

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Diego Henrique Oliveira Barbosa

**“INCORPORAÇÃO DA ZEÓLITA ZS 403H EM HIDROGÉIS DE
POLISSACARÍDEO TENDO COMO SUPORTE REDES DE ACRILAMIDA
RETICULADAS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO
PROCESSO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO CONTROLADA DE
HERBICIDAS”**

ILHA SOLTEIRA

Março/2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Diego Henrique Oliveira Barbosa

**“INCORPORAÇÃO DA ZEÓLITA ZS 403H EM HIDROGÉIS DE
POLISSACARÍDEO TENDO COMO SUPORTE REDES DE ACRILAMIDA
RETICULADAS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO
PROCESSO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO CONTROLADA DE
HERBICIDAS”**

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Faculdade de Engenharia do
Campus de Ilha Solteira – UNESP.

Orientador: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

ILHA SOLTEIRA

Março/2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B238i Barbosa, Diego Henrique Oliveira.
Incorporação da zeólita ZS 403H em hidrogéis de polissacarídeo tendo como suporte redes de acrilamida reticuladas: caracterização físico-química e avaliação do processo de sorção e dessorção controlada de herbicidas / Diego Henrique Oliveira Barbosa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
135 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2017

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Hidrogel. 2. Zeólita. 3. Liberação controlada. 4. Nanocompósitos. 5. Carboximetilcelulose. 6. Poliacrilamida.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Incorporação da zeólita ZS 403H em hidrogéis de polissacarídeo tendo como suporte redes de acrilamida reticuladas: caracterização físico-química e avaliação do processo de sorção e dessorção controlada de herbicidas

AUTOR: DIEGO HENRIQUE OLIVEIRA BARBOSA

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Dr. LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI MATTOSO
Embrapa Instrumentação / CNPDIA/EMBRAPA - SÃO CARLOS - SP

Ilha Solteira, 31 de março de 2017

Agradecimentos

A Deus pelo maravilhoso presente que é a vida, e pelas pessoas que colocou em meu caminho. Pessoas que me inspiraram, ajudaram, e me encorajaram a ser cada dia melhor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada e a Prof. Dra. Márcia Regina de Moura Aouada pela orientação, paciência, dedicação e principalmente pela amizade.

Aos integrantes da banca de qualificação pelas contribuições produtivas. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge pelo empréstimo de equipamentos, por ceder espaço físico, e pela amizade.

Aos meus amados pais e irmã pelo apoio, carinho, amor e por acreditarem que a educação poderia mudar a minha vida.

A Érica Talita Brugliato pelo amor, companheirismo, e apoio nos momentos difíceis, sempre me incentivando a continuar essa longa jornada que é o conhecimento.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa pelo apoio moral, momentos de descontração e discussões produtivas sobre nossos trabalhos.

Ao Departamento de Física e Química e a Unesp de Ilha Solteira pelo ensino gratuito e de alta qualidade.

A EMBRAPA pelo apoio intelectual.

Aos órgãos de fomento Capes e CNPq, pela concessão de bolsa de mestrado e auxílio para participação em congressos científicos.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes no hidrogel controle.....	61
Tabela 2. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes na zeólita pura.	62
Tabela 3. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes no hidrogel com 10% m/v de zeólita.	63
Tabela 4. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes no hidrogel com 20% m/v de zeólita.	64
Tabela 5. Comportamento térmico dos hidrogéis.....	66
Tabela 6. Variação da entalpia em relação ao hidrogel controle e os hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita.....	70
Tabela 7. Temperaturas em que os hidrogéis sofrem variação brusca do fluxo de calor.	72
Tabela 8. Grau de intumescimento dos hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita em equilíbrio (30h).....	74
Tabela 9. Valores de Q_{eq} , n e k para diferentes meios de intumescimento e hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita.	87
Tabela 10. Valores de Q_{eq} , n e k para diferentes concentrações de NaCl e hidrogéis com diferentes quantidades de zeólita.	87
Tabela 11. Porcentagem de paraquat e diquat adsorvida e quantidade de paraquat e diquat pelos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.	90
Tabela 12. Constantes das isotermas estudadas para os hidrogéis de 0%, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita para o herbicida paraquat.	95
Tabela 13. Constantes das isotermas estudadas para a adsorção de diquat pelos hidrogéis de 0%, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.....	96
Tabela 14. Valores das constantes de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para a adsorção de paraquat pelos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.	98
Tabela 15. Valores das constantes de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para a adsorção de diquat pelos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.	99

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema representativo das ligações entre os meros para a formação de um polímero.	16
Figura 2. (a) Cadeia polimérica linear, (b) cadeia polimérica com ramificações, (c) polímero com pontos de entrelaçamento de cadeias representadas por pontos vermelhos.	17
Figura 3. Esquema da reação de carboximetilação da celulose.	20
Figura 4. (a) Representação de um hidrogel com reticulação química e (b) um hidrogel reticulado fisicamente.	22
Figura 5. Representação da expansão das cadeias do hidrogel após intumescimento.	23
Figura 6. Exemplo de monômeros utilizados, polímeros naturais e agentes reticuladores utilizados na síntese de hidrogéis.	24
Figura 7. Formação dos radicais livres a partir do persulfato de sódio.	26
Figura 8. Possível modelo de formação de um hidrogel híbrido constituído de PAM e CMC.	27
Figura 9. Representação da distribuição de cargas na estrutura da zeólita.	28
Figura 10. Representação simplificada da estrutura de canais e poros da zeólita.	29
Figura 11. Estrutura química do paraquat.	36
Figura 12. Estrutura química do diquat.	37
Figura 13. Fluxograma simplificado da síntese dos hidrogéis.	41
Figura 14. Espectro de FTIR do mineral zeólita.	50
Figura 15. Espectro de FTIR do hidrogel formado de poliacrilamida e CMC.	51
Figura 16. Espectros de FTIR da zeólita pura e dos hidrogéis formados de PAAm/CMC com 0%, 10%, 15% e 20% zeólita.	53
Figura 17. Micrografias, obtidas por MEV, da zeólita pura com magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f) 10kX, (g) 25kX e (h) 50kX.	54
Figura 18. Micrografias, obtidas por MEV, do hidrogel formado por PAAm/CMC com diferentes magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f) 10kX, (g) 25kX.	56
Figura 19. Micrografias, obtidas por MEV, do hidrogel formado por PAAm/CMC e 10% m/v de zeólita, com diferentes magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f) 10kX, (g) 25kX, (h) 40kX (em destaque é indicado um possível ponto de aglomeração da zeólita).	57
Figura 20. Micrografias, obtidas por MEV, do hidrogel formado por PAAm/CMC e 20% m/v de zeólita, com diferentes magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f) 10kX, (g) 25kX, (h) 50kX.	59
Figura 21. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para o hidrogel formado de PAAm/CMC (b).	61
Figura 22. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para a zeólita pura (b).	62
Figura 23. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para o hidrogel formado de PAAm/CMC com 10% m/v de zeólita (b).	63
Figura 24. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para o hidrogel formado de PAAm/CMC com 20% m/v de zeólita (b).	64

Figura 25. Curvas de TG (a) e DTG (b) da zeólita e dos hidrogéis formados por 0%, 10% e 20% de zeólita por m/v.....	65
Figura 26. Representação do processo de imidização.	68
Figura 27. Progressão do resíduo térmico em função da quantidade de zeólita presente nos hidrogéis.	69
Figura 28. Curvas de DSC da zeólita e dos hidrogéis compostos por 0%, 10% e 20% de zeólita m/v.	70
Figura 29. Curvas de DSC da zeólita e dos hidrogéis de 0%, 10% e 20% m/v de zeólita a partir da região após a temperatura de 200 °C.	71
Figura 30. Dependência do grau de Intumescimento em função do tempo da amostra controle (0% zeólita) e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de zeólita.	73
Figura 31. Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio para os nanocompósitos obtidos com diferentes concentrações de zeólita.	74
Figura 32. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo do hidrogel formado por PAAm/CMC intumescido em diferentes ambientes salinos.	76
Figura 33. Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) no hidrogel controle para os diferentes meios aquosos testados.	77
Figura 34. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo do hidrogel com 20% m/v de zeólita para as diferentes soluções salinas.	78
Figura 35. Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio para o hidrogel PAAm/CMC com 20% m/v de zeólita intumescido em diferentes meios.	79
Figura 36. Decréscimo do grau de intumescimento para os hidrogéis com 0% e 20% m/v de zeólita em função do meio salino de intumescimento.	80
Figura 37. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo para o hidrogel controle em soluções de NaCl com diferentes concentrações.	82
Figura 38. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo para o hidrogel contendo 20% de zeólita para soluções de NaCl com diferentes concentrações.	83
Figura 39. Curva de $\ln M_t/M_{eq}$ por $\ln t$ da qual foram obtidos os valores das constantes k e n para os diferentes hidrogéis estudados.	84
Figura 40. Dependência das constantes cinéticas k e n em função da quantidade de zeólita presente na matriz polimérica.	86
Figura 41. Estudos de adsorção dos herbicidas paraquat (a) e diquat (b) em função do tempo para diferentes matrizes.	89
Figura 42. Quantidade de paraquat (a) e diquat (b) adsorvida pelos diferentes hidrogéis estudados.	91
Figura 43. Quantidade de paraquat (a) e diquat (b) adsorvida pelas diferentes amostras de hidrogéis investigadas.	93
Figura 44. Curvas de liberação controlada de hidrogéis carregados com 40ppm de paraquat.	100
Figura 45. Liberação Cumulativa dos hidrogéis controle, 10% e 20% m/v zeólita carregados com paraquat após 90 dias.	101
Figura 46. Curvas de liberação controlada dos hidrogéis carregados com 40ppm de diquat.	102
Figura 47. Liberação Cumulativa dos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v zeólita carregados com diquat após 50 dias.	103

Lista de Abreviaturas

AA – Ácido acrílico

AlCl_3 – Cloreto de alumínio

CaCl_2 – Cloreto de cálcio

CMC – Carboximetilcelulose

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DCD – Dicianodiamida

DTG – Análise termogravimétrica diferencial

EDS – Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

IPN – Polímeros de rede interpenetrada

k – Constante de difusão

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – Persulfato de sódio

KBr – Brometo de potássio

MAA – Ácido metacrílico

MBAAm- N,N'- metilenobisacrilamida

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M_s – Massa seca do hidrogel

M_t – Massa intumescida do hidrogel

n – expoente difusional

NaCl – Cloreto de sódio

NPK – Nitrogênio, fósforo e potássio

PAAm – Poliacrilamida

Q – Grau de intumescimento

Q_{eq} – Grau de intumescimento em equilíbrio

T_c – Temperatura de cristalização

TEMED – N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina

TG – Análise termogravimétrica

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados hidrogéis formados a partir do polímero natural carboximetilcelulose e o polímero sintético poliacrilamida e a zeólita ZS – 403H, com a finalidade de aplicação como veículo carreador de herbicidas para sistemas de liberação controlada. Os hidrogéis são materiais formados por rede tridimensional com a capacidade de absorver grande quantidade de água ou fluido biológico, além disso, apresenta biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade. Essas características garantem a essa classe de polímeros ampla utilização em sistemas de liberação controlada, no qual o objetivo é manter a concentração de um determinado soluto em nível eficaz por tempo prolongado, com apenas uma aplicação. Como forma de investigar a interação entre a matriz polimérica e a zeólita foram analisados os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR). O estudo morfológico foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura. Também foram investigadas as propriedades térmicas por meio das técnicas de análise termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial. As propriedades hidrofílicas foram investigadas por meio do estudo do grau de intumescimento em relação a concentração de zeólita, além da variação do ambiente de intumescimento. Foi possível verificar que a zeólita pode estar agindo como um reticulador físico na estrutura do polímero, dificultando a expansão das cadeias e conseqüentemente diminuindo o grau de intumescimento dos mesmos, uma vez que em água o grau de intumescimento do hidrogel controle foi de 38,3 g/g enquanto que o hidrogel com 20% de zeólita foi de 28 g/g. Os resultados de sorção e dessorção de herbicidas indicam que os nanocompósitos estudados apresentam grande potencial para ser aplicados como veículo carreador em sistemas de liberação controlada, conforme a necessidade de diferentes tipos de cultura.

Palavras-chave: Hidrogel, Zeólita, Liberação Controlada, Nanocompósitos, Carboximetilcelulose, Poliacrilamida.

Abstract

In this work, nanocomposites formed from the natural polymer carboxymethylcellulose in combination with the polyacrylamide polymer and zeolite ZS - 403H were synthesized and characterized, aiming their application as a carrier vehicle for herbicide controlled release systems. Hydrogels are three-dimensional network with large capacity of water or biological fluid adsorption. In addition, hydrogels have biocompatibility, biodegradability and non-toxicity properties. These features ensure that this class of polymers be widely used in delivery systems controls, in which the aim is to keep the concentration of a particular solute in effective level for a long time, using only one application. In order to investigate the interaction between the polymer matrix and zeolite, it was used the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique. The morphological study was performed by scanning electron microscopy (SEM). Also, it was investigated the thermal properties by thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry. From these results, it was found that there was formation of true nanocomposites and the presence of zeolite increased their thermal stability. The hydrophilic properties were investigated by studying the degree of swelling as a function of zeolite amount, salt types and ionic intensity. It was possible to verify that the zeolite may be acting as a physical crosslinking in the polymeric structure, hindering the expansion of chains and consequently reducing the degree of swelling of the nanocomposites, since in water the degree of swelling of the control hydrogel was 38.3 g/g whereas the hydrogel with 20% zeolite was 28 g/g. Sorption and desorption herbicides results indicated that the nanocomposites have great potential to be applied as carrier vehicle for controlled release systems in different crops.

Keywords: Hydrogel, Zeolite, Controlled Release, Nanocomposites, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide.

Sumário

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	15
1.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS	15
1.2 HIDROGÉIS	21
1.3 HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA	26
1.4 HIDROGÉIS COM ZEÓLITA	28
1.5 HIDROGÉIS NA AGRICULTURA COMO VEÍCULOS CARREADORES PARA SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA	31
1.6 PESTICIDAS	34
1.6.1 PARAQUAT	35
1.6.2 DIQUAT	36
2. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	38
3. OBJETIVOS	39
3.1 OBJETIVO GERAL	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.1 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS	40
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	42
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	42
4.4 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDX OU EDS)	42
4.5 ANÁLISE TÉRMICA	43
4.5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)	43
4.5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	43
4.6 PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS	44
4.6.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q)	44
4.6.2 PARÂMETROS CINÉTICOS	44
4.6.3 EFEITO DA PRESENÇA DE SAIS NO GRAU DE INTUMESCIMENTO	45
4.7 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS	45
4.7.1 ADSORÇÃO DE PESTICIDAS	45
4.7.1.1 MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	46
4.7.2 LIBERAÇÃO CONTROLADA DE PESTICIDAS	49

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	50
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	54
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	60
5.4 ANÁLISE TÉRMICA	65
5.4.1 ANÁLISE TERMOGAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)	65
5.4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	69
5.5 PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS	72
5.5.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO	72
5.5.2 EFEITO SALINO NO GRAU DE INTUMESCIMENTO	75
5.5.3 PROPRIEDADES CINÉTICAS	84
5.6 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS	88
5.6.1 ADSORÇÃO DE HERBICIDAS	88
5.6.2 LIBERAÇÃO CONTROLADA DE PESTICIDAS	99
6. CONCLUSÕES	105
7. REFERÊNCIAS	107
8. ANEXOS.....	118

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

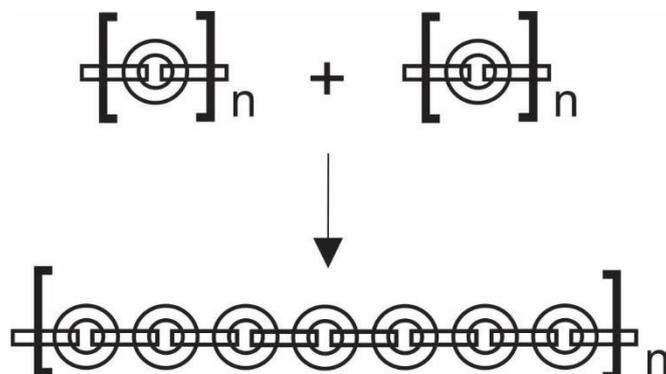
1.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

A palavra polímero é derivado do idioma grego, onde *poli* significa muito, e *mero* corresponde a unidade. Polímeros são macromoléculas orgânicas ou inorgânicas de alta massa molecular formadas por milhares de estruturas repetitivas, denominadas *meros*, sendo em grande parte, de baixa massa molecular. Os meros estão ligados através de ligações covalentes e o número de meros na cadeia é denominado grau de polimerização [1]. Os polímeros podem ser classificados de acordo com o seu comportamento mecânico em três grupos: plásticos, borrachas e fibras.

Os plásticos são materiais sólidos em seu estado final, podendo ser divididos em termoplásticos, que são os plásticos com a capacidade de sempre amolecer e fluir quando submetidos a pressão e temperatura; termorrígidos, plásticos que amolecem uma única vez com aquecimento e após a cura, sofrendo reação química irreversível. Outra classe de materiais são as borrachas, nas quais podem ser deformadas facilmente e repetidas vezes em temperatura ambiente. Por fim, fibras são termoplásticos orientados, no qual o comprimento deve ser muito maior que o diâmetro (razão de aspecto alta) [2].

Supondo que os *meros* são como anéis, a formação do polímero ocorre com o encadeamento de vários anéis (Figura 1).

Figura 1. Esquema representativo das ligações entre os meros para a formação de um polímero.

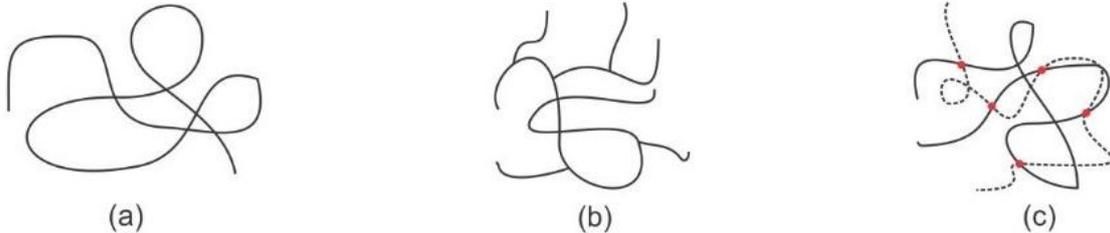


Fonte: Adaptado de Marinch (2005) [1].

Para que ocorra a formação do polímero é necessário que o monômero, micromolécula considerada a matéria-prima do polímero, apresente funcionalidade maior ou igual a dois, ou seja, que haja dois pontos reativos em potencial na sua estrutura química. Se a funcionalidade do monômero for dois, então o polímero resultante poderá ter cadeias lineares e ramificadas. Em contrapartida, se a funcionalidade do monômero for três ou mais, poderá ocorrer a formação de um polímero com ligações cruzadas e/ou ramificações [3].

Como dito, a cadeia polimérica pode estar disposta de forma linear, sem ramificações, ramificada ou com ligações cruzadas (Figura 2). No primeiro caso, há apenas a cadeia principal. No caso da ramificada, existem prolongamentos que partem da principal cadeia do polímero. O último caso ocorre quando as cadeias estão ligadas entre si através de ligação covalente [2].

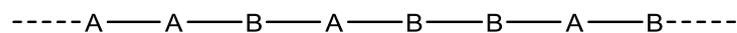
Figura 2. (a) Cadeia polimérica linear, (b) cadeia polimérica com ramificações, (c) polímero com pontos de entrelaçamento de cadeias representadas por pontos vermelhos.



Fonte: Adaptado de Canevarolo Jr. (2002) [2].

Os polímeros também são classificados de acordo com a quantidade de monômeros utilizados na sua formação. Desse modo, polímeros formados a partir de um monômero são denominados homopolímeros. Já os polímeros formados por dois ou mais monômeros são conhecidos como copolímeros. Nos copolímeros a distribuição dos meros ao longo da cadeia polimérica pode ocorrer de maneiras distintas [2], como apresentado abaixo:

- Aleatória – A distribuição dos meros, representados pelas letras A e B, na cadeia não obedecem a um padrão específico.



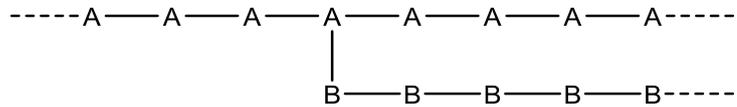
- Alternada – Os meros se alternam ao longo da cadeia do polímero.



- Em bloco – Há a sequência de um mesmo mero alternado com a sequência do outro mero.



- Grafítico ou enxertado – Ao longo da cadeia de um homopolímero liga-se de forma covalente outra cadeia polimérica formada por um mero distinto.



A temperatura é uma das grandezas físicas que afeta drasticamente as características dos polímeros, uma vez que está relacionada com a organização das cadeias poliméricas. Desse modo, o polímero pode sofrer três variações térmicas importantes:

- Temperatura de transição vítrea (T_g): Ocorre durante o aquecimento do material polimérico, permitindo nessa faixa de temperatura que a fase amorfa do polímero adquira mobilidade podendo assim, mudar sua conformação. Em temperaturas abaixo da T_g , a fase amorfa não possui energia suficiente para movimentar-se, dessa forma, o polímero se encontra rígido. Ao atingir essa temperatura, o material passa do estado vítreo para o borrachoso.
- Temperatura de fusão cristalina (T_m): Nesse estado desaparecem as regiões cristalinas presentes no polímero. Com a energia fornecida pelo aquecimento, o sistema adquire mobilidade superando as forças intermoleculares, destruindo assim a sua estrutura regular. Ao atingir essa temperatura, o polímero passa do estado borrachoso para o estado viscoso.
- Temperatura de cristalização (T_c): Em um polímero semicristalino, no estado viscoso, durante o seu resfriamento ao atingir uma dada temperatura, uma parte das cadeias se rearranjará de modo a formar uma estrutura organizada. Esta organização permitirá a formação de uma região cristalina no polímero.

Diante de suas características e versatilidade, os polímeros são utilizados atualmente em todos os setores da sociedade, como em grande parte dos

automóveis, aviões, navios e espaçonaves, em embalagens, nos alimentos [4], em aplicações biomédicas [5,6] e na agricultura, por exemplo como dispositivos ou sistemas carreadores de liberação controlada [7,8,9].

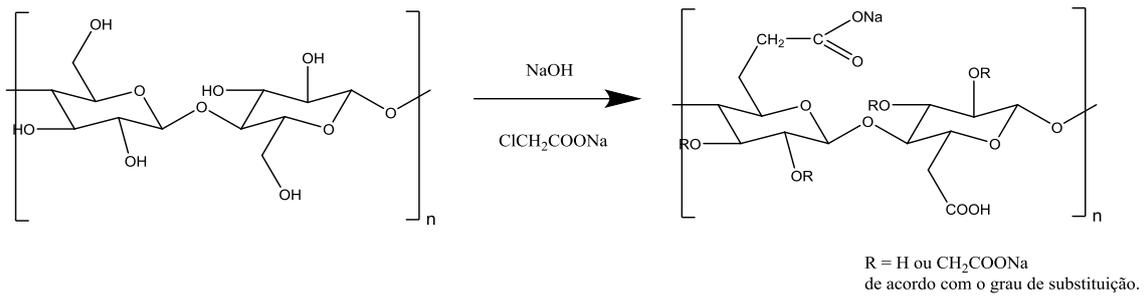
Entre os dispositivos de liberação controlada na agricultura, os hidrogéis se destacam, uma vez que estes demonstram a capacidade de aumentar a quantidade de insumo retido no solo, reduz o consumo de água na irrigação e diminui a taxa de morte das plantas [10].

1.2 CARBOXIMETILCELULOSE

A celulose, polímero mais abundante do nosso planeta, apresenta boa biodegradabilidade e biocompatibilidade. Por outro lado, possui pouca solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos, bem como, baixa reatividade, o que dificulta sua aplicação tecnológica. A carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo derivado da celulose modificado com grupamentos carboximetil ($-\text{CH}_2 - \text{COO}^-$). O grupamento polar carboxila garante a solubilidade em água, reatividade química e hidrofiliabilidade à CMC [11].

A CMC foi sintetizada pela primeira vez em 1918. Sua produção em larga escala é realizada exclusivamente pela conversão da celulose alcalina intumescida em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e um excedente de líquido orgânico, por exemplo etanol ou isopropanol, com ácido monocloroacético ou sal de sódio [12] (Figura 3). As propriedades da CMC dependem do grau de substituição, ou seja, a quantidade de grupos hidroxilas que foram substituídos na reação de formação. Por exemplo, a CMC com grau de substituição acima de 0,7 é completamente solúvel em água [13].

Figura 3. Esquema da reação de carboximetilação da celulose.



Fonte: Próprio Autor.

As principais aplicações da CMC na indústria são na área têxtil, alimentícia, de exploração de petróleo, fabricação de baterias de lítio, adsorção de metais pesados e liberação de fármacos [14]. Na indústria de alimentos é utilizada em produtos dietéticos, em sorvetes pode ser usado como agente espessante ou emulsificante. Em detergentes e sabão é utilizada como agente de suspensão e na indústria têxtil como agente de revestimento [15].

Na área de hidrogéis, ZHOU e colaboradores (2013) [16] utilizaram o polissacarídeo em conjunto com o ácido acrílico e acrilamida para obtenção de um material superabsorvente. De acordo com os resultados, os pesquisadores sugeriram que a CMC foi reticulada nas extremidades das cadeias do ácido acrílico e da acrilamida. As amostras que continham CMC apresentaram um aumento na capacidade de absorção de água, em razão dos grupamentos carboxílicos presentes no polímero natural.

KONO (2014) [17] sintetizou um hidrogel formado apenas por CMC reticulada com polietilenoglicol éter diglicídico (PEGDE) e estudou sua morfologia e propriedades hidrofílicas. Em uma solução contendo água, após 50h, o hidrogel chegou a absorver aproximadamente 1400g de água para cada grama de hidrogel seco. Mostrando-se um material promissor para aplicação em veículos de liberação controlada, com boas propriedades relacionadas a absorção de água.

SALAMANA e colaboradores (2015) [18] realizaram a copolimerização do 2-(dimetilamina) metil metacrilato (DMAEMA) com a CMC (2% m/v), objetivando

a formação de um hidrogel adsorvente capaz de remover corante (alaranjado de metila). Foi investigado a influência do pH na capacidade de adsorção do hidrogel. Em pH ácido, a capacidade de adsorção do corante aumentou de forma significativa, provavelmente em decorrência da protonação do grupamento amina presente na cadeia polimérica. Gerando assim uma repulsão entre os grupamentos ionizados, induzindo a expansão da rede polimérica.

Como vimos, a CMC pode ser utilizada na síntese de hidrogéis, portanto, a presença dos grupamentos carboxílicos e hidroxilas garantem aos hidrogéis baseados em CMC alta hidrofiliabilidade, uma característica imprescindível para essa classe de materiais.

1.2 HIDROGÉIS

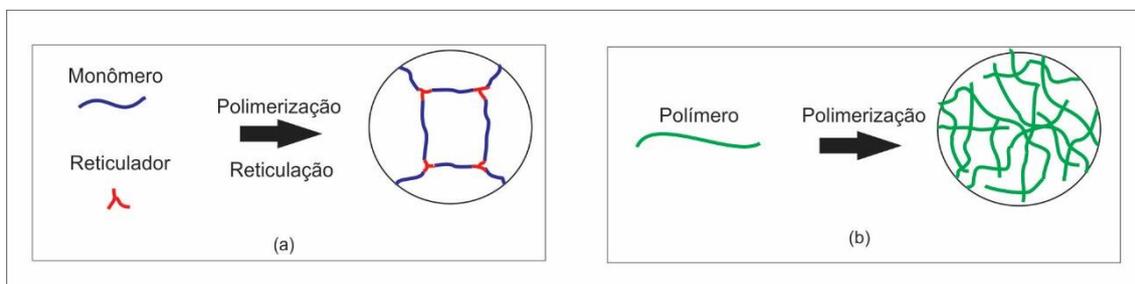
Os hidrogéis são materiais formados por um ou mais componentes constituídos de uma rede polimérica tridimensional com capacidade de adsorver, absorver (mas sem se dissolver) e reter grande quantidade de água ou outro fluido. Normalmente, em seu estado intumescido, a fração de água presente no hidrogel é muito maior que a fração de massa do polímero [19,20]. Além disso, os hidrogéis também apresentam biocompatibilidade e capacidade de imitar o ambiente da matriz extracelular (massa que une as células dos animais, composta de proteínas e polissacarídeos) [21].

As reticulações presentes no hidrogel, que podem ser físicas ou químicas, garantem a capacidade de não se dissolver em água. Os hidrogéis reticulados quimicamente são normalmente polimerizados via radical livre e iniciados por meio de tratamento térmico, fotoiniciação ou radiação. Além disso, também podem ser obtidos utilizando alta energia de irradiação, e reação enzimática. Já os hidrogéis reticulados fisicamente são resultados de interações não-covalentes em nível molecular, podendo ser formados por interações iônicas e ligação de hidrogênio entre as cadeias [22,23] (Figura 4).

Na Figura 4.a temos a representação de um poro composto por monômeros e reticulador. Entretanto, destacamos que suas dimensões não retratam a realidade, uma vez que as cadeias do polímero são muito maiores

que as dimensões do poro representado. Apesar disso, consideramos a representação válida, pois demonstra a formação do poro.

Figura 4. (a) Representação de um hidrogel com reticulação química e (b) um hidrogel reticulado fisicamente.



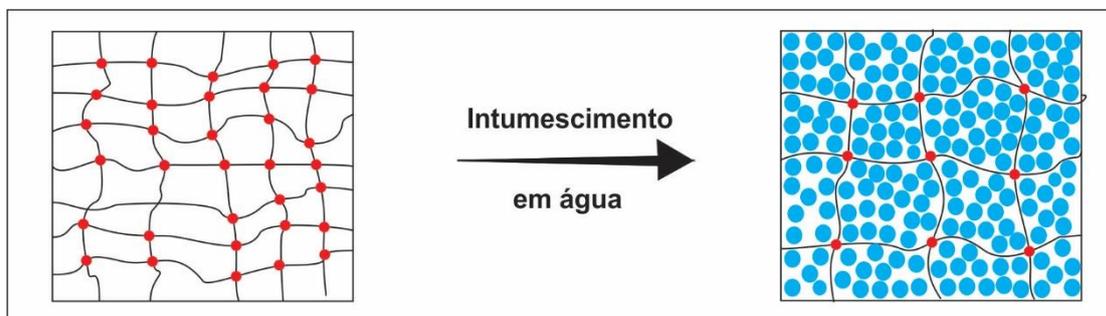
Fonte: Adaptado de Buwalda, 2014 [24].

A capacidade dos hidrogéis de absorver água ou fluido está relacionada com os grupos hidrofílicos presentes na cadeia polimérica. No início do processo de intumescimento ocorre a interação entre a água e os grupamentos carregados existentes no hidrogel. Simultaneamente ocorre uma pequena interação entre a parte hidrofóbica da matriz polimérica e a água (interações fracas). As moléculas de água preenchem todos os espaços vazios disponíveis na rede tridimensional. Portanto, a porosidade, o grau de reticulação e densidade de cadeias são alguns dos fatores que afetam a capacidade de absorção do material [25].

Além desses fatores, as interações que influenciam o intumescimento do hidrogel também incluem a capilaridade, pressão osmótica e as forças de hidratação, as quais são contrabalanceadas pela força em resistir a expansão exercida pela cadeia reticulada do polímero. A magnitude de oposição dessas forças determina algumas características importantes do hidrogel como o ponto de equilíbrio de absorção de água, a resistência mecânica e a difusão interna [24].

Na Figura 5, temos uma representação do deslocamento das cadeias do polímero com a absorção da água e como as reticulações, representadas pelas pequenas esferas vermelhas, agem como pontos fixos amarrando as cadeias.

Figura 5. Representação da expansão das cadeias do hidrogel após intumescimento.

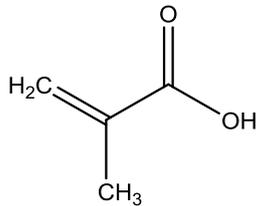


Fonte: AOUADA, 2009 [26].

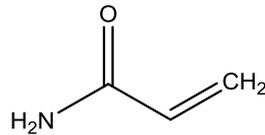
De acordo com a natureza do monômero é possível classificar o hidrogel como sendo natural, sintético ou semi-sintético (natural e sintético). Os hidrogéis sintéticos mais utilizados são a base de poli(álcool vinílico), ácido metacrílico e acrilamida. Hidrogéis naturais mais estudados são a base de quitosana, alginato, celulose e seus derivados. Tais materiais possuem a vantagem de ser biocompatíveis, em contrapartida apresentam baixas propriedades mecânicas. Assim, a combinação dos hidrogéis naturais com os sintéticos tem formado materiais com boa elasticidade de cadeias, biocompatibilidade e propriedades mecânicas satisfatórias [27]. Na Figura 6 estão representados exemplos de alguns materiais que estão sendo utilizados na síntese de hidrogéis.

Figura 6. Exemplo de monômeros utilizados, polímeros naturais e agentes reticuladores utilizados na síntese de hidrogéis.

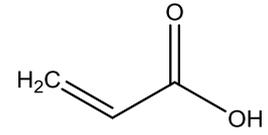
Monômeros



Ácido metacrílico

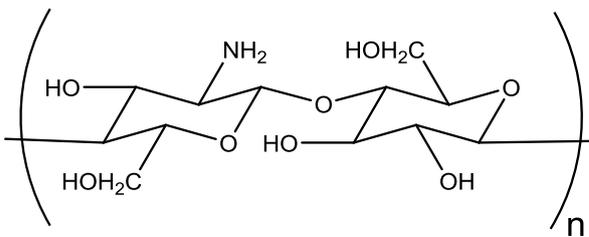


Acrilamida

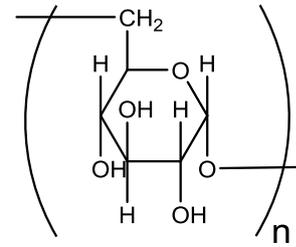


Ácido acrílico

Polímeros Naturais

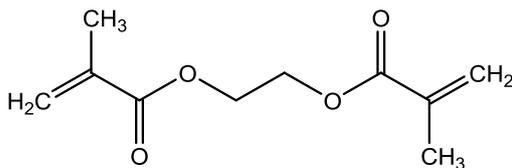


Quitosana

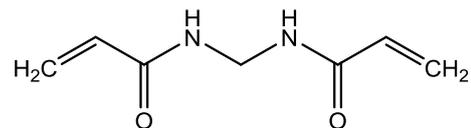


Dextrana

Reticuladores



Dimetacrilato de etilenoglicol



N, N' - Metilenobisacrilamida

Fonte: Próprio autor.

Nesse sentido, Mukhopadhyay e colaboradores (2014) [28] estudaram a potencialidade de hidrogéis semi-sintéticos constituídos de poli(acrilamida) e quitosana como veículos carreadores de insulina. Os resultados indicaram que o hidrogel com a maior quantidade de quitosana teve liberação controlada maior

do que o hidrogel com pequenas quantidades de quitosana, e não apresentou toxicidade após o tratamento, mostrando-se um material promissor.

Outra forma de classificação é realizada com base na composição polimérica, assim, a preparação forma classes importantes de hidrogéis: homopoliméricos, copoliméricos e polímeros de rede interpenetrada (IPN).

As cadeias principais que formam os hidrogéis homopoliméricos são constituídas de uma única espécie de mero, podendo ter ligação cruzada dependendo da técnica de polimerização e da natureza do monômero. Já os hidrogéis copoliméricos são formados por duas ou mais espécies de meros diferentes. Os hidrogéis de IPN são formados de dois polímeros reticulados independentes, sejam eles naturais ou sintéticos [29].

Os hidrogéis também podem ser classificados com base na presença ou ausência de carga localizada nas cadeias reticuladas, assim temos, os neutros e iônicos. Por fim, levando em consideração a estrutura do material, eles podem ser classificados como amorfo, cristalino e semicristalino [29].

Uma outra classe que está sendo desenvolvida são os chamados “hidrogéis inteligentes” ou “hidrogéis de estímulo-resposta”. Esses materiais respondem de forma significativa, modificando sua microestrutura, assim como as suas propriedades químicas e físicas, a pequenos sinais de mudanças no ambiente que o cerca. O estímulo externo pode ser a variação de temperatura, pH, campo elétrico, forças magnéticas, pressão, ondas ultrassônicas, luz e enzimas que podem agir transformando diretamente o ambiente [30].

Normalmente, esse tipo de hidrogel quando utilizado como veículo carreador é sintetizado de forma a modificar suas propriedades de intumescimento em decorrência da variação de temperatura e pH, com a finalidade de facilitar ou iniciar a liberação de um composto adsorvido previamente [31].

Pautado por esse conceito, Rodkate e Rutnakornpituk (2016) [32] desenvolveram um hidrogel em formato de microesferas de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAm) com carboximetilquitosana, sintetizado via radical livre, com intuito de promover a liberação controlada de fármacos. Durante os

testes, foi possível notar que o hidrogel teve uma taxa de adsorção maior em baixas temperaturas. Por outro lado, a taxa de liberação apresentou um comportamento inverso sendo maior em temperaturas mais elevadas. Além disso, o hidrogel respondia a estímulos magnéticos, permitindo assim que as microesferas dispersas em água fossem facilmente separadas da solução através de um ímã.

