. Elementos porosos podem ser utilizados como reservatórios e emissores de água. Potes com água, de porosidade adequada, por exemplo, são ao mesmo tempo reservatórios e emissores de água, para a

irrigação de frutas e hortaliças. A irrigação com potes enterrados foi popular no império Romano e entre os povos Maias, na América Central. No Brasil, a irrigação com potes enterrados, na região Nordeste, recebeu o nome de potejamento. No entanto esses potes são caros, quebram com facilidade e perdem condutividade hidráulica com o tempo. Como os potes operam sob pressão de água positiva a deposição de partículas ocorre praticamente, só na superfície interna. Assim, se o pote tiver um bom desenho, então, este poderá ser lavado com agente abrasivo de modo que o seu desempenho como emissor de água é restaurado. O potejamento, apesar de suas qualidades, tem sido considerado um sistema caro, de instalação difícil e pouco compatível com o uso de mecanização. Há também pequenos irrigadores de vaso, constituídos de uma cápsula porosa cheia de água e inserida no solo, ligada, por meio de uma tubulação, a um reservatório externo (CALBO e SILVA, 2005).

Os polímeros superabsorventes, devido à sua grande capacidade de armazenamento e uma subsequente capacidade de liberação dessa água para a planta de forma gradativa, podem ser extremamente úteis como condicionadores de solo, melhorando a capacidade de retenção da água e nutrientes nos solos, conseguindo-se desta forma uma melhor gestão dos recursos hídricos disponíveis, os quais podem, além das perdas por evaporação superficial, sofrer perdas por infiltração até camadas profundas, problema que pode se agravar quanto mais arenosa for a textura do solo. Desta forma, espera-se uma maior dificuldade por parte das plantas, quanto ao acesso à água.

No que se refere à contaminação do solo, principalmente por fertilizantes, os hidrogéis superabsorventes quando misturados com a terra, absorvem parte da solução fertilizante em partículas gelatinosas, em volta das quais as raízes podem crescer extraindo de forma gradativa os elementos fertilizantes retidos na zona superficial do solo (ROSA, BORDADO e CASQUILHO, 2008).

Hidrogéis superabsorventes têm sido utilizados como condicionadores de solo desde a década de 80, motivados pelas melhorias significativas nas propriedades do solo (NIMAH, RYAN e CHAUDHRY, 1983; WANG e BOOGHER, 1987). Dentre as melhorias nas propriedades do solo podemos destacar:

- ✓ Aumento da capacidade de retenção de água do solo;
- ✓ Aumento da capacidade de retenção de nutrientes móveis, reduzindo significativamente a lixiviação desses nutrientes;

- ✓ Aumento do uso eficiente de água;
- ✓ Em caso de plantios irrigados, redução da freqüência de irrigação diminuindo os custos com essa atividade;
- ✓ Aumento da permeabilidade do solo e a infiltração da água;
- ✓ Redução do processo de compactação provocado pelo uso de equipamentos agrícolas;
- ✓ Mais rápida recuperação de solos erodidos, degradados de áreas em processo de desertificação;
- ✓ Aumento do rendimento das culturas em regiões semi-áridas.

A Figura 3 ilustra um esquema das várias fases de funcionamento de um hidrogel aplicado na região das raízes de uma planta hipotética.

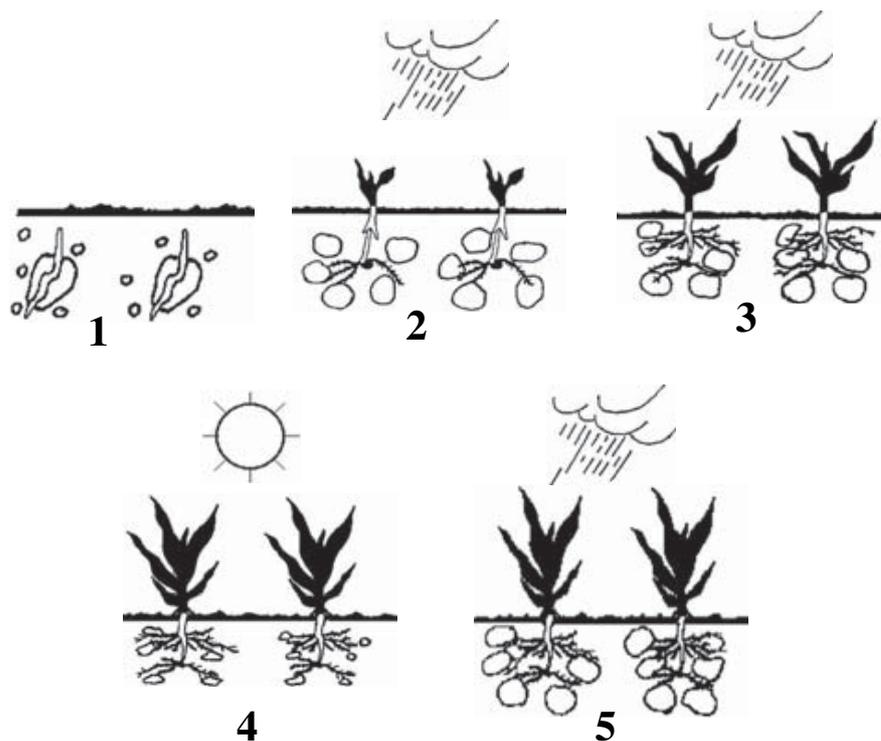


FIGURA 3: Esquema ilustrativo mostrando as fases de funcionamento de um hidrogel superabsorvente na região das raízes de uma planta.

Em **1** as partículas do superabsorvente são dispersas na região onde vão ser incorporadas as sementes. Em **2** o superabsorvente retém parte da água das chuvas ou da rega. Em **3** o superabsorvente cede gradualmente à planta a água retida, rehidratando-se cada vez que ocorre chuva ou rega. Em **4** esgotada a água

disponível nas partículas que, “encolheram”, e deixam cavidades que contribuem para um melhor arejamento do solo. Em 5 o processo é reversível perante novo fornecimento de água. A Figura 3 foi obtida a partir do trabalho de [ROSA, BORDADO e CASQUILHO \(2008\)](#).

No mercado mundial existem atualmente mais de 100 marcas comerciais. O Brasil pouco utiliza desta tecnologia, em razão do alto custo deste material e da pouca disponibilidade no mercado nacional.

A maioria dos produtos comerciais é feito à base de poliacrilamida. Recentemente, uma nova geração de condicionadores de solo começou a ser desenvolvido, envolvendo a poliacrilamida com alto teor de grupamentos ionizáveis (carboxilatos). Isso fez com que o interesse acadêmico na pesquisa de hidrogéis na agricultura se intensificasse. Dentre os hidrogéis aplicados na agricultura, poliacrilamidas ou copolímeros de acrilato-acrilamida com ligações cruzadas são responsáveis pela maioria dos hidrogéis, visto permanecerem ativos por um longo tempo.

A partir dos anos 80 vários trabalhos foram desenvolvidos, objetivando comprovar a eficácia dos hidrogéis como agentes condicionadores de solo, retendo água e aumentando a capacidade de armazenamento de água pelo solo contendo o hidrogel ([WILLINGHAM e COFFEY, 1981](#); [WALLACE, 1987](#); [SAYED, KIRKWOOD e GRAHAM, 1991](#)). Uma nova geração de hidrogéis, que absorvem água e acumulam até 300 vezes o seu próprio peso seco, constitui-se em verdadeiros reservatórios hídricos para a planta. ([BOURANIS, THEODOROPOULOS e DROSSOPOULOS, 1995](#)).

Essa nova geração de hidrogéis pode ser utilizada como substância de estímulo ao crescimento de árvores tanto em estufa como em reflorestamento ([DEHGAN, YEAGER e ALMIRA, 1994](#)). Mudanças de mogno (*Swietenia macrophylla*) e acácia (*Acacia auriculiformis*), tratadas com hidrogéis, recuperavam-se mais rapidamente de quando submetidas a estresse hídrico ([CASTILLO, 1996](#)). O crescimento e a sobrevivência de mudas de *Acacia senegal* são aumentados quando a planta é plantada em condições de solo seco na presença de hidrogéis. Os autores, no entanto afirmam que quantidades maiores do polímero podem ser economicamente inviáveis ([CALLAGHAN, ABDELNOUR e LINDLEY, 1988](#)).

Alguns autores atribuem que o uso de hidrogéis aumenta a quantidade de umidade disponível na região da raiz, fazendo com que as irrigações passem a

ser menos freqüentes (FLANNERY e BUSSCHER, 1982; JOHNSON, 1984).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos objetivando obter materiais superabsorventes que possam reter grandes quantidades de água, possibilitando a utilização como fonte hídrica para plantas. Pode-se encontrar na literatura, compósitos constituídos de amido de batata com enxertia de poliacrilamida e argila que podem absorver água a níveis de 4000g de água por grama do compósito (WU *et al.*, 2000). BUZETO, BIZON e SEIXAS, (2002), estudaram o efeito de polímero absorvente à base de acrilamida no fornecimento de água em mudas de *Eucalyptus urophylla* e afirmam que: “uma alternativa para a solução do problema de falta de água na época seca é a utilização de hidrogéis, que possibilitam a retenção de água e a sua liberação de maneira gradativa para a planta, podendo aumentar a eficácia da irrigação e diminuir o risco da ocorrência de falhas durante a implantação do povoamento florestal.”

No Brasil, o estudo da aplicação de hidrogéis no solo ainda é pouco explorado, mas vale ressaltar os trabalhos desenvolvidos por BALENA (1998) e AZEVEDO (2000). A partir do trabalho de revisão de AZEVEDO, BERTONHA e GONÇALVES (2002), em relação ao uso de hidrogéis na agricultura, podemos constatar resultados positivos quanto à ação dos hidrogéis na redução das perdas de nutrientes, bem como a ação dos hidrogéis no aumento da retenção de água no solo. Os autores concluíram que o hidrogel é um produto promissor para ser usado na agricultura irrigada ou de sequeiro, principalmente pela habilidade que o mesmo possui em armazenar e disponibilizar água às plantas. Estudos objetivando avaliar a influência de um hidrogel sobre a retenção de água no solo, mostraram que o polímero usado na concentração de 0,2 dag Kg⁻¹ aumentou a umidade em cerca de 41% para um solo franco-argilo-arenoso e em 37% para um solo argiloso, em relação às respectivas testemunhas e um aumento na disponibilidade total de água de 123 e 135% respectivamente (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Experimentos desenvolvidos com hidrogéis superabsorventes de poliacrilamida e poliacrilato de potássio quanto ao um possível uso na agricultura, sugerem que esses materiais podem melhorar as propriedades de solo seco para o cultivo, visto que eles armazenam uma grande quantidade de água, diminuindo a freqüência de irrigação das plantas e melhorando a retenção de água do solo, resultando num aumento do crescimento e desempenho da planta (ABD EL-REHIM, HEGAZY e ABD EL-MOHDY, 2004).

As propriedades dos polímeros hidrofílicos ou hidrogéis de aumentarem a retenção de água do meio reduzindo a frequência de irrigação credencia particularmente esses materiais na produção de espécies com rápido crescimento e que requerem uma grande quantidade de água (JOBIN *et al.*, 2004).

A adição de pequenas quantidades de um copolímero de poli(acrilamida e alginato de sódio em solo seco aumenta a capacidade de retenção de água. O crescimento da planta a partir de grãos de feijão, cultivada em solo tratado com o copolímero sugere um possível uso na agricultura bem como condicionador de solo, providenciando para planta água, bem como um promotor no crescimento da planta a partir do alginato (ABD EL-REHIM, 2006).

O efeito de um hidrogel copolimérico a base de N-vinil-2-pirrolidona e ácido crotonico, foi estudado sobre a sobrevivência e crescimento de mudas de tomate (*Lycopersicon esculentum Mill.*). O copolímero pode reter pelo menos 155 vezes sua massa em água e liberar de forma lenta. O uso do hidrogel afeta significativamente a sobrevivência e a taxa de crescimento das plantas após a transplantação. O polímero é útil especialmente em meio arenoso sobre stress de água e aumenta a sobrevivência das mudas mais que o dobro (GUNES, 2007).

Um Hidrogel de poli(acrilamida)-g-ácido etileno diamino tetraacético foi empregado na propagação vegetativa de *Hypericum perforatum L.* O polímero aumentou a sobrevivência das sementes germinadas assim como o crescimento das plantas após a transplantação, particularmente quando em sistema árido (GUNES *et al.*, 2007).

Polímeros superabsorventes obtidos a partir de amido modificado podem ser utilizados na agricultura, aumentando a produção vegetal. O material foi testado e se mostrou eficiente quanto ao aumento na capacidade de produção de algodão, apresentando vantagens como: aumento da produção e produtividade, redução da necessidade hídrica e pode ser útil em maior escala como aplicações agrícolas (DOANE e DOANE, 2006; DOANE, DOANE e SAVICH, 2008).

Hidrogéis superabsorventes baseados em carboximetilcelulose e acrilamida, preparados por radiação, foram experimentados em crescimento de arroz. A retenção de água no solo foi aumentada com o hidrogel e os autores afirmam que esses materiais podem ser considerados como armazenadores de água, com possibilidades de serem utilizados na agricultura e horticultura em regiões desérticas e áreas propícias de seca (IBRAHIM, EL SALMAWI E ZAHARAN, 2007).

O estudo do efeito de um polímero hidrofílico (Superab A200) no crescimento de uma planta ornamental (*Cupressus arizonica*) sob regime de irrigação reduzida tem demonstrado que a aplicação de 4 a 6 g/Kg de polímero hidrofílico reduz a água necessária para 1/3 do controle. A aplicação do Superab A200 pode resultar numa significativa redução na frequência irrigação, resultado que aponta como uma importante aplicação em regiões áridas ou semi-áridas do mundo (ABEDI-KOUPAI e ASADKAZEMI, 2006).

Objetivando avaliar o efeito de hidrogéis como retentores de água no solo, ABEDI-KOUPAI, SOHRAB E SWARBRICK, (2008) observaram que o conteúdo de água disponível aumentou de aproximadamente duas vezes em relação ao controle em argila com uma aplicação de hidrogel numa proporção de 8 g/Kg (hidrogel/solo). Os autores afirmam que os hidrogéis podem absorver as águas de irrigação e da chuva e ajudar a reduzir o processo de percolação usando as águas gravitacionais bem como as águas de capilaridade.

Como método para reduzir a morte de mudas de *Eucalyptus pilularis*, THOMAS (2008), utilizou um hidrogel, melhorando a sobrevivência das mudas, fornecendo uma umidade extra para as mudas e promovendo um maior contato entre a raiz e o solo.

Hidrogéis multifuncionais, com capacidade de retenção de água e liberação lenta de nitrogênio como fertilizante, foram preparados a partir de ácido acrílico reticulado com N,N'-metilenobisacriamida, por polimerização em solução e suspensão inversa na presença de uréia. Esses materiais podem ser utilizados na agricultura e horticultura, especialmente em áreas onde a presença de água é limitada (LIU *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2007).

O crescimento de plantas e sua qualidade dependem principalmente da quantidade de fertilizante e de água, logo é muito importante melhorar a utilização das fontes de águas e nutrientes. No entanto, aproximadamente de 40-70% de nitrogênio, 80-90% de fósforo e 50-70% de potássio dos fertilizantes aplicados normalmente são perdidos para o meio ambiente e não podem ser absorvidos pelas plantas, causando não somente prejuízos econômicos, mas também sérios problemas ambientais (WU e LIU, 2008).

O aumento da atividade na agricultura, necessária pela demanda na produção de alimentos, além de atividades industriais, têm levado a contaminação de águas subterrâneas por nitratos. Para reduzir a lixiviação de nitrato, um dos

métodos que pode ser adotado é a utilização de sistemas com lenta liberação de fertilizantes, os quais podem ser construídos a partir de hidrogéis poliméricos que funcionam como uma camada protetora sobre o fertilizante solúvel em água (PRAKASA RAO e PUTTANNA, 2000).

O mercado mundial de agroquímicos movimenta atualmente US\$ 30 bilhões e de fertilizantes US\$ 50 bilhões. O Brasil é o quinto maior consumidor de pesticidas e movimenta US\$ 2,5 bilhões. Os herbicidas representam a maior parcela tanto em âmbito mundial como no Brasil. Calcula-se que somente cerca de 0,1% atinge o alvo específico, enquanto os restantes 99,9% da aplicação têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais, tais como: o solo e águas residuais e subterrâneas. A prática mundial do uso de agroquímicos por longos períodos, muitas vezes indiscriminada e abusiva, vem trazendo preocupações às autoridades públicas e aos órgãos envolvidos com saúde pública e sustentabilidade dos recursos naturais, em consequência da contaminação ambiental. O Brasil tem uma diversidade imensa de sistemas ecológicos únicos e sensíveis, alguns dos quais submetidos à agricultura intensiva. Os resultados de inúmeros trabalhos têm revelado a presença de níveis alarmantes de agroquímicos e seus produtos de degradação em solos e águas superficiais e subterrâneas. A detecção de contaminação ambiental por agroquímicos exige o estabelecimento de políticas ambientais severas que controlem o uso indiscriminado e abusivo destes agentes, o desenvolvimento de técnicas de descontaminação dos sítios contaminados e o emprego de técnicas alternativas de plantio (UETA *et al.*,2008)

Dentro do leque de aplicações dos hidrogéis superabsorventes, tem se destacado a área de tecnologia de liberação controlada, a qual vem sendo bastante estudada quanto ao uso na área farmacêutica e no ramo da agricultura. Um sistema de liberação controlada por meio de uma matriz polimérica apresenta dentre outras vantagens, o fato que nesses sistemas, utiliza-se uma quantidade muito menor do agente ativo.

Os agroquímicos são utilizados para melhorar a qualidade de uma dada vegetação e conseqüentemente aumentar de forma qualitativa e quantitativa uma eventual colheita. No entanto, como já se sabe, a aplicação convencional de agroquímicos pode resultar em contaminação da água do subsolo, a qual pode ser intensificada por excesso de aplicação dos agroquímicos. Sendo assim, é importante uma aplicação mais controlada desses materiais, objetivando reduzir as quantidades

de agentes ativos sem, no entanto, prejudicar sua eficiência. A substituição de formulações convencionais de agroquímicos por sistemas de liberação controlada não somente evita a aplicação excessiva do agente ativo, mas também oferece uma via mais vantajosa em aplicações tais como: controle de ervas aquáticas e administração de pestes em campos de arroz. Os sistemas de liberação controlada são usados para manter constante a concentração da espécie ativa no solo e evitar a perda por lixiviação (BAJPAI e GIRI, 2003)

A combinação de agroquímicos com materiais poliméricos tem despertado grande interesse na última década, objetivando obter formulações com propriedades de liberação controlada (KOK *et al.*, 1999). Esses materiais poliméricos carregados intumescem e subseqüentemente liberam o composto carregado no ambiente onde é posto em contato. Esse processo constitui a base da tecnologia de liberação do agente ativo. As metas das formulações de liberação controlada são proteger o fornecimento do agente ativo para permitir a sua liberação automática no alvo a uma taxa controlada e manter sua concentração no sistema dentro de um limite ótimo sobre certo período de tempo, produzindo grande especificidade e constância (BAJPAI e GIRI, 2002A).

Um dos mais alarmantes problemas que ocorre no mundo é a lixiviação do nitrato e subseqüente poluição da água no solo (BIJAY, SINGH e SEKHON, 1994). A gravidade do problema pode ser avaliada pelo fato que nitratos e nitritos implicam em muitas desordens fisiológicas tais como: metemoglobinemia em bebês (FERNÍCOLA e AZEVEDO, 1981; VITTOZI, 1992), câncer oral, câncer do colo, reto ou outros cânceres gastrintestinais (PAUL *et al.*, 1999)

Vários métodos para tratar a água contaminada com nitrato têm sido utilizados, incluindo métodos físicos como osmose reversa e nanofiltração. Métodos químicos como a remoção catalítica da água, degradação abiótica de nitratos usando ferro de valência zero e processos eletrolíticos. Mas esses métodos são, contudo, considerados caros mesmo para países desenvolvidos. Assim, a aplicação de carreadores de nitrato, com uma tecnologia baseada na liberação controlada de nitratos por meio do intumescimento de um carreador polimérico, pode ser uma tecnologia conveniente contra a poluição dos lençóis de água subterrânea. Recentemente vários materiais poliméricos à base de carboximetil celulose, álcool polivinílico, acrilamida e metilenobisacrilamida, foram sendo introduzidos na

agricultura para diminuir os indesejáveis efeitos associados com as formulações convencionais de agroquímicos (BAJPAI e GIRI, 2002A; BAJPAI e GIRI, 2002B)

A lenta liberação de fertilizantes é realizada para liberar os nutrientes de forma gradual, coincidindo com os nutrientes que a planta necessite. Esses fertilizantes podem ser preparados fisicamente, empacotando um fertilizante convencional com um material que diminua a sua taxa de dissolução. A dissolução do fertilizante solúvel em água depende então do material utilizado como pacote.

A utilização de um sistema constituído de um material que apresente uma lenta liberação de fertilizante e um material superabsorvente, pode melhorar a nutrição das plantas, minimizar o impacto ao meio ambiente dos fertilizantes solúveis em água, reduzir a perda de água por evaporação e diminuir a frequência de irrigação (WU e LIU, 2008).

No trabalho de WU e LIU (2008), foi preparado um material constituído de três fases, onde no centro encontra-se um fertilizante convencional de nitrogênio, fósforo e potássio, revestido por uma camada de quitosana seguida por uma segunda camada de um polímero superabsorvente de poli(ácido acrílico-co-acrilamida) como mostra a Figura 4.

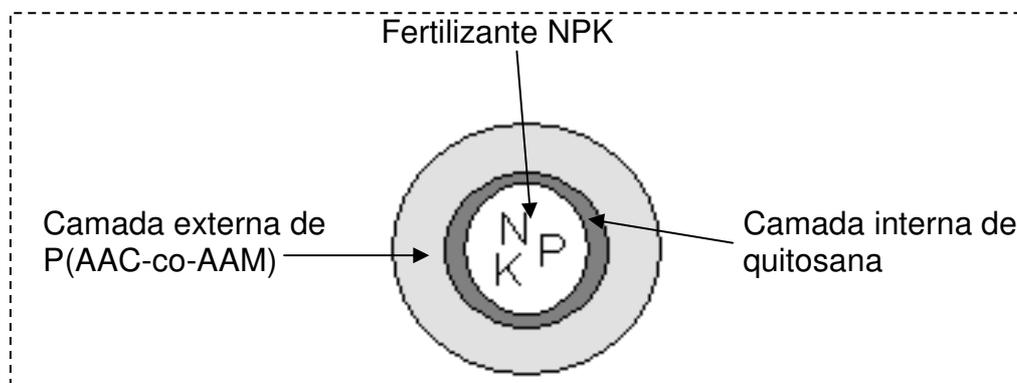


FIGURA 4: Esquema de um grânulo de fertilizante revestido com duas camadas poliméricas. Figura construída a partir do trabalho de WU e LIU (2008).

De acordo com os autores esse material constitui um bom sistema de liberação controlada de fertilizante com capacidade de retenção de água, podendo ser especialmente utilizado em aplicações na agricultura e horticultura.

Sistemas tipo caroço/casca, constituídos a partir de um composto de poli(ácido acrílico-co-acrilamida) e caolin, funcionando como casca e o caroço constituído de fertilizantes como fontes de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK),

mostraram-se como excelentes materiais para liberação gradual de fertilizantes, além de apresentarem elevada capacidade de retenção de água, não tóxicos ao solo e meio ambiente, podendo os mesmos serem aplicados na agricultura e horticultura (LIANG, LIU e WU, 2007; WU e LIU, 2007).

Um sistema de dupla camada, onde no centro há grânulos de fertilizantes, uma primeira camada construída a partir de quitosana e uma segunda camada de um compósito entre um polímero superabsorvente e diatomita contendo uréia, apresentou ótimas propriedades tanto de liberação gradual do fertilizante como absorção de água, podendo ser aplicado na agricultura (WU, LIU e LIANG, 2008)

2.2.5. A degradação dos hidrogéis no solo

As poliacrilamidas não são degradadas biologicamente, por isso uma vez aplicadas ao solo sofrem uma paulatina degradação ou dissociação por ação do cultivo, dos raios ultravioleta do sol e um contínuo fracionamento, que gira em torno de 10% em solos cultivados continuamente por meio dos implementos agrícolas (AZZAM, 1983). A deteriorização do polímero pode ser acelerada quando colocado em soluções que contenham sais de Ca, Mg e Fe, mas a deteriorização também pode acontecer em solos adubados anualmente com fertilizantes completos (JAMES e RICHARDS, 1986). No trabalho de GRULA, HUANG e SEWELL (1994), os autores afirmam que, embora as cadeias de carbono apresentem resistência à degradação microbiana, observações de campo por pessoas da indústria petrolífera apóiam a idéia de que poliacrilamidas podem estimular o crescimento de microorganismos. Dados apontam que poliacrilamidas podem ser utilizadas como fonte de nitrogênio para várias espécies de *Pseudomonas* isoladas do solo (GRULA, HUANG e SEWELL, 1994). No entanto estudos sobre a degradação de poliacrilamida têm demonstrado que duas bactérias encontradas no solo, *Enterobacter agglomerans* e *Azomonas macrocytogenes* degradam a poliacrilamida. De acordo com os autores, após 27 horas de inoculação, aproximadamente 20% do carbono orgânico total no meio inicial tem sido consumido e a massa molecular média da poliacrilamida é reduzida de 2×10^6 para $0,5 \times 10^6$ como resultado da degradação (NAKAMIYA e KINOSHITA, 1995). Tem sido proposto que num primeiro estágio a poliacrilamida é hidrolizada sobre a ação de algumas amidazes, podendo ser uma fonte de

nitrogênio para microorganismos mas não como fonte de carbono. A poli(acrilamida) é convertida numa longa cadeia de poli(acrilato) que pode ser posteriormente degradado por mecanismos físicos e biológicos ou ser incorporado na matéria orgânica (KAY-SHOEMAR *et al.*, 1998). *Pseudomonas* apresentam habilidade quanto ao uso de poli(acrilamida) como fonte de nitrogênio. Na Figura 5 ilustra-se uma estrutura hipotética de um copolímero de acrilamida e acrilato e a liberação do íon amônio a partir da ação de uma amidase. A remoção de todos os grupos amida da poli(acrilamida) produz um poli(acrilato) (HAVEROEN, MACKINNON e FEDORAK, 2005). A bactéria *Pseudomonas aeruginosa* foi isolada e identificada como agente de degradação de acrilamida no solo. O microrganismo utiliza a amida como fonte de carbono e nitrogênio (PRABO e THATHEYUS, 2007).

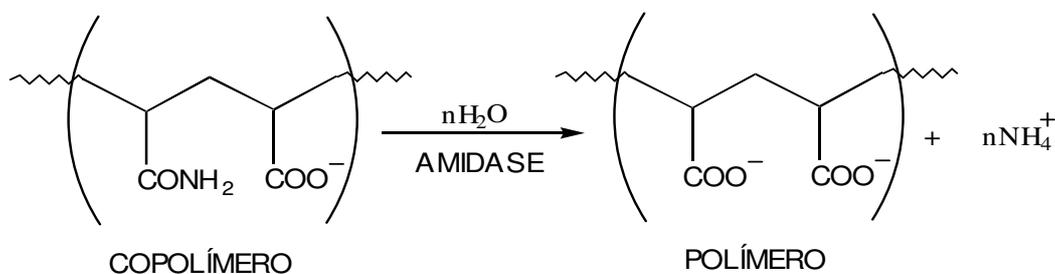


FIGURA 5: Representação de uma reação promovida por uma amidase, convertendo um copolímero de acrilamida e acrilato em polímero acrilato (HAVEROEN, MACKINNON e FEDORAK, 2005)

Outros trabalhos apontam que copolímeros de acrilamida e ácido acrílico reticulados, quando aplicados ao solo podem melhorar o fornecimento de água as plantas devido ao aumento na capacidade do solo de estocar água. No entanto, antes de uma possível aplicação desses materiais como condicionadores na agricultura, primeiro deve-se estabelecer que, em médio prazo, eles devam ser degradados no solo para evitar o acúmulo no ambiente (WOLTER *et al.*, 2002). A degradação de um copolímero de acrilamida e ácido acrílico foi estudada em solo agrícola na presença de fungos inoculados ao solo assim como em condições naturais. Os autores encontraram até 31% de mineralização do copolímero a CO_2 na presença do fungo puro dentro de 28 semanas. Em condições naturais, até 2,2% do copolímero foi mineralizado com 22 semanas (WOLTER *et al.*, 2002).

A biodegradação de dois polímeros superabsorventes, um poliacrilato e outro copolímero poliacrilato/poliacrilamida foi investigada na presença de fungos (*Phanerochaete chrysosporium*). Os polímeros foram ambos solubilizados e mineralizados pelos fungos. No entanto a solubilização e mineralização do copolímero foram muito maior que do poliacrilato. Os micróbios encontrados no solo não foram efetivos quanto à solubilização e mineralização dos materiais, contudo cooperados com os fungos agilizando a solubilização, os micróbios do solo foram eficientes na mineralização dos materiais (STAHN *et al.*, 2000).

Redes poliméricas interpenetradas do tipo IPN e semi-IPN de quitosana e poliacrilamida podem ser parcialmente ou totalmente degradadas pela ação de um complexo enzimático obtido de fungos comumente encontrados no solo como *Trichoderma viridi* e *Bacillus subtilis* (BONINA *et al.*, 2004).

Estudos da degradação de poliacrilamida aniônica solúvel em água, utilizada principalmente para evitar a erosão do solo, foram desenvolvidos em solo com baixa concentração de carbono a partir de medidas da abundância natural dos isótopos estáveis ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$). Quando 5382 Kg de poliacrilamida foram aplicados por hectare a um solo pobre em carbono, 13% da poliacrilamida foi degradada após 6 anos e 73% após 12 anos (ENTRY, SOJKA e HICKS, 2008).

3. REDES POLIMÉRICAS

3.1. Uma possível estrutura da rede polimérica

Com base no trabalho de [KULICKE e NOTTELMANN \(1989\)](#), pode-se apontar uma possível estrutura para o hidrogel, indicando a presença da reticulação bem como os grupos amídicos e carboxilatos, como podem ser visto na Figura 6.

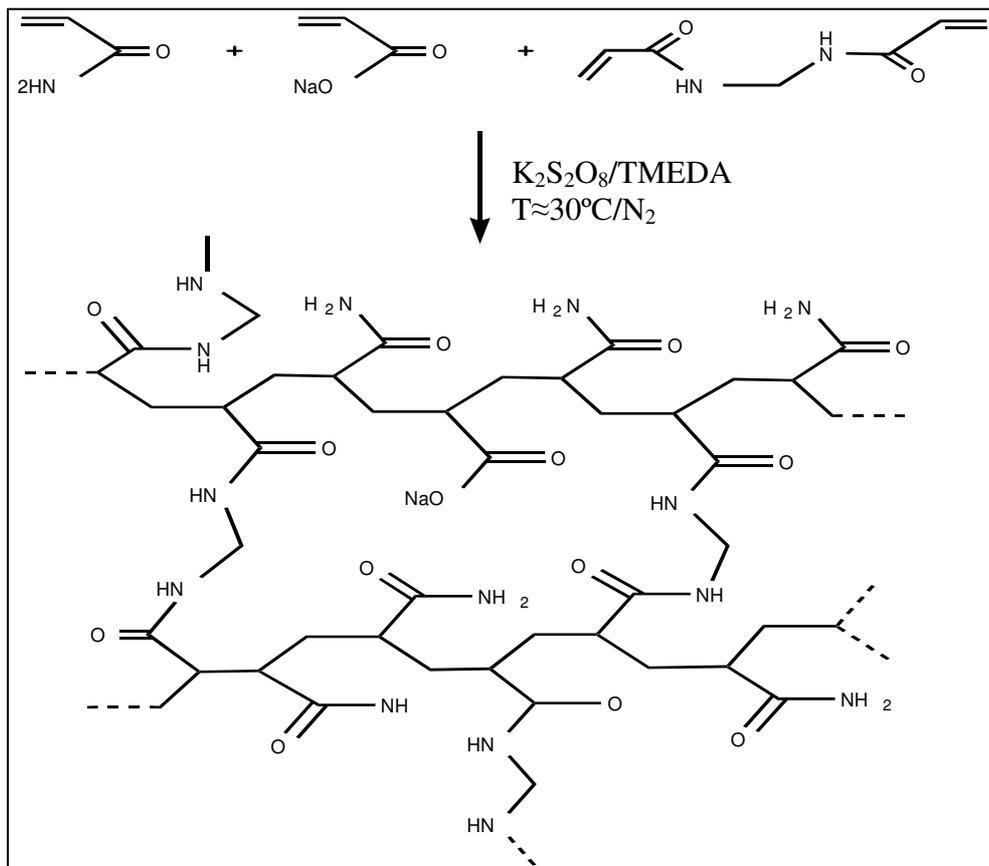


FIGURA 6: Possível estrutura para a rede polimérica do hidrogel por ([KULICKE e NOTTELMANN, 1989](#)).

3.2. Reticulação e formação de redes

Os hidrogéis são constituídos por redes poliméricas hidrofílicas reticuladas que podem absorver uma grande massa de água. A reticulação num hidrogel tem a finalidade de prevenir a dissolução das cadeias poliméricas hidrofílicas, quando o material for submetido a um meio aquoso. Vários métodos de reticulação têm sido estabelecidos para preparar hidrogéis. Os métodos físicos e

químicos são largamente empregados com esse propósito. Nos hidrogéis quimicamente reticulados, ligações covalentes estão presentes entre diferentes cadeias poliméricas e são conhecidos como hidrogéis quimicamente estáveis. Nos hidrogéis fisicamente reticulados, a dissolução é evitada por meio de interações físicas entre diferentes cadeias. Eventualmente esses hidrogéis podem se desintegrar e dissolver. A essa categoria, dar-se o nome de hidrogéis reversíveis ou físicos onde suas redes são presas por meio de um emaranhado molecular e ou forças secundárias tal como força iônica, ligação de hidrogênio ou forças hidrofóbicas.

Quando um polieletrólito é combinado com um íon multivalente de carga oposta, pode haver a formação de um hidrogel físico, conhecido como hidrogel “ionotrópico”. A Figura 7 ilustra esquematicamente a formação de rede de um hidrogel “ionotrópico”. Há também a possibilidade de formação de um hidrogel físico, a partir da combinação de dois polieletrólitos de cargas opostas. Quando essas duas espécies são postas em contato, elas podem formar um gel ou precipitar, dependendo das suas concentrações, da força iônica e pH da solução (HOFFMAN, 2002). Os produtos obtidos a partir desses sistemas de reticulação iônica podem ser chamados de complexos coacervato, complexos de poliíons ou complexos polieletrólíticos. Na Figura 7 está esquematizado também uma possível rota para a formação de uma rede polieletrólítica ou coacervato. As interações presentes nas redes de hidrogéis físicos são reversíveis, e podem ser destruídas por mudanças em condições físicas tal como: força iônica, pH, temperatura e aplicação de tensão.

Um dos defeitos das redes de hidrogéis físicos é o fato dessas redes apresentarem uma distribuição espacial não homogênea. Essa heterogeneidade se deve a formação de “cachos” ou pacotes de moléculas entrelaçadas, associadas a partir de interações hidrofóbicas ou iônicas. As cadeias livres penduradas ou laços também representam defeitos de rede em hidrogéis físicos.

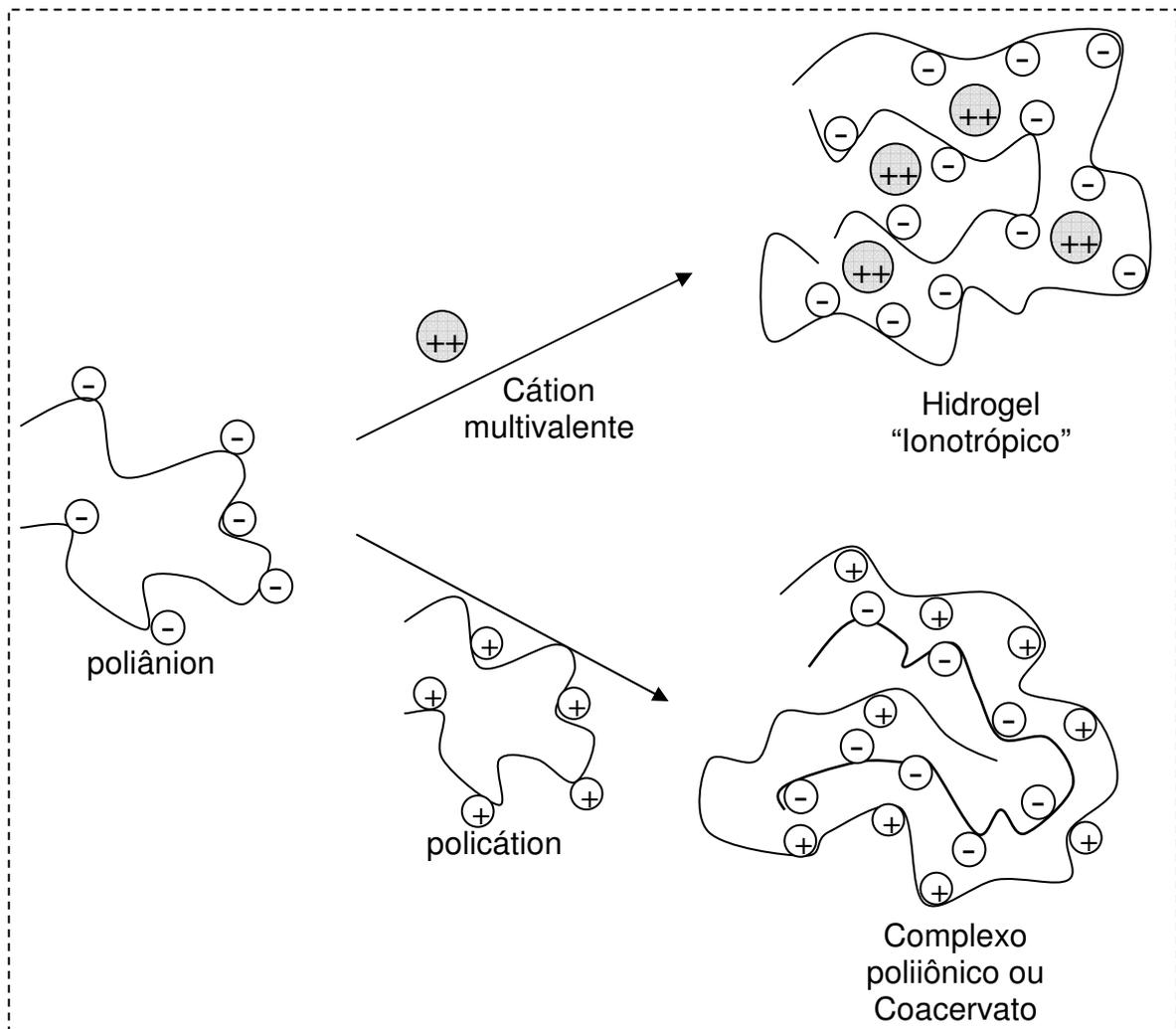


FIGURA 7: Esquema de duas possíveis rotas para formação de redes de hidrogéis físicos. Um hidrogel “ionotrópico” e um coacervato. Figura construída a partir do trabalho de [HOFFMAN \(2002\)](#).

Os hidrogéis químicos são chamados de permanentes porque eles apresentam redes poliméricas covalentemente reticuladas. Esses hidrogéis podem ser produzidos a partir da reticulação de polímeros solúveis em água ou por conversão de polímeros hidrofóbicos em hidrofílicos, seguido de reticulação para formar uma rede insolúvel. Neste último caso, às vezes não é necessário a reticulação química. Por exemplo, na hidrólise de poliácridonitrila, convertendo grupos nitrilas em amida e grupos ácidos, se após a hidrólise ainda permanecer grupos nitrilas em suficiente concentração, eles podem estabilizar a rede do hidrogel por meio de interações hidrofóbicas, formando um hidrogel físico ([HOFFMAN, 2002](#)). A Figura 8 ilustra esquematicamente dois métodos de formação de hidrogéis, partindo de um polímero hidrofóbico seguido de modificação.

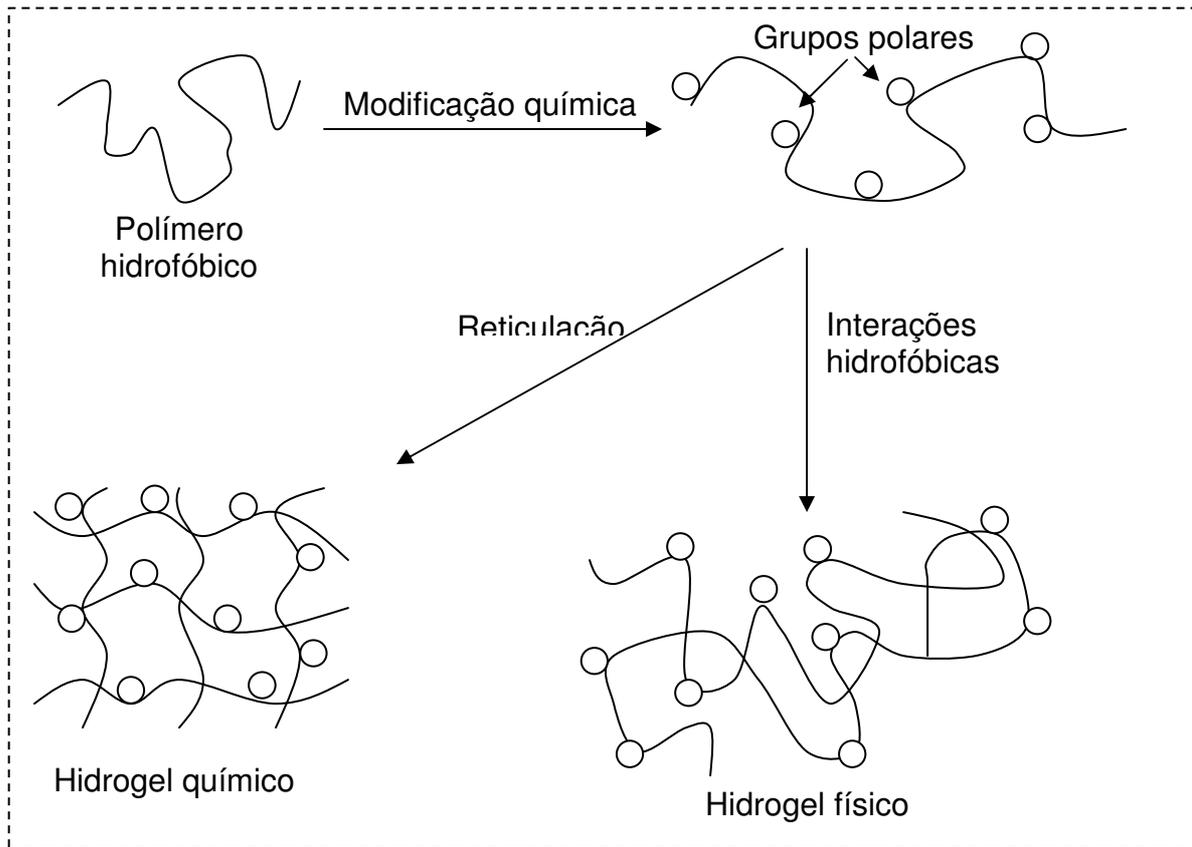


FIGURA 8: Esquema de dois métodos para formação de hidrogéis por modificação química de polímero hidrofóbico. Figura construída a partir do trabalho de [HOFFMAN \(2002\)](#).

No estado reticulado os hidrogéis atingem um equilíbrio de intumescimento em meio aquoso que depende muito do grau de reticulação, estimado pela massa molar entre as reticulações.

Assim como nos hidrogéis físicos, os hidrogéis químicos também apresentam defeitos, como a não homogeneidade da rede. Esses hidrogéis contêm normalmente regiões com baixo intumescimento e elevada densidade de reticulação, chamadas de “cachos” que são dispersas dentro das regiões de alto intumescimento e baixa densidade de reticulação.

Apesar do intumescimento e das propriedades elásticas de hidrogéis serem estudados já há algum tempo, ainda não há uma teoria bem definida que faça previsão das propriedades físicas dos hidrogéis a partir das condições de síntese. Esse fenômeno ocorre devido a sistemas de formação de géis não ideais, tal como, diferentes reatividades e conversão dos grupos vinílicos, ciclização e reticulações múltiplas. ([FUNKE, OKAY e JOOS-MULLER, 1998](#); [OKAY, 2000](#)) Hidrogéis

formados em condições não ideais, necessariamente apresentam defeitos, afetando suas propriedades físicas, tal como, o intumescimento, elasticidade, transparência e permeabilidade.

A heterogeneidade de rede é um dos defeitos que já tem sido bastante estudado (SHIBAYAMA, 1998). Contrário a um gel ideal, que apresenta uma distribuição homogênea de reticulação, um gel real exibe uma densidade de reticulação não homogênea. Em geral, a não homogeneidade aumenta significativamente com a densidade de reticulação e com a reatividade reduzida do agente de reticulação usado na preparação do hidrogel. Por outro lado, há uma diminuição da heterogeneidade com o grau de ionização do gel (KIZILAY e OKAY, 2003). Um esquema ilustrando reações de reticulação múltipla e ciclização pode ser visto na Figura 9.

Na ciclização, o ciclo é formado quando um macroradical ataca um grupo vinil pendurado na própria cadeia. As reticulações múltiplas ocorrem quando o macroradical ataca as duplas ligações penduradas em outras cadeias já quimicamente conectadas. É importante ressaltar que os ciclos são elos intramoleculares e, portanto, eles não contribuem para a elasticidade da rede polimérica. No entanto as reticulações múltiplas são elos elasticamente efetivos numa pequena região do espaço da rede. Essas regiões têm uma maior densidade de reticulação, de modo que elas não devem intumescer tanto como as outras regiões. Em baixas concentrações de reticulante, a concentração de grupos vinílicos pendurados na vizinhança do macroradical em crescimento é relativamente baixa, então somente poucas reticulações múltiplas se formam após cada reação de reticulação. No entanto em alta concentração de reticulante, a possibilidade de reticulações múltiplas aumenta devido haver uma maior concentração de grupos vinílicos pendurados. Em alta concentração de N,N'-metilenobisacrilamida (reticulante), aproximadamente 2×10^3 reticulações múltiplas ocorrem após cada reticulação simples (TOBITA e HAMIELEC, 1990), levando a formações de regiões altamente reticuladas no hidrogel final e, conseqüentemente uma maior heterogeneidade da rede.

