

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia

Campus de Ilha Solteira

HELENA APARECIDA GUIMARÃES BRITO DE ARAUJO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES HÍBRIDAS PARA
APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

Ilha Solteira

2015

HELENA APARECIDA GUIMARÃES BRITO DE ARAUJO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES HÍBRIDAS
PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO
CONTROLADA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada
Orientador

Ilha Solteira

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

A663s Araujo, Helena Aparecida Guimarães Brito de.
Síntese e caracterização de matrizes híbridas para aplicação em sistemas de liberação controlada / Helena Aparecida Guimarães Brito de Araujo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
84 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2015

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Hidrogel. 2. Nanocompósito. 3. PAAm. 4. CMC. 5. Zeólita.

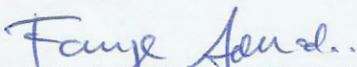
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e caracterização de matrizes híbridas para aplicação em sistemas de liberação controlada

AUTORA: HELENA APARECIDA GUIMARÃES BRITO DE ARAÚJO

ORIENTADOR: Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA

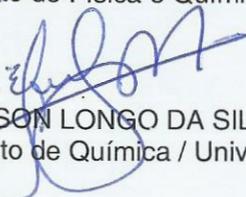
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



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



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



Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA
Departamento de Química / Universidade Federal de Sao Carlos

Data da realização: 19 de junho de 2015.

AGRADECIMENTOS

A todos que cruzaram meu caminho e deixaram um pouco de si, e levaram um pouco de mim.... Especialmente aos que aprendi a amar com toda minha alma: Antonio F. de Araujo, Maria de Fatima G. Brito, Flávia G. B. de Araujo e Gracy Kelly L. da Silva; a vocês, o meu muito obrigada!

Ao meu orientador Fauze Ahmad Aouada e à professora Márcia Regina de Moura Aouada por todo conhecimento, paciência, compreensão, dedicação e amizade investidos em mim.

Aos amigos e colegas que de alguma forma se fizeram presentes em minha vida e durante a elaboração desse trabalho, o tornou mais agradável; em especial à Thalita, Lucianne, Thiago, Tiago, Fabrício, Diego, Denis e Carlos, por irem além dos muros da escola e faculdade.

Por fim, agradeço à Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, em especial à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira e a CAPES pelo apoio intelectual e financeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- A evolução dos materiais com o tempo (PAVANATI, 2010)	14
Figura 2- Representação esquemática bidimensional de um polímero (SHACKELFORD, 2008)	16
Figura 3- Representação esquemática da formação do polietileno (SHACKELFORD, 2008)	17
Figura 4- (a) copolímero de etileno e cloreto de vinila; (b) blenda de polietileno e policloreto de vinila (SHACKELFORD, 2008)	18
Figura 5- Representação de (a) molécula A e B com $f = 1$; (b) molécula bifuncional B com $f = 2$, (c) molécula bifuncional C e molécula D com $f = 3$	19
Figura 6- Ilustração de um retículo de hidrogel seco (à esquerda) e intumescido (à direita) .	21
Figura 7- Ilustração de hidrogel químico e físico	22
Figura 8- (a) Estrutura química representativa da unidade repetitiva correspondente para a celulose e (b) para a carboximetilcelulose	24
Figura 9- Estrutura química do mero AAm e do polímero PAAm reticulada	25
Figura 10- Esquema sobre métodos de variação nas concentrações de fármacos (ALMEIDA, 2010)	29
Figura 11- Esquema de preparação de um hidrogel de PAAm, CMC, MBAAm, zeólita e TEMED	36
Figura 12- Fotografia digital correspondendo à imagem real do hidrogel durante o processo de purificação	37
Figura 13- Fotografia digital correspondendo ao hidrogel cortado e desidratado	37
Figura 14- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para os diferentes hidrogéis investigando diferentes metodologias de dispersão da zeólita	44

Figura 15- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita (a) e no estado de equilíbrio (b) a 6,67 mmol/L de TEMED	46
Figura 16- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo (a) e no estado de equilíbrio em 48 h (b) para hidrogéis com diferentes concentrações de TEMED em hidrogéis com 25% (m/m) de zeólita	47
Figura 17- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes soluções (H ₂ O, NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃) no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0% (m/m) de zeólita	49
Figura 18- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações em solução de NaCl no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0% (m/m) de zeólita	50
Figura 19- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes soluções (H ₂ O, NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃) no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) de zeólita	51
Figura 20- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações em solução de NaCl no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) zeólita	52
Figura 21- Comparativo da dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes soluções (H ₂ O, NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃) no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita em 48h	53
Figura 22- Comparativo da dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações de NaCl no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita em 48h	54
Figura 23- Razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas (Q _s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q _d) para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita	55

Figura 24- Razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas concentrações de NaCl (Q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_d) para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita	56
Figura 25- Dependência das constantes cinéticas n (a) e k (b) em função do teor de zeólita para os nanocompósitos estudados	57
Figura 26- Espectros de FTIR do hidrogel sem zeólita (preto); da zeólita (vermelho); do hidrogel com 5% (m/m) zeólita (azul); do hidrogel com 10% (m/m) zeólita (verde); do hidrogel com 15% (m/m) zeólita (rosa); do hidrogel com 25% (m/m) zeólita (verde claro); e 30% (m/m) zeólita (azul escuro)	59
Figura 27- Exemplo do espectro de EDS de um nanocompósito contendo 20 % de zeólita, o qual foi utilizado para construção da Tabela 6	64
Figura 28- Conjunto de micrografias obtidas por MEV da zeólita pura H-ZEO	66
Figura 29- Conjunto de micrografias obtidas por MEV do hidrogel puro H-0	67
Figura 30- Conjunto de micrografias obtidas por MEV do hidrogel com 10% zeólita H-10 tendo destacado possíveis aglomerados de zeólita	68
Figura 31- Conjunto de micrografias obtidas por MEV do hidrogel com 20% zeólita H-20 tendo destacado possíveis aglomerados de zeólita	70
Figura 32- Comparativo de conjuntos de micrografias a fim de evidenciar a diminuição no tamanho dos poros para H-0 (a), H-10 (b) e H-20 (c)	71
Figura 33- Curvas TG e DTG para hidrogéis H- Zeo, H-0, H-5, H-15, H-20, H-25 e H-30 ..	73
Figura 34- Curvas DSC para hidrogéis H- Zeo, H-0, H-5, H-15, H20, H-25 e H-30	76
Figura 35- Comparativo entre dependência do teor de zeólita e ΔH para os nanocompósitos, e Grau de intumescimento	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Fórmulas e propriedades de algumas espécies de zeólita (BERNARDI et.al. 2008)	27
Tabela 2- Aspectos a serem considerados na preparação de um hidrogel para sistema de liberação controlada (REIS, 2007)	30
Tabela 3- Valores do expoente n para diferentes geometrias	39
Tabela 4- Valores obtidos para as constantes cinéticas n e k dos hidrogéis e nanocompósitos em diferentes meios salinos	57
Tabela 5- Bandas dos espectros FTIR comparadas à literatura para hidrogéis formados por PAAM, CMC e zeólita	60
Tabela 6- Resultados das análises EDS para hidrogéis formados por PAAM, CMC e zeólita	62
Tabela 7- Relação entre o teor de zeólita nos nanocompósitos e ΔH envolvido no processo endotérmico registrado pelo DSC	75
Tabela 8- Dependência da temperatura inicial de quebra da ligação amida (T_i) com o aumento do teor de zeólita nos nanocompósitos	76

LISTA DE ABREVIATURAS

PET	Politereftalato de etileno
AAm	Acrilamida
VAc	Acetato de vinila
AMA	Ácido metacrílico
PAAm	Poliacrilamida
SLC	Sistemas de Liberação Controlada
CMC	Carboximetilcelulose
MBAAm	N' -N-metilenobisacrilamida
TEMED	N, N, N', N' -tetrametiletenodiamina
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de sódio
H-10	Hidrogel com 10% (m/m) zeólita
Q	Grau de intumescimento
Q _{eq}	Grau de intumescimento no estado de equilíbrio
M _t	Massa do hidrogel intumescida
M _s	Massa do hidrogel seca
NaCl	Cloreto de Sódio
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
AlCl ₃	Cloreto de Alumínio
<i>n</i>	Expoente difusional
<i>k</i>	Constante de difusão
M _∞	Massa do hidrogel após atingir o estado de equilíbrio

FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
EDX ou EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SEM	Scanning Electron Microscopy
TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TMA	Análise Termomecânica
DIL	Análise Dilatométrica
DMA	Análise Dínamo-Mecânica
LFA	Análise a laser
TPP	Propriedades termo físicas
C _p	Pressão constante
Q _s	Grau de intumescimento no equilíbrio para solução salina
Q _d	Grau de intumescimento no equilíbrio para água destilada
H-ZEO	Zeólita pura
H-0	Hidrogel sem zeólita
H-20	Hidrogel com 20% (m/m) zeólita

RESUMO

Portadores de cadeias macromoleculares flexíveis e interligadas covalentemente, os hidrogéis são polímeros hidrofílicos, e quando sintetizados a partir da junção de polímeros sintéticos e naturais possuem excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e porosidade. O que amplia sua aplicabilidade desde liberação controlada, tanto de medicamentos quanto de nutrientes para o solo, implantes terapêuticos, cultura de células e cartilagens, dentre outros. Nesse trabalho, os hidrogéis nanocompósitos foram sintetizados via polimerização radical livre a partir de poliacrilamida (PAAm), carboximetilcelulose (CMC) e zeólita. A caracterização desses nanocompósitos foi realizada a partir de estudos de grau de intumescimento, no qual foram utilizados 4 meios diferentes (água destilada, NaCl (variando-se a concentração em 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), CaCl₂ (a 0,15 mol/L) e AlCl₃ (a 0,15 mol/L)); propriedades cinéticas (*n* e *k*); espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises térmicas (TG, DTG e DSC). Concluímos que os hidrogéis de PAAm, CMC e zeólita apresentaram menor capacidade de absorção quando comparados a hidrogéis de PAAm e CMC. Percebemos que a concentração de catalisador N, N, N', N' -tetrametiletilenodiamina (TEMED) tem forte influência sobre o grau de intumescimento dos hidrogéis, pois age diretamente na velocidade e na formação das reações que originam os hidrogéis nanocompósitos. As soluções salinas contendo cargas iônicas maiores (CaCl₂ e AlCl₃) apresentam menor desempenho no grau de intumescimento; enquanto que soluções com carga menor (NaCl) apresentam melhor desempenho, sendo que sua concentração não provocou grandes variações no grau de intumescimento. Como visto nas análises de FTIR, MEV e EDS, pode-se afirmar que houve interação entre os hidrogéis de PAAm e CMC com a zeólita, e esta por sua vez diminuiu o tamanho dos poros, influenciando diretamente no grau de intumescimento e na estrutura dos hidrogéis. Por meio das análises térmicas pode-se concluir que a zeólita pode influenciar na estabilidade térmica do nanocompósito, atribuindo-lhe maior resistência térmica. Sendo assim, por meio deste trabalho, concluiu-se que hidrogéis de PAAm, CMC e zeólita podem ser sistemas promissores em liberação controlada.

Palavras-chave: Hidrogel. Nanocompósito. PAAm. CMC. Zeólita.

ABSTRACT

Carriers and flexible macromolecular chains covalently linked, hydrogels are highly hydrophilic polymers, and when synthesized from the junction of synthetic and natural polymers have excellent biocompatibility, biodegradability and porosity. What expands its applicability from controlled release of both drugs as nutrients to the soil, therapeutic implants, cell culture and cartilage, and others. In this work, nanocomposite hydrogels formed from polyacrylamide (PAAm), carboxymethylcellulose (CMC) and zeolite were synthesized via free radical polymerization. The characterizations of these nanocomposites were made from swelling degree studies in four different media (distilled water, NaCl (varying the concentration of 0.05; 0.10; 0.15 and 0.20 mol / L), CaCl₂ (0.15 mol / L) and AlCl₃ (0.15 mol / L); kinetic properties (*n* and *k*); fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (TG, DTG and DSC). It was possible to conclude that the PAAm, CMC and zeolite hydrogels had lower absorption capacity when compared to hydrogels without zeolite. Also, the concentration of N, N', N'', N''' – tetramethylethylenediamine TEMED catalyst has strong influence on the degree of swelling of hydrogels, because it acts directly on the speed and in the polymerization reactions. Saline solutions containing large ionic charges (CaCl₂ and AlCl₃) have lower performance in the swelling degree when compared to solutions with small charge (NaCl), being that its variation no provoked significant changes in the swelling degree. As seen in the FTIR, SEM and EDS techniques, there was interaction between hydrogels PAAm and CMC with the zeolite, decreasing the matrix pore sizes which directly influences the degree of swelling and structure of hydrogels. From thermal analysis, it was possible to conclude that the zeolite increased the thermal stability of nanocomposites. Thus, these nanocomposites may be promising controlled release systems.

Keywords: Hydrogel. Nanocomposite. PAAm. CMC. Zeolite.

SUMÁRIO

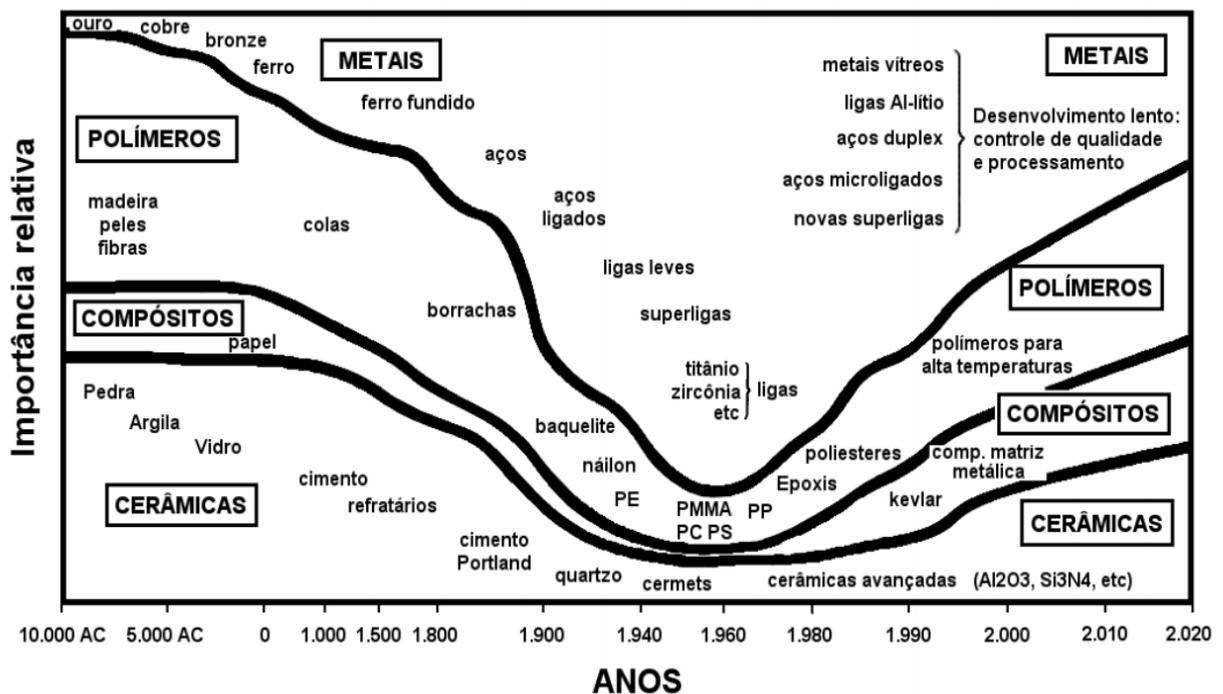
1	INTRODUÇÃO	14
1.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	15
1.2	HIDROGÉIS	20
1.2.1	Carboximetilcelulose (CMC)	24
1.2.2	Hidrogéis de poliacrilamida (PAAm)	25
1.3	ZEÓLITAS	26
1.4	SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA (SLC)	28
1.5	MECANISMOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E O USO DE HIDROGÉIS EM SLC	29
1.6	HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITAS UTILIZADOS EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE INSUMOS AGRÍCOLAS	32
2	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	34
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
3.1	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA DOS NANOCOMPÓSITOS	38
3.2.1	Propriedades hidrofílicas: Grau de intumescimento (Q)	38
3.2.2	Propriedades cinéticas: Determinação das constantes cinéticas n e k	39
3.2.3	Propriedades espectroscópicas: Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
3.2.4	Propriedades químicas: Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX ou EDS)	40
3.2.5	Propriedades morfológicas: Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	41
3.2.6	Propriedades térmicas: Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS	43
4.1.1	A influência de diferentes tipos de agitações sobre a dispersão de zeólita na matriz polimérica	43
4.1.2	A influência das diferentes concentrações de zeólita na matriz polimérica	45
4.1.3	A influência da concentração de catalisador TEMED no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) de zeólita	47
4.1.4	A influência de soluções salinas no grau de intumescimento da matriz	48

	polimérica para hidrogéis com 0% (m/m) zeólita	
4.1.5	A influência de soluções salinas no grau de intumescimento da matriz	
	polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) zeólita	50
4.2	PROPRIEDADES CINÉTICAS	56
4.3	PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS	59
4.3.1	FTIR	59
4.4	ANÁLISES EDS	61
4.5	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS	65
4.6	PROPRIEDADES TÉRMICAS	72
5	CONCLUSÕES	78
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	79
	REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, somos conhecidos pelos materiais que norteiam nosso cotidiano como, por exemplo, a Idade da Pedra há 2,5 milhões de anos foi reflexo das pedras lascadas usadas como arma; a Idade do bronze datada do período de 2.000 a 1.000 a.C. representou a base da metalurgia; e a cultura moderna é conhecida como era do plástico ou idade do silício. Diante disto, concluímos que é inegável a importância dos materiais para a construção humana, o que nos permite ampliar nossa era para a “Era dos Materiais”, constituída por materiais metálicos, cerâmicos e vidros, poliméricos, compósitos, e semicondutores. Dos quais, os quatro primeiros são chamados materiais estruturais, e os semicondutores são tidos como materiais eletrônicos (PAVANATI, 2010).