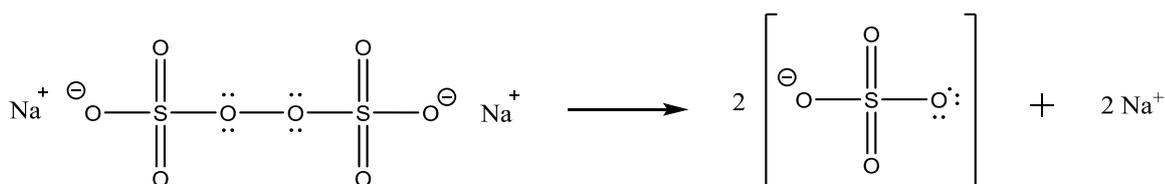
1.3 HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA

Os hidrogéis de poliacrilamida são normalmente preparados pela copolimerização de um ou mais monômeros funcionais e acrilamida com a presença de um agente reticulador, como por exemplo, o N',N' – metilenobisacrilamida (MBAAm).

As principais características atribuídas a esse tipo de hidrogel são atoxidade, inércia biológica, cadeia longa, capacidade para preservar a sua forma, resistência mecânica e propriedades químicas ajustáveis. Contudo, quando intumescido o hidrogel pode se tornar quebradiço em razão da falta de um mecanismo de dissipação de energia eficiente, e irregularidade dos pontos de reticulação na cadeia polimérica [33].

A polimerização da acrilamida utilizando MBAAm como reticulador químico possui como possível iniciador o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (Figura 7) que, em contato com a água forma radicais livres [34].

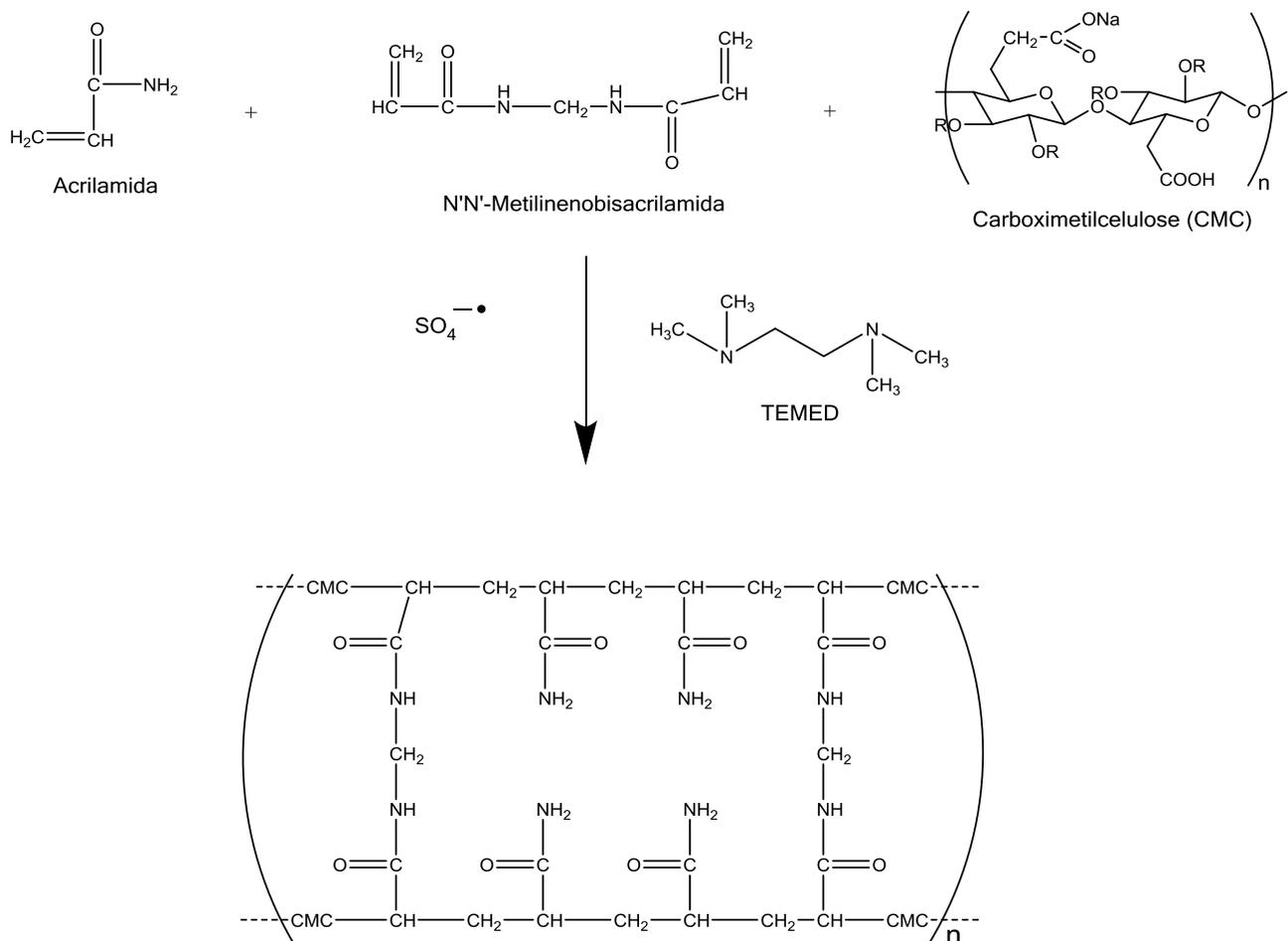
Figura 7. Formação dos radicais livres a partir do persulfato de sódio.



Fonte: Adaptado [35].

Um possível modelo de formação de um hidrogel composto de AAm e CMC, tendo como reticulador MBAAm, persulfato de sódio como iniciador e N,N,N',N'-Tetrametiletenodiamina (TEMED) como catalisador é demonstrado na Figura 8.

Figura 8. Possível modelo de formação de um hidrogel híbrido constituído de PAM e CMC.



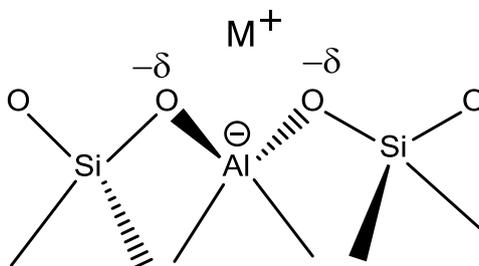
Fonte: Adaptado de AOUADA, 2009 [26].

1.4 HIDROGÉIS COM ZEÓLITA

As zeólitas incluem um número grande de minerais naturais e sintéticos que apresentam características em comum. Classicamente são definidas como minerais aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente de cálcio, sódio, potássio e magnésio estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas por tetraedros de SiO_4 ou AlO_4 unidos por ligações com oxigênio [36].

Por causa da diferença de valência entre o alumínio (+3) e o silício (+4) é necessário o surgimento de uma carga negativa, que é, conseqüentemente, contrabalanceada com por um cátion (M^+) (Figura 9), na maioria dos casos algum metal alcalino, alcalino terroso, prótons ou complexos catiônicos cujas dimensões sejam compatíveis com as cavidades presente na estrutura da zeólita [37].

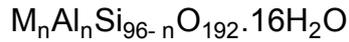
Figura 9. Representação da distribuição de cargas na estrutura da zeólita.



Fonte: SOUSA, 2011 [37].

A zeólita ZSM-5 faz parte da classe de zeólita pentasil, no qual as formas unitárias possuem o formato de pentágonos. Além disso, apresentam como característica o alto teor de silício na sua estrutura (Si/Al) > 15.

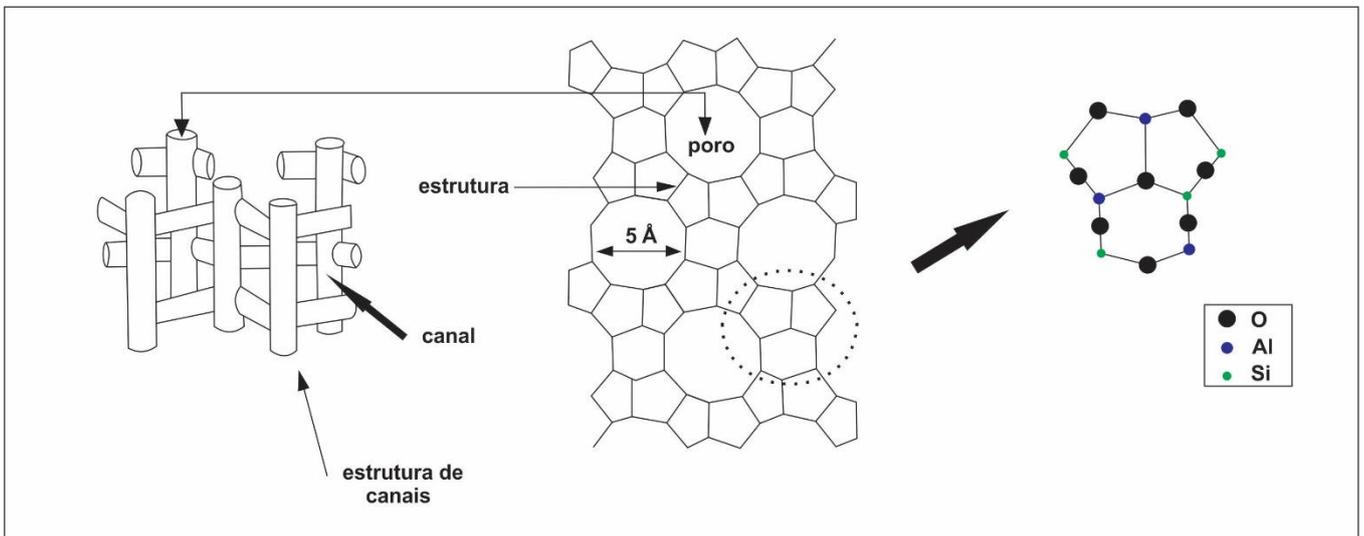
A cela unitária dessa classe de zeólita apresenta a seguinte fórmula, onde M é o cátion de valência n [38]:



Nas zeólitas sintéticas, podem existir diversas formas de cátions (Na^+ , K^+ , NH_4^+) provenientes da própria síntese ou por alguma troca catiônica posterior [38].

Como podemos ver na Figura 10, a estrutura das zeólitas possui canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, podendo agir como uma peneira molecular. Essa estrutura microporosa proporciona as zeólitas a capacidade de perder ou absorver água, adsorver moléculas com diâmetro adequado (por exemplo nutrientes e pesticidas) e trocar seus cátions constituintes sem uma grande mudança em sua estrutura [39].

Figura 10. Representação simplificada da estrutura de canais e poros da zeólita.



Fonte: Adaptado de LEI e colaboradores, 2003 [40].

O mineral também apresenta propriedades interessantes para processos tecnológicos como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de lacunas (ou espaços estruturais internos) e estabilidade da estrutura cristalina

quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores, e propriedades catalíticas [41].

Devido à boa compatibilidade existente entre ambos os materiais, as zeólitas podem facilmente serem inseridas como uma classe de aditivos ou cargas na síntese de hidrogéis poliméricos, obtendo, portanto nanocompósitos híbridos ou híbridos nanoestruturados.

Nesse sentido, BAYBAS e ULUSOY (2011) [42] caracterizaram nanocompósitos de poliacrilamida com diferentes tipos de zeólita com a função de adsorver íons de térbio. Com as análises foi possível constatar que há influência entre a capacidade de adsorção dos nanocompósitos e o tipo de zeólita utilizada na síntese. Os cálculos da cinética de adsorção demonstraram que o processo de sorção ocorreu por meio de troca iônica. Os materiais foram reutilizados cinco vezes e não houve mudança significativa na sorção, isso demonstra que os compósitos possuem um bom custo-benefício como agente adsorventes de íons de térbio ou de outras terras raras.

JAE KIM e colaboradores (2014) [43] investigaram as propriedades físicas e mudanças morfológicas de hidrogéis compostos de poli(álcool vinílico) com partículas de prata e zeólita. Os resultados mostraram que o aumento da quantidade de zeólita e prata nos hidrogéis proporcionou um aumento no diâmetro dos poros. Ademais, os compósitos apresentaram excelentes propriedades antibacterianas com uma eficácia de 99,9% contra duas culturas bacterianas.

PANIC e VELICKOVIC (2014) [44] desenvolveram hidrogéis a base de poli(ácido metacrílico) (PMAA) e dois tipos de zeólitas hidrofílicas: zeólita A e a zeólita ZSM-5. Os hidrogéis obtidos combinaram a acessibilidade dos sítios ativos na rede intumescida e a estabilidade mecânica das zeólitas, demonstrando ser um candidato promissor para remoção de corantes catiônicos. Os testes realizados evidenciaram que a composição do hidrogel, o pH da solução, a temperatura e a massa do adsorvente possuem influência significativa no grau de intumescimento. Enquanto que nesse estudo o tipo de zeólita não demonstrou influência nos resultados. Também foi evidenciado, que o processo

de adsorção, assim como o grau de intumescimento, depende do pH, o que evidencia a relação entre o grau de intumescimento e o processo de adsorção.

Assim, os hidrogéis são aplicados em várias áreas, devido a sua versatilidade, como no tratamento de queimaduras [45-47], na indústria alimentícia [48], lentes de contato [49-52], curativos [53-55], fabricação de pele artificial [56,57], preenchimento ósseo [58], produtos de higiene [59], entre outras.

No setor agrícola, os hidrogéis são aplicados para diversos fins, principalmente para a preservação da água no solo e para agirem como transportadores de nutrientes e pesticidas. Como demonstra ter excelentes propriedades hidrofílicas, quando adicionados ao solo reduz o consumo de água e melhora as propriedades do mesmo [60].

1.5 HIDROGÉIS NA AGRICULTURA COMO VEÍCULOS CARREADORES PARA SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Como vimos nessa breve revisão, é possível projetar a síntese, e assim controlar algumas variáveis como a densidade de ligação cruzada, biodegradabilidade, resistência mecânica e química do hidrogel. Assim, devido a sua versatilidade, vem sendo estudada de forma intensiva a aplicação desses polímeros na agricultura.

O desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada é uma tecnologia verde que reduz a perda de fertilizantes causada por volatilização e lixiviação, e também altera a cinética de liberação de nutrientes, o que por sua vez, fornece os nutrientes para as plantas em velocidade que é mais compatível com as suas necessidades metabólicas. Em se tratando de um fertilizante específico, a ureia é muitas vezes escolhida para aplicações de liberação controlada de fertilizantes, devido ao seu baixo custo. Porém, diversos outros compostos são estudados para tal finalidade [61].

Assim, TONG e colaboradores (2009) [62] conduziram experimentos com hidrogéis superabsorventes constituídos de ácido acrílico reticulados através de

N'-N'-metilenobisacrilamida, para aplicação como veículos carreadores de ureia para diminuição de perdas por lixiviação. Os testes de liberação foram realizados com amostras carregadas durante 24 horas em ureia. Em seguida, as amostras foram alojadas em um recipiente com saída contendo solo arenoso e água. Por fim, em determinados intervalos de tempo, através da saída do recipiente, era retirado uma quantidade de água a fim de se determinar a quantidade de ureia perdida por lixiviação. Um dos focos da pesquisa foi a influência do tamanho das amostras na taxa de liberação. Os resultados indicaram que as amostras maiores (20 mm) obtiveram uma taxa de liberação melhor e mais lenta do que as amostras menores (6 – 9 mm). Os pesquisadores acreditam que isso ocorre em razão das amostras maiores possuírem uma área interfacial maior entre o hidrogel e a água. Assim, os pesquisadores concluíram que o tamanho dos hidrogéis pode ser um dos parâmetros a serem modificados a fim de se obter uma taxa de liberação ideal.

De forma similar, ESSAY e colaboradores (2016) [63] sintetizaram um hidrogel superabsorvente formado de ácido acrílico, quitosana e celulose para liberação controlada de nutrientes no solo. Os hidrogéis foram carregados com o fertilizante NPK e foram realizados testes de liberação em solo. Após três dias da aplicação, a quantidade liberada foi de aproximadamente 15%, após 5 dias, por volta de 30%, e por fim, com 30 dias, a quantidade cumulativa foi em torno de 75%. Desse modo, é notável que os hidrogéis apresentaram uma taxa de liberação lenta de fertilizante, alcançando o objetivo primário do estudo.

A liberação controlada de dicianodiamida (DCD), um inibidor de nitrificação do solo, através de hidrogéis formados de quitosana foi estudada por MINET e colaboradores (2013) [64]. O DCD foi encapsulado nos hidrogéis de quitosana, que já haviam sido formados, a partir da precipitação de uma solução de quitosana acidificada e reticulada quimicamente com glioxal. Foram investigados a cinética de liberação do DCD e o grau de intumescimento dos hidrogéis. Os resultados apontam que uma quantidade maior de agente reticulador, glioxal, ocasiona em uma taxa de liberação menor. Dessa forma, é possível controlar esse parâmetro com o propósito de utilizar esse hidrogel em duas condições diferentes. No primeiro momento, após a utilização de fertilizante é necessária uma liberação rápida de DCD, assim, seria interessante um

hidrogel contendo uma quantidade menor de reticulador. Em contrapartida, quando for preciso conter a nitrificação do solo, o mais indicado seria a aplicação de um hidrogel com uma liberação mais lenta, assim formado com uma quantidade maior de reticulador. Portanto, os pesquisadores [64] concluíram que controlando alguns parâmetros durante a síntese do hidrogel é possível que esse material atenda a diferentes necessidades do produtor.

Além da liberação de insumos agrícolas, os hidrogéis podem ser utilizados como dispositivos de liberação controlada de água afetando positivamente na taxa de sobrevivência de mudas [65]. Dessa forma, HUTTERMANN e colaboradores (1999) [66] estudaram os efeitos dos hidrogéis de poliacrilamida na taxa de sobrevivência de mudas de pinheiro-de-alepo plantados em solo seco. Dois experimentos foram realizados. No primeiro, mudas com seis meses de plantio foram transferidas para recipientes plásticos contendo o solo controle ou o solo com fertilizante. Os recipientes foram reservados em uma estufa com temperatura controlada. Nas primeiras quatro semanas, as mudas foram tratadas em condições normais (temperatura de 22 °C e regadas com 1,21 mL de água por recipiente). Após esse período, as mudas não foram mais regadas e a temperatura foi modificada para 30 °C, com monitoramento diário da temperatura e da umidade. As massas dos recipientes foram registradas semanalmente e a sobrevivência das mudas foi monitorada diariamente de forma visual. As mudas eram consideradas mortas quando as folhas estavam cinzas e caindo. No fim do experimento, as raízes das plantas remanescentes foram pesadas e medidas. No segundo experimento, as plantas com seis meses foram transferidas para um recipiente plástico contendo solo controle ou solo com 0,2% ou 0,4% de hidrogel. Após dois meses, os recipientes foram transferidos para uma câmara climática com luminosidade controlada. A sobrevivência das mudas foi monitorada da mesma forma que no primeiro experimento.

Os dados obtidos indicam que o solo contendo 0,4% de hidrogel absorveu cerca de 3,3 vezes mais água que o solo controle (7,2 kg contra 2,2 kg). Entretanto, as mudas nos solos controle só morreram após a quantidade de água no solo ser reduzida para 0,6%. Já no solo com 0,4% de hidrogel, as mudas morreram mesmo com 10,7% de água no solo, indicando que essa água

presente no hidrogel não estava disponível para as mudas. Além disso, durante o estresse hídrico, situação na qual as mudas não estavam sendo regadas, o crescimento da raiz principal foi paralisado, porém, mais raízes laterais foram desenvolvidas na presença de hidrogel. Isso sugere que, na presença de hidrogéis, o sistema de raiz fina é capaz de desenvolver-se mesmo que durante estresse hídrico.

Outra aplicação recorrente de hidrogéis é na liberação controlada de agrotóxicos, como pesticidas e herbicidas. Em razão dos grupamentos hidrofílicos presentes na cadeia polimérica do material, é possível a adsorção desses compostos utilizados para o controle de pragas.

Nesse sentido, ALEMZADEH e VOSSOUGH (2002) [67] investigaram a liberação controlada do herbicida paraquat por meio de um hidrogel formado de poli(álcool vinílico) reticulado com diferentes quantidades de glutaraldeído. As amostras de hidrogéis foram imersas em uma solução de 50% de paraquat. Em seguida, os hidrogéis carregados foram imersos em uma solução tampão de 0,1 mol/L de fosfato, com pH 7,3, 26 °C e sobre agitação a 105 rpm. Em determinados intervalos de tempo, uma quantidade da solução era retirada para análise da liberação do paraquat através de um espectrofotômetro. A constante cinética n também foi calculada, e os resultados apontam que a medida que a quantidade de reticulador era maior no hidrogel, o mecanismo de transporte migrava da difusão *Fickiana* para transporte anômalo. De acordo com os dados de liberação, é possível notar que o grau de reticulação interfere de forma significativa na liberação, entretanto não houve uma liberação lenta de forma efetiva, uma vez que após 100min todo herbicida presente no hidrogel havia sido liberado. Dessa forma, esse tipo de hidrogel ainda necessita de melhorias para que se torne mais eficaz.

1.6 PESTICIDAS

A produção agrícola tem crescido de forma acentuada durante a última década, acompanhando o aumento da população mundial. O crescimento da agricultura só foi possível com a utilização de pesticidas, que se tornaram parte importante da agricultura moderna. Embora o uso de pesticidas seja uma prática

antiga, seu desenvolvimento e utilização se acentuaram de forma vertiginosa após a Segunda Guerra Mundial [68].

Pesticidas são definidos como qualquer substância, ou mistura, que possa ser utilizada para controle de pragas, como insetos, ratos, plantas indesejáveis ou qualquer outro microrganismo. O uso excessivo e intenso de pesticidas causa a contaminação do solo e a deterioração da qualidade da água e do ambiente. Grande parte dos pesticidas aplicados na agricultura não alcançam seu organismo alvo, uma vez que acabam sendo dispersos na água, solo e ar, sendo detectado posteriormente em alimentos e água de consumo humano [68].

Assim, devido ao seu uso extensivo, os pesticidas tornaram-se uma das classes de produtos mais encontrados nos sistemas hidrológicos de superfície e subterrâneo em todo o mundo. Por possuírem diferentes moléculas, a persistência e mobilidade no ambiente, assim como o potencial tóxico e cancerígeno também são variados [69].

Diante desse cenário, o principal objetivo dos pesticidas modernos é ser mais eficaz em quantidades menores, além de possuírem alvos mais específicos e serem menos persistentes no solo [70].

1.6.1 PARAQUAT

Paraquat (1-1'-dimetil-4-4'-bipiridilo), Figura 11, herbicida (pesticida utilizado para controle de ervas daninhas) não-seletivo, é um sal de amônio, normalmente sintetizado como sal diclorídrico. Sua utilização iniciou-se em 1962. Atualmente, é utilizado em mais de 100 países no plantio de fumo, algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, feijão, maçã, soja, uva, entre outros [71].

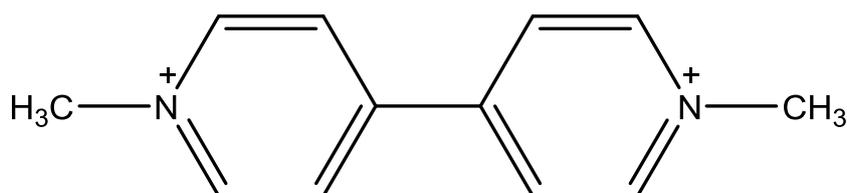
Esse herbicida é extremamente solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos não polares, não é inflamável na forma aquosa e é corrosivo para metais. Facilmente se reduz para o estado de cátion pela perda de um único elétron [72].

Quando em contato com a superfície dos vegetais sofre uma degradação fotoquímica produzindo compostos menos tóxicos do que o original. No solo, o

paraquat é facilmente adsorvido pelos minerais que estão no solo. Por outro lado, o paraquat livre sofre degradação a partir de microrganismos, tornando-se inerte no solo [72].

O paraquat é extremamente tóxico, no organismo humano ocorre a sua redução através da enzima NADPH, formando o radical paraquat, que por sua vez, em contato com oxigênio, oxida-se formando um ânion radical superóxido e regenerando o paraquat. Assim, esses ciclos repetidos causam uma grande quantidade de espécies de oxigênio reduzido que levam o organismo ao estresse oxidativo. Além disso, estudos apontam que o paraquat possui substâncias tóxicas que contribuem para a morte de neurônios, e que podem estar relacionados com a ocorrência de Mal de Parkinson [73].

Figura 11. Estrutura química do paraquat.



Fonte: SILVA e colaboradores, 2011 [69].

1.6.2 DIQUAT

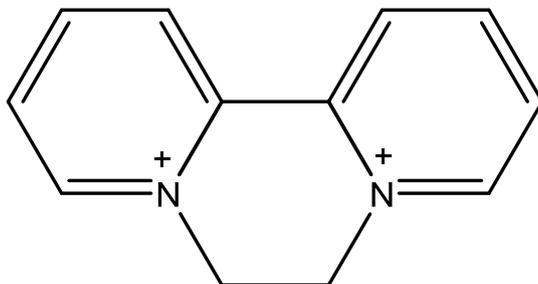
Diquat (Figura 12) é um herbicida não seletivo utilizado na maioria das vezes em ação conjunta com o paraquat. Entretanto, mesmo que raramente, também pode ser utilizado de forma isolada. Ele atua de forma rápida rompendo as membranas celulares das plantas e interferindo na fotossíntese [74].

A intoxicação humana por diquat ocorre em grande parte dos casos pela ingestão do herbicida, e é fatal na metade dos casos. A intoxicação grave por diquat resulta em arritmia cardíaca, convulsões e coma, além de edema pulmonar [75].

Os cátions de nitrogênio presentes na estrutura do diquat são facilmente adsorvidos pelos minerais presentes no solo, deixando o herbicida inerte.

Entretanto, pode ocorrer contaminação de água por lixiviação quando aplicado de forma pós-emergencial por meio de pulverização [76].

Figura 12. Estrutura química do diquat.



Fonte: FUKU e colaboradores, 2002 [77].

2. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A partir da “Revolução Verde” a utilização de agrotóxicos no plantio aumentou de forma alarmante, convertendo-se em um problema no âmbito ambiental. Trabalhos na área indicam que o uso desenfreado de agrotóxicos resulta no aumento da taxa de mortalidade por câncer e o risco de contaminação crônica por resíduos de agrotóxicos nos alimentos e água de abastecimento. O Brasil atualmente é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, chegando a marca de 478 toneladas comercializadas ao ano [78].

Diante desse cenário, o desenvolvimento de dispositivos de liberação controlada de insumos agrícolas, tendo como base os hidrogéis, pode ser uma alternativa, uma vez que diminui as perdas no solo por lixiviação, processo no qual os nutrientes são levados pela água decorrente das chuvas, e pela volatilização. Além disso, gera economia na quantidade de fertilizantes e de mão de obra para aplicação no solo, pois é necessário apenas uma aplicação. Também inibe a perda de nutrientes, toxicidade, emissões perigosas e queima (degradação) de folhas, além de melhorar a qualidade do solo e as taxas de germinação [79].

Por outro lado, a aplicação desses dispositivos é limitada em razão da falta de dados sobre a cinética da liberação em diversos tipos de solos e as condições ambientais de interesse do setor agrícola. Ademais, os dispositivos de liberação controlada são vulneráveis as mudanças de temperatura, umidade e bioatividade do solo. Se ocorrer mudanças em algumas dessas variáveis, a taxa de liberação dos insumos fica imprevisível afetando assim, negativamente a utilização dos insumos [79].

Dessa forma, os hidrogéis constituem uma boa alternativa para utilização de forma eficaz de insumos agrícolas, entretanto, ainda é necessário que haja o desenvolvimento de trabalhos na área, a fim de compreender os mecanismos e processos de adsorção e liberação dos insumos, bem como, identificar e administrar os parâmetros que influenciam na liberação controlada.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar hidrogéis formados de poli(acrilamida) (PAAm), carboximetilcelulose (CMC) e diferentes concentrações de zeólita, a fim de determinar qual concentração apresenta melhores resultados nos processos de adsorção e liberação de herbicidas, visando uma futura aplicação tecnológica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar as propriedades espectroscópicas, morfológicas e térmicas de hidrogéis com poli(acrilamida), carboximetilcelulose e diferentes teores de zeólita.
- Estudar o grau de intumescimento (Q) e propriedades cinéticas dos hidrogéis e nanocompósitos em diferentes meios de intumescimento.
- Efetuar testes de adsorção e liberação de herbicidas a partir dos nanocompósitos estudados.
- Realizar estudos sobre os mecanismos da cinética de adsorção de diferentes pesticidas.
- Correlacionar os resultados obtidos de adsorção e liberação com as outras propriedades físico-química obtidas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS

Nesse trabalho, os hidrogéis foram formados por poliacrilamida (PAAm) e pelo polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC). Os polímeros foram obtidos através da polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo zeólita ZS-403H (St. Cloud Mining Company) previamente dispersa em água, CMC, reticulador N'-N'-metilenobisacrilamida (MBAAm) (18,6 $\mu\text{mol/mL}$), e catalisador N-N-N'-N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED) (6,67 mmol/L). Cada componente foi agitado isoladamente na solução durante 15 minutos através de um agitador mecânico com rotação em 1500 rpm.

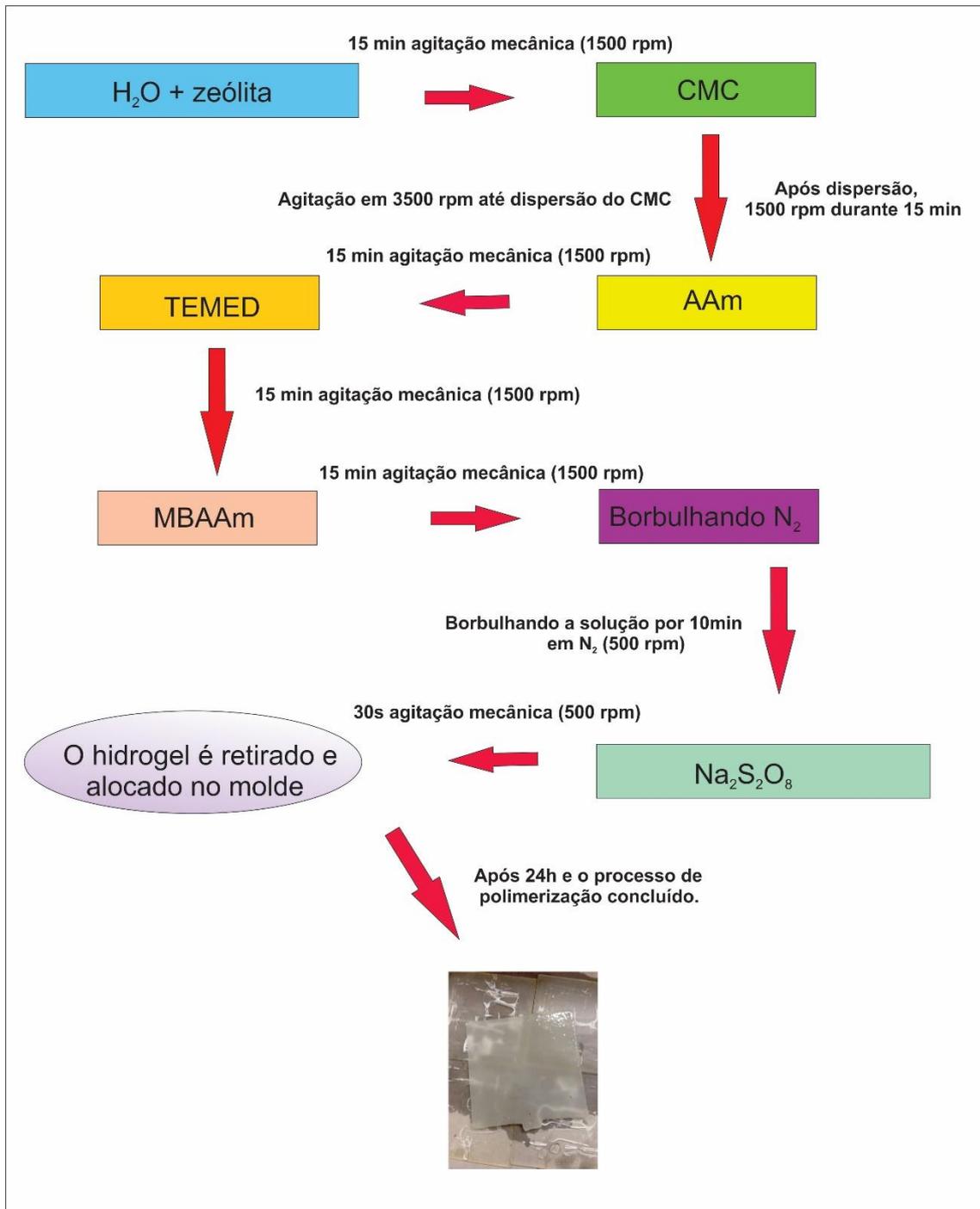
Após obter a mistura, foi borbulhado N_2 por cerca de 10 minutos para eliminação do oxigênio. Por fim, foi adicionado o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (3,50 mmol/L), iniciando a polimerização via radical livre.

A solução final obtida foi inserida em um molde composto por duas placas de acrílico (100 cm^2) separados por uma borracha de 0,5 cm de espessura e acondicionado em temperatura ambiente durante 24 horas. Após o fim da polimerização, os hidrogéis foram colocados em um recipiente com água destilada, e durante 7 dias passaram pelo processo de purificação por meio de diálise em água destilada. A água do recipiente foi trocada a cada 24 horas, a fim de que os reagentes que não foram utilizados na polimerização fossem eliminados. Na Figura 13, há o fluxograma da síntese dos hidrogéis utilizados nesse trabalho.

Os procedimentos foram baseados nos descritos por Aouada [26] e as concentrações dos reagentes foram estabelecidos pelo nosso grupo de pesquisa alocado no Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp – Ilha Solteira).

Foram sintetizados hidrogéis com diferentes teores de zeólita, 0%, 10%, 15% e 20% m/v, mantendo as concentrações de AAm e CMC fixas em 6% (m/v) e 1% (m/v), respectivamente.

Figura 13. Fluxograma simplificado da síntese dos hidrogéis



Fonte: Próprio autor.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada para identificar e caracterizar os grupamentos funcionais presentes nos hidrogéis, buscando possíveis interações entre a matriz polimérica e a zeólita. As amostras foram secas, trituradas e misturadas com brometo de potássio (KBr) e prensadas com o intuito de formar pastilhas. As pastilhas foram analisadas através do espectrômetro Nicolet-NEXUS 670 FTIR, registrando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com o objetivo de avaliar e conhecer a morfologia superficial das amostras, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para realizar as análises, as amostras foram intumescidas em água até atingirem o equilíbrio e submersas em nitrogênio líquido e liofilizadas em aproximadamente $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida as amostras liofilizadas foram colocadas no porta amostra e tiveram sua superfície recoberta com uma fina camada de ouro.

O microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO/LS-15, com tensão de aceleração de 20 kV foi utilizado para realizar as medidas.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDX OU EDS)

Essa técnica foi utilizada para mapeamento dos elementos que constituem a amostra, e a possível distribuição de zeólita nos hidrogéis. Para isso, foi utilizado um detector de energia dispersiva de raios-X da Oxford Instruments, modelo X-act com resolução de 100 eV acoplado ao microscópio eletrônico de varredura descrito acima.

4.5 ANÁLISE TÉRMICA

As propriedades térmicas dos materiais formados de poliacrilamida, CMC e zeólita foram investigadas por meio das técnicas de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Essas técnicas possibilitam a identificação e estudo dos parâmetros de degradação e possíveis transições de fase que o material possa sofrer.

4.5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)

As análises foram realizadas no equipamento TGA Q-500 da TA Instruments. Para isso, as amostras tinham entre 7 e 10 mg, e os parâmetros utilizados foram: rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min, vazão de gás nitrogênio na balança de 40 mL/min e na amostra de 60 mL/min.

4.5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O equipamento DSC Q100 da TA Instruments foi utilizado para análise de DSC. As amostras de hidrogel e zeólita tinham entre 3,5 – 5 mg, sendo alocadas em um porta amostra de alumínio hermeticamente fechado, e submetidas a uma rampa de aquecimento de – 50 °C até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e fluxo de nitrogênio de 60 mL/min.

4.6 PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS

4.6.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q)

O grau de intumescimento é a principal propriedade do hidrogel, nela é quantificada a fração de água ou fluído que foi absorvida pelo hidrogel em função do tempo.

Os hidrogéis foram cortados em formato circular (diâmetro 2,6 cm) e secos em estufa com temperatura controlada de 40 °C por um período de 48h. As amostras após estarem secas foram pesadas, e submersas em 20 mL de água. A cada período de tempo específico (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 24, 30, 48 e 72h), as amostras eram retiradas do líquido, secas superficialmente com um papel macio e suas massas aferidas em uma balança de precisão. As medidas foram realizadas em triplicata.

O grau de intumescimento foi determinado através da relação entre a massa intumescida nos tempos determinados (M_t) e a massa do hidrogel seco (M_s):

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

4.6.2 PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos expoente difusional (n) e constante de difusão (k) nos fornece informações acerca do tipo de mecanismo de transporte que ocorre na adsorção e liberação de um determinado soluto ou solvente.

Os parâmetros foram obtidos por meio da relação entre a massa intumescida em determinado tempo, a massa do hidrogel intumescida em equilíbrio (M_{eq}) e o tempo em um meio controlado, como mostrado na seguinte equação:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (2)$$

Os valores das constantes k e n foram obtidos com a plotagem de um gráfico de $\ln M_t/M_{eq}$ por $\ln t$. Assim, o valor de k é determinado pelo coeficiente linear da reta e o valor de n pelo coeficiente angular.