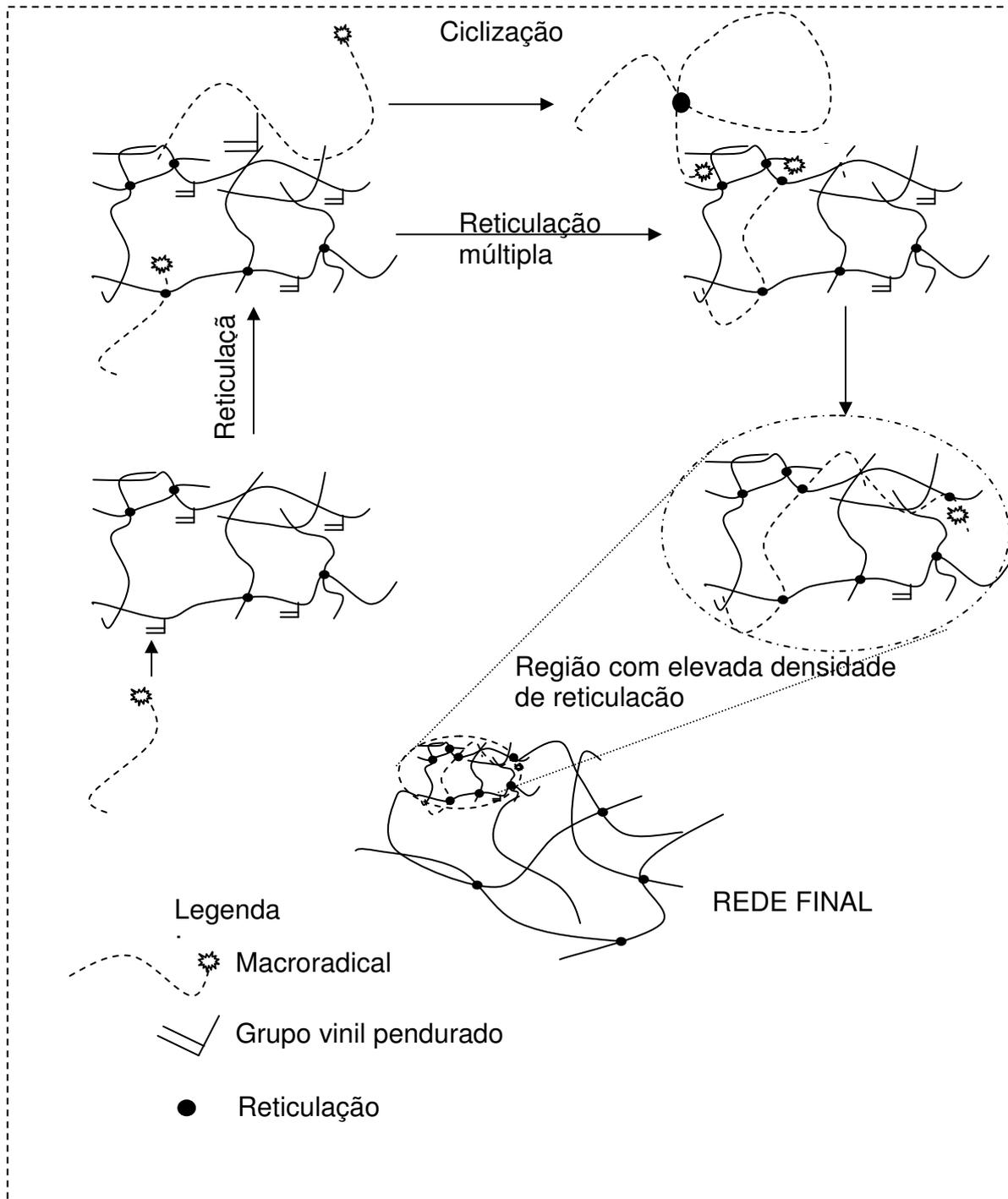


FIGURA 9: Reações de ciclização e reticulação múltipla numa polimerização via radical livre. Na rede final, a área em destaque representa uma região com elevada reticulação, formada devido às reticulações múltiplas. Figura construída a partir do trabalho de [KIZILAY e OKAY \(2003\)](#).

A heterogeneidade da rede de um hidrogel tende a diminuir com a ionização. Quando a densidade de carga das cadeias na rede aumenta, ocorre um outro rearranjo das cadeias devido à repulsão dos grupos carregados, contribuindo

para uma maior homogeneidade da rede (SKOURI *et al.*, 1995). Uma outra justificativa para uma maior homogeneidade da rede em função da ionização, leva em conta o intumescimento da região densa do gel, devido a uma distribuição heterogênea dos contra-íons móveis. A Figura 10 ilustra tal fenômeno. A heterogeneidade de uma rede se deve a presença de regiões de alta reticulação (densa) interconectadas por regiões intersticiais de baixa reticulação (diluída). Assim, a rede polimérica consiste por regiões de alta e baixa concentração de polímero. Para um gel que contenha carga, a densidade de carga deve ser maior nas regiões densas quando comparada com as regiões diluídas. Devido à condição de eletroneutralidade, a concentração dos contra-íons móveis deve ser maior também nas regiões mais densas. Essa distribuição desigual dos contra-íons entre dentro e fora das regiões densas, deve criar uma pressão osmótica resultando no intumescimento da região densa, motivado pela migração de água da região diluída para a região densa. Como resultado, o tamanho da região densa aumenta, contribuindo para uma maior homogeneidade do hidrogel.

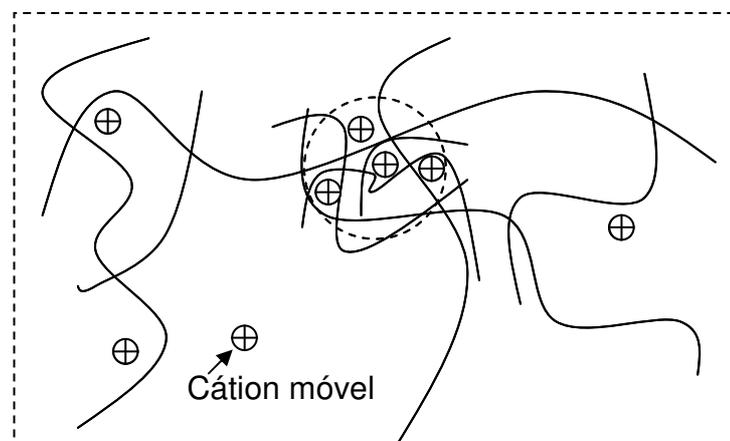


FIGURA 10: Representação esquemática das regiões densa e diluída, numa rede polimérica. Figura construída a partir do trabalho de KIZILAY e OKAY (2003).

Outras rotas para formação de hidrogéis químicos incluem a copolimerização de monômeros com um reticulante formando uma rede tridimensional. Macromeros podem ser copolimerizados ou reticulados. Um polímero linear solúvel em água pode ser reticulado formando uma rede insolúvel. Monômeros podem ser polimerizados no interior de uma rede produzindo redes poliméricas

interpenetradas (IPN). A Figura 11 traz um esquema que ilustra a formação de hidrogéis reticulados por reações de radicais livres.

A partir de reações de condensação de reagentes multifuncionais, também é possível a construção de redes poliméricas reticuladas, partindo de monômeros e polímeros bifuncionais com reticulante multifuncional. Outro caminho possível para a formação de redes tridimensionais é a reticulação de polímeros polifuncionais contendo grupos reativos pendurados com reticulantes multifuncionais. A Figura 12 mostra outra rota para a produção de hidrogéis químicos a partir de reação de condensação de reagentes multifuncionais.

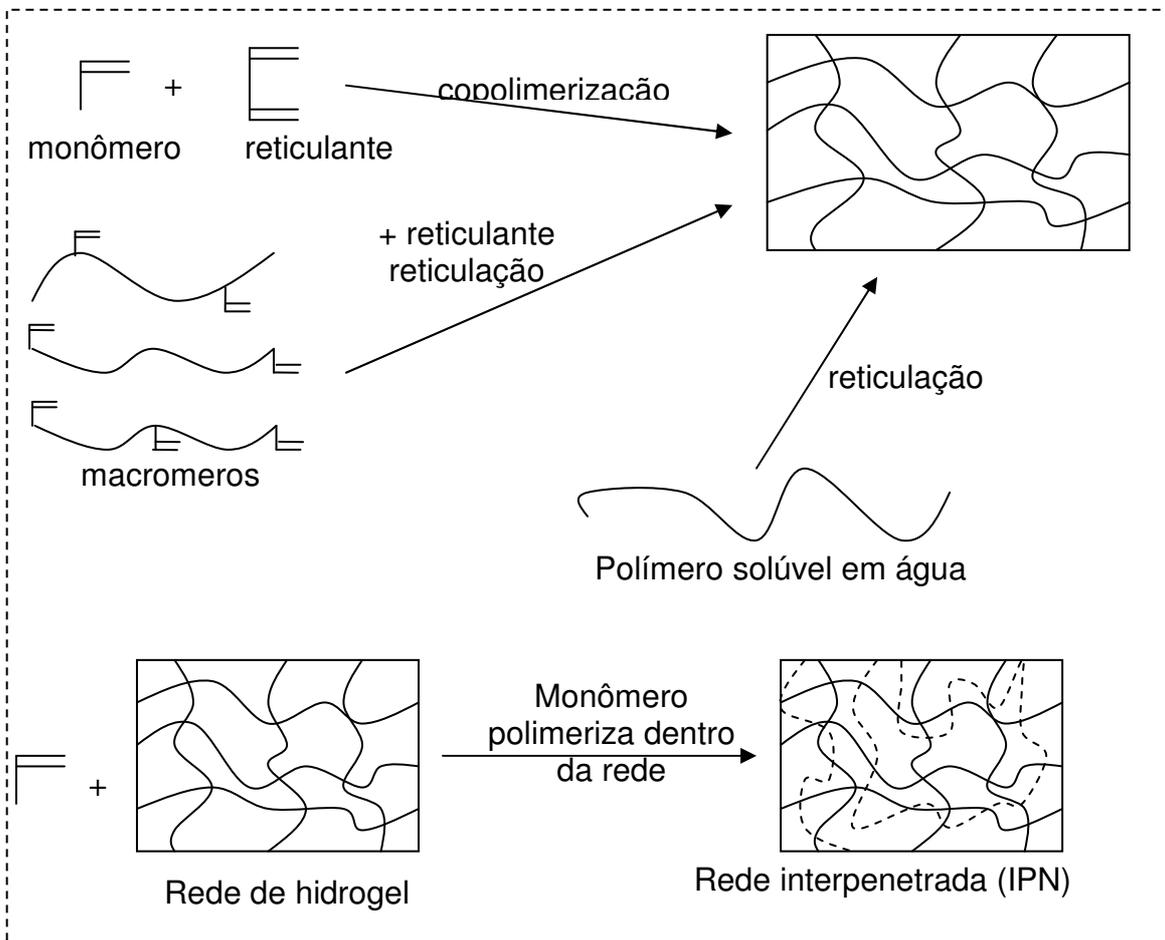


FIGURA 11: Hidrogéis formados a partir de reação por radical livre. Figura construída a partir do trabalho de [HOFFMAN \(2002\)](#).

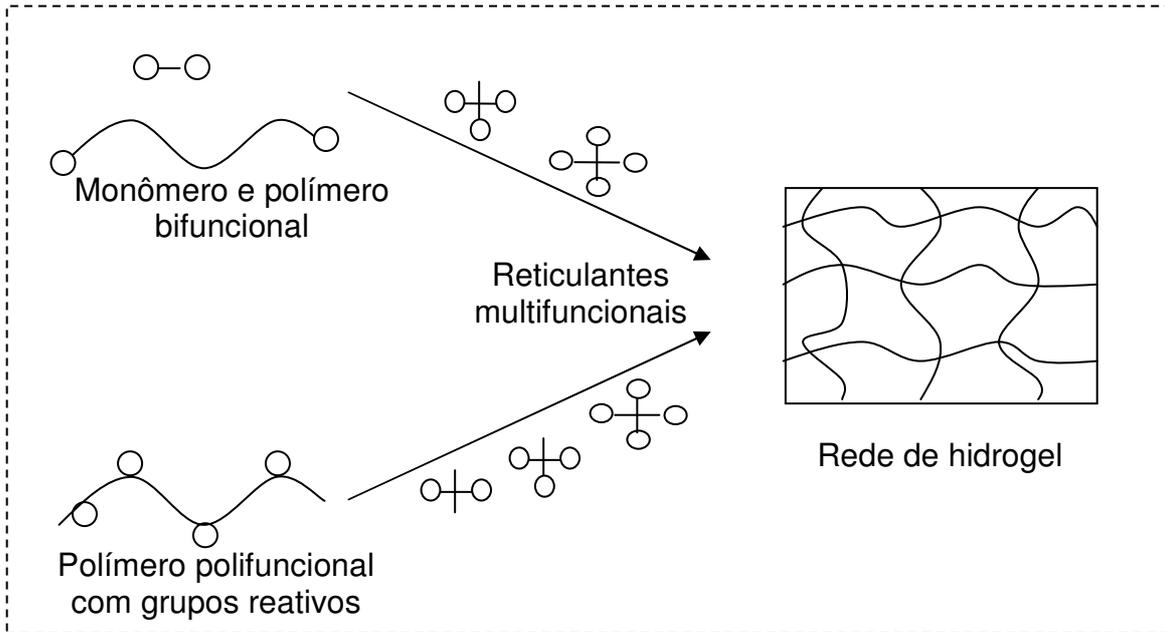


FIGURA 12: Esquema de um método de preparação de hidrogéis químicos por reação de condensação de reagentes multifuncionais. Figura construída a partir do trabalho de [HOFFMAN \(2002\)](#).

4. OBJETIVOS

4.1. Gerais

Sintetizar, caracterizar e estudar o fenômeno de intumescimento de hidrogéis copoliméricos à base de acrilamida (AAM) e acrilato de sódio (NaAAC) via polimerização em solução, reticulados com N,N' – metilenobisacrilamida (MBA), utilizando como sistema de iniciação o par redox iniciador N,N,N',N'-tetrametiletenodiamina (TMEDA) / persulfato de potássio (KPS).

4.2. Específicos

Sintetizar uma série de hidrogéis variando a razão dos monômeros AAM e NaAAC, estudar o intumescimento dos hidrogéis em água destilada e em soluções salinas de cátions comumente encontrados no solo, na forma de seus cloretos, comparando os resultados com um material comercial. Verificar o efeito de resíduos solúveis no intumescimento dos hidrogéis e estudar o processo de liberação de água dos hidrogéis intumescidos em água e em meio salino. Caracterizar os hidrogéis por infravermelho e determinar a razão AAM/NaAAC. A partir de absorção atômica, estudar as trocas catiônicas ocorridas durante o intumescimento dos hidrogéis nos meios salinos e determinar o percentual de NaAAC. Verificar o efeito da razão AAM/NaAAC na morfologia dos hidrogéis

Sintetizar duas outras séries: uma variando a proporção do agente de reticulação mantendo constantes as outras variáveis reacionais e a terceira variando a concentração dos monômeros. Estudar o intumescimento dos materiais em água destilada e o fenômeno de secagem. Verificar o efeito do pH do meio de imersão no intumescimento dos hidrogéis comparando com um gel comercial. Verificar a possibilidade de utilização dos hidrogéis como agentes de liberação de nitrato, estudando a liberação de KNO_3 como modelo agroquímico. Estudar a possibilidade de aplicação dos hidrogéis como agentes de adsorção de corantes comumente encontrados em águas residuais. Estudar a mobilidade de fragmentos da rede de hidrogéis a partir de RMN ^{13}C . Estudar a resistência mecânica, elasticidade e abertura de malha das redes dos hidrogéis a partir de ensaios mecânicos e reológicos.

5. QUANTO À ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte apresentou-se os procedimentos experimentais, resultados e conclusões, referentes aos estudos dos hidrogéis variando as proporções dos monômeros acrilamida e acrilato de sódio, mantendo-se constantes as outras variáveis de sínteses. Na segunda parte do trabalho, encontram-se os procedimentos experimentais, resultados e conclusões, referentes aos hidrogéis obtidos variando a concentração do reticulante e mantidas constantes as outras variáveis, além dos hidrogéis obtidos variando a concentração inicial dos monômeros e mantidas as demais variáveis constantes.

PRIMEIRA PARTE

EFEITO DA PROPORÇÃO DE ACRILAMIDA E ACRILATO DE SÓDIO NAS PROPRIEDADES DOS HIDROGÉIS

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Materiais

A acrilamida (AAM), o ácido acrílico (AAC), o acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TMEDA) e o iniciador persulfato de potássio (KPS) foram procedentes da MERCK. O reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) foi oriundo da PHARMACIA BIOTECH. Os sais utilizados: KCl, NaCl, CaCl₂ e AlCl₃.6H₂O, são de grau analítico, todos da VETEC. O hidrogel comercial foi fornecido pela COCAMAR – Cooperativa Agroindustrial de Maringá.

6.2. Preparação dos polímeros

A acrilamida foi utilizada em solução 3 mol/L. O sal acrilato de sódio foi preparado a partir do AAC através de neutralização, sob refrigeração, com NaOH até pH = 7,0 (OMIDIAN *et al.*, 1998; DURMAZ e OKAY, 2000). O reticulante MBA e o iniciador KPS foram utilizados na forma de solução com concentração 0,1 mol/L.

Utilizou-se como reator um balão de fundo redondo de 100 mL. Sob constante agitação, borbulhamento de gás nitrogênio e temperatura ambiente (~27°C), foram adicionados primeiramente os monômeros em proporções pré-determinadas, obtidas variando-se os volumes das soluções. Em seguida, adicionou-se a solução do agente de reticulação. Após dez minutos de borbulhamento de N₂, foram acrescentados o iniciador e o acelerador. O sistema foi então fechado e mantido sob agitação até atingir o ponto de gel, caracterizado como o ponto onde a barra magnética não mais conseguia girar. Não foi feito controle de temperatura durante a síntese. Observou-se aquecimento do sistema, visto que a reação de polimerização é exotérmica. Após 24 horas de repouso, o material foi recolhido, triturado, lavado várias vezes (3-4 x 100 mL) com uma mistura de etanol/água na proporção 2:1 e seco em estufa sob aproximadamente 100°C até atingir massa constante. Os materiais foram obtidos na forma de pó branco, granulometricamente heterogêneos. Foram sintetizadas sete amostras do copolímero e dois homopolímeros, mantendo-se constante as proporções de MBA (0,5 mol%), KPS (0,1 mol%) e TMEDA (0,1 mol%) em relação à quantidade em mol dos monômeros. Variaram-se as frações molares dos monômeros, obtendo-se a seguinte série de

materiais: 25/75 (correspondendo respectivamente a 25 mol% de AAM e 75 mol% de NaAAC), (40/60), (45/55), (50/50), (55/45), (70/30) e (80/20) além do (0/100) e (100/0). No cálculo das proporções monoméricas tomou-se como 100 mol% a soma dos monômeros. Como exemplo seguem os volumes utilizados na preparação do copolímero (50/50): 25,0 mL de AAM 3 mol/L, 25,0 mL de NaAAC 3 mol/L, 7,6 mL de MBA 0,1 mol/L, 1,52 mL de KPS 0,1 mol/L e 0,27 mL de TMEDA 0,57 mol/L.

6.3. Caracterização por infravermelho

Os hidrogéis foram intumescidos em água destilada, congelados em nitrogênio líquido e em seguida foram liofilizados. Esse processo favorece a maceração dos materiais, e produz amostras mais homogêneas e representativas.

Foram preparadas misturas com concentração de 5% em massa dos hidrogéis com KBr para a confecção das pastilhas. As análises foram realizadas num espectrofotômetro FTIR, modelo IRPRESTIGE-21 da SHIMADZU.

Para a determinação do percentual molar de acrilato de sódio nos hidrogéis, foi construída uma curva de calibração. Nas mesmas condições de síntese dos hidrogéis, menos a utilização do agente de reticulação, foi preparada uma amostra de poli(acrilamida) e outra de poli(acrilato de sódio), sendo a última obtida diretamente a partir do monômero acrilato de sódio.

Foi obtida uma relação linear entre o percentual molar de acrilato de sódio na mistura e a absorvância relativa entre as bandas em torno de 1410 cm^{-1} (ν simétrico do íon CO_2^-) e 2940 cm^{-1} (ν de C-H) (WILLIAMS e FLEMING, 1986). A partir dessa relação foi possível estimar o percentual de carga na forma de grupos carboxilato presentes nos hidrogéis e comparar com o percentual de carga nominal.

6.4. Determinação do teor de gel

O conteúdo de gel foi determinado por gravimetria seguindo metodologia de (RODRIGUEZ-FERNÁNDEZ e GILBERT, 1997). Os possíveis monômeros residuais e outros materiais solúveis foram eliminados por extração em Soxhlet por 24 horas usando-se como solvente de lavagem uma mistura etanol e água na proporção 2:1. A amostra do gel pré-lavado foi seca em estufa a

aproximadamente 70-80 °C por 24 horas. A razão entre a massa lavada seca e inicial seca fornece o percentual de gel das amostras.

6.5. Estudo do processo de intumescimento

Para cada material seco pesou-se aproximadamente 30 mg em um cadinho filtrante de 30 mL (porosidade nº 0) umedecido previamente e com a parede externa seca. Este conjunto foi inserido no meio em que se pretendia avaliar o intumescimento de modo que o gel ficasse totalmente submerso. A Figura 13 ilustra o sistema utilizado, denominado método da imersão.

O conjunto cadinho/gel foi retirado em vários intervalos de tempo, a parede externa do cadinho seca e o sistema pesado. Cada experimento foi realizado em triplicata. A partir da Equação 2, onde W_t é o ganho de massa de água por grama de gel seco (grau de intumescimento no tempo t), m_t a massa do material intumescido no tempo t e m_0 a massa do material seco, foi possível acompanhar a cinética de intumescimento em todos os meios estudados. Os materiais foram tamisados, a fim de obter-se a granulometria entre 9 e 24 mesh, utilizada em todos os estudos de intumescimento.



FIGURA 13: Sistema utilizado no estudo de intumescimento dos materiais, denominado método da imersão.

Os estudos de intumescimento dos materiais na presença de sais foram desenvolvidos a partir de soluções aquosas dos respectivos sais com

concentração pré-determinada, seguindo o mesmo procedimento anteriormente mencionado.

$$W_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (2)$$

6.6. Estudo por espectrometria de absorção atômica

A técnica foi empregada para se estudar o possível fenômeno de difusão do contra-íon sódio de alguns hidrogéis no processo de intumescimento em água destilada, e assim estimar o percentual de carga fixa na rede e estudar o fenômeno de troca catiônica dos hidrogéis numa mistura de sais.

Foi utilizado um espectrômetro VARIAN modelo SPECTRAA 55.

Uma amostra seca de aproximadamente 50 mg do gel de poliacrilamida – G(AAM) foi imersa em 100 mL de água destilada à temperatura ambiente (25-27°C) durante 10 dias para garantir o equilíbrio do sistema. Uma alíquota externa à fase gel foi analisada para quantificar os íons sódio presentes. O teste foi feito, também, para os géis G(50/50) e G(NaAAC). Aproximadamente 50 mg do gel G(50/50) foi imerso em 100 mL de água destilada sob temperatura ambiente. O pH do sistema foi ajustado para 2 gotejando HCl concentrado. O sistema foi mantido por 10 dias para garantir o equilíbrio. A solução externa ao gel foi analisada para quantificar o íon sódio. O mesmo procedimento foi realizado para os géis G(NaAAC) e G(55/45) com concentração de reticulante 0,1 mol%.

Para os géis: G(AAM), G(50/50) e G(NaAAC), pesou-se aproximadamente 50 mg de cada material, em seguida foram imersos, separadamente utilizando cadinhos, em 100 mL de uma solução constituída por uma mistura de sais (NaCl, KCl, CaCl₂ e AlCl₃), onde cada sal apresentava uma concentração de 10⁻³ mol/L. Os sistemas foram mantidos sob temperatura ambiente e em repouso por 10 dias, e uma amostra da solução externa ao gel intumescido foi analisada e quantificados os íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Al³⁺.

6.7. Estudo da liberação de água

Dois sistemas foram estudados: a liberação de água por evaporação da série de géis após os mesmos terem sido intumescidos em água e para um único gel, G(55/45), estudou-se a liberação de água quando o mesmo foi intumescido em soluções salinas.

Os géis foram intumescidos em água destilada até o equilíbrio. Em seguida, uma amostra do material intumescido com massa de $2,0 \pm 0,1$ g foi exposta à temperatura e umidade ambientes, respectivamente 31 ± 1 °C e 70-80 %. A perda de água foi acompanhada por gravimetria ao longo do tempo até o sistema atingir o equilíbrio. O percentual de água retida foi calculado em função da massa inicial do gel intumescido. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Os mesmos experimentos foram realizados para o gel G(55/45) intumescido nas soluções de NaCl e KCl com concentração 10^{-3} mol/L e nas soluções de CaCl_2 e AlCl_3 com concentração 10^{-2} mol/L.

Para efeito comparativo, amostras de água destilada foram submetidas às mesmas condições experimentais.

6.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo da morfologia dos hidrogéis foi desenvolvido por meio de um equipamento de microscopia eletrônica de varredura da PHILLIPS, modelo XL 30, acoplado ao sistema de ligação 3.34 série 300 com detector Si (Li). As amostras dos hidrogéis secos sob aquecimento foram montadas sobre fita de carbono em suporte de cobre e recobertas com carbono. O mesmo procedimento foi repetido para as amostras intumescidas em água destilada sob temperatura ambiente (≈ 25 °C) até o estado de equilíbrio, em seguida congelados em nitrogênio líquido e liofilizados num liofilizador EDWARDS MODULYO, operando em temperatura de -50 °C e pressão oscilando em torno de 0,2 atm.

7. RESULTADOS

7.1. Estudo por espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho possibilitou identificar os principais grupos presentes nos hidrogéis e fornecer informações quanto à sua composição.

Na Figura 14 pode-se observar os espectros de três hidrogéis da série sintetizada. Por motivos didáticos foram mostrados apenas os espectros dos hidrogéis G(AAM), G(50/50) e G(NaAAC).

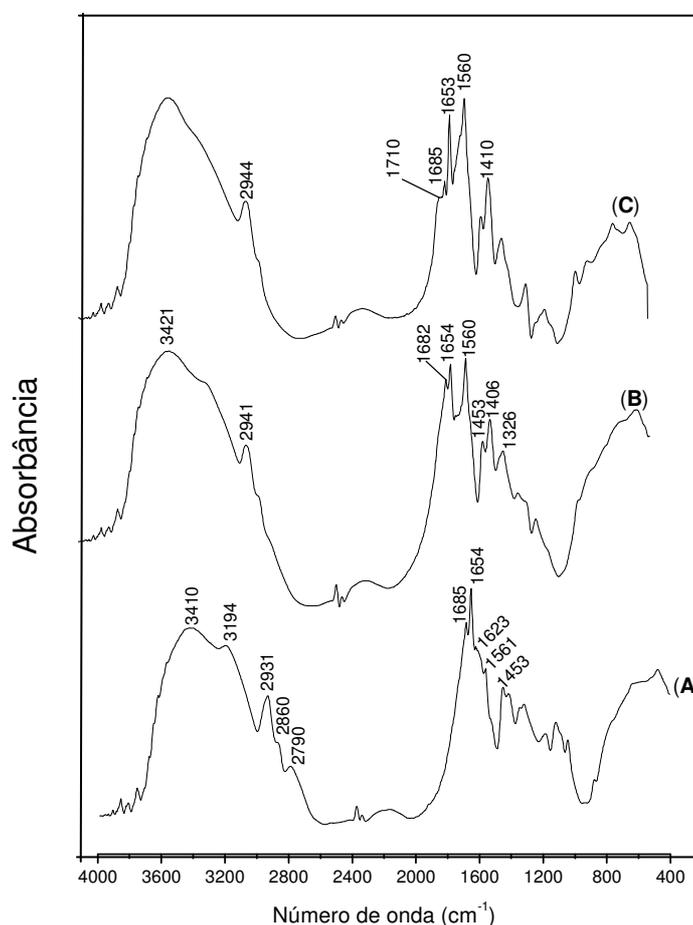


FIGURA 14: Espectros de infravermelho dos hidrogéis preparados na forma de pó seco (A) G(AAM), (B) G(50/50) e (C) G(NaAAC).

Na Tabela 3 estão listados os números de onda das principais bandas que caracterizam os materiais. Todas as bandas encontradas para o hidrogel G(50/50) foram encontradas também para os outros copolímeros. Nos espectros dos hidrogéis G(50/50) e G(NaAAC), assim como nos outros copolímeros, as bandas

referentes aos estiramentos de N-H de amida na faixa de 3400–3200 cm^{-1} não apareceram nitidamente. Esse fenômeno pode ser justificado pela presença de água ligada aos copolímeros, cuja banda pode estar superpondo às bandas de N-H. Por esse motivo, os sinais de N-H não foram inseridos na Tabela 3 para os hidrogéis G(50/50) e G(NaAAC).

TABELA 3: Principais bandas de absorção presentes nos espectros de infravermelho dos hidrogéis G(AAM), G(50/50) e G(NaAAC) e suas respectivas atribuições.

FREQUENCIA (cm^{-1}) PARA OS HIDROGÉIS			ATRIBUIÇÕES
P(AAM)	P(50/50)	P(NaAAC)	
3410 - 3194	-	-	$\nu(\text{N-H})$
2931 - 2790	2941	2944	$\nu(\text{C-H})$
-	-	1710	$\nu(\text{C=O})$ ácido
1685	1682	1685	$\nu(\text{C=O})$ amida
-	-	1653	água ligada
1654	1654	-	$\nu(\text{C=O})$ amida
-	1560 e 1406	1560 e 1410	$\nu(\text{C=O})$ íon COO^-
1623 - 1500	-	-	$\delta(\text{N-H})$ amida
1453	1453	1454	$\delta(\text{C-H})$
1350 - 1180	1326	1320 e 1170	$\delta(\text{C-H})$

A pequena banda de COOH em 1710 cm^{-1} , presente no espectro do G(NaAAC), possivelmente está relacionada a uma pequena fração de grupos ácidos não neutralizados na fase de pré-síntese. A banda em torno de 1680 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de carbonila de amida secundária presente em todos os hidrogéis da série, devido à presença do agente de reticulação N,N'-metilenobisacrilamida. A banda de amida primária ($\nu\text{C=O}$) pode aparecer em torno de 1650 cm^{-1} como pode ser visto para os hidrogéis G(AAM) e G(50/50). No entanto, para o hidrogel G(NaAAC) que não possui amida primária, a banda em 1653 cm^{-1} pode ser atribuída à água ligada aos sítios hidrofílicos do hidrogel. Evidentemente que as bandas em torno de 1650 cm^{-1} presentes nos outros hidrogéis, principalmente nos mais hidrofílicos, podem estar sendo reforçadas pela presença de água ligada. As bandas de deformação de N-H presentes no espectro do hidrogel de G(AAM) não foram observadas nos espectros dos outros hidrogéis devido à forte banda de carboxilato em 1560 cm^{-1} . As bandas referentes a estiramento e

deformação de C-H ($\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$) estão presentes em todos os espectros, como era esperado.

A presença das unidades monoméricas em polímeros superabsorventes à base de acrilamida, ácido acrílico e acrilonitrilas, ácido metacrílico, acrilato de sódio e hidroxietil metacrilato, foi identificada por infravermelho (RAJU E RAJU, 2001).

Eventuais deslocamentos nas bandas podem estar associados às diferentes vizinhanças dos grupos. Deslocamentos em bandas característica de poli(acrilamida) e ácido poli(acrílico) foram usadas para caracterizar complexos desses dois polímeros (MOHARRAM e EL-GENDY, 2002).

7.1.1. Determinação da composição dos hidrogéis

A partir dos polímeros não reticulados de G(AAM) e de G(NaAAC) e algumas misturas desses, foi possível construir o gráfico de calibração apresentada na Figura 15. O gráfico foi construído usando a relação entre o percentual molar de grupos carboxilato na mistura em função da intensidade na banda de absorção do grupo carboxilato em torno de 1410 cm^{-1} . Esse sinal foi normalizado utilizando a absorbância relativa entre as bandas de 1410 cm^{-1} e a banda de C-H em torno de 2940 cm^{-1} ($A_{REL} = A_{1410} / A_{2940}$) para evitar o efeito de eventuais diferenças na concentração do polímero na pastilha de KBr. O ponto referente à absorbância relativa em zero mol% de acrilato, presente no gráfico de calibração se deve à absorbância do grupo CN presente na acrilamida. Uma relação linear foi obtida a partir dos pontos do gráfico de calibração com um bom coeficiente de correlação (0,998). A equação 3 é a equação da reta obtida:

$$\text{Mol\% NaAAC} = -8,83 + 43,2A_{REL}. \quad (3)$$

Na Figura 16 está ilustrado o espectro do hidrogel de G(NaAAC) destacando as bandas em 2940 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$) e 1410 cm^{-1} (νCOO^-). A partir desses dois sinais e suas respectivas intensidades determinadas pelas alturas da linha de base até o pico, foi possível calcular as absorbâncias relativas seguindo a relação $A_{REL} = a/b$, tanto para a construção do gráfico de calibração como para os hidrogéis. Das absorbâncias relativas calculadas para os hidrogéis e a partir da Equação 5, foi

calculado o percentual molar real de grupos carboxilato presentes nos hidrogéis (AAC_{REAL}).

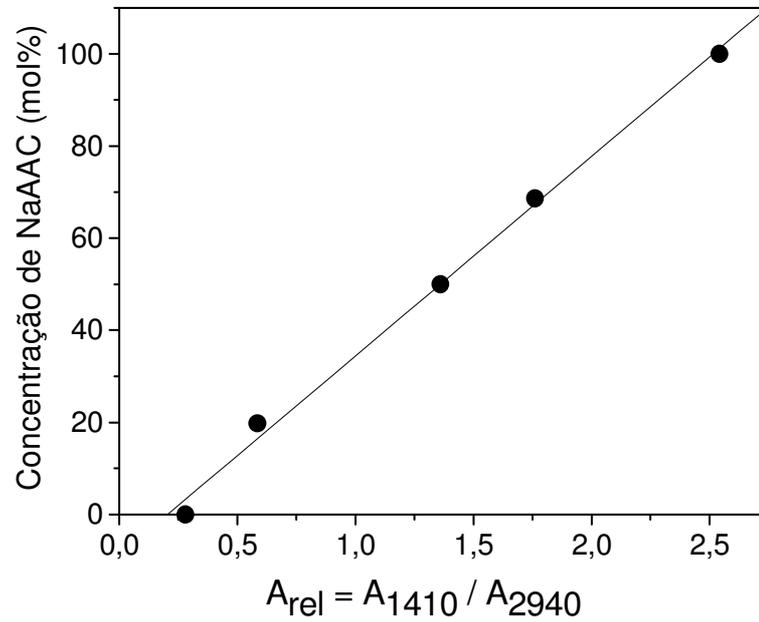


FIGURA 15: Gráfico de calibração do percentual molar de grupos carboxilato em função da absorvância relativa entre as bandas 1410 e 2940 cm^{-1} .

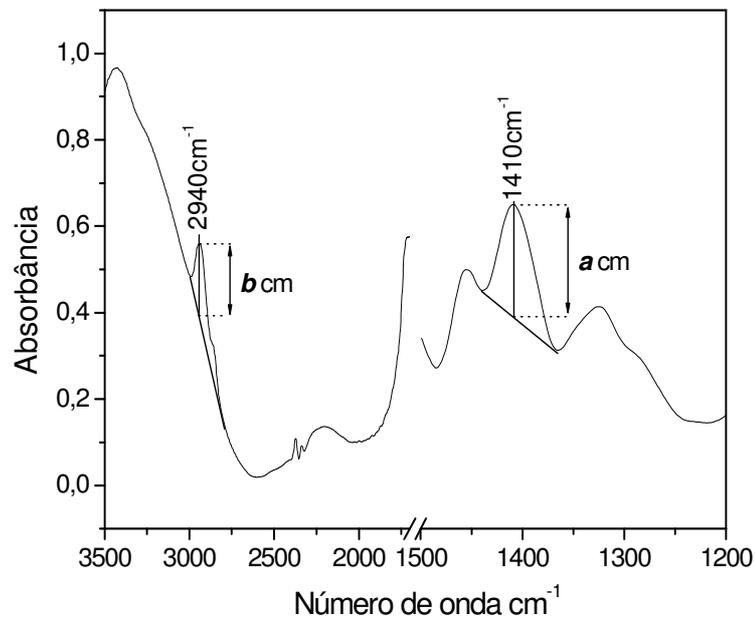


FIGURA 16: Espectro de infravermelho do G(NaAAC) destacando as bandas usadas no cálculo das absorvâncias relativas e suas respectivas intensidades.

A relação entre o percentual molar de grupos carboxilato calculado por infravermelho ($\text{NaAAC}_{\text{REAL}}$) e o percentual molar nominal ($\text{NaAAC}_{\text{NOMINAL}}$) nos hidrogéis pode ser verificada na Figura 17. Uma relação linear foi obtida com um índice de correlação igual a 0,994. A correlação entre os dois parâmetros pode então ser representada pela Equação 4.

$$\text{NaAAC}_{\text{REAL}} = -0,255 + 0,907 \text{ NaAAC}_{\text{NOMINAL}} \quad (4)$$

De acordo com [DURMAZ e OKAY \(2000\)](#), essa relação linear entre o conteúdo de acrilato real e nominal, sugere que as unidades monoméricas se distribuem aleatoriamente ao longo da rede polimérica e que a reatividade dos monômeros acrilamida e acrilato de sódio é muito parecida. Os autores encontraram resultados semelhantes para hidrogéis base de acrilamida e 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio.

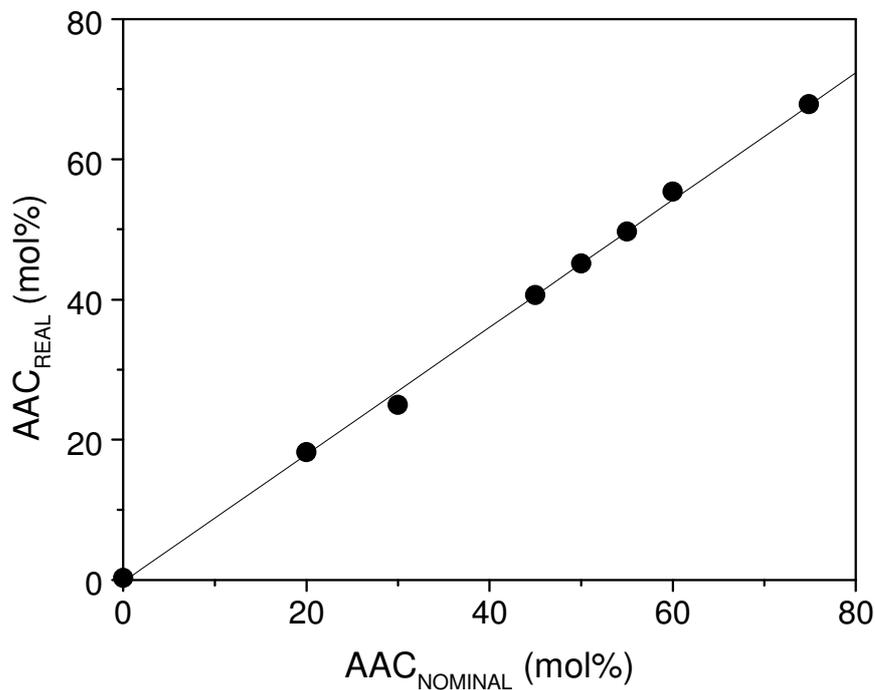


FIGURA 17: Relação entre o percentual molar de grupos carboxilato nos hidrogéis determinado por infravermelho (AAC_{REAL}) e o valor nominal ($\text{AAC}_{\text{NOMINAL}}$).

Na Tabela 4 estão listados os valores nominais e reais para os percentuais molares de acrilato nos hidrogéis. Todos os valores calculados ficaram abaixo dos valores nominais.

TABELA 4: Percentual molar de acrilato encontrado e nominal para os hidrogéis com 0,5 mol% de reticulante.

PERCENTUAL DE ACRILATO (mol%)	
NOMINAL	ENCONTRADO
20	17,9
30	27,0
45	40,6
50	45,1
55	49,6
60	54,2
75	67,8

7.2. O teor de gel

É praticamente impossível obter-se uma rede polimérica absorvente completamente insolúvel. Todos os superabsorventes comerciais contêm um pequeno percentual de componentes solúveis, tais como: oligômeros ou cadeias muito pouco reticuladas e resíduos de monômeros. Esses materiais são freqüentemente citados como o conteúdo do sol. Um polímero superabsorvente é constituído de cadeias em rede, devido à ação dos reticulantes, e cadeias livres. A formação de cadeias livres pode ser atribuída à menor possibilidade de colisão das moléculas de reticulante na propagação da cadeia em menor concentração de reticulante. Como resultado, pode-se formar cadeias muito pouco ou não reticuladas. Essas cadeias são separadas da rede quando os superabsorventes são colocados em meio aquoso (KABIRI *et al.*, 2003). De acordo com estes autores o conteúdo de sol diminui com o aumento da concentração do reticulante, conseqüentemente o teor de gel aumenta.

Os teores de gel para os materiais sintetizados (0,5 mol% de reticulante) estão dentro do intervalo que vai de 92,3 até 98,9%, como pode ser visto na Tabela 5.

TABELA 5: Teor de gel e concentração de monômero (CM) para os hidrogéis com 0,5 mol% de reticulante em função da composição dos materiais e para um hidrogel comercial.

hidrogel	CM (%)	teor de gel (%)
comercial*	-	96,7
P(AAM)	19,4	98,9
80/20	20,6	97,7
70/30	21,2	95,3
55/45	22,2	93,6
50/50	22,5	92,3
45/55	22,8	92,8
40/60	23,2	95,3
25/75	24,1	94,2
P(NaAAC)	25,6	96,9

* teor de reticulante desconhecido

O teor de gel para o material comercial (96,7%) está dentro desse intervalo. Parece que há uma tendência de diminuição no teor de gel com o aumento do percentual de carga até o hidrogel G(50/50), onde se obteve o valor mínimo de 92,3%. A partir de então se observa um aumento no teor de gel com o aumento do percentual de carga até 96,9% para o G(NaAAC). Calculando uma média encontra-se 95,0 % com um desvio médio de 2%.

Verificou-se, na literatura, que a percentagem de solúveis, em água, de poliacrilatos de sódio reticulados diminui com o aumento da concentração de monômeros (LEE e YEH, 1997A). Os autores encontraram um percentual de solúveis de 13% para um material com concentração de monômero 3 mol/L, valor superior ao encontrado no presente estudo (1,1 a 7,7%). Em outro trabalho, LEE e YEH (1997B) encontraram valores do percentual de solúveis que variaram entre 4 e 7%, para uma série de hidrogéis à base de acrilato de sódio e o monômero zwitteriônico N,N-dimetil(acrilamidopropil)propano sulfonato de amônio, reticulados com uma concentração fixa de N.N'-metilenobisacrilamida e com concentração de monômero em torno de 3,5 mol/L. Na Tabela 5 encontram-se os teores de gel para os materiais sintetizados e para o gel comercial e as respectivas concentrações de

monômeros em razão percentual massa/volume (m/v). A concentração de monômero em massa/volume, aumenta com o aumento do percentual de carga pelo fato da massa molar do monômero NaAAC ser maior do que a da AAM. Considerando em mol por litro, a concentração de monômeros mantém-se constante em torno de 2,7 mol/L. Foi mantida também constante a concentração do reticulante em 0,5 mol%. Para hidrogéis à base de acrilato de sódio e 2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato de sódio reticulados com N.N'-metilenobisacrilamida, não foram observadas correlações bem definidas entre o percentual de carga na rede e o percentual de solúveis, e entre a reticulação e o percentual de solúveis (LEE e HSU, 1998).

7.3. Estudo do intumescimento em água destilada

A Figura 18 mostra a cinética de intumescimento em água para três géis sintetizados com 0,5 mol% de MBA.

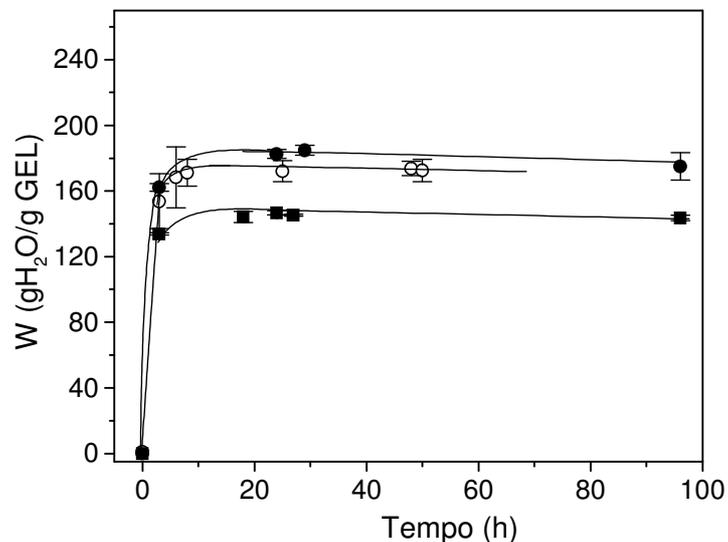


FIGURA 18: Cinética de intumescimento em água destilada para os hidrogéis copoliméricos de AAM/NaAAC: (●)G(25/75), (○)G(50/50) e (■)G(80/20) com 0,5 mol% de MBA.

A tendência na cinética de intumescimento observada é de um rápido crescimento no grau de intumescimento nas duas primeiras horas de imersão, atingindo cerca de 90% do valor de equilíbrio, seguida de um processo mais lento até alcançar o

equilíbrio que acontece por volta de 10 horas. Observa-se que o material menos hidrofílico (< percentual molar de NaAAC) atinja valores menores no grau de intumescimento de equilíbrio.

Na Figura 19 estão ilustrados os valores do grau de intumescimento em água destilada no estado de equilíbrio em função do percentual de NaAAC (nominal), para os hidrogéis com 0,5 mol% de MBA. Também pode ser observado o valor para um gel comercial. Fica evidente que, para os géis com grau de reticulação 0,5 mol%, um maior percentual de carga iônica fixa na estrutura da rede polimérica favorece uma maior retenção de água. Entre 40 mol% e 55 mol% parece existir um patamar. A partir daí ocorre novamente um aumento de W_{Eq} com a concentração de carga. Para um gel copolimérico à base de AAM e AMPS (2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio), com uma razão molar de reticulante (MBA) em relação aos monômeros de 1/82 (1,2 mol%), [DURMAZ e OKAY \(2000\)](#) observaram um crescimento no intumescimento em água com o aumento do percentual de carga na forma de AMPS até 10 mol%, e um platô entre 10 e 30 mol% de AMPS. A partir de 30 mol% o intumescimento aumentou continuamente até 100 mol% de AMPS. De acordo com os autores, é esperado um aumento na razão de intumescimento com o aumento de grupos iônicos dos hidrogéis. Isso é uma consequência da pressão osmótica exercida pelos contra-íons das unidades iônicas da rede. Essa pressão osmótica aumenta quando a diferença de concentração dos contra-íons dentro e fora da fase gel aumenta.

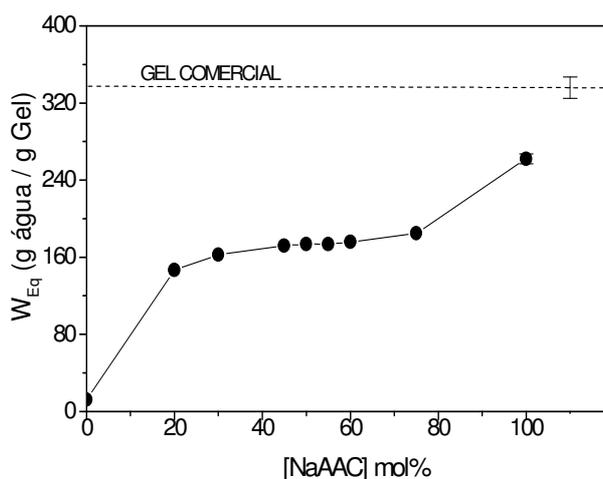


FIGURA 19: Grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada para os géis com 0,5 mol% de MBA em função do percentual de carga iônica. As barras de erro foram inferiores aos diâmetros dos pontos.

A presença de grupos aniônicos presos na rede implica numa repulsão eletrostática que contribui para uma expansão e conseqüente aumento no intumescimento dos hidrogéis (CASTEL, RICARD e AUDEBERT, 1990).

A presença de grupamentos com carga fornece também um maior caráter hidrofílico ao gel, aumentando a concentração iônica no interior do material e criando uma pressão iônica de intumescimento. Essa pressão iônica é aumentada com o aumento da concentração de grupos carregados no gel, conseqüentemente aumentando o intumescimento do material. Além disso, a introdução de grupos iônicos melhora a flexibilidade da cadeia e, portanto, sua extensibilidade contribuindo para o aumento do intumescimento (MOHAN, MURTHY e RAJU, 2005).

O gel comercial apresentou uma capacidade de absorção de água muito superior aos materiais com 0,5 mol% de MBA. Possivelmente, o material comercial possui, dentre outras diferenças, uma menor densidade de reticulação quando comparado aos materiais sintetizados. Materiais mais reticulados apresentam maior rigidez na rede polimérica, desfavorecendo o intumescimento.

7.4. Estudo do efeito dos resíduos solúveis no intumescimento

Com o objetivo de se verificar uma possível influência de resíduos solúveis no grau de intumescimento dos hidrogéis, foram desenvolvidos testes com o gel copolimérico G(50/50), trocando a água de imersão durante cada pesagem. Os dados contidos na Figura 20 indicam que a presença desse percentual de resíduos solúveis não interfere de forma significativa no intumescimento do material. Como os outros hidrogéis possuem basicamente a mesma estrutura, variando apenas o percentual de carga, espera-se que esse efeito se repita em todos os outros materiais.