Figura 1- A evolução dos materiais com o tempo.



Fonte: Pavanati (2010).

Diante da diversidade de materiais disponíveis no mercado, muitas propriedades são estudadas e levadas em consideração, seja em escala macro ou microscópica, para a aplicação

desses materiais em diversas áreas como biomédica, industrial e alimentícia. Dentre as características estudadas, podemos citar o tipo de ligação atômica, a estrutura cristalina, imperfeições, comportamento mecânico e térmico, dentre outras (SHACKELFORD, 2008). Além das propriedades, o impacto que esses materiais e seus derivados causam na sociedade e no ambiente é preocupação recorrente em diversas áreas aplicadas. Assim, nas últimas décadas foram desenvolvidos diversos tipos de polímeros com diferentes finalidades, das quais podemos destacar materiais poliméricos para aplicação em liberação controlada de insumos agrícolas.

O estudo sobre sistemas de liberação controlada está em constante crescimento, uma vez que deseja melhorar e prolongar o controle da administração de produtos químicos usados na agricultura. Posto que os sistemas de administração convencionais, como pulverização, apresentam um aumento na concentração do produto logo após sua administração, atingem um pico máximo de dosagem e depois declinam, conforme o tempo de ação do produto, além de apresentar fixação pouco exata do produto no alvo, elevando a perda de grande quantidade de produto, pois o produto é aplicado sobre partes que não têm relação direta com o controle.

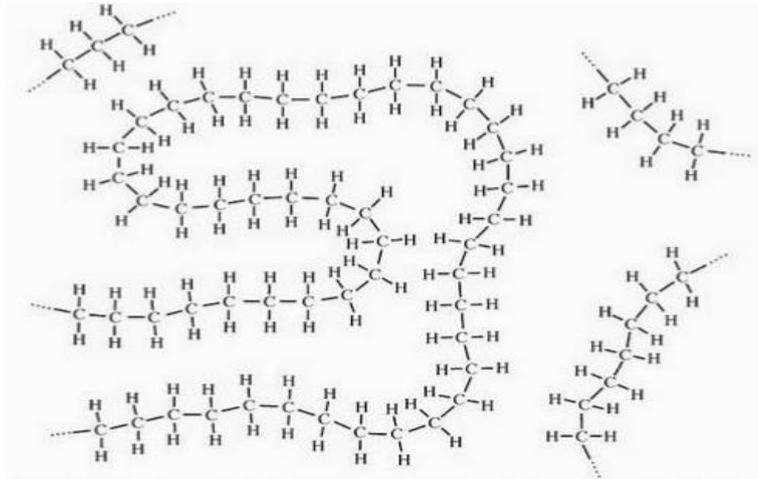
1.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Polímeros naturais são conhecidos e aplicados pelo Homem desde a antiguidade, seja como resinas para vedar vasilhames ou como borrachas. E até o final da Primeira Guerra Mundial as descobertas nessa área foram meras eventualidades advindas de comportamentos empíricos, tendo reconhecimento científico a partir da década de 20, por meio de manufaturas e estudos mais precisos, formalizados pela proposta da teoria da macromolécula (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

Criada em 1920, a teoria das macromoléculas propunha uma nova classe de materiais cuja massa molar era muito elevada, o que na época causou bastante estranheza sendo corroborada algumas décadas depois. Tratando-se então de moléculas com altas massas moleculares, temos que os polímeros são moléculas de cadeias muito longas, formadas pela união de um número elevado de unidade de meros; os quais são ligados covalentemente entre

si, gerando estruturas complexas, capazes de preencher até mesmo um espaço tridimensional (Figura 2) (SHACKELFORD, 2008).

Figura 2- Representação esquemática bidimensional de um polímero.



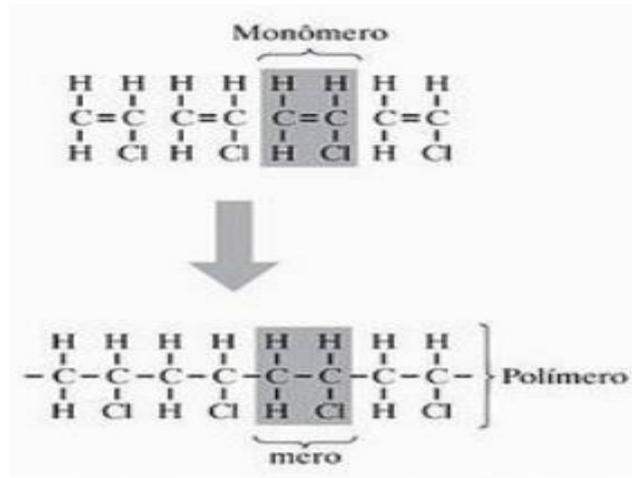
Fonte: Shackelford (2008).

A estrutura de um mero em um polímero é uma unidade repetitiva, como por exemplo, o etileno (C_2H_4)_n, podendo conter também oxigênio (acrílicos como polimetil metacrilato), nitrogênio (náilons), flúor (fluoroplásticos como politetrafluoretileno) e silício (silicones como triclorossilano). Na reação de polimerização, é necessário que os monômeros se liguem entre si para formar a cadeia polimérica, de modo que cada monômero deve ser capaz de se combinar com outro monômero, no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização. Diante disto, temos que o número de meros na cadeia polimérica nos dá o grau de polimerização do polímero, sendo este fator um determinante nas propriedades finais desses, por exemplo: propriedades mecânicas, térmicas e ponto de fusão (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

A cadeia polimérica pode ser iniciada por polimerização do tipo adição, na qual envolve uma reação rápida entre cadeias de monômeros quimicamente ativos, de modo que as ligações duplas são responsáveis pelo crescimento da cadeia, na qual cada ligação covalente corresponde a um par de elétrons compartilhados entre átomos adjacentes, sendo que cada ligação dupla envolve dois pares desse tipo, convertendo a ligação dupla do monômero em

uma ligação simples que une os meros mais próximos. Na Figura 3 é exemplificada a formação do polímero polietileno a partir da polimerização do monômero etileno (SHACKELFORD, 2008).

Figura 3- Representação esquemática da formação do polietileno.

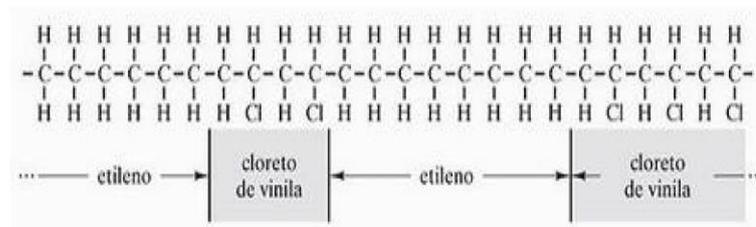


Fonte: Shackelford (2008).

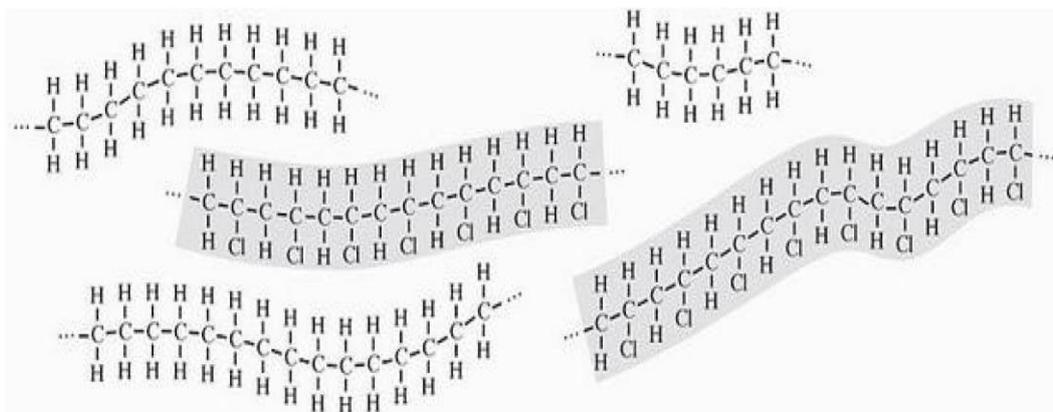
A reação de polimerização de um polímero fictício pode ocorrer também por polimerização por condensação ou crescimento em estágios, na qual há reações químicas individuais entre pares de monômeros reativos em um processo muito mais lento de grupos funcionais reativos, gerando subprodutos de baixa massa molecular, como água, ácido halogênico e amônia.

Se uma solução de diferentes tipos de monômeros for polimerizada, o resultado é um copolímero semelhante a uma solução sólida. Sendo que o aparecimento de componentes poliméricos em blocos ao longo de uma única cadeia forma um copolímero em bloco (Figura 4a) (SHACKELFORD, 2008). Quando diferentes tipos de moléculas poliméricas já formadas são misturados temos uma blenda polimérica a qual se assemelha a uma liga metálica (Figura 4b).

Figura 4- (a) copolímero de etileno e cloreto de vinila; (b) blendagem de polietileno e poli(cloreto de vinila).



(a)

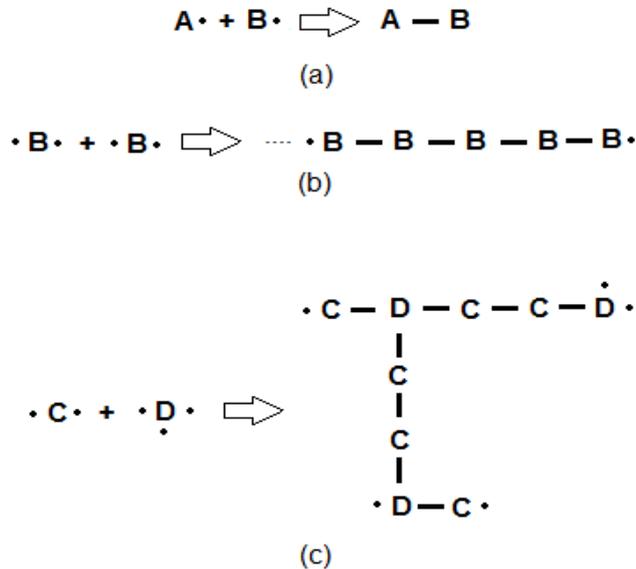


(b)

Fonte: Shackelford (2008).

Numa molécula o número de pontos reativos (região suscetível de reação) é chamado de funcionalidade (f), sendo este o responsável pelo crescimento da cadeia, de modo que o monômero deve ter pelo menos funcionalidade 2 para haver formação de um polímero, Figura 5a. Nesse caso, o polímero formado apresentará uma estrutura molecular linear com características mais maleáveis, ou seja, as moléculas apresentam maior mobilidade dentro do composto desejado, Figura 5b. Quando um monômero possui polifuncionalidade ≥ 3 , este gera uma estrutura molecular em rede tridimensional com ramificações e características mais rígidas, ou seja, diminui a mobilidade das moléculas interligadas. Portanto, quase que em sua totalidade, um monômero bifuncional gerará uma molécula linear por processos de crescimento em cadeia ou crescimento em etapas, e um monômero polifuncional criará uma estrutura em rede tanto por um processo quanto pelo outro.

Figura 5- Representação de (a) molécula A e B com $f=1$; (b) molécula bifuncional B com $f=2$, (c) molécula bifuncional C e molécula D com $f=3$.



Fonte: Próprio Autor.

O tipo de monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, nos permite classificar ainda os polímeros em plásticos, elastômeros e fibras, todos tendo em comum o comportamento mecânico do polímero. (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

Os plásticos (do grego *plassein*) são polímeros sólidos que podem ser moldados modificando as condições de pressão, calor, ou reações químicas. Podem ser classificados entre termoplásticos, termorrígidos e baroplásticos.

Plásticos termoplásticos são materiais recicláveis e moldáveis sob aquecimento, pois são constituídos basicamente por cadeias lineares. Podem ser dos tipos convencionais, especiais, de engenharia e de engenharia especiais. Um exemplo de termoplástico é o poli(cloreto de vinila) – PVC.

Os polímeros termorrígidos são constituídos por cadeias reticuladas, e, portanto, são materiais moldáveis apenas sob a forma de pré-polímero, e não recicláveis. Dentro dessa classe, temos como exemplo, a resina epóxi-araldite. Os baroplásticos são materiais que se tornam borrachosos à mudança de pressão, como o poli(acrilato de butila).

Já os polímeros do tipo elastômeros são polímeros que apresentam propriedades elásticas muito semelhantes às das borrachas naturais, suportando grandes deformações antes de sua ruptura devido às cadeias flexíveis e baixa densidade de ligações cruzadas. Uma boa representante para esse tipo de material é borracha vulcanizada utilizada para fabricação de pneus.

Se tratando de termoplásticos orientados, temos as fibras poliméricas, nas quais os cristais e cadeias estão orientados de forma que se aumente a resistência do material polimérico. Como exemplo, temos os náilons e poliésteres (PET) (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

Resumindo, a classificação de um polímero pode ser dada quanto:

1. À estrutura química: polímeros de cadeia carbônica (poliolefinas, dienos, estirênicos, clorados, fluorados, acrílicos, polivinil ésteres); polímeros com cadeia heterogênea (poliéteres, poliésteres, policarbonato, poliamidas, poliuretanos, aminoácidos, derivados da celulose e siliconas).
2. Ao método de preparação: polímeros de adição e de condensação.
3. Ao comportamento mecânico: plásticos (termoplásticos, termorrígidos, baroplásticos); elastômeros e fibras.

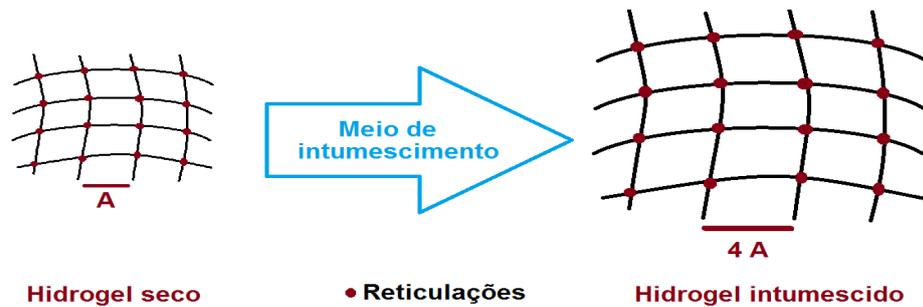
1.2 HIDROGÉIS

Portadores de cadeias macromoleculares flexíveis e interligadas covalentemente, os hidrogéis são polímeros altamente hidrofílicos, ou seja, ávidos de água devido à presença de grupamentos hidrofílicos como -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H, entre outros. Mas apesar de hidrofílicos, os hidrogéis são, em sua maioria, insolúveis em água, devido ao encadeamento de suas cadeias formando um estado tridimensional altamente estável.

Desse modo, ao colocarmos um hidrogel em contato com um meio de intumescimento, ou seja, um meio que o permite umedecer, suas cadeias poliméricas se expandem aumentando o volume entre elas e a distância entre seus retículos (Figura 6). Temos então uma pressão osmótica contrabalaneada com uma força retrativa. Quando as duas forças atingirem um

estado de equilíbrio, o hidrogel também atingirá o seu estado de equilíbrio de intumescimento (AOUADA, 2009).

Figura 6- Ilustração de um retículo de hidrogel seco (à esquerda) e intumescido (à direita).



Fonte: Próprio autor.

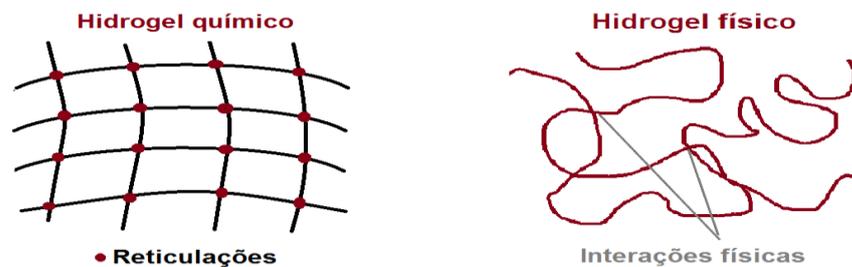
A absorção de água pelo hidrogel seco primeiramente hidrata as moléculas mais polares da matriz polimérica (água primária) expondo, se presentes, os grupos hidrofóbicos os quais interagirão com as moléculas de água formando a água hidrofobicamente ligada (água secundária), que por sua vez ao ser combinada com a água primária, forma a água total absorvida pelo hidrogel. Com a entrada da água total na matriz, a rede absorve água adicional devido à força osmótica, chamada água livre, para diluição, ocupando os espaços na rede (poros ou vazios), causando inchamento adicional da rede, o qual é limitado pelas reticulações químicas ou físicas, induzindo uma força de retração elástica da rede no equilíbrio no grau de intumescimento.