Essa equação pode ser utilizada desde os estágios iniciais até 60% da curva de $\ln M_t/M_{eq}$ por $\ln t$. Após o estágio de 60%, o intumescimento não segue mais uma tendência linear, praticamente não sofrendo mais variação com o tempo [26].

4.6.3 EFEITO DA PRESENÇA DE SAIS NO GRAU DE INTUMESCIMENTO

Além do intumescimento em água destilada, também foram feitos ensaios de intumescimento em solução salinas de NaCl, CaCl₂ e AlCl₃ com concentrações de 0,15 mol/L. Foi variado também a concentração de íons na solução, assim, foram realizados testes com soluções de NaCl nas seguintes concentrações: 0,05; 0,10; 0,20 mol/L. Para esses testes foram utilizadas amostras com 0% e 20% m/v de zeólita, uma vez que essas amostras apresentam um grande contraste nas propriedades hidrofílicas.

O tratamento das amostras e o método utilizado foram semelhantes ao descrito anteriormente.

4.7 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS

4.7.1 ADSORÇÃO DE PESTICIDAS

Os testes de adsorção de herbicidas (paraquat e diquat) ocorreram por meio da inserção de um hidrogel seco em 20mL da solução de herbicida com concentração previamente conhecida (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40ppm). Após determinados períodos de tempo uma pequena fração da solução foi retirada e sua concentração determinada por meio de um espectrofotômetro de UV-Vis.

Esse procedimento foi realizado até o estado de equilíbrio, no qual o hidrogel não adsorvia quantidade significativa de pesticida.

Assim, as concentrações foram determinadas por meio da curva de calibração dos pesticidas, anteriormente construída nos comprimentos de onda máximo para cada pesticida, sendo 257nm para o paraquat e 308nm para o diquat (Anexo 1).

A variação espectral da sorção do pesticida paraquat e diquat) para as concentrações estudadas (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40ppm) nos hidrogéis de 0% e 20% m/v de zeólita é apresentado nos Anexos 2 e 3.

A quantidade de pesticida adsorvida foi calculada por meio da equação abaixo:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (3)$$

onde q_t é a quantidade de hidrogel adsorvida em um tempo t , C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo t , respectivamente, V é o volume inicial da solução e m é a massa do hidrogel seco utilizado no ensaio.

4.7.1.1 MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Também foi investigado o processo de adsorção por meio de isotermas de adsorção, modelos matemáticos que descrevem as relações entre a quantidade de determinado composto adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio [80].

Dentre as diversas isotermas existentes, nesse trabalho, estudamos as 4 isotermas mais estudadas para tal processo: Langmuir, Freundlich, Harkis-Jura e Freundlich-Langmuir.

A isoterma de Langmuir é um dos modelos matemáticos mais utilizados, possui como pressupostos que há no material adsorvente um número definido

de sítios, que as moléculas adsorvidas não interagem entre si, que a adsorção ocorre apenas em uma camada e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida [81].

A isoterma de Langmuir respeita a seguinte equação:

$$q = \frac{K_L C_e}{1 + \alpha_L C_e} \quad (4)$$

onde q é a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente em equilíbrio, α_L é a energia de adsorção, K_L é a constante de interação entre o adsorvato e o adsorvente e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio.

Entretanto, para facilitar a plotagem do gráfico, utiliza-se a forma linearizada da equação de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_e \quad (5)$$

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações a propor uma relação entre a quantidade de material adsorvida e a concentração do material na solução. O modelo considera o material adsorvente heterogêneo possuindo vários tipos de sítios de adsorção com diferentes energias de ativação. Assim, sendo aplicado em sistemas não ideais, com adsorção em multicamadas [81].

As equações a seguir representam a isoterma Freundlich, na sua forma convencional e linear.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvida, C_e é a concentração da solução em equilíbrio, $1/n$ é uma constante relacionada à heterogeneidade do material e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

O modelo de Harkins-Jura admite uma adsorção em multicamadas e uma distribuição irregular de sítios de adsorção [82]. A forma linear da isoterma de Harkins-Jura é apresentado na equação a seguir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (8)$$

onde A e B são as constantes de adsorção de Harkins-Jura, q_e é a quantidade de soluto adsorvida e C_e é a concentração da solução em equilíbrio.

A isoterma de Freundlich-Langmuir é um modelo matemático que considera os aspectos básicos da adsorção, assim como a isoterma de Langmuir, e também o caráter heterogêneo da adsorção [83]. A seguir é apresentada a equação linearizado da isoterma de Freundlich-Langmuir:

$$\frac{C_e^{1/n}}{q_e} = \frac{1}{K'q_m} + \frac{C_e^{1/n}}{q_m} \quad (9)$$

onde n é o grau de heterogeneidade do material adsorvente, q_m é a quantidade máxima adsorvida e K' é a constante de equilíbrio.

A cinética de adsorção também foi investigada através de dois modelos matemáticos, o modelo de pseudoprimeira ordem e o modelo de pseudosegunda ordem, ambas as equações estão representadas a seguir.

Pseudoprimeira ordem:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e após um tempo t e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem.

Pseudosegunda ordem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

onde K_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudosegunda ordem.

4.7.2 LIBERAÇÃO CONTROLADA DE PESTICIDAS

O estudo de liberação controlada de pesticidas também foi realizado. Para isso carregamos os hidrogéis nas soluções de pesticidas com concentração de 40ppm durante 72 horas. Em seguida, os hidrogéis carregados foram colocados em um recipiente contendo 30mL de água, sendo que pequenas quantidades de água foram retiradas diariamente para que, através do espectrofotômetro UV-Vis e das curvas de calibração pré-construídas, fosse possível mensurar a concentração de herbicida na solução. Após a medição, a porção era recolocada na solução original.

A variação espectral para o processo de liberação do paraquat e do diquat para os hidrogéis de 0% e 20% m/v de zeólita são apresentadas no Anexos 4 e 5, respectivamente.

A porcentagem de liberação cumulativa foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\text{Liberação cumulativa (\%)} = \frac{C_t}{C_i} \times 100 \quad (12)$$

onde C_t é a concentração de pesticida presente na solução, C_i é a concentração de pesticida adsorvida pelo hidrogel.

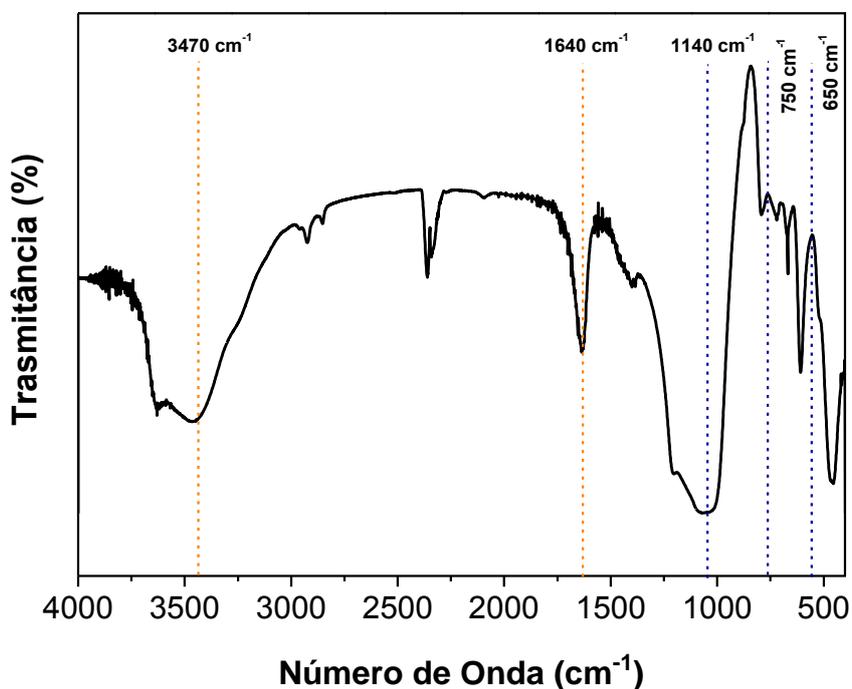
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para identificação dos principais grupamentos do hidrogéis de PAAm/CMC e da zeólita. Além disso, inicialmente através dessa técnica foi investigada se houve efetivamente a incorporação da zeólita na matriz polimérica.

Desse modo, na Figura 14 temos a apresentação dos resultados do FTIR para a amostra de zeólita pura.

Figura 14. Espectro de FTIR do mineral zeólita.



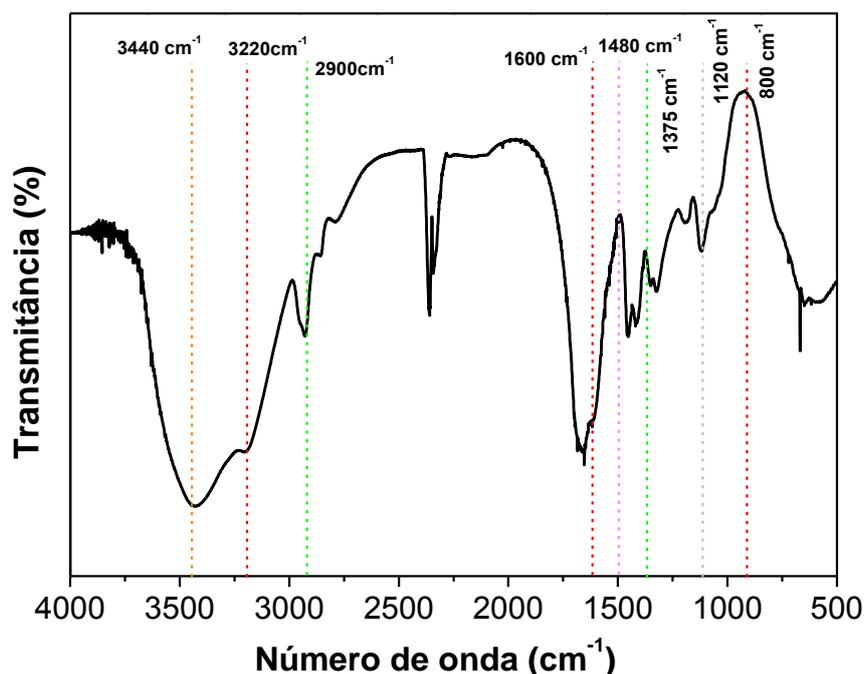
Fonte: próprio autor.

Pela análise do espectro da zeólita pura, podemos destacar a banda espectroscópica na região de 1140 cm^{-1} referente aos estiramentos assimétricos

dos grupamentos Si – O e Al - O. As bandas em 870 – 750 cm^{-1} e 750 – 650 cm^{-1} representam estiramento simétrico, referentes a esses mesmos grupamentos (Si – O e Al – O) [84]. Ainda sobre essas ligações, Alshameri e colaboradores (2014) [85] creditam a banda na região de 1046 cm^{-1} aos estiramentos referentes aos grupamentos Si (Al)-O em tetraedros Si (Al) O_4 . De acordo com os mesmos autores, as bandas de 1645 cm^{-1} e entre 2970 – 3600 cm^{-1} são relativas a vibração do grupamento OH das moléculas de água inseridas nas estruturas da zeólita

Na Figura 15 está representada a curva referente ao espectro infravermelho do hidrogel de PAAm/CMC.

Figura 15. Espectro de FTIR do hidrogel formado de poliacrilamida e CMC.



Fonte: próprio autor.

No espectro do hidrogel constituído de PAAm/CMC pode-se destacar as bandas em 3425 – 3193 cm^{-1} relativo a deformação axial, 1606 cm^{-1} deformação angular e 800 – 644 cm^{-1} deformações angulares simétricos fora do plano

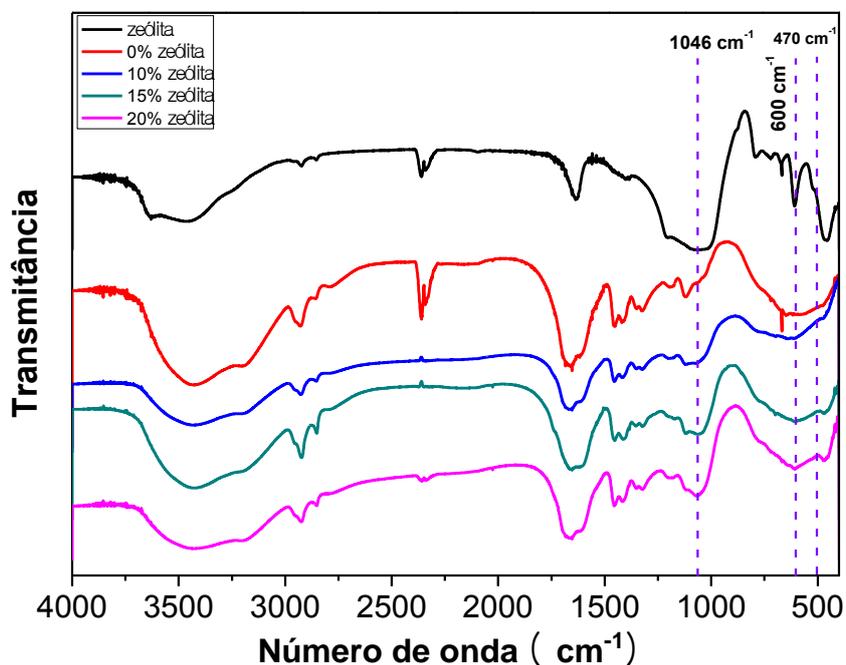
atribuídas ao grupamento NH do grupo amida. As bandas em 1375 cm^{-1} e 825 cm^{-1} nas quais são referentes a ligação CH_2 , assim como as bandas em $2930 - 2850\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos [86] desse grupo funcional.

As bandas entre $1120 - 1030\text{ cm}^{-1}$ são relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos e 466 cm^{-1} relativo a deformação axial da ligação C-C. Pode se observar ainda na região de 1668 e 1466 cm^{-1} a presença de deformações axiais referentes a carbonila e a ligação C-N, respectivamente.

Ainda analisando o hidrogel controle, assim como na zeólita podemos perceber a banda espectroscópica por volta de 3400 cm^{-1} referente ao estiramento hidroxila é influenciada pela ligação de hidrogênio. A banda de 1060 cm^{-1} é referente a ligação $\beta - 1,4$ glicosídica do polissacarídeo CMC. Em 3400 cm^{-1} além das ligações O-H, tal banda também é atribuída a ligação N-H [87].

Os espectros infravermelhos das amostras com 10%, 15% e 20% m/v de zeólita, além do hidrogel controle e da zeólita pura são apresentados na Figura 16.

Figura 16. Espectros de FTIR da zeólita pura e dos hidrogéis formados de PAAm/CMC com 0%, 10%, 15% e 20% zeólita.



Fonte: próprio autor.

No espectro dos hidrogéis formados de PAAm, CMC e zeólita percebe-se com o aumento da concentração de zeólita, uma intensificação das bandas nas regiões em aproximadamente 500 cm⁻¹, 790 cm⁻¹ e 1046 cm⁻¹; como já dito referente aos grupamentos Al – O e Si – O, indicando assim que houve incorporação da zeólita na matriz polimérica.

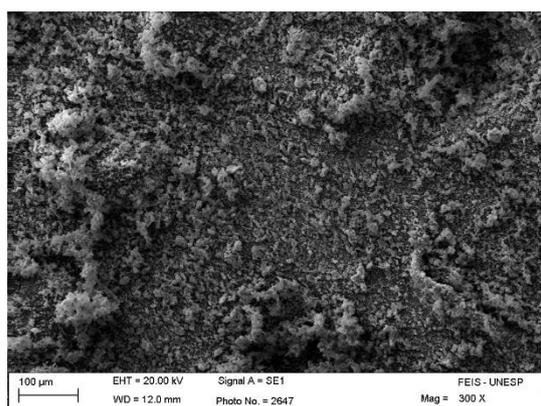
Por outro lado, não foi possível notar deslocamento ou diminuição considerável de alguma banda específica, o que apontaria com quais grupamentos a zeólita poderia estar interagindo. Nesse sentido, também não houve o surgimento de nenhum pico que não havia nos espectros da zeólita e do hidrogel de controle, indicando que a interação que ocorre entre a zeólita e a matriz é física.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

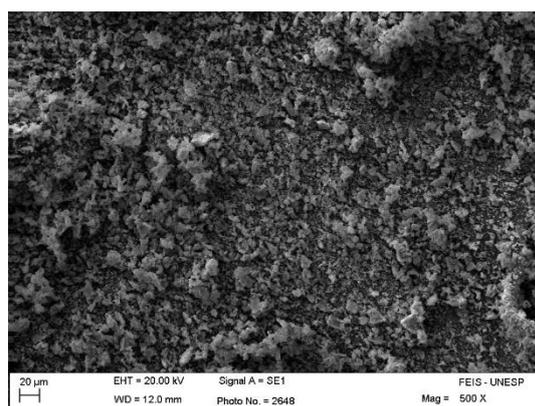
A investigação morfológica do hidrogel controle, dos nanocompósitos e da zeólita também foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 17, é possível notar em baixas magnitudes que a estrutura da zeólita é compacta, já em altas magnitudes de ampliação, é perceptível a existência de muitas rugosidades nas paredes das mesmas, sendo formado por aglomerados com tamanhos e formas heterogêneas. LATIFF e colaboradores (2016) [88] obtiveram um padrão semelhantes de imagens.

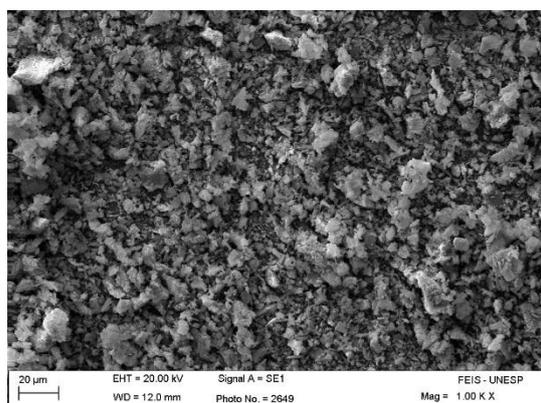
Figura 17. Micrografias, obtidas por MEV, da zeólita pura com magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f) 10kX, (g) 25kX e (h) 50kX.



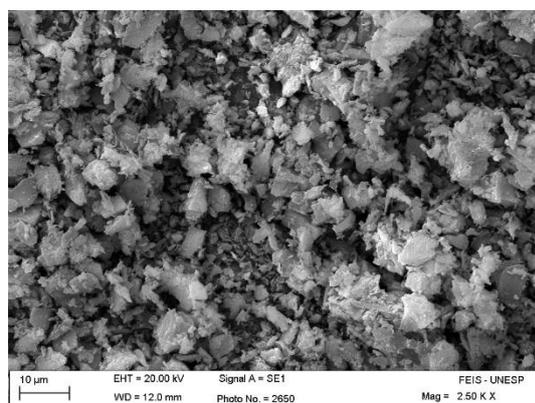
(a)



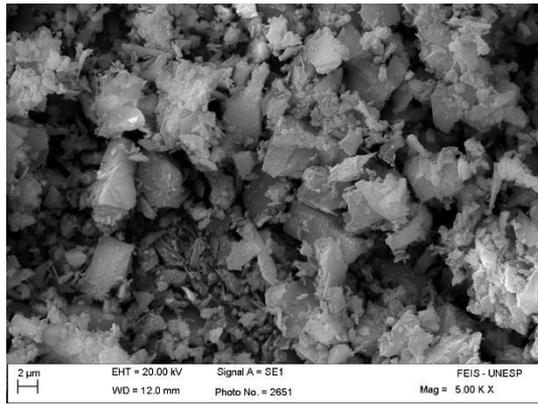
(b)



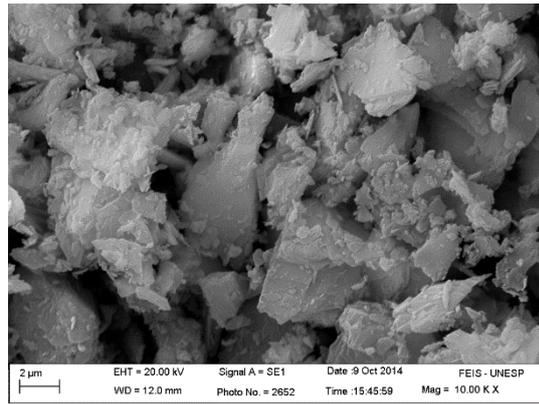
(c)



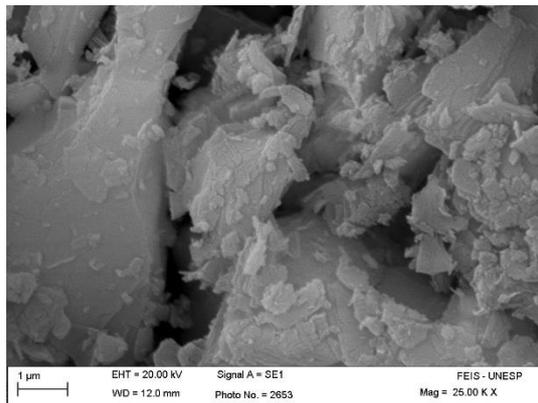
(d)



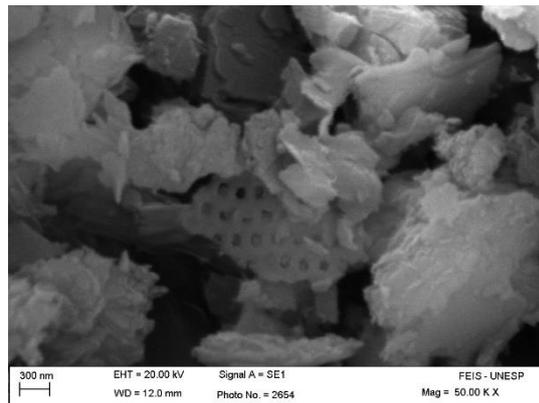
(e)



(f)



(g)

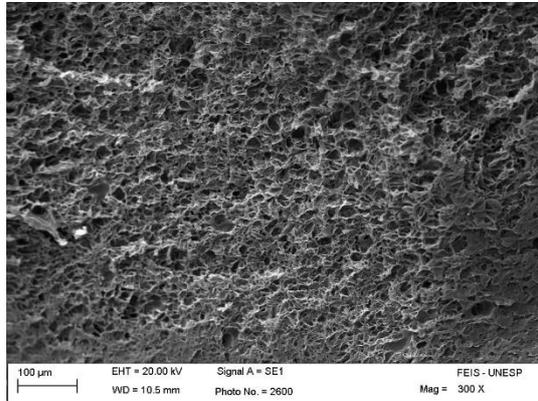


(h)

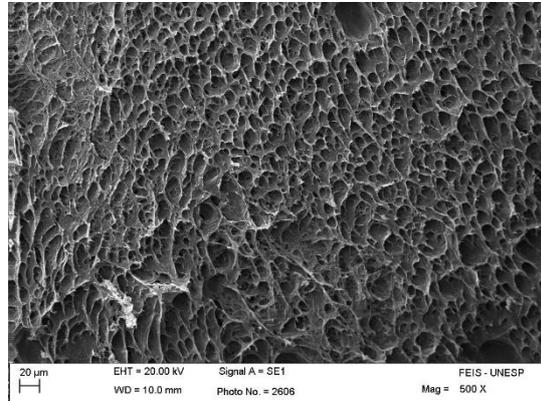
Fonte: Próprio autor.

As micrografias do hidrogel formado de PAAm/CMC são mostradas na Figura 18. Percebe-se que a estrutura é altamente porosa, característica dos hidrogéis formados de poliácridamida. Entretanto, aparentemente, apresenta irregularidades no tamanho e distribuição dos poros. DUAN e colaboradores (2016) [89] e WU e colaboradores (2012) [90] apresentaram em seus trabalhos estruturas semelhantes a essas.

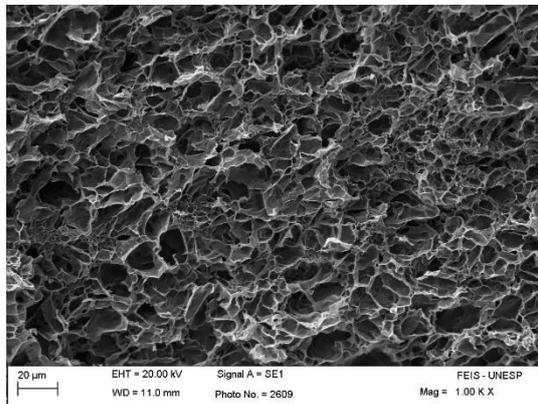
Figura 18. Micrografias, obtidas por MEV, do hidrogel formado por PAAm/CMC com diferentes magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f)10kX, (g) 25kX.



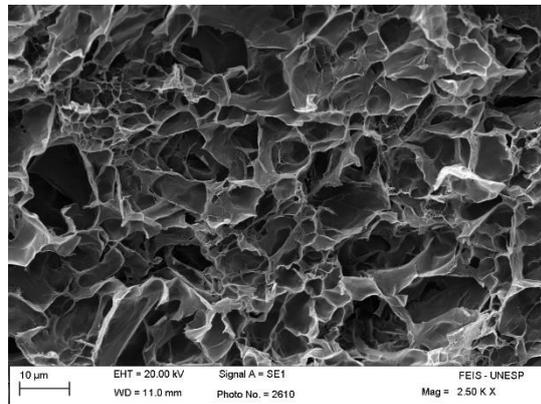
(a)



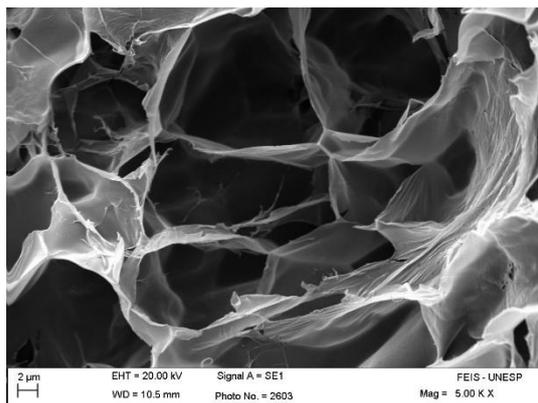
(b)



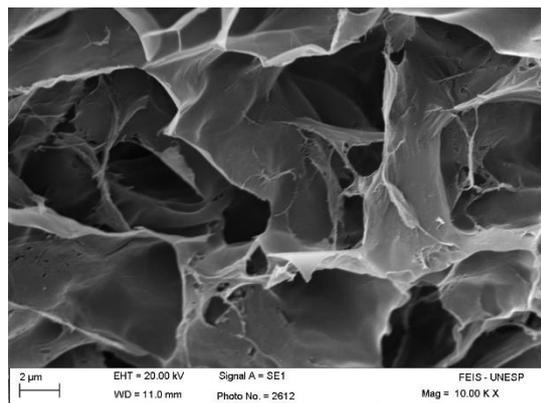
(c)



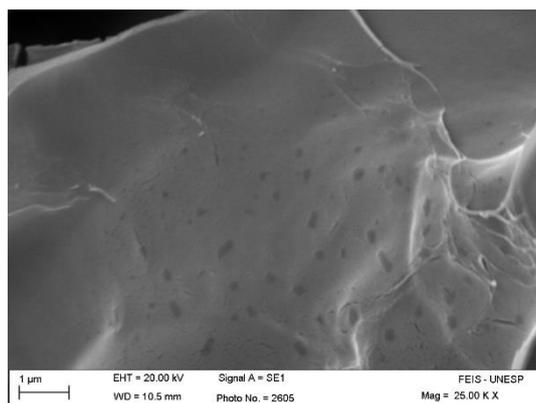
(d)



(e)



(f)

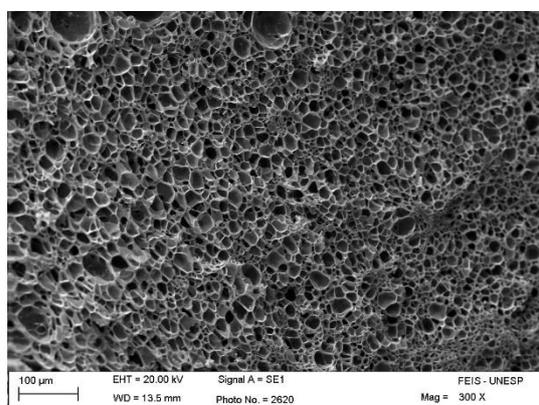


(g)

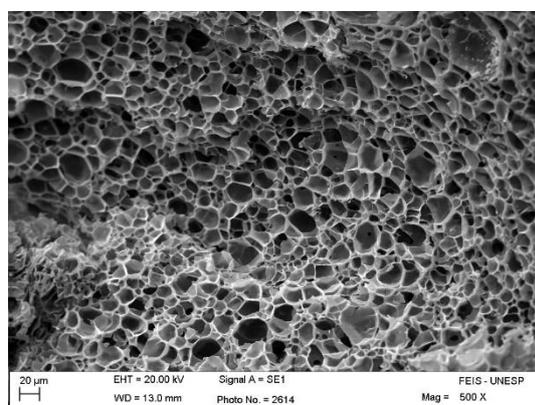
Fonte: próprio autor.

As micrografias do hidrogel com 10% de zeólita podem ser vistas na Figura 19. Percebe-se que a presença de zeólita que, aparentemente, deixou os poros mais uniformes, definidos e menores, entretanto ainda apresentando pequenas diferenças de tamanho (heterogeneidade). Com 40kX de magnitude é possível visualizar partículas de zeólita na parede do poro, indicando que houve incorporação da zeólita na matriz (Figura 19h).

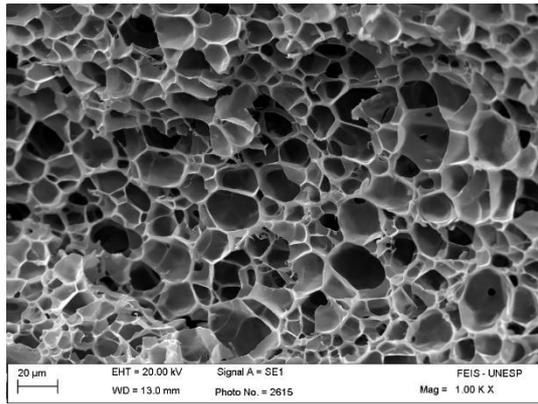
Figura 19. Micrografias, obtidas por MEV, do hidrogel formado por PAAm/CMC e 10% m/v de zeólita, com diferentes magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f)10kX, (g) 25kX, (h) 40kX (em destaque é indicado um possível ponto de aglomeração da zeólita).



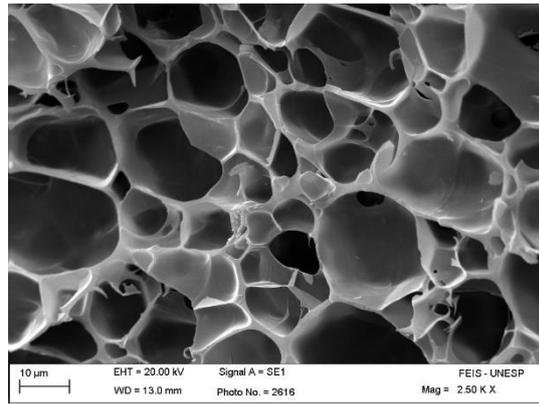
(a)



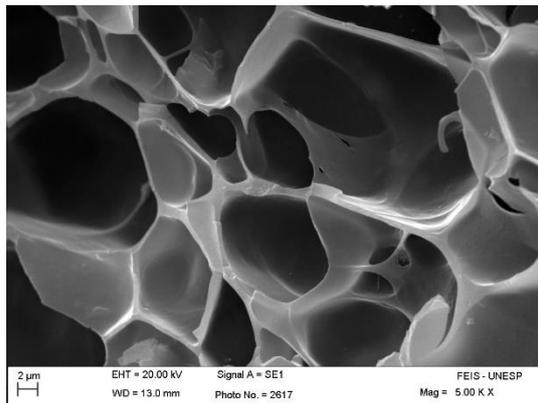
(b)



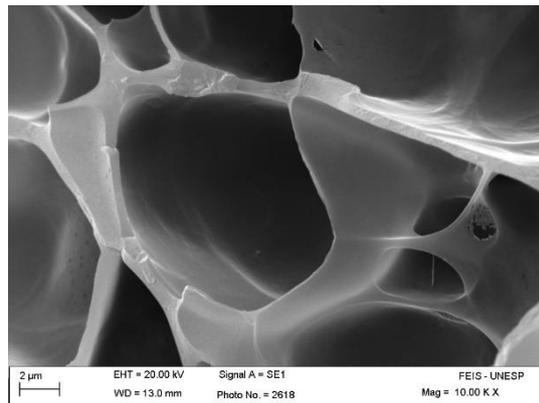
(c)



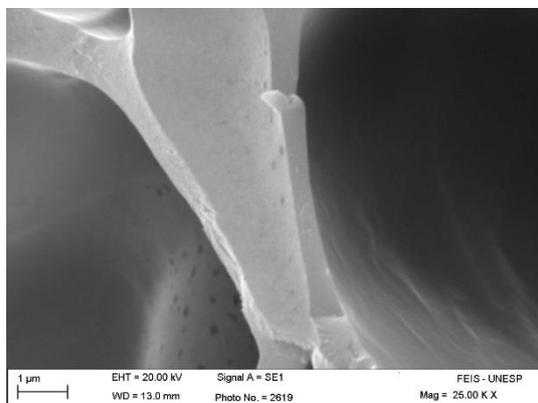
(d)



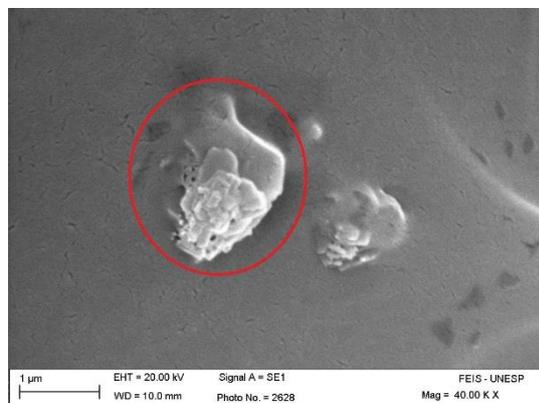
(e)



(f)



(g)



(h)

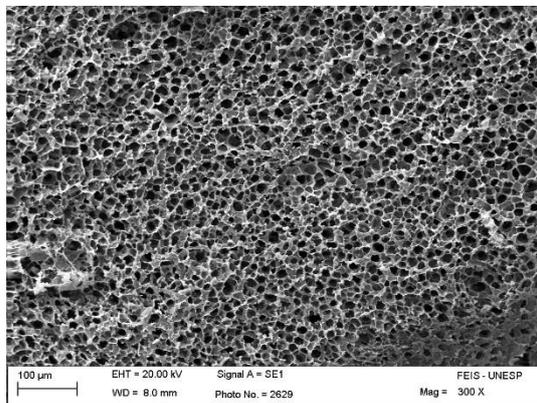
Fonte: próprio autor.

As micrografias a seguir, Figura 20, são do hidrogel sintetizado com o mais alto teor de zeólita (20% m/v zeólita). Visivelmente a estrutura apresenta uma quantidade maior de poros, entretanto menores, o que implicaria em uma capacidade de absorção de água menor, uma vez que o tamanho do poro está relacionado com a capacidade hidrofílica do material. Tal resultado corrobora

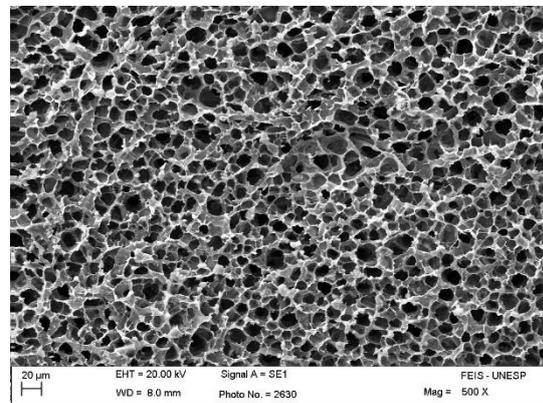
com resultados do grau de intumescimento, como será discutido posteriormente. Além disso, a estrutura mais compacta e bem organizada pode ser indício de que zeólita está bem distribuída.

Como esperado há mais partículas de zeólita localizadas nas paredes dos poros. Foi realizado uma estimativa de que esses aglomerados de partículas possuam um diâmetro entre 70 a 200 nm (Figura 20i).

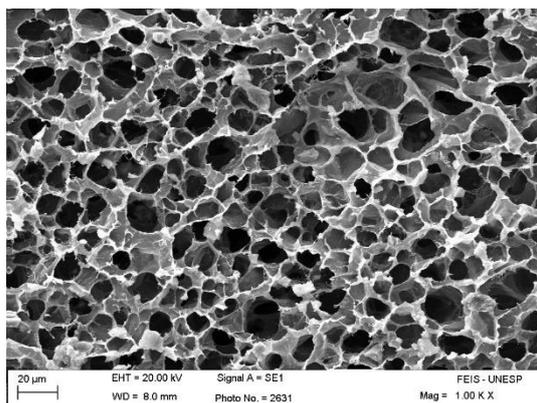
Figura 20. Micrografias, obtidas por MEV, do hidrogel formado por PAAm/CMC e 20% m/v de zeólita, com diferentes magnitudes: (a) 300X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 2500X, (e) 5000X, (f)10kX, (g) 25kX, (h) 50kX.