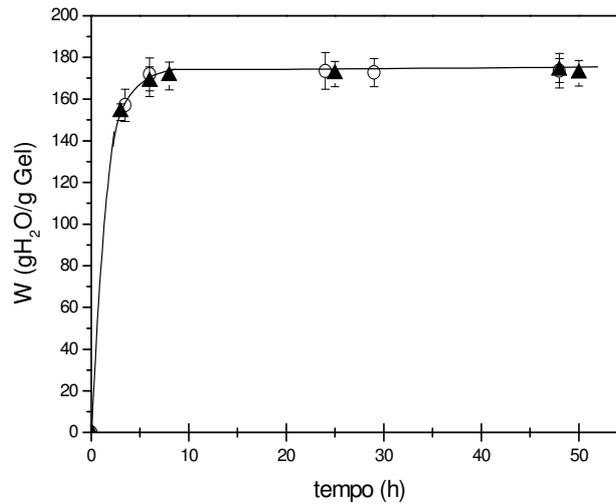


FIGURA 20: Cinética de intumescimento para o gel copolimérico G(50/50). (▲) Trocando a água de imersão; (○) Sem troca da água de imersão.

7.5. Determinação da constante de velocidade de intumescimento

O processo de intumescimento dos géis durante os primeiros 3 minutos de imersão segue uma cinética de primeira ordem, de acordo com [YAO e ZHOU, \(1994\)](#). Na Equação 5, W_{EQ} é o valor de intumescimento de equilíbrio, W_t o intumescimento num certo tempo t . A constante de velocidade de intumescimento foi obtida a partir da inclinação da reta gerada grafando-se $\ln(W_{EQ}-W_t)$ versus tempo t .

$$\ln (W_{EQ}-W_t) = B - kt \quad (5)$$

Na Figura 21 estão ilustradas três retas obtidas a partir da Equação 3 para os géis G(50/50), G(80/20) e o gel comercial.

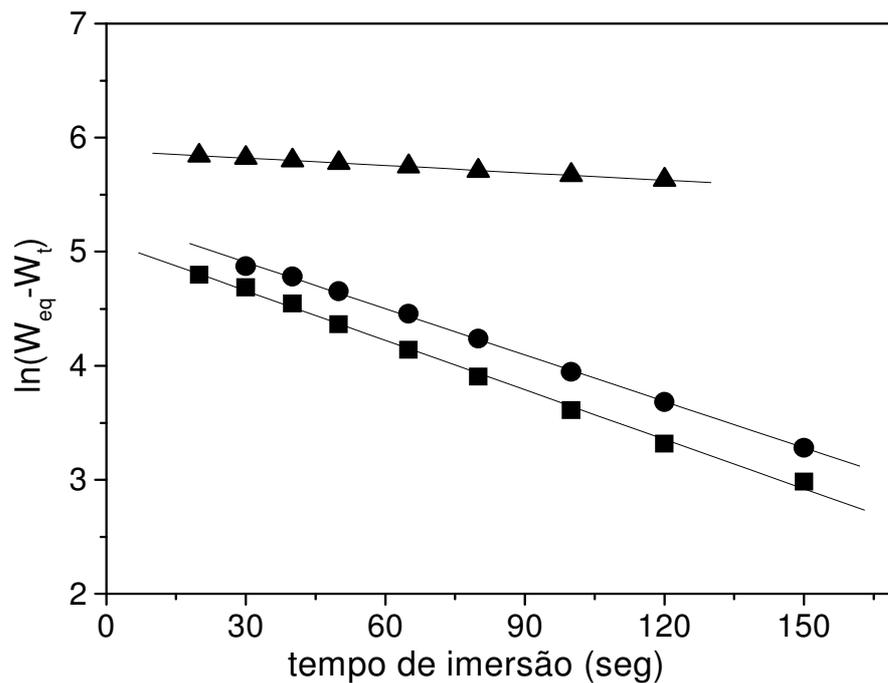


FIGURA 21: Logarítmo neperiano de $(W_{EQ} - W_t)$ em função do tempo para os géis: (▲)Comercial; (●)G(50/50); (■)G(80/20).

Na Tabela 6 encontram-se os valores das constantes de velocidade de intumescimento em função da composição dos materiais.

O menor valor encontrado de k foi para o gel comercial, talvez seja reflexo da sua maior granulometria dentro da faixa granulométrica estudada (9 a 24 mesh) e/ou maior caráter hidrofílico. Para os outros materiais, parece haver uma tendência de aumento da constante com a diminuição da carga iônica ou percentagem de acrilato de sódio, como pode ser visto na Figura 22. A linha horizontal representa o valor da constante de velocidade de intumescimento do gel comercial.

TABELA 6: Constantes de velocidade de intumescimento em água dos géis, determinadas nos primeiros três minutos de imersão a partir da Equação 3.

GEL (AAM/NaAAC)	$k \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
comercial	0,21
G(0/100)	0,36
G(25/75)	0,78
G(40/60)	0,88
G(45/55)	0,79
G(50/50)	1,36
G(55/45)	1,26
G(70/30)	1,41
G(80/20)	1,45
G(100/0)	1,24

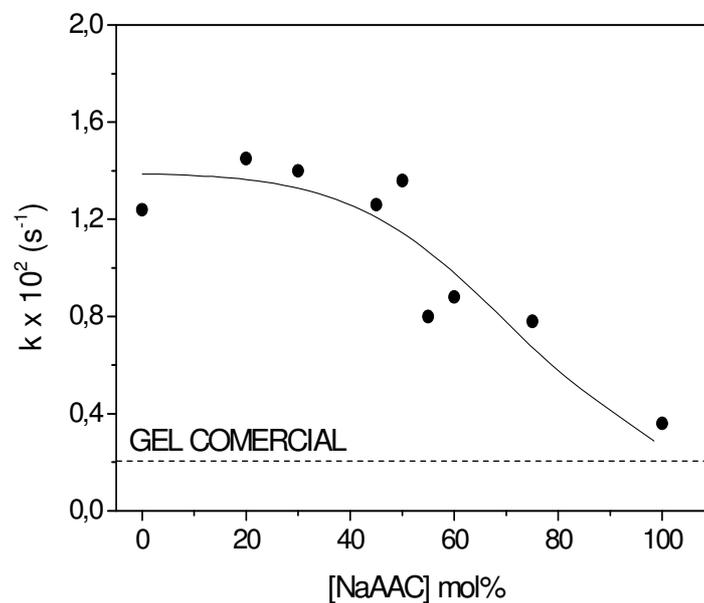


FIGURA 22: Efeito do percentual de carga fixa da rede na constante de velocidade de intumescimento dos géis com 0,5 mol% de agente de reticulação.

7.6. Estudo do intumescimento na presença de sais

Foi estudado o efeito dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} , na forma de seus cloretos nas concentrações 0,1; 0,01; 0,001 e 0,0001 mol/L, sobre o grau de intumescimento dos géis com reticulação nominal 0,5 mol%.

7.6.1. Efeito do NaCl

A Figura 23 mostra a cinética de intumescimento de alguns dos hidrogéis nas soluções de NaCl 10^{-1} a 10^{-4} mol/L e a Tabela 7 apresenta o grau de intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis em água e NaCl para efeito de comparação. Na presença de NaCl o perfil das curvas de intumescimento dos materiais mostrou-se semelhante ao apresentado em água destilada, sendo que o W_{EQ} diminuiu significativamente para as concentrações de sal de 10^{-1} e 10^{-2} mol/L. Na concentração 10^{-4} mol/L observa-se que o W_{EQ} dos géis em relação ao sistema gel-água destilada encontra-se na mesma ordem de grandeza, indicando que nessa concentração o NaCl não interfere significativamente no intumescimento dos géis. Pode-se perceber também que um maior grau de intumescimento no equilíbrio foi alcançado com as estruturas poliméricas que possuem maior quantidade de grupamentos carregados. Nas concentrações de 10^{-2} a 10^{-4} mol/L de sal, o gel comercial apresentou maiores valores no grau de intumescimento no equilíbrio quando comparado aos outros materiais. Na concentração 10^{-1} mol/L, o intumescimento do gel comercial ficou na mesma ordem dos outros materiais. Da mesma forma que os outros géis, o gel comercial não sofreu queda muito significativa no grau de intumescimento no meio salino mais diluído comparado ao sistema gel-água.

Comparando o intumescimento de géis copoliméricos à base de acrilato de sódio e 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio em água e solução de NaCl 0,9% ($\approx 0,15$ mol/L), observa-se uma diminuição significativa no intumescimento dos materiais quando na presença do sal (LEE e HSU, 1998). Para um dos materiais com razão molar em relação ao grupo sulfonato de 15×10^{-3} , os autores verificaram uma diminuição no intumescimento de aproximadamente 600 para aproximadamente 30 gH₂O/g gel, respectivamente para o intumescimento em água e em NaCl 0,15 mol/L. De acordo com os autores a diminuição no

intumescimento na presença de NaCl se deve à uma diminuição na diferença de pressão osmótica entre o gel e a solução externa em maior força iônica.

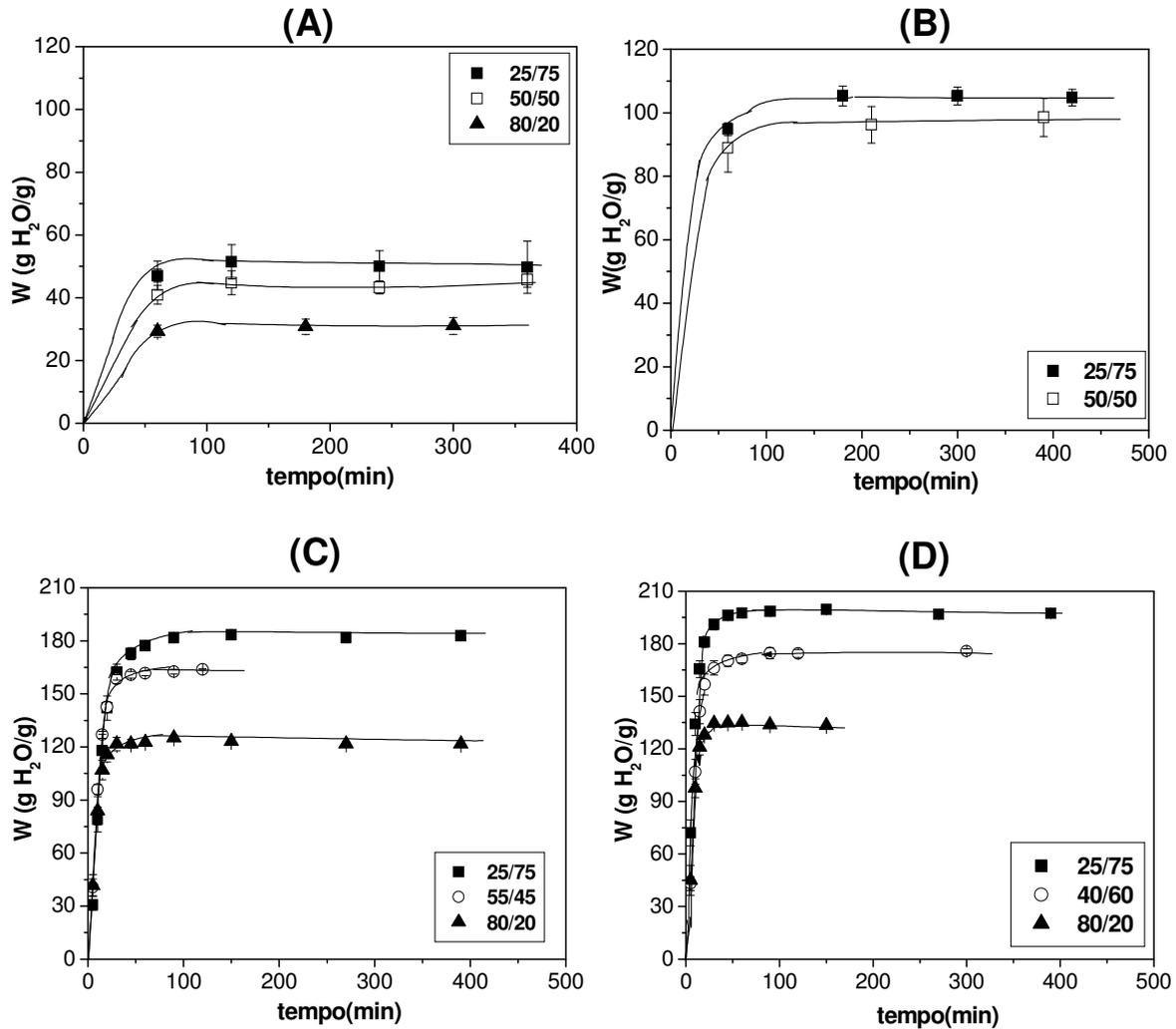


FIGURA 23: Cinética de intumescimento em solução de NaCl: **(A)** 0,1 mol/L; **(B)** 0,01 mol/L; **(C)** 0,001 mol/L **(D)** 0,0001 mol/L.

O mesmo fenômeno foi também observado para hidrogéis à base de quitosana-g-poli(Ácido acrílico-co-AAM). A diminuição do intumescimento foi atribuída a um efeito de blindagem de carga dos cátions adicionais causando uma diminuição na repulsão eletrostática ânion-ânion, levando a uma diminuição na diferença de pressão osmótica entre a rede do hidrogel e a solução externa (MAHDAVINIA *et al.*, 2004).

TABELA 7: Grau de intumescimento no equilíbrio W_{EQ} (g H_2O /g Gel seco) dos géis com reticulação 0,5 mol% em função da composição e da concentração das soluções de NaCl.

Géis AAM/NaAAC	W_{Eq} em água	W_{Eq} em NaCl [mol/L]			
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
25/75	189 ± 4	51 ± 2	$105,0 \pm 0,4$	$170,3 \pm 0,3$	198 ± 1
40/60	173 ± 2	$46,0 \pm 0,4$	94 ± 1	$156,2 \pm 0,3$	174 ± 1
45/55	172 ± 1	47 ± 1	99 ± 3	$150,0 \pm 0,5$	$173,0 \pm 0,5$
50/50	172 ± 1	45 ± 1	$98,7 \pm 0,4$	$128,0 \pm 0,2$	145 ± 1
55/45	169 ± 2	45 ± 1	100 ± 1	162 ± 1	$175,2 \pm 0,4$
70/30	161 ± 2	$40,0 \pm 0,1$	81 ± 1	140 ± 3	160 ± 1
80/20	144 ± 2	35 ± 1	$40,2 \pm 0,4$	123 ± 1	131 ± 1
Comercial	330 ± 5	$39,4 \pm 0,1$	$118,4 \pm 0,1$	288 ± 1	318 ± 1

7.6.2. Efeito do KCl

A Figura 24 mostra a cinética de intumescimento de alguns dos hidrogéis nas soluções de KCl 10^{-1} a 10^{-4} mol/L. Na presença de KCl, o perfil da curva de intumescimento é o mesmo que na presença de NaCl, ou seja, ocorre um rápido ganho de massa na primeira hora seguido de desaceleração até que o equilíbrio seja alcançado. A Tabela 8 mostra o grau de intumescimento no equilíbrio em KCl e em água. Pode-se observar que W_{EQ} encontra-se na mesma ordem que na presença de NaCl à mesma concentração. O efeito do percentual de carga sobre o intumescimento em KCl foi semelhante ao sistema gel-NaCl.

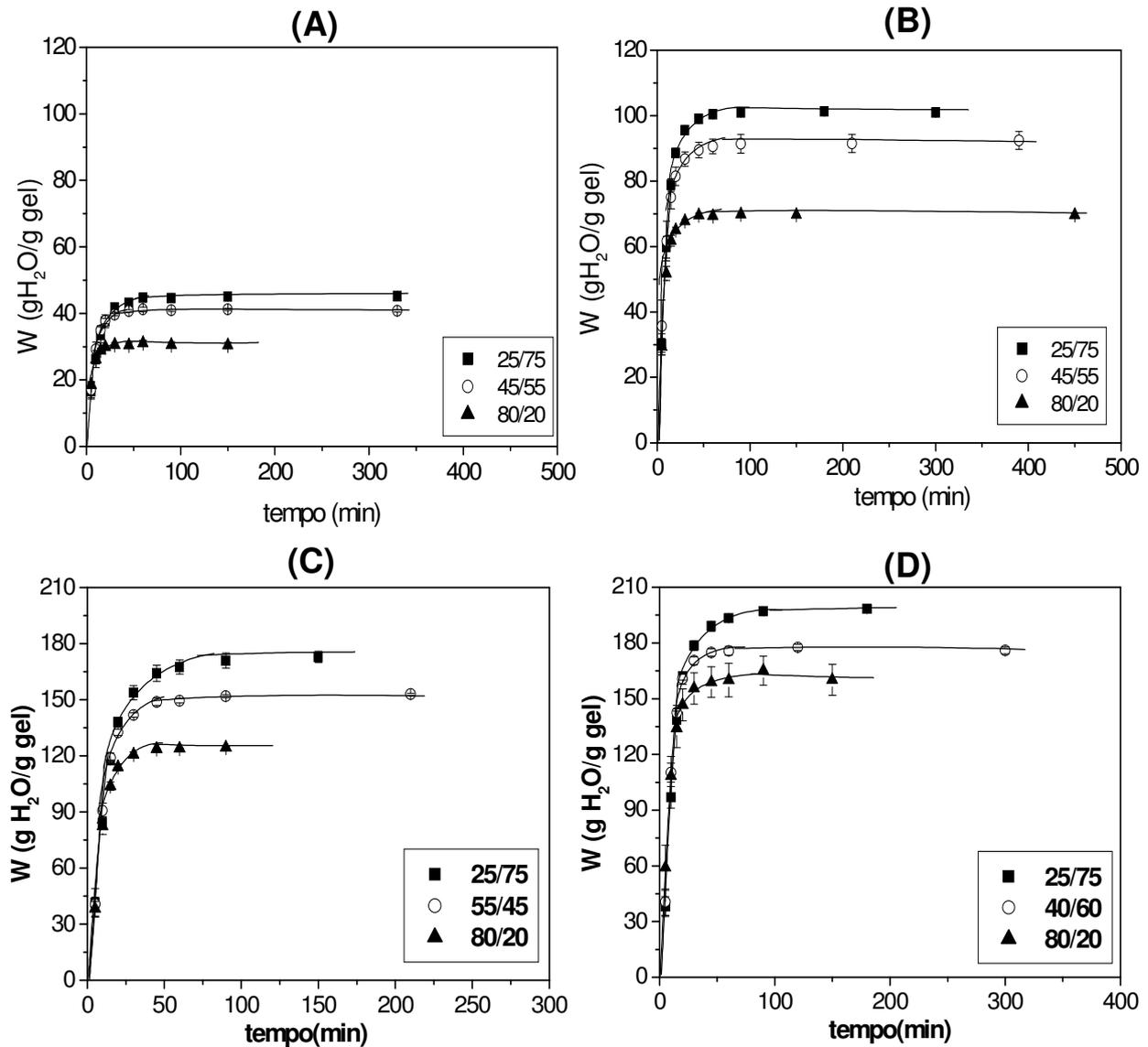


FIGURA 24: Cinética de intumescimento em KCl: **(A)** 0,1 mol/L; **(B)** 0,01mol/L; **(C)** 0,001 mol/L; **(D)** 0,0001 mol/L

Um fator adimensional de intumescimento de um hidrogel (α) é definido como a razão entre a capacidade de absorção de água em um dado meio salino e a absorção em água livre de sal. Esse fator pode ser uma medida para a sensibilidade de absorção de um hidrogel a mudanças na salinidade (OMIDIAN *et al.*, 1999; MOHAN, MURTHY e RAJU, 2005). Na Figura 25 pode-se observar a variação dos valores de α em função da composição do hidrogel para as soluções de NaCl e KCl nas concentrações 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} mol/L. Os valores de α para o gel comercial estão representados por linhas horizontais pontilhadas.

TABELA 8: Grau de intumescimento no equilíbrio, W_{EQ} (g H_2O /g Gel seco), dos géis com reticulação nominal 0,5 mol% em função da composição e da concentração das soluções de KCl.

Géis AAM/NaAAC	W_{EQ} em água	W_{EQ} em KCl [mol/L]			
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
25/75	189 ± 4	$45,0 \pm 0,1$	$101,0 \pm 0,2$	171 ± 2	200 ± 2
40/60	173 ± 2	$41,0 \pm 0,1$	$109,0 \pm 0,5$	164 ± 1	176 ± 1
45/55	172 ± 1	$41,0 \pm 0,1$	$92,0 \pm 0,3$	154 ± 2	170 ± 1
50/50	172 ± 1	$37,0 \pm 0,1$	$82,0 \pm 0,1$	$136,0 \pm 0,4$	147 ± 3
55/45	169 ± 2	$41,0 \pm 0,3$	$91,0 \pm 0,4$	$152 \pm 0,5$	165 ± 1
70/30	161 ± 2	$35,0 \pm 0,1$	$82,0 \pm 0,2$	$139,5 \pm 0,1$	166 ± 2
80/20	144 ± 2	$30,0 \pm 0,1$	$68,0 \pm 0,2$	$124 \pm 0,5$	162 ± 2
Comercial	330 ± 5	$40,0 \pm 0,2$	$113,1 \pm 0,1$	249 ± 3	314 ± 2

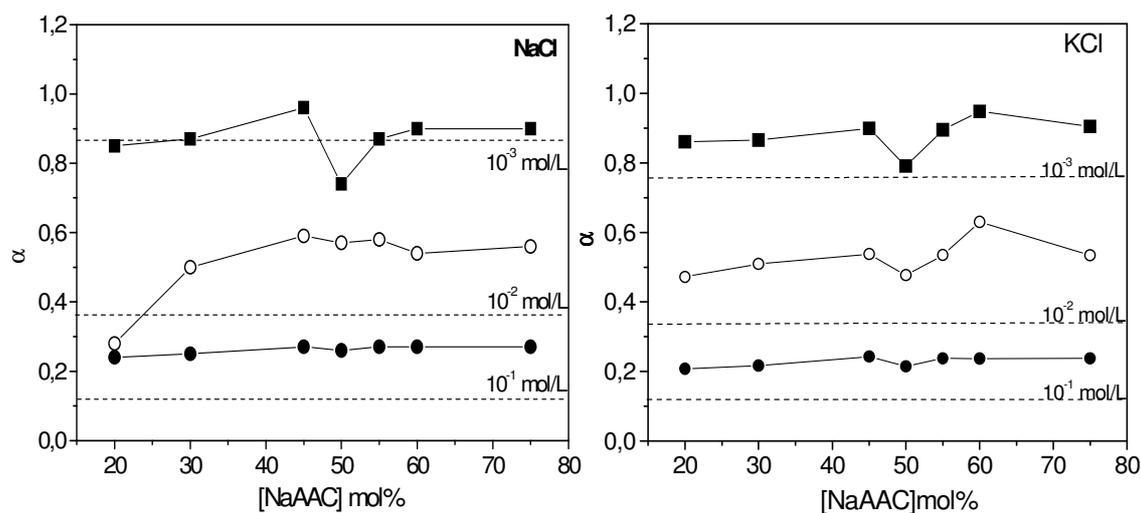


FIGURA 25: Efeito da composição do hidrogel no fator adimensional de intumescimento (α) em NaCl e KCl nas concentrações: (●) 10^{-1} , (○) 10^{-2} e (■) 10^{-3} (mol/L). As linhas horizontais pontilhadas representam os valores de α para o gel comercial.

Como era esperado, observa-se um aumento nos valores do fator adimensional (α) com a diminuição da concentração da solução salina para ambos os sais, implicando que a sensibilidade de absorção de água dos géis com a mudança no meio salino é maior para uma maior força iônica. Para uma mesma concentração de sal, observa-se que há uma leve tendência de elevação nos

valores de α com o aumento do caráter iônico da rede do hidrogel, embora haja uma depressão para o gel com 50 mol% de NaAAC. Parece que uma maior presença de cargas fixas na rede favoreça, de forma não muito significativa, uma menor sensibilidade de absorção num mesmo meio salino. Como os hidrogéis apresentam nominalmente uma mesma densidade de reticulação, justifica-se a pequena variação nos valores de α para um mesmo sistema. Geralmente verifica-se que o W_{EQ} de hidrogéis mais reticulados mostra-se menos sensíveis à mudança de salinidade, visto que a própria reticulação já evita que haja uma expansão da rede, exatamente como faz a salinidade (OMIDIAN *et al.*, 1999). Comparando os valores de α entre NaCl e KCl, observa-se que não há mudanças muito significativas, exceção para o gel com 20 mol% de NaAAC em NaCl, principalmente no meio salino com concentração 10^{-2} mol/L. Os menores valores de α para o gel comercial apontam para uma maior sensibilidade de W_{EQ} com as mudanças do meio salino, comparado com os géis desse trabalho. O gel comercial deve apresenta uma menor densidade de reticulação.

7.6.3. Efeito do CaCl_2

A Figura 26 mostra a cinética de intumescimento de alguns dos hidrogéis estudados nas soluções de CaCl_2 nas concentrações de 10^{-1} a 10^{-4} mol/L. O comportamento da curva de intumescimento em CaCl_2 difere significativamente dos sistemas em NaCl e KCl. No início, há um ganho de massa seguido de uma queda até que o equilíbrio seja atingido. Esse comportamento é mais acentuado nos sistemas mais diluídos. Observou-se que, na solução de CaCl_2 mais diluída, maior é o intervalo de tempo para o sistema atingir o equilíbrio, fenômeno que se reflete numa rampa menos íngreme no perfil das curvas. As barras de erro referentes aos materiais G(25/75) e G(45/55) na Figura 26D foram removidas a partir da quebra no eixo de tempo para uma melhor visualização do fenômeno. A Tabela 9 mostra o grau de intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis em CaCl_2 . Parece que um menor percentual de carga iônica fixa na rede polimérica favorece a um maior grau de intumescimento no equilíbrio. Observa-se também que para um mesmo material, quanto mais concentrada a solução salina menor é o grau de intumescimento no

equilíbrio. O gel comercial sofreu uma queda brusca no intumescimento em solução de CaCl_2 0,1 mol/L, ficando na mesma ordem dos géis G(50/50) e G(55/45).

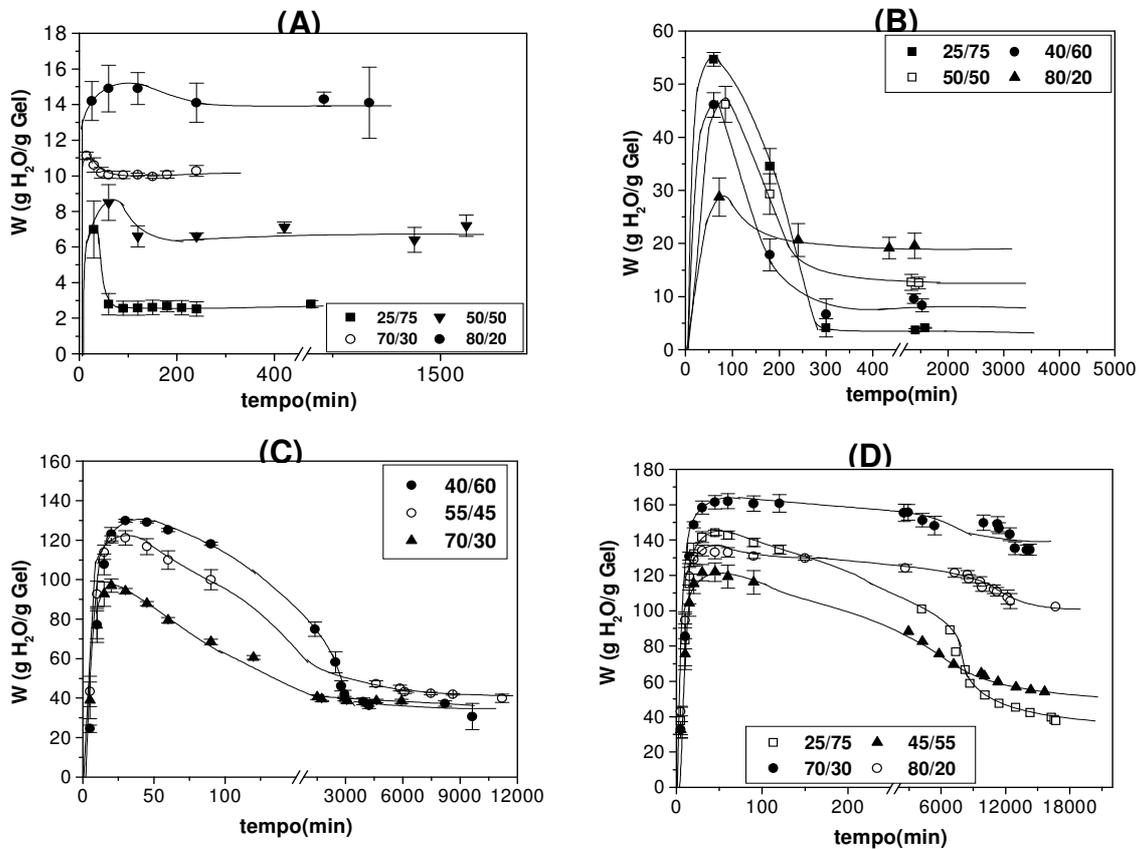


FIGURA 26: Cinética de intumescimento em solução de CaCl_2 : (A) 10^{-1} mol/L; (B) 10^{-2} mol/L; (C) 10^{-3} mol/L (D) 10^{-4} mol/L.

TABELA 9: Grau de intumescimento no equilíbrio $W_{\text{EQ}}(\text{g H}_2\text{O/g Gel})$ dos géis com reticulação nominal 0,5 mol% em função da composição e das concentrações das soluções de CaCl_2 .

Géis AAM/NaAAC	W_{EQ} em água	W_{EQ} em CaCl_2 [mol/L]			
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
25/75	189 ± 4	$2,6 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	$20,0 \pm 0,5$	40 ± 2
40/60	173 ± 2	$3,6 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,6$	36 ± 2	46 ± 1
45/55	172 ± 1	$4,6 \pm 0,1$	18 ± 1	42 ± 1	56 ± 2
50/50	172 ± 1	$6,8 \pm 0,3$	$12,6 \pm 0,1$	36 ± 1	136 ± 1
55/45	169 ± 2	$6,8 \pm 0,1$	$15,6 \pm 0,1$	40 ± 2	165 ± 2
70/30	161 ± 2	$10,0 \pm 0,1$	$18,5 \pm 0,5$	39 ± 1	138 ± 3
80/20	144 ± 2	$14,0 \pm 0,1$	20 ± 1	$37,0 \pm 0,5$	101 ± 2
Comercial	330 ± 5	$6,5 \pm 0,1$	$19 \pm 0,5$	$63 \pm 0,4$	295 ± 2

Os perfis das curvas de intumescimento dos hidrogéis em solução de CaCl_2 podem ser divididos em quatro partes como pode ser observado de forma didática na Figura 27.

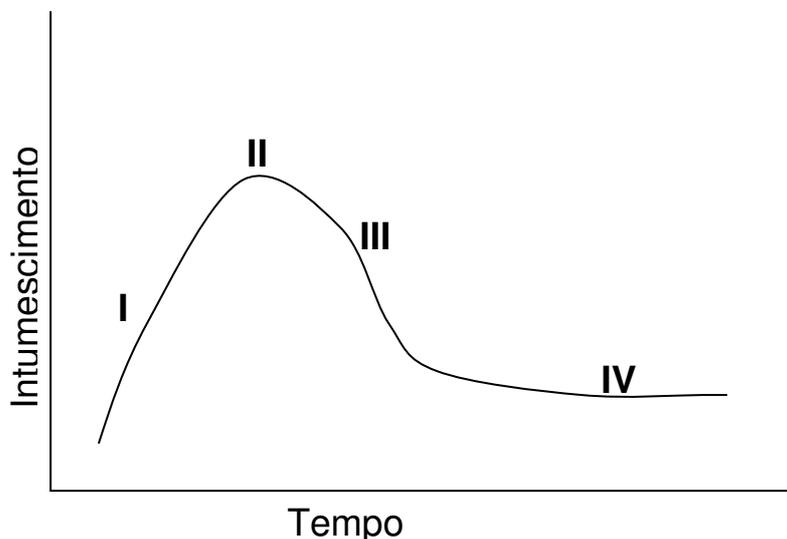


FIGURA 27: Perfil hipotético de uma curva de intumescimento de um hidrogel em solução de CaCl_2 .

Com base nos resultados encontrados nessa tese sugere-se que as quatro etapas podem ser entendidas como:

I – Intumescimento do gel pela penetração de moléculas de água no gel. Esta é a etapa mais rápida e há um aumento no intumescimento do material.

II – Simultânea penetração de água e início da entrada de íons Ca^{2+} . Neste momento o hidrogel atinge um intumescimento máximo.

III – Lenta troca de íons Na^+ por Ca^{2+} , com coordenação de Ca^{2+} com os ânions carboxilato da estrutura do gel. Nesta etapa observa-se uma diminuição no intumescimento do hidrogel.

IV – Intumescimento do gel contendo Ca^{2+} , Na^+ e Cl^- no meio. Neste momento o hidrogel encontra-se em equilíbrio de intumescimento.

Os tempos necessários para um gel alcançar o intumescimento máximo (etapa II) e o equilíbrio de intumescimento (etapa IV) variam com o percentual de acrilato e com a concentração do sal CaCl_2 . Na Tabela 10 estão listados alguns parâmetros obtidos a partir das curvas de intumescimento do gel com percentual nominal de acrilato de 50 mol% (45,1) em função da concentração de CaCl_2 . O valor entre parênteses é o valor real do percentual de acrilato que será discutido posteriormente.

TABELA 10: Parâmetros obtidos das curvas de intumescimento do gel com 50 mol% (45,1) de acrilato em função da concentração de CaCl_2 . Entre parênteses é o percentual real de acrilato no gel.

	[CaCl ₂] em mol/L			
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
W_{MAX} (g H ₂ O/g Gel)	8,5	46	106	146
W_{EQ} (g H ₂ O/g Gel)	6,8±0,3	12,6±0,1	36±1	136±1
Tempo para W_{MAX} (min)	60	86	24	45
Tempo para W_{EQ} (min)	240	1300	4800	7400
[COO ⁻] no gel (mol/L)*	0,81	0,44	0,15	0,04

* [COO⁻] no gel no estado de equilíbrio de intumescimento.

O intumescimento máximo e no estado de equilíbrio aumentaram com a diluição da solução do sal. Quanto menor a concentração de CaCl_2 mais tempo é necessário para a etapa III. No equilíbrio, a concentração de carboxilato no gel é sempre superior à concentração inicial de Ca^{2+} na solução externa. Isto sugere que os ânions cloretos não devem migrar para dentro da rede, e o balanço de carga no equilíbrio do sistema deve ser a partir da troca entre os cátions Na^+ inicialmente presente na rede e Ca^{2+} .

O efeito do percentual de acrilato pode ser visualizado a partir da Figura 26C bem como da Tabela 11.

TABELA 11: Efeito do percentual de acrilato em alguns parâmetros obtidos das curvas de intumescimento dos hidrogéis em CaCl_2 10^{-3} mol/L. Os valores entre parênteses representam percentuais reais de acrilato nos géis.

NaAAC (mol%)	W_{MAX} (g H_2O /g gel)	Tempo para W_{MAX} (min)	W_{EQ} (g H_2O /g gel)	Tempo para W_{EQ} (min)
30 (27,0)	97	20	39 ± 1	1500
45 (40,6)	122	25	40 ± 2	4600
60 (54,2)	130	36	36 ± 2	4200

Em CaCl_2 com concentração 10^{-3} mol/L, o intumescimento máximo dos géis aumentou regularmente com o aumento do percentual de acrilato. Com o aumento do percentual de carboxilato no gel há um aumento no tempo para o gel atingir o intumescimento máximo, assim como para alcançar o equilíbrio.

7.6.4. Efeito do AlCl_3

As cinéticas de intumescimento para alguns dos hidrogéis nas soluções de AlCl_3 com concentrações de 10^{-1} a 10^{-4} mol/L estão mostradas na Figura 28. O perfil das curvas, com exceção do sistema salino mais diluído, é o mesmo que nas soluções de CaCl_2 . Na concentração de 10^{-4} mol/L, o comportamento das curvas de intumescimento é similar aos das curvas de intumescimento em NaCl e em KCl. A Tabela 12 mostra os valores dos graus de intumescimento no equilíbrio para os géis. Na concentração salina de 10^{-4} mol/L são alcançados os maiores valores de W_{EQ} e a tendência esperada de maior capacidade de retenção d'água com o aumento do caráter iônico da rede é observada. Nas concentrações de 10^{-2} e 10^{-3} mol/L, há uma inversão inesperada nos valores de W_{EQ} , além de não haver uma relação muito nítida entre o percentual de carga da estrutura e grau de intumescimento no equilíbrio.

Para o gel comercial, assim como para os outros géis, em AlCl_3 10^{-4} mol/L o poder de retenção de água praticamente ficou inalterado quando comparado aos sistemas em água destilada. Já em 10^{-3} mol/L, o gel comercial sofreu uma queda muito elevava, o mesmo ocorrendo com os outros géis.

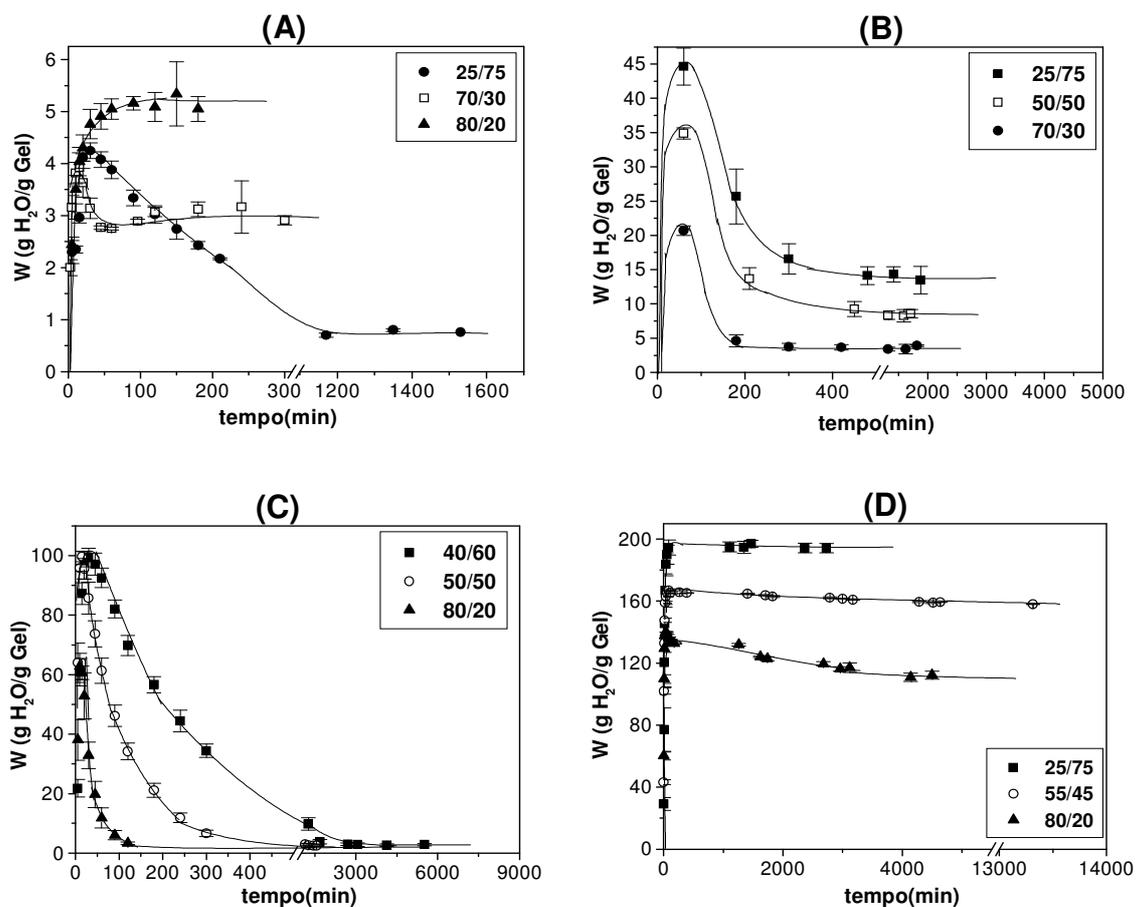


FIGURA 28: Cinética de intumescimento em solução de AlCl₃: (A) 10⁻¹ mol/L; (B) 10⁻² mol/L; (C) 10⁻³ mol/L (D) 10⁻⁴ mol/L.

O AlCl₃ parece ter um efeito mais acentuado na diminuição do grau de intumescimento dos hidrogéis em seguida vem o CaCl₂, e os NaCl e KCl na mesma ordem. Os sais NaCl e KCl na concentração 10⁻⁴ mol/L praticamente não influem no poder de absorção de água dos hidrogéis, como já foi visto anteriormente.

TABELA 12: Grau de intumescimento no equilíbrio W_{EQ} (g H₂O/g Gel) dos géis com reticulação nominal 0,5 mol% em função da composição e da concentração das soluções de AlCl₃.

Géis AAM/NaAAC	W_{EQ} em água	W_{EQ} em AlCl ₃ [mol/L]			
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
25/75	189 ± 4	1,0 ± 0,1	13,5 ± 0,5	6,5 ± 0,5	195 ± 1
40/60	173 ± 2	1,2 ± 0,1	6,2 ± 0,3	3,0 ± 0,3	171 ± 2
45/55	172 ± 1	1,8 ± 0,1	8,5 ± 0,5	5 ± 0,4	180 ± 2
50/50	172 ± 1	1,5 ± 0,1	8,6 ± 0,3	2,6 ± 0,2	144 ± 1
55/45	169 ± 2	1,7 ± 0,1	6,3 ± 0,6	2,7 ± 0,5	160 ± 1
70/30	161 ± 2	3,0 ± 0,1	3,6 ± 0,2	2,6 ± 1	120 ± 2
80/20	144 ± 2	5,1 ± 0,1	4,5 ± 0,1	3,3 ± 0,5	116 ± 3
Comercial	330 ± 5	0,85	1,2	4,0 ± 0,1	338 ± 4

A ordem crescente de intumescimento dos hidrogéis no estado de equilíbrio em presença dos cloretos metálicos é a seguinte:

- nas concentrações dos sais de 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol/L $Na^+ \cong K^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$
- na concentração de 10^{-4} mol/L $Na^+ \cong K^+ > Al^{3+} > Ca^{2+}$.

O cátion metálico pode interagir com a estrutura do gel das seguintes maneiras:

- (a) blindagem da carga elétrica das cadeias poliméricas, diminuindo a repulsão entre os ânions carboxilatos, possibilitando a contração da rede e conseqüente diminuição no intumescimento;
- (b) coordenação do cátion metálico ao ânion carboxilato, especialmente para cátions di e tri valentes.

Os íons Ca^{2+} e Al^{3+} podem ligar-se a dois e três carboxilatos, respectivamente, quando em soluções aquosas de poliacrilatos. No hidrogel, onde os grupos $-COO^-$ estão parcialmente presos na estrutura, a formação dessas pontes torna-se mais difícil, sendo a coordenação do Al^{3+} com três grupos $-COO^-$ estatisticamente menos provável do que a coordenação do Ca^{2+} a dois grupos carboxilato.

Nas concentrações mais elevadas de sal (10^{-3} a 10^{-1} mol/L) a troca do cátion adicionado por íons de sódio presentes no gel é mais efetiva e a concentração do íon metálico no hidrogel é maior. Isto aumenta a possibilidade de

formação das interações $\text{Ca}^{2+}(\text{COO}^-)_2$ e $\text{Al}^{3+}(\text{COO}^-)_3$, que contribui para a contração das cadeias e diminui o intumescimento. Como a interação do carboxilato com o Al^{3+} é mais intensa que a com o Ca^{2+} , pois esse fenômeno depende da razão carga/raio, respectivamente 0,058 e 0,020, o efeito da adição de AlCl_3 nas concentrações mais elevadas é superior ao da adição de CaCl_2 . Quando a concentração dos cloretos metálicos é mais baixa, 10^{-4} mol/L, a troca com os íons sódio não é tão eficiente e a possibilidade de formação das interações $\text{Ca}^{2+}(\text{COO}^-)_2$ e $\text{Al}^{3+}(\text{COO}^-)_3$ é muito pequena. Com base nos géis de composição extremas, o G(25/75) e o G(80/20), e no intumescimento no estado de equilíbrio dos géis na presença dos dois cátions, pode-se determinar a concentração de carboxilato nos respectivos géis (Tabela 13).

Em todos os casos da Tabela 13 a concentração molar de carboxilato no gel é superior à concentração molar do cátion metálico. Os íons Ca^{2+} e Al^{3+} devem ligar-se, predominantemente a um carboxilato, cada. Como a interação $\text{Al}^{3+}(\text{COO}^-)$ tem carga residual +2 e a interação $\text{Ca}^{2+}(\text{COO}^-)$, carga residual +1, a repulsão provocada pela presença do AlCl_3 é superior àquela provocada por CaCl_2 . Como uma maior repulsão implica em maior expansão da rede, maior será o intumescimento.

TABELA 13: Concentração do ânion carboxilato nos géis com 75 e 20 mol% de NaAAC quando no intumescimento de equilíbrio em CaCl_2 e AlCl_3 com concentração inicial de 10^{-4} mol/L. Os percentuais reais de NaAAC estão escritos entre parênteses.

NaAAC (mol%)	[COO ⁻] no gel (mol/L)	W _{EQ} (g H ₂ O/g Gel)	[Al ³⁺] _i na solução (mol/L)	[Ca ²⁺] _i na solução (mol/L)
75 (74,3)	0,04	195±1	10 ⁻⁴	-
	0,21	40±2	-	10 ⁻⁴
20 (17,9)	0,02	116±3	10 ⁻⁴	-
	0,02	101±2	-	10 ⁻⁴

Na Figura 29 encontra-se as curvas de intumescimento do gel comercial em NaCl, KCl, CaCl_2 e AlCl_3 na concentração 10^{-3} mol/L. O perfil observado para as curvas é semelhante ao observado para os outros hidrogéis.

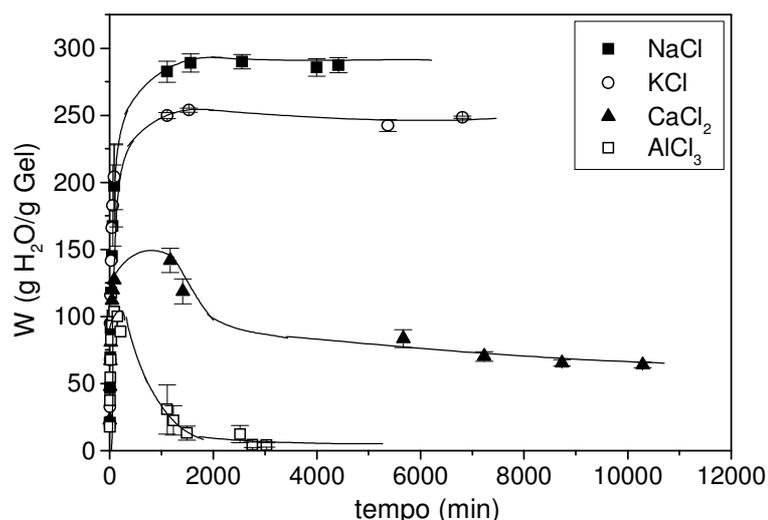


FIGURA 29: Cinética de intumescimento do gel comercial em solução de NaCl, KCl, CaCl₂ e AlCl₃ na concentração 10⁻³ mol/L.

Na Figura 30A encontra-se a relação entre os parâmetros adimensionais de intumescimento em CaCl₂ em função da densidade de carga de rede dos hidrogéis e na Figura 30B o efeito dos cátions nos parâmetros adimensionais na concentração 10⁻¹ mol/L. As linhas horizontais pontilhadas referem-se aos valores de α para o gel comercial.

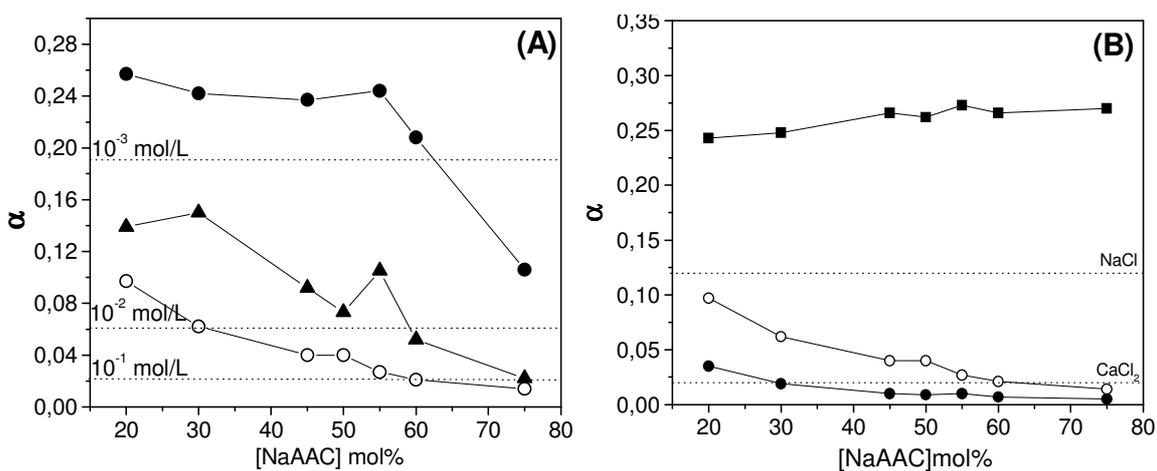


FIGURA 30: Efeito da composição do hidrogel no fator adimensional de intumescimento. (A) em CaCl₂ (○)10⁻¹, (▲)10⁻² e (●)10⁻³ mol/L; (B) em (■)NaCl, (○)CaCl₂ e (●)AlCl₃ na concentração 10⁻¹ mol/L. As linhas pontilhadas representam α do gel comercial.