Sendo assim, a difusão de soluto através do hidrogel e o mecanismo de adsorção/absorção se dará pela quantidade de água no hidrogel, a fração volumétrica de água e a “água total” *versus* “volume livre” (RODRIGUES, 2012).

Hidrogéis podem ser classificados como neutros ou iônicos (dependendo da natureza dos grupos lateralmente ligados às cadeias poliméricas); como amorfos; semicristalinos; ligados por ligações de hidrogênio ou supramoleculares. Sua cadeia pode ser formada por homopolímeros (polímero com apenas um tipo de mero na cadeia polimérica) ou copolímeros (polímero com mais de um mero na cadeia polimérica).

Quando formados por interações físicas como força de van der Waals e ligações de hidrogênio as quais são tidas como do tipo fracas quando comparadas às ligações primárias ou químicas, resultantes da atração coulombiana entre dipolos atômicos ou moleculares (CALLISTER JUNIOR, 2012), os hidrogéis são classificados como temporários, reversíveis ou físicos, de modo que a estrutura de sua rede pode ser dissolvida por variação de estímulos externos, tais como pH, temperatura e outros. Por outro lado, quando o hidrogel é formado por reticulações químicas, o hidrogel é classificado como permanente ou químico e sua estrutura de rede é indissolúvel devido às ligações cruzadas (Figura 7) (AOUADA, 2009).

Figura 7- Ilustração de hidrogel químico e físico.



Fonte: Próprio autor.

Hidrogéis formados a partir de polímeros naturais possuem excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e porosidade; porém baixo desempenho no que diz respeito às propriedades mecânicas. Gelatina, quitosana, metilcelulose e colágeno são alguns exemplos de polímeros naturais que são utilizados para síntese de hidrogéis (VAZ, 2014).

Por outro lado, hidrogéis sintéticos desempenham excelente função no requisito mecânico e hidrofílico, porém possuem propriedades bioativas não satisfatórias, restringindo sua aplicabilidade, podendo ser neutros (com redes de homopolímeros ou copolímeros desprovidos de quaisquer cargas na sua estrutura), aniônicos (geralmente referidos como homopolímeros de ácidos carregados negativamente, monômeros aniônicos ou copolímeros de monômeros aniônicos e neutros), catiônicos (homopolímeros básicos carregados positivamente, monômeros catiônicos ou copolímeros de monômeros catiônicos e naturais) e anfóteros (macromoléculas que possuem tanto cargas positivas como negativas em sua cadeia

formadora) (ALVES, 2011). Como exemplo de alguns tipos de hidrogéis podemos citar os formados a partir de acrilamida (AAm), acetato de vinila (VAc) e ácido metacrílico (AMA).

A fim de se obter um hidrogel mais satisfatório nos requisitos de biocompatibilidade e propriedades mecânicas tem-se sintetizado hidrogéis a partir da junção de polímeros sintéticos e naturais, ampliando assim sua aplicabilidade desde liberação controlada, tanto de medicamentos (SOTOUDEH, 2012) quanto de nutrientes para o solo (COELHO, 2012), implantes terapêuticos, cultura de células e cartilagens (DE-KUN ZHANG, 2009), dentre outros. Um exemplo desses hidrogéis semi-sintéticos são os hidrogéis formados por colágeno e ácido poli (lático-co-glicólico), hidroxipropil celulose e hidroxipropilmetilcelulose (VILLANOVA, 2010).

Como dito anteriormente, além de biocompatível, alguns hidrogéis possuem baixa toxicidade, altas taxas de permeabilidade e porosidade sendo bastante utilizado na área médica em forma de lentes de contato (SKOTNITSKY et al. 2006; SORBARA, JONES; WILLIAMS-LYN, 2009; READ, 2010; GUIDI, 2014), de matrizes obtidas por prensagem de pó (comprimido), de revestimentos em cateteres, de sistemas carreadores de fármacos (ALVES, 2011), e liberação de drogas solúveis em água (BARCELLOS, 2000), síntese de pele artificial, na cultura de tecidos e células (RUBIRA, 2009), curativos hidratantes em tecido necrosado e afrouxamento e absorção de fibrina e de exsudato em uma variedade de feridas (JONES, 2005), formação e reconstrução de vasos sanguíneos e cartilagens (MALMONGE, 1997; COELHO, 2008).

Além dessas aplicações temos ainda o uso tópico de hidrogéis no estudo e modelagem da cinética de remoção de corantes sintéticos de água (MANDAL, 2013), no tratamento de queimaduras, músculos artificiais, como citado em (COELHO, 2008); baterias, sensores e dispositivos ópticos e janelas inteligentes (GERLACH; ARNDT, 2010) aplicação de biopolímeros em embalagens comestíveis, como gelatina, tanto como alternativa mais econômica (sendo possível substituto em embalagens derivadas do petróleo), como por questões envolvendo a sustentabilidade do planeta (FARRIS et al. 2009).

No que diz respeito à liberação controlada podemos citar tanto a de água (AZEVEDO et al. 2002; GERVÁSIO; FRIZZONE, 2004), devido à excelente e rápida retenção do líquido quando utilizados como condicionantes de solos, quanto a de insumos agrícolas, como

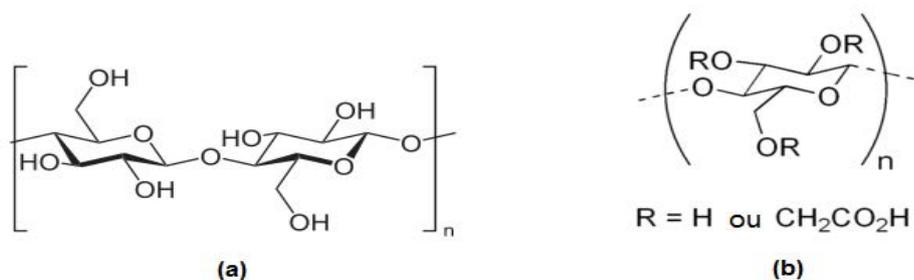
fertilizantes (GUILHERME, 2010; BORTOLIN et al., 2012), agregando um valor comercial aliado às excelentes propriedades de biodegradabilidade e atoxicidade dos hidrogéis.

O processo de incorporação de fertilizantes a hidrogéis pode melhorar a nutrição das plantas, e ao mesmo tempo minimizar o impacto ambiental, reduzir as perdas de água por evaporação e diminuir a frequência de irrigação, ou seja, a incorporação de polissacarídeos naturais biodegradáveis e renováveis tais como amido ou derivados de celulose em hidrogéis não só melhoram a biodegradabilidade dos hidrogéis relacionados, como também reduz a dependência de monômeros derivados de petroquímicos (POURJAVADI et al., 2012).

1.2.1 Carboximetilcelulose (CMC)

A busca de polímeros naturais e semi-sintéticos que combinassem com a biodegradabilidade dos hidrogéis de interesse, se fez necessária, de modo que a hidrofilicidade do material também fosse considerada. Diante da ampla oferta, a celulose, cuja estrutura é linear e fibrosa, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias justapostas de glicose, mesmo que insolúvel, foi vinculada aos hidrogéis através de sua derivada, a carboximetilcelulose. O tratamento da celulose com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e monocloroacetato de sódio (ClCH₂COONa), resulta num polímero com maior solubilidade (Figura 8), devido à substituição parcial de grupos hidroxilas da glicose pelo grupo -CH₂COOH facilitando a hidratação da molécula, e conseqüentemente do hidrogel ao qual for incorporada, ou seja, pelo menos um R deve ser -CH₂COOH ou H.

Figura 8- (a) Estrutura química representativa da unidade repetitiva correspondente para a celulose e (b) para a carboximetilcelulose.

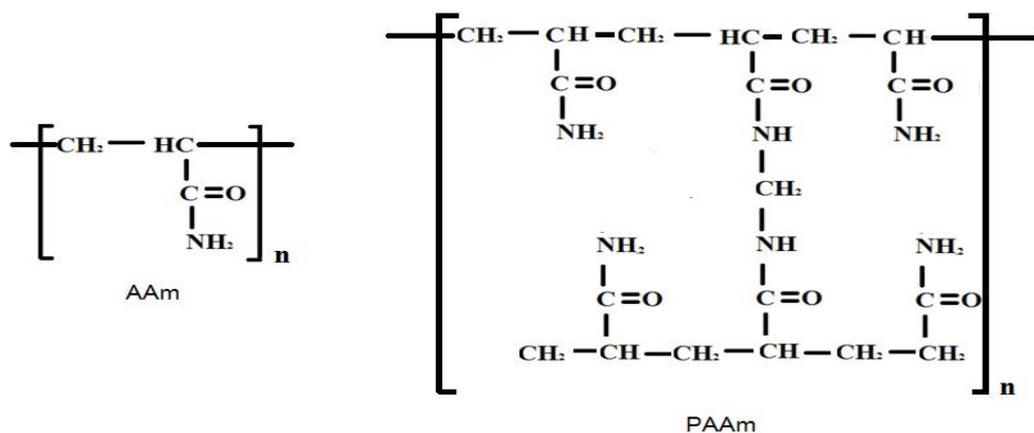


Fonte: Próprio autor.

1.2.2 Hidrogéis de poliacrilamida (PAAm)

Amplamente aplicada em hidrogéis e sintetizada a partir de um monômero sintético (acrilamida (AAm)) derivado do acrílico, a poliacrilamida (poli(2-prop-enamida)) (Figura 9), tem como principal propriedade sua alta hidrofiliçidade, além de sensibilidade a mudança de temperatura, boa resistência mecânica, biocompatibilidade sendo um excelente absorvente de água, tornando-se forte candidata a ser carreador de solutos em sistemas de liberação controlada (AOUADA et al., 2008; AOUADA, 2009).

Figura 9- Estrutura química do mero AAm e do polímero PAAm reticulada.



Fonte: Próprio autor.

Sintetizados por diferentes vias, temos que os hidrogéis podem ser formados por meio de hidratação-liofilização, separação de microfases, borbulhamento de gás, copolimerização, entre outros (ZHAO et al., 2010).

Embora haja diversos estudos acerca dos hidrogéis poliméricos, essa ainda é uma área em expansão, visto que alguns hidrogéis de mesma composição apresentam resistência mecânica diferentes, instigando a necessidade de outros estudos, entre eles, o de adição de carga inorgânica na matriz polimérica; ou a liberação de algum princípio ativo num hidrogel, entre outros. Diante dessas novas necessidades, temos a dicotomia entre os hidrogéis

convencionais e os inteligentes. O que difere os hidrogéis inteligentes dos convencionais é a sua capacidade de resposta a estímulos externos, ou seja, dependendo do meio no qual são inseridos podem variar a sua forma, estrutura e alguns características triviais.

Encontramos, então, hidrogéis que podem responder às variações de pH e de força iônica do meio, sendo bastante utilizados em sistemas de liberação controlada de diversas substâncias em meios variados; como por exemplo, para variação do grau de intumescimento do hidrogel; variações de temperatura, de modo que um dos componentes do gel seja termossensível, sendo por isso insolúvel acima ou abaixo de uma determinada temperatura, variando seu volume de acordo com ela; utilizado pela medicina para liberação de insulina; entre outras; tornando-se inegavelmente viáveis a diversas aplicações (ALMEIDA, 2010).

1.3 ZEÓLITAS

Os zeólitos, zeolites ou zeólitas, [dos termos gregos *zein* (ferver) + *lithos* (pedra)] constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa que lhes permite ter a superfície interna mais ampla se comparada à sua superfície externa. Podem ser de origem natural e sintética (LUZ, 1995). As zeólitas naturais formam-se em locais onde rochas e cinzas vulcânicas reagem com água alcalina ou em ambientes que cristalizaram ao longo de anos em bacias marinhas. Geralmente são constituídas por pequenos cristais bem formados, porém são contaminadas por outros minerais, metais ou quartzo, e por esta razão são excluídos de muitas das suas aplicações comerciais em que a pureza e uniformidade são essenciais.

Existem em média, 40 espécies de zeólitas naturais, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas na construção civil, agricultura, purificação e separação industrial de gases, controle de odor, catálise e nutrição animal. Dentre essas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita (LUZ, 1995).

No que diz respeito às zeólitas sintéticas, estas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura e pressão pré-determinadas. Sendo assim, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas bem diferentes, o que possibilita sua aplicação em craqueamento e hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação, isomerização de aromáticos,

polimerização, síntese orgânica e química inorgânica (LUNA, 2001). Vemos na Tabela 1 algumas variedades de zeólita e suas propriedades.

Tabela 1- Fórmulas e propriedades de algumas espécies de zeólita.

Zeólita	Fórmula	Volume vazio* (%)	Dimensão dos canais (Å)	Estabilidade térmica	CTC** (meq.g ⁻¹)
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 122\text{H}_2\text{O}$	18	2,6	Alta	4,54
Chabazita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	47	3,7 X 4,2	Alta	3,81
Clinoptilolita	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	3,9 x 5,4	Alta	2,54
Erionita	$(\text{Na}, \text{Ca}_5, \text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3,6 X 5,2	Alta	3,12
Faujasita	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	7,4	Baixa	3,39
Ferrierita	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	39	4,3 x 5,5 3,4 X 4,8	Baixa	2,33
Heulandita	$\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	4,0 x 5,5 4,4 X 7,2 4,1 x 4,7	Alta	2,91
Laumontita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	31	4,6 X 6,3	Baixa	4,25
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	47	2,9 X 5,7 6,7 X 7,0	Alta	2,29
Phillipsita	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	50	4,2 X 4,4 2,8 X 4,8 3,3	Alta	3,87
Estilbita	$(\text{CaO})_{0,82} (\text{Na}_2\text{O})_{0,19} (\text{K}_2\text{O})_{0,15} (\text{MgO})_{0,56} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,30} (\text{TiO}_2)_{0,11} (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,85} (\text{SiO}_2)_{16} (\text{H}_2\text{O})_{4,7}$				2,5

*Determinado pelo conteúdo de água. ** Capacidade de troca catiônica.

Fonte: Bernardi et al. (2008).

Pertencentes ao grupo dos aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, as zeólitas são responsáveis pela troca iônica, absorção seletiva de moléculas orgânicas menores e exclusão de maiores, realizando assim, um peneiramento molecular. Tal estrutura confere às zeólitas, propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada; 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 (BERNARDI et al., 2008), tornando-as excelentes aliadas aos hidrogéis, já que possuem alta eficiência de adsorção.

Como em qualquer outro material, nos hidrogéis há problemas de estruturas, absorção, dentre outros, de modo que alguns deles são bastante frágeis mecanicamente, e manifestam algumas propriedades insatisfatórias, como mecânicas de resistência, intumescimento e elasticidade que não satisfazem as condições necessárias para atuarem em determinadas áreas,

rompendo facilmente sob tensão ou não apresentando uma liberação controlada de água e insumos. Portanto, para melhora dessas propriedades, podemos incorporar ao gel, pequenas partículas que atuarão como reforço – por exemplo, inorgânico, gerando assim, um hidrogel compósito. Para isso, utilizam-se misturas de soluções a partir de materiais orgânicos e inorgânicos, lhe atribuindo melhores propriedades quando comparados aos hidrogéis meramente químicos (RODRIGUES, 2012).

Com baixo custo e diversas reservas naturais pelo mundo (China, Coréia do Sul, Estados Unidos e Cuba) incluindo alguns estados do país como Paraná e Rio Grande do Norte, as zeólitas naturais possuem grande potencial de aproveitamento: na alimentação animal, purificação de água, condicionador de solo e substrato de cultivo, absorvente de óleo, carreador de fungicida ou de inseticida, absorvente de gases, tratamento de esgoto, dessecante e na aquicultura, dentre outros (BERNARDI et al., 2008).

1.4 SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA (SLC)

Primeiramente desenvolvidos para fármacos, as premissas dos SLC vem sendo aplicadas também para a agricultura, como será discutido no item a seguir.

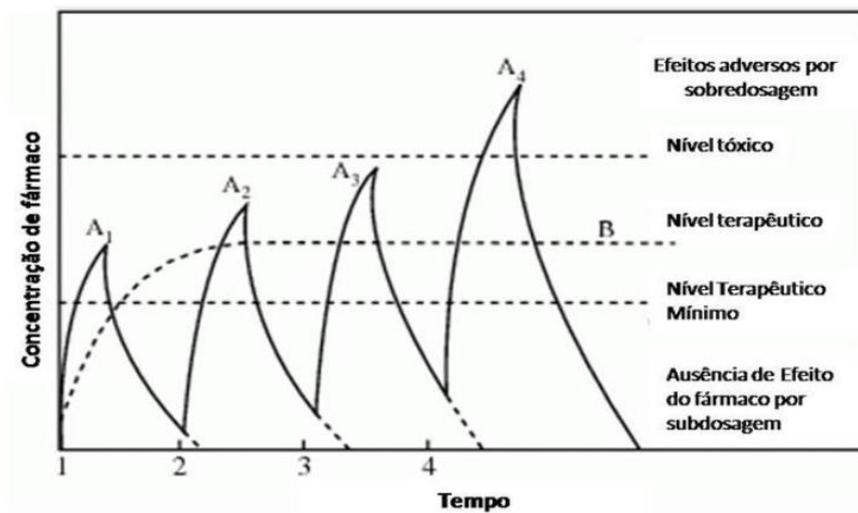
A posologia de fármacos e insumos agrícolas já é bastante conhecida e pode ser realizada de diferentes formas: via oral, via intravenosa, via irrigação, pulverização, dentre outras; tendo cada qual, objetivos específicos, vantagens e desvantagens. De modo que um sistema de liberação controlada pode ser definido como um sistema químico, mecânico ou eletromecânico que provê tais insumos para a circulação no sistema ou para locais de ação específicos pré-estabelecidos tendo maior controle temporal e espacial.