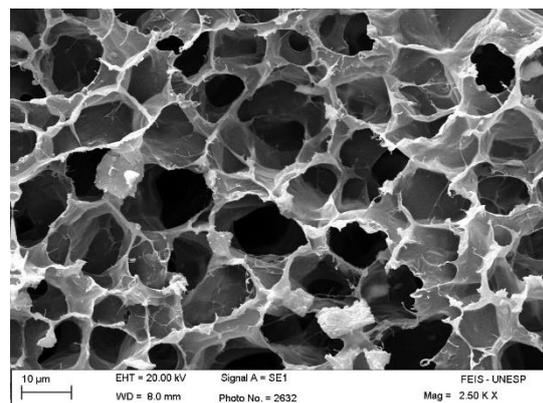
(a)



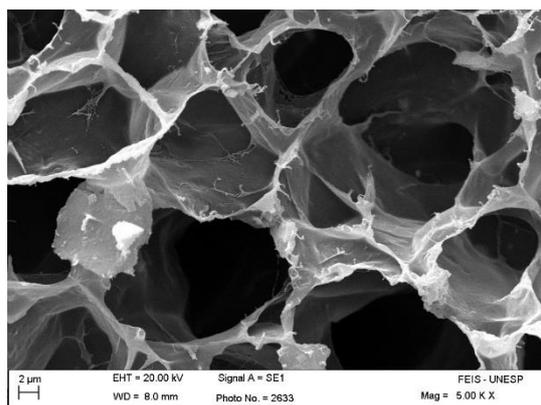
(b)



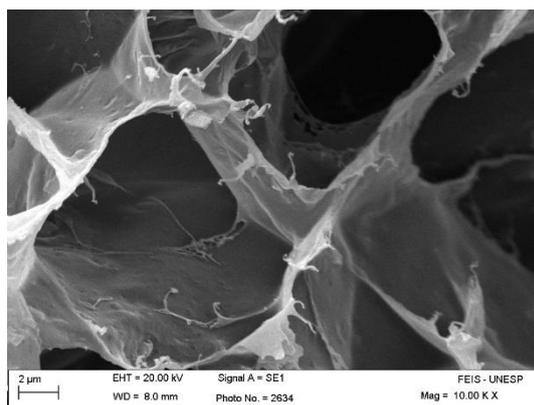
(c)



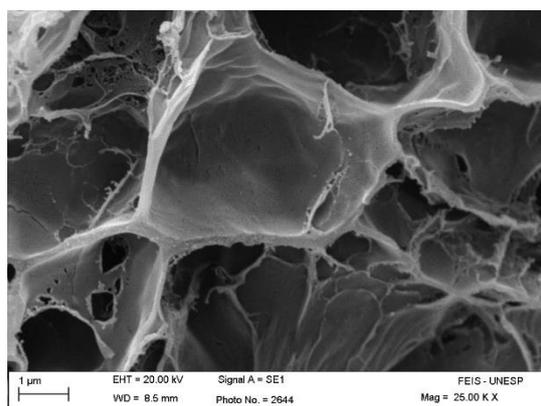
(d)



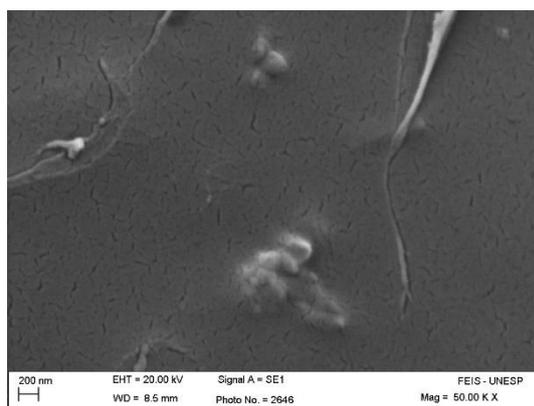
(e)



(f)



(g)



(h)

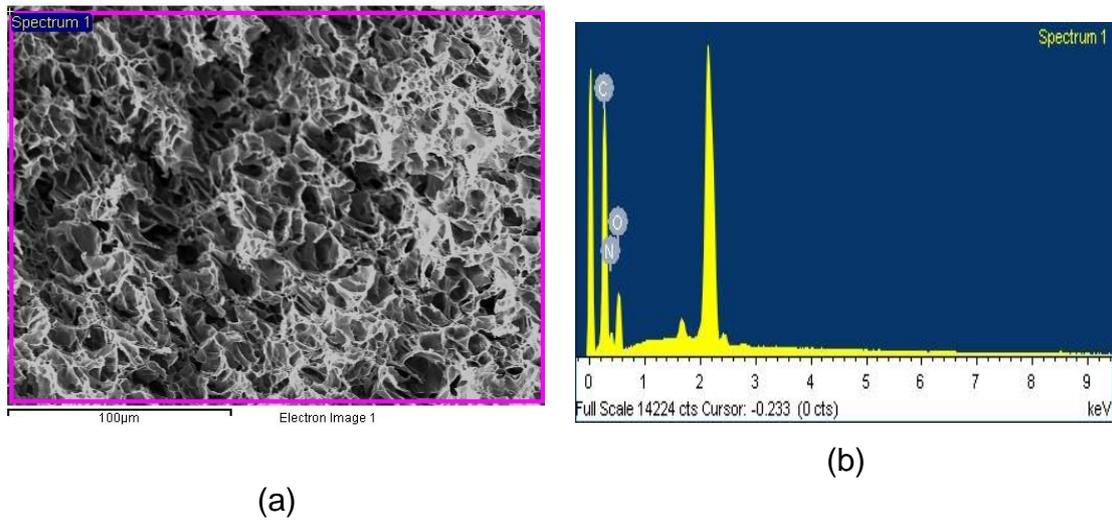
Fonte: Próprio autor.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A identificação dos elementos que constituem o hidrogel de PAAm/CMC, os nanocompósitos com 10% e 20% m/v de zeólita e a zeólita pura foi realizada por meio da técnica de EDX.

Como podemos ver na Figura 21 e Tabela 1, para o hidrogel formado por PAAm/CMC encontramos os elementos carbono (46% massa e 51% atômica), nitrogênio (25% massa e 24% atômica) e oxigênio (28% massa e 24% atômica).

Figura 21. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para o hidrogel formado de PAAm/CMC (b).



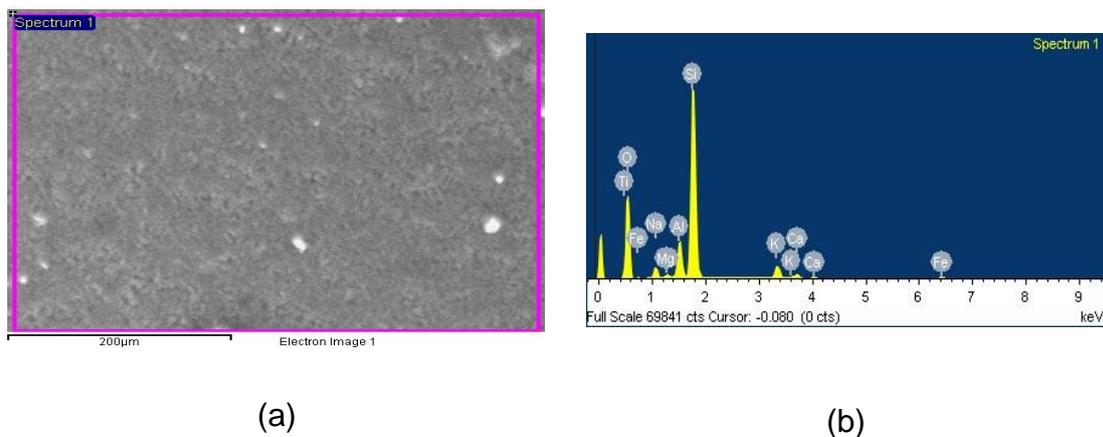
Fonte: Próprio autor.

Tabela 1. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes no hidrogel controle.

Elementos	% Massa	% Atômica
Carbono	46,00	51,54
Nitrogênio	25,42	24,43
Oxigênio	28,57	24,03

Na análise da zeólita pura, observamos a presença principalmente de oxigênio com 53% massa e 67% atômica. Entretanto, há também a presença de diversos outros elementos (Figura 22 e Tabela 2), tais como: sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio e ferro.

Figura 22. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para a zeólita pura (b).



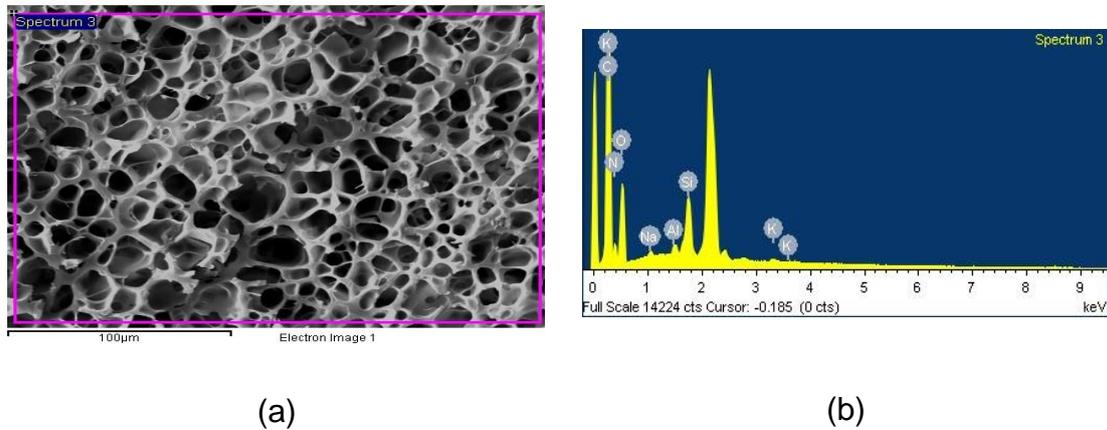
Fonte: próprio autor.

Tabela 2. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes na zeólita pura.

Elementos	% Massa	% Atômica
Oxigênio	53,98	67,74
Silício	32,38	23,15
Alumínio	5,33	3,97
Potássio	3,17	1,63
Sódio	2,55	2,23
Ferro	1,04	0,37
Cálcio	0,98	0,49
Magnésio	0,44	0,36
Titânio	0,13	0,06

No caso do hidrogel com 10% m/v de zeólita foram detectados os elementos sódio, alumínio, silício e potássio (Figura 23 e Tabela 3). Todos elementos estão presentes na zeólita. Corroborando assim, com a incorporação de zeólita na matriz polimérica.

Figura 23. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para o hidrogel formado de PAAm/CMC com 10% m/v de zeólita (b).



Fonte: próprio autor.

Tabela 3. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes no hidrogel com 10% m/v de zeólita.

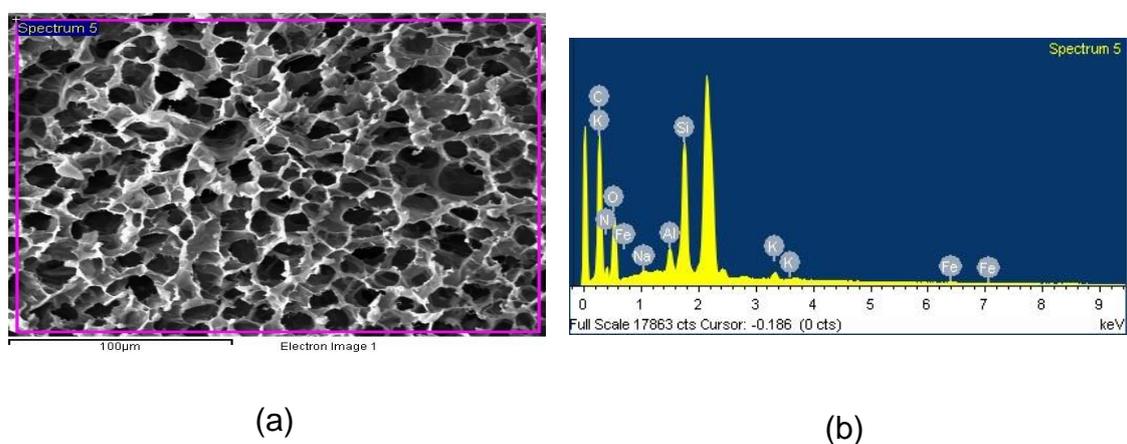
Elementos	% Massa	% Atômica
Carbono	44,47	50,64
Oxigênio	31,87	27,24
Nitrogênio	21,61	21,10
Silício	1,36	0,66
Sódio	0,29	0,17
Alumínio	0,28	0,14
Potássio	0,12	0,04

Vale ressaltar que a técnica de EDX é uma técnica semi-quantitativa de identificação de elementos. No entanto, foi observado que no hidrogel composto por 20% m/v zeólita, como era previsto, os elementos que compõem a zeólita aumentaram a sua presença no material. Assim, o silício aumentou de forma significativa passando de 0,29% massa e 0,17% atômica para 4,35% massa e 2,17% atômica. Os elementos alumínio e potássio também seguiram a mesma tendência.

Por outro lado, a quantidade de sódio se manteve praticamente constante. Com o aumento do teor de zeólita, ocorreu também, o surgimento de ferro na matriz.

Os níveis dos elementos carbono, oxigênio e nitrogênio sofreram pouca variação entre as amostras de hidrogel formado por PAAm/CMC, hidrogel de PAAm/CMC com 10% e 20% m/v de zeólita (Figura 24 e Tabela 4).

Figura 24. Micrografia obtida por MEV (a), e espectro do EDX para o hidrogel formado de PAAm/CMC com 20% m/v de zeólita (b).



Fonte: próprio autor.

Tabela 4. Lista de elementos e respectivos percentuais de massa e atômica presentes no hidrogel com 20% m/v de zeólita.

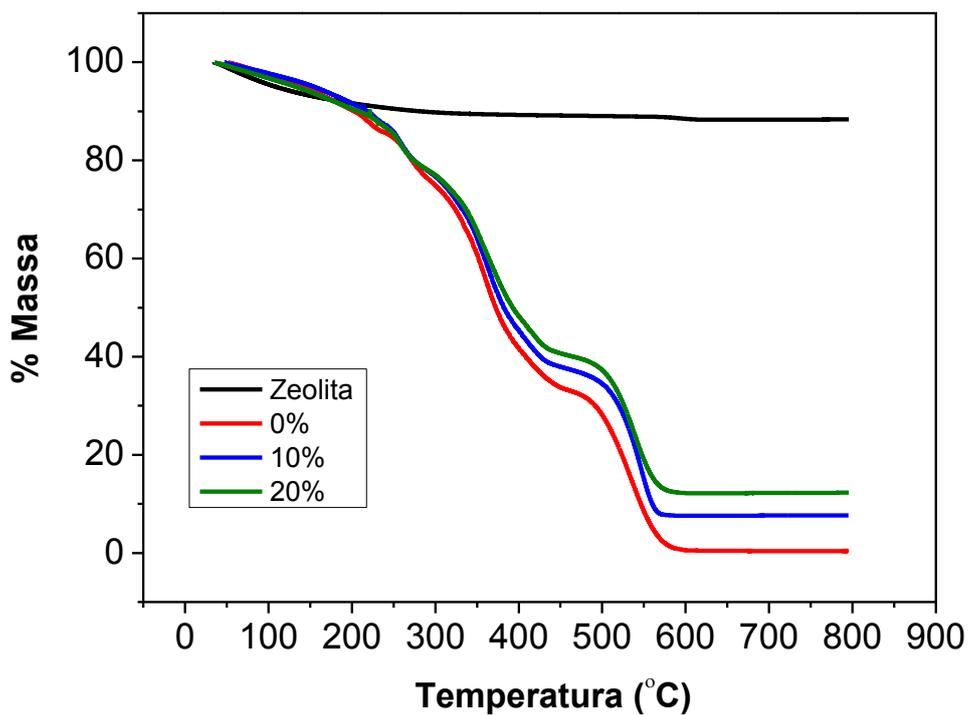
Elementos	% Massa	% Atômica
Carbono	41,80	48,81
Oxigênio	32,81	28,76
Nitrogênio	19,50	19,53
Silício	4,35	2,17
Alumínio	0,81	0,42
Potássio	0,36	0,13
Sódio	0,22	0,13
Ferro	0,16	0,04

5.4 ANÁLISE TÉRMICA

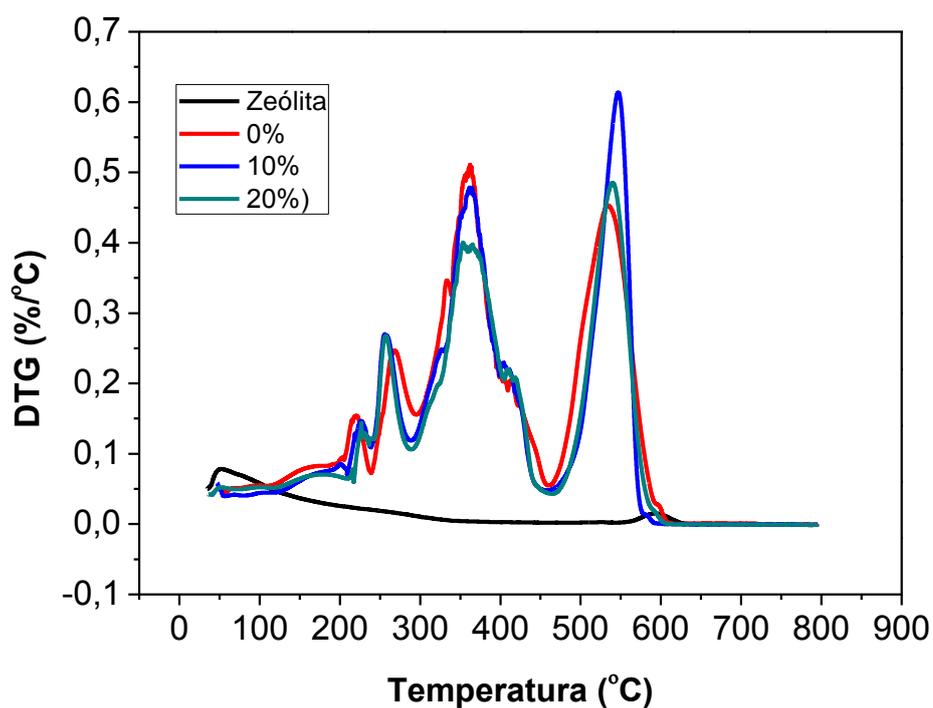
5.4.1 ANÁLISE TERMOGAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)

Na Figura 25 estão apresentados os comportamentos térmicos investigados pela técnica TG dos hidrogéis contendo 0, 10 e 20% m/v zeólita, além de uma amostra da própria zeólita utilizada na síntese dos hidrogéis.

Figura 25. Curvas de TG (a) e DTG (b) da zeólita e dos hidrogéis formados por 0%, 10% e 20% de zeólita por m/v.



(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

Na Tabela 5 estão listados os eventos térmicos e o comportamento do hidrogel controle, dos hidrogéis com diferentes níveis de zeólita (10% e 20% m/v) e da própria zeólita pura.

Tabela 5. Comportamento térmico dos hidrogéis.

Hidrogel	Eventos	Temperatura inicial (°C)	% Massa Perdida	% Massa Restante
0%	1	80	2	98
	2	115	4	94
	3	192	11	83
	4	240	10	73
	5	296	42	31
	6	462	31	0

10%	1	76	2	98
	2	120	3	95
	3	209	10	85
	4	240	9	76
	5	292	40	36
	6	469	31	5
20%	1	72	2	98
	2	118	4	94
	3	215	9	85
	4	241	9	76
	5	294	38	38
	6	474	28	10

De acordo com os resultados termogravimétricos, os hidrogéis e seus nanocompósitos apresentaram seis eventos térmicos. O primeiro evento aconteceu em todas as amostras e na zeólita por volta de 70 – 96 °C ocasionando a perda de 2% de massa pelas amostras. O segundo ocorreu entre 115 – 120 °C resultando em uma perda de aproximadamente 4% de massa. O terceiro evento aconteceu em um intervalo de 192 - 215 °C com as amostras perdendo por volta de 10% de massa. O evento seguinte ocorreu em uma faixa de temperatura de 240 °C com 10% de massa perdida. O quinto evento foi observado por volta de 290 °C com as amostras perdendo aproximadamente 40% da massa inicial. Já o último evento ocorreu entre 460 – 615 °C com mais de 30% de perda de massa. A amostra de zeólita se mostrou estável termicamente, apresentando apenas um evento térmico por volta de 60 - 115 °C, e com 10% de massa perdida, sendo esse atribuída a perda de água ou outros voláteis.

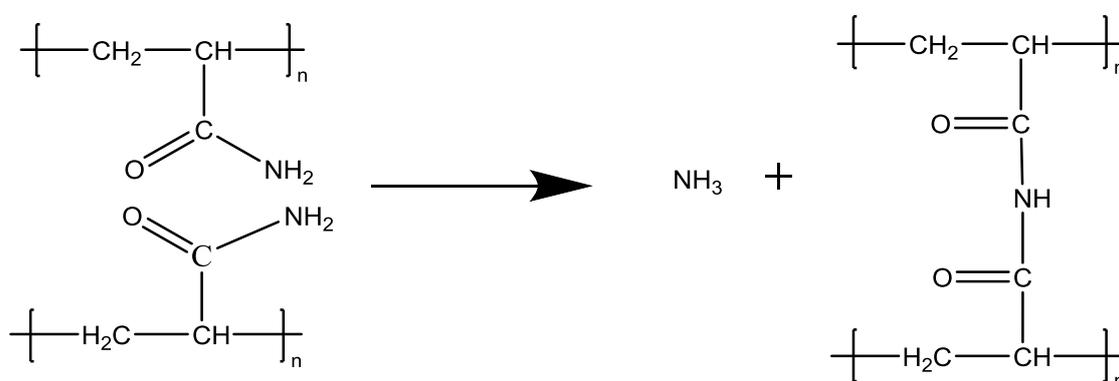
O primeiro e o segundo evento térmico sofrido pelos hidrogéis estão relacionados com a perda de água e de outros compostos voláteis que possam ser formados devido a atividade térmica.

No terceiro evento, é provável que a perda de massa seja decorrente da liberação de CO₂ a partir da descarboxilação da carboximetilcelulose, uma vez

que esta apresenta grupamentos COO^- , e o processo de descarboxilação ocorre nessa faixa de temperatura [91]. Com o aumento da quantidade de zeólita ocorre aumento da temperatura necessária para iniciar o evento, indicando que a zeólita pode estar aumentando a estabilidade térmica do material.

No quarto evento a PAAm (e também a MBAAm) começa a sofrer mudanças químicas irreversíveis, resultantes da sua degradação térmica. Nesse estágio, segundo CAUFIELD e colaboradores (2002) [92], ocorre a reação de imidização (Figura 22), sendo liberados água, NH_3 e uma pequena quantidade de CO_2 como subprodutos da formação e degradação da amida. Estas reações, envolvendo inicialmente os resíduos da amida, alteram irreversivelmente as propriedades químicas do polímero e introduzem novos grupos funcionais a sua cadeia polimérica. Esse evento foi atribuído a poliacrilamida em razão da intensidade do pico apresentado nos resultados termogravimétricos.

Figura 26. Representação do processo de imidização.



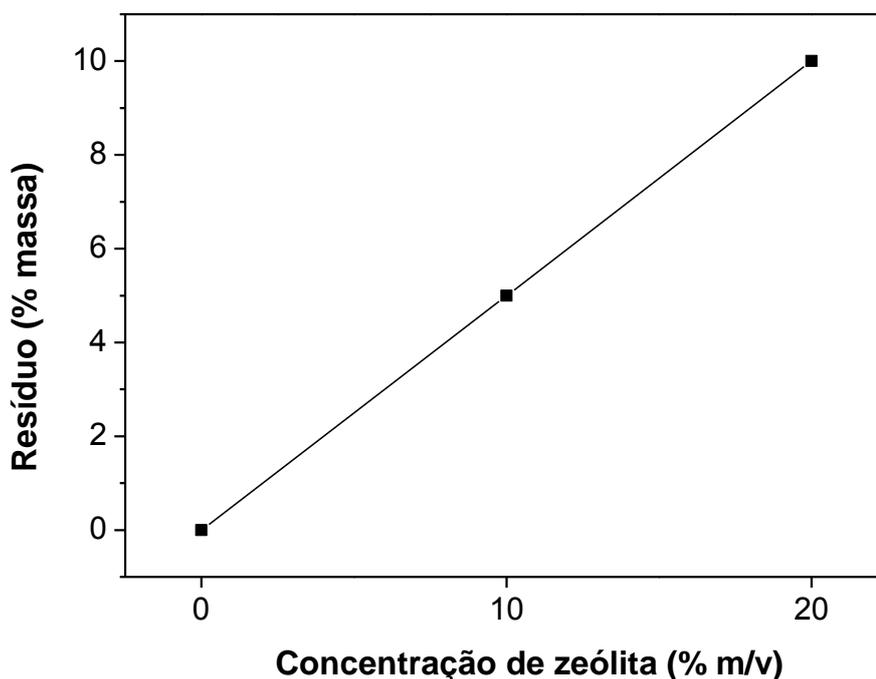
Fonte: Adaptado de Caufield e colaboradores (2002) [92].

Ainda de acordo com os mesmos autores [92], o quinto evento também pode ser relacionado com a PAAm. Nessa temperatura ($\sim 350^\circ\text{C}$) há a decomposição das amidas em forma de nitrilas e a liberação de CO_2 e água. Nesse evento, há a cisão aleatória da cadeia principal polimérica, formando assim longas cadeias de hidrocarbonetos.

No sexto evento, ocorre a queima total da fração polimérica e dos possíveis hidrocarbonetos formados no evento anterior.

Ao final da decomposição térmica é observado um aumento do resíduo nos hidrogéis com zeólita (Figura 27), o que já era esperado, uma vez que a zeólita é estável na faixa de temperatura estudada.

Figura 27. Progressão do resíduo térmico em função da quantidade de zeólita presente nos hidrogéis.



Fonte: próprio autor.

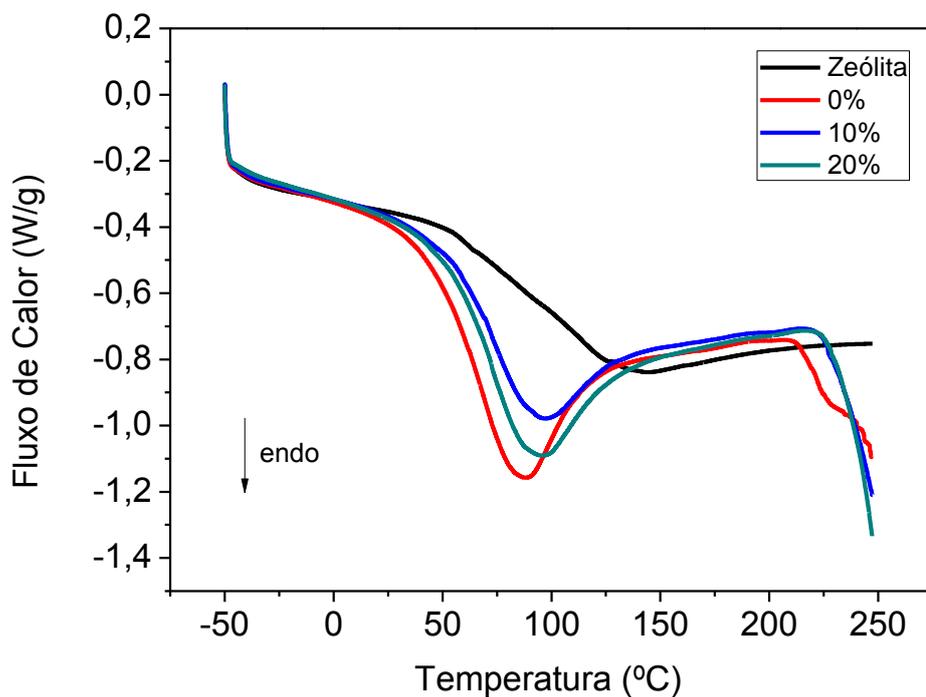
5.4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Na Tabela 6 estão descritas as variações de entalpia encontradas para os três hidrogéis estudados pela técnica de DSC. Para determinar a variação da entalpia (ΔH), foi calculada a partir do gráfico, a área do pico entre 50 – 130 °C. Em todos os hidrogéis foram registrados um pico endotérmico referente a evaporação da água presente no material e o início de um segundo evento endotérmico próximo a 210 °C, Figura 28.

Tabela 6. Variação da entalpia em relação ao hidrogel controle e os hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita.

Hidrogel	Temperatura do pico (°C)	Variação de entalpia (J/g)
0%	81,26	130,20
10%	87,35	75,29
20%	87,41	102,30

Figura 28. Curvas de DSC da zeólita e dos hidrogéis compostos por 0%, 10% e 20% de zeólita m/v.

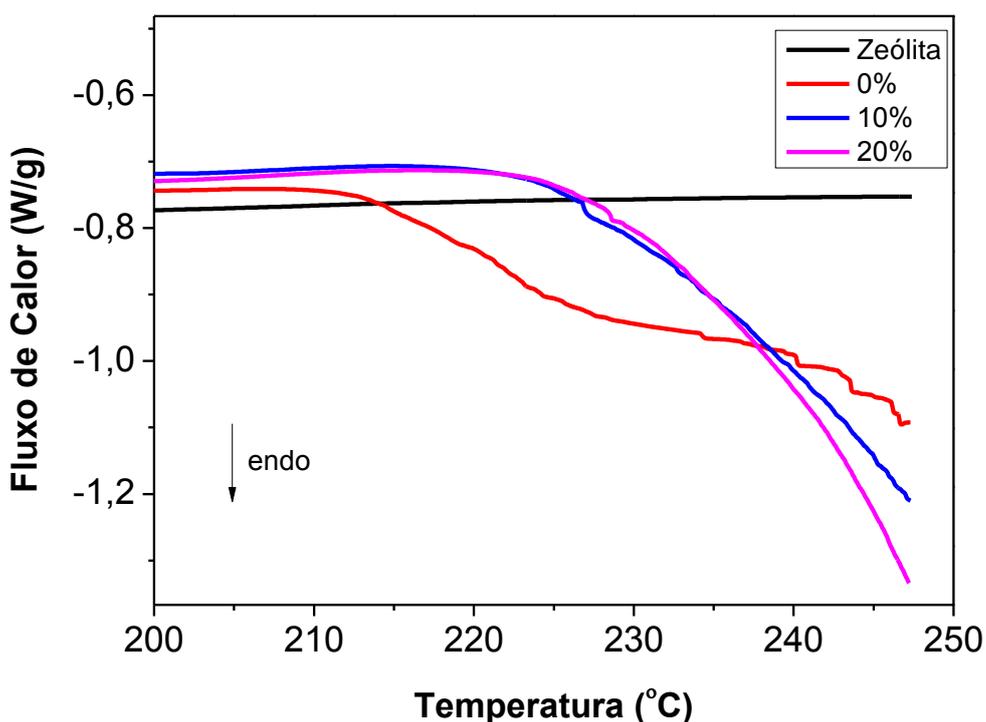


Fonte: próprio autor.

Por conter a maior quantidade de água, o hidrogel sem zeólita foi o que necessitou de maior quantidade de calor para evaporar sua água de hidratação.

Quando adicionado zeólita ao polímero ocorreu uma diminuição na quantidade de calor. Entretanto, com o aumento da concentração de zeólita no hidrogel, a variação da entalpia aumentou significativamente, porém não alcançado o mesmo patamar energético do hidrogel controle. Desse modo, analisando os hidrogéis com zeólita, constata-se que com a elevação da concentração de zeólita no material é necessário fornecer mais energia para evaporar a água presente no material. Isso se deve em razão das moléculas de água estarem no interior dos canais da zeólita, assim, exigindo uma quantidade maior de energia para evaporação das moléculas de água. Na Figura 29 há um destaque na região após a temperatura de 200 °C.

Figura 29. Curvas de DSC da zeólita e dos hidrogéis de 0%, 10% e 20% m/v de zeólita a partir da região após a temperatura de 200 °C.



Fonte: próprio autor.

Pelo gráfico, é possível notar que todas as curvas referentes aos hidrogéis sofreram uma brusca mudança do fluxo de calor conforme se aumenta a temperatura. Entretanto, notamos que a curva do hidrogel sem zeólita sofreu tal

variação em uma temperatura significativamente menor do que as demais amostras, indicando que os hidrogéis com zeólita possuem maior estabilidade térmica. Para que fique mais evidente, na Tabela 7 estão as temperaturas em que as amostras começaram a sofrer tais mudanças. Tais resultados estão coerentes com os resultados obtidos pela técnica de TG.

Tabela 7. Temperaturas em que os hidrogéis sofrem variação brusca do fluxo de calor.

Hidrogel	Temperatura (°C)
0%	209
10%	218
20%	223

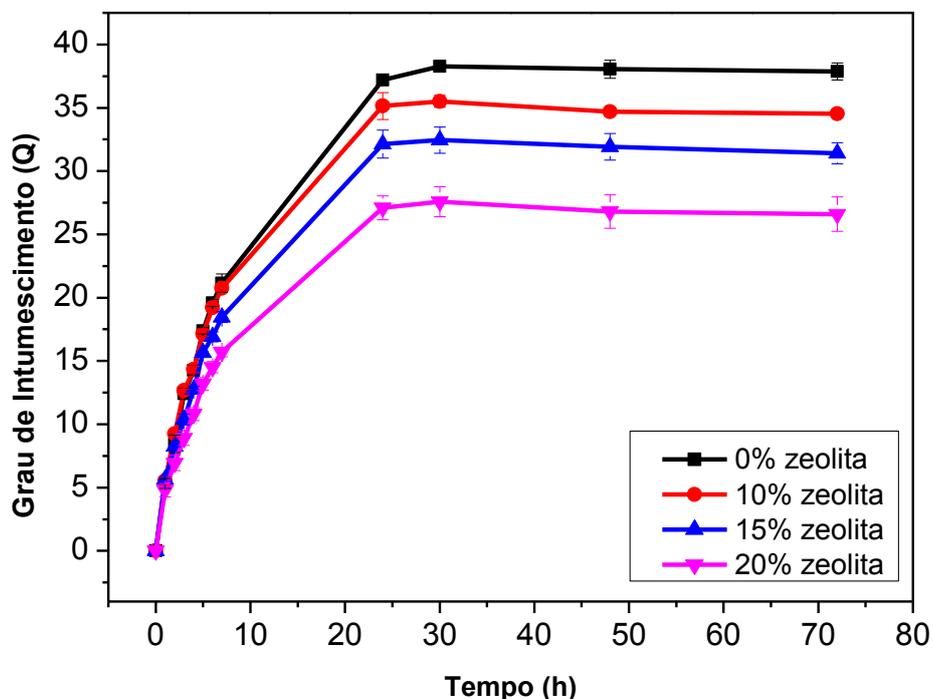
Não foi possível observar experimentalmente o pico referente a transição vítrea da poli(acrilamida) (~ 165 °C) [93], e também o pico referente ao ponto de fusão cristalina da carboximetilcelulose (~ 150 °C) [94].

5.5 PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS

5.5.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO

Inicialmente, foi estudado o efeito da zeólita no grau de intumescimento dos hidrogéis. A quantidade de monômero acrilamida utilizado foi estudado anteriormente, e fixado em 6% m/v, por obter os melhores resultados de intumescimento. A quantidade de carboximetilcelulose também foi fixado em 1% m/v pelas mesmas razões citadas para a acrilamida. Assim, a Figura 30 mostra a variação do grau de intumescimento em função do tempo para as diferentes amostras investigadas.

Figura 30. Dependência do grau de Intumescimento em função do tempo da amostra controle (0% zeólita) e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Foi possível observar que todas as amostras atingiram o estado de equilíbrio de intumescimento (Q_{eq}), ou seja, quando o hidrogel não absorveu mais água, em um tempo semelhante, aproximadamente em 24 horas. O que é altamente desejável quando se busca uma aplicação desses materiais em sistemas de liberação controlada.

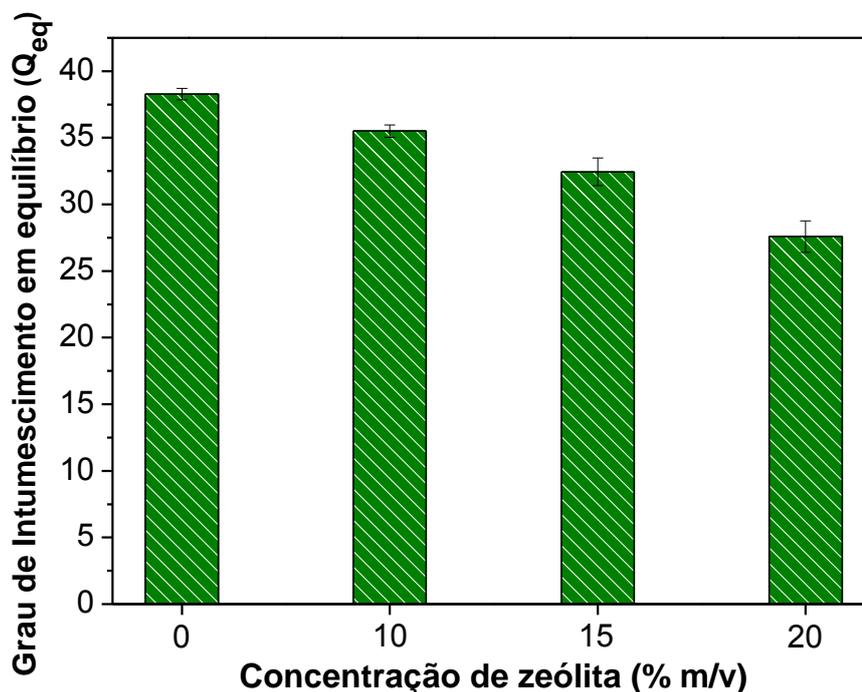
Por outro lado, com o aumento da quantidade de zeólita no polímero, o grau de intumescimento diminuiu de forma considerável, o que era esperado, visto que as micrografias do MEV mostram diminuição dos poros nos hidrogéis com zeólita. Os valores de Q_{eq} obtidos estão presentes na Tabela 8 e representados graficamente na

Figura 31.