A influência do sal CaCl_2 no intumescimento dos hidrogéis diminui com a diminuição da concentração do sal em solução como pode ser visto na Figura 30A. Ainda nessa mesma figura observa-se uma considerada diminuição nos valores de α com o aumento do caráter iônico da rede. Em CaCl_2 10^{-1} mol/L o valor de $\alpha=0,02$ para o gel comercial ficou na mesma ordem dos hidrogéis com 60 e 75 mol% de NaAAC. A partir da Figura 30B pode-se apontar que há uma afinidade crescente dos hidrogéis com os cátions metálicos na ordem: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ na concentração salina 0,1 mol/L. Em NaCl 10^{-1} mol/L a sensibilidade de intumescimento do gel comercial foi bem maior que os hidrogéis desse trabalho. Em CaCl_2 10^{-1} mol/L o hidrogel comercial apresentou uma sensibilidade de intumescimento maior que os hidrogéis até 50 mol% de NaAAC, e os hidrogéis G(40/60) e G(25/75) apresentaram praticamente os mesmos valores de α do gel comercial. O valor de $\alpha=2,5 \times 10^{-3}$ do gel comercial em AlCl_3 10^{-1} mol/L foi inferior aos hidrogéis desse trabalho e a linha horizontal pontilhada referente a esse valor foi omitida da Figura 30B por estar muito próximo de zero. Esses dados sugerem novamente que o gel comercial deve possuir uma densidade de reticulação menor que os hidrogéis desse trabalho.

Como citado anteriormente, tanto em solução CaCl_2 como em AlCl_3 observou-se um aumento no intumescimento dos hidrogéis até atingir um máximo, seguido então um decréscimo até o sistema equilibrar num platô. Os valores dos intumescimentos máximos, representados pelas cristas nas curvas de intumescimento, aumentam com a diluição das soluções salinas. O aparecimento desses máximos possivelmente está relacionado à diferença de velocidade de difusão entre as moléculas de água e os cátions Ca^{+2} e Al^{+3} . Como esses cátions apresentam esferas de hidratação, espera-se que eles possuam uma menor mobilidade que as moléculas de água “livres”. Tal fenômeno possivelmente está refletindo no surgimento dos máximos citados.

Também de forma qualitativa pode-se justificar que, no estágio inicial uma grande força elétrica é gerada pela dissociação dos grupos COONa na partícula do hidrogel e então o sistema intumesce. No entanto, os grupos COONa no hidrogel original trocam, com o tempo, os cátions Na^+ com outros cátions dependendo da ordem de seletividade do ânion carboxilato, então a força elétrica que atua na rede do hidrogel diminui de acordo com o grau de troca iônica. Como resultado, a partícula do hidrogel intumescido encolhe com o passar do tempo (SAKOHARA,

MURAMOTO e ASAEDA, 1990). De acordo com esses autores a ordem de seletividade de cátions pelo grupo carboxilato é: $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

Dois fatores relacionados à presença dos cátions metálicos parecem influenciar no grau de intumescimento dos hidrogéis. Um é o poder de cátions monovalentes, como o Na^+ e K^+ , de blindarem os ânions carboxilato da estrutura polimérica. Esse fator contribuiria para uma compactação da estrutura tridimensional motivada por uma menor repulsão entre as cargas fixas da rede, levando a uma diminuição na diferença de pressão osmótica entre a rede e a solução externa e conseqüente a uma diminuição na capacidade de retenção de água. Outro fator importante deve ser a formação de pontos de reticulação física com a presença de cátions multivalentes como o Ca^{2+} e o Al^{3+} que também contribuiriam na redução do grau de intumescimento aumentando a rigidez da rede polimérica. O Al^{3+} , com carga mais elevada e menor raio, deve formar em maior extensão pontos de reticulação físicas, diminuindo a capacidade de retenção de água no hidrogel nas concentrações de 10^{-1} a 10^{-3} mol/L, quando comparado ao Ca^{2+} que deve formar pontos de reticulação em menor extensão. Em 10^{-4} mol/L, principalmente a partir de 50 mol% de NaAAC, o efeito negativo no intumescimento dos géis é mais acentuado em Ca^{2+} como pode ser visualizado a partir da Figura 31.

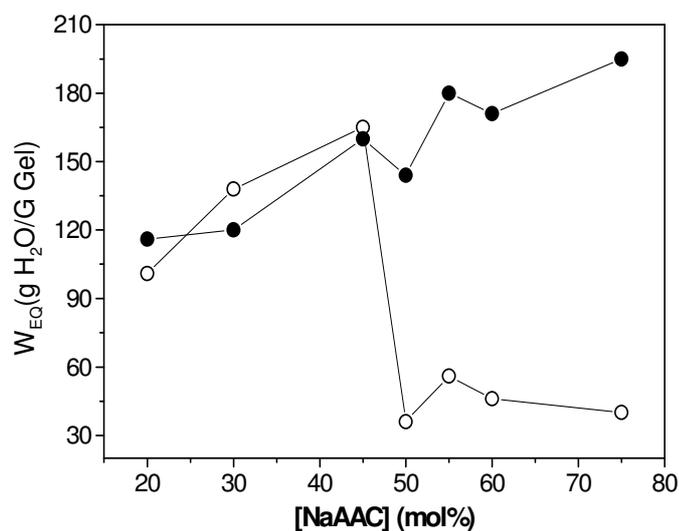


FIGURA 31: Intumescimento no equilíbrio dos géis em função do percentual de carga iônica em (○) CaCl_2 e (●) AlCl_3 na concentração de 10^{-4} mol/L.

A capacidade de intumescimento diminui com o aumento da carga do cátion metálico. Isso foi explicado pela habilidade de complexação por meio da coordenação dos cátions multivalentes com grupos do copolímero à base de quitosana, ácido acrílico e acrilamida (MAHDAVINIA *et al.*, 2004).

7.6.5. Efeito da mistura de sais

O grau de intumescimento dos géis foi estudado numa mistura de sais (NaCl, KCl, CaCl₂ e AlCl₃). Tal mistura foi preparada de modo que cada sal, individualmente, apresentasse concentração de 10⁻³ mol/L. Este experimento teve como objetivo simular o efeito da mistura de sais presentes no solo sobre o poder de retenção de água dos géis. A Figura 32 mostra a tendência na cinética de intumescimento de alguns géis sintetizados e do gel comercial em função do tempo de imersão na mistura de sais. As barras nos últimos pontos de cada curva representam uma média dos desvios de todos os pontos. Todos os materiais seguiram a mesma tendência.

A partir da Figura 32 pode-se observar que os materiais atingiram praticamente o mesmo valor de intumescimento final, embora o valor para o gel G(25/75) tenha se mostrado um pouco acima dos outros, talvez pelo fato de apresentar um maior caráter hidrofílico. O gel G(80/20), por ser menos hidrofílico, apresentou um processo de ganho e perda d'água bem mais rápido quando comparado com os outros materiais. Para o gel comercial, o fenômeno mostrou-se mais lento, refletido numa queda menos íngreme da curva de intumescimento com o tempo. Este efeito talvez esteja relacionado ao fato do gel comercial possuir uma maior granulometria dentro da faixa estudada (9 a 24 mesh).

Na Tabela 14 encontram-se os valores dos graus de intumescimento no equilíbrio na mistura dos sais. Embora pareça haver uma tendência na diminuição do intumescimento com a diminuição do percentual de carga fixa, os materiais com percentual de carga em 50 mol% e abaixo apresentaram valores bem próximos, inclusive o gel comercial. Comparando estes resultados com os obtidos nos outros meios a 10⁻³ mol/L, observa-se que o poder de retenção de água dos géis está sempre acima dos obtidos na mistura dos sais, com exceção dos experimentos realizados em AlCl₃, cujos valores ficaram na mesma ordem.

Analisando as curvas de intumescimento de alguns géis na presença de AlCl_3 em concentração 10^{-3} mol/L (Figura 28C) e as curvas de intumescimento dos géis na mistura de sais, observa-se uma mesma tendência e os valores de equilíbrio no poder de retenção de água dos géis estão na mesma ordem. Sendo assim, parece que a presença do AlCl_3 na mistura dos sais predomina significativamente no intumescimento dos géis.

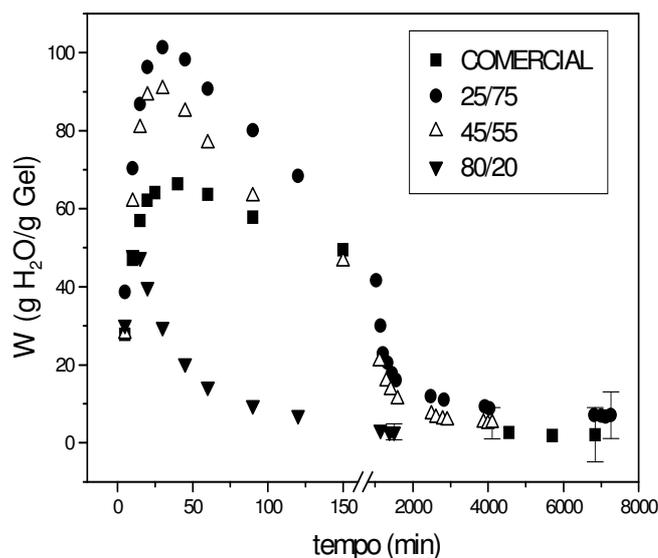


FIGURA 32: Cinética de intumescimento dos géis numa mistura de sais (NaCl , KCl , CaCl_2 e AlCl_3). Concentração individual de cada sal 10^{-3} mol/L.

TABELA 14: Grau de intumescimento no equilíbrio dos géis na mistura de sais (NaCl , KCl , CaCl_2 e AlCl_3) com concentração de cada sal 10^{-3} mol/l. Os desvios, são valores médios, calculados dentro do platô de equilíbrio.

GEL	W_{EQ} (g H_2O / g gel seco)
25/75	$7,0 \pm 0,1$
40/60	5 ± 1
45/55	$5,0 \pm 0,3$
50/50	$3,5 \pm 0,1$
55/45	$3,3 \pm 0,3$
70/30	$2,0 \pm 0,1$
80/20	$3,0 \pm 0,2$
comercial	$2,5 \pm 0,5$

7.7. Estudo por espectrometria de absorção atômica

Os resultados obtidos para o estudo da difusão do contra-íon sódio no processo de intumescimento em água destilada e em água acidificada com HCl até pH=2 estão resumidos na Tabela 15. Para o hidrogel G(AAM) imerso em água destilada, como esperado, não houve difusão dos contra-íons sódio para fora da fase gel, visto que esse material não possui grupos carboxilato de sódio preso na rede.

TABELA 15: Concentração do íon Na⁺ em mg/100mL na solução externa ao gel intumescido em água destilada, em água acidificada em pH 2 com HCl e percentual de carga iônica fixa na rede, nominal e encontrado.

GEL	[BMA] mol%	água	água acidificada	mol% de carga fixa	
		destilada	(pH 2,0)	NOMINAL	ENCONTRADO
		[Na ⁺]	[Na ⁺]		
G(AAM)	0,5	-	-	-	-
G(50/50)	0,5	1,50	5,52	50	45,3
G(NaAAC)	0,5	2,82	9,26	100	75,9
G(55/45)	0,1	-	5,47	45	44,4

Mesmo sendo o intumescimento realizado em água destilada, observa-se uma migração de íons de dentro para fora dos hidrogéis. Para o hidrogel G(NaAAC) a concentração de Na⁺ na fase externa ao gel é aproximadamente o dobro do valor encontrado para o sistema G(50/50) em água destilada. Esse resultado é prontamente justificado, já que o gel G(50/50) possui metade do percentual de carga fixa comparado ao G(NaAAC). De acordo com [TANAKA \(1981\)](#), que propõe um mecanismo de intumescimento para géis iônicos, os íons dissociados dos grupos funcionais não podem sair para a solução devido a uma forte atração elétrica entre os íons dissociados e a rede carregada. No entanto, é mais razoável considerar que os íons se distribuem continuamente próximos à interface entre o gel e a solução de acordo com o efeito Donnan, o qual relata um balanço entre a força de difusão dos íons dissociados e a força elétrica atrativa da

rede carregada e que uma distribuição de potencial elétrico é gerada devido a um desequilíbrio de cargas elétricas (HANAI, 1980).

A água destilada utilizada para intumescer os hidrogéis é ligeiramente ácida, com um pH entre 5 e 6. A presença dessa quantidade de íons hidrogênio favorece a troca iônica entre H^+ na fase externa com íons Na^+ presente na fase interna do gel.

Ainda na Tabela 15 encontram-se também as concentrações de Na^+ na solução externa aos géis quando esses foram submetidos a um meio acidificado com HCl. Semelhante ao que foi mostrado anteriormente, a difusão de Na^+ para fora do gel G(NaAAC) é aproximadamente duas vezes maior de que para o gel G(50/50). A partir da concentração de sódio difundido para o meio externo ao gel, foi possível estimar o percentual de carga da rede. Partindo do pré-suposto que os materiais são 100% G(NaAAC), considerando a proporção de grupos carboxilato fixos na rede com íons dissociados Na^+ como sendo 1:1 e utilizando a Equação 6 calculou-se o percentual de carga fixa na rede dos hidrogéis.

$$\%C \text{ arg } a = \left(\frac{m_{Na}}{23} \right) \times \left(\frac{94,06}{m_G} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde m_{Na} é a massa, em gramas, de íons sódio encontrada fora do gel e m_G é a massa, em gramas, do gel seco. O valor 94,06 refere-se à massa molar do acrilato de sódio.

Os valores encontrados para os géis G(50/50) e G(NaAAC) foram inferiores aos valores nominais. Possivelmente a difusão dos íons Na^+ para fora da rede tenha sido dificultada pela reticulação dos materiais. Para o material menos reticulado, o valor calculado para o percentual de carga fixa é apenas 1,3% menor que o valor nominal (Tabela 15). Com base nesses resultados pode-se afirmar que os valores nominais estão bem próximos dos valores reais.

Mais que 99% de íons Na^+ foram extraídos de um hidrogel à base de acrilato de sódio quando esse foi imerso em HCl 0,1 mol/L, a partir da troca dos íons Na^+ com os íons H^+ (NAKANO *et al*, 1990).

Os dados referentes ao estudo da troca iônica ocorrida quando os hidrogéis foram imersos na mistura de sais estão resumidos na Tabela 16. Quando o

hidrogel G(AAM) foi imerso na mistura de sais observou-se que houve uma diminuição de 21% na concentração de Ca^{2+} , que foi difundido para o hidrogel, complexionando de alguma forma com a rede polimérica.

TABELA 16: Concentrações dos cátions em mol/L na mistura original dos sais e nas soluções externas dos sistemas G(AAM), G(50/50) e G(NaAAC) em 100 mL da mistura dos sais no estado de equilíbrio.

CÁTIONS	Mistura original [M^{n+}] x 10^3	G(AAM) [M^{n+}] x 10^3	G(50/50) [M^{n+}] x 10^3	G(NaAAC) [M^{n+}] x 10^3
Na	1,0	1,0	3,4	4,9
K	0,89	0,89	0,87	0,86
Ca	0,95	0,75	0,95	0,52
Al	0,86	0,86	0,11	< LD ^A

^ALD = limite de detecção

As concentrações dos outros cátions permaneceram inalteradas, indicando que não houve nenhuma difusão desses íons para o interior do hidrogel. Na presença do hidrogel G(50/50), houve um aumento na concentração do íon sódio de 2,4 mols e uma diminuição de 0,75 mol para o alumínio, enquanto que para o potássio e cálcio as concentrações ficaram inalteradas. Os resultados indicam que houve uma troca quase estequiométrica entre Na^+ e Al^{3+} no gel G(50/50) em detrimento dos cátions K^+ e Ca^{2+} . Para o hidrogel G(NaAAC) observa-se uma elevação de 3,9 mols na concentração de sódio, o potássio não foi trocado, enquanto que houve uma diminuição na concentração de alumínio praticamente a zero. Para o cálcio observou-se também um decréscimo de 0,43 mols na concentração. Novamente verifica-se uma troca quase estequiométrica entre os íons Na^+ dissociados da rede e os íons Ca^{2+} e Al^{3+} presentes na mistura de sais. No entanto, o Al^{3+} é o que possui uma maior afinidade com os grupos carboxilato presentes na rede do hidrogel. Os resultados obtidos por absorção atômica confirmam os resultados de intumescimento na mistura de sais, apontando o íon Al^{3+} como o principal responsável pela contração do hidrogel quando imerso em um meio com mistura dos sais. Evidentemente que a força iônica da mistura de sais também tem uma contribuição para o processo de encolhimento dos hidrogéis.

Um outro importante aspecto quanto aos resultados obtidos das análises de absorção atômica, é o fato da possibilidade de aplicação desses materiais como substâncias com potencial para troca catiônica.

7.8. Estudo da liberação de água

Além da capacidade de retenção de água, uma outra importante característica dos hidrogéis superabsorventes utilizados como condicionadores de solo ou com potencial para esse fim, é a capacidade de liberação de água. Assim como no processo de intumescimento, a liberação de água de hidrogéis também pode ser função de vários fatores externos e/ou intrínsecos ao material. A partir dos dados obtidos foi possível construir curvas de secagem em função do tempo para toda a série de géis intumescidos em água e para o gel G(55/45) intumescido nas soluções salinas.

Na Figura 33 ilustra-se apenas as curvas de secagem para os géis G(55/45) e G(80/20) que foram intumescidos em água.

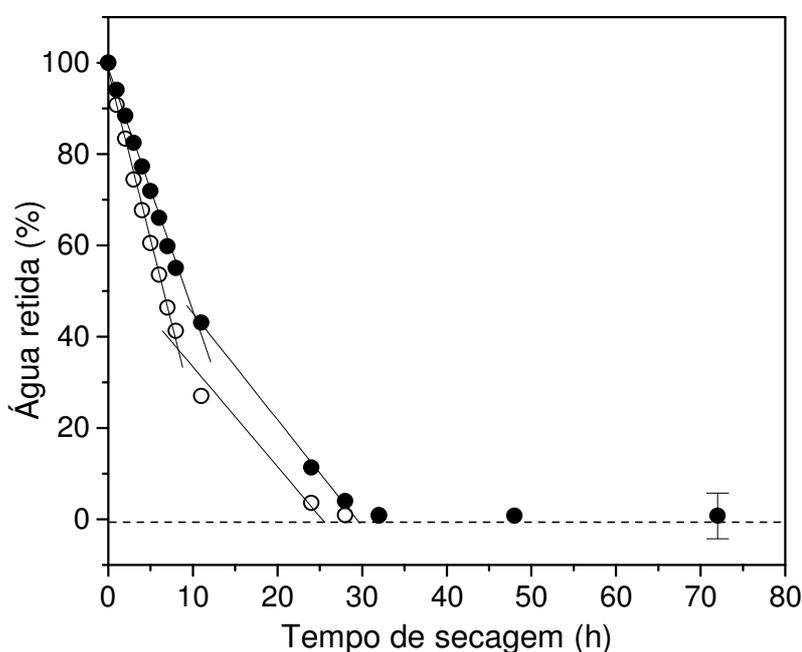


FIGURA 33: Perda de água dos hidrogéis (○)G(55/45) e (●)G(80/20) que foram intumescidos em água. Valores expressos como percentual de água retida em relação à massa inicial do sistema no tempo zero.

As curvas foram construídas a partir do percentual de água retida em relação à massa inicial do material intumescido no tempo zero. Cada ponto corresponde a um valor médio e as barras de erro correspondentes aos desvios médios, além das curvas correspondentes aos outros materiais, foram omitidas para uma melhor visualização do fenômeno.

Durante o processo de evaporação da água a partir dos géis intumescidos, observa-se a ocorrência de duas linhas retas com diferentes inclinações, indicando duas taxas de secagem para os géis G(55/45) e G(80/20). O mesmo fenômeno foi observado para o resto da série de géis. Três linhas retas com diferentes inclinações foram observadas quando EVERGREEN 500, um hidrogel condicionador de solo preparado a partir de poliacrilamida modificada com grupos sulfônicos, intumescido em água foi submetido à secagem (SALEM, PINI e GUIDI, 1995). Esse comportamento foi justificado considerando que a presença de grupos amida (COONH_2) permite a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os sítios hidrofílicos da poliacrilamida quando o hidrogel é posto em contato com a água. Quando o intumescimento do hidrogel atinge o equilíbrio, a interação da água com a poliacrilamida ocorre de três formas: (a) moléculas de água fortemente ligadas aos sítios específicos, as quais comportam-se como parte da cadeia; (b) moléculas de água fracamente ligada aos sítios hidrofílicos e/ou preferencialmente estruturadas em torno da rede polimérica; (c) moléculas de água que se comportam como “bulk-like” ou água livre (SUNG *et al.*, 1981). Vários tipos de água absorvidas em polímeros hidrofílicos foram analisados usando análise térmica (DSC). O conteúdo da água total é a soma da água livre, cujas temperaturas de transição de fase são similares às da água ordinária, e a água ligada. A água ligada, em muitos polímeros hidrofílicos, é soma da água não congelável, que é uma água fortemente ligada ao polímero e a água ligada congelável que é uma fração de água menos fortemente associada ao polímero e exibem fusão/cristalização com entalpias consideravelmente menores que da água livre (HATAKEYAMA, NAKAMURA e HATAKEYAMA, 1988; HATAKEYAMA e HATAKEYAMA, 1998).

Freqüentemente conceitua-se que a água em ligações de hidrogênio com grupos polares da matriz polimérica é uma água não cristalizável, ou seja, é uma água que não pode congelar na temperatura usual da água livre. No entanto, foi proposto que a presença de nanocavidades em polímeros é razão também para o aparecimento de água não cristalizável e que a água ligada por ligações de

hidrogênio é somente um dos diferentes estados físicos da água em polímeros intumescidos (LIU e YAO, 2001). A quantificação de água cristalizável ou congelável e de água não congelável foi determinada em redes poliméricas interpenetráveis (IPN) de poli(álcool vinílico) e poli(N-isopropilacrilamida) por DSC (KIM, PARK e KIM, 2003).

Na Tabela 17 encontra-se os valores das taxas de secagem para cada um dos dois eventos, observados conforme mostrados na Figura 33, calculadas a partir da inclinação das retas, bem como os valores referentes aos tempos necessários para os sistemas atingirem o equilíbrio no processo de secagem em função da composição dos géis. Para todas as retas, encontram-se valores de índice de correlação nunca inferiores a 0,99 no cálculo das taxas de secagem.

TABELA 17: Taxas de secagem referentes aos dois eventos e tempos de secagem de equilíbrio em função da composição dos géis.

GEL	TAXA (% . h ⁻¹)		t _{EQ} (h)
	1° EVENTO	2° EVENTO	
G(NaAAC)	5,71	1,03	30
G(40/60)	7,49	1,83	25
G(45/55)	5,94	1,86	33
G(50/50)	6,48	2,01	30
G(55/45)	7,58	2,20	26
G(70/30)	5,47	2,47	29
G(80/20)	5,67	2,33	30
G(AAM)	7,37	2,13	28

Dentro da série dos géis não foi observada uma tendência referente à taxa de secagem do primeiro evento e do tempo de secagem de equilíbrio em função do percentual de carga dos materiais, apesar dos hidrogéis mais hidrofílicos possuírem uma maior massa de água absorvida por massa de gel seco. Esse fenômeno pode está relacionado à heterogeneidade dos sistemas quanto ao tamanho dos grãos intumescidos. Como os materiais secos apresentam uma faixa granulométrica entre 9 e 24 mesh, quando intumescidos há a possibilidade de uma faixa mais heterogênea no tocante ao tamanho dos grãos intumescidos, logo um

dado material pode apresentar uma área superficial maior ou menor, influenciando então no processo de secagem do mesmo. No entanto, para todos os hidrogéis, a primeira taxa de secagem foi sempre superior ao correspondente valor da segunda. Dentro da série de hidrogéis observa-se um pequeno crescimento na taxa de secagem do segundo evento com a diminuição do caráter hidrofílico dos materiais. Fica evidente que as taxas de secagem referente ao primeiro evento estão relacionadas às moléculas de água mais fracamente ligadas ao gel. Já as taxas de secagem referentes ao segundo evento estão relacionados às moléculas de água mais fortemente ligadas via ligações de hidrogênio com os grupos carboxilato e/ou amida.

A presença de sais dissolvidos influencia significativamente no processo de secagem de géis poliméricos. A Figura 34 mostra respectivamente as curvas de secagem para o gel G(55/45) intumescido em $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol/L}$ e em $\text{CaCl}_2 10^{-2} \text{ mol/L}$.

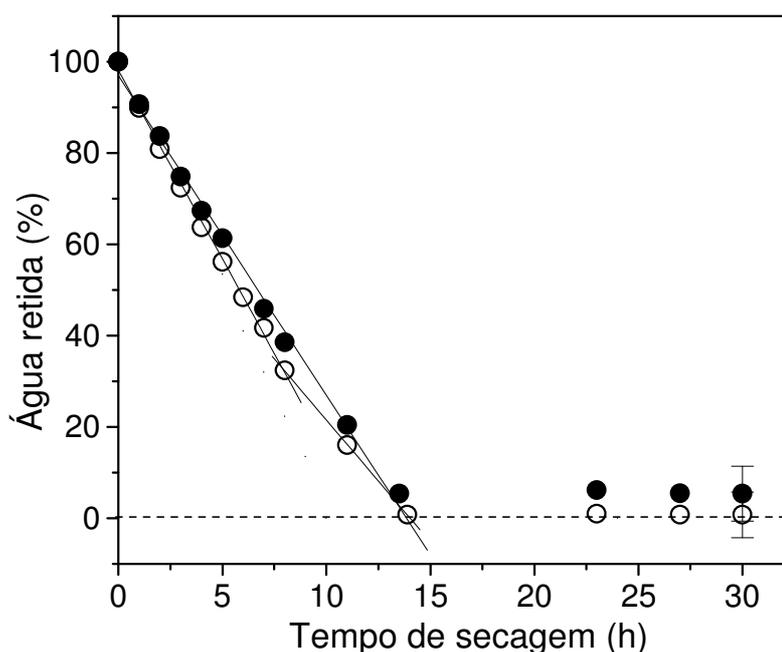


FIGURA 34: Perda de água do gel G(55/45) intumescido em (○) $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol/L}$ e em (●) $\text{CaCl}_2 10^{-2} \text{ mol/L}$. Valores expressos como percentual de água retida em relação à massa inicial do sistema no tempo zero.

Foram omitidas as curvas referentes à secagem do gel G(55/45) intumescido em $\text{KCl } 10^{-3} \text{ mol/L}$ e $\text{AlCl}_3 10^{-2} \text{ mol/L}$ para possibilitar uma melhor visualização do fenômeno. Na presença de NaCl e KCl observou-se novamente a presença de duas retas. No

entanto, com inclinações não tanto diferentes como observado quando o gel intumescido em água foi seco. Na presença de CaCl_2 e AlCl_3 observou-se apenas uma única reta, indício da existência de apenas um tipo de água presente nos materiais. As três linhas retas observadas quando EVERGREEN 500 intumescido em água foi seco reduziu-se a apenas uma quando esse material foi seco após intumescer em NaCl 0,01 mol/L e CaCl_2 0,0025 mol/L (SALEN, PINI e GUIDI, 1995). A presença desses sais diminui a quantidade de água no polímero diminuindo então as moléculas de água ligadas aos sítios hidrofílicos. O fenômeno é mais fortemente observado quando na presença de Ca^{2+} , visto que esse cátion bivalente se coordena com os sítios hidrofílicos, diminuindo os espaços para as moléculas de água.

7.9. Estudo da morfologia dos hidrogéis

Para estudar a morfologia dos hidrogéis G(AAM), G(50/50), G(NaAAC) e o gel comercial, analisou-se as micrografias dos materiais secos após o processo de síntese e as micrografias dos hidrogéis intumescidos em água destilada e liofilizados depois de congelados em nitrogênio líquido. De acordo com GUILHERME *et al.*, (2005), nessas condições, pode-se assumir que a morfologia do material intumescido é preservada. As micrografias do hidrogel comercial seco não liofilizado e liofilizado podem ser vistas na Figura 35.

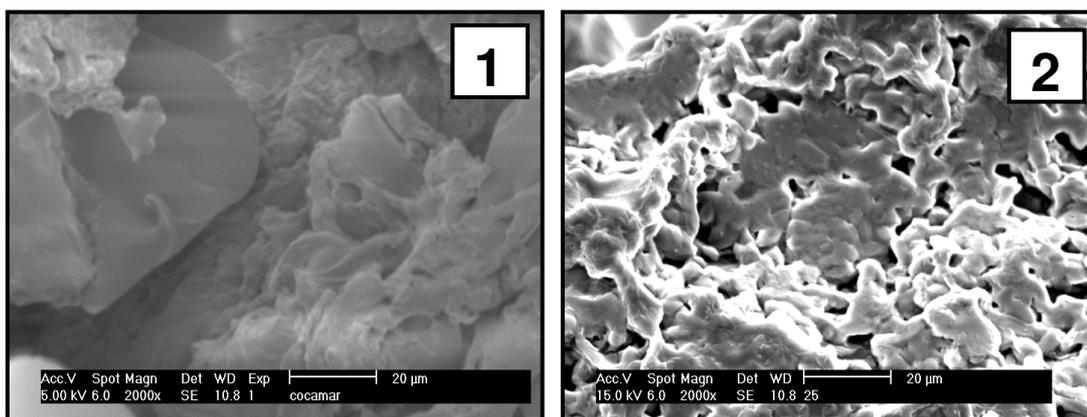


FIGURA 35: Microscopias de Varredura Eletrônica do hidrogel comercial: (1) não liofilizado e (2) liofilizado.

As micrografias dos hidrogéis G(AAM), G(50/50) e G(NaAAC) não liofilizados e liofilizados são mostradas na Figura 36. Comparando as micrografias

de todos os hidrogéis liofilizados e não liofilizados, observa-se que os materiais não liofilizados apresentaram-se como uma massa compacta com poucas regiões com aberturas ou poros superficiais.

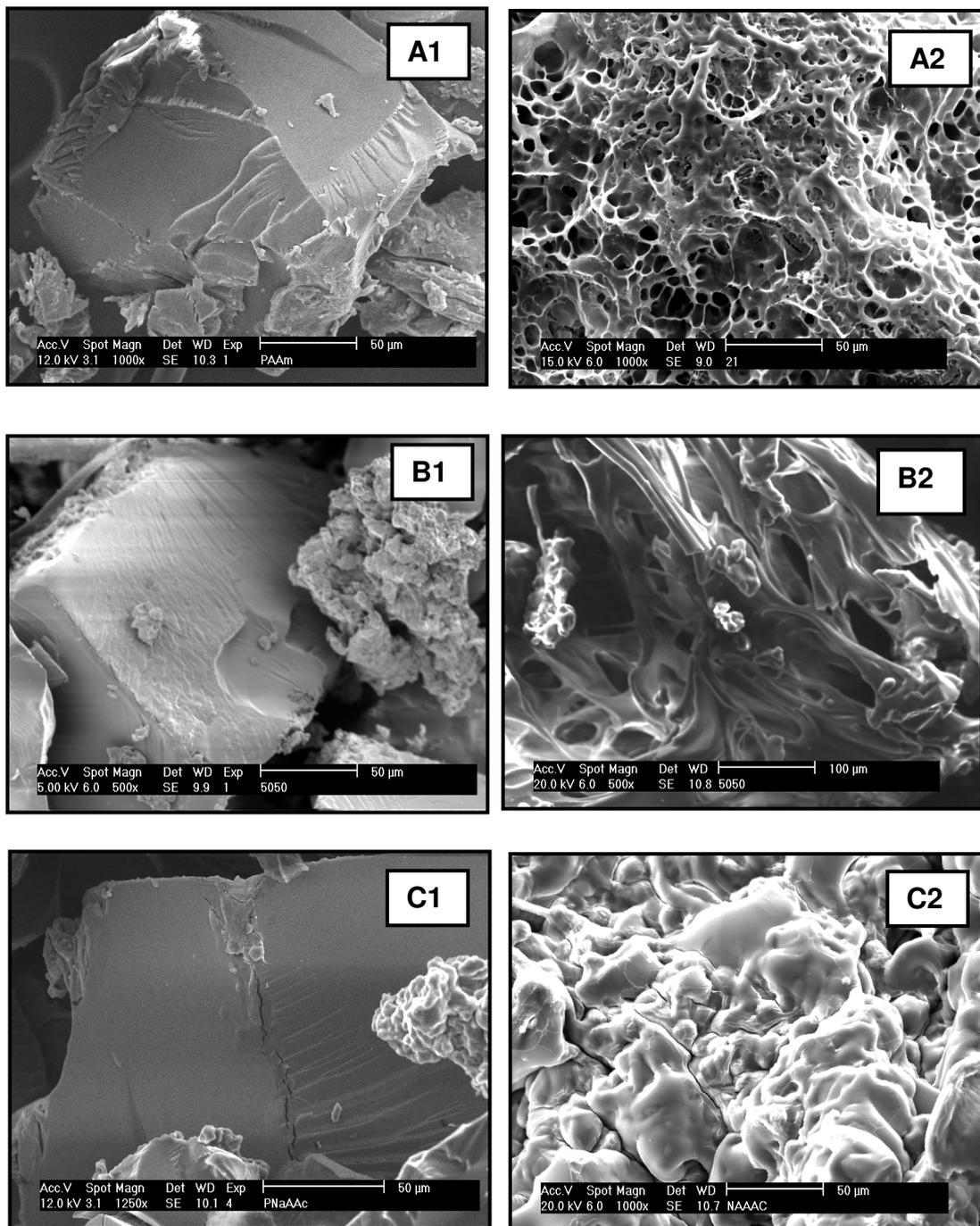


FIGURA 36: Microscopias de Varredura Eletrônica dos hidrogéis: **(A1)** G(AAM) não liofilizada e **(A2)** G(AAM) liofilizada; **(B1)** G(50/50) não liofilizado e **(B2)** G(50/50) liofilizado; **(C1)** G(NaAAC) não liofilizado e **(C2)** G(NaAAC) liofilizado.

Os materiais liofilizados apresentaram uma grande quantidade de aberturas e conseqüente maior área superficial. Essas aberturas estão associadas aos espaços ocupados pela água que foi retirada no processo de liofilização.

A Figura 35**(2)** traz a micrografia do hidrogel comercial liofilizado. Observa-se que o material apresenta uma morfologia extremamente aberta, constituída por placas irregulares e grandes espaços vazios. Esse fenômeno é reflexo da grande capacidade de absorção de água do material. A Figura 36**A2**, corresponde ao hidrogel G(AAM) que foi liofilizado. Observa-se tipo rede entrelaçada com uma enorme quantidade orifícios com uma distribuição de aberturas mais homogêneas assim como um tamanho médio de aberturas menores. Esse fenômeno está associado a menor capacidade de absorção de água do hidrogel G(AAM). Para o hidrogel G(50/50) (Figura 36**B2**) pode-se verificar uma morfologia menos homogênea com grandes aberturas, correspondentes a maior massa de água que foi removida no processo de liofilização, reflexo da maior capacidade de absorção de água. Para o hidrogel G(NaAAC) (Figura 36**C2**) não foi possível observar as aberturas como nos outros materiais. Para essa amostra observa-se uma superfície irregular, e extremamente enrugada. O hidrogel de G(NaAAC) é fortemente hidrofílico e uma possível absorção de umidade pode ter ocasionado uma agregação do material, evitando a formação de aberturas.

8. SUMÁRIO DOS RESULTADOS (PRIMEIRA PARTE)

Os teores de gel para os materiais sintetizados com 0,5 mol% de reticulante estão dentro do intervalo que vai de 92,3 até 98,9%. Para o material comercial encontrou-se um percentual de gel de 96,7%.

Os hidrogéis apresentaram um rápido intumescimento em água destilada, atingindo com 2 horas de imersão cerca de 90% do valor de equilíbrio. O intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis em água aumentou com o percentual de carga, atingindo um patamar entre 40 e 55 %mol NaAAC ($\cong 172$ g água/g gel), crescendo novamente até 100 mol% de NaAAC (262 g água/g gel). O hidrogel comercial apresentou uma maior retenção de água comparada aos hidrogéis sintetizados (336 g água/g gel)

A fração de material solúvel dos hidrogéis não interferiu no intumescimento desses materiais.

Uma menor constante de velocidade de intumescimento foi observada para o hidrogel comercial ($k = 0,21 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Para a série sintetizada há uma diminuição da constante com o aumento do caráter hidrofílico de $k = 1,24 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o gel G(100/0) até $k = 0,36 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o gel G(0/100).

Observou-se uma diminuição significativa do intumescimento no estado de equilíbrio dos hidrogéis e do gel comercial na presença dos cloretos de Na^+ e K^+ , até 10^{-3} mol/L . Em cloreto de Ca^{2+} e Al^{3+} o efeito negativo no intumescimento é acentuado mesmo para o sistema mais diluído (10^{-4} mol/L), com exceção para Al^{3+} cujo efeito no intumescimento não é tão significativo. A ordem crescente de intumescimento dos hidrogéis no estado de equilíbrio em presença dos cloretos metálicos é a seguinte:

- nas concentrações dos sais de 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol/L $\text{Na}^+ \cong \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}$
- na concentração de 10^{-4} mol/L $\text{Na}^+ \cong \text{K}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$.

Na mistura dos sais (NaCl , KCl , CaCl_2 e AlCl_3) com concentração individual de cada sal 10^{-3} mol/l , o efeito do Al^{3+} no intumescimento dos hidrogéis parece prevalecer em relação aos outros cátions.

Os fatores adimensionais α , que medem a sensibilidade de absorção de um hidrogel a mudanças na salinidade, foram maiores em menores concentrações dos sais. Os valores de α apontam para uma afinidade crescente dos

hidrogéis com os cátions metálicos na concentração 0,1 mol/L na ordem $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$. Os valores de α para o hidrogel comercial foram quase sempre inferiores aos outros hidrogéis.

Os percentuais de carga fixa na rede, calculados por absorção atômica, para os hidrogéis G(50/50) e G(NaAAC) com 0,5 mol% de reticulante foram respectivamente 45,3 e 75,9 mol%. Para o G(55/45) com 0,1 mol% de reticulante o valor calculado foi de 44,4 mol.

Quando o hidrogel G(50/50) foi imerso na mistura de sais houve uma troca quase estequiométrica entre Na^+ e Al^{3+} . Para o G(NaAAC) todo o Al^{3+} da solução foi trocado por Na^+ além de uma quantidade de Ca^{2+} , sendo esta troca quase estequiométrica.

Os experimentos de secagem dos hidrogéis intumescidos em água mostraram a presença de duas taxas de secagem, sendo a primeira sempre superior à segunda.

Os percentuais molares de acrilato dos hidrogéis, calculado por infravermelho, estão relativamente próximos dos valores nominais, contudo inferiores a estes.

Os hidrogéis não liofilizados apresentaram morfologia predominantemente compactas enquanto que a morfologia dos materiais liofilizados mostrou grandes espaços vazios.

SEGUNDA PARTE

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE DE
RETICULAÇÃO E MONÔMEROS NAS
PROPRIEDADES DOS HIDROGÉIS**

9. PARTE EXPERIMENTAL

9.1. Materiais

Utilizou-se acrilamida da MERCK e da FLUKA. Ácido acrílico da MERCK e acrilato de sódio da ALDRICH. Foi utilizado o reticulante N,N'-metilenobisacrilamida da PHARMACIA BIOTECH e da SIGMA. O acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina e o iniciador persulfato de potássio foram procedentes da MERCK. O hidrogel comercial foi fornecido pela COCAMAR – Cooperativa Agroindustrial de Maringá.

9.2. Preparação dos polímeros variando a concentração do reticulante.

Para a realização do estudo do efeito da concentração do agente de reticulação, N.N' – metilenobisacrilamida (MBA), nas propriedades dos hidrogéis, uma série de materiais foi sintetizada mantendo-se constante a relação entre acrilamida (AAM) e acrilato de sódio (NaAAC), bem como o iniciador persulfato de potássio (KPS) e o acelerador N,N,N',N'- tetrametiletilenodiamina (TMEDA), variando apenas a concentração do agente de reticulação MBA. Partiu-se de uma solução estoque de NaAAC na concentração 3 mols/L, preparada a partir de ácido acrílico (MERCK) via neutralização com hidróxido de sódio até pH 7 sob refrigeração para evitar polimerização. Para todos os sistemas reacionais seguiu-se a seguinte sistemática: Em 22,5 mL de NaAAC 3 mols/L foram adicionados 5,86 g de AAM (MERCK), 41,1 mg de KPS o agente de reticulação MBA (PHARMACIA BIOTECH) variando a concentração de 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 e 0,8 mol% em relação aos monômeros AAM e NaAAC. O sistema foi mantido sob agitação até completa dissolução das espécies. O volume foi completado com água destilada até 50 mL e transferido para um balão reacional onde borbulhou-se N₂ por 10 minutos. Em seguida acrescentou-se 250 µL de TMEDA 0,57 mol/L. O sistema foi mantido sob agitação até o ponto de gel, definido como o tempo onde a barra magnética não mais conseguia agitar. Não foi feito o controle da temperatura do sistema reacional. Após 24 horas cada material foi triturado, lavado quatro vezes em 100 mL de uma mistura de etanol / água na proporção 2:1 e seco em estufa sob aproximadamente 100°C. Nessas condições, todas as sínteses devem apresentar uma concentração

inicial de monômeros da ordem de 24 % (m/V) e os hidrogéis devem apresentar uma relação (em mol%) de AAM/NaAAC de 55/45. Esta relação foi encolhida pelo fato do gel G(55/45)-0,5 da primeira série, apresentar capacidade de intumescimento relativamente alta e uma sensibilidade à presença de sais intermediária.

9.3. Preparação dos polímeros variando a concentração dos monômeros.

Para verificar o efeito da concentração de monômeros nas propriedades dos hidrogéis, escolheu-se o hidrogel com composição G(55/45)-0,1, por apresentar uma boa capacidade de absorção de água e uma resistência mecânica intermediária dentro da série variando a concentração de MBA. Os procedimentos de síntese foram os mesmos do item 9.2, variando a concentração inicial total de monômeros de 10%, 17%, 24% e 32%. Para o cálculo da concentração total inicial de monômeros (T) foi feita a consideração representada na Equação 7:

$$T = \frac{AAM(g) + NaAAC(g) + MBA(g)}{V(mL)} \times 100 \quad (7)$$

Onde: no numerador estão as massas em grama de acrilamida, acrilato de sódio e o reticulante; o denominador é o volume da solução, em mL.

9.4. Determinação do teor de gel

Seguiram-se os mesmos procedimentos utilizados no item 6.4.

9.5. Estudo do processo de intumescimento

9.5.1. Método da imersão com cadinho filtrante.

Mesmos procedimentos empregados no item 6.5.

9.5.2. Metodo da sucção por capilaridade

Para a série de hidrogéis sintetizada variando a concentração do reticulante MBA, utilizou-se para o estudo do intumescimento em água, além do método de imersão, já descrito anteriormente, um segundo método denominado de método da sucção por capilaridade, adaptado a partir do trabalho de [CASTEL, RICARD e AUDEBERT, \(1990\)](#). O equipamento montado para o estudo do intumescimento via sucção por capilaridade consiste de uma bureta com entrada lateral de ar na base e a saída ligada por um tubo flexível a um cadinho com placa porosa N^o. A bureta é carregada com água destilada e uma massa aproximada de 50 mg do hidrogel seco é depositada sobre a placa do cadinho (Figura 37). A cinética de absorção pode então ser acompanhada a partir da variação do volume de água na bureta em função do tempo. Para transformação do volume de água absorvida em massa de água, adotamos a densidade da água como 1g/mL. Para o cálculo do intumescimento utilizou-se a mesma equação matemática empregada no método da imersão. No estudo cinético também utilizou-se o mesmo modelo adotado para o sistema de imersão.

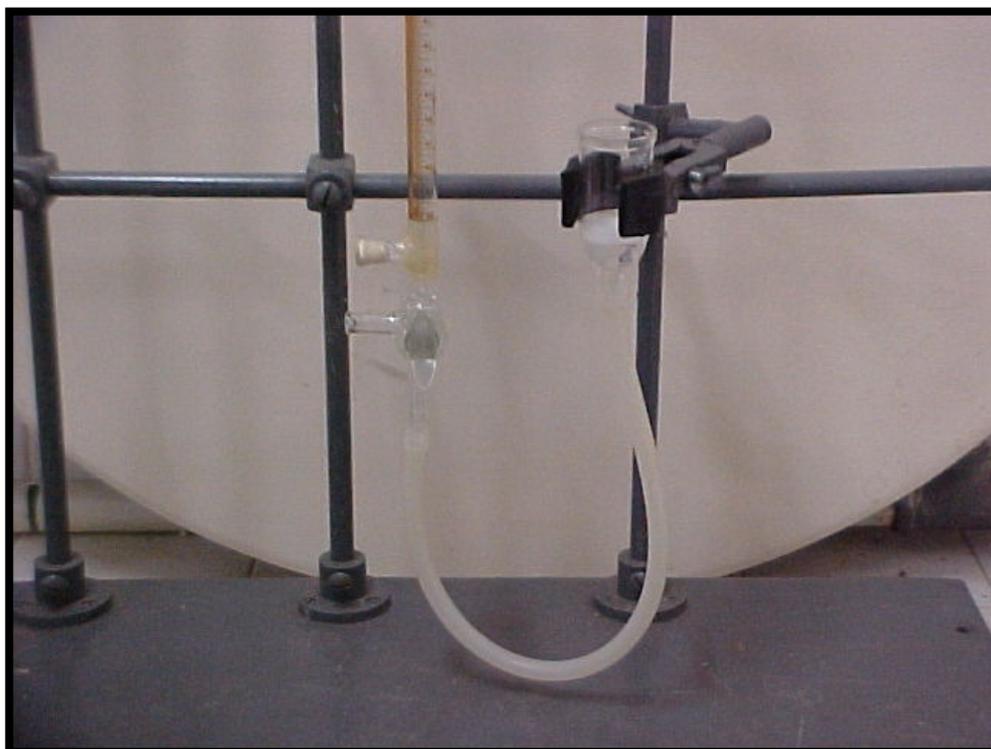


FIGURA 37: Sistema utilizado para os estudos de intumescimento via sucção por capilaridade, adaptado de [CASTEL, RICARD e AUDEBERT, \(1990\)](#).

9.5.3. Intumescimento variando o pH do meio

As medidas de intumescimento foram realizadas seguindo os mesmos procedimentos experimentais desenvolvidos quando do intumescimento dos hidrogéis em água pelo método da imersão.

No estudo de intumescimento do hidrogel G(55/45)-0,1 T=24%, o ajuste do pH do meio de imersão foi realizado gotejando-se em água destilada solução concentrada de ácido clorídrico ou solução de hidróxido de sódio até o pH desejado (LEE e WU, 1997; POURJAVADI *et al.*, 2006). O controle do pH foi realizado com auxílio de um pH-metro da WTW modelo 330i.

O intumescimento máximo (no estado de equilíbrio) dos hidrogéis G(55/45)-0,1 T=24% e T=10% e o hidrogel da COCAMAR foi obtido em sistemas tamponados, nos pHs 1,2 , 6,5 e 10,4 com força iônica constante de 0,1 mol/L. A solução de pH 1,2 foi preparada a partir de HCl e NaCl . O tampão 6,5 foi preparado com $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e KH_2PO_4 . O tampão pH 10,4 foi obtido a partir de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Estudou-se a reversibilidade destes hidrogéis no tocante ao intumescimento e encolhimento, quando os hidrogéis foram imersos respectivamente em solução tamponada alcalina (pH = 10,4) e ácida (pH = 1,2), mantendo constante a força iônica. Após o hidrogel atingir o equilíbrio num meio tamponado, o mesmo era imerso no outro tampão, e assim sucessivamente.