Métodos tradicionais de administração de fármacos como comprimidos, cremes, colírios, entre outros; apresentam problemas na administração contínua deste, pois além de ser necessária a aplicação por diversas vezes, apresentam oscilações significativas nas concentrações desses fármacos:

1. Aumento significativo da concentração dos fármacos chegando a níveis superiores aos terapêuticos (níveis tóxicos) assim que ingeridos;
2. Passado algum tempo há redução da concentração do fármaco chegando a níveis baixíssimos, considerados ineficazes em sua administração (ALMEIDA, 2010).

A busca por novos métodos que reduzissem essas instabilidades possibilitou o estudo de novos métodos de administração de fármacos, de modo que esses novos métodos controlassem a velocidade de liberação e retardassem a duração da atividade terapêutica do fármaco onde quer que fosse administrado: princípios essenciais para SLC (ALMEIDA, 2010). Ver Figura 10.

Figura 10- Esquema sobre métodos de variação nas concentrações de fármacos.



Fonte: Almeida (2010).

Além das vantagens citadas acima, os SLC reduzem a probabilidade de toxicidade; alonga o tempo de permanência do fármaco no organismo; abranda os efeitos colaterais recorrentes de super dosagem do fármaco; aumenta a ação do fármaco através de uma liberação planejada do fármaco; permite menores dosagens do fármaco no organismo, gerando assim, uma administração mais segura desse tanto para o ambiente quanto para o homem (RODRIGUES, 2012).

1.5 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E O USO DE HIDROGÉIS EM SLC

Como visto, os hidrogéis são materiais poliméricos que atendem às diversas exigências para ser um SLC (Tabela 2) como atoxicidade, biodegradabilidade, alta hidratação

em curto intervalo de tempo, e respostas a estímulos externos (por exemplo, intensidade iônica e pH); capacitando-os para liberação prolongada e controlada de água e insumos agrícolas (AOUADA; MATTOSO, 2008). Note que a Tabela 2 é direcionada fundamentalmente para sistemas de liberação controlada de fármacos.

Tabela 2- Aspectos a serem considerados na preparação de um hidrogel para sistema de liberação controlada.

Propriedades de:	Variáveis
Transportes	
Difusão molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Massa molecular e tamanho do soluto • Massa molecular do polímero • Densidade de reticulação • Interação hidrogel - soluto • Velocidade de degradação do hidrogel
Físicas	
Condições de sínteses	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração do polímero/ reticulante/ iniciador • Temperatura, pH e força iônica
Propriedades estruturais	<ul style="list-style-type: none"> • Massa molecular do polímero
Biodegradabilidade	<ul style="list-style-type: none"> • Força mecânica
Estímulo - sensível	<ul style="list-style-type: none"> • Número de grupos responsivos • Número de regiões degradáveis
Biológica	
Biocompatibilidade	<ul style="list-style-type: none"> • Citotoxicidade do hidrogel

Fonte: Reis (2007).

A liberação de solutos pelos hidrogéis pode ser realizada por meio de difusão (podem ser matrizes ou sistemas reservatórios), inchamento da estrutura polimérica, controlados quimicamente (neste caso o soluto é quimicamente ligado a um polímero, no qual é liberado com a hidrólise do mesmo), sistemas ativados por solventes (controlados por osmose ou por intumescimento), sistemas liberados por erosão e sistemas de liberação modulados (REIS, 2007).

A adsorção de um determinado soluto no hidrogel pode se dar principalmente por meio de 2 métodos durante a síntese do hidrogel: pós carregamento e carregamento *in-situ*:

- Pós carregamento: o soluto é absorvido pela matriz polimérica após a formação do hidrogel, e a liberação desse soluto será por difusão e/ou intumescimento.
- Carregamento *in-situ*: a formação do hidrogel e a condução do soluto ocorrem ao mesmo tempo, de modo que a liberação nesse tipo de sistema pode ocorrer

por difusão, intumescimento, interação soluto- polímero ou pela degradação do próprio hidrogel.

De modo que a liberação controlada de determinado sistema pode ocorrer por (REIS, 2007; RODRIGUES, 2012):

- Difusão

- Dispositivo membranosos ou reservatório: o soluto envolvido por membrana, que pode ser porosa, é liberado controladamente para o exterior dessa, e é descrito pela primeira lei de Fick que relaciona a saída e entrada de material num sistema com sua concentração:

$$J_s = -D_s \frac{dC_s}{dx} \quad (1)$$

J_s : velocidade de transferência do soluto por unidade de área;

D_s : coeficiente de difusão do soluto na matriz de hidrogel; dependente da concentração do soluto, da pressão e temperatura do meio de difusão. A fim de simplificar os cálculos, D_s é considerado independente da concentração e descreve a velocidade de liberação.

C_s : concentração do soluto.

x : posição.

- Dispositivo monolítico ou matricial: soluto disperso numa matriz polimérica, de modo que a liberação decorre da solubilidade do soluto nessa matriz; e é descrita matematicamente pela segunda lei de Fick: a disposição da concentração do soluto no sistema depende do tempo e espaço:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (2)$$

1.6 HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITAS UTILIZADOS EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE INSUMOS AGRÍCOLAS

Como discutido anteriormente, os sistemas de liberação controlada, desenvolvidos inicialmente para aplicação na área médica, estão sendo também estudados e aplicados na agricultura para liberação de insumos agrícolas: fertilizantes, herbicidas e nutrientes. Dentre os dispositivos de liberação controlada podemos citar nanopartículas, lipossomas, micropartículas, cristais líquidos, hidrogéis, dentre outros; tendo em vista a velocidade e o local de liberação (RODRIGUES, 2012), a estabilidade, a solubilidade, a biodistribuição, e outros (COSTA, 2013).

Como visto anteriormente, dentre as diversas qualidades das zeólitas, podemos destacar a alta capacidade de troca de cátions, a alta capacidade de retenção de água livre nos canais e a alta habilidade na captura de íons, o que a torna bastante utilizável para remoção de corante em soluções aquosas (PANIC; VELICKOVIC, 2014), para a área médica com liberação de fármacos (SOTOUDEH, 2012), e na agricultura (BERNARDI et al., 2008):

- Melhorando a eficiência do uso de nutrientes por meio do aumento da disponibilidade de fósforo da rocha fosfática, o aproveitamento do nitrogênio (amônio – NH_4^+ e nitrato – NO_3^-) e a redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis (em especial o K^+);
- Diminuindo as perdas de nitrogênio para o solo quando a zeólita envolve a uréia utilizada na adubação, de modo que a zeólita ao adsorver o NH_4^+ pode contribuir para reduzir perdas de N do solo, resultando também no aumento da produção de algumas culturas.
- Zeólitas modificadas por diferentes vias por meio da troca com cátions monovalentes (como H^+ , NH_4^+ , K^+ e Na^+) solubilizam a rocha fosfática e aumentam a absorção dos nutrientes pelas culturas;
- Zeólitas enriquecem substratos num cultivo zeopônico, no qual plantas são cultivadas em substrato artificial composto pelo mineral concentrado zeolítico misturado a rochas fosfáticas e que funciona como um sistema de liberação gradativa e renovável de nutrientes para as plantas;

- Adicionadas aos fertilizantes, as zeólitas podem funcionar no aumento da retenção de nutrientes e ainda melhorar a qualidade do solo por meio desse incremento da capacidade de retenção, aumentando a produtividade significativamente;
- A zeólita pode atuar na melhoria da eficiência do uso da água por meio do aumento da capacidade de retenção de água do solo e também do aumento da disponibilidade da água às espécies vegetais;
- Na descontaminação de solos, nos quais possuem baixas concentrações de metais pesados, a zeólita atua na diminuição da biodisponibilidade desses metais, devido à alta capacidade de troca de cátions.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O objetivo principal desse trabalho foi otimizar as condições de obtenção de hidrogéis nanocompósitos biodegradáveis a partir de poliacrilamida (PAAm), polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) e nanoestruturas de zeólita. A partir dessa investigação inicial, o trabalho almejou também a caracterização hidrofílica, cinética, espectroscópica, morfológica e térmica dos hidrogéis em função de seus constituintes. Os hidrogéis com melhores desempenhos serão selecionados futuramente para avaliar sua capacidade de sorção/dessorção controlada de fertilizante e/ou pesticida objetivando uma possível aplicação como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada.

A justificativa em desenvolver o projeto é baseada no desenvolvimento de novas tecnologias para atuar no combate da contaminação ambiental, mais especificamente, no desenvolvimento de sistemas carreadores biodegradáveis para aplicação em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS

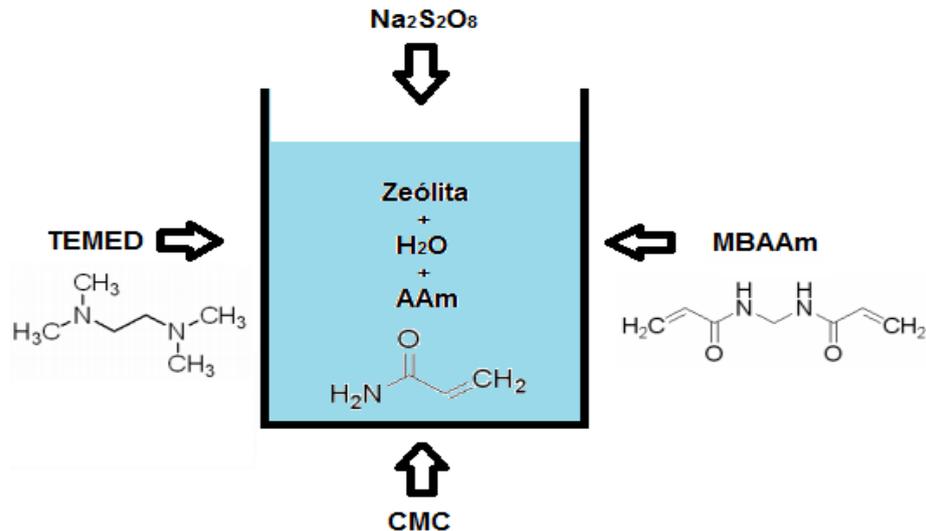
Neste trabalho, os hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo um tipo específico de zeólita (ZK406H St. Cloud Mining Company) previamente dispersa em água, CMC, agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm), e catalisador N, N, N', N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED). A CMC, por conter grupamentos hidroxilas, foi adicionada à solução de síntese juntamente com a AAm com o intuito de se obter hidrogéis com maior hidrofiliabilidade, maior biodegradabilidade e menor custo (AOUADA et al., 2009). O MBAAm como agente reticulador possui grupos funcionais reativos capazes de formar ligações inter e/ou intracadeias poliméricas (GONSALVES; ARAÚJO, 2011) e o TEMED como catalisador influencia a velocidade da reação, aumentando-a.

Na mistura, é borbulhada N₂ durante 10 minutos para que haja eliminação do oxigênio, e à ela é incorporada persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) para que haja polimerização via radical livre (Figura 11). Nesse tipo de polimerização, a espécie iniciante é resultado da ruptura de uma ligação química na molécula, na qual cada átomo participante retém um elétron do par que a constituía, formando um radical, o qual se liga ao monômero, gerando um radical livre responsável pela polimerização (DEUS, 2003).

Foram testadas diferentes formas de dispersão da zeólita (baixa e alta rotação do agitador) e diferentes concentrações dos reagentes (TEMED e zeólita), porém mantivemos a mesma metodologia de preparação dos hidrogéis adaptada de (AOUADA, 2009).

A zeólita ZK406H também conhecida como clinoptilolita ou potássio- cálcio-magnésio aluminosilicato é uma zeólita mineral vulcânica (natural) e microporosa composta por (K, Ca, Mg) 2O-Al₂O₃-10SiO₂-6H₂O; cuja densidade (seca) é de 1,390 kg/m³, pH (natural) é de 7,5 a 8,0 e o diâmetro do poro é de 4 a 7Å.

Figura 11- Esquema de preparação de um hidrogel de PAAm, CMC, MBAAm, zeólita e TEMED.



Fonte: Próprio Autor.

Em seguida, a solução obtida foi posta num molde composto por duas placas de acrílico (10 x10 cm) separadas por um espaçador, no qual permaneceu por 24 h a temperatura ambiente para completa polimerização. Por fim foi realizada a purificação do hidrogel por diálise: o hidrogel foi posto num recipiente com água destilada cobrindo-o totalmente, e esta água foi trocada durante 5-7 dias para que os reagentes que não participaram da reação fossem eliminados (Figura 12). Após a purificação, os hidrogéis foram acondicionados em água.

Após o período de purificação, o hidrogel foi cortado por um molde circular de 2,6 cm de diâmetro, e os discos formados foram postos em uma placa de acrílico e em seguida colocados numa estufa à temperatura controlada de 45 ± 1 °C por 30 h para sua desidratação/secagem (Figura 13); no qual se pode observar que a temperatura de 45°C aceleraria o processo de secagem sem interferir na estrutura do hidrogel.

Figura 12- Fotografia digital correspondendo à imagem real do hidrogel durante o processo de purificação.



Fonte: Próprio autor.

Figura 13 - Fotografia digital correspondendo ao hidrogel cortado e desidratado.



Fonte: Próprio autor.

Para caracterização dos hidrogéis foi adotada a notação (H-Z) na qual H é o hidrogel e Z é a concentração de zeólita (% m/m). Por exemplo, a notação (H-10) corresponde ao hidrogel com 10 % de zeólita.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA DOS NANOCOMPÓSITOS

3.2.1 Propriedades hidrofílicas: Grau de intumescimento (Q)

Esta propriedade é de extrema importância na caracterização de um hidrogel, pois analisará o comportamento da matriz polimérica frente a um determinado meio, em determinado intervalo de tempo e temperatura. Vários são os fatores que podem influenciar as propriedades hidrofílicas, e, portanto, a capacidade de absorção de água dos hidrogéis, dentre eles, as concentrações de AAm, CMC e zeólita; variações de pH, temperatura, solvente e intensidade iônica.

Para determinação de Q será necessário utilizar amostras que tenham passado pelo processo de purificação, corte e secagem, de modo que essas amostras sejam pesadas secas, e em seguida intumescidas em 20 mL de meio por um determinado período até alcançar o estado de equilíbrio (Q_{eq}), no qual praticamente não há mais absorção por parte do hidrogel.

Os valores de Q são expressos em g/g, ou seja, 1 grama de água para 1 grama de hidrogel; de modo que a cada medida de tempo t a amostra é retirada do meio de intumescimento, seca superficialmente, novamente pesada e por fim devolvida ao meio.

Por meio da razão da massa intumescida (M_t) e a massa seca (M_s) da amostra utilizando a Equação 3 podemos determinar os valores de Q :

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (3)$$

Além de estudarmos o intumescimento em água destilada/deionizada, o fizemos também em água destilada variando a intensidade iônica com NaCl (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), CaCl₂ (0,15 mol/L) e AlCl₃ (0,15 mol/L).

3.2.2 Propriedades cinéticas: Determinação das constantes cinéticas n e k

Os parâmetros cinéticos n (expoente difusional) e k (constante de difusão) foram obtidos a partir das medidas de grau de intumescimento, considerando as 1ª e 2ª lei de Fick como visto no item 1.5, segundo as equações 1, 2 e 4, as quais foram descritas detalhadamente em (RITGER; PEPPAS, 1987):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (4)$$

onde M_∞ representa a massa do hidrogel após atingir o estado de equilíbrio, k representa a constante de difusão, n representa o expoente difusional e t é o tempo.

De modo que:

- $n = 0,5$: a difusão é do tipo *Fickiana*, e pode ser responsável pela liberação controlada do soluto;
- $n = 1$: o relaxamento macromolecular é responsável pela liberação do soluto.
- $0,5 < n < 1$: a liberação do soluto é anômala, ou seja, regida tanto pela difusão quanto pelo intumescimento.

Esses valores de n são válidos para filmes ou hidrogéis em blocos (pequenos pedaços), Tabela 3 (REIS, 2007).

Tabela 3- Valores do expoente n para diferentes geometrias.

Valores do expoente n			Mecanismos de liberação de soluto
Blocos ou Filmes finos	Cilindros	Esferas	
0,50	0,45	0,43	Difusão Fickiana
$0,50 < n < 1,0$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$	Transporte anômalo
1,0	0,89	0,85	Relaxamento macromolecular

Fonte: Reis (2007).

Os valores de grau de intumescimento aumentam em função do tempo de maneira linear, de modo que o estado de equilíbrio indica que esses valores não sofrem mais alterações.

Ao plotarmos um gráfico de $\ln M_t/M_\infty$ vs $\ln t$, teremos que n será logrado a partir do coeficiente angular, e k do coeficiente linear.