Tabela 8. Grau de intumescimento dos hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita em equilíbrio (30h).

Concentração de zeólita	Grau de Intumescimento (Q_{eq})
0%	$38,3 \pm 0,4$
10%	$35,5 \pm 0,5$
15%	32 ± 1
20%	28 ± 1

Figura 31. Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio para os nanocompósitos obtidos com diferentes concentrações de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

A diminuição do grau de intumescimento ocasionada pelo aumento da concentração de zeólita se deve ao aumento da rigidez da cadeia, ocasionando

assim, menor expansão dessas e conseqüentemente dificultando a taxa de absorção de água.

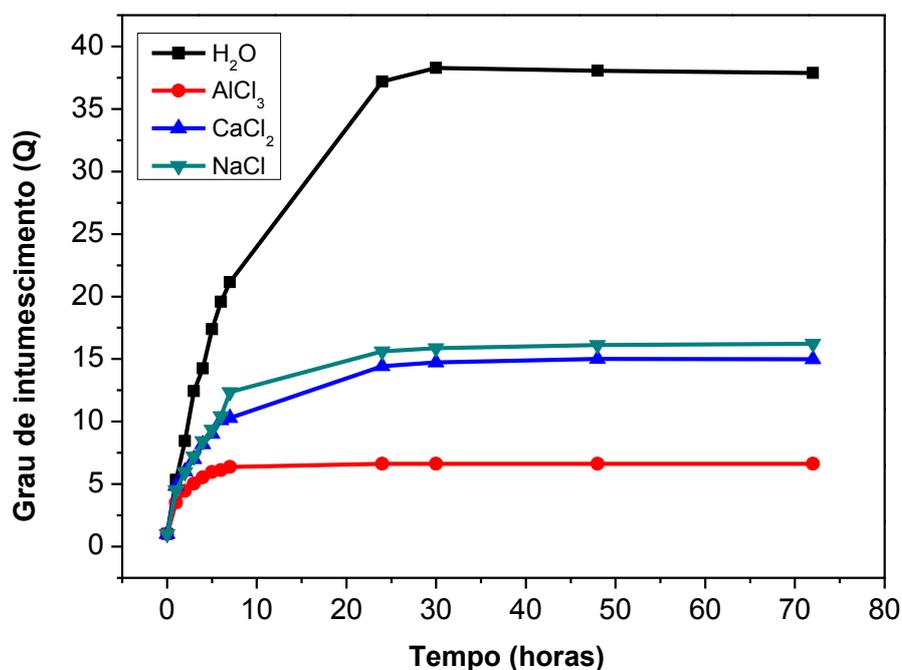
Além disso, acreditamos que a zeólita possa estar atuando como um reticulador físico, onde os grupamentos presentes na zeólita, como o Si-O e Al-O podem estar interagindo com os grupamentos amida, hidroxílicos e carboxílicos da poliacrilamida reticulada e da carboximetilcelulose. Tal indício foi observado também nos resultados de FTIR. HARAGUCHI e colaboradores (2003) [95] obtiveram resultado semelhante, no caso, a argila utilizada na síntese do hidrogel estudado também agia como reticulador físico.

5.5.2 EFEITO SALINO NO GRAU DE INTUMESCIMENTO

A influência de sais no grau de intumescimento foi realizada utilizando três diferentes tipos de sais: NaCl, CaCl₂ e AlCl₃. Como já foi mencionado, duas classes de testes foram efetuadas. Na primeira, variou-se o tipo de sal, sendo mantida a concentração de 0,15 mol/L, enquanto que na segunda, a concentração da solução salina de NaCl foi modificada.

Na Figura 32, temos o grau de intumescimento do hidrogel controle (0% zeólita), sendo evidente que no ambiente salino a capacidade de absorver água da matriz polimérica diminuiu.

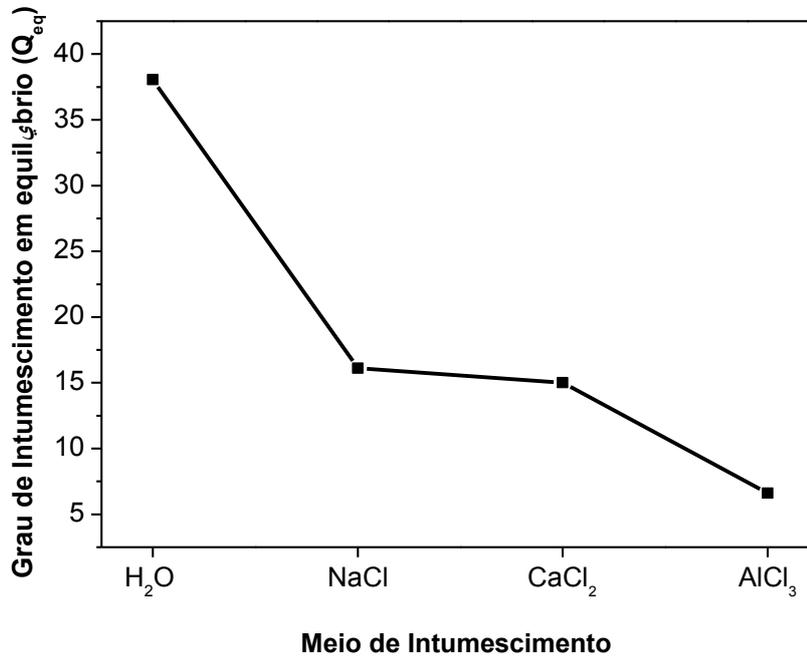
Figura 32. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo do hidrogel formado por PAAm/CMC intumescido em diferentes ambientes salinos.



Fonte: Próprio autor.

Quando comparado com a água destilada a diferença fica mais evidente. Por exemplo, após 30h em água destilada o grau de intumescimento era 38 g/g; por outro lado, no mesmo período de tempo, na solução contendo íons Na⁺ o grau de intumescimento decresceu para aproximadamente 15 g/g. Para as soluções contendo íons Ca²⁺ e Al³⁺ a absorção de água foi menor ainda, 14 g/g e 6 g/g, respectivamente (Figura 33).

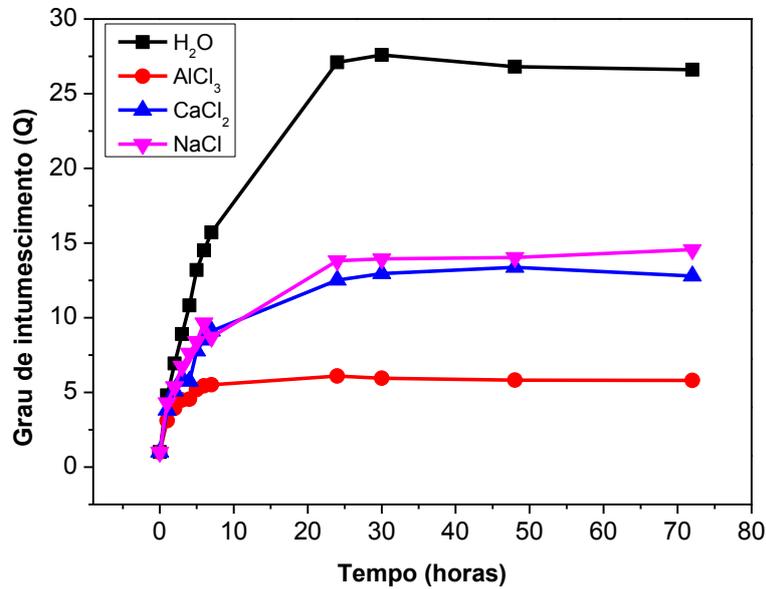
Figura 33. Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) no hidrogel controle para os diferentes meios aquosos testados.



Fonte: Próprio autor.

Analisando as Figura 34 e 36, onde estão os resultados obtidos para a amostra com 20% m/v de zeólita, é possível verificar o mesmo comportamento da amostra controle. Assim, ocorre uma diminuição do grau de intumescimento na presença das soluções salinas.

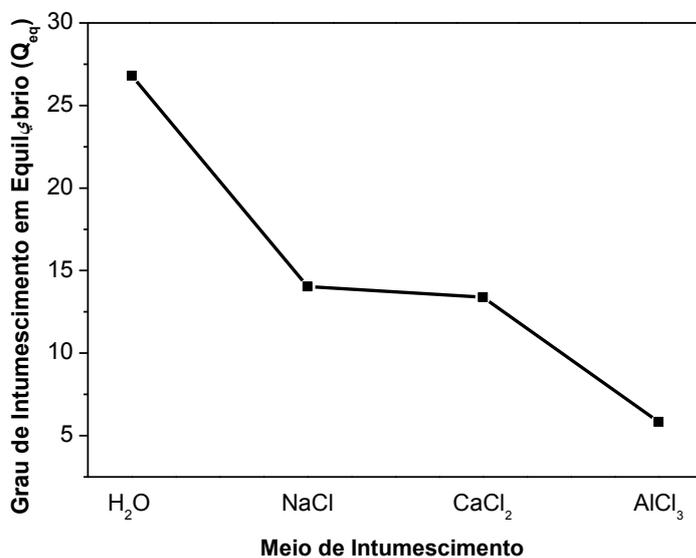
Figura 34. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo do hidrogel com 20% m/v de zeólita para as diferentes soluções salinas.



Fonte: Próprio autor.

O hidrogel com zeólita também sofreu decréscimo do grau de intumescimento, entretanto de forma um pouco mais discreta, assim, a zeólita pode estar atenuando a influência dos íons salinos no grau de intumescimento do hidrogel.

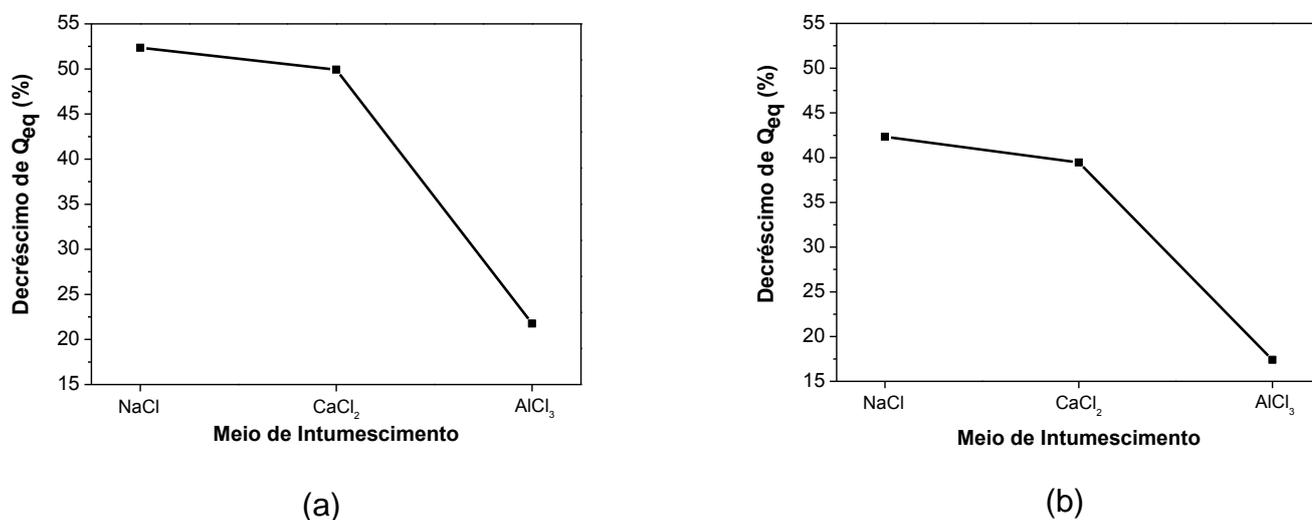
Figura 35. Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio para o hidrogel PAAM/CMC com 20% m/v de zeólita intumescido em diferentes meios.



Fonte: Próprio autor.

Esse mesmo padrão e diferença do grau de intumescimento em ambientes salinos distintos também foi verificado por GUPTA e SHIVAKUMAR (2012) [97]. Na Figura 36, temos um gráfico da porcentagem de decréscimo do grau de intumescimento sofrido pelos hidrogéis de 0% e 20% m/v de zeólita, levando em consideração que o grau de intumescimento máximo ocorreu em água destilada.

Figura 36. Decréscimo do grau de intumescimento para os hidrogéis com 0% e 20% m/v de zeólita em função do meio salino de intumescimento.



Fonte: próprio autor.

É possível que esse efeito no grau de intumescimento seja ocasionado em razão dos íons que estão dissociados na solução de intumescimento interagirem com os grupamentos responsáveis pelo perfil hidrofílico da matriz. Assim, a força de interação entre os íons e a cadeia do polímero está diretamente relacionada com a valência do íon, onde os íons trivalentes Al^{+3} interagem de forma mais intensa que os íons divalentes Ca^{+2} , que da mesma forma interagem de forma mais intensa com a cadeia polimérica do que os íons monovalente Na^+ .

Através dessas interações ocorre uma diminuição de repulsão entre as macrocadeias, possibilitando uma maior interação entre os íons, “amarrando” as cadeias e assim, diminuindo a capacidade de expansão e consequentemente a capacidade de absorver água [98]. Essa aproximação pode ser tão acentuada que Lin e colaboradores (2005) [99] utilizam íons de Ca^{+2} como agente reticulador iônico na síntese de hidrogel de alginato e carboximetilquitosana.

Outro fator que pode contribuir para o decréscimo do grau de intumescimento é o raio iônico do sódio, cálcio e do alumínio. O íon de alumínio apresenta um raio de 54 pm, enquanto que o íon de sódio é 102 pm e o íon de cálcio 99 pm. Devido ao tamanho menor, é possível que uma quantidade maior

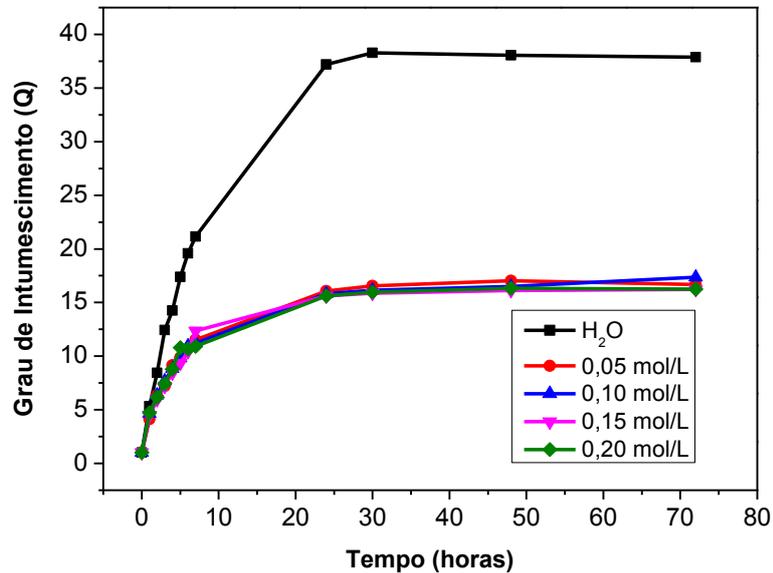
de íons de alumínio penetrem nos sítios disponíveis de adsorção, diminuindo assim, o grau de intumescimento do material. Além disso, uma vez que íons de tamanho maior, tal como Na^+ , sejam sorvidos pela matriz polimérica, esses contribuirão de forma mais intensa na sorção de moléculas de água quando comparado a íons Al^{+3} .

Ademais, esse fenômeno também pode ser influenciado pela pressão osmótica criada pela diferença entre a quantidade de íons no meio de intumescimento e no interior do hidrogel. Quando imerso em uma solução, o hidrogel se comporta como uma membrana semipermeável, assim, em uma solução com água destilada podemos considerar como o ponto de pressão osmótica máxima que o hidrogel pode sofrer. Entretanto, quando o hidrogel está em um meio salino, por exemplo NaCl , a presença de íons Na^+ na solução diminui a pressão osmótica, diminuindo também a capacidade de absorção do material [97].

Analisando a segunda fase do estudo, na qual foram utilizadas soluções de NaCl com diferentes concentrações. Nesse caso, haverá mais íons para interagirem com a matriz polimérica quando a concentração da solução for maior.

Os resultados para o hidrogel sem zeólita (Figura 37) indicam que as alterações nas concentrações de NaCl tiveram pouca influência no intumescimento da amostra, provavelmente atingindo a condição de saturação já com $0,05 \text{ mol/L}$ de íons Na^+ .

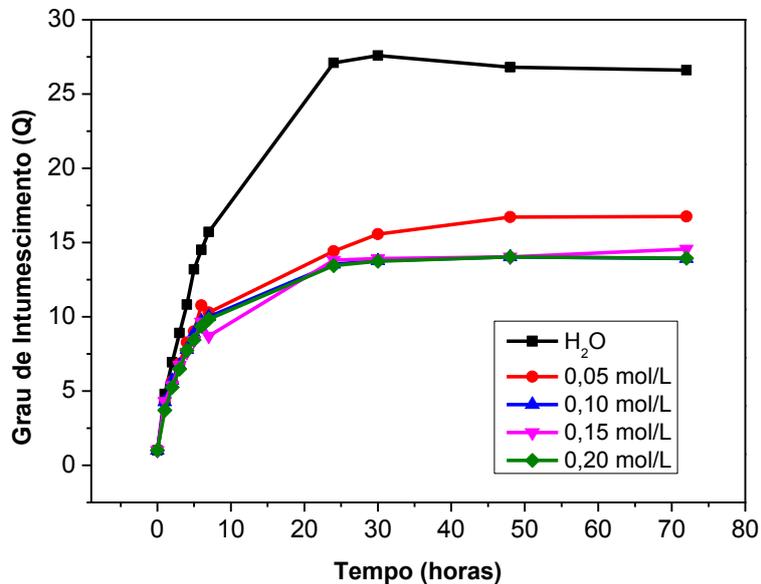
Figura 37. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo para o hidrogel controle em soluções de NaCl com diferentes concentrações.



Fonte: Próprio autor.

No entanto, os resultados para o nanocompósito (Figura 38) apontam que houve uma pequena influência da concentração de íons no intumescimento dos nanocompósitos, aumentando a concentração de saturação para 0,10 mol/L de íons Na⁺. Assim, a expansão das cadeias foi menor, indicando que havia mais íons Na⁺ no interior do hidrogel se comparado aos resultados da matriz controle. Esses íons Na⁺ provavelmente estão interagindo com os íons de compensação e grupamentos presentes na estrutura da zeólita.

Figura 38. Dependência do grau de intumescimento em função do tempo para o hidrogel contendo 20% de zeólita para soluções de NaCl com diferentes concentrações.



Fonte: Próprio autor.

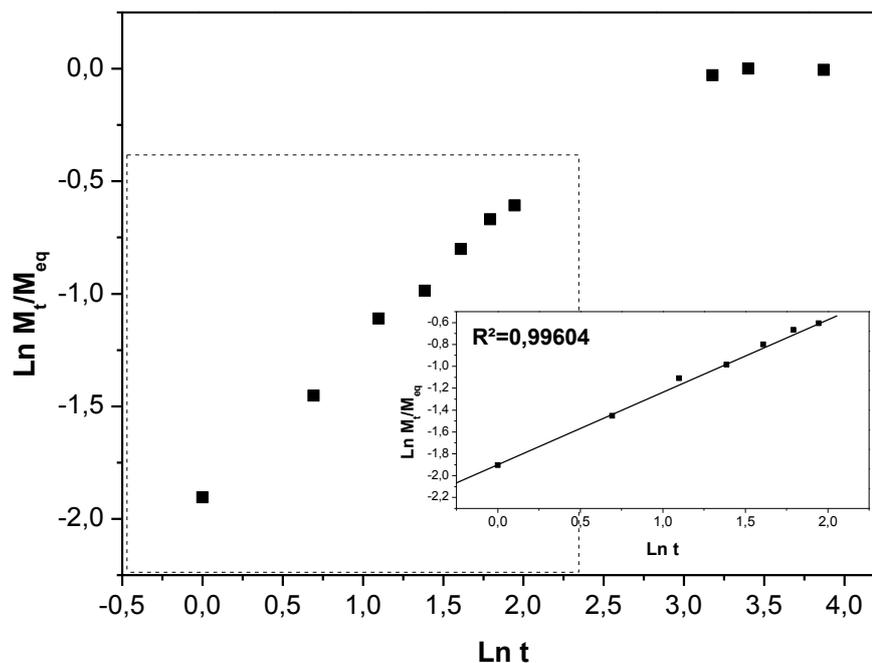
De forma similar, OKAY e SARIISIK (2000) [100] obtiveram um padrão de intumescimento dessas amostras semelhante ao encontrado em nosso trabalho. As diferenças no grau de intumescimento devido a variação da concentração de NaCl foi atribuído a diminuição da pressão osmótica.

Desse modo, os resultados obtidos para o intumescimento dos hidrogéis em água e em sais indicam que a zeólita possa estar atuando como um reticulador físico, impactando na mobilidade das cadeias, uma vez que o grau de intumescimento diminui consideravelmente nos hidrogéis com algum percentual de zeólita.

5.5.3 PROPRIEDADES CINÉTICAS

Os parâmetros cinéticos são importantes para conhecermos os mecanismos de difusão que ocorrem durante o processo de intumescimento. Com os valores das constantes n e k , é possível determinar o mecanismo de difusão da água, em um determinado meio de intumescimento. Os valores de n e k foram determinados a partir dos coeficientes angulares e lineares de curvas similares à apresentada na Figura 39.

Figura 39. Curva de $\ln M_t/M_{eq}$ por $\ln t$ da qual foram obtidos os valores das constantes k e n para os diferentes hidrogéis estudados.



Fonte: Próprio autor.

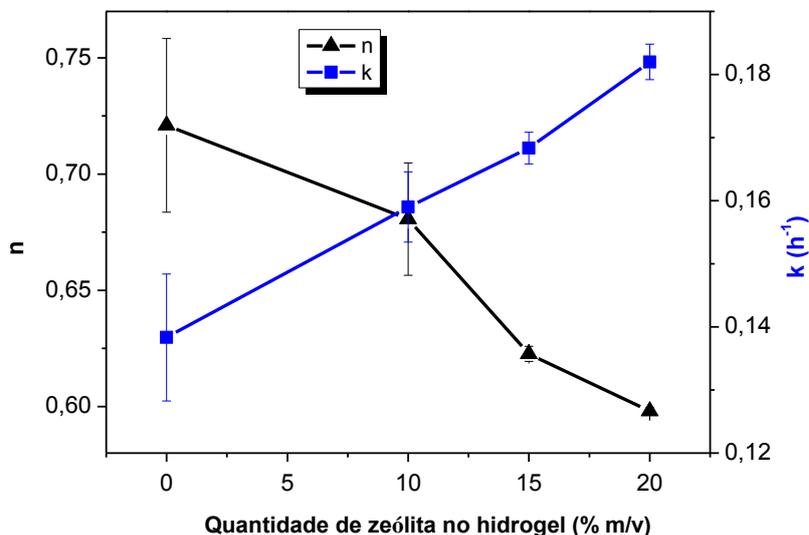
No caso dos hidrogéis em formato cilíndrico, valores no intervalo de $0,45 < n < 0,5$ é característico da difusão *Fickiana*. Se o valor de n for em torno de 1 é possível que haja difusão através do relaxamento das cadeias do polímero. Por fim, para valores de $0,5 < n < 1,0$, o material apresenta ambos os

mecanismos de difusão, no qual ocorre a contribuição da difusão *Fickiana* e da relaxação de cadeias, esse mecanismo misto é denominado de transporte anômalo [101].

Na Figura 41 temos os valores dos parâmetros cinéticos n e k para o hidrogel controle e os hidrogéis com diferentes teores de zeólita. É possível constatar que a presença de zeólita na matriz polimérica alterou ambos os parâmetros cinéticos. O valor da constante cinética n sofre ligeira diminuição quando a concentração de zeólita na solução de síntese do nanocompósito aumenta. É possível também notar que o valor de n está entre 0,5 e 1, indicando que o mecanismo de difusão ocorrido durante o intumescimento foi o transporte anômalo, tendendo para o processo de difusão *Fickiana* para a concentração mais alta de zeólita.

A constante cinética de intumescimento k também foi afetada com a variação da quantidade de zeólita, mas de maneira contrária à ocorrida com a constante n . Desse modo, o aumento de zeólita diminuiu a capacidade de absorver água dos nanocompósitos (quantificada pelos valores de Q_{eq}), entretanto, aumentou a velocidade desse processo, quantificada por meio da constante k .

Figura 40. Dependência das constantes cinéticas k e n em função da quantidade de zeólita presente na matriz polimérica.



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 9, estão elencados os valores do grau de intumescimento em equilíbrio e os parâmetros cinéticos n e k obtidos em diferentes meios de intumescimento. Analisando os resultados, é possível notar uma variação significativa de ambas constantes cinéticas dos hidrogéis na presença de carga iônica.

O valor de n para os hidrogéis que tiveram contato com os íons de Al^{+3} diminuíram mais que a metade em relação a água destilada, enquanto que o tempo de absorção de água foi cerca de três vezes maior. Esse efeito foi observado em ambos os hidrogéis testados (0% e 20% m/v de zeólita).

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos para hidrogéis intumescidos em diferentes concentrações de NaCl. Pode-se observar que para ambas matrizes os valores n diminuíram quando o meio de intumescimento foi variado. Na condição salina, independentemente da intensidade e da presença de zeólita, os valores de n permaneceram entre 0,46 e 0,52, apontando difusão *Fickiana*. A constante cinética k sofreu ligeiro incremento com a concentração de zeólita (com exceção do nanocompósito com 20 % de zeólita). Ainda em relação

a constante k , foi observado que esta, aumentou consideravelmente em relação ao k do intumescimento em água. Assim, ao atingir o ponto de saturação, os íons Na^+ (que não estão interagindo de forma tão intensa com a matriz e/ou zeólita) contribuirão para a captação de mais moléculas de água por meio de interações $\text{H} - \text{O} (\delta^-) - \text{H} \cdots \cdots \text{Na}^+$.

Tabela 9. Valores de Q_{eq} , n e k para diferentes meios de intumescimento e hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita.

Hidrogel (0% m/v zeólita)			
Meio de Intumescimento	Q_{eq}	n	k (h^{-1})
H_2O	37,1	0,72	0,14
NaCl	15,6	0,50	0,26
CaCl_2	14,4	0,40	0,31
AlCl_3	6,6	0,31	0,53
Hidrogel (20% m/v zeólita)			
H_2O	27,1	0,68	0,17
NaCl	13,8	0,37	0,30
CaCl_2	12,5	0,39	0,29
AlCl_3	6,1	0,22	0,55

Tabela 10. Valores de Q_{eq} , n e k para diferentes concentrações de NaCl e hidrogéis com diferentes quantidades de zeólita.

Hidrogel (0% m/v de zeólita)			
[NaCl] (mol/L)	Q_{eq}	n	k (h^{-1})
(H_2O)	37,1	0,72	0,14
0,05	16,1	0,52	0,24
0,10	15,9	0,46	0,26
0,15	15,6	0,50	0,26
0,20	15,6	0,46	0,28

Hidrogel (20% m/v de zeólita)			
(H ₂ O)	27,1	0,68	0,17
0,05	14,4	0,49	0,25
0,10	13,5	0,45	0,30
0,15	13,8	0,41	0,29
0,20	13,4	0,51	0,26

5.6 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS

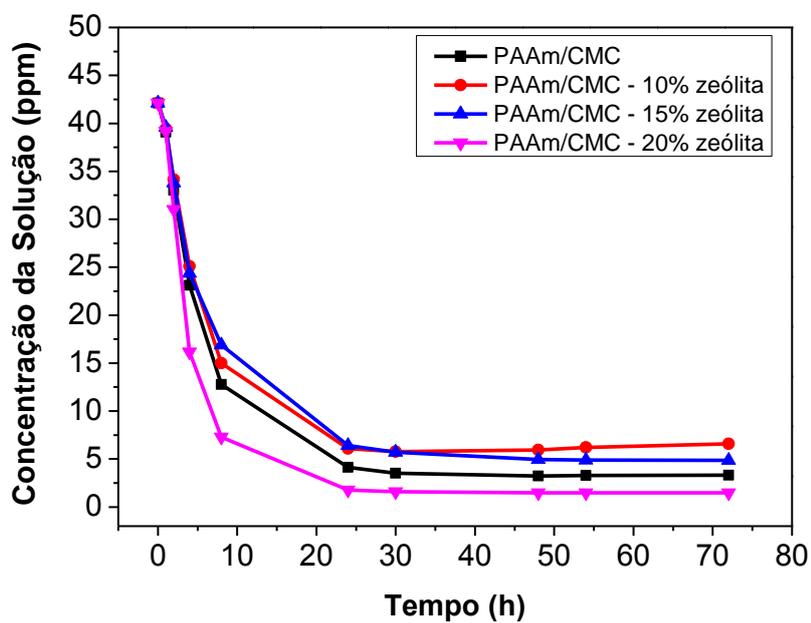
5.6.1 ADSORÇÃO DE HERBICIDAS

Os estudos de adsorção foram realizados com os hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita, e com os herbicidas paraquat e diquat nas concentrações (C_0) de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 ppm. As medidas foram realizadas até que o processo de adsorção alcançasse o equilíbrio, ou seja, não ocorresse mais adsorção significativa de herbicida.

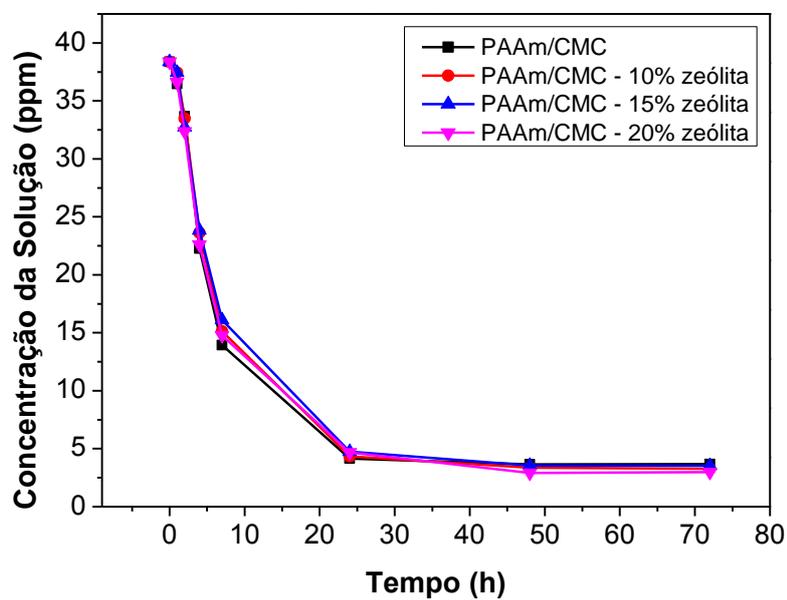
Na Figura 41 temos a concentração na solução de paraquat e diquat em função do tempo. Nesse estudo específico, os hidrogéis foram inseridos na solução de herbicidas com concentração inicial de aproximadamente 40 ppm. Em todos os casos houve diminuição significativa da concentração de herbicida na solução, indicando assim, que ocorreu adsorção do paraquat e diquat pelos hidrogéis e nanocompósitos. Para o paraquat, o nanocompósito com 20% de zeólita adsorveu aproximadamente 96% do herbicida. Para os testes com diquat a adsorção dos hidrogéis foi praticamente a mesma, a concentração decresceu por volta de 92%, atingindo o equilíbrio com 24h (mesmo tempo de equilíbrio para o paraquat). Na

Tabela **11** estão elencados os dados de adsorção para os herbicidas diquat e paraquat.

Figura 41. Estudos de adsorção dos herbicidas paraquat (a) e diquat (b) em função do tempo para diferentes matrizes



(a)



(b)

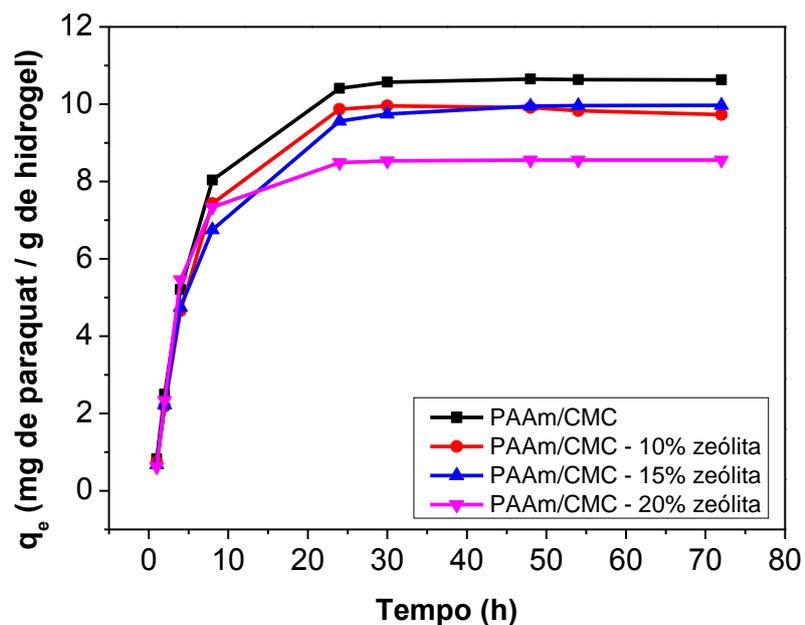
Fonte: próprio autor.

Tabela 11. Porcentagem de paraquat e diquat adsorvida e quantidade de paraquat e diquat pelos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.

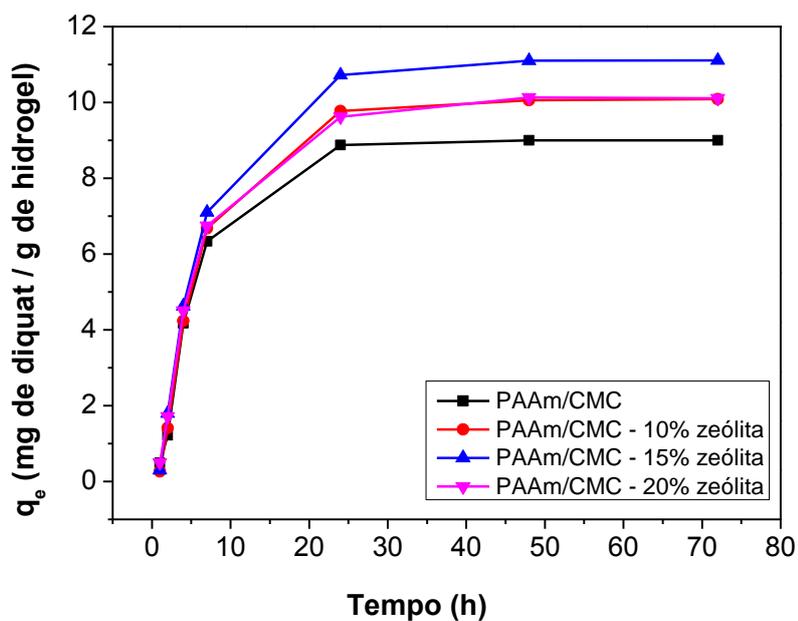
PARAQUAT							
Porcentagem de Adsorção (%)							
Hidrogel	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm	40 ppm
0%	99,27	96,28	96,03	95,57	94,02	92,60	92,10
10%	100	93,36	97,27	96,07	91,87	95,37	84,36
15%	100	97,30	97,56	95,43	92,59	94,95	88,44
20%	98,61	96,72	98,61	96,63	95,89	97,72	96,46
Quantidade Adsorvida (mg/g)							
Hidrogel	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm	40 ppm
0%	1,338	2,774	4,037	5,509	6,528	7,901	10,625
10%	1,385	2,657	4,397	5,701	7,251	8,635	9,733
15%	1,362	2,613	3,777	5,486	6,429	7,709	9,971
20%	1,099	2,215	3,190	4,587	5,527	6,533	8,552
DIQUAT							
Porcentagem de Adsorção (%)							
Hidrogel	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm	40 ppm
0%	83,89	90,08	91,02	91,17	92,33	91,64	91,58
10%	87,95	90,65	92,60	93,11	93,56	93,43	90,43
15%	88,29	91,03	93,70	94,49	94,02	93,12	91,58
20%	87,62	90,27	93,82	94,12	94,10	94,11	92,78
Quantidade Adsorvida (mg/g)							
Hidrogel	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm	40 ppm
0%	1,523	3,350	4,258	5,953	6,275	7,154	9,722
10%	1,390	2,465	3,956	5,359	6,254	8,182	10,285
15%	1,549	2,918	5,334	6,005	7,498	9,769	12,844
20%	1,377	2,606	4,645	5,719	6,828	8,462	10,556

A quantidade de herbicida adsorvida também foi determinada utilizando a Equação 3 e os resultados são apresentados na Figura 42.

Figura 42. Quantidade de paraquat (a) e diquat (b) adsorvida pelos diferentes hidrogéis estudados.