9.6. Estudo da liberação de nitrato

9.6.1. A incorporação do nitrato de potássio

Dois métodos são geralmente seguidos para incorporar um agente químico numa matriz polimérica. Num primeiro método o composto a ser incorporado é adicionado à mistura reacional da polimerização, no final da qual, esse composto deve ficar incorporado dentro da estrutura do gel. Esse método apresenta uma desvantagem no tocante à purificação do material polimerizado. Durante o processo de lavagem para se retirar resíduos monoméricos não reagidos, é possível que o agente incorporado seja lixiviado para fora do gel. Num segundo método, o gel seco, previamente lavado, é posto em contato com uma solução aquosa do agente a ser

incorporado, onde o gel irá intumescer até o sistema alcançar o equilíbrio. Em seguida, o gel intumescido e incorporado com o agente ativo é seco (BAJPAI e GIRI, 2002A). Utilizou-se o segundo método para incorporar o nitrato de potássio como modelo de agroquímico aos géis em questão. Desvantagens deste método é a possibilidade de carregar menos o agente agroquímico na matriz polimérica e uma rápida liberação inicial devido o material existente na superfície do polímero.

Três amostras de massa aproximada 60 mg do gel G(5545)-0,1 T=24%, com distribuição granulométrica entre 9 e 24 mesh, foram deixadas intumescer em soluções de KNO_3 com concentração 1, 3 e 5% (m/v). Depois de atingido o equilíbrio, os materiais foram recolhidos e postos para secar até massa constante. O percentual de KNO_3 incorporado foi calculado segundo a Equação 8 abaixo:

$$\% \text{KNO}_3 \text{ incorporado} = \frac{\text{massa de } \text{KNO}_3 \text{ incorporado}}{\text{massa de gel seco}} \times 100 \quad (8)$$

Dois outros géis, além do G(55/45)-0,1T=24%, foram incorporados com KNO_3 1% seguindo o procedimento anteriormente mencionado. Um gel com composição G(55/45)-0,1T=10%, por apresentar uma maior capacidade de absorção de água que o primeiro e o gel comercial da COCAMAR, para efeito de comparação.

9.6.2. Os ensaios de liberação de nitrato de potássio

No estudo da liberação de KNO_3 , uma amostra de gel incorporado com KNO_3 de massa aproximada 10 mg foi adicionada em 40 mL de água destilada. O sistema foi mantido fechado e em repouso. A cinética de liberação do sal foi acompanhada medindo a condutividade do meio ao longo do tempo com um condutivímetro da WTW, modelo LF 521, operando com um eletrodo da WTW modelo LTA1. Curvas de variação de condutância em função do tempo também foram construídas para os géis não incorporados nas mesmas condições experimentais dos ensaios de liberação de KNO_3 . Os dados das curvas de liberação de nitrato dos géis incorporados foram subtraídos dos dados das curvas dos respectivos géis não incorporados, para retirar o efeito de alguns resíduos oriundos do gel na variação da condutância do meio.

A liberação do KNO_3 foi quantificada a partir da construção de curvas de calibração adequadas.

9.6.3. Efeito do percentual de incorporação na liberação de KNO_3

Para estudar o efeito do percentual de incorporação na cinética de liberação de nitrato, amostras do gel G(55/45)-0,1T=24% com diferentes percentuais de incorporação de KNO_3 foram submetidas ao experimento de liberação sob temperatura de 45 °C.

9.6.4. Efeito da temperatura na liberação do KNO_3

O estudo do efeito da temperatura na liberação do KNO_3 foi acompanhado utilizando o gel G(55/45)-0,1T=24% com um percentual de incorporação de 38%. Os experimentos de liberação foram conduzidos a 25 °C e a 45 °C.

9.6.5. Efeito do material na liberação do KNO_3

A liberação de KNO_3 dos géis G(55/45)-0,1T=24%, e T=10% e um gel comercial, todos incorporados em solução de KNO_3 1%, foi acompanhada na temperatura de 45 °C.

9.7. Estudo da adsorção de azul de metileno pelo hidrogel G(55/45)-0,1 T=24%

O sistema utilizado no estudo de adsorção foi o mesmo empregado no estudo de intumescimento por imersão. Uma massa aproximada de 5,5 mg de hidrogel seco, com uma distribuição granulométrica entre 24 e 35 mesh, foi pesada num cadinho com placa porosa número zero. Em seguida este sistema foi imerso em 20 mL de numa solução de azul de metileno com concentração de 20 $\mu\text{mol/L}$. Em intervalos de tempo pré-determinado o cadinho era removido e a solução do corante analisada a partir de um espectrofotômetro UV-VIS HP-8553 HEWLETT-PACKARD 8453 DIODE ARRAY com célula retangular de quartzo e caminho ótico de 10 cm. Os experimentos foram desenvolvidos na

temperatura do ambiente, em torno de 25°C e comprimento de onda empregado para acompanhar a variação da concentração do corante foi de 663 nm.

9.8. Estudo dos espectros de RMN ^{13}C dos hidrogéis variando a concentração do reticulante

Neste estudo, todos os hidrogéis foram sintetizados utilizando AAM da FLUKA e acrilato de sódio (NaAAC) da ALDRICH e o reticulante MBA da SIGMA. O acelerador TMEDA e o iniciador KPS da MERCK.

Os espectros de RMN ^{13}C dos hidrogéis em D_2O na concentração de 10 mg/cm³ foram obtidos a 25°C usando um espectrômetro da Varian Associates Unity 500 operando a 125,8 MHz. Devido à baixa concentração e conseqüente baixa sensibilidade, os espectros foram tirados em média por um período de 24 h usando uma largura espectral de 100 kHz, um intervalo de pulso de 0,3 s, um ângulo de giro de 45° e desacoplamento contínuo de próton. Para estimar o possível efeito dos tempos de relaxação diferencial e NOE (Nuclear Overhauser Enhancements) dos vários picos, o espectro da amostra contendo 0,8 mol% de agente reticulante foi também obtido usando um tempo de aquisição de 0,15 s e uma espera de 0,85 s com um desacoplamento de próton fechado durante o tempo de espera. Neste espectro, a ressonância do carbono da carbonila mostrou uma intensidade relativa maior que as ressonâncias de CH e CH_2 , comparado com o espectro obtido com intervalo de pulso de 0,3 s devido ao seu maior tempo de relaxação longitudinal. Entretanto, não houve nenhuma diferença significativa nas intensidades relativas dos componentes largos e estreitos nas ressonâncias de CH e CH_2 .

9.9. Análises mecânicas

9.9.1. Medidas de tensão e deformação

Os testes mecânicos foram considerados como sendo a medida da força necessária para comprimir o hidrogel em 1 mm usando um analisador de textura (TAXT_{2i}, Stable Micro System) equipado com célula de carga 5 kg. O aparato foi equipado com uma sonda circular de 12,7 mm de diâmetro movendo-se com velocidade constante de 0,2 mm.s⁻¹.

Hidrogéis com composição monomérica fixa 55/45 e concentração de monômeros de 24%(m/v) foram sintetizados variando a concentração do reticulante MBA de 0,05 , 0,1, 0,2, 0,5 e 0,8 mol%, tendo como base os mesmos procedimentos de síntese anteriormente mencionados. Neste estudo, todos os hidrogéis foram sintetizados utilizando AAM da FLUKA , NaAAC da ALDRICH e o reticulante MBA da SIGMA. O acelerador TMEDA e o iniciador KPS da MERCK. Após adicionar o acelerador TMEDA a solução foi rapidamente transferida para um sistema fechado com dimensões de 5x5 cm e altura de 3 mm. Depois de completada a reação, os hidrogéis foram removidos com as dimensões da forma, flexíveis e transparentes. As peças foram mantidas em água destilada por uma semana numa temperatura desejada para remover eventuais monômeros não reagidos e o hidrogel atingir o estado de equilíbrio de intumescimento.

Os hidrogéis foram cortados em peças de 10 mm de altura. Após ajustar os parâmetros experimentais, cada medida foi feita em menos de um minuto para evitar perda de água do hidrogel durante o experimento. Os experimentos foram feitos nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C.

O módulo elástico (E) foi determinado pela inclinação da reta obtida a partir da Equação 9.(MUNIZ e GEUSKENS, 2001):

$$\sigma = \frac{f}{S_0} = E(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (9)$$

onde σ é a tensão aplicada em Pa.m⁻², f é o valor da força medida, S_0 é a secção não deformada da amostra intumescida, e λ é a deformação relativa da amostra.

A densidade de reticulação aparente, ν_e , foi determinada usando a Equação 10 (GUTOWSKA *et al.*, 1994 e MUNIZ e GEUSKENS, 2001).

$$\sigma = RT \left(\frac{\phi_{P0}}{\phi_P} \right)^{2/3} \phi_{P0} \nu_e (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (10)$$

Onde ϕ_{P0} e ϕ_P são as frações, em volume, do polímero no hidrogel no estado relaxado (logo após a polimerização) e no estado intumescido em equilíbrio, respectivamente.

9.9.2. Determinação das frações de polímero ϕ_{P0} e ϕ_P

Para calcular as frações de polímero, os hidrogéis foram sintetizados em tubos de ensaio com aproximadamente 9 mm de diâmetro. Depois de completada a reação os tubos eram quebrados cuidadosamente para evitar danificar as amostras. Em seguida os hidrogéis eram cortados na forma de pequenos cilindros.

O cálculo da fração de polímero no estado relaxada (ϕ_{P0}) foi feito a partir do volume de um pequeno cilindro, obtido com auxílio de um micrômetro com precisão 0,01 mm. O material foi em seguida posto para secar em estufa e por diferença de massa, o volume de água na amostra foi determinado. O valor de ϕ_{P0} foi então calculado a partir da Equação 11:

$$\phi_{P0} = \frac{V_c - V_{ahe}}{V_c} \quad (11)$$

onde V_c é o volume do cilindro e V_{ahe} o volume de água contido no hidrogel no estado relaxado.

Para obter a fração do polímero no estado intumescido (ϕ_P) pequenos cilindros foram postos para intumescer em água destilada sob temperatura desejada até o estado de equilíbrio. O volume do hidrogel intumescido foi determinado por deslocamento de volume de água utilizando proveta apropriada. O volume de água contido na amostra intumescida foi obtido como descrito no parágrafo anterior e ϕ_P calculado a partir na Equação 12.

$$\phi_P = \frac{V_{ci} - V_{ahi}}{V_{ci}} \quad (12)$$

Onde V_{ci} é o volume do cilindro intumescido e V_{ahi} o volume de água contido no hidrogel intumescido.

9.9.3. Intumescimento dos hidrogéis cilíndricos

Por gravimetria foi possível calcular a capacidade de intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis nas formas cilíndricas (W_C) em diferentes temperaturas seguindo a Equação 13:

$$W_c = \frac{m_{ci} - m_{cs}}{m_{cs}} \quad (13)$$

onde m_{ci} é a massa do cilindro intumescido e m_{cs} a massa do cilindro seco.

9.10. Estudo das medidas reológicas

Hidrogéis com composição monomérica fixa G(55/45) e concentração de monômeros de 24% (m/v) foram sintetizados variando a concentração do reticulante MBA de 0,1, 0,4, 0,5 e 0,8 mol%.

O acrilato de sódio (NaAAC) foi obtido da ALDRICH, a acrilamida (AAM) da FLUKA e o reticulante N,N'-metilelobisacrilamida (MBA) da SIGMA. O persulfato de potássio (KPS) e N,N,N',N'-tetrametiletenodiamina (TMEDA) foram obtidos da MERCK. Todos os materiais foram utilizados como adquiridos.

Foram pesados os monômeros AAM e NaAAC em um béquer, em seguida foi adicionado o reticulante MBA. Foi acrescentado 0,25 mL de uma solução de KPS (3,2 mg/mL) e 0,75 mL de água destilada. Após a completa dissolução foi borbulhado N_2 por 5 minutos. Em seguida foram acrescentados 5,25 μ L de TMEDA (0,57 mol/L) e a solução foi transferida rapidamente para um sistema fechado na forma cilíndrica com diâmetro de 25 mm e altura de 2 mm. Após 20 horas, as peças foram removidas, apresentando-se flexíveis e transparentes, mantendo aproximadamente as mesmas dimensões da forma. Em seguida as peças foram analisadas por reologia dinâmica. Esse momento foi denominado como após a síntese.

As medidas de reologia dinâmica dos hidrogéis foram realizadas em um reômetro da TA Instruments modelo AR550, utilizando um sistema de placas paralelas de 25 mm, e controle de temperatura através de uma placa Peltier. As medidas foram feitas com os hidrogéis após a síntese. A evaporação do solvente foi evitada com a utilização de "solvent trap". A região de viscoelasticidade linear foi determinada através de varreduras de tensão a 1 e 10 Hz de frequência e 25°C. A dependência do módulo de estocagem (G') com a temperatura foi verificada para o

intervalo de 25-45°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min, 1 Hz de frequência e 5 Pa de tensão.

9.11. Estudo da morfologia em função da concentração do reticulante

As micrografias foram obtidas a partir dos mesmos procedimentos descritos no item 6.8 para as amostras liofilizadas. Estudaram-se dois hidrogéis com diferentes concentrações do agente de reticulação.

10. RESULTADOS

10.1. O teor de gel

10.1.1. Hidrogéis variando a concentração de monômeros

Para os hidrogéis com composição G(55/45)-0,1 variando a concentração inicial de monômeros, foram obtidos os valores de teor de gel de 92,6%, 93,2%, 93,4% e 93,4%, respectivamente para os hidrogéis com concentração inicial de monômeros de 10%, 17%, 24% e 32%. Como pode ser observado, não houve uma variação significativa no percentual de gel em função da concentração inicial de monômeros.

10.1.2. Hidrogéis variando a concentração de MBA

Na Tabela 18 pode-se encontrar a variação na massa de MBA empregada na série de hidrogéis, bem como o percentual de gel para os respectivos hidrogéis. A representação numérica dos hidrogéis significa: mol%AAM / mol%NaAAC - mol%MBA em relação ao número total de mols de monômero.

TABELA 18: Variação da massa do agente de reticulação MBA e o percentual de gel para os respectivos hidrogéis. Foram mantidas constantes as outras condições reacionais.

HIDROGEL	MBA (mg)	TEOR DE GEL (%)
G(55/45)-0,05	11,6	95
G(55/45)-0,1	23,1	93
G(55/45)-0,2	46,2	96
G(55/45)-0,3	69,4	93
G(55/45)-0,4	92,5	96
G(55/45)-0,5	115,6	97
G(55/45)-0,6	138,7	94
G(55/45)-0,8	185,0	91

O teor de gel variou entre 91 e 97%. Não parece haver uma relação entre o teor de gel e a concentração do agente de reticulação. Na literatura encontra-se que a percentagem de solúveis em água para poli(acrilato de sódio) reticulado diminuiu com o aumento da concentração de monômeros (LEE e YEH, 1997A). Com 3 mol/L de acrilato de sódio os autores encontraram 13% de materiais solúveis, valor superior aos encontrados no presente trabalho (3 e 9%). Para hidrogéis copoliméricos à base de acrilato de sódio copolimerizado com N,N-dimetil(acrilamidopropil) propano sulfonato de amônio, mantendo constante a concentração de monômero e variando a relação entre os dois monômeros, o percentual de materiais solúveis variou entre 4 e 7%, não havendo uma correlação entre a composição dos hidrogéis e o percentual de solúveis (LEE e YEH, 1997B). LEE e HSU, (1998), sintetizaram hidrogéis à base de acrilato de sódio e 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio, variando a concentração do reticulante MBA e, novamente, não encontraram uma relação entre o percentual de solúveis, que variou entre 5 e 2%, e a concentração do reticulante. No presente trabalho a concentração e a razão dos monômeros foram mantidas constantes. O hidrogel com a menor concentração de reticulante apresentou, visivelmente, certa resistência mecânica, indicando que o agente de reticulação nessas condições foi suficiente para promover uma eficiente reticulação. Os teores de gel podem ser considerados como constantes em $94 \pm 3\%$, dentro da margem de erro experimental.

10.2. Estudo do intumescimento

10.2.1. Intumescimento em água dos hidrogéis variando a concentração de MBA

O intumescimento de hidrogéis superabsorventes depende da natureza do polímero e das características da solução externa. O mecanismo de absorção de água dos hidrogéis não iônicos e iônicos pode ser explicado com base na teoria de Flory (FLORY, 1953).

A natureza do polímero envolve fatores tais como: a densidade de reticulação, conteúdo de grupos hidrofílicos na rede e elasticidade da rede polimérica. A capacidade de intumescimento também é função do tamanho das

partículas. Em geral quanto mais fino é o material maior será a taxa de absorção e o intumescimento no equilíbrio (OMIDIAN *et al.*, 1999).

Para o estudo do intumescimento dos hidrogéis em água, utilizou-se dois métodos: o método de imersão com cadinho filtrante e o método da sucção por capilaridade.

Algumas curvas de intumescimento em função do tempo para alguns hidrogéis podem ser visualizadas na Figura 38. As curvas foram obtidas a partir dos métodos de imersão e da sucção por capilaridade, sob temperatura ambiente (26 ± 1 °C) e granulometria dos hidrogéis seco variando entre 9 e 24 mesh.

Para todos os experimentos, os perfis das curvas de intumescimento apontaram para um rápido ganho de massa no início do experimento seguido de uma desaceleração e subsequente estabilização, representado por um platô no final da curva.

Parece haver uma relação entre as curvaturas das isotermas e a concentração do reticulante MBA (Figura 38B). Quanto maior a concentração do MBA parece ser mais acentuada a curvatura da isoterma, indicando que os materiais mais reticulados tendem a absorver água mais rapidamente. Observa-se também que os materiais mais reticulados, embora apresentem maiores taxas de absorção inicial, quando em estado de equilíbrio de intumescimento apresentam uma menor capacidade de absorção de água. Curvas semelhantes foram obtidas para hidrogéis de ácido acrílico reticulados com MBA onde o intumescimento dos hidrogéis sofreu uma diminuição abrupta com o aumento da concentração de MBA, atingindo valores aproximadamente constantes para maiores concentração do reticulante (OMIDIAN *et al.*, 2003). De acordo com esses autores, uma razão para o aumento da velocidade de intumescimento com o aumento da concentração de MBA está relacionada com a densidade de reticulação. Se a rede polimérica atua somente como uma barreira contra a difusão da água, menos moléculas de água devem difundir para uma rede mais reticulada. Assim diminuindo a densidade de reticulação deve aumentar a velocidade de absorção de água.

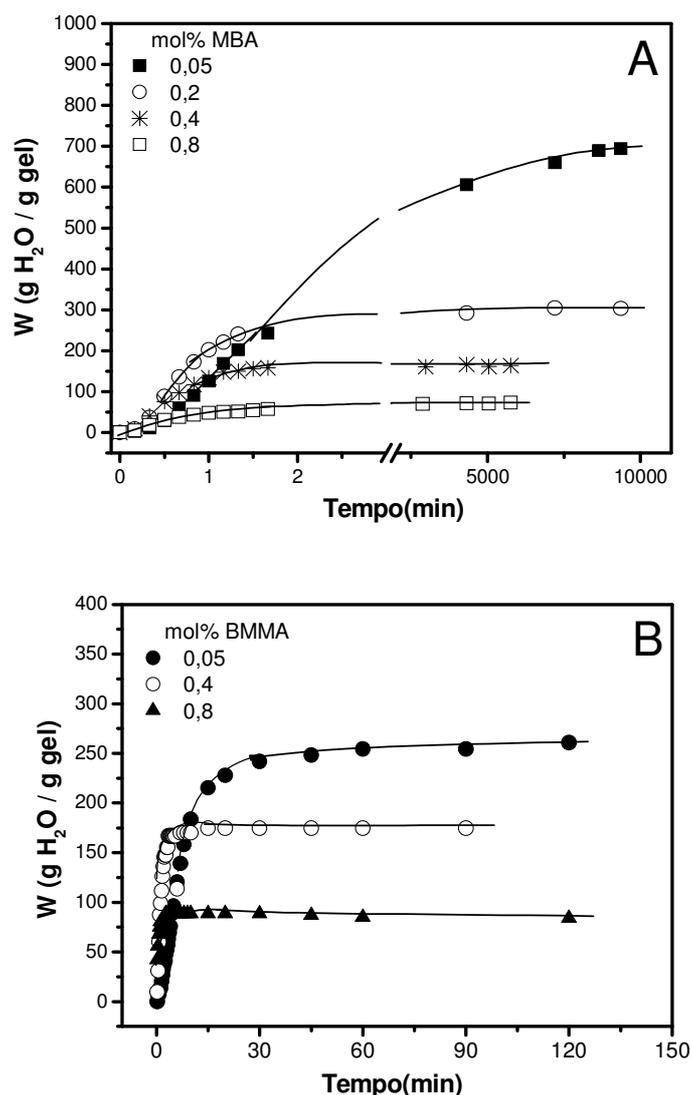


FIGURA 38: Curvas de intumescimento em função do tempo para hidrogéis com diferentes concentrações do reticulante MBA. **(A)** Curvas obtidas por imersão. **(B)** Curvas obtidas por sucção.

No entanto um superabsorvente é um polímero altamente hidrofílico que atrai moléculas de água em vez de repelí-las. A maior densidade de reticulação pode causar uma forte força termodinâmica que faz com que as moléculas de água se difundam mais rapidamente para o interior do hidrogel. Como resultado, espera-se que uma densa rede ofereça uma maior velocidade de absorção de água.

Utilizando o método da sucção por capilaridade para testar o intumescimento de hidrogéis à base de acrilato de sódio e um outro monômero sulfonado reticulados com MBA, [LEE e HSU, \(1998\)](#) também observaram uma

queda brusca no intumescimento em função do aumento da concentração do reticulante. Esse resultado está de acordo com a teoria de Flory que afirma que a força de elasticidade da cadeia na rede oferece um efeito negativo na absorção de água. Sendo assim, quanto maior a concentração de MBA maior será a densidade de reticulação do hidrogel e maior a força elástica da rede, diminuindo então a capacidade de absorção de água do hidrogel (LEE e HSU, 1998).

Na Figura 39 estão apresentados o intumescimento de equilíbrio (W_{eq}) dos hidrogéis em função da concentração do reticulante, obtidos a partir dos dois métodos. Pelos dois métodos observa-se uma tendência de diminuição na capacidade de absorção de água dos hidrogéis com o aumento da concentração do agente de reticulação.

Os perfis das curvas mostram-se diferentes até 0,2 mol% de MBA. Para os hidrogéis menos reticulados maiores valores de intumescimento foram observados a partir do método de imersão, quando comparados com os dados obtidos a partir do método da sucção por capilaridade. Parece que as águas intersticiais contribuem de forma significativa para o intumescimento dos hidrogéis menos reticulados.

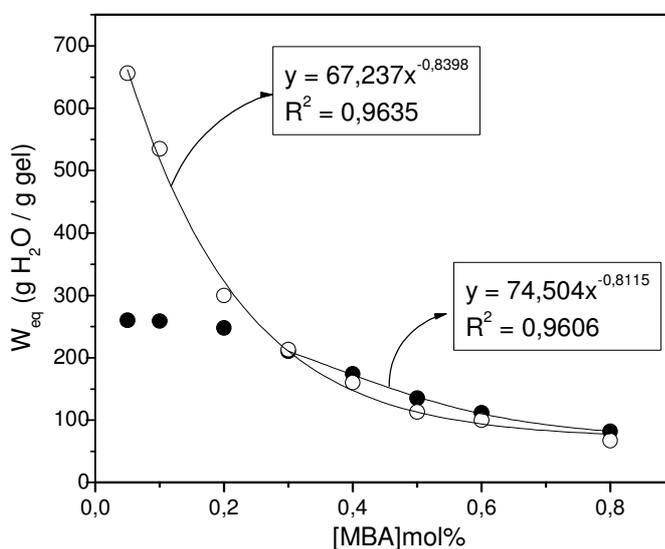


FIGURA 39: Intumescimento no estado de equilíbrio em função da concentração do reticulante MBA, obtidos por: (○) imersão e (●) sucção por capilaridade.

A partir de 0,3 mol% de MBA as curvas apresentam perfis muito semelhantes. Parece que nos hidrogéis mais reticulados, os quais apresentam estruturas mais

fechadas e mais rígidas, as águas intersticiais não contribuem de forma significativa para o intumescimento.

O efeito do reticulante nas propriedades dos hidrogéis é um parâmetro bastante estudado. Analisando a formação e estrutura de géis de poliacrilamida reticulados com MBA em sistemas relativamente diluídos com concentração de monômeros na ordem de 2% (m/v), [NAGHASH e OKAY, \(1996\)](#) observaram que o intumescimento e a massa molar das cadeias na rede (M_C) mostraram-se independentes em função da concentração do reticulante na mistura monomérica inicial. Os valores experimentais de M_C foram maiores que o esperado a partir de cálculos estequiométricos assumindo conversão total, indicando a ineficiência da reticulação devido às reações de ciclização e múltiplas reticulações. Os autores concluíram que, devido a uma maior extensão das reações de ciclização, partículas de microgel formadas no período pré-gel com uma intramolecularidade altamente reticulada atuam como pontos de junção. Aumentando a concentração do reticulante somente aumenta a compactação dessas junções, sem mudar a distância entre os microgéis. A Figura 40 traz um esboço esquemático das possíveis reações de ciclização e reticulações.

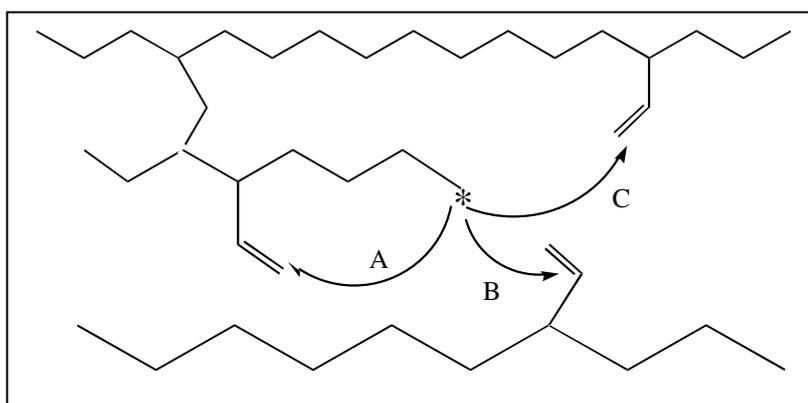


FIGURA 40: Esboço esquemático dos processos de ciclização (A), reticulação (B) e múltipla reticulação (C) numa polimerização via radical livre ([NAGHASH e OKAY, 1996](#)).

Os resultados sumarizados na Figura 39, onde a capacidade de retenção de água dos hidrogéis diminui com o aumento da concentração do agente de reticulação MBA, estão obedecendo à equação de absorção de água de Flory ([FLORY, 1953](#)), que relaciona o intumescimento e os parâmetros estruturais de rede

para o intumescimento de uma rede iônica. A equação de Flory pode ser escrita como na Equação 14:

$$q_m^{5/3} \approx [(i/2v_u S^{*1/2})^2 + (1/2 - X_1)/v_1] / (v_e/V_0) \quad (14)$$

onde q_m é a razão de intumescimento; i/v_u representa a concentração de cargas fixas na rede não intumescida; S^* é a força iônica da solução de intumescimento; X_1 é um parâmetro termodinâmico de interação polímero-solvente; v_1 o volume molar do solvente (agente de intumescimento); a razão v_e/V_0 representa a densidade de reticulação que se refere ao número de cadeias efetivamente reticuladas por unidade de volume. Para o sistema em discussão, os termos entre colchetes são todos constantes e a equação pode então ser simplificada na Equação 15:

$$q_m^{5/3} \approx k (v_e/V_0)^{-1} \quad (15)$$

Uma relação entre q_m e a absorção de água Q pode ser obtida a partir da Equação 16.

$$q_m \approx Q \rho_p / \rho_s \quad (16)$$

onde ρ_p e ρ_s representam as densidades do polímero e do solvente de intumescimento respectivamente (CHEN e ZHAO, 2000). A partir das Equações 15 e 16 pode-se escrever a Equação 17:

$$Q \approx K_1 (v_e/V_0)^{-0,6} \quad (17)$$

Onde K_1 é uma constante. Assumindo que amostras em diferentes concentrações de reticulante (C_r) apresentem a mesma eficiência de reticulação de modo que a razão v_e/V_0 seja proporcional a C_r , então a Equação 18 pode ser escrita:

$$v_e/V_0 = K_2 C_r \quad (18)$$

onde K_2 é uma constante relacionada com a eficiência de reticulação. Das Equações 17e 18 podemos obter a Equação 19.

$$Q \approx K_3 C_r^{-0,6} \quad (19)$$

onde $K_3 = K_1 K_2^{-0,6}$. A Equação 19 fornece uma relação entre a absorção de água Q e a concentração do reticulante e é um teste indireto para a validade da equação de intumescimento de Flory. No trabalho de [POURJAVADI et al., \(2006\)](#) essa mesma relação é citada como na Equação 20:

$$\text{capacidade de intumescimento} \approx K[MBA]^{-n} \quad (20)$$

onde o agente de reticulação é o mesmo empregado em nosso trabalho. K e n são valores constantes para um superabsorvente particular. O valor de n representa a sensibilidade do hidrogel à concentração do reticulante e K um valor útil para comparar a extensão de intumescimento *versus* quantidade de reticulante fixa.

Adicionando uma linha de tendência para os dados de intumescimento obtidos por imersão em função da concentração de MBA, obtem-se uma expressão matemática que representa satisfatoriamente essa linha de tendência com uma boa correlação, como pode ser visto na Figura 38. Para os dados obtidos por sucção a linha foi traçada a partir do quarto ponto. As equações obtidas sugerem uma validade dos dados com a equação de intumescimento de Flory. Os valores de n relativamente próximos das duas equações reforçam a semelhança nos perfis das curvas já mencionados anteriormente. Na Tabela 19 encontram-se alguns valores de n e K obtidos para diferentes hidrogéis reticulados com MBA que obedeceram à lei: $\text{intumescimento} = K[MBA]^{-n}$. Os valores obtidos por imersão e sucção, respectivamente, estão nas últimas linhas da Tabela 19.

Comparando as linhas de tendência a partir dos valores de R^2 , pode-se afirmar que há uma boa correlação para os dados em relação aos da literatura.

TABELA 19: Valores de n e K obtidos a partir de uma relação matemática do tipo: Intumescimento = $[MBA]^n$. R^2 representa a correlação da linha de tendência.

Hidrogel	K	n	R^2	Referência
AAC	92	0,25	-	OMIDIAN <i>et al.</i> , 2003
Proteína-AAC	6,25	0,97	0,8114	POURJAVADI <i>et al.</i> , 2006
Quitosana-AAC-AAM não hidrolisado	2,80	0,67	0,9418	MAHDAVINIA <i>et al.</i> , 2004
Quitosana-AAC-AAM hidrolisado	1,66	0,97	0,9055	MAHDAVINIA <i>et al.</i> , 2004
AAM/NaAAC	67	0,84	0,9635	Este trabalho (imersão)
	74	0,81	0,9606	Este trabalho (sucção)

10.2.2. Determinação da constante de velocidade de intumescimento dos hidrogéis variando a concentração de MBA

Aplicando o mesmo modelo utilizado para a primeira série de hidrogéis (item 7.5 Equação 5), foi possível determinar as constantes de velocidade de intumescimento para os hidrogéis em função da concentração do reticulante MBA, para os dois métodos empregados na determinação do intumescimento. Os valores dos índices de correlações das retas nunca foram inferiores a 0,9. Na Tabela 20 estão listados os valores do intumescimento em água no estado de equilíbrio dos hidrogéis e suas respectivas constantes de intumescimento. Para todos os hidrogéis foi mantida constante a razão de acrilamida para acrilato de sódio, respectivamente 55 mol% e 45 mol%, o iniciador KPS 0,1 mol% e o acelerador TMEDA 0,1 mol%. A concentração inicial de monômeros foi mantida em torno de 24% (m/V).

Os dados de intumescimento obtidos por imersão e sucção por capilaridade fornecem constantes de velocidade de intumescimento que tendem a aumentar com a concentração de MBA.

TABELA 20: Valores de intumescimento em água no estado de equilíbrio (W_{eq}) e constantes de intumescimento (k).

[MBA](mol%)	IMERSÃO		SUCÇÃO	
	W_{eq} (g água/g gel)	$k \times 10^3$ (s^{-1})	W_{eq} (g água/g gel)	$k \times 10^3$ (s^{-1})
0,05	650	$6,5 \pm 3$	260	0,7
0,1	525	$3,6 \pm 3$	259	1,6
0,2	300	22 ± 4	248	6,5
0,3	198	-	210	9,1
0,4	155	28 ± 4	174	13,6
0,5	110	25 ± 3	135	16,0
0,6	100	15 ± 3	112	16,0
0,8	65	15 ± 3	82	17,0

Acrilamida/Acrilato de sódio em mol% = 55/45

Os valores das constantes obtidas por imersão se mostraram superiores aos obtidos por sucção até 0,5 mol% de MBA. A partir desse ponto os valores se assemelham não importando o método empregado. A partir desse ponto observa-se também uma independência da constante com a concentração de MBA. Na Figura 41 as constantes foram grafadas contra a concentração de MBA e fornece uma melhor visualização do fenômeno.

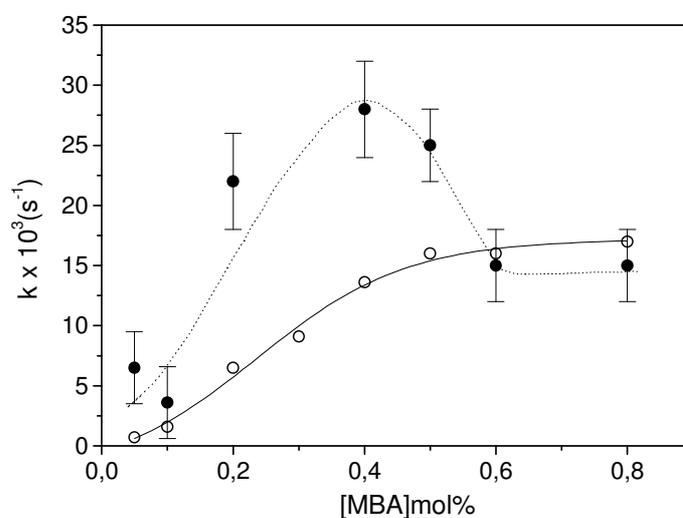


FIGURA 41: Efeito da concentração do reticulante MBA nas constantes de intumescimento. (●) Imersão; (○) Sucção por capilaridade.

Como nos experimentos por imersão com cadinho filtrante o material fica imerso na água, há uma maior área de contato do hidrogel com a água, conseqüentemente a velocidade inicial de absorção tende a ser maior quando comparado ao sistema por capilaridade. Tal fato reflete nos maiores valores das constantes obtidas por imersão.

Para hidrogéis à base de acrilato de sódio reticulados com MBA e polimerizados por suspensão inversa, utilizando dados de intumescimento em água via sucção por capilaridade, [LEE e YEH, \(1997A\)](#), encontraram valores de k que variaram entre $44,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ até valores pequenos como $1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Neste mesmo trabalho, intumescendo em água um hidrogel de acrilato de sódio copolimerizado com 2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato de sódio reticulado com MBA, também polimerizado por suspensão inversa, encontra-se uma constante de intumescimento da ordem de $14,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pelo método da sucção por capilaridade. É importante ressaltar que hidrogéis polimerizados por suspensão inversa são constituídos macroscopicamente por pequenas esferas, o que deve contribuir para uma maior velocidade de absorção de água. Apesar dos hidrogéis terem sido sintetizados em solução, os valores das constantes de intumescimento determinadas (Figura 40) estão na mesma ordem de grandeza dos da literatura e então podem ser considerados hidrogéis com rápido intumescimento.

A dependência da absorção de água e da constante de velocidade de intumescimento com a concentração do reticulante indica que existe uma densidade de reticulação ideal. Na cinética de intumescimento, a absorção inicial de água se deve, primeiramente, à penetração de água para dentro das partículas do polímero através da capilaridade e difusão. A água que penetra é adsorvida e forma ligações de hidrogênio com os grupos hidrofílicos até que os grupos carboxilatos de sódio no polímero sejam dissociados pela água. Após esses grupos serem completamente dissociados, a força de intumescimento é diminuída porque há uma diminuição entre as forças de repulsão entre as cargas fixas da rede (COO^-) e uma diminuição na diferença de pressão osmótica entre a fase polímero e a solução externa causada pela pequena força iônica no hidrogel polimérico ([LEE e WU, 1996](#)).

10.2.3. Efeito da concentração total inicial de monômeros (T) no intumescimento do hidrogel G(55/45)-0,1

Todos os géis até aqui produzidos foram sintetizados com uma concentração total inicial de monômeros na ordem de 24%. (m/v). Sabe-se que a concentração total inicial de monômeros é um parâmetro, entre outros, que afeta a estrutura final do polímero e conseqüentemente influencia nas propriedades do gel, tal como a capacidade de intumescimento. Assim, para fazer uma descrição da estrutura de um hidrogel é necessário não somente informações a respeito do presente estado do hidrogel, mas também informações quanto a sua história, como por exemplo, a forma de preparação do hidrogel. Para verificar o efeito da concentração de monômeros, escolheu-se o hidrogel com composição G(55/45)-0,1, o qual foi sintetizado com concentração inicial total de monômeros (T) 10%, 17%, 24% e 32%.

A Figura 42 mostra o efeito da concentração total inicial de monômeros nas isotermas (25 °C) de intumescimento em água do hidrogel G(55/45)-0,1, obtidas a partir do método da imersão. As curvas mostram um perfil semelhante, com um rápido ganho de massa em função do tempo, seguido de uma região horizontal onde o gel atingiu o estado de equilíbrio de intumescimento. Contudo, o hidrogel com menor valor de T apresentou um maior tempo para atingir o equilíbrio de intumescimento. Na Figura 43 grafamos os valores de intumescimento em água no estado de equilíbrio em função da concentração total inicial de monômeros para o hidrogel G(55/45)-0,1. O intumescimento médio no estado de equilíbrio dos géis com T=10%, 17%, 24% e 32% são respectivamente, 1500, 760, 530 e 340 g água x g hidrogel⁻¹. Observa-se uma diminuição exponencial com o aumento de T tendendo para um valor constante. Embora os géis tenham a mesma quantidade de MBA, o hidrogel G(55/45)-0,1 T=10% parece apresentar um menor grau de reticulação, que contribui para um maior poder de retenção de água. Este hidrogel quando intumescido em água apresentou-se menos rígido, característica de um menor grau de reticulação.

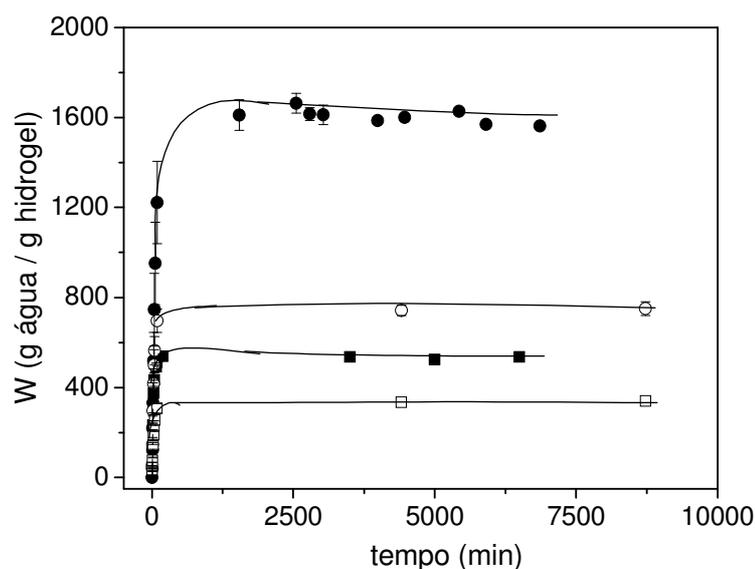


FIGURA 42: Curvas de intumescimento sob 25°C para o hidrogel G(55/45)-0,1 em diferentes concentrações iniciais de monômeros. (●)T=10%, (○)T=17%, (■)T=24% e (□)T=32%. Dados obtidos por imersão.

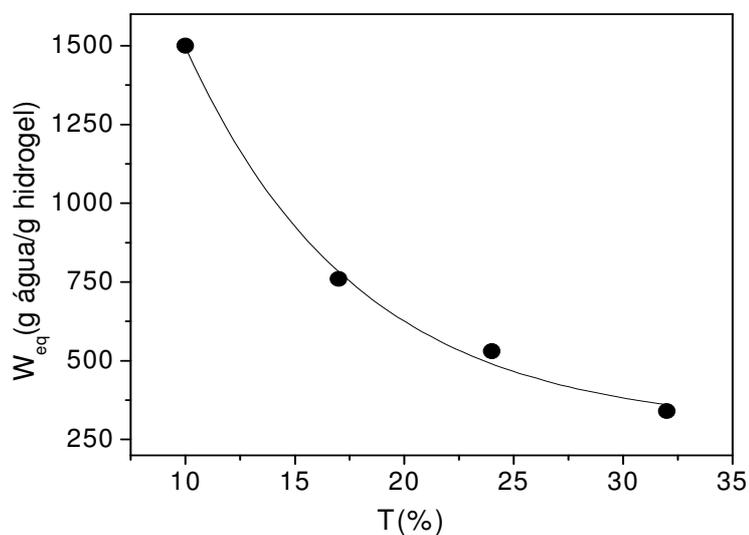


FIGURA 43: Intumescimento em água no estado de equilíbrio para o hidrogel G(55/45)-0,1 em função da concentração total inicial de monômeros (T).

Uma diminuição no intumescimento com o aumento da concentração total inicial de monômeros foi observado para hidrogéis de poli(acrilamida) e cloreto de [(metacrilamido)propil]trimetilamônio (HOOPER et al.,1990; BAKER et al.,1994). Os autores afirmam que aumentando a concentração inicial de monômero na mistura pré-gel, há um aumento na interpenetração das cadeias, melhorando a eficiência de

reação de reticulação no hidrogel resultante. A densidade efetiva de reticulação é provavelmente menor que a densidade de reticulação nominal em menores concentrações iniciais de monômeros. Estes fatos mostram que o intumescimento aumenta com a diminuição da concentração inicial de monômeros.

LEE e YEH, (1997A) afirmam que em maior concentração de monômeros, as reações de transferência de cadeia para o polímero aumentam, especialmente em elevada extensão de conversão. A transferência de cadeia aumenta a quantidade de ramificações e auto-reticulações que afetam as propriedades do polímero.

Hidrogéis copoliméricos de acrilamida e hidroxietilmetacrilato produzidos com menor concentração de monômeros exibem maiores percentuais de intumescimento e o valor do intumescimento no equilíbrio diminui com o aumento da concentração de monômero (ISIK, 2000).

O volume dos poros preenchidos com fluidos aquosos na rede polimérica hidratada de hidrogéis à base do monômero N-etóxiopropilacrilamida reticulado com N,N'-metilenobisacrilamida é maior para o hidrogel produzido com uma menor concentração do monômero, mantida constante as outras condições de síntese (SOLENER et al, 2006).

O efeito da diluição na mistura reacional de polimerização do hidrogel copolimérico de metacrilamida-co-ácido metacrílico foi estudado em relação à absorção de água do hidrogel no equilíbrio em tampão fosfato pH 7,4 sob 37°C (BAJPAI e SINGH, 2006). Os resultados indicam um aumento na absorção de água no equilíbrio com a diluição da mistura reacional até um certo ponto. A partir desse ponto observou-se uma diminuição na absorção de água com posterior diluição da mistura reacional. Os autores justificam os resultados com base no conceito de ciclização, o qual diz que nem todas as ligações duplas do agente de reticulação reagem para produzir reticulações. O potencial de reticulação pode ser perdido devido às reações de ciclização intramolecular, onde as extremidades do reticulante podem reagir com um mesmo seguimento de cadeia formando uma estrutura tipo laço. Numa maior concentração de monômero, quando pouca água está presente durante a polimerização, o macroradical que se propaga é cercado por duplas ligações não reagidas de moléculas do reticulante. Assim, a probabilidade de reação é maior que com as duplas penduradas. Isto significa que há somente uma oportunidade limitada para uma reação de ciclização primária com uma dupla

ligação pendurada. Nesse caso, a quantidade de reticulação é bem maior que a ciclização, e menos água é absorvida pelo hidrogel. Entretanto, quando ocorre diluição, os radicais que se propagam são circundados por muitas moléculas de água, a concentração de duplas ligações é diminuída e o macroradical crescente, mais distante das duplas ligações, reage mais lentamente. Como as duplas ligações penduradas num seguimento de cadeia estão mais próximas, maior será a probabilidade dos macroradicais de reagirem com elas. Como resultado, ocorre uma maior quantidade de ciclização e uma menor quantidade de reticulação na matriz polimérica. Isso finalmente resulta numa maior absorção de água do hidrogel. Contudo é interessante observar que posteriores adições de água, a partir de um ponto, a absorção de água pelo hidrogel diminui. Esse fenômeno pode ser atribuído, possivelmente, a formação parcial de hidrogéis, bem como a formação de seguimentos poliméricos de baixa massa molar que pode ter grande tendência de dissolução na rede hidratada.

A densidade efetiva de reticulação de hidrogéis de N,N'-dimetilacrilamida com uma razão molar fixa de N,N'-metilenobisacrilamida, mostrou-se muito sensível à concentração inicial de monômero se a fração em volume do polímero (v^0) fosse menor que 0,3. Esse comportamento foi explicado pela diminuição na probabilidade de ciclização com o aumento da concentração de monômero (ORAKDOGEN E OKAY, 2006).

10.2.4. Efeito da variação do pH no intumescimento de alguns hidrogéis

Um primeiro estudo foi realizado com o hidrogel G(55/45)-0,1 T=24%, verificando o efeito do pH da solução externa na capacidade de absorção de água pelo hidrogel. Como a capacidade de intumescimento dos hidrogéis aniônicos é apreciavelmente diminuída com a presença de contra-íons (cátions) no meio de intumescimento (POURJAVADI *et al.*, 2006), não foi utilizada nenhuma solução tampão e não controlou-se também a força iônica do meio.

A Figura 44 mostra um gráfico que representa o intumescimento do hidrogel G(55/45)-0,1T=24% em função da variação do pH do meio.

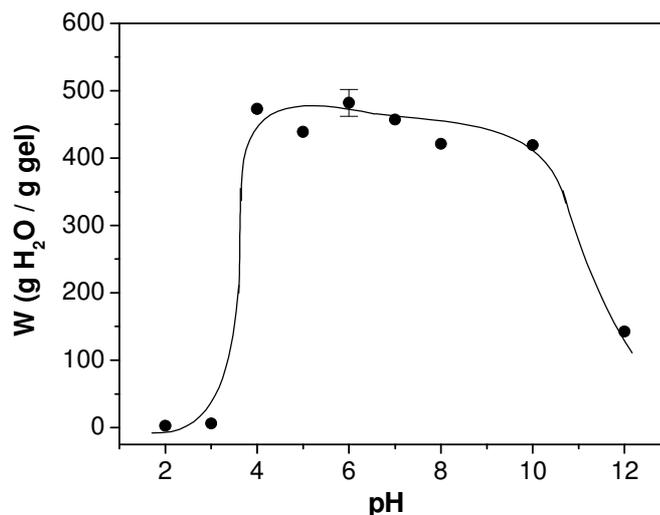


FIGURA 44: Efeito da variação do pH do meio na absorção de água do hidrogel G(55/45)-0,1 T=24%.

Na região de baixo pH (2 e 3), o material absorveu apenas 3 e 6 g H₂O/g gel seco, respectivamente, como pode ser observado na Figura 44. Os valores da absorção mantiveram-se aproximadamente constantes no intervalo de pH entre 4 e 8. Acima do pH 10 observa-se novamente um decréscimo na absorção do gel até pH 12.