3.2.3 Propriedades espectroscópicas: Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR utiliza-se da região do infravermelho do espectro eletromagnético guiada por um interferômetro para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Tal técnica espectroscópica foi utilizada para identificação e caracterização das espécies formadoras dos hidrogéis bem como possíveis pontos de interações entre grupos específicos de cada espécie. Para isso, as amostras de hidrogéis foram secas, trituradas, misturas com brometo de potássio (KBr) e prensadas para formação de pastilhas. As pastilhas foram analisadas em um espectrômetro Nicolet-NEXUS 670 FTIR, registrando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

3.2.4 Propriedades químicas: Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX ou EDS)

A espectroscopia EDS é uma técnica que permite a análise química qualitativa da amostra por meio de um detector instalado na câmara de vácuo do aparelho de microscopia de varredura eletrônica (MEV) (descrito a seguir), o qual emite um feixe de elétron sobre a amostra medindo a energia dos elétrons excitados (dos quais houve mudança de nível energético) que ficam na parte mais externa do átomo de modo que ao retornarem para posição inicial, esses elétrons liberam tal energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios- X. É possível identificar o elemento constituinte da amostra por esta técnica, pois cada átomo possui energia distinta.

Além da identificação química do material, o EDS fornece o mapeamento da distribuição de elementos químicos pelo material, gerando mapas composicionais dos elementos desejados.

3.2.5 Propriedades morfológicas: Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

A microscopia tem uma aparência tridimensional característica e é útil para avaliar a morfologia superficial de uma dada amostra. Além disso, no caso de hidrogéis nanocompósitos, essa técnica de análise poderá nos informar sobre possíveis pontos de separação de fase e agregação dos materiais em diferentes níveis de escala. Para as análises, as superfícies dos hidrogéis secos foram recobertas por uma fina camada de ouro, e depositados em uma porta amostra e inseridos em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo EVO LS15 com EDX acoplado (resolução igual a 133 eV).

3.2.6 Propriedades térmicas: Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Análises térmicas referem-se ao uso de uma ou mais técnicas termo-analíticas, nas quais propriedades física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, são monitoradas em função do tempo ou temperatura, de modo que concomitantemente uma amostra é submetida a uma programação, tendo também sua temperatura monitorada sob uma atmosfera específica, de modo que os gases presentes nessa atmosfera controlada podem ou não favorecer a reação química e/ou seus produtos de degradação. Sendo assim, o campo de atuação de uma análise térmica permite entre outros, o estudo de catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações (CARBINATTO, 2010; ALVES, 2011).

Dentre as análises térmicas destacam-se:

- Termogravimetria/ termogravimetria derivada (TG/ DTG): É a técnica que mede a mudança de massa de uma substância em função da temperatura sob programação controlada devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição.
- Análise Térmica Diferencial (DTA): Utiliza-se de processos físicos e químicos envolvendo variação de energia de modo que, a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): Foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações, já que também se utiliza de processos físicos e químicos envolvendo variação de energia.
- Análise Termomecânica (TMA), Análise Dilatométrica (DIL) e Análise Dinamo-Mecânica (DMA): Mudanças nas propriedades visco elásticas e transições.
- Análise a laser (Laser / Light Flash Analysis) (LFA): Propriedades termo físicas (TPP): Cálculo da difusividade térmica, condutividade térmica e capacidade calorífica à pressão constante (Cp) (RODRIGUES; MARCHETTO, 2013).

Das técnicas apresentadas resumidamente, fez-se o uso nessa dissertação as técnicas TG, DTG e DSC. A primeira técnica indica a massa perdida pela amostra durante o aquecimento, de modo que a segunda, derivada da primeira, indica a velocidade de degradação de um determinado material, e a terceira pode quantificar as transformações exotérmicas ou endotérmicas do material, uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação (CARBINATTO, 2010; RODRIGUES; MARCHETTO, 2013).

Os parâmetros utilizados nesse trabalho estão descritos abaixo:

- TG (TA Instruments TGA Q-500) = massa de amostra entre 7 e 10 mg; rampa de aquecimento entre temperatura ambiente até 800 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min; vazões de gás nitrogênio na balança de 40,0 mL/min e na amostra de 60,0 mL/min.
- DSC (TA Instruments DSC Q100) = massa de amostra entre 3,5 e 5 mg; rampa de aquecimento de - 50 a 250 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio a 60,0 mL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS

Como visto em 3.2.1. *Propriedades hidrofílicas*, o grau de intumescimento (Q) é um parâmetro importante para conhecimento e que pode possibilitar uma possível aplicação do hidrogel em questão.

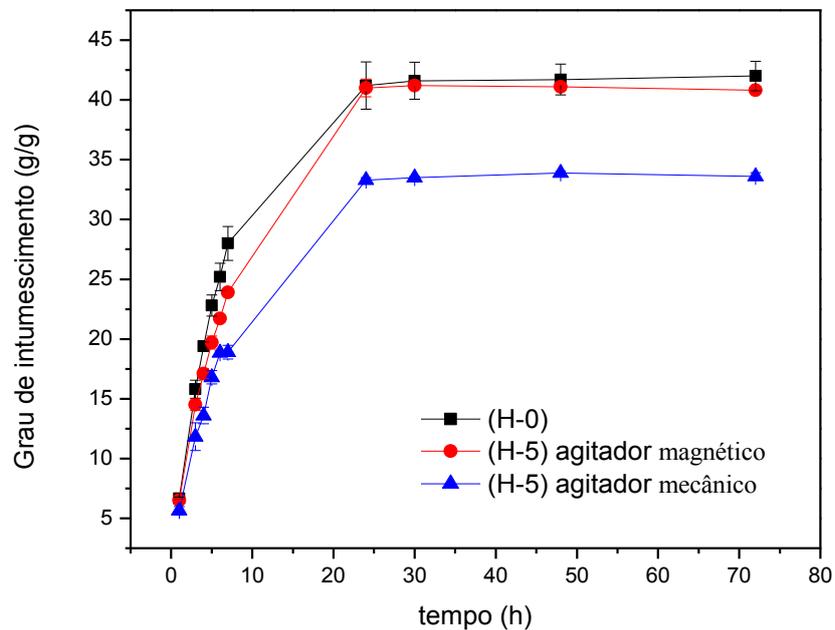
Diante disto, alguns testes foram realizados neste trabalho considerando a influência da concentração de AAm, CMC e zeólita (% m/m); e da intensidade iônica sobre o grau de intumescimento. Os resultados serão discutidos adiante.

4.1.1 A influência de diferentes tipos de agitações sobre a dispersão de zeólita na matriz polimérica

Durante o processo de elaboração dos hidrogéis de PAAm, CMC e zeólita, foram realizados dois testes para incorporação da zeólita à matriz do hidrogel com agitação mecânica usando alta rotação (agitador de hélice a 1500 rpm) e baixa rotação (agitador mecânico via indução magnética), seguindo uma concentração de 6,67 mmol/L de TEMED. Os valores de Q em função do tempo para os hidrogéis puro e com 5% m/m zeólita, estão dispostos na Figura 14.

Os valores de Q_{eq} para os hidrogéis sem zeólita, com 5% (m/m) (agitador mecânico via indução magnética) e 5% (m/m) (agitador mecânico de hélice) foram $42,0 \pm 1,2$; $40,8 \pm 0,1$; $33,6 \pm 0,3$ g/g, respectivamente. Vemos que com a incorporação da zeólita o grau de intumescimento nos hidrogéis com 5% zeólita (m/m) diminui consideravelmente comparado ao hidrogel sem zeólita. Supomos que tal fenômeno se deve à influência da zeólita na matriz, ou seja, na formação de mais pontos de reticulação que impediram o movimento das cadeias poliméricas (RASHIDZADEH et. al., 2014).

Figura 14- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para os diferentes hidrogéis investigando diferentes metodologias de dispersão da zeólita.



Fonte: Próprio autor.

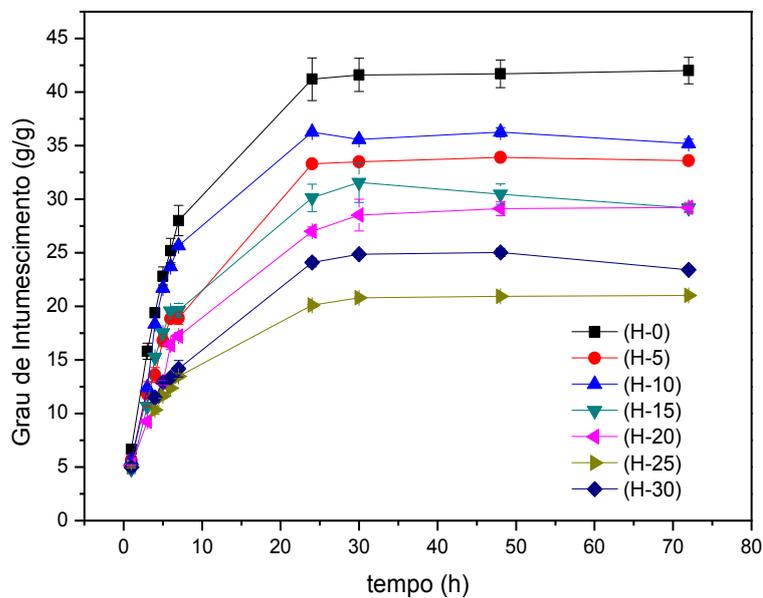
O hidrogel sem zeólita apresentou maiores valores de Q_{eq} , indicando maior absorção de água se comparado aos outros hidrogéis apresentados, assim como o hidrogel com 5% (m/m) de zeólita sob agitação mecânica com agitador magnético, apresentou valores bastante próximos a ele, nos mostrando que ambos os hidrogéis são excelentes absorvedores de água. Por outro lado, os hidrogéis obtidos a partir da dispersão de zeólita por agitação mecânica com agitador de hélice apresentaram redução significativa nos valores de Q . Esse decréscimo mais pronunciado é um bom indício que as zeólitas estão melhores dispersas na matriz do hidrogel quando se utilizou agitação mecânica com o agitador de hélice em relação à agitação mecânica com agitador magnético na metodologia de síntese. Pois, a otimização de algumas propriedades, como hidrofílica, está diretamente relacionada com o grau de dispersão, de modo que uma maior dispersão da zeólita em questão acarreta numa menor absorção de água. Supomos que o agitador de hélice, por atrito, diminui o tamanho das partículas da zeólita, incorporando-a de maneira mais eficiente à matriz polimérica. Então, adotou-se essa metodologia para a obtenção dos demais nanocompósitos.

4.1.2 A influência das diferentes concentrações de zeólita na matriz polimérica

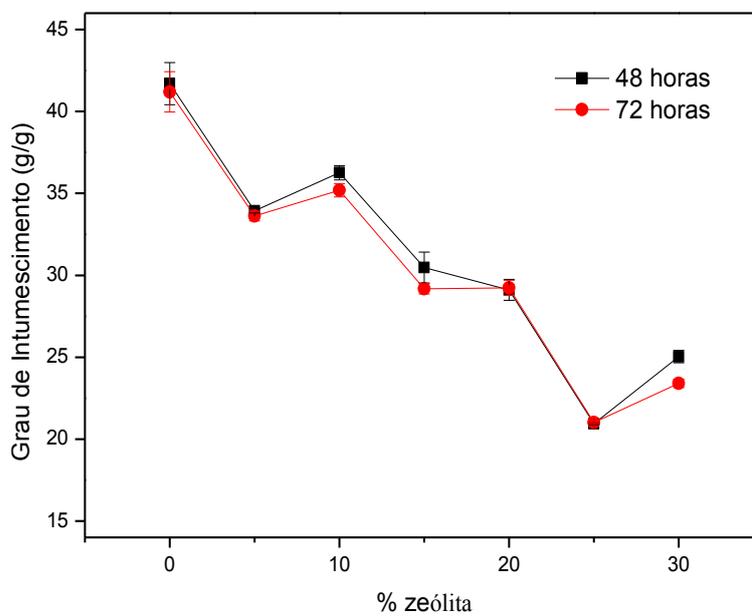
Percebe-se com a Figura 15a que o grau de intumescimento é dependente da concentração de zeólita no hidrogel. Onde foi constatado que a capacidade de intumescimento dos nanocompósitos foi fortemente influenciada pela presença e teor de zeólita, reduzindo consideravelmente as propriedades hidrofílicas dos nanocompósitos, principalmente para concentrações de 5, 20 e 25%, as quais apresentaram resultados inferiores quando comparados aos de 0, 10, 15 e 30%. Isso foi concluído pela diminuição abrupta do grau de intumescimento (Figura 15b). Tal efeito pode estar relacionado à atuação da zeólita como agente de reforço na matriz do hidrogel. Além disso, a zeólita pode estar atuando como reticulador físico entre as cadeias poliméricas formadoras dos hidrogéis, o que reduz significativamente o movimento das mesmas e conseqüentemente, os espaços vazios (poros) que potencialmente possam ser ocupados por moléculas de água. Pode-se perceber também a partir da Figura 15b, que os hidrogéis contendo diferentes concentrações de zeólita (0-30%) apresentaram valores de grau de intumescimento bastante semelhantes entre 48 e 72 h, nos indicando que após o tempo de 48 h, todos os nanocompósitos atingiram seu estado de equilíbrio. Onde a partir desse estágio, não ocorre mais absorção de água pela matriz.

Diante dos resultados expostos na Figura 15a, temos que o hidrogel de 25% foi o que mais destoou dentre todos os hidrogéis dispostos pelo menor valor no grau de intumescimento, tornando-se objeto de curiosidade para os estudos específicos quando comparado aos demais hidrogéis e ao hidrogel puro.

Figura 15- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita (a) e no estado de equilíbrio (b) a 6,67 mmol/L de TEMED.



(a)



(b)

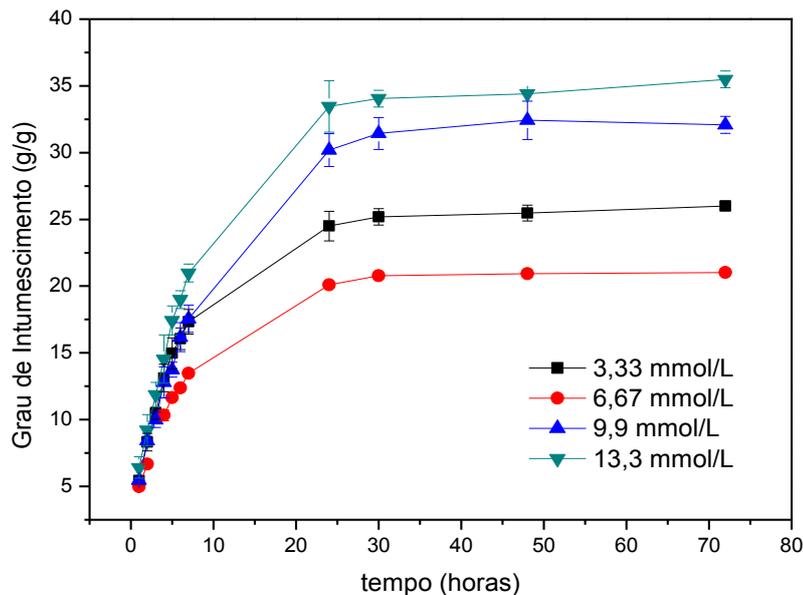
Fonte: Próprio autor.

4.1.3 A influência da concentração de catalisador TEMED no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) de zeólita

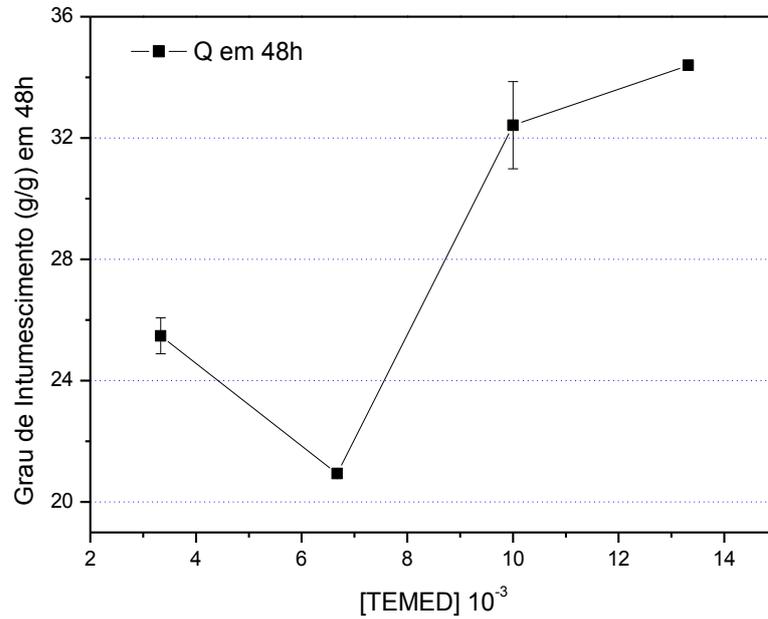
A partir da Figura 16, observamos que o aumento da concentração de TEMED (catalisador da reação) de 3,33 para 6,67 mmol/L provocou diminuição da capacidade de absorção de água pelos hidrogéis. Isso está provavelmente relacionado ao aumento na velocidade da reação e conseqüentemente na diminuição do comprimento das cadeias poliméricas (massa molar), o que diminui também o número de grupamentos hidrofílicos que por ventura possam interagir com água. Por outro lado, efeito antagônico é observado ao utilizar concentração de TEMED acima de 6,67 mmol/L. Tal comportamento não foi totalmente compreendido e ainda está sendo alvo de discussão.