(a)



(b)

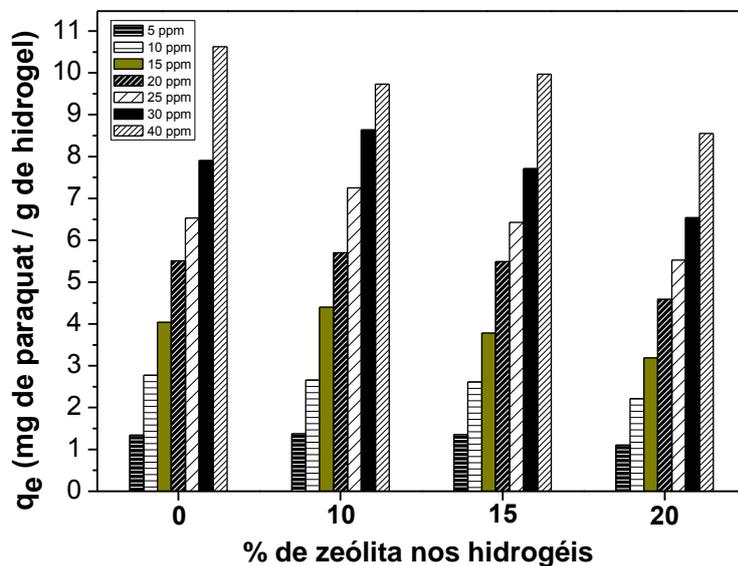
Fonte: Próprio autor.

O processo de adsorção dos herbicidas deve ocorrer de forma similar ao processo de absorção de água. Os grupamentos hidroxilas e carboxilas presentes nos hidrogéis de PAAm/CMC interagem com o grupamento N⁺ existente na estrutura dos pesticidas, ocasionando assim a adsorção do pesticida. Além disso, mesmo que de maneira menos efetiva, ocorrem interações hidrofóbicas (forças van der Waals, dipolo-induzido e outras) pesticida-matriz que auxilia na sorção desses.

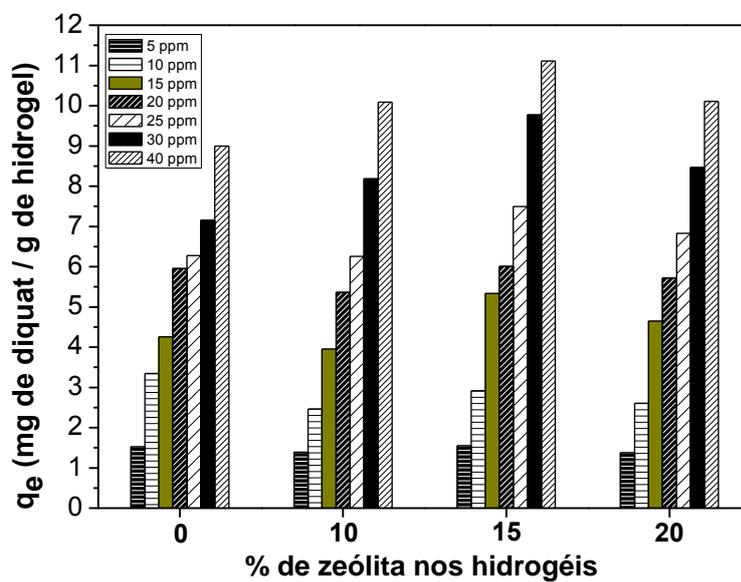
Nessa concentração específica, para a adsorção do paraquat, os hidrogéis com 10%, 15% e 20% m/v de zeólita diminuem a capacidade de adsorção do material, uma vez que a zeólita tende a compactar mais a estrutura de poros do hidrogel e enrijecer as cadeias do polímero. Por outro lado, para a adsorção de diquat, os hidrogéis com zeólita aumentaram a capacidade de adsorção dos hidrogéis. O que pode ter ocorrido é que as moléculas de diquat possuem tamanho compatível com o diâmetro dos canais da zeólita, assim, o mineral auxiliaria na adsorção do herbicida. Ainda, pelo fato da carga positiva do diquat estar mais compacta quando comparada ao paraquat (Figuras 11 e 12), esse efeito pode maximizar interações com a zeólita.

A quantidade de herbicidas adsorvida para diferentes concentrações também foi investigado, e os resultados são apresentados na Figura 43. No caso da adsorção de paraquat, para algumas concentrações (20, 25 e 30 ppm) a adição de zeólita aumentou de forma discreta a capacidade de adsorção do material, entretanto como dito anteriormente, para a maior concentração estudada, 40ppm, a zeólita diminuiu a adsorção de paraquat pelo hidrogel. Já para o estudo do diquat, a inserção de zeólita na matriz polimérica auxiliou na adsorção do herbicida na maioria das concentrações estudadas.

Figura 43. Quantidade de paraquat (a) e diquat (b) adsorvida pelas diferentes amostras de hidrogéis investigadas.



(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

Para estudarmos os processos de adsorção foram calculados quatro modelos de isoterma, Langmuir, Freundlich, Harkins-Jura e Freundlich-Langmuir. Os gráficos que foram plotados a partir das equações de cada modelo matemático para a adsorção de paraquat são apresentados nos Anexos 6-9, respectivamente.

Os valores das constantes das isotermas e o coeficiente de regressão linear são apresentados na Tabela 12. Utilizando o coeficiente de regressão linear como parâmetro de análise, o modelo de isoterma que melhor se aplica aos dados experimentais é o de Freundlich-Langmuir. Essa isoterma é uma união entre as isotermas de Langmuir e Freundlich, diferenciando-se apenas pelo grau de heterogeneidade n , no qual valores acima de 1 indicam adsorção em multicamadas. As constantes K' e K são diretamente proporcionais a afinidade entre os hidrogéis e o paraquat. Desse modo, o hidrogel com 20% m/v de zeólita apresenta alta afinidade com o herbicida, o que proporcionaria uma liberação mais controlada do paraquat. Os outros hidrogéis com zeólita possuem uma afinidade um pouco maior que o hidrogel controle. Dessa forma, considerando uma aplicação para liberação controlada, o hidrogel com 20% m/v de zeólita aparenta ser mais promissor, uma vez que possui um grau de afinidade maior com o herbicida, possibilitando assim, uma liberação controlada mais prolongada.

O parâmetro q_{max} indica a quantidade máxima de paraquat que poderia ser adsorvido pelas multicamadas dos hidrogéis. Os valores teóricos são muito próximos dos valores obtidos experimentalmente expostos na

Tabela 11.

Tabela 12. Constantes das isotermas estudadas para os hidrogéis de 0%, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita para o herbicida paraquat.

Langmuir				
Hidrogel	K_L (L/g)	α_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
0% zeólita	11,470	0,914	12,541	0,848
10% zeólita	13,423	1,245	10,776	0,909
15% zeólita	15,128	1,397	10,822	0,930
20% zeólita	13,130	1,098	11,950	0,565
Freundlich				
Hidrogel	K_f (L/g)	n (mg/L)	$1/n$ (L/mg)	R^2
0% zeólita	5,346	2,173	0,460	0,965
10% zeólita	5,468	3,324	0,300	0,796
15% zeólita	5,462	3,146	0,317	0,922
20% zeólita	6,145	1,606	0,622	0,872
Harkins-Jura				
Hidrogel	A	B	R^2	
0% zeólita	3,460	0,275	0,861	
10% zeólita	5,227	0,395	0,855	
15% zeólita	4,930	0,326	0,897	
20% zeólita	1,823	-0,014	0,706	
Freundlich-Langmuir				
Hidrogel	K' (L/mg)	q_{max}	K (L/mg)	R^2
0% zeólita	0,203	10,658	0,726	0,995
10% zeólita	0,309	9,735	0,790	1
15% zeólita	0,274	9,985	0,771	0,999
20% zeólita	6,085	8,536	1,435	0,980

Os modelos de isotermas também foram determinados para o processo de adsorção do herbicida diquat (Anexos 10-13). Os valores das constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich, Harkins-Jura e Freundlich-Langmuir são apresentados na Tabela 13. Levando em consideração o coeficiente de regressão linear, novamente o modelo matemático que mais adequou-se com os resultados experimentais foi a isoterma de Freundlich-Langmuir.

Tabela 13. Constantes das isotermas estudadas para a adsorção de diquat pelos hidrogéis de 0%, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.

Langmuir				
Hidrogel	K_L (L/g)	α_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
0% zeólita	2,71	-0,03	90,33	-0,161
10% zeólita	2,97	-0,02	124,88	-0,188
15% zeólita	3,59	-0,06	53,78	-0,148
20% zeólita	2,82	-0,14	19,29	-0,545
Freundlich				
Hidrogel	K_f (L/g)	n (mg/L)	$1/n$ (L/mg)	R^2
0% zeólita	2,83	0,91	1,08	0,881
10% zeólita	3,02	0,86	1,15	0,853
15% zeólita	3,98	0,85	1,17	0,801
20% zeólita	3,48	0,75	1,33	0,896
Harkins-Jura				
Hidrogel	A	B	R^2	
0% zeólita	3,50	0,27	0,862	
10% zeólita	5,20	0,39	0,855	
15% zeólita	2,44	0,33	0,342	
20% zeólita	1,60	0,28	0,366	
Freundlich-Langmuir				
Hidrogel	K' (L/mg)	q_{max} (mg/g)	K (L/mg)	R^2
0% zeólita	0,090	9,828	0,617	0,993
10% zeólita	0,244	10,341	0,754	0,999
15% zeólita	0,272	12,928	0,770	0,999
20% zeólita	0,422	10,672	0,841	0,989

As constantes de afinidade entre adsorvente e adsorvato K e K' apontam que a afinidade aumenta de forma considerável quando a concentração de zeólita no hidrogel também aumenta, reforçando a ideia de que a zeólita está auxiliando na adsorção de diquat.

Ainda analisando as constantes de afinidade, os resultados demonstraram que os hidrogéis possuem maior afinidade com o paraquat, o que resultaria em uma liberação controlada mais prolongada quando comparada com a liberação de diquat, uma vez que como as interações são mais intensas é necessária mais energia para ocorrer a liberação do herbicida.

A quantidade máxima de diquat que o hidrogéis suportam adsorver também aumentam com a presença de zeólita e estão bem próximos dos valores encontrados para adsorção de diquat na concentração de 40 ppm, apresentados na

Tabela **11**, sugerindo que a zeólita aumenta a capacidade de adsorção do material e que, nessa concentração, os hidrogéis estejam próximos do seu ponto de saturação.

Desse modo, o hidrogel com 15% m/v de zeólita apresenta os melhores resultados para a adsorção de diquat, entretanto, levando em consideração uma futura aplicação como dispositivo de liberação controlada, o hidrogel com 20% m/v de zeólita apresenta melhores resultados, uma vez que sua afinidade com o diquat é maior, assim possibilitando uma liberação mais prolongada, além de possuir uma boa capacidade de adsorção do pesticida.

A cinética de adsorção também foi investigada utilizando os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem obtidos para o herbicida paraquat (Anexos 14 e 15).

Na Tabela 14, estão elencados os valores das constantes de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.

Os resultados apontam que o processo que governou a adsorção foi o de pseudosegunda ordem. Nesse modelo, o mecanismo de adsorção se aproxima de uma adsorção química, ocorrendo o processo de adsorção preferencialmente em monocamadas, o que corrobora com a hipótese de que os hidrogéis possuem grande afinidade com o herbicida paraquat [102].

Por outro lado, a constante que indica a velocidade de adsorção K_2 não sofreu alterações com o aumento da concentração de zeólita na matriz do

polímero. A quantidade teórica de paraquat adsorvida até o estado de equilíbrio está próximo dos resultados obtidos experimentalmente e expressos na

Tabela 11.

Tabela 14. Valores das constantes de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para a adsorção de paraquat pelos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.

Pseudoprimeira Ordem			
Hidrogel	K_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2
0% zeólita	-0,003	6,432	0,819
10% zeólita	-0,005	9,820	0,973
15% zeólita	-0,003	6,592	0,882
20% zeólita	-0,004	3,902	0,737
Pseudosegunda Ordem			
Hidrogel	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
0% zeólita	0,001	11,074	0,998
10% zeólita	0,001	10,214	0,997
15% zeólita	0,0009	10,414	0,995
20% zeólita	0,001	8,787	0,997

Nos Anexos 16 e 17 são apresentadas as curvas geradas para adsorção de diquat pelos hidrogéis com 0%, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita. Na Tabela 15, estão presentes os valores das constantes de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem para o processo de adsorção do herbicida diquat. Utilizando o coeficiente de regressão linear, o modelo que mais adequa-se para o hidrogel formado apenas de PAAm/CMC é o de pseudosegunda ordem, resultado similar ao que ocorreu para a adsorção de paraquat. Porém, com a adição de zeólita na matriz polimérica, o mecanismo de adsorção foi modificado, passando para o modelo de pseudoprimeira ordem. Nesse modelo, o mecanismo de adsorção é próximo de uma adsorção física, ocorrendo preferencialmente adsorção por multicamadas, na qual a liberação seria facilitada.

Tabela 15. Valores das constantes de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para a adsorção de diquat pelos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita.

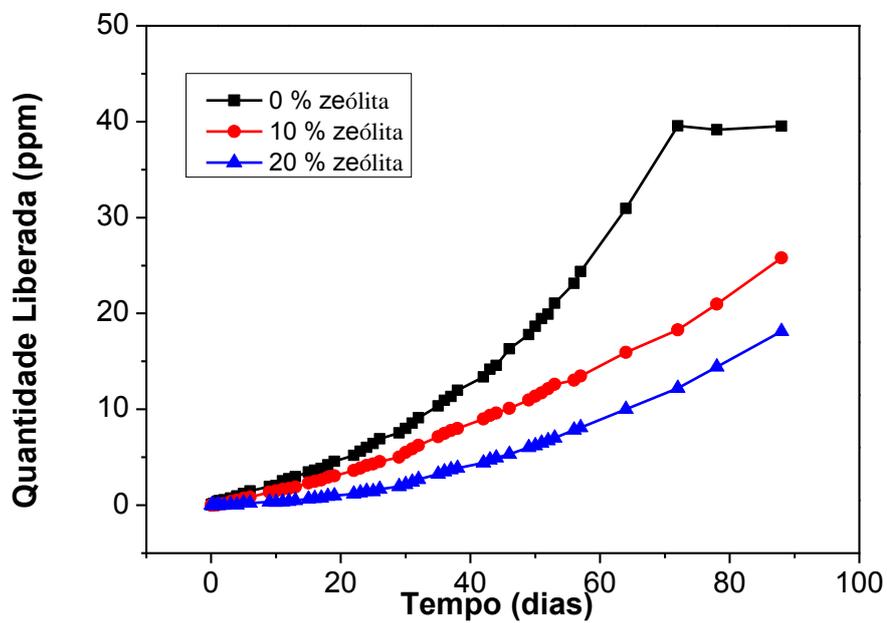
Pseudoprimeira Ordem			
Hidrogel	K_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2
0% zeólita	-0,004	4,49	0,274
10% zeólita	-0,002	9,67	0,985
15% zeólita	-0,002	12,47	0,997
20% zeólita	-0,002	9,95	0,989
Pseudosegunda Ordem			
Hidrogel	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
0% zeólita	0,009	10,36	0,934
10% zeólita	0,006	12,47	0,732
15% zeólita	0,005	13,88	0,750
20% zeólita	0,007	11,62	0,932

5.6.2 LIBERAÇÃO CONTROLADA DE PESTICIDAS

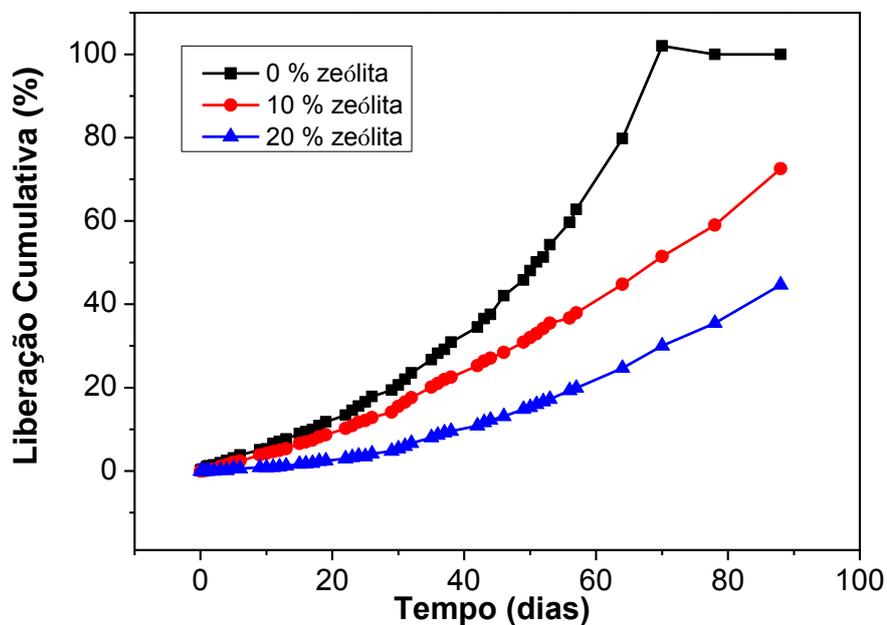
Os testes de liberação controlada foram realizados com hidrogéis carregados com paraquat e diquat com aproximadamente 40ppm. Os hidrogéis carregados foram inseridos em um recipiente contendo 30 mL de água destilada, e a cada 1 dia, uma pequena porção de água era retirada e a concentração do pesticida era mensurada com auxílio das curvas de calibração através de um espectrofotômetro de UV-Vis.

Inicialmente, iremos analisar a liberação controlada (Figura 44) de hidrogéis carregado com paraquat.

Figura 44. Curvas de liberação controlada de hidrogéis carregados com 40ppm de paraquat.



(a)



(b)

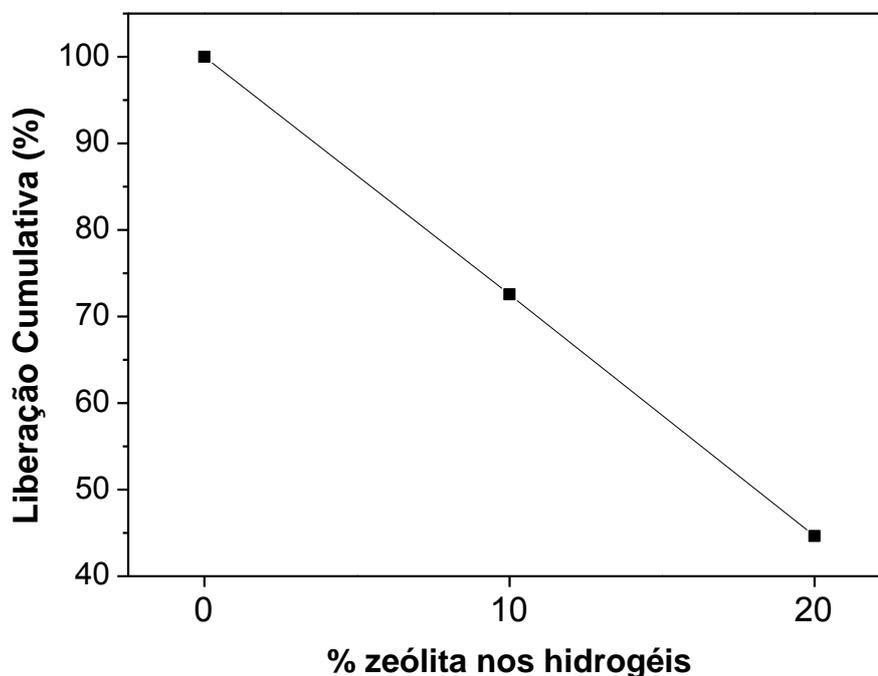
Fonte: próprio autor.

Pode-se observar nitidamente que o hidrogel formado apenas com PAAm/CMC liberou todo o herbicida por volta de 65 dias. Com 90 dias o hidrogel contendo 10% m/v de zeólita liberou aproximadamente 75% do herbicida presente no material, entretanto não dava indícios de que estava atingindo o estado de equilíbrio, uma vez que a curva continuava ascendente.

Do mesmo modo que o hidrogel de 20% m/v de zeólita, com 90 dias havia liberado apenas 40% de todo herbicida presente no hidrogel, e continuava com uma curva ascendente, indicando também que o estado de equilíbrio não foi atingido.

Na Figura 45, é apresentado a liberação cumulativa com 90 dias dos hidrogéis com 0%, 10% e 20% m/v de zeólita.

Figura 45. Liberação Cumulativa dos hidrogéis controle, 10% e 20% m/v zeólita carregados com paraquat após 90 dias.



Fonte: próprio autor.

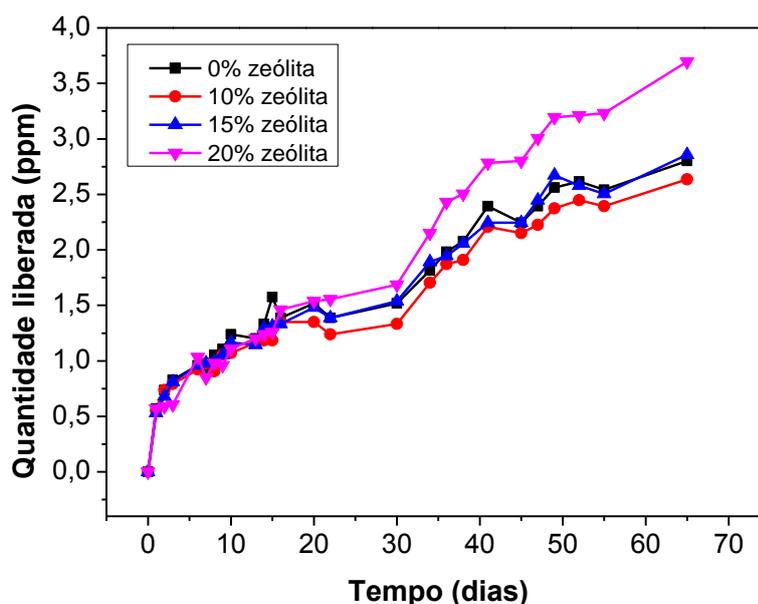
O processo de dessorção ocorre quando o hidrogel carregado entra em contato com água destilada, assim, as moléculas de água difundem para o interior do hidrogel, e os grupamentos hidrofílicos então liberam o pesticida para que possam interagir com água. Um dos fatores que afetam a velocidade de liberação é a intensidade de interação entre a matriz do polímero e o pesticida.

Diante desses resultados, o hidrogel de 10 e 20% m/v de zeólita apresenta os melhores resultados para aplicação como dispositivo de liberação controlada, uma vez que após 100 dias, o hidrogel continuava liberando sem atingir o estado de equilíbrio.

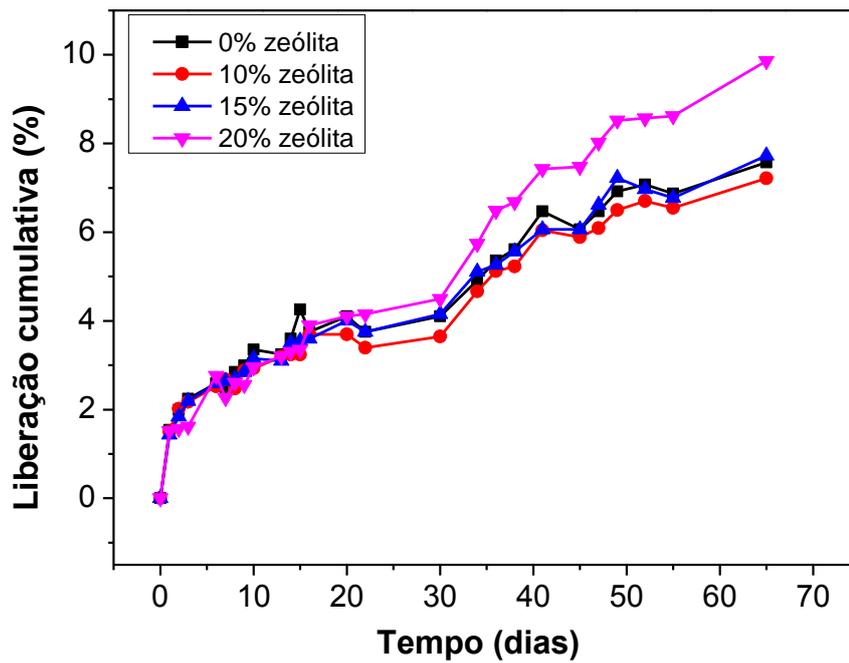
Na Figura 46, temos a quantidade adsorvida e liberação cumulativa dos hidrogéis carregados com diquat. Os resultados de liberação indicam que o hidrogel com 20% m/v de zeólita liberou uma quantidade maior de diquat do que os demais hidrogéis, considerando que atingiram o equilíbrio em 50-55 dias. Na

Figura 47 há a comparação entre os hidrogéis em forma de representação gráfica.

Figura 46. Curvas de liberação controlada dos hidrogéis carregados com 40ppm de diquat.



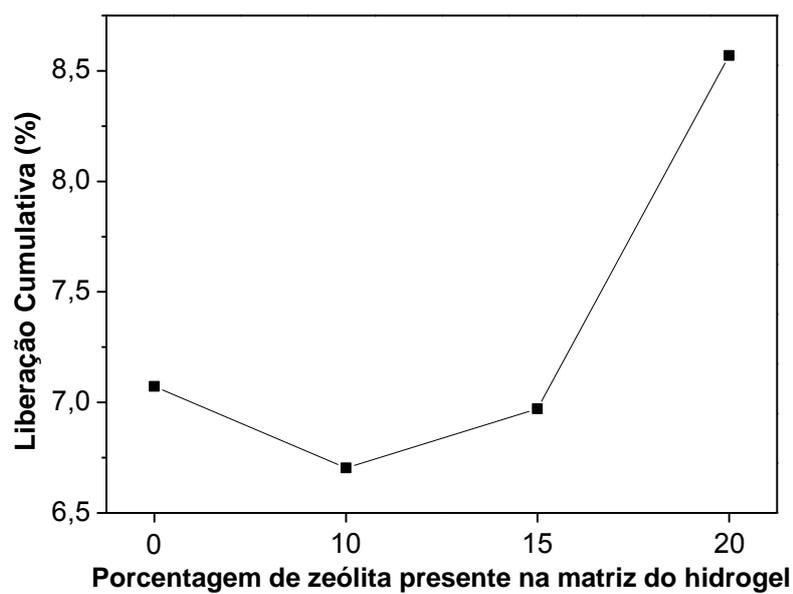
(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

Figura 47. Liberação Cumulativa dos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v zeólita carregados com diquat após 50 dias.



Fonte: próprio autor.

Os dados para liberação de diquat são diferentes dos obtidos para a liberação de paraquat, o que pode ser explicado pela cinética de adsorção, uma vez que os resultados dos mecanismos de adsorção dos nanocompósitos são diferentes, pseudoprimeira ordem para o diquat e pseudosegunda ordem para o paraquat.

Assim, a interação entre a zeólita e o diquat é diferente em relação a interação zeólita-paraquat. Hipótese que também é corroborada com os resultados de adsorção expressos na Figura 43, visto que para a adsorção de paraquat a zeólita diminuiu a capacidade de adsorção do hidrogel, já para a adsorção de diquat, a presença da zeólita aumentou a capacidade de adsorção do material polimérico.

Portanto, é possível que as moléculas de diquat estejam penetrando nos canais da zeólita, e desse modo, prolongando a quantidade de herbicida liberado, tendo em vista que o hidrogel com 20% m/v de zeólita apresentou uma liberação superior que o hidrogel controle. Pois como visto, ao adicionar zeólita, a cinética de adsorção tende a seguir um comportamento de pseudoprimeira ordem, tendendo a um processo de adsorção física. Ou seja, nessas condições, o processo de liberação é mais facilitada quando comparado a um processo de adsorção química.

Por outro lado, a concentração de 10% m/v de zeólita afeta negativamente a liberação, diminuindo sua liberação cumulativa. Provavelmente a zeólita agindo como um reticulador físico diminui a mobilidade das cadeias poliméricas, o que é apontado pelos resultados de intumescimento dos hidrogéis. Isso dificulta o processo de liberação do herbicida. Além disso, as constantes K e K' obtidas a partir do modelo de Freundlich-Langmuir indicam maior afinidade pelo herbicida desse nanocompósito em relação a matriz controle, o que pode retardar o processo de liberação.

Com o aumento da concentração de zeólita, hidrogel com 15% m/v de zeólita, há mais canais disponíveis para a adsorção do herbicida, ocorre perda de mobilidade das cadeias, mas ela pode estar sendo compensada pela liberação ocasionada pelos canais presentes no mineral. Desse modo, a

porcentagem de liberação cumulativa do hidrogel com 15% m/v zeólita alcança o mesmo patamar do hidrogel formado apenas com PAAm/CMC.

Diante disso, o hidrogel com 20% de zeólita m/v apresenta os melhores resultados para a liberação controlada de diquat, uma vez que mesmo afetando a mobilidade das cadeias, ainda consegue liberar uma quantidade maior de herbicida, atingindo o estado de equilíbrio no mesmo período que os outros hidrogéis.

6. CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que as quantidades são apropriadas, uma vez que ao adicionar a zeólita nas diferentes concentrações não houve precipitação, formando com sucesso, portanto, um nanocompósito.

Os espectros dos nanocompósitos obtidos através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apresentaram picos referentes a poliacrilamida, a carboximetilcelulose e a zeólita, indicando que realmente houve a incorporação da zeólita na matriz polimérica e que essa incorporação ocorre provavelmente por interações físicas.

As micrografias obtidas pela técnica de MEV corroboram com a análise realizada a partir da técnica de FTIR, sendo possível identificar a presença da zeólita, bem como, verificar o surgimento de partículas da zeólita nas paredes dos poros. Também podemos ressaltar que com a elevação dos níveis de zeólita no hidrogel, os poros ficaram mais definidos e uniformes quando comparados com os hidrogéis formados apenas de poliacrilamida e carboximetilcelulose.

A técnica de EDX também confirmou a presença de zeólita nos hidrogéis, além disso, evidenciou o aumento nos hidrogéis de elementos constituintes da zeólita com o aumento da concentração de zeólita no nanocompósito.

Os resultados das análises térmicas indicaram que a incorporação de zeólita na matriz polimérica aumentou a estabilidade térmica do material.

As curvas referentes ao intumescimento dos hidrogéis indicam que a elevação da quantidade de zeólita no hidrogel diminui o grau de intumescimento. Dessa forma, a zeólita estaria atuando como um reticulador físico. Intumescendo os hidrogéis em diferentes meios salinos é possível notar que os nanocompósitos sofreram retração, sendo mais evidente para o intumescimento em ambiente contendo íons de Ca^{+2} e Al^{+3} , o que era esperado, uma vez que a valência dos íons está relacionada com a intensidade de interação com os grupamentos presentes na matriz polimérica.

Ademais, ao modificar o meio de intumescimento, também verificamos que os mecanismos de difusão são diferentes. Para intumescimento em água destilada, temos o transporte anômalo, por outro lado, quando intumescido em diferentes sais (NaCl , CaCl_2 e AlCl_3) o mecanismo foi de difusão *Fickiana*.

Os testes de adsorção indicaram que a presença de zeólita na matriz polimérica diminuiu a quantidade do pesticida paraquat adsorvido. Entretanto, atuou de forma contrária no diquat, aumentando a adsorção dessa espécie de pesticida. Para ambos os pesticidas, o modelo que melhor se ajustou os dados experimentais foi o modelo da isoterma de Freundlich-Langmuir.

Dessa forma, acreditamos que a interação entre zeólita-paraquat e zeólita-diquat seja diferente, uma vez que os modelos cinéticos de adsorção também foram opostos, pseudoprimeira ordem para o diquat e pseudosegunda ordem para adsorção de paraquat.

O hidrogel com 20% m/v de zeólita apresentou os melhores resultados para a liberação do paraquat e do diquat, porém por razões diferentes. No caso do paraquat, com 90 dias o hidrogel ainda não havia alcançado o estado de equilíbrio, indicando que a liberação poderia ser mais longa. Já para o diquat, os hidrogéis atingiram o estado de equilíbrio com o mesmo tempo, mas o hidrogel com 20% conseguiu liberar uma quantidade maior de pesticida nesses mesmo período.

Além disso, por meio da liberação cumulativa podemos considerar que todos os hidrogéis estudados tiveram bons resultados, podendo ser utilizados em diferentes culturas. Assim, caso necessite de uma liberação mais lento, o recomendado seria o hidrogel com 20% m/v de zeólita. Em contrapartida, caso

a cultura necessitasse de liberação mais rápida, poderia ser utilizado o hidrogel controle.

Por tudo isso, pode-se concluir que esses novos nanocompósitos são matérias promissoras para aplicação na agricultura, mais especificamente, na remediação de águas contaminadas por pesticidas e em sistemas de liberação controlada de herbicidas.

7. REFERÊNCIAS

1. MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos – São Paulo: Artliber Editora, 2005.
2. CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. – São Paulo: Artliber Editora, 2002.
3. MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros – São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
4. CARRAHER JR., C. E. Polymer Chemistry – Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2003.
5. GOYAL, R.; MACRI, L. K.; KAPLAN, H. M.; KOHN, J. Nanoparticles and nanofibers for topical drug delivery. *Journal of Controlled Release* 240 (2016) 77 – 92.
6. CHUNHA-REIS, C.; MACHADO, A.; BARREIROS, L.; ARAÚJO, F.; NUNES, R.; SEABRA, V.; FERREIRA, D.; SEGUNDO, M. A.; SARMENTO, B.; NEVES, J. Nanoparticles-in-film for the combined vaginal delivery of anti-HIV microbicide drugs. *Journal of Controlled Release* 243 (2016) 43 – 53.
7. SHAVIT, U.; SHAVIV, A.; SHALIT, G.; ZASLAVSKY, D. Release characteristics of a new controlled release fertilizer. *Journal of Controlled Release* 43 (1997) 131 – 138.
8. AZEEM, B., KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release* 181 (2014) 11 – 21.

9. YAMAMOTO, C. F.; PEREIRA, E. I.; MATTOSO, L. H. C.; MATSUNAKA, T.; RIBEIRO, C. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. *Chemical Engineering* 287 (2016) 390 – 397.
10. LI, X. LI, Q.; XU, X.; SU, Y.; YUE, Q. GAO, B. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60 (2016) 564 – 572.
11. WANG, W.; WANG, A. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties. *Carbohydrate Polymers* 82 (2010) 83–91.
12. HEINZE, T.; PFEIFFER, K. Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 266 (1999) 37–45.
13. OUDHOFF, K. A.; BUIJTENHUIJS, F. A.; WIJNEN, P. H.; SCHOENMAKERS, P. J.; KOK, W. T. Determination of the degree of substitution and its distribution of carboxymethylcelluloses by capillary zone electrophoresis. *Carbohydrate Research* 339 (2004) 1917–1924.
14. CANDIDO, R.G.; GONÇALVES, A.R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. *Carbohydrate Polymers* 152 (2016) 679–686.
15. GHANNAM, M.T.; M. N. ESMAIL. Rheological Properties of Carboxymethyl Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 64 (1997) 289-301.
16. ZHOU, Y.; FU, S.; ZHANG, L.; ZHAN, H. Superabsorbent nanocomposite hydrogels made of carboxylated cellulose nanofibrils and CMC-g-p(AA-co-AM). *Carbohydrate Polymers* 97 (2013) 429 – 435.
17. KONO, H. Characterization and properties of carboxymethyl cellulose hydrogels by polyethylene glycol. *Carbohydrate Polymers* 106 (2014) 84 – 93.
18. SALAMA, A.; SHUKRY, N.; EL-SAKHAWY, M. Carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino)) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules* 73 (2015) 72 – 75.

19. COSTA, A. M. S.; MANO, J. F. Extremely Strong and tough hydrogel as prospective candidates for tissue repair – A review. *European Polymer Journal* 72 (2015) 344 – 364.
20. Ooi, S. Y.; AHMAD, I.; AMIN, M. C. I. M. Cellulose nanocrystals extracted from rice husks as a reinforcing material in gelatin hydrogels for use in controlled drug delivery systems. *Industrial Crops and Products* 93 (2016) 227 – 234.
21. NGUYEN, Q. V.; HUYN, D. P.; PARK, J. H.; LEE, D. S. Injectable polymeric hydrogels for the delivery of therapeutic agents: A review. *European Polymer Journal* 72 (2015) 602 – 619.
22. MA, S.; YU, B.; PEI, X.; ZHOU, F. Structural hydrogels. *Polymer* 98 (2016) 516 – 535.
23. KAMOUN, E. A.; CHEN, X.; ELDIN, M. S.M.; KENAWY, E. S. Crosslinked poly(vynil alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers. *Arabian Journal of Chemistry* 8 (2015) 1 – 14.
24. BUWALDA, S. J.; BOERE, K. W. M.; DIJKSTRA, P. J.; FEIJEN, J.; VERMONDEN, T.; HENNINK, W. R. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. *Journal of Controlled Release* 190 (2014) 254 – 273.
25. GUILHERME, M. R.; AOUADA, F. A.; FAJARDO, A. R.; MARTINS, A. F.; PAULINO, A. T.; DAVI, M. F. T.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutriente carrier: A review. *European Polymer Journal* 72 (2015) 365 – 385.
26. AOUADA, F. A. Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas. 2009. 141f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
27. GARNICA-PALAFIX, I. M.; SÁNCHEZ-ARÉVALO, F. M. Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels. *Carbohydrate Polymers* 151 (2016) 1073 – 1081.
28. MUKHOPADHYAY, P.; SARKAR, K.; BHATTACHARYA, S.; BHATTACHARYA, A.; MISHRA, R.; KUNDU, P. P. pH sensitive N-succinyl

- chitosan grafted polyacrylamide hydrogel for oral insulin delivery. *Carbohydrate Polymers* 112 (2014) 627 – 637.
29. AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization and applications: A review. *Journal of Advanced Research* 6 (2015) 105 – 121.
30. ZHAO, L.; LI, X.; ZHAO, J.; MA, S.; MA, X.; FAN, D.; ZHU, C.; LIU, Y. A novel smart injectable hydrogel prepared by microbial transglutaminase and human-like collagen: Its characterization and biocompatibility. *Materials Science and Engineering C* 68 (2016) 317 – 326.
31. SAMCHENKO, Y.; KOROTYCH, Z. U. O. Multipurpose smart hydrogel systems. *Advances in Colloid and Interface Science* 168 (2011) 247 – 262.
32. RODKATE, N.; RUTNAKORNPITUK, M. Multi-responsive magnetic microsphere of poly(N-isopropylacrylamide)/carboxymethylchitosan hydrogel for drug controlled release. *Carbohydrate Polymers* 151 (2016) 251 – 259.
33. ZHOU, C.; WU, Q. A novel polyacrylamide nanocomposite hydrogel reinforced with natural chitosan nanofibers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84 (2011) 155 – 162.
34. GIZ, A.; ÇATALGIL-GIZ, H.; ALB, A.; BROUSSEAU, J.; REED, W. F. Kinetics and Mechanisms of Acrylamide Polymerization from Absolute, Online Monitoring of Polymerization Reaction. *Macromolecules* 34 (2001) 1180 – 1191.
35. Disponível em:
<<https://employees.csbsju.edu/hjakubowski/classes/ch331/Techniques/TechElectrophoresis.htm>>. Acesso em: 24 out. 2016.
36. COLELLA, C.; WISE, W. S. The IZA Handbook of natural zeolites: A tool of knowledge on the most. *Microporous and Mesoporous Materials* 189 (2014) 4 – 10.
37. SOUSA, D. N. R. Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
38. FOLETTI, E. L.; KUHNE, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica* 46 (2000) 210 – 213.