LEE e WU, (1996), LEE e WU, (1997) e LEE e YEH, (1997B), observaram resultados semelhantes sobre o efeito do pH na absorção de géis de poliácrlato de sódio-co-hidroxietilmetacrilato e poliácrlato de sódio-co-3-dimetil (metacrilóiloxietil) propano sulfonato de amônio. O platô observado na Figura 43 entre os pHs 4 e 10, é devido à ação tampão dos grupos carboxilato de sódio presentes na rede polimérica. A queda brusca observada na absorção em pH menor ou igual a 3 e maior que 10 aponta para uma perda da ação tampão. As pequenas absorções verificadas nos pHs 3 e 2 podem também ser justificadas pela transformação dos grupos carboxilatos de sódio em grupos ácidos, diminuindo a intensidade das forças repulsivas no interior da rede, como consequência havendo uma retração do gel. Em pH maior que 10 há um excesso de contra íons de sódio que tendem a blindar as cargas fixas da rede na forma de ânions carboxilatos, implicando também na perda da capacidade de absorção e retração da rede polimérica. Evidentemente que a maior força iônica presente nessas extremidades também contribui para uma menor capacidade de absorção do hidrogel.

Como o hidrogel G(55/45)-0,1 T=24% apresentou diferentes comportamentos de intumescimento variando o pH do meio de imersão, investigou-se então o intumescimento no estado de equilíbrio dos hidrogéis G(55/45)-0,1 T=24% e T=10% e um hidrogel comercial, por imersão, em sistemas tamponados, nos pHs 1,2 , 6,5 e 10,4 com força iônica constante de 0,1 mol/L.

Na Figura 45 pode-se observar a tendência da variação do intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis em função do pH, em meio tamponado e de mesma força iônica.

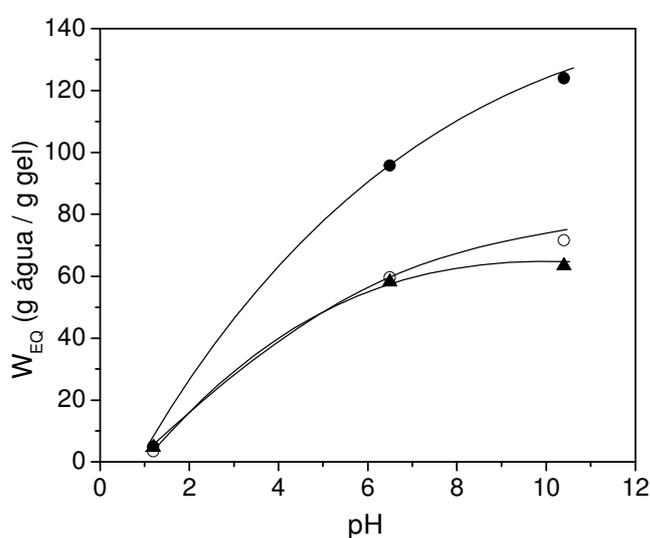


FIGURA 45: Variação do intumescimento máximo dos hidrogéis em função do pH tamponado, sob força iônica constante 0,1mol/L. (●) hidrogel G(55/45)-0,1T=10%; (○) hidrogel G(55/45)-0,1T=24%; (▲) hidrogel comercial.

Comparando a escala da Figura 45 com a da Figura 44, pode-se observar que no sistema tamponado houve uma diminuição significativa na capacidade de intumescimento do hidrogel G(55/45)-0,1T=24% comparado ao sistema não tamponado. Tal fenômeno pode ser justificado pela maior força iônica na solução tampão (MAHDAVINIA *et al.*, 2004), além da influência dos contra-íons que tendem a blindar as cargas fixas da rede polimérica favorecendo a retração da mesma. O hidrogel G(55/45)-0,1T=10%, por possuir um menor grau de reticulação, apresentou um maior capacidade de absorção. Os hidrogéis G(55/45)-0,1T=24% e o comercial se mostraram relativamente semelhantes quanto ao poder de absorção de água, com uma leve superioridade para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24%.

A sensibilidade à mudança do pH do meio no intumescimento dos três hidrogéis citados na Figura 45, foi investigada experimentando a reversibilidade do intumescimento destes hidrogéis quando os materiais foram imersos em solução tamponada alcalina (pH = 10,4) e depois em solução ácida (pH = 1,2), mantendo constante a força iônica.

Na Figura 46 pode-se observar o fenômeno de intumescimento e retração dos hidrogéis, ocorrendo de forma reversível em função da mudança do meio, se alcalino ou ácido.

Para o hidrogel G(5545)-0,1T=10%, embora apresente uma maior absorção quando comparado aos outros hidrogéis, no terceiro ciclo observa-se uma diminuição na altura da onda, reflexo, possivelmente, de um maior entrelaçamento da rede que contribui para uma menor absorção de água. As ondas mais largas referentes a este material são consequência de intervalos de tempos maiores para que o sistema atinja o equilíbrio. Em pH alcalino os hidrogéis intumescem devido à força de repulsão eletrostática ânion-ânion, enquanto em pH ácido, o rápido encolhimento se deve à protonação do grupo carboxilato (POURJAVADI *et al.*, 2006). Este comportamento tipo interruptor on-off, em relação ao intumescimento e encolhimento, tem sido reportados em outros hidrogéis iônicos (GAN *et al.*, 2001; MAHDAVINIA, ZOUURIAAN-MEHR e POURJAVADI, 2004; RICHTER *et al.*, 2004; DEEN e GAN, 2006).

De acordo com MAHDAVINIA *et al.*, (2004) e POURJAVADI *et al.*, (2006) esse comportamento reversível de intumescimento e encolhimento dos hidrogéis em função do pH, apontam esses materiais como fortes candidatos para utilização em sistemas de liberação controlada de fármacos.

Hidrogéis baseados em xantana e poli(álcool vinílico) apresentaram variação no intumescimento em função do pH do meio e os autores sugerem tais materiais com possibilidade de aplicação em sensores de pH (ALUPEI *et al.*, 2002)

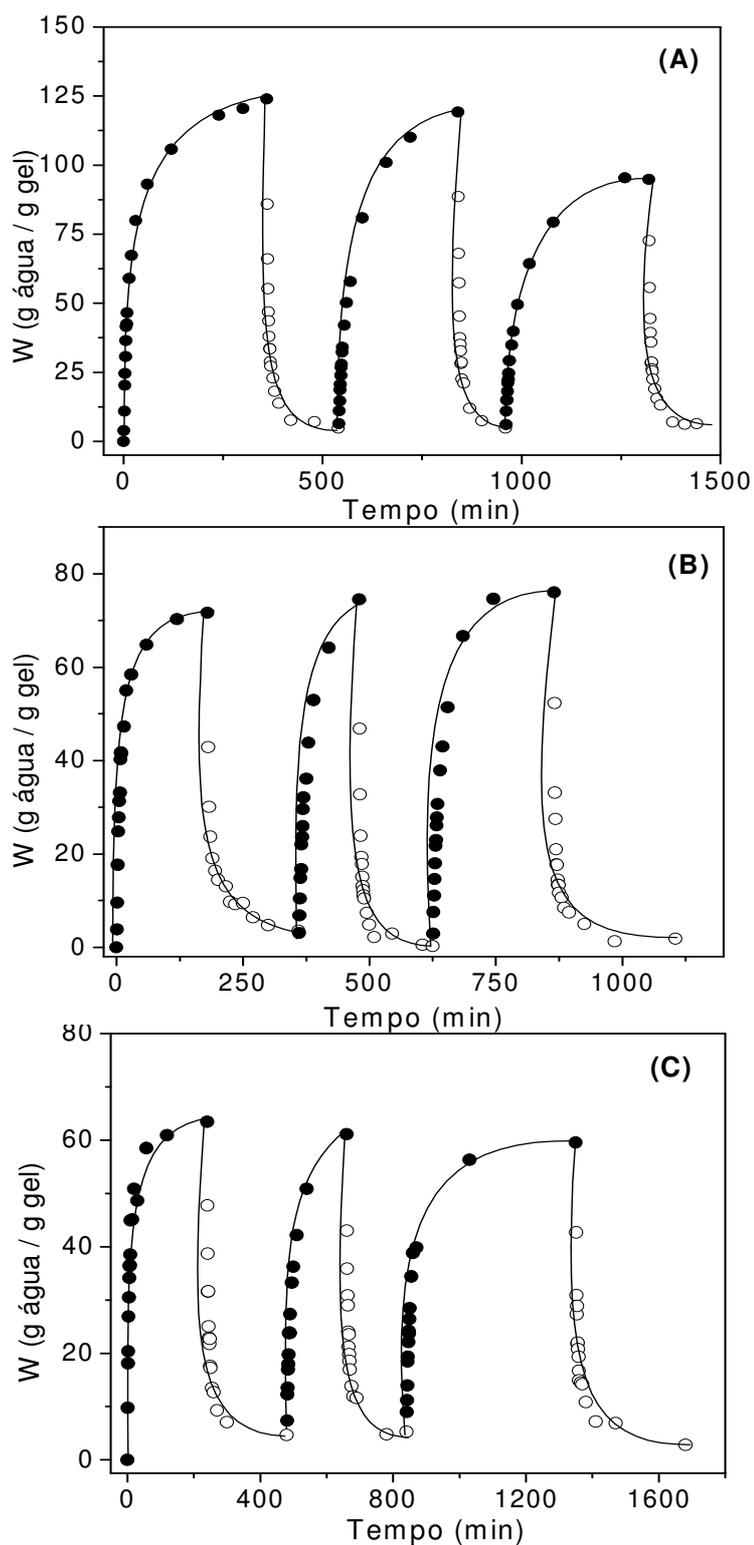


FIGURA 46: Comportamento reversível de intumescimento e retração dos hidrogéis em função do pH tamponado do meio, com força iônica constante. (A) G(55/45)-0,1 T=10%; (B) G(55/45)-0,1 T=24%; (C) comercial. Símbolos fechados pH 10,4; símbolos abertos pH 1,2.

10.3. Estudo da liberação de água

Seguindo os mesmos procedimentos realizados para a primeira série de hidrogéis, foram desenvolvidos experimentos objetivando estudar o processo de liberação de água dos hidrogéis em função da concentração do agente de reticulação MBA. Grafando o percentual de água retida contra o tempo foi possível construir os gráficos de secagem dos hidrogéis intumescidos com água, onde a partir das inclinações das retas foram calculadas as taxas de secagem. A Figura 47 traz algumas curvas de secagem em função do tempo de exposição ao ambiente ($31\pm 1^\circ\text{C}$ e umidade entre 70-80%) para os hidrogéis com concentração de reticulante 0,05, 0,4 e 0,8 mol% além da curva de secagem da água nas mesmas condições de secagem dos hidrogéis. Os dados foram obtidos a partir de experimentos em duplicata. As barras de desvio e as outras curvas referentes aos outros materiais foram omitidas para uma melhor visualização dos fenômenos.

Quando a água é evaporada dos hidrogéis com concentração de MBA 0,05 e 0,4 mol%, são observadas duas linhas retas com diferentes inclinações, indicando duas diferentes taxas de perda de água do hidrogel. O primeiro evento (I) com maior taxa de secagem, deve estar relacionado à água mais fracamente ligada ao hidrogel, como água intersticial ou água das camadas superiores de solvatação dos sítios hidrofílicos. O segundo evento (II) possivelmente está associado à perda das águas mais fortemente ligadas, via ligações de hidrogênio com os grupos carboxilatos e/ou amidas. Os hidrogéis mais reticulados ($[\text{MBA}] = 0,6$ e $0,8$ mol%) apresentaram apenas um evento. As taxas de perda de água foram calculadas a partir das inclinações das retas correspondentes aos primeiros eventos. Todos os coeficientes de correlação linear apresentaram valor acima de 0,99.

As taxas de perda de água e os tempos de secagem no equilíbrio dos hidrogéis foram grafados em função da concentração do agente de reticulação MBA como pode ser visualizado na Figura 48.

Os hidrogéis com maiores taxas de secagem apresentam baixos tempos de secagem e vice-versa. O efeito da densidade de reticulação é mais pronunciado entre 0,3 e 0,5 mol% de MBA. Os hidrogéis com maior grau de reticulação apresentaram uma rápida evaporação de água. Parece que a maior força elástica da rede favorece a liberação de água. A taxa de evaporação e o tempo de secagem da água pura são, respectivamente, $9,6\% \cdot \text{h}^{-1}$ e 10 h.

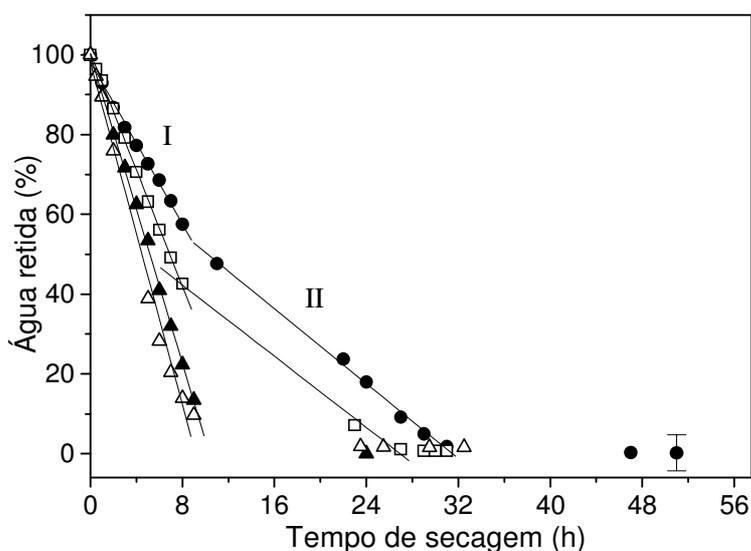


FIGURA 47. Curvas de liberação de água em função do tempo de exposição ao ambiente para alguns hidrogéis variando a concentração do reticulante MBA e curva de evaporação da água pura. (\blacktriangle)Água; (\bullet)[MBA]=0,05mol%; (\square)[MBA]=0,4mol% e (\triangle)[MBA]=0,8mol%

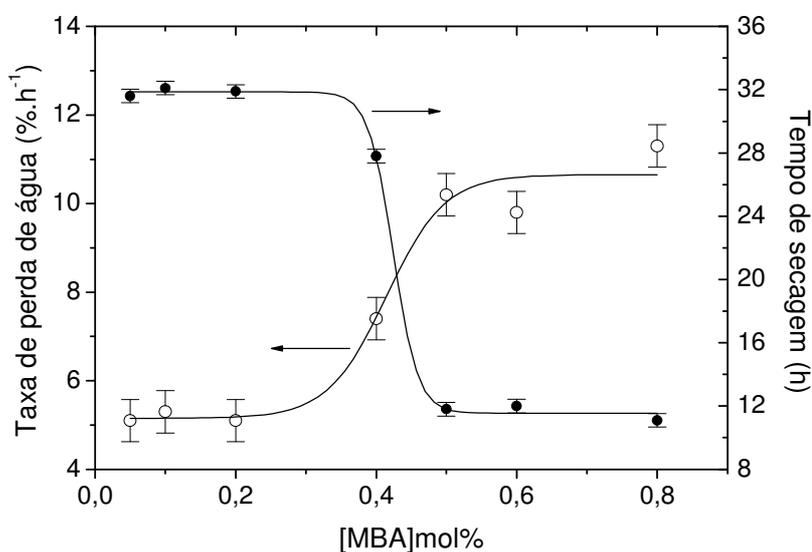


FIGURA 48. Taxas de perda de água e tempo de secagem no equilíbrio em função da concentração do reticulante MBA.

Como condicionadores de solo é preferível materiais que absorvam elevada quantidade de água e de forma rápida, liberando de forma relativamente lenta ou gradativa, os hidrogéis preparados com concentração acima de 0,5 mol% de MBA

apresentam uma taxa de perda de água superior à da própria água e são, portanto, inadequados como condicionadores de solo.

10.4. Hidrogel como sistema de liberação de nitrato

Os hidrogéis poliméricos carregados com nitrato de potássio podem ser entendidos como uma rede de cadeias macromoleculares presas umas as outras, via interações físicas ou químicas, contendo regiões vazias no leito dessa rede. Esses espaços vazios podem variar em volume e são ocupados pelos agentes ativos como, por exemplo, o KNO_3 que é preso por meio de forças físicas. Quando um hidrogel carregado é posto em contato com um meio aquoso, as moléculas de água invadem a superfície do hidrogel e uma frente do solvente em movimento origina duas regiões distintas: uma região vítrea ainda não solvatada localizada na frente da coluna de solvente em movimento e uma região tipo borracha intumescida que fica atrás da frente do solvente. A região exatamente na frente da coluna do solvente é plastificada pelas moléculas do solvente e sofre uma transição de estado de vítreo para borrachoso (THOMAS e WINDLE, 1980). Na Figura 49 está ilustrado um possível mecanismo de intumescimento e liberação de um agroquímico. Inicialmente, não há difusão do agroquímico através da fase sólida do polímero. No entanto, como a água entra na matriz polimérica, o polímero intumescce, possibilitando a saída do agroquímico (SARAYDIN, KRADAG e GÜVEN, 2000).

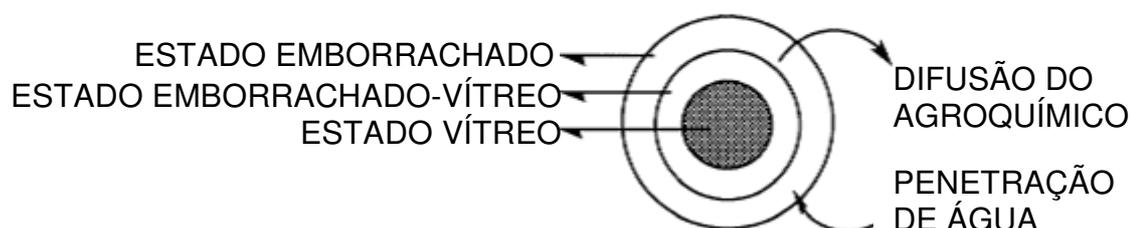


FIGURA 49: Representação esquemática de um processo de intumescimento e liberação de um agroquímico numa matriz polimérica (SARAYDIN, KRADAG e GÜVEN, 2000)

Dependendo da velocidade de difusão das espécies e da relaxação da rede polimérica dois fenômenos são possíveis: (1) se a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero é bem menor que a temperatura experimental, o material

polimérico deve estar num estado borrachoso e suas cadeias apresentam uma maior mobilidade permitindo uma fácil penetração do solvente. Quando isso ocorre fala-se em difusão tipo fickiana que é caracterizada quando a velocidade de difusão do solvente é menor que a velocidade de relaxação da rede polimérica; (2) numa outra situação, se a temperatura experimental for inferior a T_g do material, as cadeias poliméricas não são suficientemente móveis para permitir uma imediata penetração do solvente (ou liberação do agente ativo) do centro do polímero. Tal característica implica num processo de difusão não Fickiano dependendo da velocidade de difusão e relaxação das cadeias.

Tão logo as moléculas de água difundam para os “vazios” no hidrogel, o KNO_3 difunde para fora da rede. Obviamente, uma liberação fickiana deve ser observada se a velocidade de difusão do KNO_3 for menor que a velocidade de relaxação da rede polimérica. Se a velocidade de difusão for maior que a velocidade de relaxação, teremos difusão não fickiana. Quando as duas velocidades estão no mesmo patamar fala-se em processos anômalos.

Os estudos da liberação de KNO_3 foram conduzidos objetivando verificar o efeito das variáveis: percentual de incorporação de KNO_3 , temperatura e tipo de material, na cinética de liberação do sal da matriz polimérica.

As curvas de calibração construídas para quantificar a liberação de KNO_3 dos hidrogéis apresentaram índices de correlação nunca inferior a 0,99. A Figura 50 mostra as curvas de calibração construídas nas temperaturas de 25 e 45 °C.

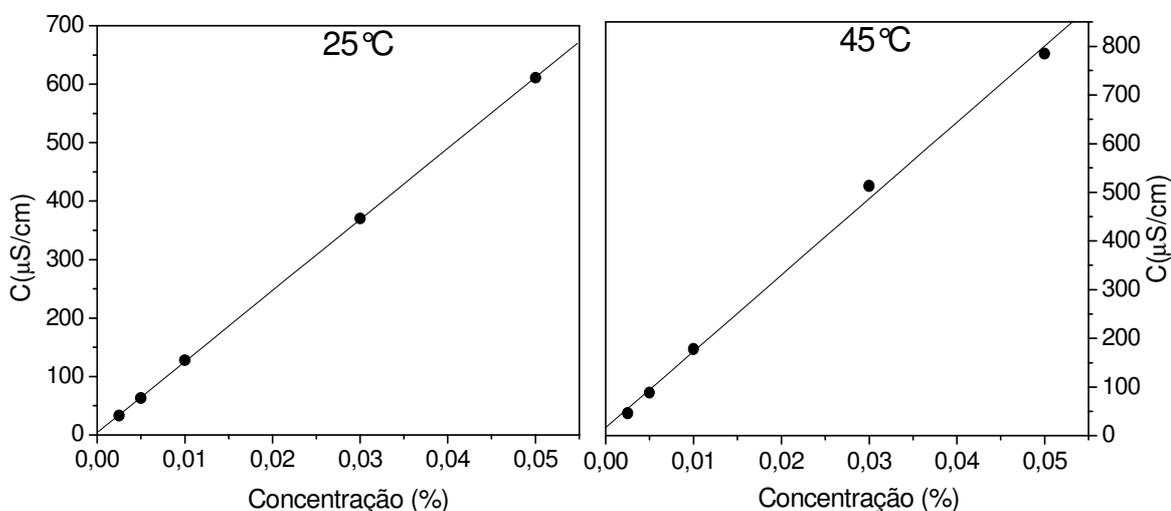


FIGURA 50: Curvas de calibração construídas para quantificar a liberação de KNO_3 .

As Equações 21 e 22 foram obtidas a partir das regressões dos dados da Figura 49, respectivamente para 25 e 45°C.

$$C(\mu\text{S/cm}) = 3,51 + 12172C(\%), R=0,9997 \quad (21)$$

$$C(\mu\text{S/cm}) = 16,2 + 15690C(\%), R=0,9986 \quad (22)$$

A partir das Equações 21 e 22 e dos dados condutimétricos, foram calculadas as quantidades em massa (mg) de KNO_3 liberadas por grama de hidrogel incorporado. As quantidades de KNO_3 liberadas foram então grafadas em função do tempo de liberação.

Curvas típicas de liberação de KNO_3 podem ser visualizadas na Figura 51. As três curvas correspondem às cinéticas de liberação de KNO_3 em 45°C do hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com diferentes percentuais de incorporação de KNO_3 . Os perfis das curvas são característicos para todos os experimentos. No início há uma rápida elevação na quantidade de KNO_3 liberado, seguido por uma diminuição na velocidade do fenômeno até a estabilização do processo ser alcançada. A estabilização é caracterizada pela presença de um platô observado para maiores tempos de liberação.

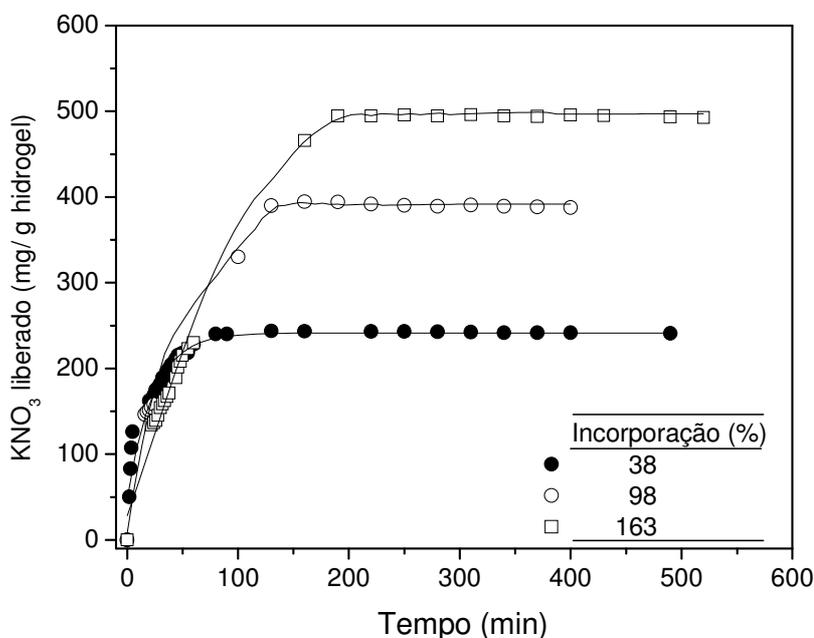


FIGURA 51: Quantidade de KNO_3 liberado a 45°C em função do tempo para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com diferentes percentuais de incorporação.

A quantidade de KNO_3 liberado no equilíbrio foi calculada como uma média dentro do platô de estabilização. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi determinado a partir do primeiro ponto do platô. As curvas na Figura 50 apontam que o percentual de incorporação interfere significativamente na cinética de liberação de KNO_3 . Um maior percentual de incorporação no hidrogel favorece para uma maior quantidade de KNO_3 liberado no equilíbrio bem como é necessário um maior tempo para atingir o equilíbrio. Tal resultado é esperado, visto que uma maior quantidade de sal encontra-se incorporado na matriz polimérica. De acordo com [KIM, BAE e OKANO, \(1992\)](#), quanto maior a quantidade inicial de incorporação, mais rápido é o movimento da frente do solvente penetrando na superfície do hidrogel carregado. Para hidrogéis baseados em carboximetil celulose, álcool polivinílico, acrilamida e metilenobisacrilamida, a quantidade de KNO_3 liberada aumentou com o aumento do percentual do sal carregado no hidrogel ([BAJPAI e GIRI, 2002A](#)). Esses autores ainda afirmam que a presença de uma maior quantidade de sal carregado no hidrogel facilita a relaxação das cadeias macromoleculares.

Para um estudo mais detalhado da cinética de liberação de KNO_3 dos hidrogéis incorporados, partiu-se de um modelo assumindo que a liberação do sal da matriz polimérica é um fenômeno, cuja cinética é de segunda ordem, obedecendo a Equação 23:

$$\frac{t}{C} = A + Bt \quad (23)$$

onde $B = 1/C_{EQ}$, é o inverso da concentração teórica de KNO_3 liberado no equilíbrio e $A = 1/k(C_{EQ})^2$, é o inverso da velocidade inicial de liberação de KNO_3 ([SARAYDIN, KARADAG e GUVEN, 1998](#); [SARAYDIN, KARADAG e GUVEN, 2000](#); [VÁZQUEZ *et al.*, 1997](#); [PENICHE *et al.*, 1997](#)). Grafando t/C em função do tempo t encontram-se retas com bons coeficientes de correlação. A partir da extrapolação das retas para tempo tendendo a zero encontram-se os valores de A . Os valores de B são encontrados a partir da inclinação das retas e conseqüentemente os parâmetros velocidade inicial de liberação (v_i) e a constante de velocidade de liberação (k) são calculadas. Os valores dos índices de correlação linear para todas as regressões desenvolvidas nunca foram inferiores a 0,99. Na Figura 52 pode-se observar três

regressões correspondentes à cinética de liberação de KNO_3 em 45°C do hidrogel G(55/45)-0,1T=24% para três diferentes percentuais de incorporação do sal.

Os parâmetros da cinética de liberação de KNO_3 em 45°C para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% em função do percentual de incorporação de KNO_3 estão listados na Tabela 21. Os valores teóricos, calculados a partir dos valores de B (Equação 23), das concentrações de KNO_3 liberado no equilíbrio estão de acordo com os valores experimentais. Os valores das velocidades iniciais de liberação e das constantes de liberação diminuíram com o aumento do percentual de incorporação do sal. Sabe-se que a cinética de liberação de um hidrogel carregado está intimamente relacionada à sua cinética de absorção e já tem sido estabelecido que um maior intumescimento do hidrogel favoreça para uma maior liberação de um soluto incorporado no hidrogel (COLOMBO, BETTINI e PEPPAS, 1999; BAJPAI e GIRI, 2002A). Como o intumescimento de hidrogéis é fortemente influenciado de forma negativa pela presença de sais dissolvidos, espera-se que uma maior concentração de KNO_3 presente na rede do hidrogel favoreça um menor intumescimento do hidrogel e menores velocidades de liberação do sal são.

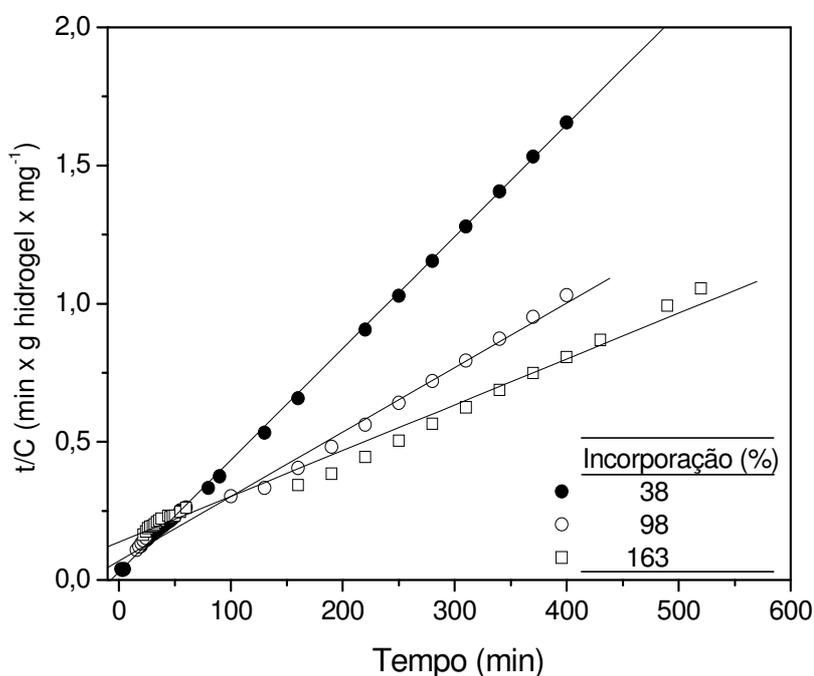


FIGURA 52: Cinética de liberação de KNO_3 de segunda ordem sob 45°C para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com diferentes percentuais de incorporação.

TABELA 21: Parâmetros cinéticos de liberação de KNO_3 em 45°C para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% em função do percentual de incorporação de KNO_3 .

Parâmetros	Percentual de incorporação (%)		
	38	98	163
t_{EQ} (min)	130	160	190
$C_{\text{EQ(EXP)}}$ (mg g hidrogel ⁻¹)	244±1	390±2	495±1
$C_{\text{EQ(CAL)}}$ (mg g hidrogel ⁻¹)	240	429	602
v_i (mg g hidrogel ⁻¹ min ⁻¹)	56,7	14,6	7,28
k (mg ⁻¹ g hidrogel min ⁻¹)	98,4	7,91	2,00

O hidrogel com maior percentual de incorporação deve apresentar uma maior quantidade de sal depositado na superfície do material polimérico. Quando em contato com a água esse sal migra facilmente para o meio aquoso diminuindo a diferença de pressão osmótica existente entre a fase gel e a fase água, conseqüentemente o hidrogel deverá apresentar um poder de absorção de água menor que o esperado para o intumescimento do gel sem a presença do sal incorporado. Como a liberação do sal incorporado está intimamente relacionada com o intumescimento do hidrogel, esse fato pode justificar os menores valores da velocidade inicial de liberação e constante de liberação no hidrogel com maior percentual de incorporação. De acordo com a literatura ([SARAYDIN, KARADAG e GUVEN, 2000](#)), inicialmente não há difusão do agroquímico através da fase sólida do polímero. Entretanto, quando a água entra na matriz polimérica, o polímero intumescce, e o agroquímico na matriz intumescida tende a se difundir para fora do hidrogel. A liberação de NH_4NO_3 incorporado durante a polimerização de um hidrogel copolimérico à base de acrilamida, ácido acrílico, hidroxipropil acrilato, reticulado com glicidil metacrilato, foi mais rápida para maior percentual de sal carregado na matriz polimérica ([WANG, WANG e ZHU, 2007](#)).

Para estudar o efeito da temperatura na cinética de liberação de KNO_3 , utilizou-se o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com 38% de sal incorporado, nas temperaturas de 25°C e 45°C . Na Tabela 22 estão sumarizados os valores dos parâmetros obtidos a partir das curvas de liberação e cinética de liberação do sal. O aumento da temperatura de 25 para 45°C implicou num considerado aumento na

velocidade inicial de liberação e na constante de liberação. Como reflexo houve uma diminuição no tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura possivelmente influenciou positivamente no processo de intumescimento do hidrogel. Como a liberação de KNO_3 do hidrogel é função direta da absorção de água na matriz polimérica, o aumento do intumescimento com a temperatura, provoca também um aumento dos parâmetros cinéticos de liberação do sal. A elevação da temperatura tende a aumentar a mobilidade das cadeias da rede polimérica e aumentar a difusão das moléculas de água, conseqüentemente aumentando o intumescimento do hidrogel (BAJPAI e GIRI, 2002A). Um aumento no intumescimento de hidrogéis à base de psyllium e poliácridamida foi observado com o aumento da temperatura (SINGH et al., 2007). O mesmo fenômeno também foi verificado para hidrogéis copoliméricos de (dimetilamino)etil metacrilato e ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfônico (ÇAVUS e GÜRDAG, 2007).

TABELA 22: Parâmetros cinéticos de liberação de KNO_3 para o hidrogel G(55/45)-0,1T=24% com um percentual de incorporação de KNO_3 de 38%.

Parâmetros	Temperatura (°C)	
	25	45
t_{EQ} (min)	470	130
$C_{EQ(EXP)}$ (mg g hidrogel ⁻¹)	296± 2	244±1
$C_{EQ(CAL)}$ (mg g hidrogel ⁻¹)	299	240
v_i (mg g hidrogel ⁻¹ min ⁻¹)	11,4	56,7
K (mg ⁻¹ g hidrogel min ⁻¹)	12,7	98,4

Um estudo comparativo da liberação de KNO_3 de três hidrogéis com composição diferente foi desenvolvido sob temperatura constante de 25°C. A incorporação do sal nos hidrogéis foi feita a partir de uma solução a 1% de KNO_3 . Na Tabela 23 encontram-se os parâmetros cinéticos dos hidrogéis G(55/45)-0,1T=10% , G(55/45)-0,1T=24% e um hidrogel comercial com os respectivos percentuais de incorporação. O maior percentual de incorporação observado para o hidrogel com concentração de monômero 10% pode ser justificado pelo fato desse material, possuindo um menor grau de reticulação, possivelmente apresentar um maior

volume de espaço vazio no interior da rede que possibilita uma maior carga de sal incorporado. Esse fato reflete em maiores valores de KNO_3 liberado no equilíbrio. Surpreendentemente, os valores da velocidade inicial de liberação (v_i) e da constante de liberação (k) para o hidrogel com menor concentração de monômero, se mostraram menores que os valores para o hidrogel com concentração de monômero 24% nas condições estudadas.

TABELA 23: Parâmetros cinéticos de liberação de KNO_3 em 25°C para três hidrogéis com seus respectivos percentuais de incorporação. Unidades: C_{EQ} ($\text{mg g hidrogel}^{-1}$), v_i ($\text{mg g hidrogel}^{-1} \text{ min}^{-1}$), k ($\text{mg}^{-1} \text{ g hidrogel min}^{-1}$)

Hidrogel	Incorporação (%)	Parâmetros cinéticos				
		t_{EQ} (min)	$C_{EQ(EXP)}$	$C_{EQ(CAL)}$	v_i	k
G(55/45)-0,1T=10%	43	480	342±2	364	4,06	3,04
G(55/45)-0,1T=24%	38	470	296±2	299	11,4	12,7
Comercial	33	100	274±2	285	29,2	35,9

Espera-se que os materiais mais reticulados apresentem uma natureza mais vítrea. Essa natureza vítrea permite uma maior rigidez das cadeias, resultando numa menor absorção de água e conseqüentemente uma menor cinética de liberação (BAJPAI e GIRI, 2002A; BAJPAI e GIRI, 2003). Evidentemente que o processo de liberação de KNO_3 também é função da estrutura do revestimento polimérico, como espessura e porosidade (TOMASZEWSKA e JAROSIEWICK, 2002), e da granulometria do material incorporado. Os parâmetros cinéticos obtidos para o hidrogel comercial incorporado com KNO_3 , apontam para uma rápida liberação do sal, sendo esse material não muito apropriado para um sistema de liberação controlada.

Depois de atingido o equilíbrio de liberação, os hidrogéis foram filtrados em cadinho filtrante e pesados para se estimar a água absorvida em cada material em 25°C. Na Tabela 24 encontra-se os valores de intumescimento no equilíbrio para os três hidrogéis sem a incorporação de KNO_3 e para os materiais incorporados com KNO_3 após a liberação do sal. Apesar dos hidrogéis sofrerem uma considerada diminuição na capacidade de intumescimento, ainda assim são considerados

superabsorventes e apresentam boas perspectivas de aplicação como agentes de liberação de agroquímicos e retenção de água.

TABELA 24: Intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis sem e com a KNO_3 incorporado.

Hidrogel	W_{EQ} (g água/g gel)	
	sem KNO_3	Após liberação do KNO_3
G(55/45)-0,1T=10%	1500	400
G(55/45)-0,1T=24%	530	215
Comercial	330	205

10.5. Hidrogel como sistema de remoção da coloração de águas de efluentes industriais

Nesta parte do trabalho objetiva-se testar o hidrogel denominado G(55/45)-0,1T=24% como um possível adsorvente de corantes encontrados em efluentes industriais. Como modelo de corante empregou-se o Azul de Metileno por possuir uma intensa coloração mesmo em baixas concentrações e apresentar uma estrutura relativamente semelhante a muitos outros corantes. Na Tabela 25 encontra-se características de alguns corantes bastante utilizados como modelos em estudos de adsorção.

A partir do comprimento de onda com intensidade máxima em 663 nm do azul de metileno, foi possível acompanhar a cinética de retenção do corante na matriz polimérica, analisando a solução do corante fora do hidrogel no sistema hidrogel/solução do corante, por meio da espectroscopia UV-VIS. Para a quantificação foi construída a curva de calibração mostrada na Figura 53.

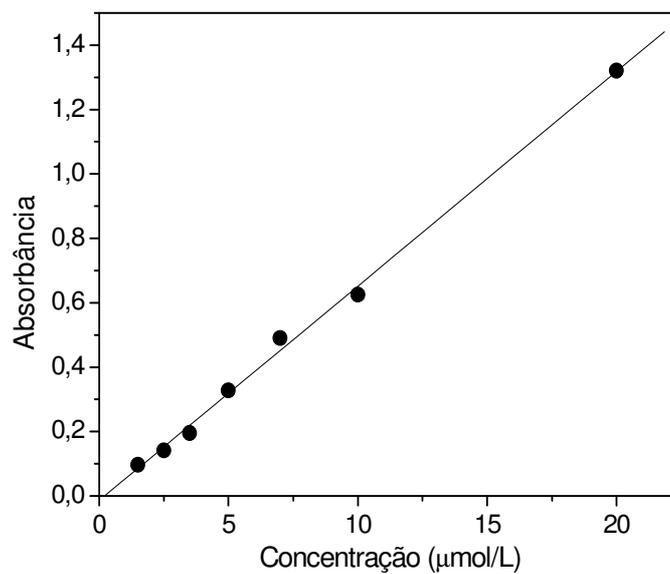


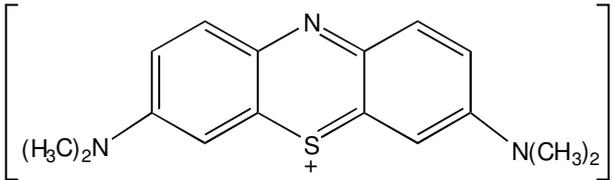
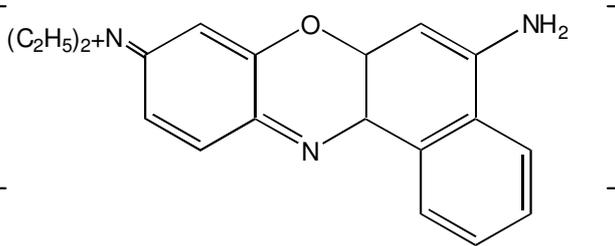
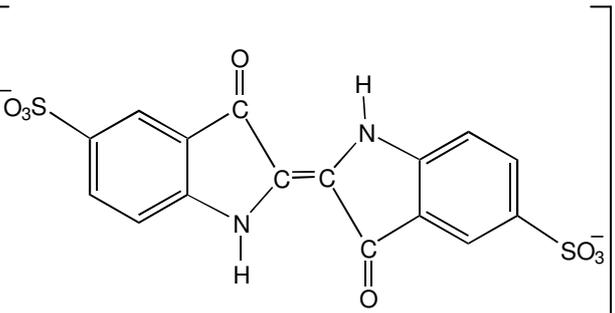
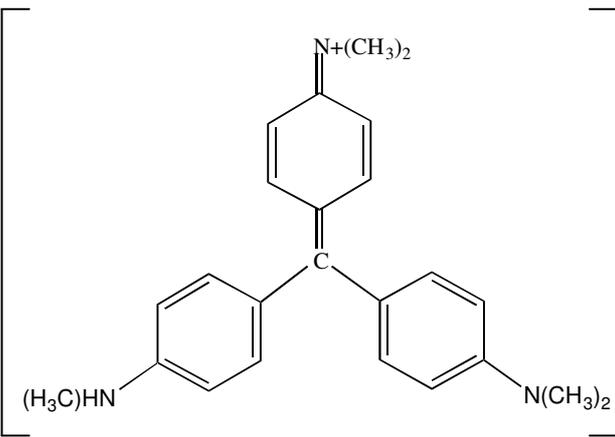
FIGURA 53: Curva de calibração para o azul de metileno.

A partir de uma regressão linear com índice de correlação 0,9986, obteve-se a Equação 24.

$$\mathbf{A} = -0,015 + 0,067\mathbf{C} \quad (24)$$

onde **A** é a absorbância e **C** a concentração da solução do corante.

TABELA 25: Propriedades de alguns corantes utilizados em estudos de adsorção. (EKICI, IŞIKVER e SARAYDIN, 2006; KAŞGÖZ, 2005; SOUSA *et al.*,2008; SARKAR e PODDAR, 1999;TABULATED MOLAR EXTINCTION COEFFICIENT, 2009)

NOME	FÓRMULA ESTRUTURAL	ξ (L/.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{MAX} (nm)
Azul de Metileno 0		73004	662
Azul Básico 12		-	600
Índigo Carmim		19400	610
Violeta de Metila		32108	590

Na Figura 54 pode-se observar espectros eletrônicos da solução de azul de metileno, obtidos a partir da análise da solução externa ao hidrogel em função do tempo de imersão do hidrogel na solução do corante, destacando a banda com intensidade máxima em 663 nm. A rápida diminuição na intensidade da banda com o tempo de imersão do hidrogel aponta para uma considerável diminuição na concentração do corante e conseqüente adsorção do corante na matriz polimérica. Visivelmente foi possível constatar que após o sistema atingir o estado de equilíbrio, o hidrogel passou a apresentar uma coloração azul intensa e a solução do corante uma coloração bastante tênue, indicativo que o pigmento encontra-se retido na rede do hidrogel.

Na Figura 55 pode-se observar a variação da concentração da solução externa ao hidrogel em função do tempo de imersão do hidrogel na solução do corante. O efeito da placa porosa do cadinho (suporte para o hidrogel) na variação da concentração da solução do corante foi subtraído. A curva traçada foi obtida a partir de uma exponencial de decaimento de segunda ordem, reflexo de uma rápida diminuição da concentração do corante com o tempo de imersão do hidrogel. Com aproximadamente 50 minutos de imersão do hidrogel observa-se uma queda aproximada de 65% na concentração do corante em relação à concentração inicial. A partir desse ponto há uma diminuição na taxa de adsorção do corante na matriz polimérica até atingir um platô em torno de 2,2 $\mu\text{mol/L}$ indicativo que o sistema atingiu um estado de equilíbrio.

No equilíbrio, a retenção do corante é de 89 % da concentração inicial, havendo então uma considerável diminuição na concentração do corante. O corante catiônico azul de metileno possivelmente se ancora na estrutura da rede polimérica principalmente por duas vias: atração eletrostática entre o sítio positivo do corante (S+) e os grupos carboxílicos presos na rede polimérica; além das ligações de hidrogênio que podem ocorrer principalmente entre os átomos de hidrogênio das moléculas do corante e os grupos carbonilas no polímero. Evidentemente que interações hidrofóbicas também podem ocorrer entre as duas espécies, favorecendo ainda mais as interações eletrostáticas. Argumentos semelhantes podem ser encontrados no trabalho de [DADHANIYA, PATEL e PATEL, \(2006\)](#).

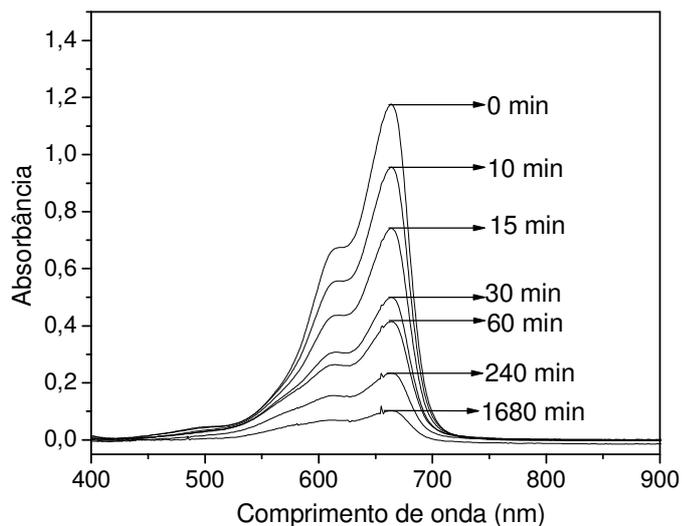


FIGURA 54: Espectros eletrônicos da solução de azul de metileno para vários tempos de imersão do hidrogel G(55/45)-0,1 T=24% na solução do corante.

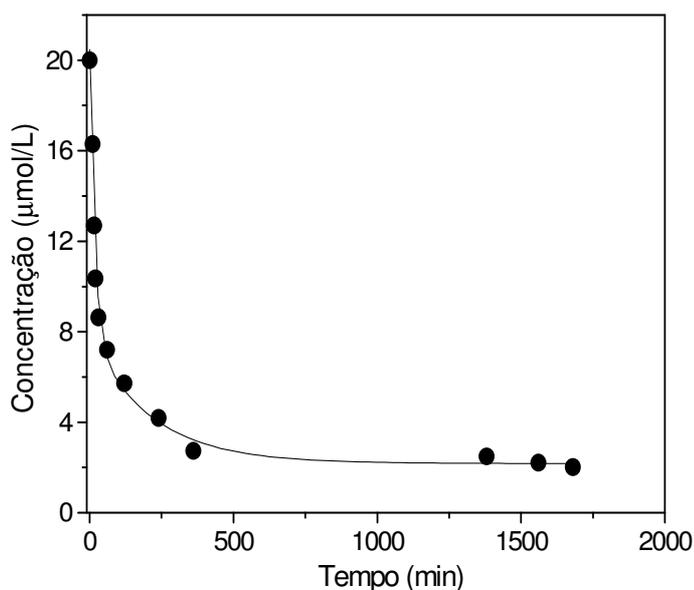


FIGURA 55: Cinética da adsorção do azul de metileno no hidrogel

Fazendo-se uma razão entre a massa de corante adsorvido em relação à massa de hidrogel, no estado de equilíbrio do sistema, encontra-se um valor estimado em torno de 24 mg de corante/g hidrogel, utilizando uma solução do corante com concentração inicial em torno de 7,5 ppm (m/v). Na remoção do índigo carmim por um hidrogel de poli(N-hidroximetacrilamida) modificada com diferentes diaminas, foram encontrados excelentes resultados que variaram entre 149,7 e 237,6 mg de corante/g de hidrogel, para uma concentração inicial da solução do corante de 1000 ppm (KAŞGÖZ, 2006). Hidrogéis à base de N-vinil-2-pirrolidona e

acrilonitrila apresentaram uma capacidade de adsorção na ordem de 2,0 mg de índigo carmim/g hidrogel (SAHINER *et al.*, 1998). Na adsorção de violeta de metila por hidrogéis de poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico) encontra-se valores na ordem de 6 mg corante/g hidrogel (SOLPAN e KÖLGE, 2006). Utilizando azul de metileno, DADHANIYA, PATEL e PATEL, (2006), encontraram valores máximos na ordem de 4 mg do corante/g hidrogel, variando a concentração do corante entre 6 e 26 ppm. Levando em consideração que a capacidade de adsorção de um hidrogel tende a aumentar com o aumento da concentração inicial do corante até um limite de saturação, assim como os valores encontrados na literatura, pode-se apontar o hidrogel G(55/45)-0,1 T=24% como um material com forte potencial quanto à aplicação como adsorvente de corantes orgânicos catiônicos em solução aquosa.