As demais sínteses e caracterizações dos nanocompósitos foram realizadas a partir de solução de TEMED a 3,33 mmol/L para os hidrogéis com 25% (m/m) de zeólita e a 6,67 mmol/L para os hidrogéis com 0% (m/m) de zeólita, já que esta concentração apresentou comportamento distinto quando comparados aos demais hidrogéis.

Figura 16- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo (a) e no estado de equilíbrio em 48 h (b) para hidrogéis com diferentes concentrações de TEMED em hidrogéis com 25% (m/m) de zeólita.



(a)



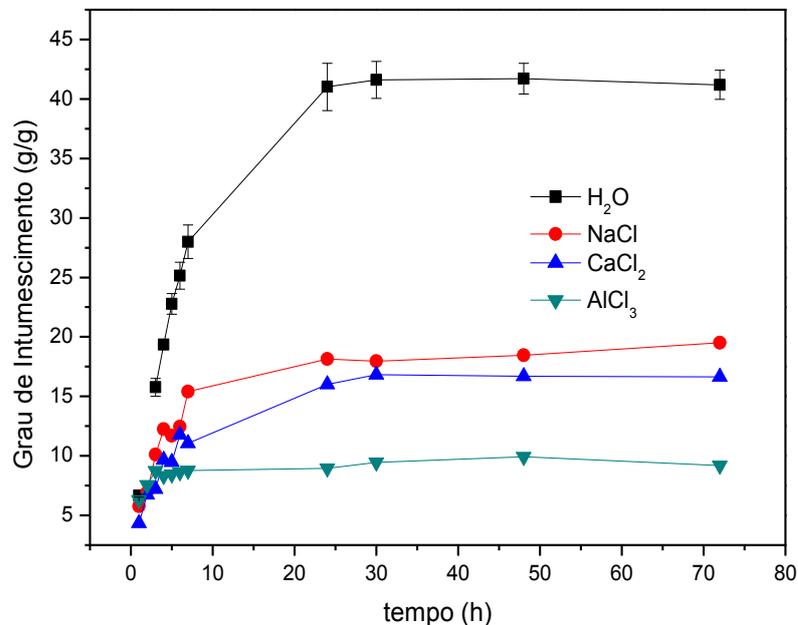
(b)

Fonte: Próprio autor.

4.1.4 A influência de soluções salinas no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0% (m/m) zeólita

Percebemos com a Figura 17 que o meio de intumescimento tem forte influência sobre o grau de intumescimento do hidrogel, de modo que este é reduzido quando o meio é modificado de água para soluções contendo íons dissociados ou livres. Entendemos tal fenômeno a partir de possíveis atrações eletrostáticas entre grupamentos negativamente carregados existentes nas cadeias do hidrogel e cátions oriundos da dissociação do sal XCl_n (onde $X = Na, Ca$ ou Al e $n = 1, 2$ ou 3) em água.

Figura 17- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes soluções (H_2O , NaCl , CaCl_2 e AlCl_3) no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0% (m/m) de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

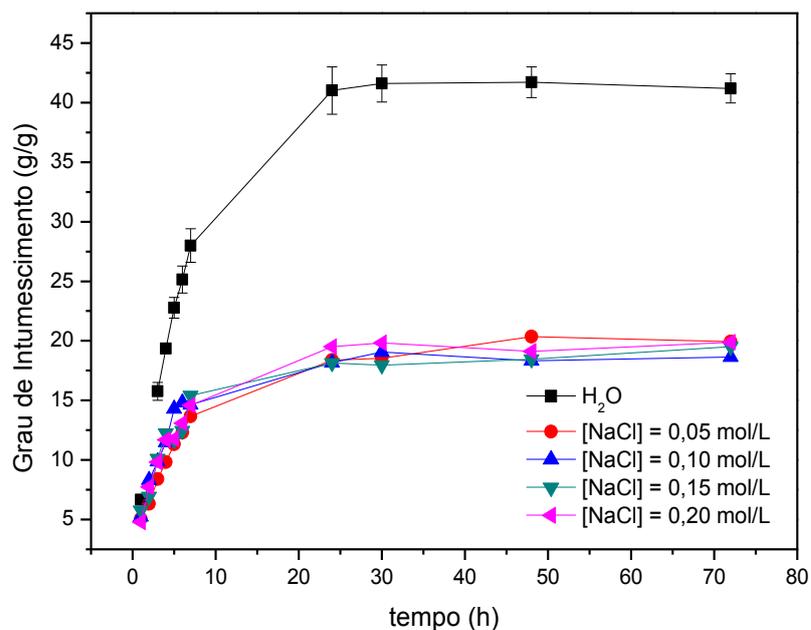
O que dificulta a expansão do próprio hidrogel, podendo ocorrer até mesmo retração dessa cadeia contribuindo assim, para menor absorção de água devido à diminuição da afinidade das moléculas dos sais com moléculas de água existentes no hidrogel (AOUADA, 2009). Como era esperado, a carga do cátion influenciou a capacidade de absorção, e essa diminui à medida que a carga aumenta de +1 para +3. Pois as interações desses com a matriz polimérica se dão mais fortemente à medida que a valência dos contra íons aumenta. Sendo assim, íons Al^{3+} possuem alta densidade de carga positiva potencializando a interação com a matriz polimérica, tornando-a mais rígida e diminuindo, conseqüentemente, o grau de intumescimento dessa matriz quando imersa em AlCl_3 . Efeito similar, para outros nanocompósitos, foi observado nos estudos realizados por (BORTOLIN et al., 2012; BRITO et al., 2013).

Da mesma forma, mesmo com menor intensidade, os ânions Cl^- podem interagir com grupamentos amida também constituintes das cadeias macromoleculares. Caso isso aconteça,

possíveis interações de hidrogênio entre N-H dos grupamentos amida com moléculas de H₂O concorrerão com as interações supracitadas, o que pode também contribuir para diminuição da capacidade de absorção de água pela matriz.

Nota-se a partir da análise da Figura 18 que a intensidade iônica da solução de intumescimento provoca alteração significativa na capacidade de absorção dos hidrogéis com 0,05 mol/L NaCl. Sendo que a partir dessa concentração, os valores de intumescimento não sofreram alteração significativa, permanecendo em torno de 17-20 g/g.

Figura 18- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações em solução de NaCl no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0% (m/m) zeólita.



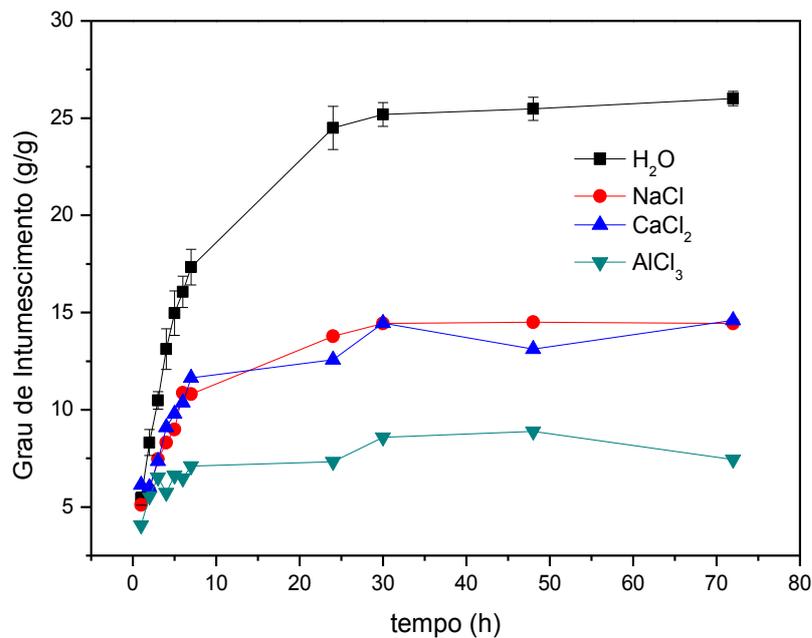
Fonte: Próprio Autor.

4.1.5 A influência de soluções salinas no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) zeólita

Vemos que a inserção de zeólita na matriz polimérica intensificou a interação da matriz nanocompósita com os íons presentes nas soluções, tornando-se menos maleável se

comparada à matriz de hidrogel sem zeólita; porém, assim como nos hidrogéis sem zeólita, os valores do grau de intumescimento continuam distintos apenas para a água destilada e solução aquosa e as salinas, apresentando significativa diferença apenas entre AlCl_3 e os demais sais (NaCl e CaCl_2). Isso se deve à maior interação entre os grupamentos carboxílicos oriundos da CMC e de grupamentos óxidos presente na zeólita com íons Al^{+3} , Figura 19.

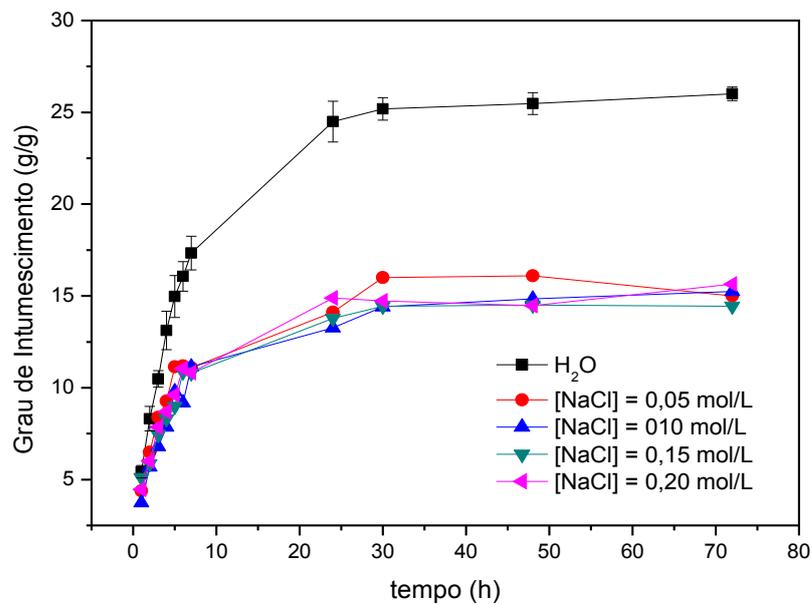
Figura 19- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes soluções (H_2O , NaCl , CaCl_2 e AlCl_3) no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) zeólita.



Fonte: Próprio autor.

A inserção da zeólita na matriz polimérica não teve grandes influências sobre a interação dos íons em diferentes concentrações de NaCl (Figura 20), permanecendo distintos apenas os valores de intumescimento entre a água e NaCl 0,05 mol/L; indicativo de que essa concentração já é a máxima concentração (dentro da faixa estudada) que provoca alteração significativa na pressão osmótica que pode influenciar a absorção de água pela matriz polimérica.

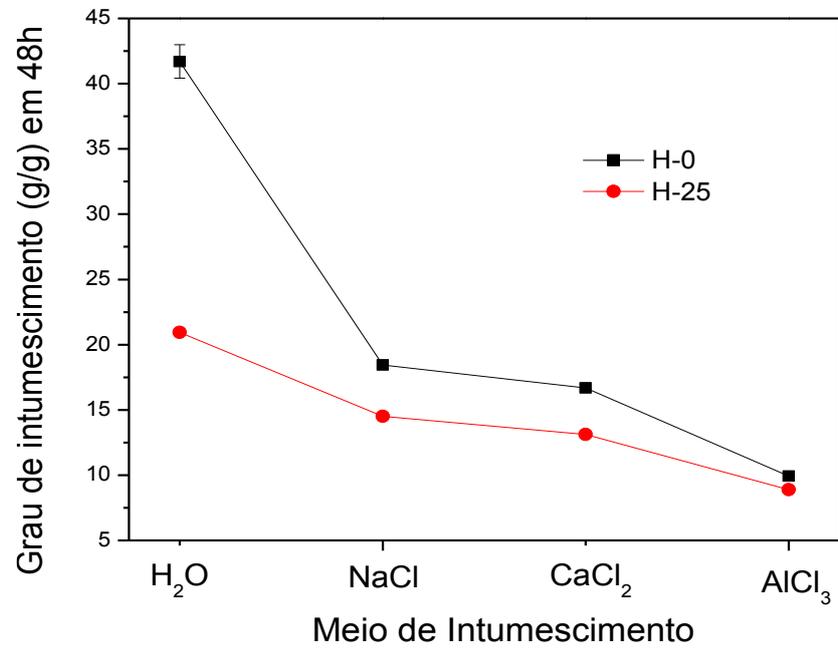
Figura 20- Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações em solução de NaCl no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 25% (m/m) zeólita.



Fonte: Próprio autor.

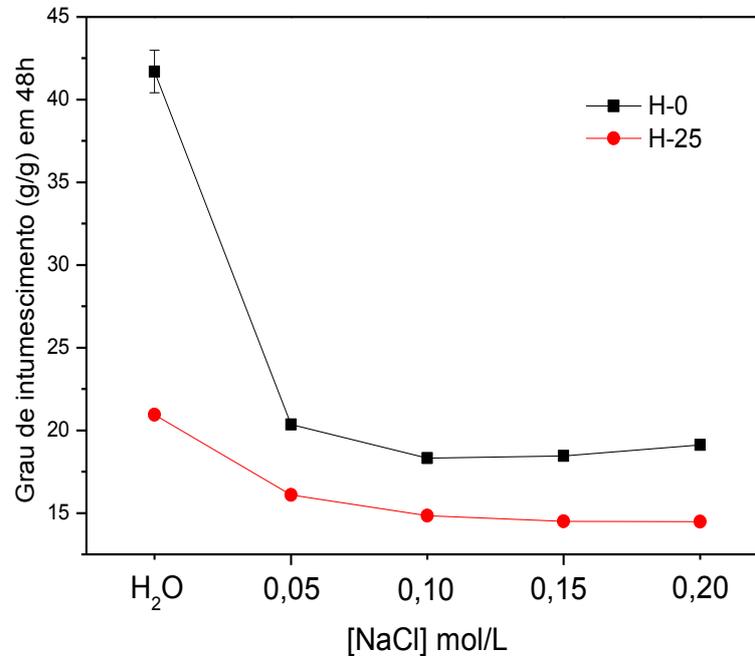
As Figuras 21 e 22 representam os valores de grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) para as diferentes matrizes estudadas em diferentes condições num intervalo de tempo de 48 horas. Sendo que suas respectivas curvas cinéticas foram apresentadas nas Figuras 19 e 20.

Figura 21- Comparativo da dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes soluções (H_2O , NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$) no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita em 48h.



Fonte: Próprio autor.

Figura 22- Comparativo da dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para diferentes concentrações NaCl no grau de intumescimento da matriz polimérica para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita em 48h.



Fonte: Próprio autor.

A fim de entendermos um pouco mais sobre a influência do meio no grau de intumescimento dos hidrogéis de 0 e 25% (m/m) zeólita, analizaremos as Figuras 23 e 24, as quais indicam a razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas (Q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio da água destilada (Q_d).

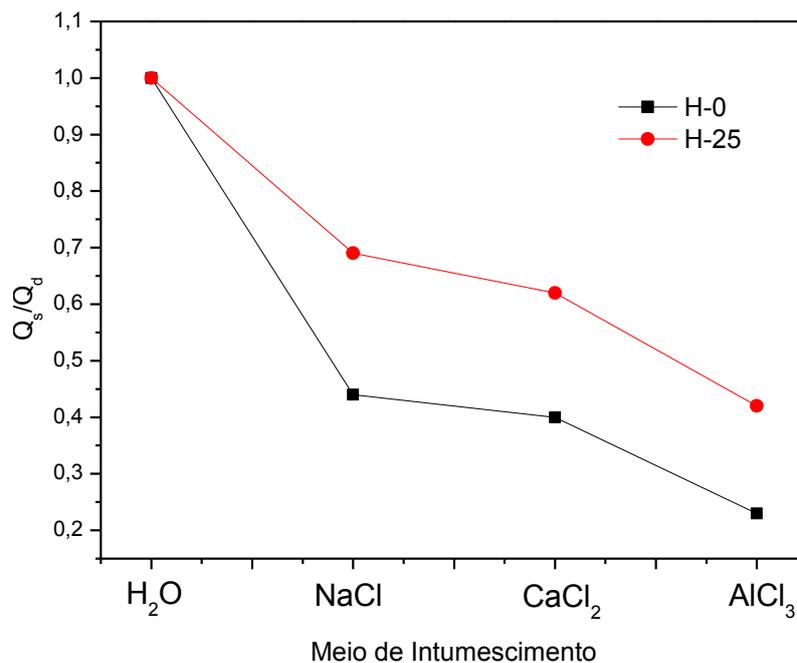
No que diz respeito à Figura 23 podemos observar que as soluções salinas tiveram maior influência sobre o hidrogel com 0% (m/m) zeólita, apresentando redução no grau de intumescimento de aproximadamente 60% quando em NaCl, 60% em CaCl₂ e 80% em AlCl₃; enquanto que para o hidrogel com 25% (m/m) zeólita, os valores foram de aproximadamente de 30% em NaCl, 35% em CaCl₂ e 55% em AlCl₃.

Quanto à Figura 24, observamos que as diferentes concentrações de NaCl tiveram comportamento semelhante ao apresentado na Figura 23, o que também corrobora com a análise das Figuras 21 e 22; de modo que para o hidrogel com 0% (m/m) zeólita houve

redução de aproximadamente 53% quando em 0,05 mol/L, 57% em 0,10 mol/L; 55% em 0,15 mol/L, 56% em 0,20 mol/L; enquanto que para o hidrogel com 25% (m/m) zeólita, os valores foram aproximadamente de 23% em 0,05 mol/L e 30% para as demais concentrações.