39. MONTOLAVO, S.; GUERRERO, L.; BORJA, R.; SÁNCHEZ, E.; MILÁN, Z.; CORTÉS, I.; LA RUBIA, M. A. Application of natural zeolites in anaerobic digestion process: A review. *Applied Clay Science* 58 (2012) 125 – 133.
40. LEI, X.; JOCKUSCH, S.; OTTAVIANI, M. F.; TURRO, N. J. In situ EPR investigation of the addition of persistent benzyl radicals to acrylates on ZSM-5 zeolites. Direct spectroscopic detection of the initial steps in a supramolecular photopolymerization. *Photochemical and Photobiological Sciences* 2 (2003) 1095 – 1100.
41. DA LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. *Série Tecnologia Mineral* 68 (1995) p.35.
42. BAYBAS, D.; ULUSOY, U. Polyacrylamide-clinoptilolite/Y-zeolite composites: Characterization and adsorptive features for terbium. *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 241 – 249.
43. KIM, M. J.; OH, T. W.; HAN, S. S.; JOO, S. W.; JEON, H. Y.; CHANG, D. W. Preparation of poly(vinyl alcohol)/silver-zeolite composites hydrogels by UV-irradiation. *Fibers and Polymers* 15 (2014) 101 – 107.
44. PANIC, V. V.; VELKICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Separation and Purification Technology* 122 (2014) 384 – 394.
45. MORSI, N. M.; ABDELBAR, G. A.; AHMED, M. A. Silver sulfadiazine based cubosome hydrogels for topical treatment of burns: Development and in vitro/in vivo characterization. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 86 (2014) 178 – 189.
46. YIM, H. YANG, H.; CHO, Y.; KIM, D.; KIM, J.; CHUN, W.; HUR, J. A clinical trial designed to evaluate the safety and effectiveness of a thermosensitive hydrogel-type cultured epidermal allograft for deep second-degree burns. *Burns* 40 (2014) 1642 – 1649.
47. BOUCARD, N.; VITON, C.; AGAY, D.; MARI, E.; ROGER, T.; CHANCERELLE, Y.; DOMARD, A. The use of physical hydrogels of chitosan for skin regeneration following third-degree burns. *Biomaterials* 20 (2007) 3478 – 3488.

48. GREGOROVA, A.; SAHA, N.; KITANO, T.; SAHA, P. Hydrothermal effect and mechanical stress properties of carboxymethylcellulose based hydrogel food packaging. *Carbohydrate Polymers* 117 (2015) 559 – 568.
49. LEE, Y.; LIN, Y.; TSAI, S.; CHEN, W.; CHEN, Y. Therapeutic outcomes of combined topical autologous serum eye drops with silicone-hydrogel soft contact lenses in the treatment of corneal persistent epithelial defects: A preliminary study. *Contact Lenses and Anterior Eye* xxx (2016) xxx-xxx.
50. ASHARLOUS, A.; JAFARZADEHPUR, E.; MIZARJANI, A.; KHABAZKHOOB, M.; HEYDARIAN, S.; TAGHIPOUR, A. Tear deformation time and optical quality in eyes wearing silicone hydrogel contact lenses. *Journal of Current Ophtalmology* (2016) 1 – 2.
51. MAULVI, F. A.; LAKDAWALA, D. H.; SHAIKH, A. A.; DESAI, A. R.; CHOKSI, H. H.; VAIDYA, R. J.; RANCH, K. M.; KOLI, A. R.; VYAS, B. A.; SHAH, D. O. In vitro and in vivo evaluation of novel implantation technology in hydrogel contact lenses for controlled drug delivery. *Journal of Controlled Release* 226 (2016) 47 – 56.
52. WOZNIAK-BRASZAK, A.; KAZMIERCZAK, M.; BARONOWSKI, M.; HOLDERNA-NATKANIEC, K.; JURGA, K. The aging process of hydrogel contact lenses studied by ¹H NMR and DSC methods. *European Polymer Journal* 76 (2016) 135 – 146.
53. YOON, D. S.; LEE, Y.; RYU, H. A.; JANG, Y.; LEE, K.; CHOI, Y.; CHOI, W. J.; LEE, M.; PARK, K. M.; PARK, K. D.; LEE, J. W. Cell recruiting chemokine-loaded sprayable gelatin hydrogel dressings for diabetic wound healing. *Acta Biomaterialia* 38 (2016) 59 – 68.
54. LI, D. YE, Y.; LI, D.; LI, X.; MU, C. Biological properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatina-PEG composite hydrogel fibers wound dressings. *Carbohydrate Polymers* 137 (2016) 508 – 514.
55. ANJUM, S.; ARORA, A.; ALAM, M. S.; GUPTA, B. Development of antimicrobial and scar preventive chitosan hydrogel wound dressings. *International Journal of Pharmaceutics* 508 (2016) 92 – 101.
56. BARABADI, Z.; AZAMI, M.; SHARIFI, E.; KARIMI, R.; LOTFIBAKHSHAIESH, N.; ROOZAFZON, R.; JOGHATAEI, M. T.; AI, J. Fabrication of hydrogel based nanocomposite scaffold containing bioactive glass nanoparticles for

- myocardial tissue engineering. *Materials Science and Engineering C* 69 (2016) 1137 – 1146.
57. YANAGAWA, F.; SUGIURA, S.; KANAMORI, T. Hydrogel microfabrication technology toward three dimensional tissue engineering. *Regenerative Therapy* 3 (2016) 45 – 57.
58. SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M.; JAMSHIDI, A. A new strategy for fabrication of bone scaffolds using electrospun nano-HAp/PHB fibers and protein hydrogels. *Chemical Engineering Journal* 289 (2016) 38 – 47.
59. CUI, H.; WEN, S.; ZHUANG, T.; BAI, F.; YU, L. Poly acrylic acid superabsorbent hydrogel for hygiene materials. *Advanced Materials Research* 1002 (2014) 7 – 11.
60. GUILHERME, M. R.; AOUADA, F. A.; FAJARDO, A. R.; MARTINS, A. F.; PAULINO, A. T.; DAVI, M. F. T.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal* 72 (2015) 365 – 385.
61. TRINH, T. H.; KUSHAARI, K.; SHUIB, A. S.; ISMAIL, L.; AZEEM, B. Modeling the release of nitrogen from controlled release fertilizer. *Journal of Controlled Release* 43 (1997) 131 – 138.
62. TONG, Z.; YUHAI, L.; SHIHUO, Y.; ZHONGYI, H. Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate. *Biosystems Engineering* 102 (2009) 44 – 50.
63. ESSAWY, H. A.; GHAZY, M. B. M.; EL-HAI, F. A.; MOHAMED, M. F. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. *International Journal of Biological Macromolecules* 89 (2016) 144 – 151.
64. MINET, E. P.; O'CARROLL, C.; ROONEY, D.; BRESLIN, C.; MCCARTHY, C. P.; GALLAGHER, L.; RICHARDS, K. G. Slow delivery of a nitrification inhibitor (dicyandiamide) to soil using a biodegradable hydrogel of chitosan. *Chemosphere* 93 (2013) 2854 – 2858.
65. LOPES, J. L. W.; SILVA, M. R.; SAAD, J. C. C.; ANGÉLICO, T. S. Uso de hidrogel na sobrevivência de mudas de *Eucalyptus urograndis* produzidas

- com diferentes substratos e manejos hídricos. *Ciência Florestal* 20 (2010) 217 – 224.
66. HUTTERMANN, A.; ZOMMORODI, M.; REISE, K. Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought. *Soil and Tillage Research* 50 (1999) 295 – 304.
67. ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel. *Chemical Engineering and Processing* 41 (2002) 707 – 710.
68. MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Advanced Technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils, *Science of Total Environment* xxx (2017).
69. SILVA, M. S.; COCENZA, D. S.; GRILLO, R.; MELO, N. F. S.; TONELLO, P. S.; OLIVEIRA, L. C.; CASSIMIRO, D. L.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and soil sorption studies. *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 366 – 374.
70. GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering in Life Sciences* 5 (2005) 497 – 526.
71. ALMEIDA, G. L.; SCHMITT, G. C.; BAIRROS, A. V.; EMANUELLI, T.; GARCIA, S. C. Os riscos e danos nas intoxicações por paraquat em animais domésticos. *Ciência Rural* 37 (2007) 1506 – 1512.
72. SERRA, A.; DOMINGOS, F.; PRATA, M. M. Intoxicação por paraquat. *Acta Médica Portuguesa* 16 (2003) 25 – 32.
73. MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modos de ação e doenças relacionadas. *Semina: Ciências Biológicas e da Saúde*, 34 (2013) 175 – 186.
74. Diquat Chemical Fact Sheet. Wisconsin Department of Natural Resources (2012) 1 – 2.
75. ADAMS, J. R.; NUSRATH, M.; BRYANT, D. G. Oral mucosal response to exposure to diquat: a rare occupational injury. *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* 46 (2008) 601 – 602.
76. FERNÁNDEZ, M.; IBÁÑEZ, M.; PICÓ, Y.; MANES, J. Spatial and temporal trends of paraquat, diquat and difenzoquat contamination in water from marsh areas of the Valacian Community (Spain) *Arch. Environ. Contam. Toxicol* 35 (1998) 377 – 384.

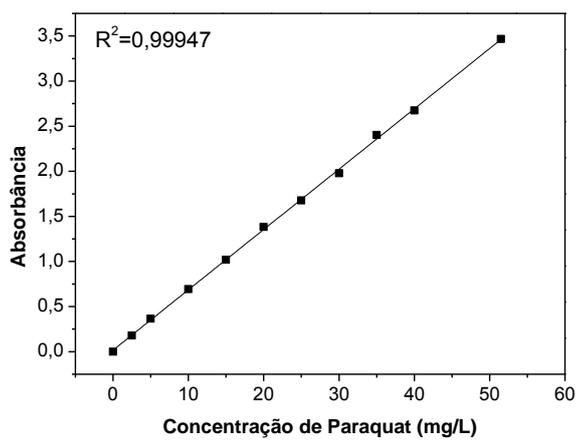
77. FUKU, C.; ARAO, T.; MORINAGA, Y.; TAKAESU, H.; AMENO, K.; MIYAZAKI, T. Analysis of paraquat, diquat and two diquat metabolites in biological materials by high-performance liquid chromatography. *Legal Medicine* 4 (2002) 156 – 163.
78. MARTINI, L. C. P.; MOREIRA, P. A. B.; ROMÃO, A. L.; FRAGA, M. M. Uso da prescrição de agrotóxicos no Brasil: um estudo de caso na região de Tubarão – SC. *Revista Eletrônica de Extensão* 26 (2016) 71 – 82.
79. AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Reviews on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release* 181 (2014) 11 – 21.
80. OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do serrado de Goiás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 17 (2010) 776 – 782.
81. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.
82. MUSHTAQ, M.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M.; NOREEN, S. Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies. *Journal of Environmental Management* 176 (2016) 21 – 33.
83. AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASIRI-PARSA, J. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics. *Chemosphere* 68 (2007) 2046 – 2046.
84. PANIC, V. V.; VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Separation and Purification Technology* 122 (2014) 384 – 394.
85. ALSHAMERI, A.; YAN, C.; LEI, X. Enhancement of phosphate removal from water by TiO₂/Yemeni natural zeolite: Preparation, characterization and thermodynamic, *Microporous and Mesoporous Materials* 196 (2014) 145 – 157.

86. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7 ed. Estados Unidos: John Wiley and Sons, inc.
87. ZHOU, Y.; FU, S.; ZHANG, L.; ZHAN, H. Superabsorbent nanocomposite hydrogels made of carboxylated cellulose nanofibrils and CMC-g-p(AA-co-AM). *Carbohydrate Polymers* 97 (2013) 429 – 435.
88. LATEEF, A.; NAZIR, R.; JAMIL, N.; ALAM, S.; SHAH, R.; KHAN, M. N.; SALEEM, M. Synthesis and characterization of zeolite based nanocomposite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials* 232 (2016) 174 – 183.
89. DUAN, Z.; ZHONG, M.; SHI, F.; XIE, X. Transparent h-Bn/polyacrylamide nanocomposite hydrogels with enhanced mechanical properties. *Chinese Chemical Letters* 27 (2016) 1490 – 1494.
90. WU, Y.; ZHOU, Z.; FAN, Q.; CHEN, L.; ZHU, M. Facile in-situ fabrication of novel organic nanoparticle hydrogels with excellent mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 7340 – 7346.
91. BISWALD, D. R.; SINGH, R. P. Characterization of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers* 57 (2004) 379 – 387.
92. CAUFIELD, M. J.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. *Chemical Reviews* 102 (2002) 3067 – 3083.
93. YUEN, H. K.; TAM, E. P.; BULLOCK, J. W. On the glass transition of polyacrylamide. *Analytical Calorimetry* 5 (1984) 13 – 24.
94. HONG, K. M.; Preparation and characterization of Carboxymethyl Cellulose from sugarcane bagasse. *Universiti Tunku Abdul Rahman* (2013).
95. HARAGUCHI, K.; FARNWORTH, R.; OHBAYASHI, A.; TAKEHISA, T. Compositional Effects on Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels composed of Poly (N, N – dimethylacrylamide) and Clay. *Macromolecules* 36 (2003) 5732 – 5741.
96. BAEK, K.; CLAY, N. E.; QIN, E. C.; SULLIVAN, K. M.; KIM, D. H.; KONG, H. In situ assembly of the collagen-polyacrylamide interpenetrating network hydrogel: Enabling decoupled control of stiffness and degree of swelling. *European Polymer Journal* 72 (2015) 413 – 422.

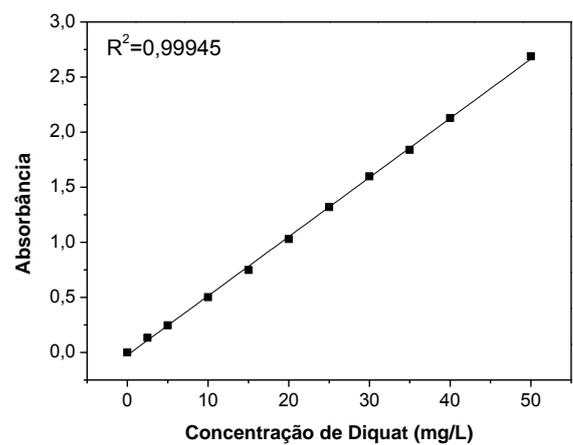
97. GUPTA, N. V.; SHIVAKUMAR, H. G. Investigation of swelling behavior and mechanical properties of a pH-sensitive superporous hydrogel composite. *Iran Journal Pharmaceutical Research* 11 (2012) 481 – 493.
98. BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Investigação do processo de adsorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: Efeito da carga iônica, presença de sais, concentração de monômero e polissacarídeo. *Polímeros* 22 (2012) 311 – 317.
99. LIN, Y.; LIANG, H.; CHUNG, C.; CHEN, M.; SUNG, H. Physically crosslinked alginate/N,O-carboxymethyl chitosan hydrogels with calcium for oral delivery of protein drugs. *Biomaterials* 26 (2005) 2105 – 2113.
100. OKAY, O.; SARIISIK, S. B. Swelling behavior of poly(acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels in aqueous salt solutions: theory versus experiments. *European Polymer Journal* 36 (2000) 393 – 399.
101. MACHERAS, P.; ILIADIS, A. Modeling in biopharmaceutics, pharmacokinetics and pharmacodynamics: Homogeneous and Heterogeneous Approaches. 2 ed. Nova Iorque: Springer, 2010.
102. SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 15 (2005) 218 – 223.

8. ANEXOS

Anexo 1. Curva de calibração do herbicida paraquat (a) e diquat (b).



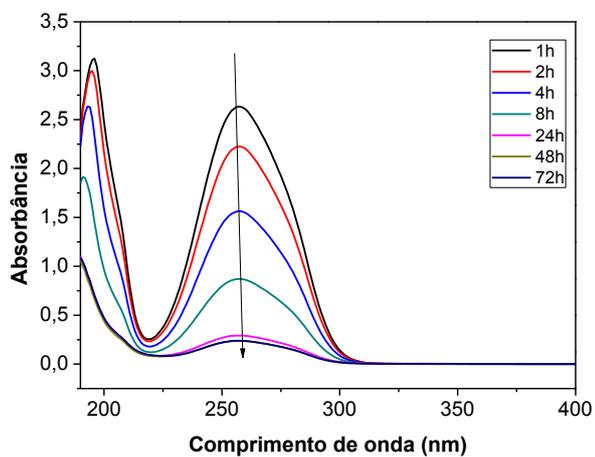
(a)



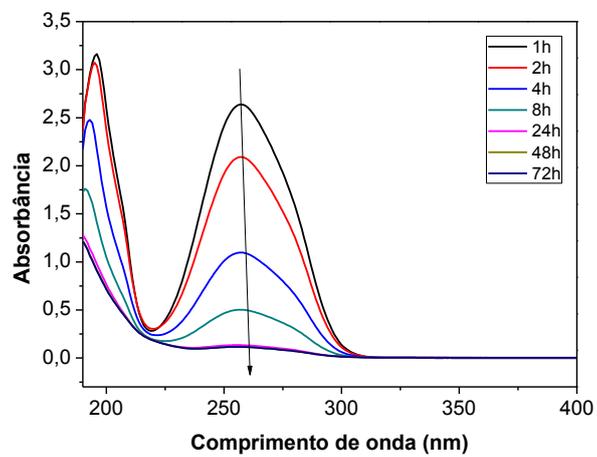
(b)

Fonte: próprio autor.

Anexo 2. Espectros de absorção do paraquat na região ultravioleta para a concentração de 40ppm nos hidrogéis de 0% (a) e 20% (b) m/v de zeólita.



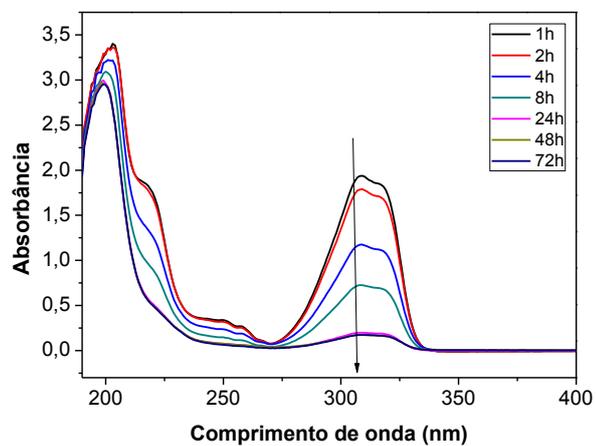
(a)



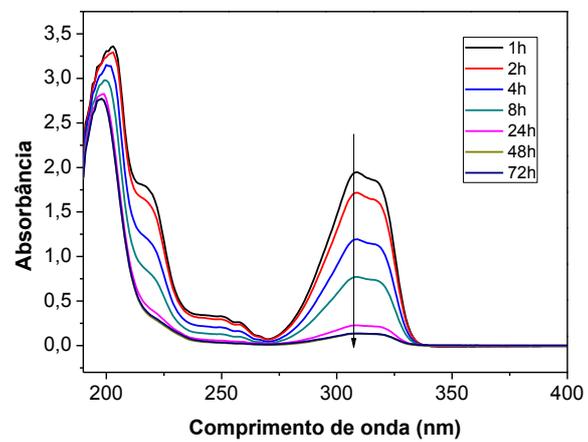
(b)

Fonte: Próprio autor

Anexo 3. Espectros de absorção do diquat na região ultravioleta para a concentração de 40ppm nos hidrogéis de 0% (a) e 20% (b) m/v de zeólita.



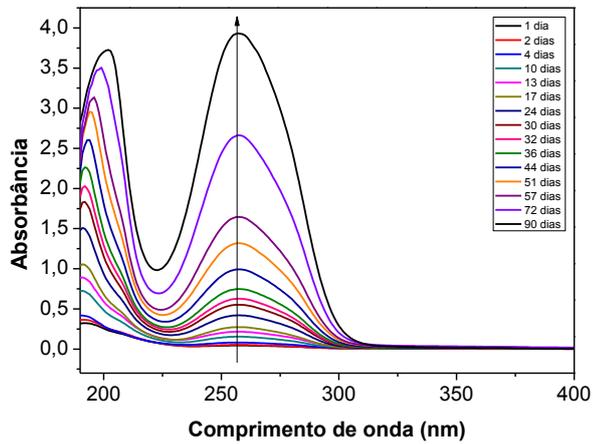
(a)



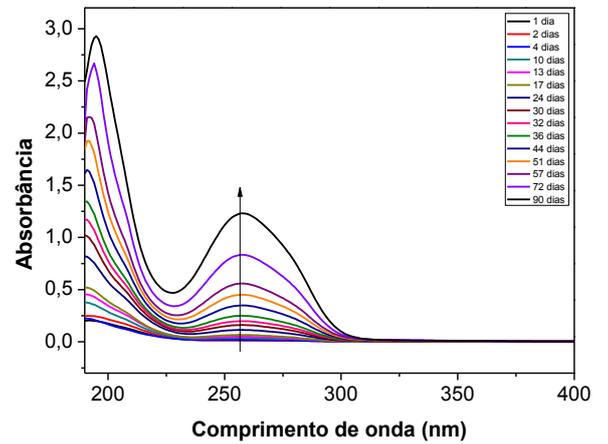
(b)

Fonte: Próprio autor

Anexo 4. Espectros de absorção do paraquat na região ultravioleta para o processo de liberação dos hidrogéis de 0% (a) e 20% (b) m/v de zeólita durante 90 dias.



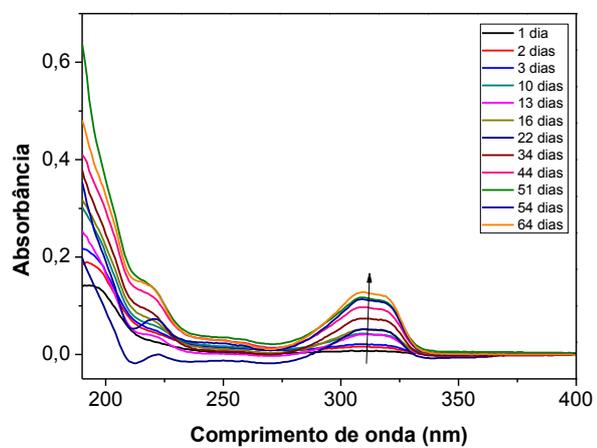
(a)



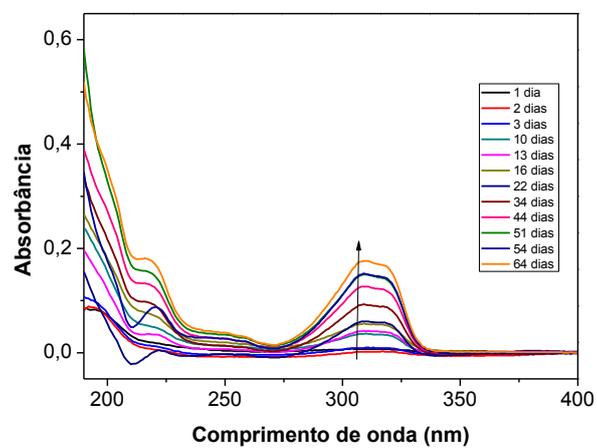
(b)

Fonte: próprio autor.

Anexo 5. Espectros de absorção do diquat na região ultravioleta para o processo de liberação dos hidrogéis de 0% (a) e 20% (b) m/v de zeólita durante 90 dias.



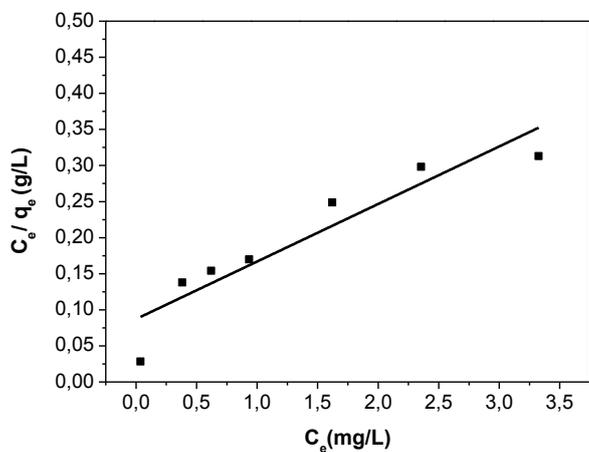
(a)



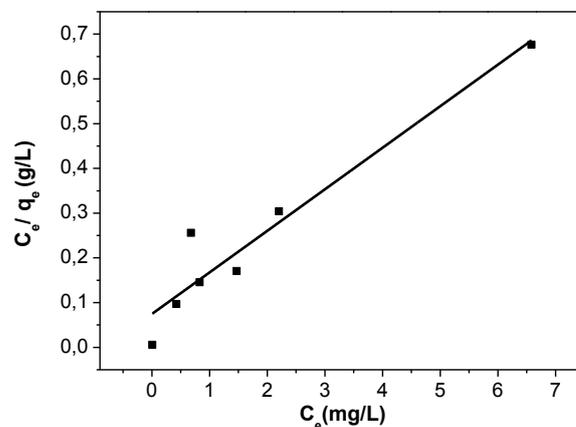
(b)

Fonte: próprio autor.

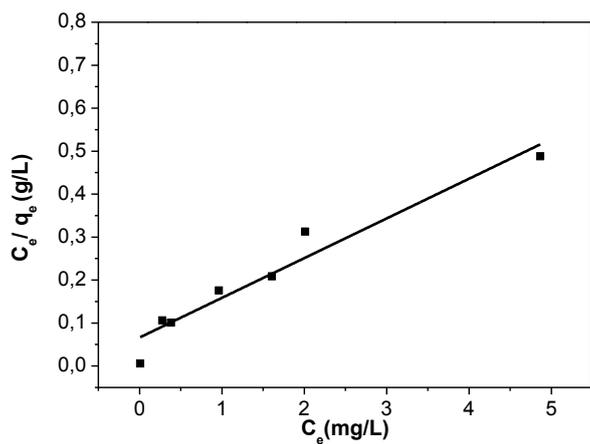
Anexo 6. Gráficos referentes à isoterma de Langmuir para os hidrogéis com 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



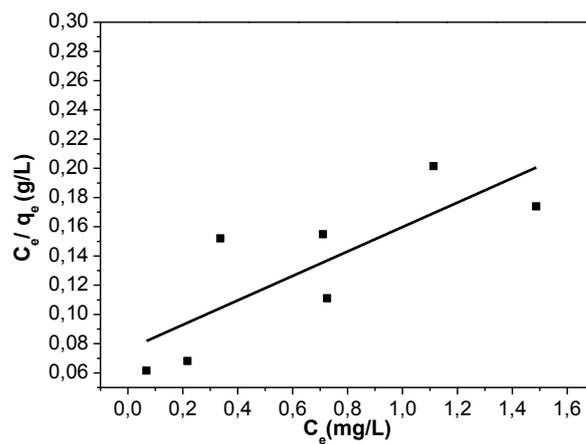
(a)



(b)

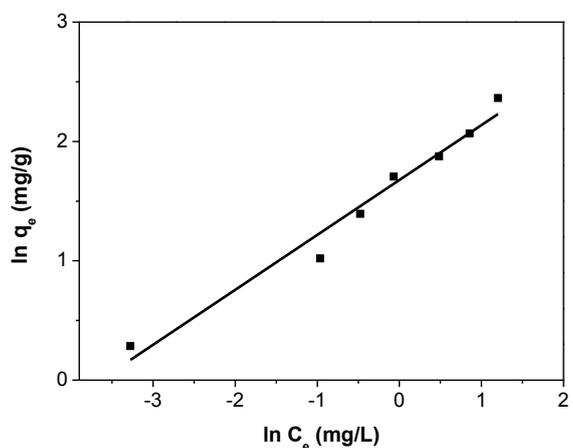


(c)

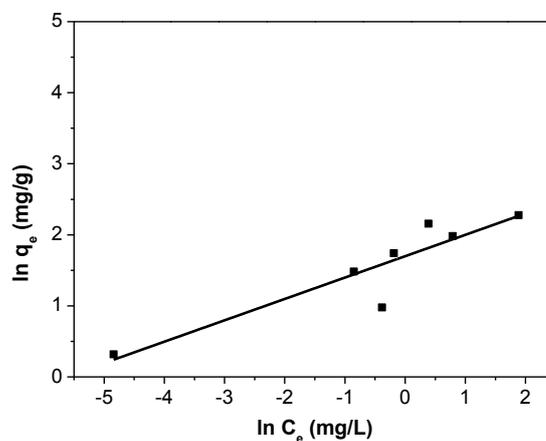


(d)

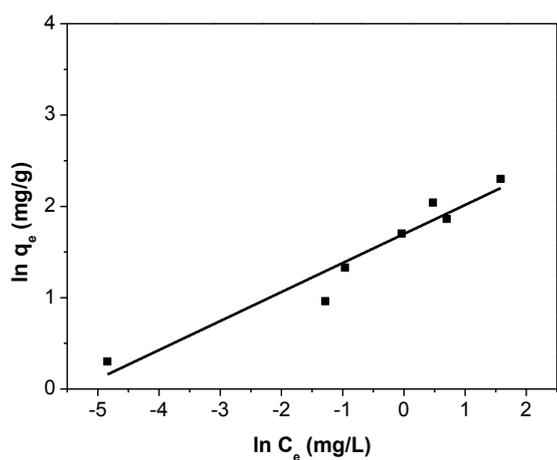
Anexo 7. Gráficos da isoterma de Freundlich para adsorção de paraquat pelos hidrogéis de 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita.



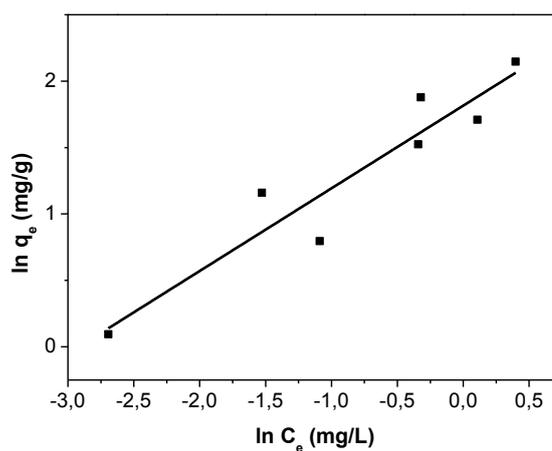
(a)



(b)

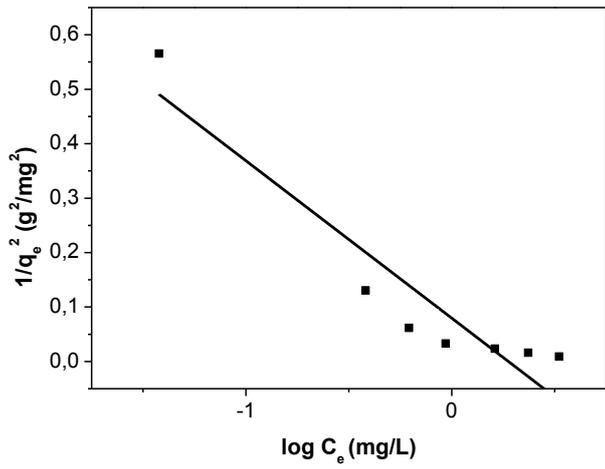


(c)

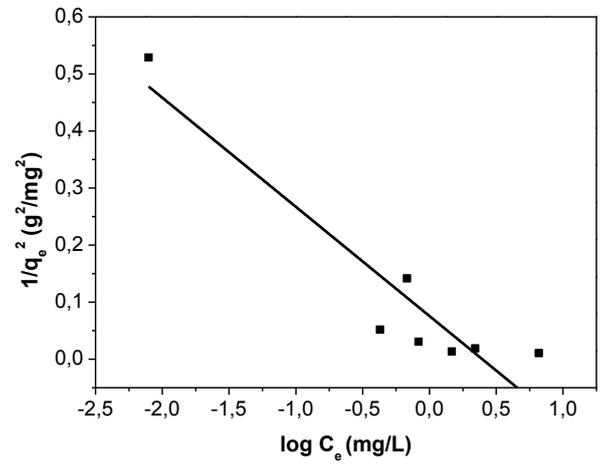


(d)

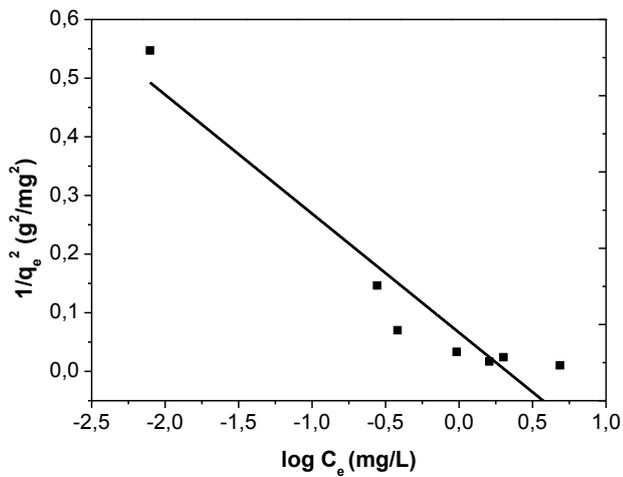
Anexo 8. Isotermas de Harkins-Jura para o hidrogel controle (a), os hidrogéis com 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita.