10.6. Estudo dos espectros de RMN ^{13}C dos hidrogéis, variando a concentração do reticulante

No item 10.3 os dados descritos fornecem informações relevantes do estado da água nos géis. Para investigar as propriedades da cadeia do polímero foi empregada a espectroscopia de RMN ^{13}C . Na literatura encontra-se alguns trabalhos que estudam o efeito de reticulantes nos espectros de RMN de hidrogéis (NEPPEL *et al.*, 1988; BEGAM, NAGPAL e SINGHAL, 2004; LOPATIN *et al.*, 2004). Estudos de RMN para outros hidrogéis têm sido apresentados, tal como os baseados em celulose (LENZI *et al.*, 2003; SANNINO *et al.*, 2003), álcool polivinílico (ATTA e ARNDT, 2005) e poliéster (FINNE e ALBERTSSON, 2003). Um trabalho na forma de revisão, sobre a caracterização de hidrogéis usando espectroscopia de RMN foi apresentado por MATHUR e SCRANTON (1996).

A Figura 56 mostra os espectros de RMN ^{13}C de pulsos rápidos dos hidrogéis. Foram observados picos na região de 170-200 ppm de carbonos da carbonila e na região de 10-80 ppm de carbonos de CH e CH₂. As regiões mostram picos relativamente estreitos superpostos num pico mais largo cuja intensidade relativa aumenta com a concentração de reticulante. Os picos largos foram interpretados como sendo decorrentes de cadeias próximas das reticulações que apresentam menor mobilidade e os picos estreitos resultantes de cadeias mais móveis entre as reticulações, cadeias com grupos terminais livres e possivelmente

cadeias livres. Baseado em trabalho anterior (CANDAU, ZEKHINI e HEATLEY, 1986), as atribuições dos picos “estritos” são as seguintes: 37 ppm – CH₂ da cadeia principal; 43 ppm – CH da acrilamida; 46 ppm – CH do acrilato de sódio; 180 ppm – carbonila da acrilamida; 185 ppm – carbonila do acrilato de sódio. Nenhum pico atribuído somente ao reticulante MBA foi observado devido à baixa intensidade e provavelmente a grande “largura”.

É notável que nas regiões de CH e CH₂, os picos estreitos permaneçam claramente distinguíveis em todas as amostras (embora eles se tornem mais largos com o aumento da concentração do reticulante), entretanto na região da carbonila os picos mais “estritos” diminuem significativamente quando a concentração do reticulante aumenta, não sendo observável com 0,8 mol% de MBA, exceto por um pico muito pequeno de acrilato de sódio. Essa diferença de comportamento pode ser interpretada devido à diferença no mecanismo de relaxação entre os carbonos protonados e os carbonos de carbonila. Na frequência de ressonância empregada, a carbonila tem uma maior contribuição do CSA (Chemical Shift Anisotropy) enquanto que o carbono protonado relaxa principalmente por interação DD (dipolo-dipolo) com os prótons ligados. Em sistemas rígidos, ambas as interações resultam em alargamento de linha estática de dezenas de kHz, enquanto que em sistemas isotropicamente “móveis” este alargamento seja próximo de zero. Em sistemas reticulados ou entrelaçados de mobilidade restrita, ambas as interações mostram um pequeno componente residual não completamente sem movimento. Entretanto, a interação DD residual será reduzida por desacoplamento de próton, deixando de alguma forma picos mais “estritos” do que aqueles enlargados por CSA.

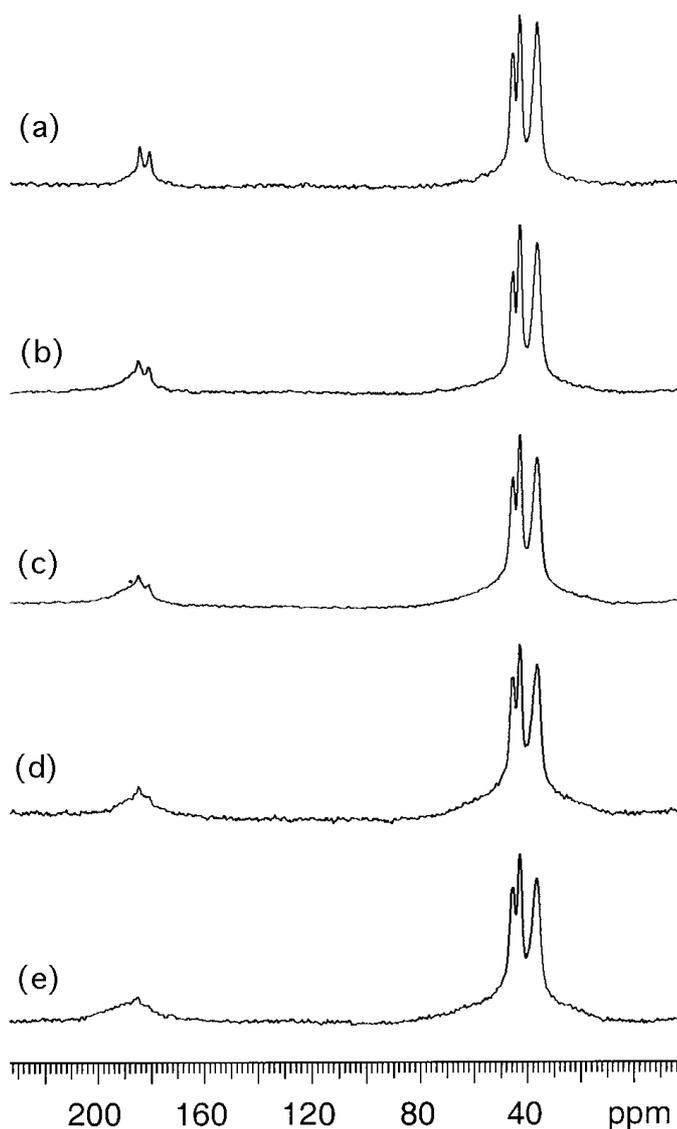


FIGURA 56: Espectros de RMN ^{13}C dos géis obtidos usando pulsos “rápidos”. As concentrações do reticulante foram (mol%): (a) 0,1; (b) 0,2; (c) 0,3; (d) 0,5; (e) 0,8.

Para quantificar a magnitude dos componentes “largos” e “estreitos”, foi feita uma análise dos carbonos CH e CH_2 usando um “software” fornecido pelo fabricante. A região de - 5 a 95 ppm foi ajustada a quatro linhas, três “estreitas” e uma “larga”, todas assumindo ser de tipo de linha Lorentzian. Como um exemplo da qualidade de análise, a Figura 57 mostra o ajuste total e individual dos componentes para a amostra com 0,5 mol % de MBA.

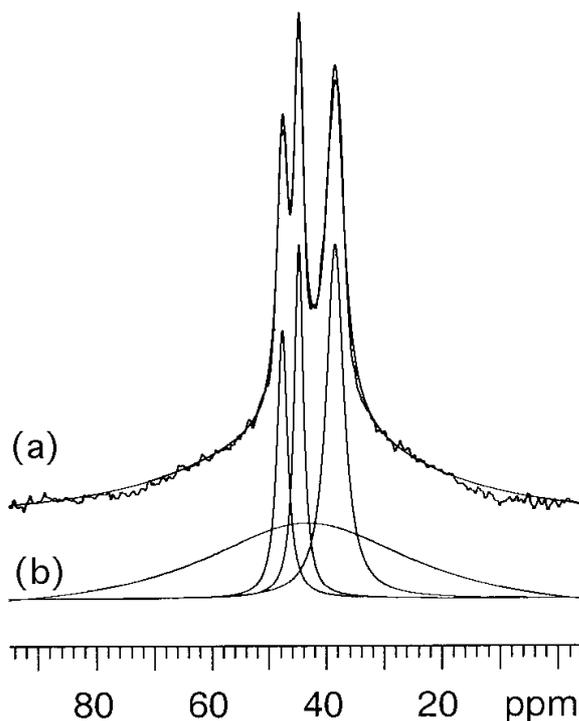


FIGURA 57: Análise dos componentes na região dos CH e CH₂ do gel com 0,5 mol% de MBA. (a) espectro experimental com ajuste total superposto; (b) componentes individuais, um “largo” e três “estreitos”.

Os resultados dos ajustes de espectros repetidos estão resumidos na Figura 58 (proporção do componente “largo” expresso como a percentagem da intensidade total) e a Figura 59 (largura de linha dos quatro componentes). Observa-se que na Figura 58 as larguras de linhas reportadas são os ajustes das larguras corrigidas para o alargamento artificial de 50 Hz imposto pela exponencial em peso do decaimento de indução livre antes da transformação de Fourier, e são, portanto, larguras verdadeiras.

A proporção do componente “largo” é bastante elevada e aumenta paulatinamente, embora de forma não linear com a concentração de MBA. A proporção do componente “largo” aumenta mais rapidamente até 0,3 mol% de MBA, seguido de uma desaceleração. Esse fenômeno pode ser entendido como sendo devido aos segmentos de cadeia livres que contribuem para os picos “estreitos” que devem se comportar como um componente móvel residual independente da concentração de MBA.

Espera-se que a dinâmica da matriz polimérica tenha uma influência nas propriedades de absorção de água de modo que uma maior quantidade de água

é absorvida para uma menor concentração de MBA, ficando a matriz polimérica altamente intumescida (maior proporção do componente “estrito” reflexo de uma maior mobilidade de componentes da cadeia), no entanto a água é liberada mais lentamente em maior concentração de MBA (maior proporção do componente “largo”, reflexo de uma menor mobilidade de componentes da cadeia).

Na Figura 59 observa-se uma pequena elevação no perfil das curvas de larguras de linha com a concentração do MBA, indicando que as proporções dos componentes “estrito” e “largo” variam mais que suas mobilidades intrínsecas.

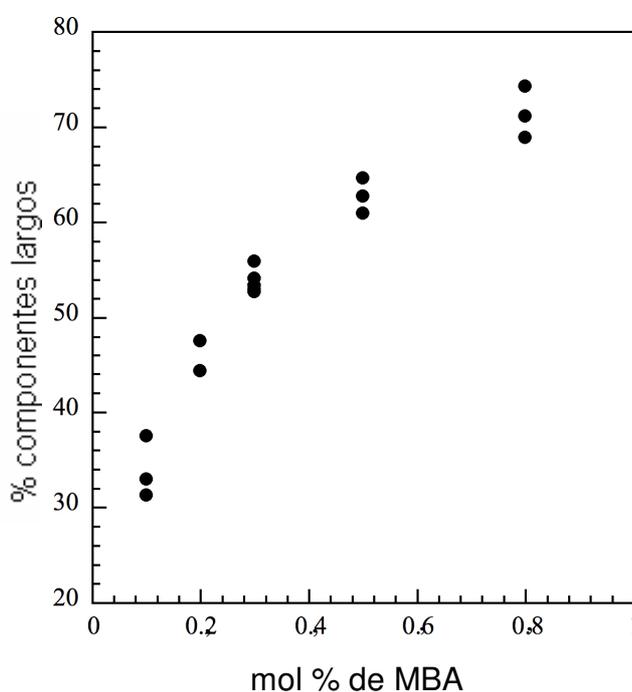


FIGURA 58: Intensidade em porcentagem do componente “largo” a partir da análise dos componentes das regiões de CH e CH₂ dos géis em função da concentração de MBA.

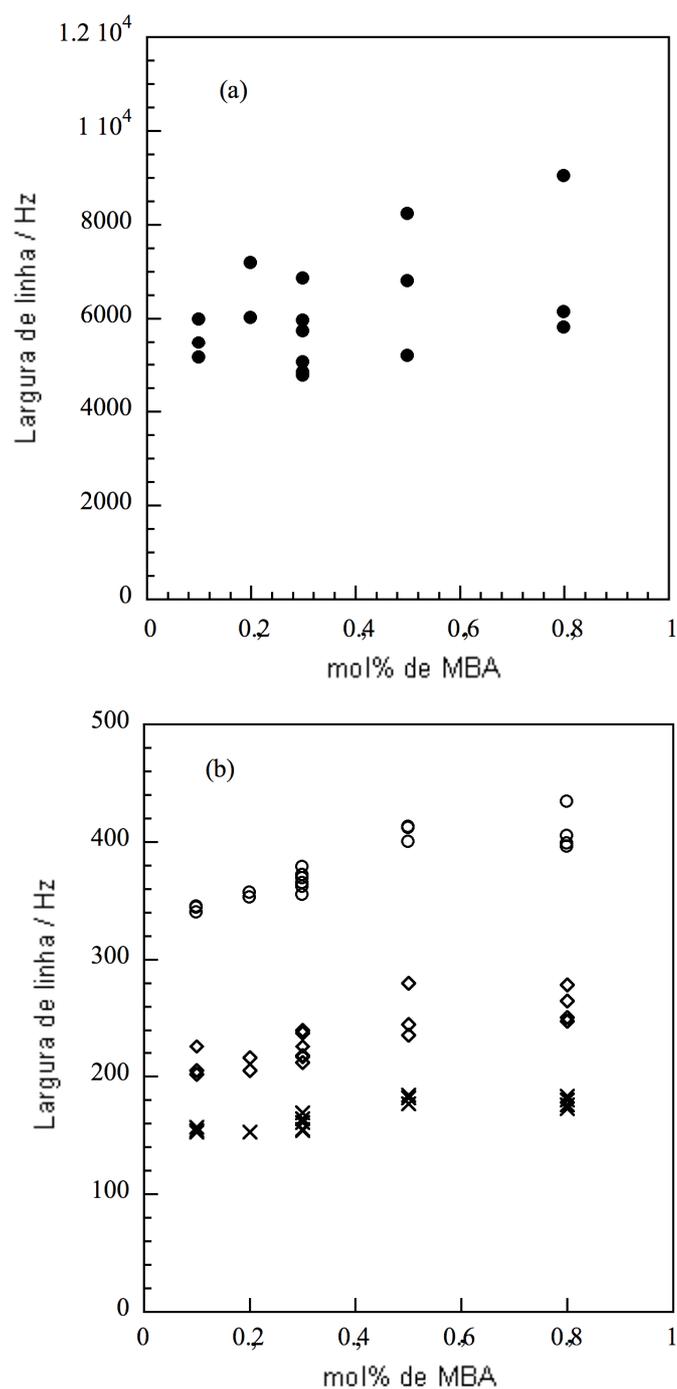


FIGURA 59: Largura de linha a meia altura dos componentes das regiões de CH e CH₂ em função da concentração de MBA. (a) componente “largo”; (b) os três componentes “estritos” (○ CH₂, × CH de acrilamida, ◇ CH de acrilato).

10.7. Análises mecânicas

A Figura 60 ilustra a dependência do intumescimento dos hidrogéis na forma cilíndrica em função da concentração do reticulante e da temperatura da água de imersão.

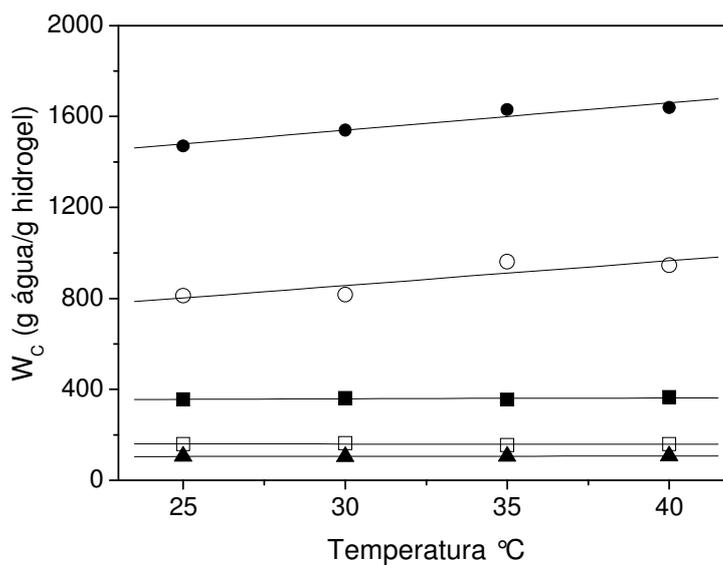


FIGURA 60: Capacidade de intumescimento dos hidrogéis G(55/45) nas formas cilíndricas em função da temperatura. (●) [MBA]=0,05mol%, (○) [MBA]=0,1mol%, (■)[MBA]=0,2mol%, (□)[MBA]=0,5mol% e (▲)[MBA]=0,8mol%

Como esperado, o intumescimento dos hidrogéis nas formas cilíndricas sofreu uma diminuição com o aumento da concentração do reticulante. Esses resultados estão em conformidade com os experimentos realizados com os hidrogéis na forma de pó em cadinhos filtrante. Os hidrogéis menos reticulados (0,05 – 0,2 mol% de MBA) apresentaram uma maior capacidade de intumescimento quando comparado com os respectivos hidrogéis na forma de pó. Possivelmente esse fato está relacionado a uma maior quantidade de água presente na superfície dos cilindros intumescidos, o que não ocorre nos experimentos realizados com cadinho filtrante, cujo excesso de água é removido por sucção.

O efeito da temperatura no intumescimento dos hidrogéis com [MBA] = 0,2; 0,5 e 0,8 mols% não foi perceptível. Para os hidrogéis com [MBA] = 0,1 e 0,05 mol% ocorre um pequeno aumento do intumescimento com a

elevação da temperatura, principalmente a partir de 30°C. A partir de 40°C parece estabilizar o sistema. Para um copolímero de ácido acrílico e acrilamida, observou-se que entre 24 e 35°C o material apresentou um pequeno aumento na capacidade de absorção com o aumento da temperatura devido ao movimento das cadeias do copolímero. Acima de 35°C ocorreu uma pequena diminuição da absorção devido à liberação de material solúvel em água (LIU e REMPEL, 1997). Um pequeno aumento no intumescimento de hidrogéis de acrilamida com a elevação da temperatura de 25 a 40°C foi atribuído a mudanças nas interações polímero-solvente que alteram as propriedades termodinâmicas, principalmente ΔG da mistura (MUNIZ e GEUSKENS, 2001 e KAYMAN, OKAY e BAYSAL, 1998).

A Figura 61 mostra a dependência da tensão com a razão de deformação para o hidrogel com concentração de MBA 0,1 mol% (G(55/45)-0,1) sob temperatura de 25°C. Todos os outros hidrogéis apresentaram curvas de tensão-deformação semelhantes à obtida para o hidrogel G(55/45)-0,1. Em todos os experimentos utilizou-se a região linear das curvas de tensão-deformação, destacada pelas setas na Figura 61, para o cálculo do módulo elástico (E). O módulo elástico foi calculado a partir da inclinação dessa reta.

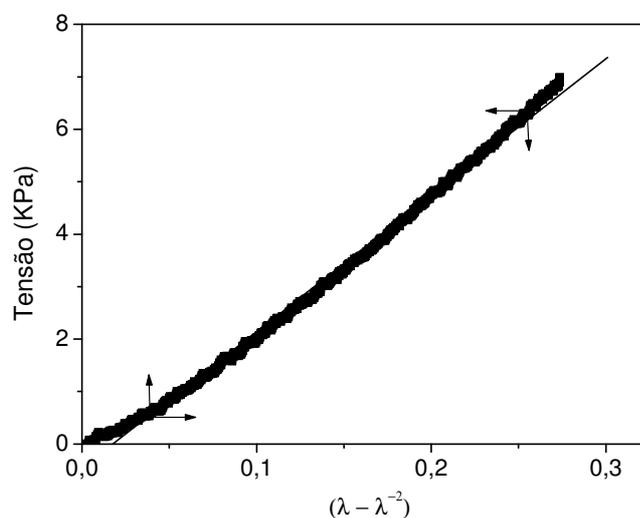


FIGURA 61. Curva de tensão-deformação para o hidrogel G(55/45)-0,1 sob 25°C. As setas destacam a região linear utilizada no cálculo da inclinação da reta.

A variação dos módulos elásticos de compressão dos hidrogéis G(55/45) em função da concentração do reticulante MBA e da temperatura pode ser visualizada na Figura 62.

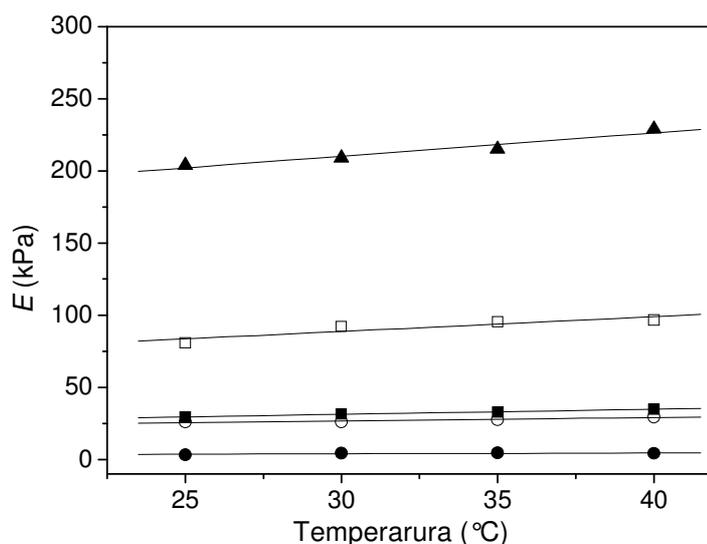


FIGURA 62: Variação dos módulos elásticos de compressão (E) em função da temperatura e da concentração do reticulante para os hidrogéis G(55/45). (●) [MBA] = 0,05 mol%, (○)[MBA] = 0,1 mol%, (■)[MBA] = 0,2 mol%, (□) [MBA] = 0,5 mol% e (▲)[MBA] = 0,8 mol%

Para uma temperatura fixa, observa-se uma elevação nos valores dos módulos elásticos com o aumento da concentração do agente de reticulação. Em 25°C, o valor de E aumenta de 3,31 kPa (0,05 mol% de reticulante), para 204 kPa (0,8 mol% de MBA). A maior concentração do reticulante fornece à rede uma maior resistência mecânica, refletindo em maiores valores para os módulos elásticos. Esses resultados estão em conformidade com os resultados de intumescimento, onde uma maior resistência mecânica contribui de forma negativa para a capacidade de absorção dos hidrogéis.

O efeito da temperatura nos valores de E é bastante discreto, havendo uma pequena tendência de elevação do módulo elástico com o aumento da temperatura. Esse fenômeno é um pouco mais acentuado para os hidrogéis mais reticulados ([MBA] = 0,5 e 0,8 mol%). [GUILHERME *et al.* \(2005\)](#) observaram um ligeiro aumento na tensão de compressão e consequentemente um aumento no valor de E para hidrogéis à base de goma de cajueiro copolimerizada com acrilamida, quando a temperatura foi aumentada de 25 até 50 °C. De acordo com os autores, isso se deve às propriedades de materiais superabsorventes. O aumento da temperatura facilita ainda mais a entrada de água, causando uma expansão da rede polimérica. Como resultado as cadeias tornam-se mais expandidas havendo um

aumento na resistência à deformação. Embora a temperatura não tenha tido uma influência muito significativa no intumescimento dos hidrogéis G(55/45), parece que o aumento da temperatura contribuiu para um aumento da pressão interna da rede intumescida, havendo um aumento nos valores de E . Esse efeito foi mais intenso para a rede mais reticulada como pode ser visto na Figura 61.

A densidade de reticulação aparente (ν_e), determinada a partir dos valores dos módulos elásticos e de dados de intumescimento, foi calculada usando a Equação 10. Na Figura 63 estão grafados os valores de densidade de reticulação aparente em função da temperatura e da concentração do reticulante MBA para os hidrogéis G(55/45).

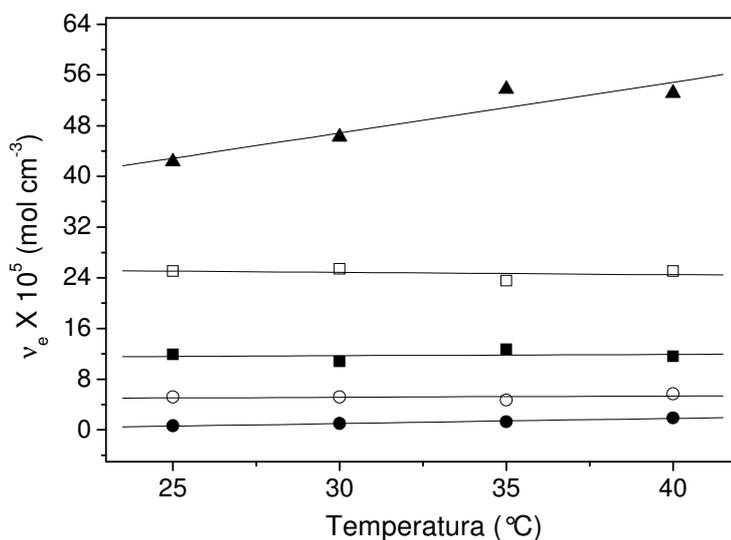


FIGURA 63: Variação da densidade de reticulação aparente ν_e em função da temperatura e da concentração do reticulante para os hidrogéis G(55/45). (●) [MBA] = 0,05 mol%, (○)[MBA] = 0,1 mol%, (■)[MBA] = 0,2 mol%, (□)[MBA] = 0,5 mol% e (▲)[MBA] = 0,8 mol%

Na Tabela 26 encontram-se resumidos os valores dos módulos elásticos e das densidades de reticulação aparente em função da temperatura e da concentração do reticulante MBA.

TABELA 26: Valores dos módulos elásticos E (kPa) e das densidades de reticulação aparente ν_e (mol.cm⁻³) para os hidrogéis G(55/45) variando a concentração de MBA e a temperatura.

[MBA] mol%	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	E	$\nu_e \times 10^5$						
0,05	3,3	0,64	4,4	1,0	4,6	1,3	4,2	1,9
0,1	26,0	5,2	26,2	5,2	27,6	4,7	29,5	5,7
0,2	29,5	11,9	31,6	10,8	32,9	12,7	34,9	11,6
0,5	80,9	25,1	92,2	25,4	95,5	23,6	96,7	25,1
0,8	204	42,3	209	46,2	215	53,7	229	53,1

O aumento da densidade de reticulação com o aumento da concentração de MBA significa que o material tornou-se mais rígido e isso reflete também nos valores dos módulos elásticos. O efeito da temperatura na densidade de reticulação aparente dos hidrogéis parece ser insignificante, principalmente para os hidrogéis com [MBA] = 0,1 a 0,5 mol%. Para os hidrogéis com [MBA] = 0,05 e 0,8 mol% observou-se um leve aumento nos valores de ν_e com a elevação da temperatura. Valores de ν_e na mesma ordem de grandeza foram obtidos para hidrogéis com redes semi-interpenetradas de poliacrilamida e poli(N-isopropilacrilamida) (MUNIZ e GEUSKENS, 2001).

10.8. Medidas reológicas

A reologia dinâmica é uma ferramenta que possibilita estudar as propriedades viscoelásticas de géis poliméricas. Para este estudo, são aplicadas tensões ou deformações ao material e analisadas suas respostas também na forma de deformação ou tensões. A deformação é uma medida da mudança de forma de um corpo. As relações entre tensões e deformações constituem as chamadas equações reológicas de estado que representam as propriedades reológicas do material (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Nas medidas reológicas dinâmicas, a amostra é submetida a uma tensão ou deformação oscilatória. A oscilação é imposta alternando a aplicação e a

remoção de uma tensão ou deformação por um determinado tempo e a uma dada frequência.

Quando um material de natureza polimérica é submetido a uma pequena taxa de deformação ou quando a deformação é aplicada lentamente, o arranjo das cadeias macromoleculares não se afasta muito de sua posição de equilíbrio. Nessas condições encontra-se o limite do que é conhecido como região de viscoelasticidade linear (RVL) (LOPES e ANDRADE, 1991). Sendo assim, a deformação ou tensão escolhidas devem garantir que as medidas ocorram dentro dessa faixa de linearidade viscoelástica, ou seja, que o módulo de cisalhamento complexo (G^*) seja independente da deformação ou tensão aplicadas.

O módulo de cisalhamento complexo pode ser calculado do torque resultante, e por aplicação de complexas equações de oscilação. Pode ser resolvido em uma componente real G' e uma componente imaginária G'' de acordo com a Equação 25: (CANEVAROLO JUNIOR, 2003)

$$G^*(\omega) = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \right] = G' + iG'' \quad (25)$$

Onde: τ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento

γ_0 é a amplitude da deformação

δ é o ângulo de fase (defasagem em relação à deformação de cisalhamento)

A componente G' , chamada de módulo de cisalhamento dinâmico elástico ou módulo de armazenamento em cisalhamento, é uma medida da energia de deformação elástica reversível, enquanto que a componente G'' , chamada de módulo de cisalhamento dinâmico viscoso ou módulo de perda em cisalhamento, representa uma medida da energia irreversível dissipada durante o fluxo.

Um hidrogel consistindo de uma rede polimérica tridimensional e um solvente imobilizado dentro dessa rede representam um sólido elástico. Como a estrutura da rede não é capaz de dissipar energia através de fluxo, a componente G'' tem origem no fluxo viscoso das moléculas do solvente dentro do rede do hidrogel. Na realidade, os valores medidos de G'' estão na ordem de 0,1-5% do valor de G' , de modo que G'' pode ser negligenciado (KULIKE e NOTTELMAN, 1989)

No estudo das propriedades viscoelásticas dos hidrogéis após a síntese, foram desenvolvidos primeiramente ensaios para se detectar a faixa de

viscoelasticidade linear de cada material, ou seja, a região onde G' e G'' independem da tensão aplicada. Na Figura 64 encontram-se os valores de G' e G'' em função da tensão aplicada para os quatro géis com composição G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA de 0,1 – 0,8 mol%. Os experimentos foram desenvolvidos em temperatura e freqüência constantes, respectivamente 25°C e 1 Hz. A partir da Figura 64 pode-se identificar uma região de viscoelasticidade linear para os quatro materiais numa faixa de tensão que vai de 3 a 6 Pa. Os experimentos de varredura de freqüência foram realizados dentro dessa faixa de tensão para todos os hidrogéis.

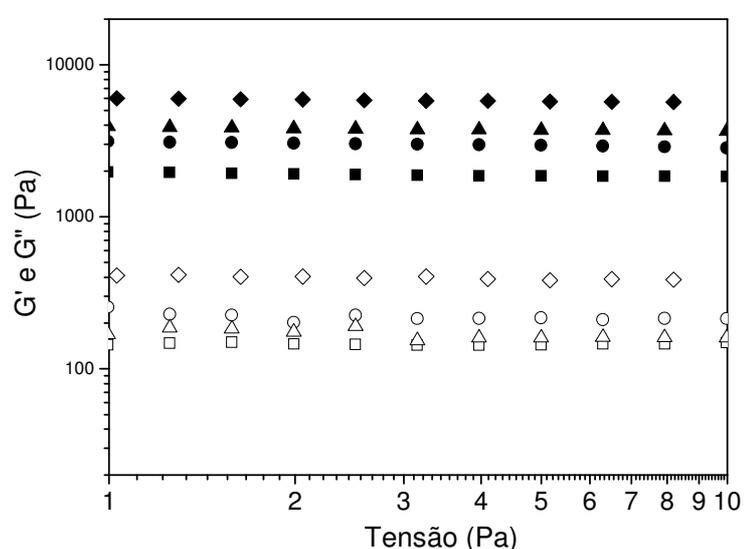


FIGURA 64: Variação do módulo de armazenamento G' (símbolos fechados) e do módulo de perda G'' (símbolos abertos) em função da tensão aplicada para os hidrogéis G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA. (\square ■) 0,1 mol% de MBA, (\circ ●) 0,4 mol% de MBA, (Δ ▲) 0,5 mol% de MBA, (\diamond ◆) 0,8 mol% de MBA. Temperatura 25°C e Freqüência 1 Hz.

A caracterização viscoelástica de um hidrogel constituído de cadeias reticuladas, formando uma rede tridimensional intumescida em água, pode ser feita a partir de um experimento de varredura de freqüência, mantida uma tensão constante, e o acompanhamento da evolução dos módulos de armazenamento G' e de perda G'' em função da freqüência.

A Figura 65 mostra a evolução dos módulos de armazenamento G' e de perda G'' , em função da freqüência para os hidrogéis G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA. Os experimentos foram desenvolvidos em

condições isotérmicas (25°C) mantendo constante a tensão de cisalhamento em 5 Pa, valor que está dentro da faixa de viscoelasticidade linear dos materiais.

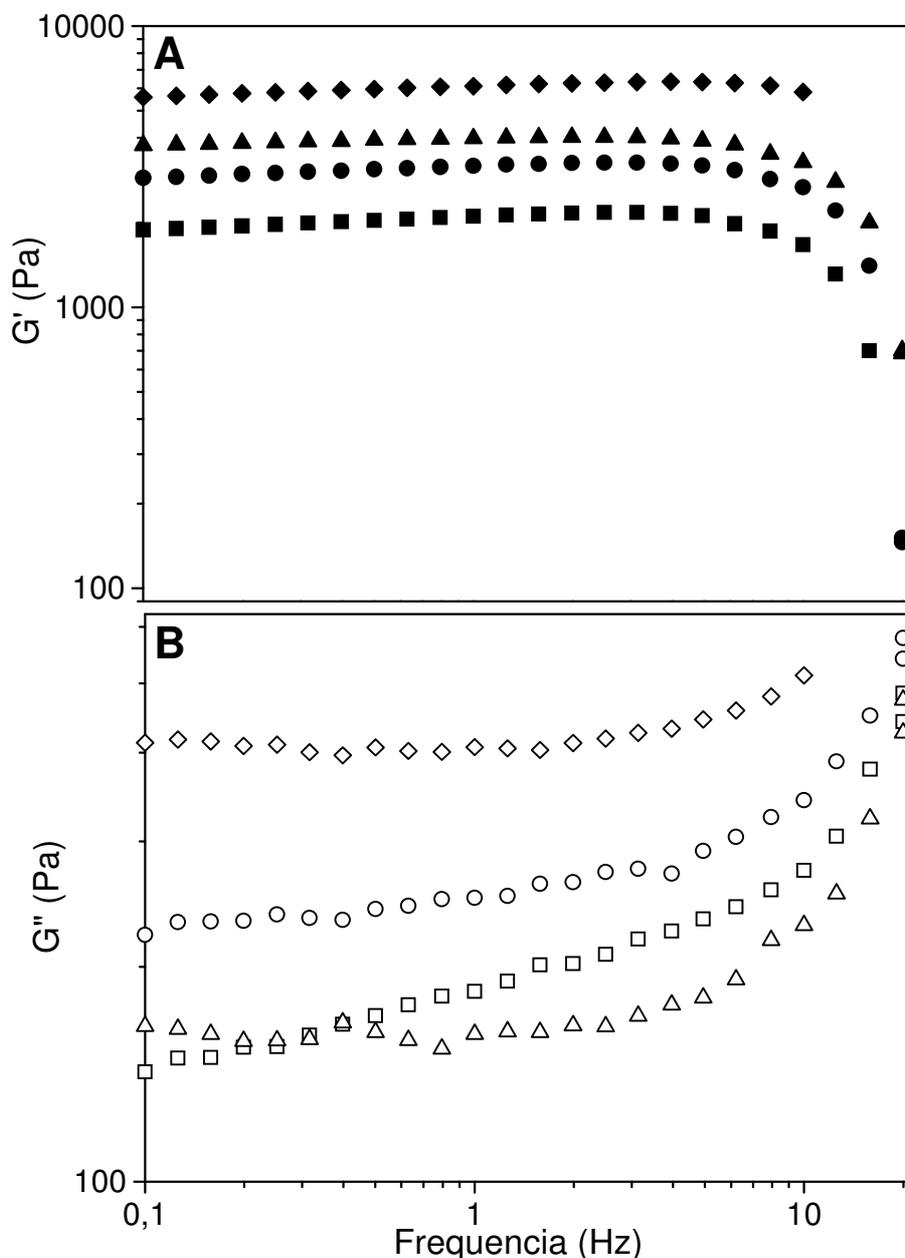


FIGURA 65: Variação do módulo de armazenamento G' (A) e do módulo de perda G'' (B) em função da frequência aplicada para os hidrogéis G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA. (\square ■) 0,1 mol% de MBA, (\circ ●) 0,4 mol% de MBA, (Δ ▲) 0,5 mol% de MBA, (\diamond ◆) 0,8 mol% de MBA. Temperatura 25°C e tensão 5 Pa.

Todos os materiais apresentaram uma pequena elevação nos valores de G' com o aumento da frequência até 3 Hz. Para o hidrogel com 0,1 mol% de MBA houve um aumento de 14,6% no valor de G' de 0,1 a 3 Hz. Para os hidrogéis com

0,4, 0,5 e 0,8 mol% de MBA, encontrou-se respectivamente 13,3%, 6,5% e 13,4% de aumento no G' de 0,1 a 3 Hz. A partir de 3 Hz, os hidrogéis menos reticulados (0,1, 0,4 e 0,5 mol% de MBA) sofrem deformação, perdendo consideravelmente o caráter elástico, refletindo numa queda nos valores de G' . O hidrogel mais reticulado (0,8 mol% de MBA) só começa a sofrer perda no caráter elástico a partir de 4 Hz. Além disso a queda no valor de G' não é muito acentuada quando comparada aos outros materiais, condizente com uma maior densidade de reticulação e uma maior elasticidade. De acordo com [RAMAZANI-HARANDI et al., \(2006\)](#), aumentando a frequência, ou seja, diminuindo o tempo de relaxação, há uma diminuição na flexibilidade das amostras tornando-as cada vez mais rígidas.

Para o hidrogel mais fraco (0,1 mol% MBA), observa-se um aumento linear do G'' em função da frequência até 10 Hz, enquanto que para o gel com 0,4 mol% de MBA, o G'' aumentou com a frequência, de forma mais lenta e não tendo uma linearidade bem definida. Para os hidrogéis mais rígidos (0,5 e 0,8 mol% MBA), há uma constância do G'' em função da frequência até 3 Hz, a partir desse ponto G'' aumenta devido à deformação dos materiais.

[CALVET, WONG e GIASSON \(2004\)](#), observaram um aumento de G' em função da frequência para um hidrogel fraco de PAAM reticulada com MBA, permanecendo constante para um material mais rígido. O G'' do hidrogel mais fraco exibiu um crescimento linear com a frequência, enquanto que o gel mais rígido mostrou um comportamento aleatório para G'' .

Como o módulo de armazenamento G' é maior que o módulo de perda G'' em toda faixa de frequência de viscoelasticidade linear ($G' > G''$), o comportamento elástico das amostras predomina sobre o comportamento viscoso e as amostras pré-intumescidas exibem uma rigidez mecânica. Além disso, a estabilidade e o maior valor de G' comparado com G'' é característica de hidrogel reticulado ([CALVET, WONG e GIASSON, 2004](#)).

Ainda na Figura 65 pode-se observar que os hidrogéis com maior concentração de MBA apresentaram os maiores valores de G' . Na Figura 66 estão ilustrados os valores de G' dos hidrogéis variando a concentração do reticulante MBA para uma frequência constante de 1 Hz que fornece uma melhor visualização do fenômeno.

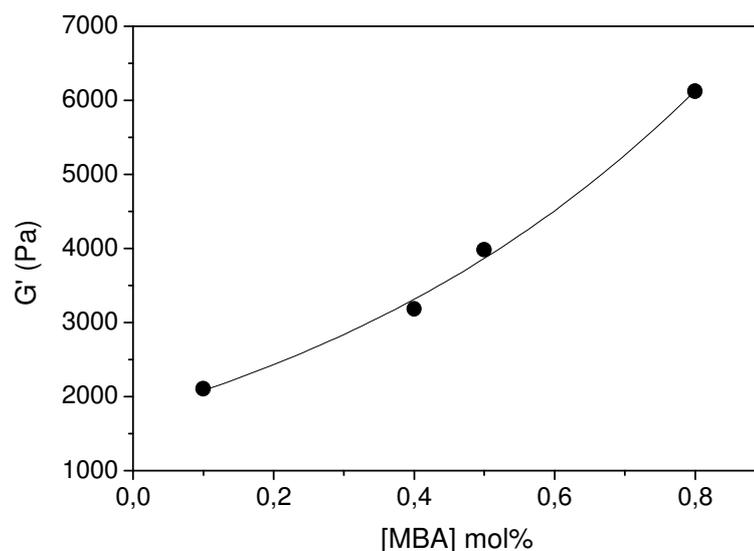


FIGURA 66: Módulo de armazenamento G' em função da concentração do reticulante MBA para os hidrogéis G(55/45) em frequência de 1 Hz.

Dentro da faixa de concentração de MBA (0,1–0,8 mol%), que equivale a 0,2–1,5 % em massa, observa-se um crescimento quase linear de G' com o aumento da concentração de MBA. Os resultados indicam que os hidrogéis mais reticulados apresentam uma maior rigidez na rede polimérica, implicando consequentemente num maior caráter elástico. CALVET, WONG e GIASSON (2004), encontraram uma relação linear de G' em função da concentração de MBA para hidrogéis de PAAM até 3,6 % em massa de reticulante. A partir de 4,2 % eles observaram um platô. Um aumento no valor de G' em função da concentração do reticulante, atingindo um máximo, seguido de um platô ou decréscimo, é o comportamento esperado, geralmente explicado pela presença de heterogeneidade no hidrogel (KULICKE e NOTTELMANN, 1989; NAGHASH e OKAY, 1996).

Para estudar o efeito da temperatura nas propriedades viscoelásticas dos hidrogéis, foram desenvolvidos experimentos de varredura de temperatura, mantendo constantes a frequência e a tensão, respectivamente em 1 Hz e 5 Pa, para assegurar que os experimentos fossem desenvolvidos dentro da faixa de viscoelasticidade linear dos materiais. A evolução dos módulos de armazenagem e de perda foi acompanhada em função do aquecimento dos materiais de 25 a 45°C, assim como do resfriamento até 25°C. A Figura 67 mostra a evolução dos módulos G' e G'' em função do aquecimento e resfriamento para os hidrogéis, variando a concentração do agente de reticulação MBA.

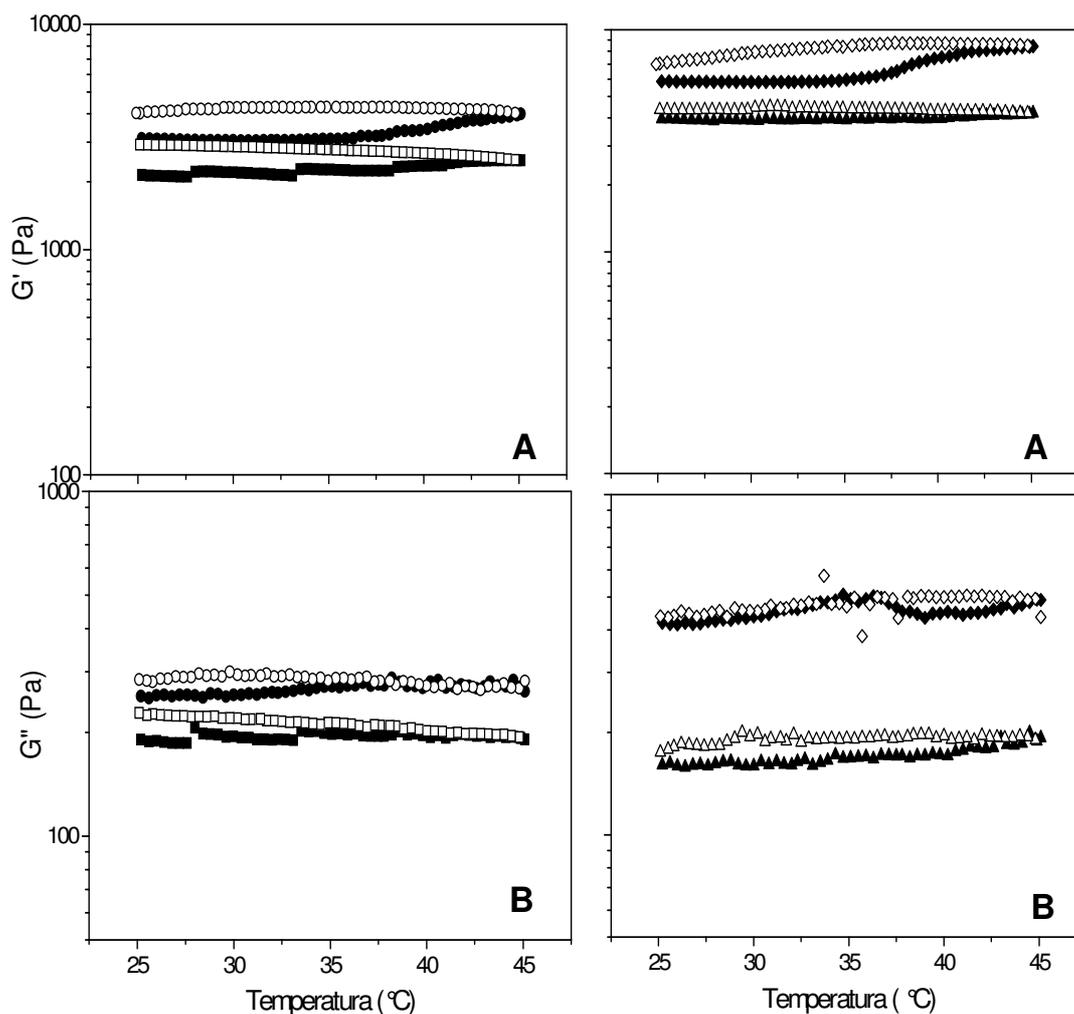


FIGURA 67: Variação do módulo de armazenamento G' (A) e do módulo de perda G'' (B) em função da temperatura para hidrogéis G(55/45) variando a concentração do reticulante MBA. (\square ■) 0,1 mol% de MBA, (\circ ●) 0,4 mol%, (Δ ▲) 0,5 mol%, (\diamond ◆) 0,8 mol%. Símbolos fechados representam varredura de aquecimento e símbolos abertos resfriamento. Freqüência 1 Hz e tensão 5 Pa.

A elevação da temperatura até 45°C parece não ter comprometido a estrutura dos hidrogéis, nem induzido a quebra de ligações e conseqüente diminuição no teor de reticulação das redes poliméricas, visto que não foi observado diminuição nos valores dos módulos de armazenagem G' . Na verdade, observa-se uma elevação nos valores de G' e G'' com o aumento da temperatura. No processo de resfriamento observa-se que os módulos de armazenagem e de perda não retornam para o ponto de partida, atingindo valores superiores aos da corrida de aquecimento. Esse fenômeno possivelmente está relacionado à perda de água

durante o aquecimento, contribuindo para aumentar a rigidez dos materiais e conseqüente aumento nos módulos de armazenamento.

Uma relação linear entre G' e temperatura pode ser obtida a partir da Equação 26:

$$G' = n_e RT \quad (26)$$

Esta equação mostra que, para uma densidade de junções de rede (n_e) constante, um aumento na temperatura deve teoricamente levar a um aumento proporcional de G' (CALVET, WONG e GIASSON, 2004).

Como houve perda de água durante os experimentos de aquecimento, conseqüentemente havendo variação no valor da densidade de junções de rede, não foi possível observar uma relação linear entre G' e T para os hidrogéis. De acordo com FERNANDEZ et al.(2005), um aumento de G' com a temperatura do tipo $G \sim kT$ é característico de géis químicos.

As medidas de reologia oscilatória dinâmica podem fornecer dados que possibilitam obter informações em relação à estrutura da rede polimérica de hidrogéis, tal como a densidade de reticulação.

A independência do módulo de armazenagem com a freqüência, representada por um platô, é uma característica particular de hidrogéis reticulados (ANSETH, BOWMAN e BRANNONPEPPAS, 1996). O valor do módulo de armazenagem (G') na região do platô, ou módulo de equilíbrio (G'_e) obtido por medidas de oscilação mecânica, pode ser diretamente relacionado ao número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume (v_e), via teoria da elasticidade da borracha, desenvolvida por FLORY (1953) a partir da Equação 27 (KULICKE e NOTTELMAN, 1989).

$$G'_e = \left(1 - \frac{2}{f}\right) v_e RT \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \quad (27)$$

Na Equação 27, o número de cadeias elasticamente efetivas (v_e) pode ser estimado em mol.m^{-3} , T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). $\langle r^2 \rangle$ representa o quadrado da distância média entre os pontos

de junção da rede do hidrogel no estado intumescido. $\langle r_0^2 \rangle$ representa o valor de $\langle r^2 \rangle$ no final do processo de gelação, ou seja, logo após a síntese do hidrogel, no estado não intumescido. Para o hidrogel logo após a síntese, ou seja, não completamente intumescido, pode-se dizer que $\langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle$. Sendo assim, o quociente $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle$ é igual a um e pode ser ignorado na Equação 27. O fator f é a funcionalidade do agente de reticulação, que representa o número de pontos possíveis de reticulação.