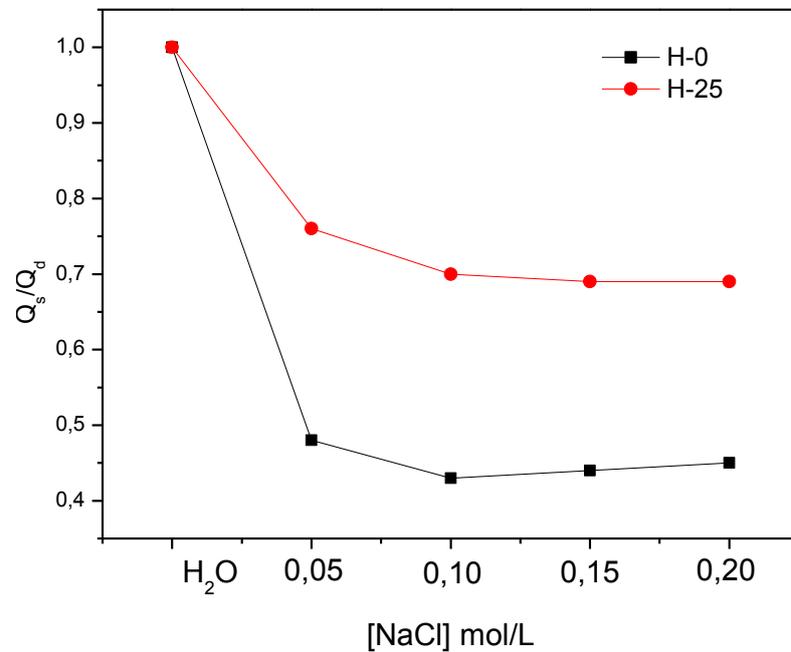
Portanto, o efeito da solução salina na capacidade de absorção de água foi mais acentuada nas matrizes sem zeólita. Isto indica que a zeólita possa estar ocupando os poros antes preenchidos somente por moléculas de água, interagindo preferencialmente com os grupamentos carboxílicos provenientes da CMC. Ocasionalmente um efeito competitivo com possíveis interações desses grupamentos com os cátions Na^+ , Ca^{2+} ou Al^{3+} .

Figura 23- Razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas (Q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_d) para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Figura 24- Razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas concentrações de NaCl (Q_s) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_d) para hidrogéis com 0 e 25% (m/m) zeólita.

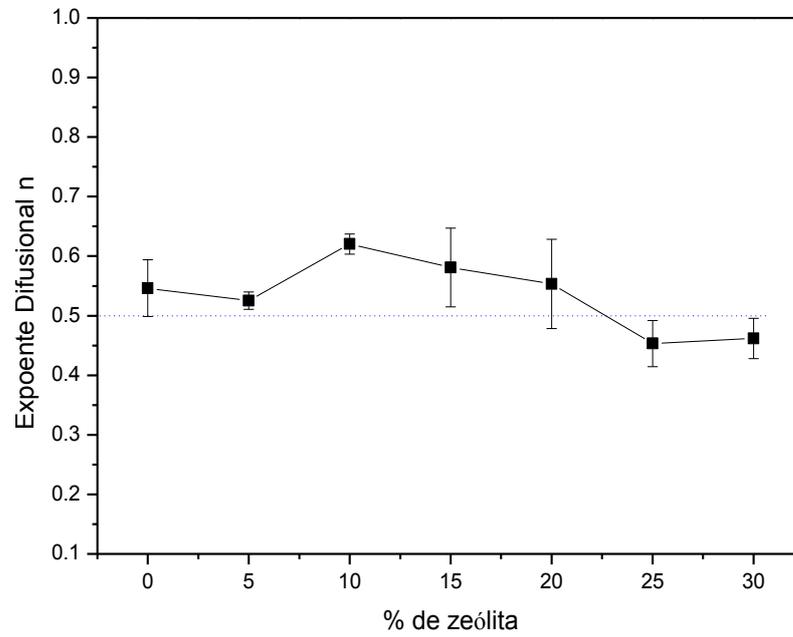


Fonte: Próprio autor.

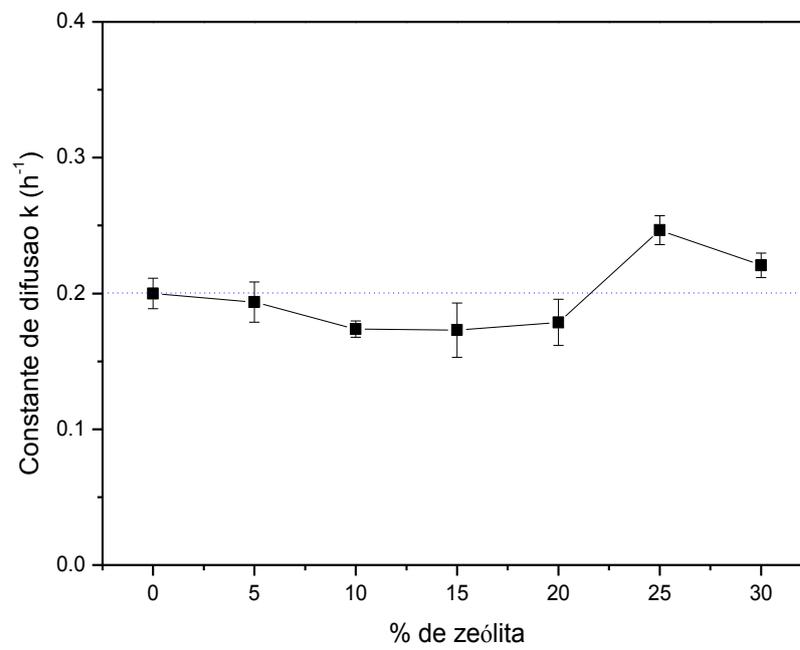
4.2 PROPRIEDADES CINÉTICAS

A partir da Figura 25 foi possível constatar que a presença de zeólita não alterou significativamente os valores das constantes cinéticas. Os resultados da constante $n = 0,5$, indicou que tais nanocompósitos obedecem à difusão do tipo *Fickiana*. Nesse, o processo de difusão da água do meio externo de intumescimento para seu interior é governado pelas Leis de Difusão de *Fick*, vistas na seção 3.2.2. Já a constante cinética k apresentou valor em torno de $0,20 \text{ h}^{-1}$, independente da formulação da solução formadora dos hidrogéis e dos nanocompósitos. Isso indica que a velocidade de absorção de água desses não é influenciada pela presença e quantidade de zeólita.

Figura 25- Dependência das constantes cinéticas n (a) e k (b) em função do teor de zeólita para os nanocompósitos estudados.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 4 apresenta as constantes cinéticas n e k para os hidrogéis (H-0) e (H-25) em diferentes meios salinos de intumescimento. Em relação a constante n e meio salino NaCl, observou-se valores em torno de 0,30. O que pode ser inferindo então a absorção de água em NaCl (independente de sua concentração) segue um transporte anômalo, ou seja, regido tanto por difusão quanto por relaxação de cadeias. Ou seja, o meio salino modificou o mecanismo de transporte de água. Nenhuma tendência em n foi observada para os materiais estudados quando o meio salino foi modificado de NaCl para CaCl_2 e/ou AlCl_3 .

No que diz respeito a constante difusional k , houve sutil aumento no valor de k quando os hidrogéis são postos em solução salina, de modo que em água destilada esse valor foi de $0,20 \text{ h}^{-1}$, enquanto que para diferentes concentrações de NaCl esse valor está acima de $0,30 \text{ h}^{-1}$ e para as demais soluções, este valor chega a $0,55 \text{ h}^{-1}$, evidenciando que a zeólita em soluções salinas influencia na velocidade de absorção de água, aumentando-a. Além disso, foi observado para o hidrogel (H-0) que a constante k tende a aumentar com o aumento da concentração de NaCl, o que também é um indicativo de um provável aumento da velocidade de absorção de água. Já para o nanocompósito (H-25) observou-se apenas uma tendência quando compara-se a carga iônica da solução de intumescimento, ou seja, a constante k tende a aumentar com o aumento dessa.

Tabela 4- Valores obtidos para as constantes cinéticas n e k dos hidrogéis e nanocompósitos em diferentes meios salinos.

		NaCl (mol/L)				CaCl ₂ (mol/L)	AlCl ₃ (mol/L)
		0,05	0,10	0,15	0,20	0,15	0,15
(H-0)	N	0,33	0,27	0,27	0,31	0,31	0,27
	k (h ⁻¹)	0,29	0,39	0,36	0,48	0,33	0,38
(H-25)	N	0,27	0,31	0,26	0,28	0,22	0,14
	k (h ⁻¹)	0,37	0,32	0,39	0,36	0,43	0,55

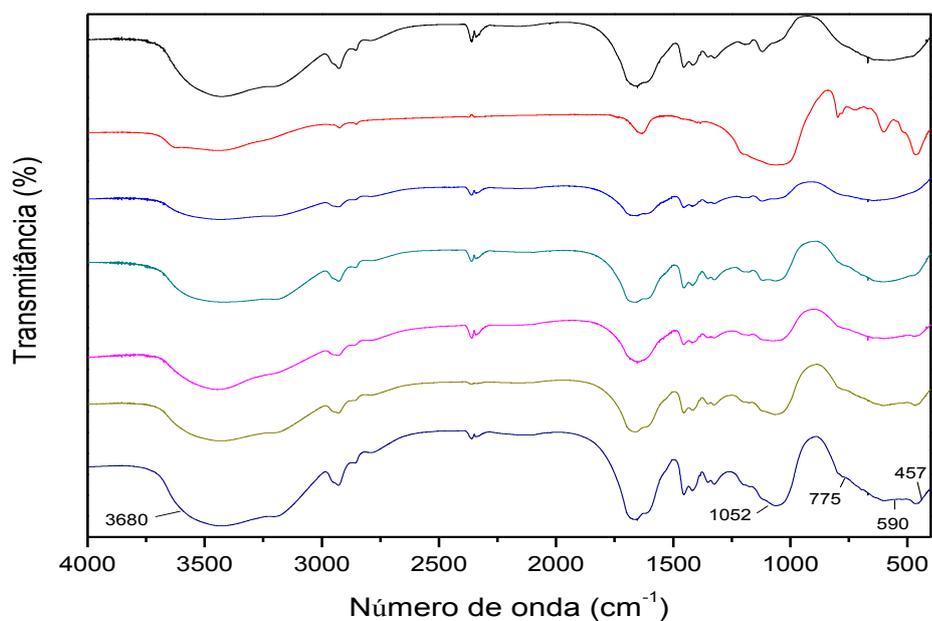
Fonte: Próprio autor

4.3 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

4.3.1 FTIR

Os hidrogéis formados por PAAm, CMC e zeólita foram também caracterizados por espectroscopia transformada de Fourier (FTIR), a fim de identificar as interações químicas dos hidrogéis, de modo que esses espectros estão dispostos na Figura 26. Nos espectros referentes aos nanocompósitos hidrogel-zeólita, observa-se o aparecimento e intensificação com o aumento do teor de nanocarga das bandas nas regiões espectrais de 457, 590, 775 e 1052, 1650 e entre 3000-3700 cm^{-1} , bem como o desaparecimento e redução de bandas nas regiões espectrais de 665 e 1100 cm^{-1} , quando comparado com o espectro de FTIR do hidrogel controle, ou seja, (H-0). Tais bandas são provenientes da nanocarga zeólita, o que é, portanto, consistente com a formação dos nanocompósitos.

Figura 26- Espectros de FTIR do hidrogel sem zeólita (preto); da zeólita (vermelho); do hidrogel com 5% (m/m) zeólita (azul); do hidrogel com 10% (m/m) zeólita (verde); do hidrogel com 15% (m/m) zeólita (rosa); do hidrogel com 25% (m/m) zeólita (verde claro); e 30% (m/m) zeólita (azul escuro).



Fonte: Próprio autor.

As bandas encontradas nos espectros de FTIR dadas na Figura 26 foram comparadas às da literatura e dispostas na Tabela 5.

Tabela 5- Bandas dos espectros FTIR comparadas à literatura para hidrogéis formados por PAAm, CMC e zeólita.

Matriz	Região- Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição espectroscópica	Referência
Hidrogéis formados por PAAm e CMC			
	1060-1050	Grupo OH	Vijan et. al. 2012
	1060-1075	Alongamento do grupo CH–O–CH ₂	Raafat et. al. 2012
	1250-1200	Alongamento C-O	Panic e Velickovic 2014
	1339-1320	-CH ₂ presente em –O-CH ₂ -COO-	Maccarini et. al. 2014
	1352-1340	NH ₂	Guo e Wu, 2008
	1375-1360	-CH e OH	Maccarini et. al. 2014
	1397-1383	Alongamento simétrico –COO	Maccarini et. al. 2014
	1420- 1394	–CH ₂	Raafat et. al. 2012
	1425-1420	Alongamento simétrico –COO	Maccarini et. al. 2014
	1428	C=C devido às vibrações de alongamento nos anéis aromáticos	Zhou et.al. 2013
	1429	Grupo CN	Guo e Wu, 2008
	1610	Carboxilato	Zhou et.al. 2013

	1613	Presença de NH ₂	Guo e Wu, 2008
	1722-1615	Vibração de alongamento dos grupos C=O e NH ₂	Jin et.al. 2013
	2905	Presença de metileno	Zhou et.al. 2013
	2930	Vibração de alongamento do C-H	Raafat et. al. 2012
	3200	Grupo NH ₂	Vijan et. al. 2012
Zeólita			
	791-400	Deformações das bandas de T-O (entre silicatos de alumínio e oxigênio)	Alshameri et. al. 2014
	1000- 1140	Estiramento assimétrico da ligação TO ₄	Panic e Velickovic 2014
	1645, 2970-3600	Vibração de OH de moléculas de água	Alshameri et. al. 2014
	3680	Característica do OH ligado a íons de oxigênio	Alshameri et. al. 2014

Fonte: Próprio autor.

4.4 ANÁLISES EDS

Os resultados das análises EDS foram dispostos na Tabela 6 e identificam qualitativamente os elementos presentes na zeólita pura (H-ZEO) e nos hidrogéis formados por PAAM, CMC e zeólita. As análises correspondem a média de 2 regiões distintas de hidrogéis com 0% (H-0), 10% (H-10), e 20% (H-20), de zeólita. Um exemplo de detecção de EDS é mostrado na Figura 27.

Tabela 6- Resultados das análises EDS para hidrogéis formados por PAAM, CMC e zeólita.

E	HA-0		HA-ZEO- Teórico	HA-ZEO- Experimental		HÁ-10		HA-20	
	% peso	% atôm.	% peso	% peso	% atôm.	% peso	% atôm.	% peso	% atôm.
C	47,25	52,81				48,16	54,58	46,09	53,1
	45,94	51,51				47,05	52,97	42,71	49,42
média	46,59	52,16				47,60	53,77	44,4	51,26
desvio padrão	0,93	0,92				0,78	1,13	2,39	2,60
N	24,65	23,62				18,69	18,16	17,46	17,25
	24,92	23,92				21,67	20,92	22,52	22,35
média	24,78	23,77				20,18	19,54	19,99	19,8
desvio padrão	0,19	0,21				2,10	1,95	3,57	3,60
O	28,1	23,68		60,64	73,5	30,64	26,07	31,58	27,31
	29,14	24,53		60,49	73,38	30,4	25,69	30,1	26,16
média	28,62	24,11		60,56	73,44	30,52	25,88	30,84	26,73
desvio padrão	0,73	0,60		0,10	0,08	0,17	0,26	1,04	0,81
Na			0,1	0,28	0,24	0,06	0,04	0,	0,06
				0,35	0,29	0,04	0,02	0,06	0,04
média				0,31	0,265	0,05	0,03	0,08	0,05
desvio				0,05	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01

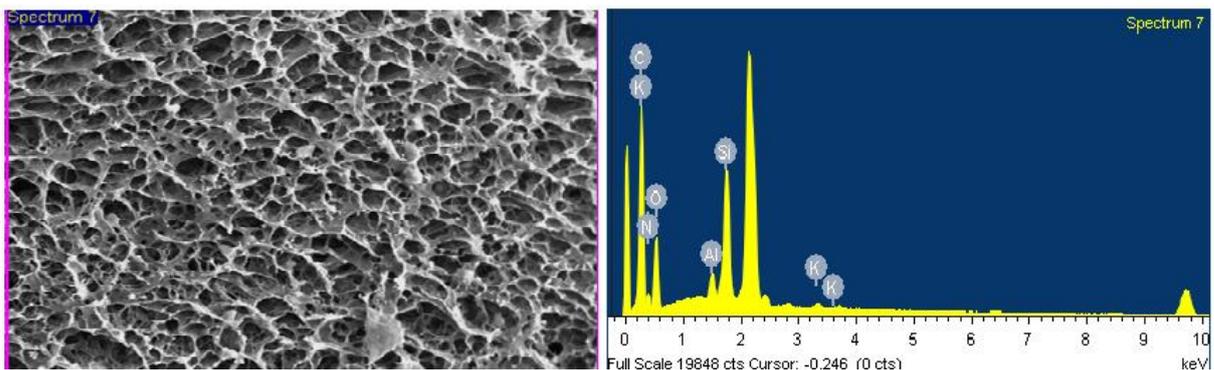
padrão									
Mg			0,9	0,82	0,65	0,06	0,03	0,07	0,04
				0,79	0,63	0,02	0,01	0,03	0,02
média				0,80	0,64	0,04	0,02	0,05	0,03
desvio padrão				0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Al			3,1	5,54	3,98	0,37	0,19	0,73	0,37
				5,53	3,98	0,15	0,08	0,37	0,19
média				5,53	3,98	0,26	0,135	0,55	0,28
desvio padrão				0,07	0	0,15	0,07	0,25	0,12
Si			30,5	28,44	19,63	1,75	0,85	3,45	1,7
				28,48	19,68	0,57	0,28	2,77	1,37
média				28,46	19,65	1,16	0,56	3,11	1,53
desvio padrão				0,02	0,03	0,83	0,40	0,48	0,23
K			1,3	1,86	0,92	0,15	0,05	0,23	0,08
				1,95	0,97	0,04	0,01	0,49	0,18
média				1,90	0,94	0,09	0,03	0,36	0,13
desvio padrão				0,06	0,03	0,07	0,02	0,18	0,07
Ca			2,6	1,71	0,83	0,07	0,02	0,15	0,05
				1,66	0,8	0,03	0,01	0,44	0,15
média				1,68	0,81	0,05	0,01	0,29	0,1

desvio padrão				0,03	0,02	0,02	0,01	0,20	0,07
Fe			0,5	0,72	0,25	0,05	0,01	0,15	0,04
				0,75	0,26	0,02	0,01	0,5	0,12
média				0,73	0,25	0,03	0,01	0,32	0,08
desvio padrão				0,02	0,01	0,02	0	0,24	0,05

Nota: onde E: Elementos; % atom.: porcentagem atômica; HA-ZEO- Teórico: valores fornecidos pelo fabricante através de fluorescência de raios-x (foram detectados ainda níveis muito baixos de P (<0,01%), Cu (<10ppm) e Zn (33ppm)); HA-ZEO-Experimental: valores obtidos pela análise EDS.