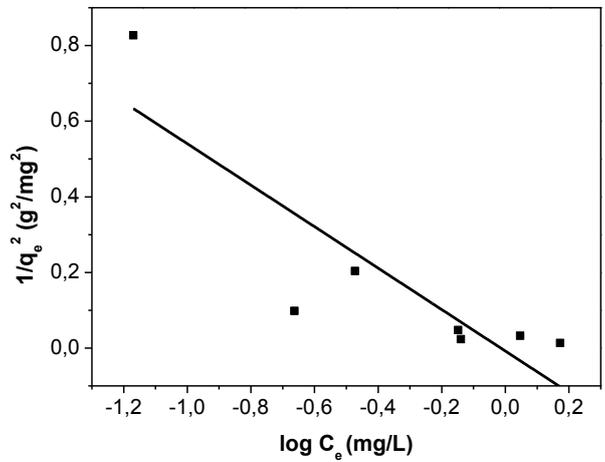
(a)



(b)

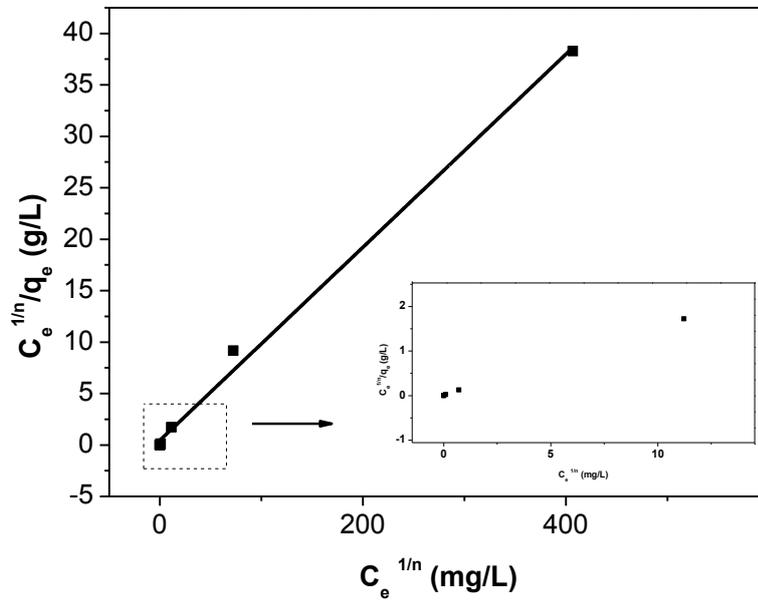


(c)

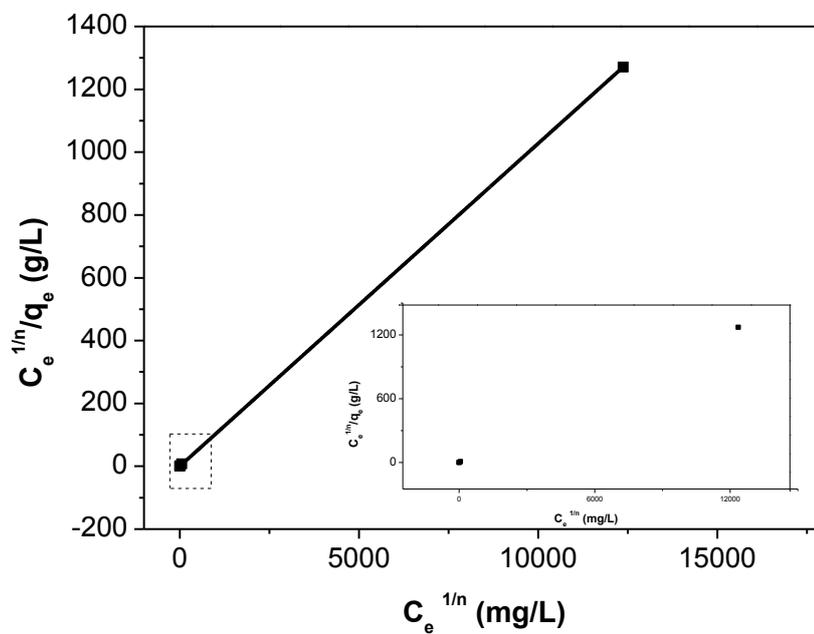


(d)

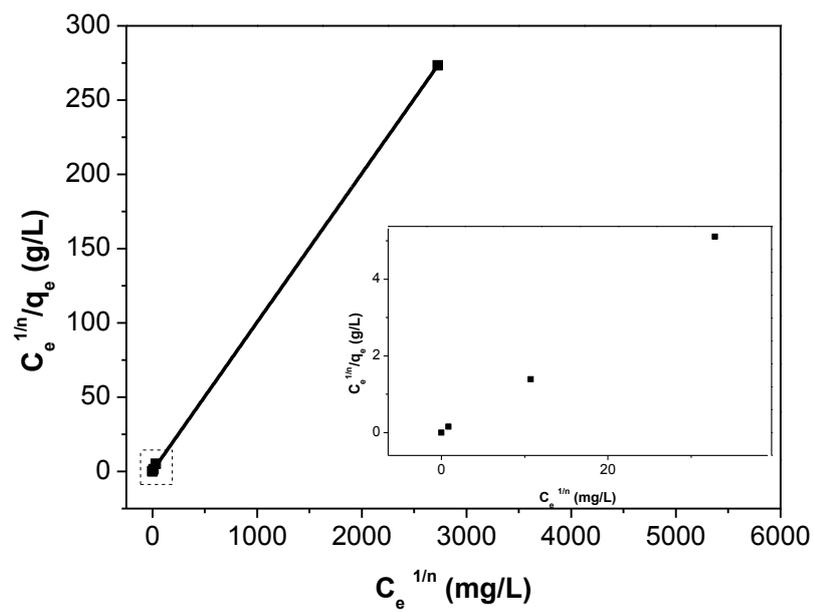
Anexo 9. Gráficos referentes à isoterma de Freundlich-Langmuir para o hidrogel controle (a), os hidrogéis contendo 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



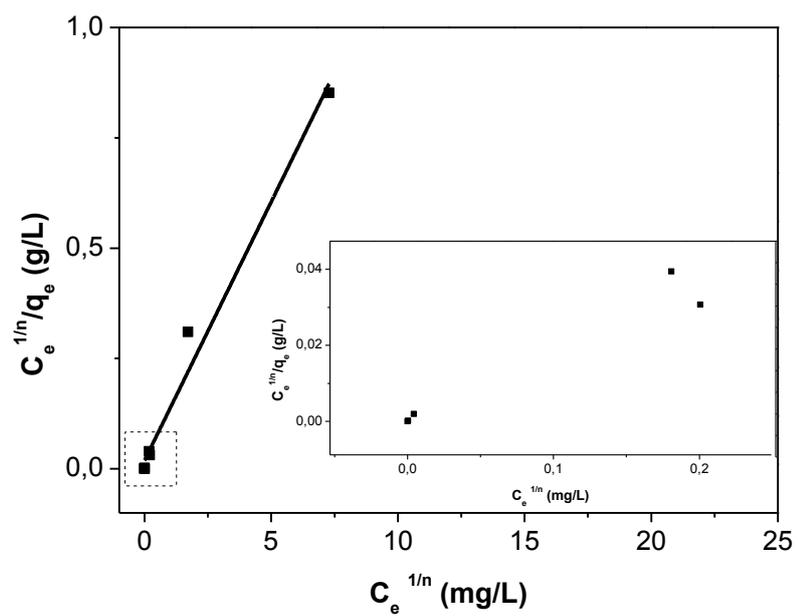
(a)



(b)

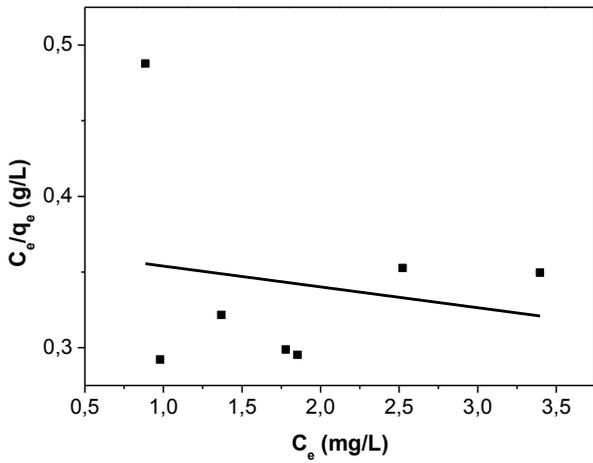


(c)

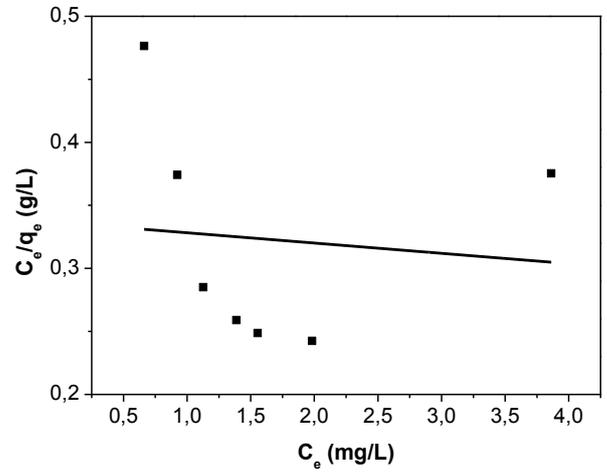


(d)

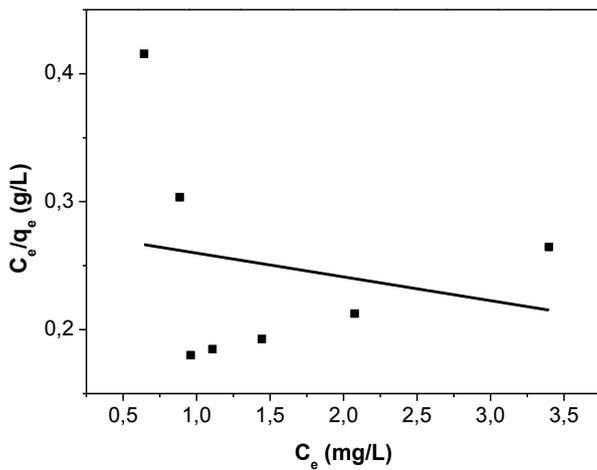
Anexo 10. Curvas da isoterma de Langmuir para adsorção de diquat pelos hidrogéis controle (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



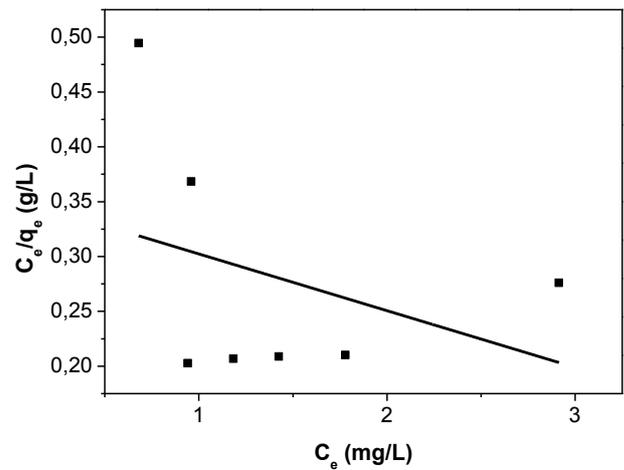
(a)



(b)



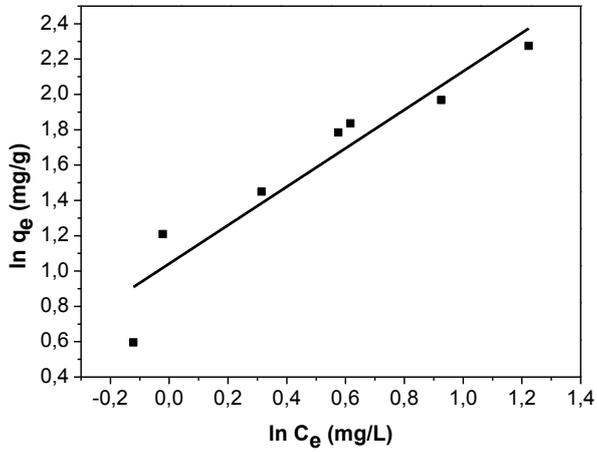
(c)



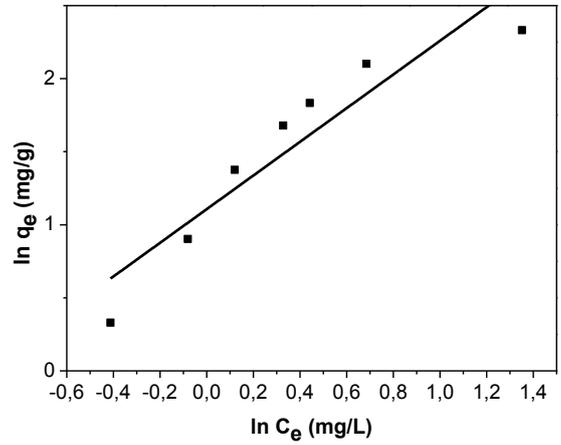
(d)

Fonte: próprio autor.

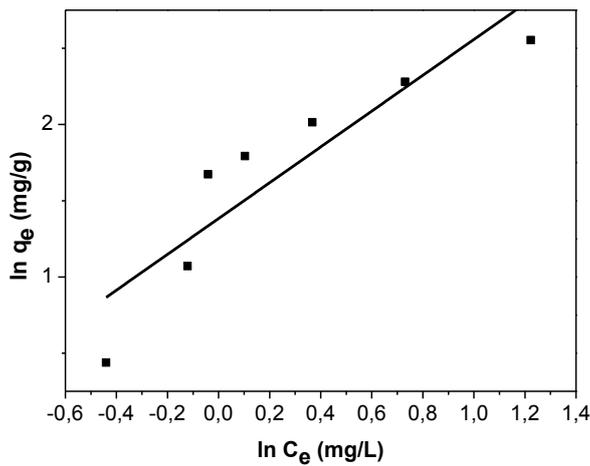
Anexo 11. Curvas de isoterma de Freundlich para a adsorção de diquat pelos hidrogéis controle (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



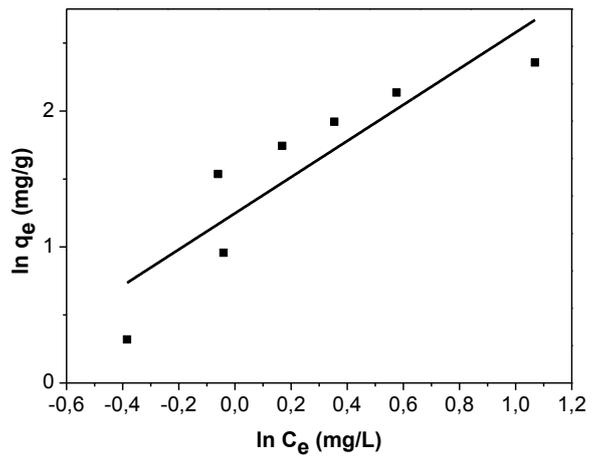
(a)



(b)



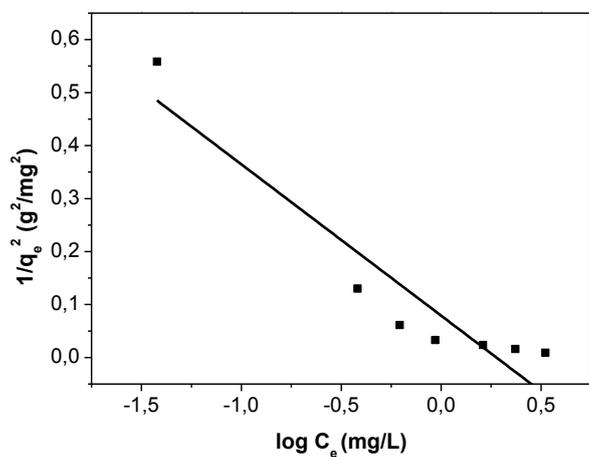
(c)



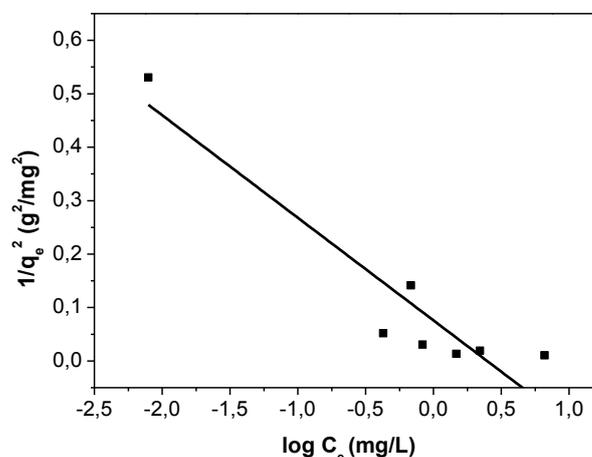
(d)

Fonte: próprio autor.

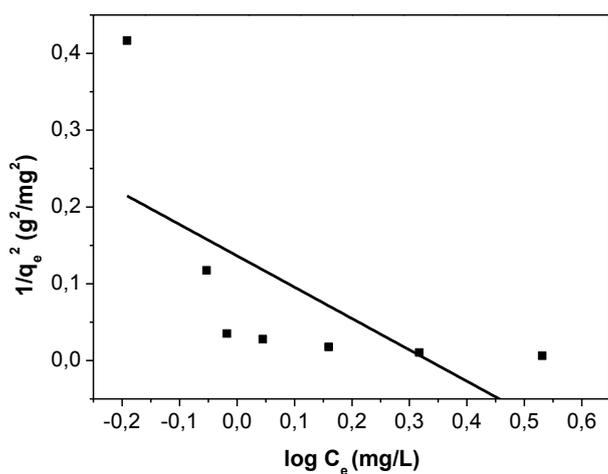
Anexo 12. Curvas da isoterma de Harkins-Jura para os hidrogéis controle (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



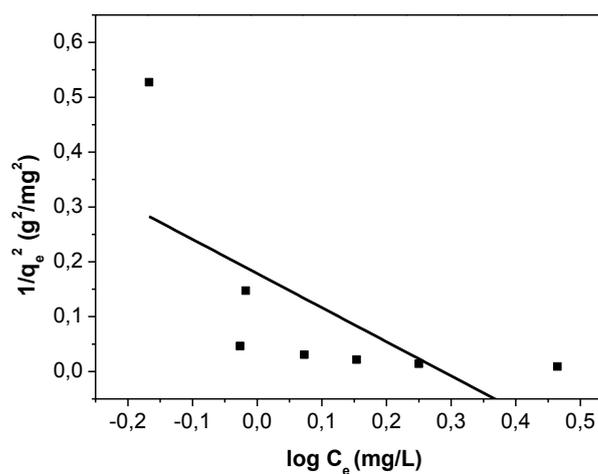
(a)



(b)



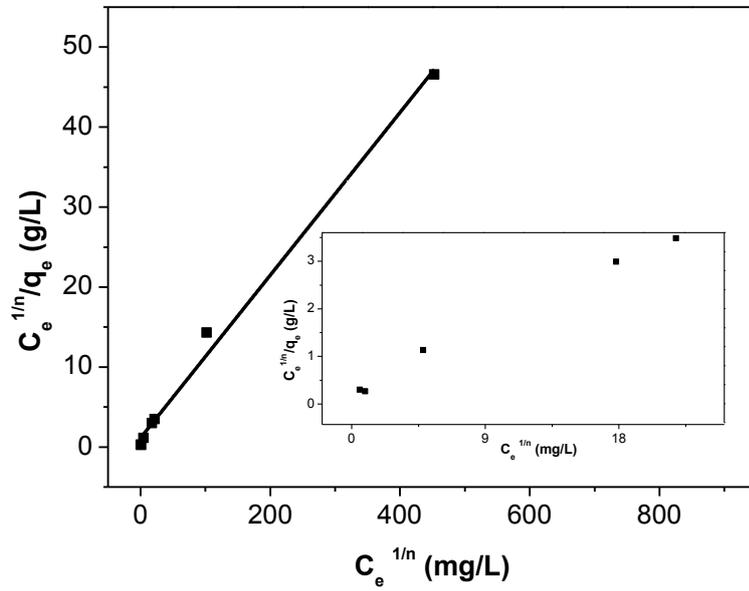
(c)



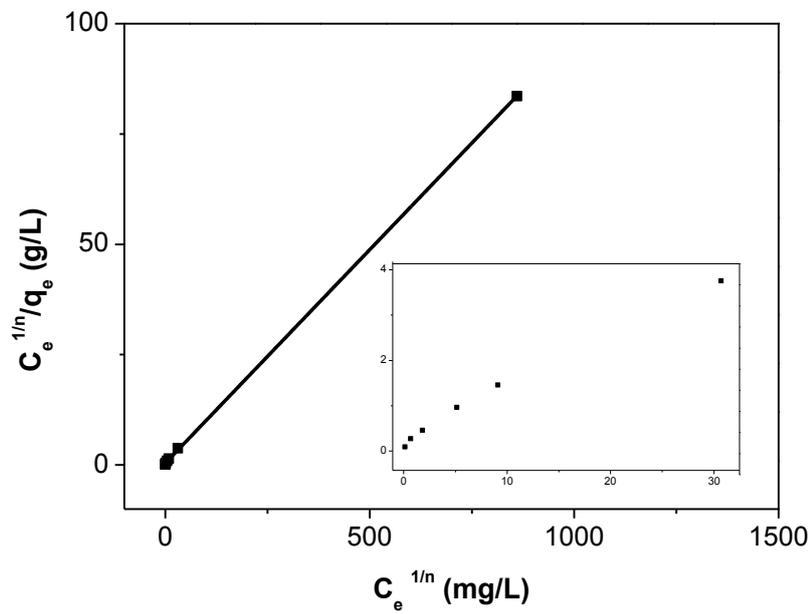
(d)

Fonte: próprio autor.

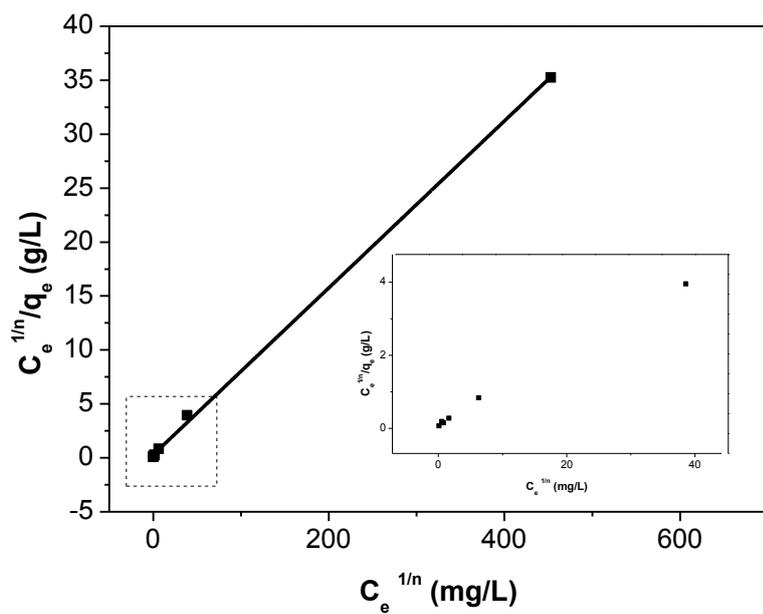
Anexo 13. Curvas da isoterma de Freundlich-Langmuir para os hidrogéis controle (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



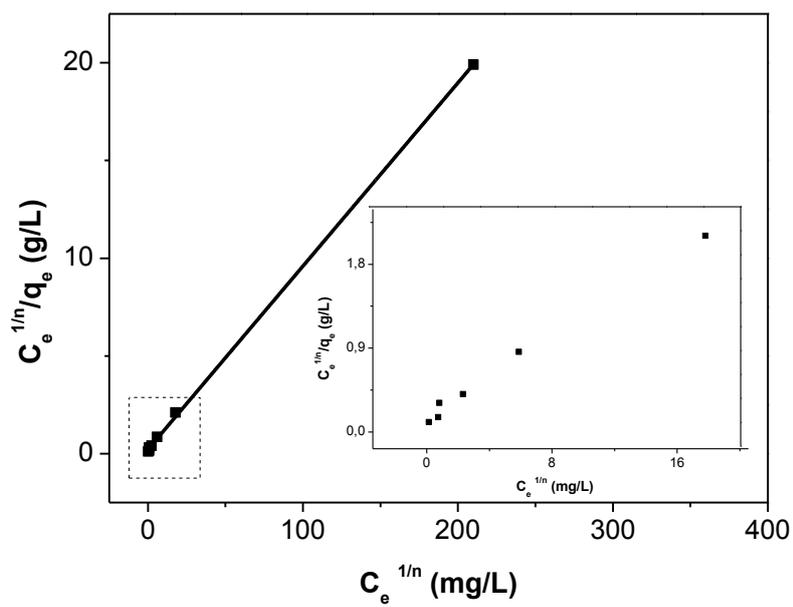
(a)



(b)



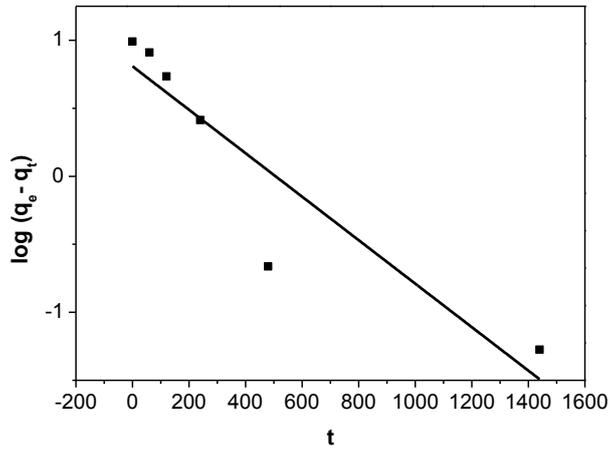
(c)



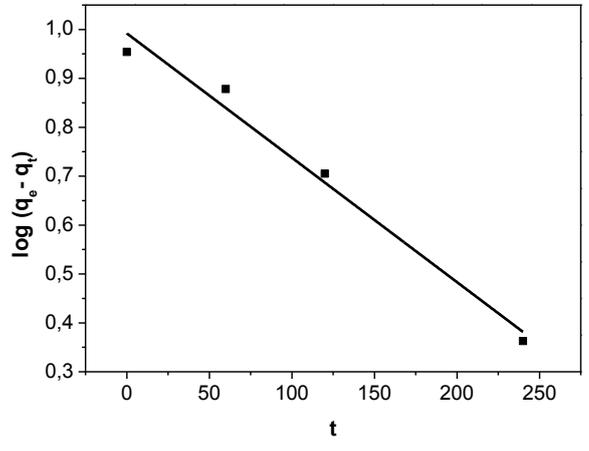
(d)

Fonte: próprio autor.

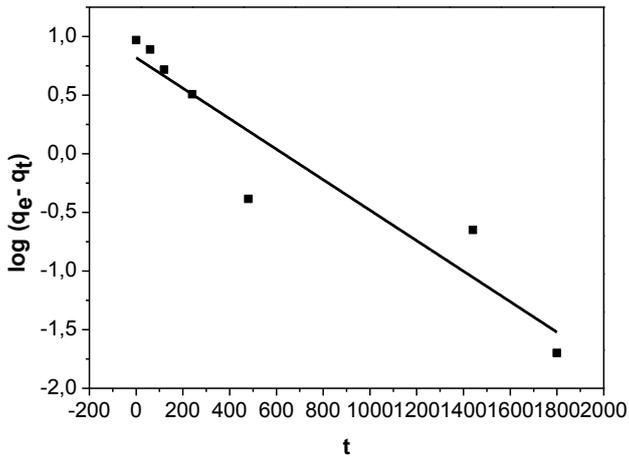
Anexo 14. Curvas de pseudoprimeira ordem para adsorção de paraquat pelos hidrogéis de 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



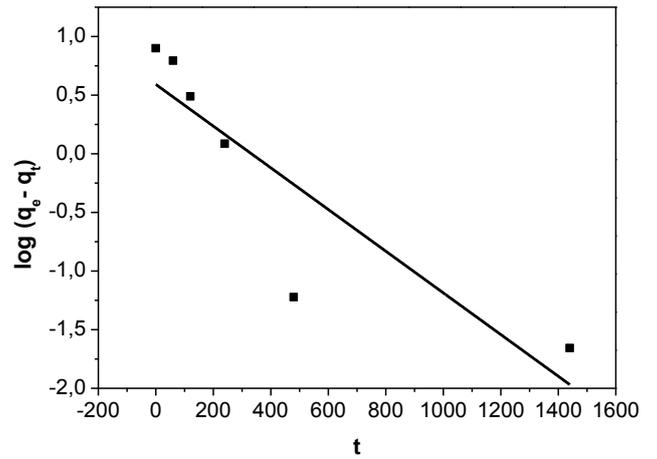
(a)



(b)



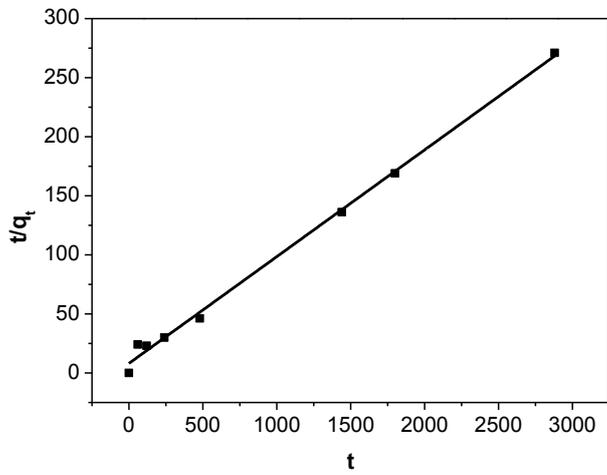
(c)



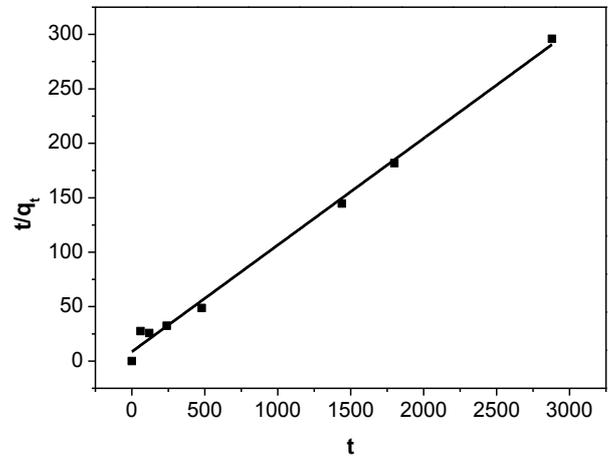
(d)

Fonte: próprio autor.

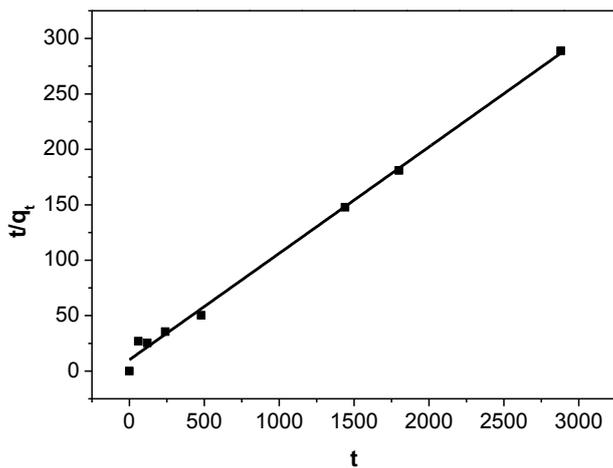
Anexo 15. Curvas de pseudosegunda ordem para adsorção de paraquat pelos hidrogéis de 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



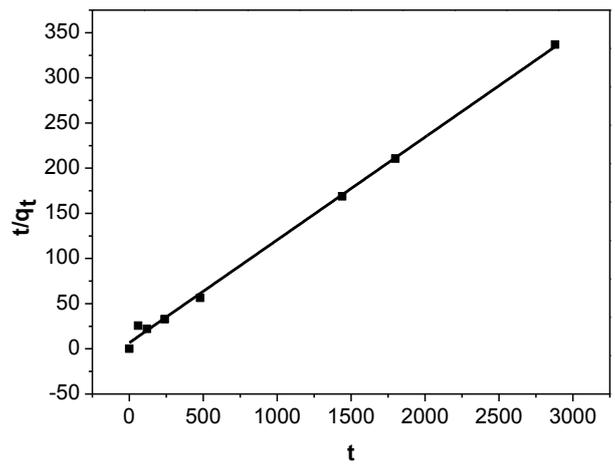
(a)



(b)



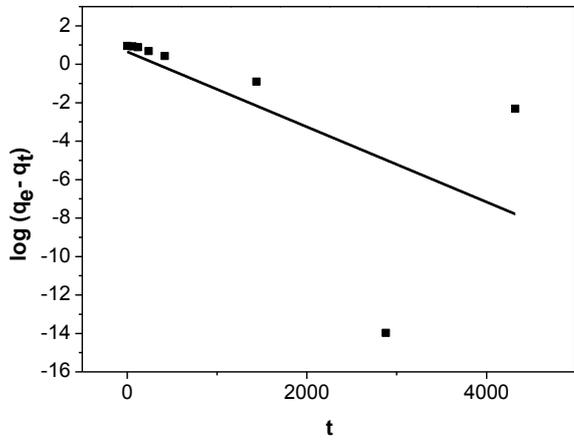
(c)



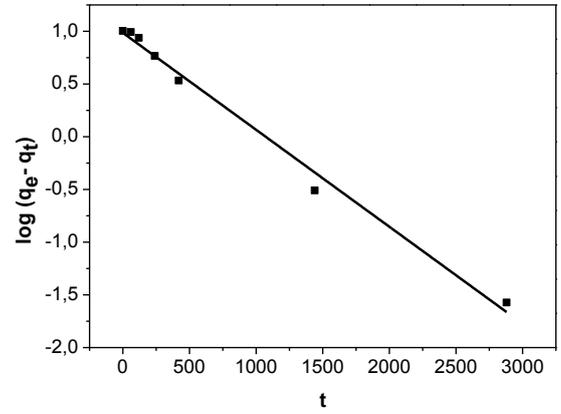
(d)

Fonte: próprio autor.

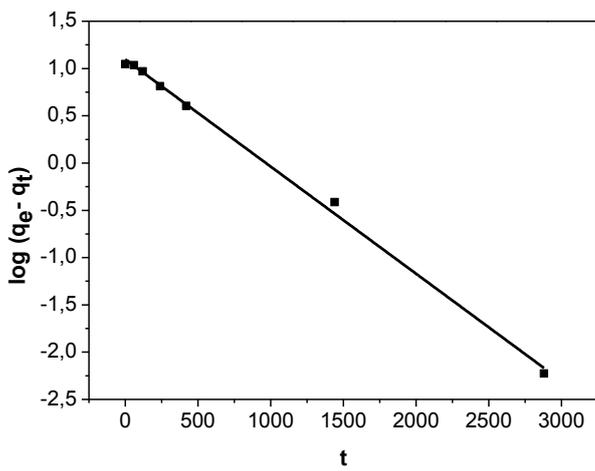
Anexo 16. Curvas de pseudoprimeira ordem para adsorção de diquat pelos hidrogéis de 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



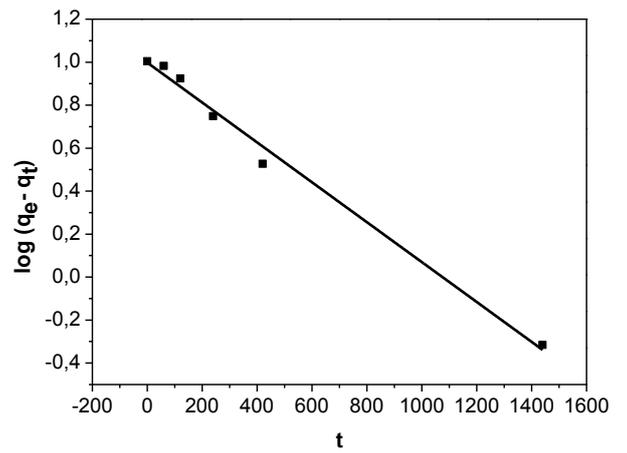
(a)



(b)



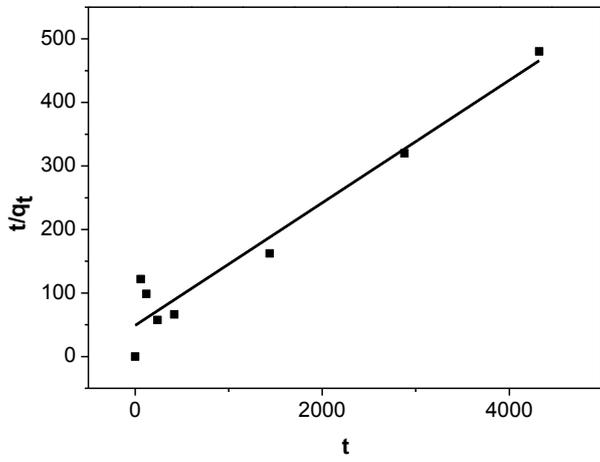
(c)



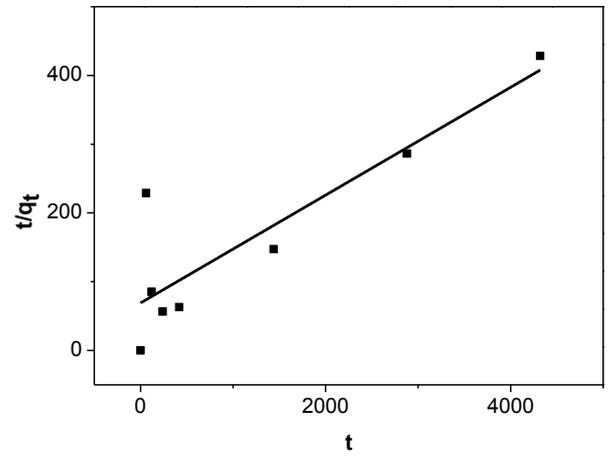
(d)

Fonte: próprio autor.

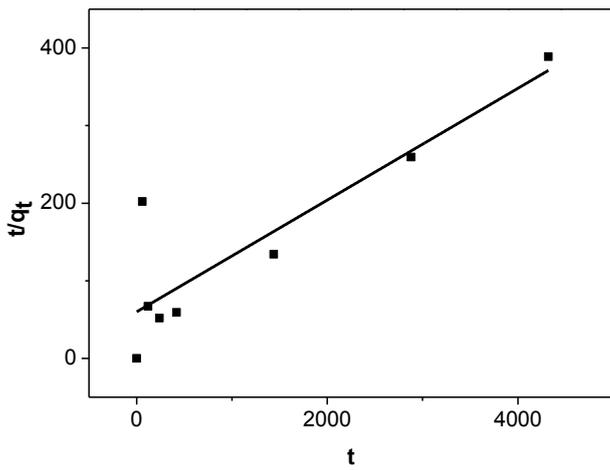
Anexo 17. Curvas de pseudosegunda ordem para adsorção de diquat pelos hidrogéis de 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita



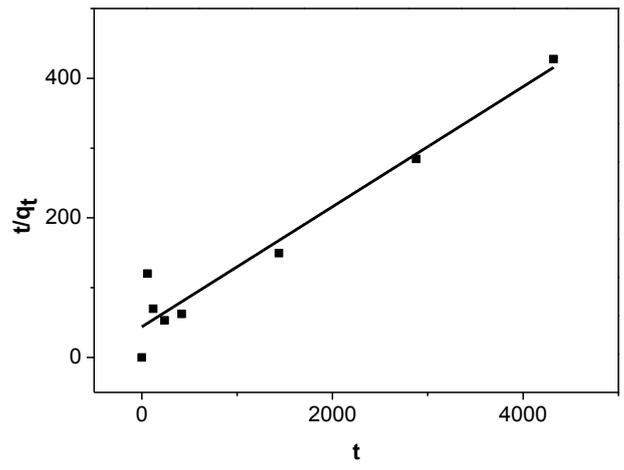
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: próprio autor.