O número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume (v_e) é relacionado ao número de pontos de entrelaçamento covalentes elasticamente efetivos ou densidade de junções efetivas (n_e em mol m⁻³) usando a Equação 24 (KULICKE e NOTTELMAN, 1989).

$$v_e = \left(\frac{f}{2} \right) n_e \quad (28)$$

Uma outra relação pode ser aplicada entre a largura da malha, ou seja, a massa molar entre dois pontos consecutivos de junção (M_e) e a densidade de junções efetivas de acordo com a Equação 29 (KULICKE e NOTTELMAN, 1989).

$$n_e = \frac{[\text{monômeros}]}{M_e} \quad (29)$$

O numerador representa a concentração total de monômeros em kg m⁻³ e M_e em kg mol⁻¹.

Usando as Equações 27, 28 e 29 obtêm-se uma relação entre o módulo de armazenamento de equilíbrio ou no platô (G'_e) a densidade de junções efetivas (n_e) e a largura da malha (M_e) descrita na Equação 30 (KULICKE e NOTTELMAN, 1989):

$$G'_e = \left(\frac{f-2}{2} \right) n_e RT = \left(\frac{f-2}{2} \right) \frac{[\text{monômeros}]}{M_e} RT \quad (30)$$

Para o agente de reticulação MBA, a funcionalidade f é teoricamente igual a quatro, pois uma molécula de MBA pode potencialmente ser ligada por quatro pontos (CALVET, WONG e GIASSON, 2004).

A partir da Equação 30 espera-se que haja um aumento proporcional na densidade de junção (n_e) com o aumento do módulo de armazenamento dentro da região de equilíbrio ou no platô (G'_e).

Embora não tenha sido encontrado uma perfeita independência de G' com a frequência de oscilação, foi possível estimar os valores de n_e em função dos

valores experimentais de G' , obtidos sempre numa frequência de 1 Hz para todos os hidrogéis estudados.

Na Tabela 27 encontram-se os valores de G' para cada hidrogel, a uma frequência de 1 Hz, os valores de densidade de junção experimentais ($n_{e,exp}$) e teóricos ($n_{e,teor}$), assim como a razão entre eles, que é uma medida da eficiência do agente de reticulação, e os valores das massas molares entre os pontos de junção (M_e) que é uma medida da abertura da malha da rede. Os valores teóricos de n_e foram calculados para uma rede ideal, considerando que cada molécula de MBA forma uma reticulação.

TABELA 27: Variação do módulo de armazenagem, densidade de junção (n_e) experimental e teórico, eficiência do reticulante ($n_{e,expe}/n_{e,teor}$) e largura da malha (M_e) em função da concentração do reticulante MBA para os hidrogéis G(55/45).

[MBA] (mol%)	G' (Pa)	$n_{e,exp}$ (mol m ⁻³)	$n_{e,teor}$ (mol m ⁻³)	$n_{e,exp}/n_{e,teor}$	$M_e \times 10^{-5}$ (g mol ⁻¹)
0,1	2110	0,85	3,05	0,28	2,82
0,4	3180	1,28	12,2	0,10	1,87
0,5	3980	1,61	15,2	0,11	1,49
0,8	6120	2,47	24,4	0,10	0,97

A partir da razão entre os valores das densidades de junção, obtidos dos dados experimentais de G' ($n_{e,exp}$) e os valores teóricos, considerando uma rede ideal ($n_{e,teor}$), tem-se uma informação quanto à eficiência do agente de reticulação na formação das junções da rede, bem como a homogeneidade do hidrogel. Os valores das densidades de junção, experimentais e teóricos, bem como a razão entre eles, estão em função da concentração do agente de reticulação. A eficiência do reticulante MBA ($n_{e,exp}/n_{e,teor}$) fica em torno de 28 % para o hidrogel com menor concentração de MBA (0,1 mol%). A partir de 0,4 mol% de MBA observa-se uma eficiência da ordem de 10 %. A eficiência do reticulante parece ser maior em menor concentração do mesmo. [KULICKE e NOTTELMAN \(1989\)](#), encontraram uma eficiência do MBA de 36 % para um hidrogel de poliacrilamida, com concentração de MBA de 1 % em massa, em relação à massa total de monômero (~ 0,5 mol%) e 5 %

de eficiência para uma concentração de MBA de 10 % (~ 5 mol%). No presente trabalho a concentração total de monômero foi de 10 %.

De acordo com CALVET, WONG e GIASSON (2004), a menor eficiência do reticulante MBA na formação de junções de rede em maiores concentrações pode ser explicada com base nos seguintes fatores: moléculas de MBA não reagem durante o processo de gelação; mais que duas moléculas participam na formação de uma reticulação e algumas moléculas são responsáveis pela formação de cadeias penduradas ou sistemas cíclicos, que não contribuem para a elasticidade da rede.

O aumento na concentração do reticulante contribui para um aumento no módulo de armazenamento (G'), pois o hidrogel torna-se mais elástico em maior concentração de MBA, refletindo obviamente num aumento na densidade de junção. De acordo com a relação: $G' = n_e RT$ (CALVET, WONG e GIASSON, 2004), para um sistema isotérmico, espera-se uma relação linear entre G' e n_e . Na Figura 68 foram grafados os valores de G' em função de $n_{e, \text{expe}}$, obtendo-se uma relação linear com um índice de correlação 0,9999.

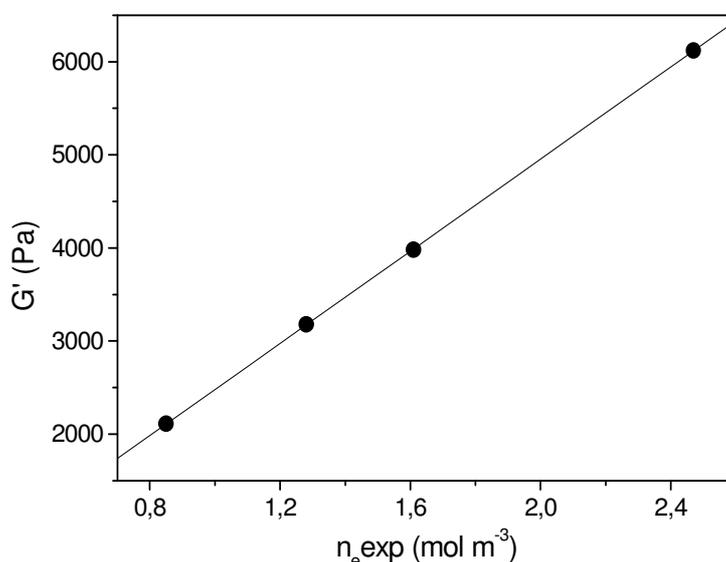


FIGURA 68: Relação entre o módulo de armazenamento G' e as densidades de junção para os hidrogéis G(55/45).

Como a relação $G' = n_e RT$ é válida para um módulo de armazenamento invariável com a frequência (platô), os valores de G' para frequência de 1 Hz são significativos e condizentes.

Conhecendo os valores das densidades de junção, as massas molares entre os pontos de junção (M_e) podem ser estimadas a partir da relação na Equação 31 (KULICKE e NOTTELMAN, 1989; CALVET, WONG e GIASSON, 2004)

$$M_e = \frac{[\text{monômeros}]}{n_e} \quad (31)$$

Na Tabela 27 encontram-se os valores de M_e em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Observa-se uma diminuição de M_e com o aumento da concentração do reticulante MBA. Em outras palavras, pode-se afirmar que há uma diminuição na abertura da malha da rede polimérica, diminuindo a porosidade do hidrogel com o aumento da concentração do MBA. CALVET, WONG e GIASSON (2004), observaram uma queda de 70 kg mol^{-1} ($0,7 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) para 15 kg mol^{-1} ($0,15 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) nos valores de M_e variando a concentração do reticulante, respectivamente de 0,5 % em massa (0,2 mol%) para 5,7 % (2,6 mol%). Os autores encontraram também uma eficiência do reticulante de 43 % e 18 %, respectivamente. Os maiores valores de M_e encontrados na Tabela 27 comparados aos obtidos por CALVET, WONG e GIASSON (2004), justificam os menores valores para a eficiência do reticulante no presente trabalho.

10.9. Efeito da concentração do reticulante na morfologia dos hidrogéis

As morfologias de dois hidrogéis foram estudadas a partir de MEV. Amostras dos hidrogéis G(55/45)-0,5 e G(55/45)-0,8 foram postas para intumescer em água até atingir o equilíbrio. Em seguida foram congeladas sob temperatura de nitrogênio líquido e secas por liofilização. As amostras secas foram analisadas. A Figura 69 apresenta as micrografias dos dois hidrogéis.

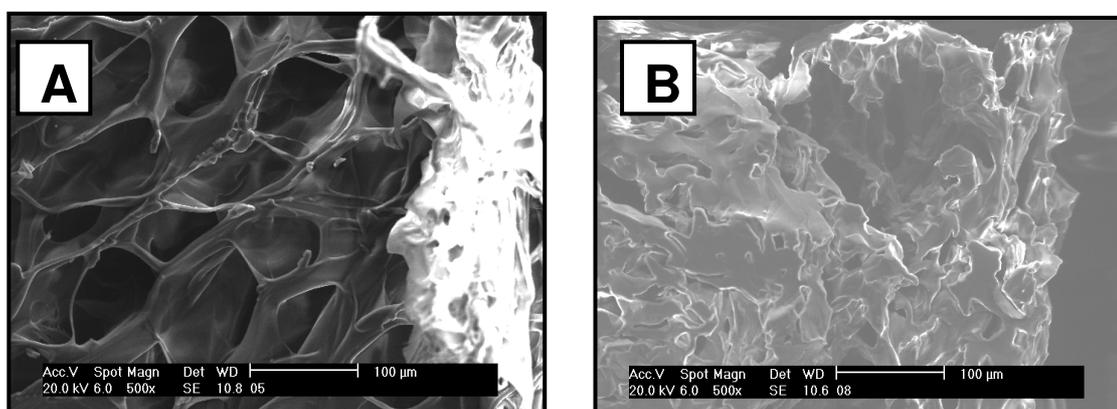


FIGURA 69: Micrografias de Varredura Eletrônica dos hidrogéis liofilizados: (A) G(55/45)-0,5 e (B) G(55/45)-0,8.

Como se pode observar há uma diferença significativa entre as duas imagens. Para o hidrogel G(55/45)-0,5, observa-se a presença de grandes aberturas ou canais relativamente homogêneos, reflexo da maior capacidade de absorção de água, comparado ao hidrogel G(55/45)-0,8, o qual não apresenta em sua morfologia canais ou aberturas bem estruturadas. A morfologia folheada do hidrogel mais reticulado, sem a presença de grandes aberturas, reflete na sua menor capacidade de absorção de água e uma maior rigidez do material.

11. SUMÁRIO DOS RESULTADOS (SEGUNDA PARTE)

Não constatou-se uma relação entre o teor de gel e a concentração do agente de reticulação para a segunda série de hidrogéis, e os teores de gel podem ser considerados constantes em $94 \pm 3\%$, dentro da margem de erro experimental.

Não foi observada uma variação significativa no percentual de gel em função da concentração inicial de monômeros para a terceira série de hidrogéis, ficando o percentual de gel em torno de 93%.

No estudo do intumescimento da segunda série de hidrogéis observou-se que os materiais mais reticulados, embora apresentem maiores taxas de absorção inicial, quando em estado de equilíbrio de intumescimento apresentam uma menor capacidade de absorção de água.

Os dados de intumescimento em função da concentração de MBA estão de acordo com a lei: $\text{intumescimento} = K[\text{MBA}]^{-n}$, com $K = 67$ e $n = 0,84$ (imersão) e $K = 74$ e $n = 0,81$ (sucção).

As constantes de velocidade de intumescimento obtidos por imersão e sucção por capilaridade tendem a aumentar com a concentração de MBA até 0,5 mol%. A partir desse ponto parece haver uma independência com a concentração de MBA.

Para a terceira série de hidrogéis observou-se uma diminuição exponencial no intumescimento com o aumento na concentração inicial de monômeros.

O hidrogel G(55/45)-0,1 T=24% sofreu encolhimento nos extremos da escala de pH e manteve um intumescimento em torno de 450g H₂O/g gel na faixa de pH entre 4 e 8.

Os hidrogéis G(55/45)-0,1 T=10%, G(55/45)-0,1 T=24% apresentaram um comportamento reversível de intumescimento e encolhimento, respectivamente em função do pH alcalino (10,4) e ácido (1,2).

Os estudos de secagem em função da concentração do MBA apontaram duas taxas de secagem nos hidrogéis menos reticulados (0,05 a 0,4 mol% de MBA) e apenas uma taxa para os mais reticulados (0,6 e 0,8 mol% de MBA). Os hidrogéis mais reticulados apresentaram maiores taxas de secagem.

Nos estudos da liberação de nitrato, observou-se que um maior percentual de incorporação do sal no hidrogel favorece uma maior liberação de

KNO_3 no equilíbrio. O aumento da temperatura de 25 para 45°C implicou num considerável aumento na velocidade inicial de liberação (11,4 para 56,7 mg g hidrogel⁻¹min⁻¹) e na constante de liberação (12,7 para 98,4 mg⁻¹g hidrogel min⁻¹). Os valores da velocidade inicial de liberação e da constante de liberação para o hidrogel com concentração de monômero de 10% se mostraram menores ($v_i = 4,06$ mg g hidrogel⁻¹ min⁻¹ e $k = 3,04$ mg⁻¹ g hidrogel min⁻¹) que os valores para o hidrogel com concentração de monômero 24% ($v_i = 11,4$ mg g hidrogel⁻¹ min⁻¹ e $k = 12,7$ mg⁻¹ g hidrogel min⁻¹).

Nos estudos de adsorção observou-se uma rápida diminuição da concentração do azul de metileno com o tempo de imersão do hidrogel. No equilíbrio, a retenção do corante é de 89 % da concentração inicial.

Os espectros de ¹³C RMN, mostram que um aumento na densidade de reticulação dos hidrogéis reflete numa diminuição da mobilidade da matriz polimérica a qual está intimamente relacionada com uma menor capacidade de absorção de água.

Para os hidrogéis com maior concentração de MBA (0,5 e 0,8 mol%) foram observados maiores valores de módulos elásticos (80,9 e 204 kPa), reflexo da maior resistência mecânica. Foi observada uma pequena tendência de elevação do módulo elástico com o aumento da temperatura, principalmente para os hidrogéis mais reticulados (0,5 e 0,8 mol% de MBA). O aumento na concentração do MBA implicou no aumento da densidade de reticulação aparente. O efeito da temperatura na densidade de reticulação aparente dos hidrogéis não foi muito significativo.

O comportamento elástico das amostras predomina sobre o comportamento viscoso e as amostras pré-intumescidas exibem uma rigidez mecânica. Os hidrogéis com maior concentração de MBA (0,5 e 0,8 mol%) apresentaram os maiores valores de G' (3980 e 6120 Pa). A elevação da temperatura de 25 até 45°C parece não ter comprometido a estrutura dos hidrogéis, induzindo a quebra de ligações e conseqüente diminuição no teor de reticulação das redes poliméricas, visto que não foi observado diminuição nos valores dos módulos de armazenagem G' . A eficiência do reticulante MBA parece ser maior em menor concentração do mesmo (28 % de eficiência para 0,1 mol% de MBA). Maiores concentrações de MBA implicam menores valores de M_e , em outras palavras, há uma diminuição na abertura da malha da rede polimérica com o aumento da concentração do MBA.

A morfologia do hidrogel menos reticulado mostrou a formação de grandes espaços vazios na forma de canais, enquanto o hidrogel mais reticulado encontrou-se uma estrutura folheada.

12. CONCLUSÕES

Todos os hidrogéis produzidos neste trabalho apresentaram um pequeno percentual de sol que, em média, foi o mesmo (~6 %). Não há uma relação nítida entre o percentual de gel e as variáveis de síntese: relação AAM/NaAAC, concentração do reticulante MBA e a concentração de monômeros. O pequeno percentual de material solúvel não interfere no processo de intumescimento dos hidrogéis. Os percentuais nominais de acrilato de sódio nos hidrogéis estão bem próximos dos valores reais, contudo sempre superiores a estes. Os hidrogéis apresentaram ótima capacidade de retenção de água destilada, alguns superando o material comercial, podendo então ser considerados superabsorventes. As constantes de velocidade de intumescimento dos hidrogéis apontam para uma rápida retenção de água, superando o comercial. Duas taxas de secagem foram observadas para a maioria dos hidrogéis e os menos reticulados liberaram água de forma mais lenta. Os hidrogéis sofreram retração em soluções dos cloretos de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} , principalmente em sistemas mais concentrados, sendo o gel comercial mais sensível à presença desses sais. O gel com 55 mol% de AAM, 45 mol% de NaAAC e 0,5 mol% de MBA se destacou, pois apresenta uma boa retenção de água e uma menor sensibilidade à presença dos sais. Outra possível aplicação dos hidrogéis, além de retentores de água em solo, é como trocadores de cátions. Dentre todos os hidrogéis sintetizados, o gel com 55 mol% de AAM, 45 mol% de NaAAC, 0,1 mol% de MBA e concentração de monômero 24% é um forte candidato a condicionador de solo pois apresenta uma ótima capacidade de retenção de água, boa resistência mecânica e boa elasticidade. Em sistema tamponado (pH entre 4 e 8) esse gel manteve uma boa retenção de água, possibilitando o emprego em solos relativamente ácidos ou básicos. Estudos de liberação de nitrato apontam o gel com boas perspectivas de aplicação como agente de liberação de agroquímicos e retenção de água. Por apresentar um comportamento reversível em relação ao intumescimento e contração respectivamente em ambiente básico (pH = 10,4) e ácido (pH = 1,2), o material tem potencial como sistema de liberação controlada de fármacos. Estudos de adsorção revelaram que este gel apresenta forte potencial na aplicação como adsorvente de corantes orgânicos catiônicos em solução aquosa.

BIBLIOGRAFIA

- ABD EL-MOHDY, H.L., SAFRANY, A., Radiation Physics and Chemistry, 77, (2008), 273-279.
- ABD EL-REHIM, H.A., HEGAZY, E.S.A., ABD EL-MOHDY, H.L., Journal of Applied Polymer Science, 93, (2004), 1360-1371.
- ABD EL-REHIM, H.A., Journal of Applied Polymer Science, 101, (2006), 3572-3580.
- ABEDI-KOUPAI, J., ASADKAZEMI, J., Iranian Polymer Journal, 15, (2006), 715-725.
- ABEDI-KOUPAI, J., SOHRAB, F., SWARBRICK, G., Journal of Plant Nutrition, 31, (2008), 317-331.
- ALUPEI, I.C., POPA, M., HAMCERENCU, M., ABADIE, M.J.M., European Polymer Journal, 38, (2002), 2313-2320.
- ANNAKA, M., MATSUURA, T., KASAI, M., NAKAHIRA, T., HARA, Y., OKANO, T., Biomacromolecules, 4, (2003), 395-403.
- ANSETH, K.S., BOWMAN, C.N., BRANNONPEPPAS, L., Biomaterials, 17, (1996), 1648-1657.
- ATTA, A.M., ARNDT, K.F., Polymer International, 54, (2005), 448-455.
- AZEVEDO, T.L.F., BERTONHA, A., GONÇALVES, A.C.A, Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, 1, (2002), 23-31.
- AZEVEDO, T.L.F., Universidade Estadual de Maringá, (2000), 38p, (Dissertação de Mestrado).
- AZZAM, R.A.I., Communication Soil Science Plant, 14, (1983), 739-760.
- BADIGER, M. V., KULKARNI, M. G., MASHELKAR, R. A., Chemical Engineering Science, 47, (1992), 3-9.
- BAJPAI, A. K., GIRI, A., Carbohydrate Polymers, 53, (2003), 271-279.
- BAJPAI, A. K., GIRI, A., Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 39, (2002B), 75-102.
- BAJPAI, A. K., GIRI, A., Reactive & Functional Polymers, 53, (2002A), 125-141.
- BAJPAI, A.K., Iranian Polymer Journal, 9, (2000), 19-27.

- BAJPAI, A.K., JOHNSON, S., *Reactive & Functional Polymers*, 62, (2005), 271–283.
- BAJPAI, S.K., SINGH, S., *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 431–440.
- BAKASS, M., MOKHLISSE, A., LALLEMANT, M., *Journal of Applied Polymer Science*, 82, (2001), 1541-1548.
- BALENA, S. P., Universidade Federal do Paraná, (1998), 57p, (Dissertação de Mestrado).
- BARBANI, N., BERTONI, F., CIARDELLI, G., CRISTALINI, C., SILVESTRI, D., COLUCCIO, M.L., GIUSTI, P., *European Polymer Journal*, 41, (2005), 3004-3010.
- BARBIERI, R., QUAGLIA, M., DELFINI, M., BROSIO, E., *Polymer*, 39, (1998), 1059-1066.
- BEGAM, T., NAGPAL, A.K., SINGHAL, R., *Designed Monomers and Polymers*, 7, (2004), 311-330.
- BHALERAO, V. S., VARGHESE, S., LELE, A. .K., BADIGER, M.V., *Polymer*, 39, (1998), 2255-2260.
- BIJAY, S., SINGH, Y., SEKHON, G.S., 15th Trans World Congress on Soil Science, 50, (1994), 174-191.
- BONINA, P., PETROVA, T., MANOLOVA, N., RASHKOV, I., *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 19, (2004), 197-208.
- BOURANIS, D.L., THEODOROPOULUS, A.G., DROSSOPOULOS, J.B., *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26, (1995), 1455-1480.
- BROMBERG, L., *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2, (2005), 1003-1013.
- BUCHHOLZ, F.L., *Journal of Chemical Education*, 73, (1996), 512-515.
- BULHHOLZ, F.L., PEPPAS, N.A., *ACS Symposium Series* 573, (1994), Washington DC, 27-38.
- BUZETO, F.A., BIZON, J.M.C., SEIXAS, F., *Circular Técnica IPEF*, (2002), N° 195.
- CALBO, A.G., SILVA, W. L. C., *Sistemas Irrigas para manejo de irrigação. Fundamentos, aplicações e desenvolvimentos*, (2005), Brasília: Embrapa Hortaliças, pagina 97.
- CALLAGHAN, T. V., ABDELNOUR, H., LINDLEY, D. K., *Journal of Arid Environments*, 14, (1988), 301-317.

- CALVET, D., WONG, J.Y., GIASSON, S., *Macromolecules*, 37, (2004), 7762-7771.
- CANDAU, F., ZEKHINI, Z., HEATLEY, F., *Macromolecules*, 19, (1986), 1895-1902
- CANEVAROLO JUNIOR, S.V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, (2003), Artliber Editora, São Paulo.
- CASTEL, D., RICARD, A., AUDEBERT, R., *Journal of Applied Polymer Science*, 39, (1990), 11-29.
- CASTILLO, E. T., *Sylvatrop*, 3, (1996), 1-19.
- ÇAVUS, S., GURDAG, G., *Polymer Bulletin*, 58, (2007), 235-242.
- ÇAYKARA, T., TURAN, E., *Colloid Polymer Science*, 284, (2006), 1038-1048.
- CHAMP, S., XUE, W., HUGLIN, M.B., *Polymer*, 42, (2001), 6439-6445.
- CHAUHAN, G.S., KUMARI, A., SHARMA, R., *Journal of Applied Polymer Science*, 106, (2007), 2158-2168.
- CHAUHAN, G. S., SINGH, B., SHARMA, R. K., VERMA, M., JASWAL, S. C., SHARMA, R., *Desalination*, 197, (2006), 75
- CHAUHAN, G.S., MAHAJAN, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 86, (2002), 667-671.
- CHEN, J., ZHAO, Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 74, (1999), 119-124.
- CHEN, J., ZHAO, Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 75, (2000), 808-814.
- COLOMBO, P., BETTINI, R., PEPPAS, N.A., *Journal of Controlled Release*, 61, (1999), 83-91.
- CUSSLER, E.L., STOKAR, M.R., VARBERG, J.E., *AIChE Journal*, 30, (1984), 578-582.
- DADHANIYA, P.V., PATEL, M.P., PATEL, R.G., *Polymer Bulletin*, 57, (2006), 21-31.
- DAYAL, U., MEHTA, S.K., CHOUDHARY, M.S., JAIN, R.C., *Journal of Macromolecular Science-reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C39, (1999), 507-525.
- DEEN, G.R., GAN, L.H., *Polymer*, 47, (2006), 5025-5034.
- DEHGAN, B., YEAGER, T.H., ALMIRA, F.C.V., *Hortscience*, 29, (1994), 641-644.

- DELVAL, F., CRINI, G., BERTINI, S., FILIATRE, C., TORRI, G., Carbohydrate Polymer, 60, (2005), 67-78.
- DEVINE, D.M., DEVERY, S.M., LYONS, J.G., GEEVER, L.M., KENNEDY, J.E., HIGGINBTHAM, C.L., International Journal of Pharmaceutics, 326, (2006), 50-59.
- DOANE, S. W., DOANE, W. M., **Patent Number:** US2006058502-A1, (2006).
- DOANE, W. M., DOANE, S. W., SAVICH, M. H., **Patent Number:** US2008113866-A1, (2008).
- DON, T.-M., HUANG, M.-L., CHIN, A.-C., KUO, K.-H., CHIU, W.-Y., CHIU, L.-H., Materials Chemistry and Physics, 107, (2008), 266-273.
- DORKOOSH, F. A., BRUSSEE, J., VERHOEF, J.C., BORCHARD, G., RAFIEE-TEHRANI, M., JUNGINGER, H.E., Polymer, 41, (2000), 8213-8220.
- DURMAZ, S., OKAY, O., Polymer, 41, (2000), 3693-3704.
- EKICI, S., İŞIKVER, Y., SARAYDIN, D., Polymer Bulletin, 57, (2006), 231-241.
- EL-REHIM, H. A. A., Radiation Physics and Chemistry, 74, (2005), 111-117.
- ENTRY, J.A., SOJKA, R.E., HICKS, B.J., Geoderma, 145, (2008), 8-16.
- FENG, X. D., GUO, X. Q., QIU, K. Y. Makromolekulare Chemie, 189, (1988), 77-83.
- FERNÁNDEZ, E., LÓPEZ D., LÓPEZ-CABARCOS, E., MIJANGOS, C., Polymer, 46, (2005), 2211-2217.
- FERNICOLA, N.G.G., AZEVEDO, F.A., Revista de Saúde Pública, São Paulo, 15, (1981), 242-248.
- FINNE, A., ALBERTSSON, A.C., Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 41, (2003), 1296-1305.
- FLANNERY, R. L., BUSSCHER, W. J., Communications in Soil Science and Plant Analysis, 13, (1982), 103-111.
- FLORY, P.J., Principles of Polymer Chemistry; Cornell University: Ithaca, N.Y., (1953).
- FUNK, R., HERFERT, N., WANIOR, M., RUDIGER, F., MARIOLA, W., NORBERT, H., **Patent Number:** WO2003028778-A, (2003).
- FUNKE, W., OKAY, O., JOOS-MULLER, B., Advances in Polymer Science, 136, (1998), 139-234.

- GAN, L.H., DEEN, G.R., GAN, Y.Y., TAM, K.C., *European Polymer Journal*, 37, (2001), 1473-1478.
- GEHRKE, S.H., ANDREWS, G.P., CUSSLER, E.L., *Chemical Engineering Science*, 41, (1986), 2153-2160.
- GRULA, M.M., HUANG, M.L., SEWELL, G., *Soil Science*, 158, (1994), 291-300.
- GUILHERME, M. R., CAMPESE, G. M., RADOVANOVIC, E., RUBIRA, A. F., FEITOSA, J. P. A., MUNIZ, E. C., *Polymer*, 46, (2005), 7867-7873.
- GUNES, T., *Asian Journal of Chemistry*, 19, (2007), 3208-3214.
- GUNES, T., AYAN, A.K., KURTAR, E.S., GUNES, M.H., OZYUREC, C., *Asian Journal of Chemistry*, 19, (2007), 5735-5742.
- GUO, X. Q., QIU, K. Y., FENG, X. D., *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 191, (1990), 577-587.
- GUO, X. Q., QIU, K. Y., FENG, X. D., *Scientia Sinica Series B-Chemical Biological Agricultural Medical & Earth Sciences*, 30, (1987), 897-906.
- GUPTA, M.K., BANSIL, R., *Polymer Preprints (American Chemistry Society, Division of Polymer Chemistry)*, 22, (1981), 375.
- GUTOWSKA, A., BAE, Y.H., JACOBS, H., FEIJEN, J., KIM, S.W., *Macromolecules*, 27, (1994), 4167-4175.
- HANAI, T., "Membrane and Ion" (Japanese), Chapter 6, Kagaku Dojin.(1980).
- HATAKEYAMA, H., HATAKEYAMA, T., *Thermochimica Acta*, 308, (1998), 3-22.
- HATAKEYAMA, T., NAKAMURA, K., HATAKEYAMA, H., *Thermochimica Acta*, 123,(1988), 153-161.
- HAVEROENA, M.E., MACKINNONB, M.D., FEDORAK, P.M., *Water Research*, 39,(2005), 3333-3341.
- HENNINK, W.F., VAN NOSTRUM, C.F., *Advanced Drug Delivery*, 54, (2002), 13-36.
- HOFFMAN, A. S., *Advanced Drug Delivery*, 43, (2002), 3-12.
- HOOPER, H.H., BAKER, J.P., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M., *Macromolecules*, 23, (1990), 1096-1104.
- HUANG JIAN, HUANG ZHIMING, BAO YONGZHONG, WENG ZHIXUE, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14, (2006), 87-92.

- HUTTERMANN, A., ZOMMORODI, M., REISE, K., *Soil and Tillage Research*, 50, (1999) 295-304.
- IBRAHIM, S.M., EL SALMAWI, K.M., ZAHRAN, A.H., *Journal of Applied Polymer Science*, 104, (2007), 2003-2008.
- ISIK, B., *Turkish Journal of Chemistry*, 24, (2000), 147-156.
- JEON, C.H., MAKHAEVA, E.E., KHOKHLOV, A.R., *Macromolecular Chemistry and Physical*, 199, (1998), 2665-2670.
- JIAN, H., ZHIMING, H., YONGZHONG, B., ZHIXUE, W., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14, (2006), 87-92.
- JOBIN, P., CARON, J., BERNIER P.Y., DANSEREAU, B., *Journal of The American Society for Horticultural Science*, 129, (2004), 449-457.
- JUN CHEN, WILLIAM E. BLEVINS, HAESUN PARK, KINAM PARK, *Journal of Controlled Release*, 64, (2000), 39-51.
- KABIRI, K., OMIDIAN, H., HASMEMI, S.A., ZOUURIAAN-MEHR, M.J., *European Polymer Journal*, 39, (2003), 1341-1348.
- KAŞGÖZ, H., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266, (2005), 44–50
- KAŞGOZ, H., OZGUMUS, S., ORBAY, M., *Polymer*, 44, (2003), 1785–1793.
- KAŞGÖZ, H., *Polymer Bulletin*, 56, (2006), 517-528.
- KAYMAN, N., OKAY, O., BAYSAL, B.M., *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, 36, (1998), 1313-1320.
- KAY-SHOEMAK, J.L., WATWOOD, M.E., LENTZ, R.D., SOJKA, R.E., *Soil Biology and Biochemistry*, 30, (1998), 1045-1052.
- KIATKAMJORNWONG, S., PHUNCHAREON, P., *Journal of Applied Polymer Science*, 72, (1999), 1349-1366.
- KIM, S. J., PARK, S. J., KIM, S. I., *Reactive & Functional Polymers*, 55, (2003), 61-67.
- KIM, S.W., BAE, Y.H., OKANO, T., *Pharmaceutical Research*, 9, (1992), 283-290.
- KIZILAY, M.Y., OKAY, O., *Polymer*, 44, (2003), 5239-5250.
- KLAUS, N., KOSSMEHL, G., SCHAFFER, H., VOLKHEIMER, J., **Patent Number: WO9011306-A, (1990).**

- KOFINAS, P., KIOUSSIS, D.R., *Environmental Science & Technology*, 37, (2003), 423-427.
- KOK, F.N., WILKINS, R.W., CAIN, R.B., ARICA, M.Y., ALAED-DINOGLU, G., HASIREI, V., *Journal of Microencapsulation*, 16, (1999), 613-626.
- KULICKE, W.M., NOTTELMANN, H., *Advances in Chemistry Series*, 223, (1989), 15-44.
- KUNZ, A., REGINATTO, V., DURÁN, N., *Chemosphere*, 44, (2001), 281-287.
- LEE, W. F., HSU, C. H., *Journal of Applied Polymer Science*, 69, (1998), 229-237.
- LEE, W. F., YEH, P. L., *Journal of Applied Polymer Science*, 64, (1997A), 2371-2380.
- LEE, W. F., YEH, P. L., *Journal of Applied Polymer Science*, 66, (1997B), 499-507.
- LEE, W.F., WU, R.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 62, (1996), 1099-1114..
- LEE, W.F., WU, R.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 64, (1997), 1701-1712.
- LENZI, F., SANNINO, A., BORRIELLO, A., PORRO, F., CAPITANI, D., MENSITIERI, G., *Polymer*, 44, (2003), 1577-1588.
- LEWUS, R.K., CARTA, G., *Journal of Chromatography A*, 865, (1999), 155–168.
- LI. Y., ZHOU, J., Patent Number : WO 20032073501, (2005)
- LIANG, R., LIU, M., WU, L., *Reactive & Functional Polymers*, 67, (2007), 769-779.
- LIU, M., LIANG, R., ZHAN, F., LIU, Z., NIU, A., *Polymer International*, 56, (2007), 729-737.
- LIU, M., LIANG, R., ZHAN, F., LIU, Z., NIU, A., *Polymers for Advanced Technologies*, 17, (2006), 430-438.
- LIU, W.G., YAO, K. D., *Polymer*, 42, (2001), 3943-3947.
- LIU, Z., BROOKS, B.W., *Polymer*, 40, (1999), 2181
- LIU, Z.S., REMPEL, G.L., *Journal of Applied Polymer Science*, 64, (1997), 1345-1353.

- LOPATIN, V.V., ASKADSKII, A. A., PEREGUDOV, A.S., BERESTNEV, V.A., SHEKHTER, A.B., *Polymer Science Series A*, 46, (2004), 1282-1292.
- LOPES, L., ANDRADE, C.T., *Revista de Química Industrial*, 686, (1991), 17-20.
- MACHADO, F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, (2007), 166.
- MAHDAVINIA, G. R., POURJAVADI, A., HOSSEINZADEH, H., ZOHURIAAN, M. J., *European Polymer Journal*, 40, (2004), 1399-1407.
- MAHDAVINIA, G.R., ZOHURIAAN-MEHR, M.J., POURJAVADI, A., *Polymers for Advanced Technologies*, 15, (2004), 173-180.
- MARCH, J., *Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanism and Structure*, 2^a Ed. McGraw-Hill, New York (1977), p. 806.
- MATHUR, A.M., SCRANTON, A.B., *Biomaterials*, 17, (1996), 547-557.
- MOHAMMAD, J., ZOHURIAAN-MEHR, KABIRI, K., *Iranian Polymer Journal*, 17, (2008), 451-477.
- MOHAN, Y. M., MURTHY, P. S. K., RAJU, K. M., *Reactive & Functional Polymers*, 63, (2005), 11-26.
- MOHARRAAM, M. A., EL-GENDY, H. M., *Journal of Applied Polymer Science*, 85, (2002), 2699-2705.
- MUNIZ, E.C., GEUSKENS, G., *Macromolecules*, 34, (2001), 4480-4484.
- MUNIZ, E.C., RUBIRA, A.F., REIS, A.V., GUILHERME, N.R., **Patent Number: BR200602028-A, (2008).**
- MUTA, H., MIWA, M., SATOH, M., *Polymer*, 42, (2001), 6313-6316.
- NAGHASH, H.J., OKAY, O., *Journal of Applied Polymer Science*, 60, (1996), 971-979.
- NAKAMIYA, K., KINOSHITA, S., *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 80, (1995), 418-420.
- NAKANO, Y., SEIDA, Y., UCHIDA, M., YAMAMOTO, S., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, (1990), 574-579.
- NASTASOVI, A., JOVANOVI, S., DORDEVEC, D., ONJIA, A., JAKOVLJEVI, D., NOVAKOVIC, T., *Reactive & Functional Polymers*, 58 (2004), 139-147.
- NEPPEL, A., EATON, D.R., HUNKELER, D., HAMIELEC, A.E., *Polymer*, 29, (1998), 1338-1342.
- NIMAH, N.M., RYAN, J., CHAUDHRY, M.A., *Soil Science Society of America*

- Journal, 47, (1983), 742-745.
- NOSSAL, R., *Macromolecules*, 18, (1985), 49-54.
- ODIDI, I., ODIDI, A., **Patent Number:** US2006024361-A1, (2006).
- OKAY, O., *Progress in Polymer Science*, 25, (2000), 711-779.
- OLIVEIRA, R.A., REZENDE, L.S., MARTINEZ, M.A., MIRANDA, G.V., *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 8, (2004), 160-163.
- OMIDIAN, H., HASHEMI, S. A., SAMMES, P. G., MELDRUM, I. G., *Polymer*, 39, (1998), 3459-3466.
- OMIDIAN, H., HASHEMI, S.A., ASKARI, F., NAFISI, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 54, (1994), 241-249.
- OMIDIAN, H., HASHEMI, S.A., SAMMES, P.G., MELDRUM, I., *Polymer*, 40, (1999), 1753-1761.
- OMIDIAN, H., ZOHURIAAN-MEHR, M.J., BOUHENDI, H., *European Polymer Journal*, 39, (2003), 1013-1018.
- ORAKDOGEN, N., OKAY, O., *European Polymer Journal*, 42, (2006), 955–960.
- PARK, T.G., *Biomaterials*, 20, (1999), 517-521.
- PASCHOAL, F.M.M., FILHO, G.T., *Química Nova*, 28, (2005), 766-772.
- PAUL, K., RITVA, J., JAN, D., TIMO, H., *International Journal of Cancer*, 80, (1999), 852-856.
- PENICHE, C., COHEN, M.E., VÁZQUEZ, B., ROMÁN, J.S., *Polymer*, 38, (1997), 5977-5982.
- PETER KRSKO, MATTHEW LEBETA., *Materials Today*, 8, (2005), 36-44.
- POURJAVADI, A., KURDTABAR, M., MAHDAVINIA, G.R., HOSSEINZADEH, H., *Polymer Bulletin*, 57, (2006), 813-824.
- PRABU, C.S., THATHEYUS, A.J., *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60, (2007), 69–73.
- PRAKASA RAO, E.V.S., POTTANNA, K., *Current Science*, 79, (2000), 1163-1168.
- PRAZERES, D.M.F., *Journal of Biotechnology*, 39, (1995), 157 - 164
- QIU, Y., PARK, K., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, (2001), 321-339.
- RAJU, M.P., RAJU, K.M., *Journal of Applied Polymer Science*, 80, (2001), 2635-2639.
- RAMAZANI-HARANDI, M.J., ZOHURIAAN-MEHR, M.J., YOUSETI, A.A.,

- ERSHAD-LANGROUDI, A., KABIRI, K., *Polymer Testing*, 25, (2006). 470-474.
- RENE, P., MARTIN, H.J., JOSEF, S.A., MARTIN, H., (2005), Patent Publication number WO2005058453.
- RICHTER, A., BUND, A., KELLER, M., ARNDT, K.F., *Sensors and Actuators B*, 99, (2004), 579-585.
- RODRIGUEZ-FERNANDEZ, O . S., GILBERT, M., *Journal of Applied Polymer Science*, 66, (1997), 2111-2119.
- ROSA, F., BORDADO, J.M., CASQUILHO, M., *Polímeros Superabsorventes Potencialidades e Aplicações*, Disponível em: <http://www.ordemengenheiros.pt/Portals/0/Ing98-DC_Quim8.pdf>, Acesso em: set. 2008.
- RUDZINSKI, W., DAVE, A.M., VAISHNAV, V.H., KUMBAR, S.G., KULKAMI, A.R., AMINABHAVI, T.M., *Designed Monomers and Polymers*, 5, (2002), 39-65.
- SAHINER, N., SARAYDIN, D., KARADAG, E., GUVEN, O., *Polymer Bulletin*, 41, (1998), 371-381.
- SAKOHARA, S., MURAMOTO, F., ASAEDA, M., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, (1990), 119-124.
- SALEM, N., PINI, R., GUIDI, G. V., *Agrochimica*, 39, (1995), 334-342.
- SANNINO, A., ESPOSITO, A., DE ROSA, A., COZZOLINO, A., AMBROSIO, L., NICOLAIS, L., *Journal of Biomedical Materials Research part A*, 67A, (2003), 1016-1024.
- SARAYDIN, D., KARADAG, E., GUVEN, O., *Polymer Bulletin*, 41, (1998), 577-584.
- SARAYDIN, D., KARADAG, E., GUVEN, O., *Polymer Bulletin*, 45, (2000), 287-294.
- SARKAR, M., PODDAR, S., *Spectrochimica Acta Part A*, 55, (1999), 1737-1742.
- SAYED, H., KIRKWOOD, R.C., GRAHAM, N.B., *Journal of Experimental Botany*, 42, (1991), 891-899.
- SENKAL, B.F., ERKAL, D., YAVUV, E., *Polymers for Advanced Technologies*,

- 17, (2006), 924-927.
- SHIBAYAMA, M., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199, (1998), 1-30.
- SHISHU, N.A., *International Journal of Pharmaceutics*, 326,(2006),20-24.
- SIEMONEIT, U., SCHMITT, C., LORENZO, C.A., LUZARDO, A., ESPINAR, F.O., CONCHEIRO, A., MÉNDEZ, J.B., *International Journal of Pharmaceutics*. 312, (2006), 66–74.
- SINGH, B., CHAUHAN, G.S., BHAT, S.S., KUMAR, K., *Carbohydrate Polymers*, 64, (2006), 50-56.
- SINGH, B., CHAUHAN, G.S., KUMAR, S., CHAUHAN, N., *Carbohydrate Polymers*, 67, (2007), 190-200.
- SINGH, B., CHAUHAN, N., KUMAR, S., BALA, R., *International Journal of Pharmaceutics*, 352, (2008), 74-80.
- SKOURI, R., SCHOSSELER, F., MUNCH, J.P., CANDAU, S.J., *Macromolecules*, 28, (1995), 197-210.
- SOLENER M., UGUZDOGAN E., NURBAS M., KABASKAL O. S., PATIR S., TUNCEL, A., *Polymer Bulletin*, 57 (2006), 341-349.
- ŞOLPAN, D., DURAN, S., SARAYDIN, D., GUVEN, O., *Radiation Physics and Chemistry*, 66, (2003), 117-127.
- ŞOLPAN, D., DURAN, S., TORUM, M., *Radiation Physics and Chemistry*, 77, (2008) 447–452.
- ŞOLPAN, D., KÖLGE, Z., *Radiation Physics and Chemistry*, 75, (2006), 120–128.
- SOUSA, M.M., MIGUEL, C., RODRIGUES, I., PAROLA, A.J., PINA, F., MELO, J.S.S., MELO, M.J., *Photochemical & Photobiological Science*, 7, (2008), 1353-1359.
- STAHL, J.D., CAMERON, M.D., HASELBACH, J., AUST, S.D., *Environmental Science and Pollution Research*, 7, (2000), 83-88.
- STENEKES, R.J.H., HENNINK, W.E., *Polymer*, 41, (2000), 5563-5569.
- SUNG, Y. K., GREGONIS, D. E., JOHN, M. S., ANDRADE, J. D., *Journal of Applied Polymer Science*, 26, (1981), 3719-3728.
- TABULATED MOLAR EXTINCTION COEFFICIENT FOR METHYLENE BLUE IN WATER. Disponível em:<<http://omlc.ogi.edu/spectra/mb/mb-water.html>>, Acesso em: Jan. 2009.

- TADA, D., TANABE, T., TACHIBANA, A., YAMAUCHI, K., *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, (2005), 551-555.
- TANAKA, T., *Scientific American*, 244, (1981), 110-123.
- THOMAS, D.S., *Forest Ecology and Management*, 255, (2008), 1305-1314.
- THOMAS, N.L., WINDLE, A.H., *Polymer*, 21, (1980), 613-619.
- TOBITA, H., HAMIELEC, A.E., *Polymer*, 31, (1990), 1546-1552.
- TOMASZEWSKA, M., JAROSIEWICZ, A., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, (2002), 4634-4639.
- TUMTURK, H., KARACA, N., DEMIREL, G., SAHIN, F., *International Journal of Biological Macromolecules*, 40, (2007), 281-285.
- UCHIDA, R., SATO, T., TANIGAWA, H., UNO, K., *Journal of Controlled Release*, 92, (2003), 259-264.
- UETA, J., PEREIRA, N.L., SHUHAMA, I.K., CERDEIRA, A.L., *Biodegradação de Herbicidas e Biorremediação Microrganismos degradadores do herbicida Atrazina*. Disponível em:
<http://www.rsa.ind.br/midia/biodegrada%E7%E3o_biorremedia%E7%E3o.pdf> , Acesso em: jul. 2008.
- UZUM, O.B., KARADAG, E., *Journal of the International Adsorption Society*, 12, (2006A), 77-88.
- UZUM, O.B., KARADAG, E., *Plastics Technology and Engineering*, 45, (2006B), 1277-1283.
- VASHEGHANI-FARAHANI, E., COOPER, D.G., VERA, J.H., WEBER, M.E., *Chemical Engineering Science*, 47, (1992), 31-40.
- VÁZQUEZ, B., ROMAN, J.S., PENICHE, C., COHEN, M.E., *Macromolecules*, 30, (1997), 8440-8446.
- VITTOZI, L., *Food Additives and Contaminants*, 9, (1992), 579-585.
- WALLACE A., *Hortscience*, 22, (1987), 951-951.
- WALTMAN, S.R., KAUFMAN, H.E., *Investigative Ophthalmology*, 9, (1970), 250-255.
- WAN NGAH, W.S., ENDUD, C.S., MAYANAR, R., *Reactive & Functional Polymers*, 50, (2002), 181-190.
- WANG, B., LIU, M., CHEN, Z., LIANG, R., DING, S., CHEN, S., JIN, S., *International Journal of Pharmaceutics*, 331, (2007), 19-26.

- WANG, H., WANG, Z., ZHU, B., *Reactive & Functional Polymers*, 67, (2007), 225-232.
- WANG, Y.T., BOOGHER, C.A., *Journal of Environment Horticulture*, 5, (1987), 125-127.
- WANG, Y.T., GREGG, L.L., *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 115, (1990), 943-948.
- WASIKIEWICZ, J.M., NAGASAWA, N., TAMADA, M., MITOMO, H., YOSHII, F., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 236, (2005), 617-623
- WICHTERLE, O., LIM, D., *Nature*, 185, (1960), 117-117.
- WILLIAMS, D.H., FLEMING, I., *Spectroscopic methods in organic chemistry*, Fourth edition, MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1986.
- WILLINGHAM, J.E., COFFEY, D. L., *Hortscience*, 16, (1981), 289-289.
- WOLTER, M., WIESCHE, C.I.D., ZADRAZIL, F., HEY, S., HASELBACH, J., *Landbauforschung Volkenrode*, 52, (2002), 43-52.
- WU, G.M., LIN, S.J., YANG, C.C., *Journal of Membrane Science*, 275, (2006), 127-133.
- WU, J.H., LIN, J.M., ZHOU, M., WEI, C.R., *Macromolecular Rapid Communications*, 21, (2000), 1032-1034.
- WU, L., LIU, M., *Carbohydrate Polymers*, 72, (2008), 240-247.
- WU, L., LIU, M., *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 6494-6500.
- WU, L., LIU, M., LIANG, R., *Bioresource Technology*, 99, (2008), 574-554.
- YAO, K. J., ZHOU, W. J., *Journal of Applied Polymer Science*, 53, (1994), 1533-1538.
- YIN, L., DING, J.Y., FEI, L., HE, M., CUI, F., TANG, C., YIN, C., *International Journal of Pharmaceutics*, 350, (2008), 220-229.
- YIN, L., FEI, L., CUI, F., TANG, C., YIN, C., *Biomaterials*, 28, (2007), 1258
- ZHANG, L. M., ZHOU, Y. J., WANG, Y., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, (2006), 799-804.
- ZHAO, L., MITOMO, H., YOSHII, F., KUME, T., *Journal of Applied Polymer Science*, 91, (2003), 556-562.

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](#)