Fonte: Próprio autor.

Figura 27- Exemplo do espectro de EDS de um nanocompósito contendo 20 % de zeólita, o qual foi utilizado para construção da Tabela 6.



Fonte: Próprio autor.

É possível concluir com a análise da Tabela 6 que os hidrogéis poliméricos do conjunto H-0 são compostos somente pelos elementos C, N e O em % atômica de 51,40% ±

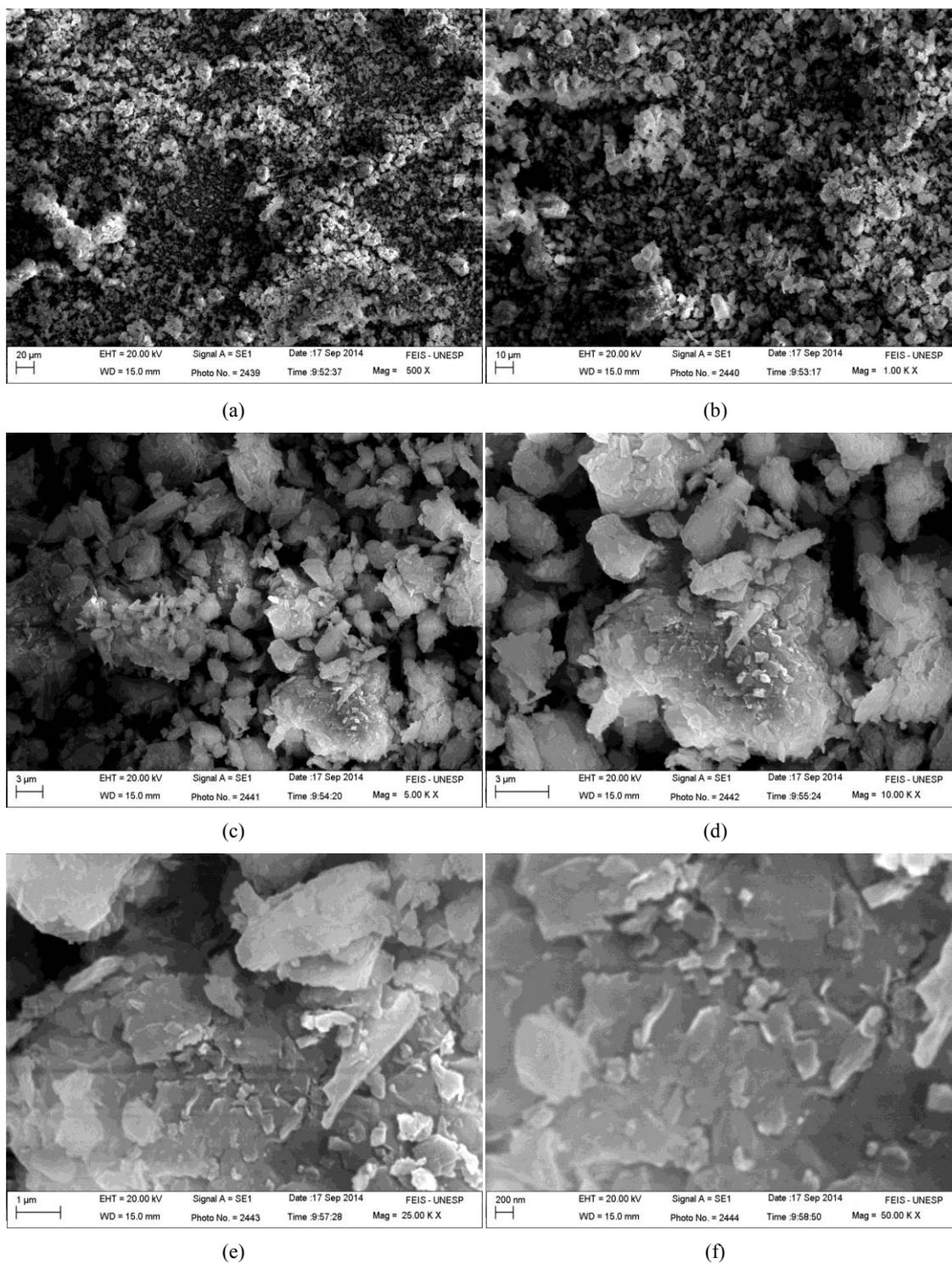
2,02 % de C, $30,51\% \pm 9,74$ de N e $18,14\% \pm 7,83\%$ de O, como esperado. Assim como, os resultados de EDS para zeólita pura não apresentou teor de C, pois a mesma se trata de um material inorgânico. Sendo a mesma composta basicamente por % atômica de $73,44\% \pm 0,10$ de O; $0,32\% \pm 0,03$ de Na; $0,6\% \pm 0,01\%$ de Mg; $4,0 \pm 0,0\%$ de Al; $20,0 \pm 0,03\%$ de Si; $0,94\% \pm 0,03\%$ de K; $0,82\% \pm 0,02\%$ de Ca e $0,26 \pm 0,01\%$ de Fe. Foram observados 2 efeitos principais que são indícios da presença de zeólita na matriz de PAAm-CMC: 1) diminuição da % de N e aumento da % de O nos EDS dos nanocompósitos. Esses efeitos são atribuídos à ausência de N e elevada % de O na zeólita; 2) uma vez que os hidrogéis formados por PAAm e CMC não apresentam % dos elementos Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe, e os mesmos foram detectados nos EDS dos nanocompósitos, indicam a modificação da matriz controle (H-0).

4.5 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

A análise morfológica da zeólita e dos hidrogéis de PAAm/ CMC, e PAAm/CMC/ zeólita foi realizada a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), considerando imagens com 500, 1000, 5000, 10000 e 25000 X de ampliação.

Observando a micrografia da zeólita pura (Figura 28) podemos observar que a estrutura morfológica da zeólita é bastante granulada e não uniforme devida à má distribuição dos grãos, os quais formam pequenos aglomerados de distribuição de diversos tamanhos, evidenciando que mesmo se tratando de uma superfície constituída por grãos prensados, tal superfície apresenta aspecto quebradiço e granular.

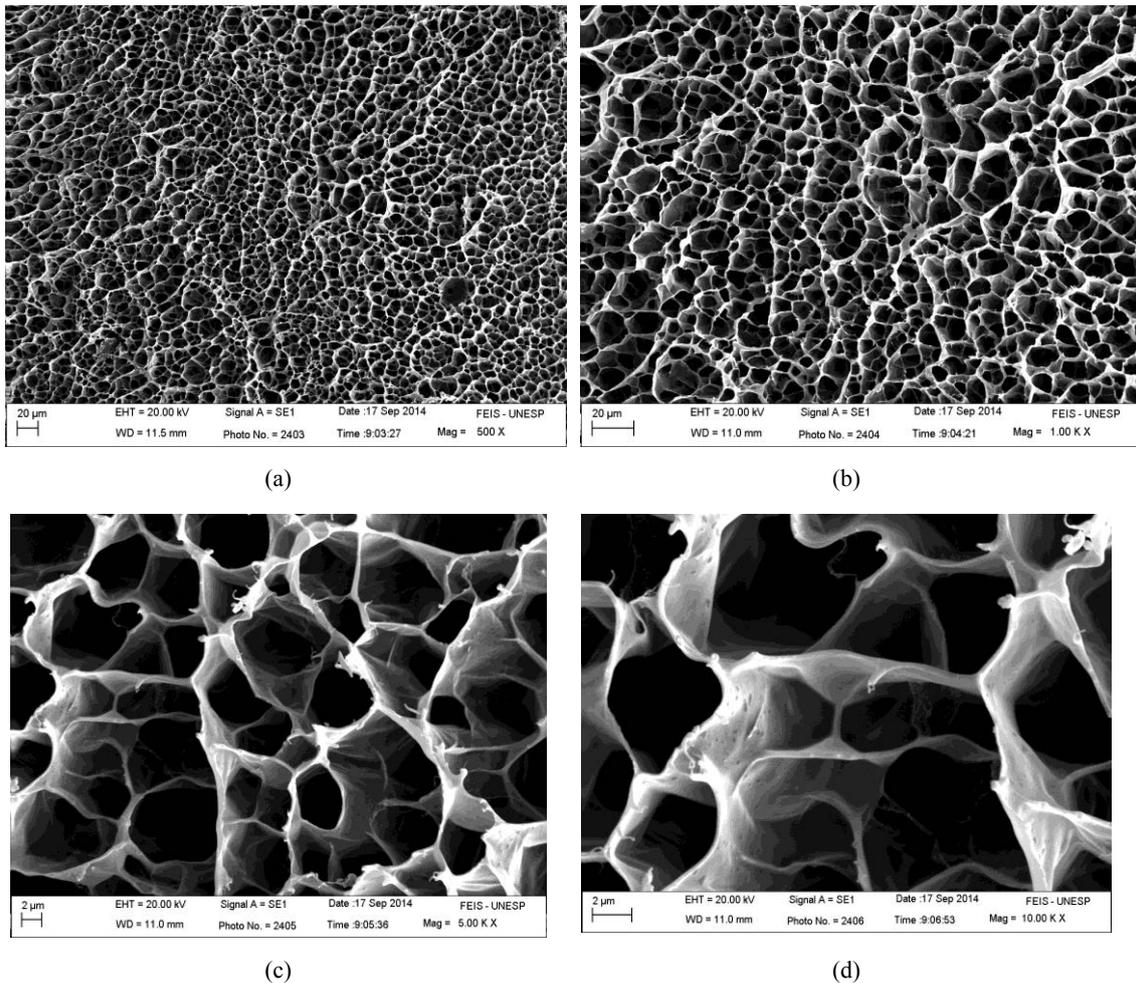
Figura 28- Conjunto de micrografias obtidas por MEV da zeólita pura H-ZEO.

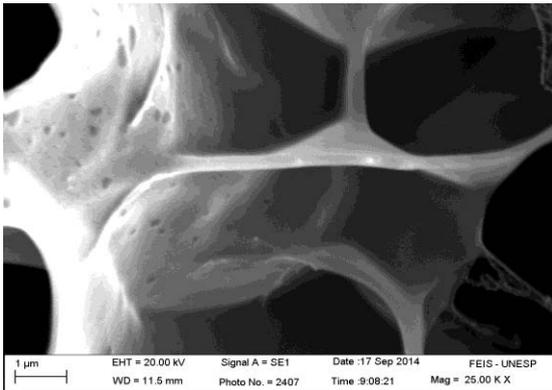


Fonte: Próprio autor.

A partir das figuras do conjunto de micrografias do hidrogel puro (Figura 29) podemos visualizar um hidrogel poroso, de modo que a distribuição e o tamanho desses poros possuem forma razoavelmente definida e uniforme. Observamos também que a superfície dos poros é bastante lisa, havendo poucas irregularidades.

Figura 29- Conjunto de micrografias obtidas por MEV do hidrogel puro H-0.





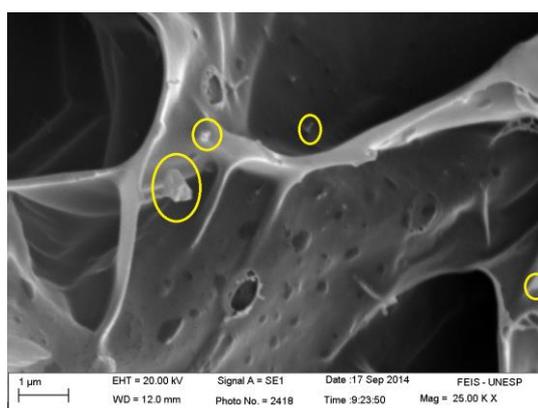
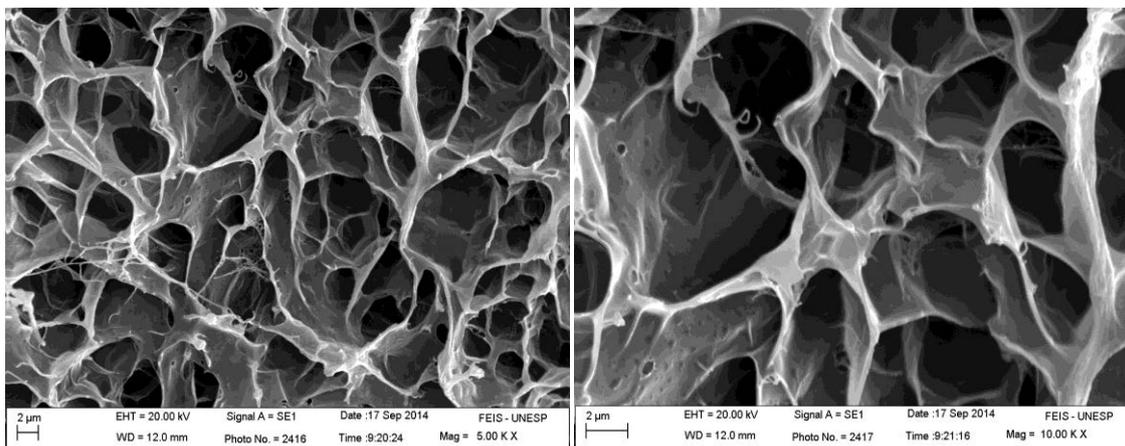
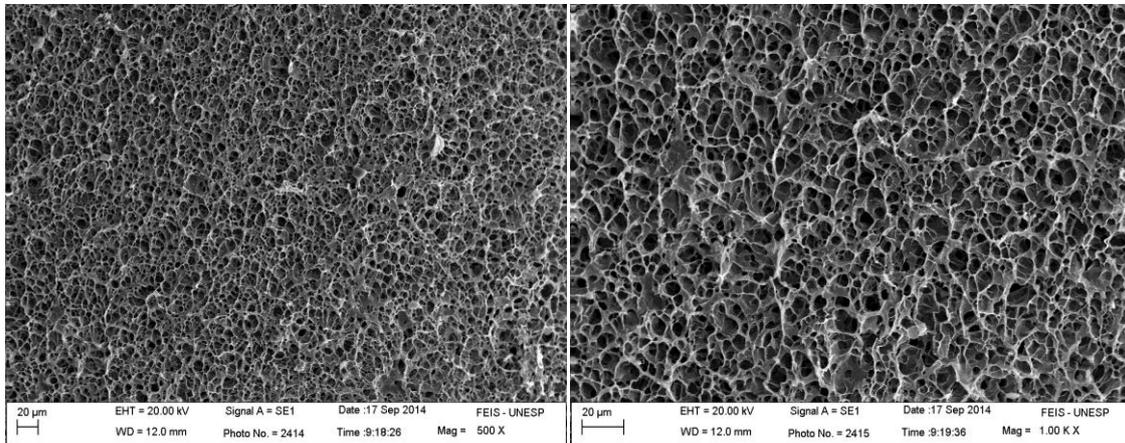
(e)

Fonte: Próprio autor.

O conjunto de micrografias do hidrogel com 10% de zeólita- H-10 (Figura 30) também evidencia um hidrogel bastante poroso, de modo que com a inserção da zeólita é notável uma leve diminuição do tamanho desses poros, com conseqüentemente aumento de sua quantidade e sua irregularidade. Como resultado, a incorporação da zeólita interfere diretamente no intumescimento do gel, diminuindo-o. Notamos que não houve grandes alterações na superfície do hidrogel, evidenciando que a zeólita foi incorporada à sua matriz de modo satisfatório, formando um material razoavelmente homogêneo, apesar de haver, possivelmente, pontos com possíveis aglomerados de zeólitas (como destacado na Figura 30 (e) e 31 (d) em amarelo).

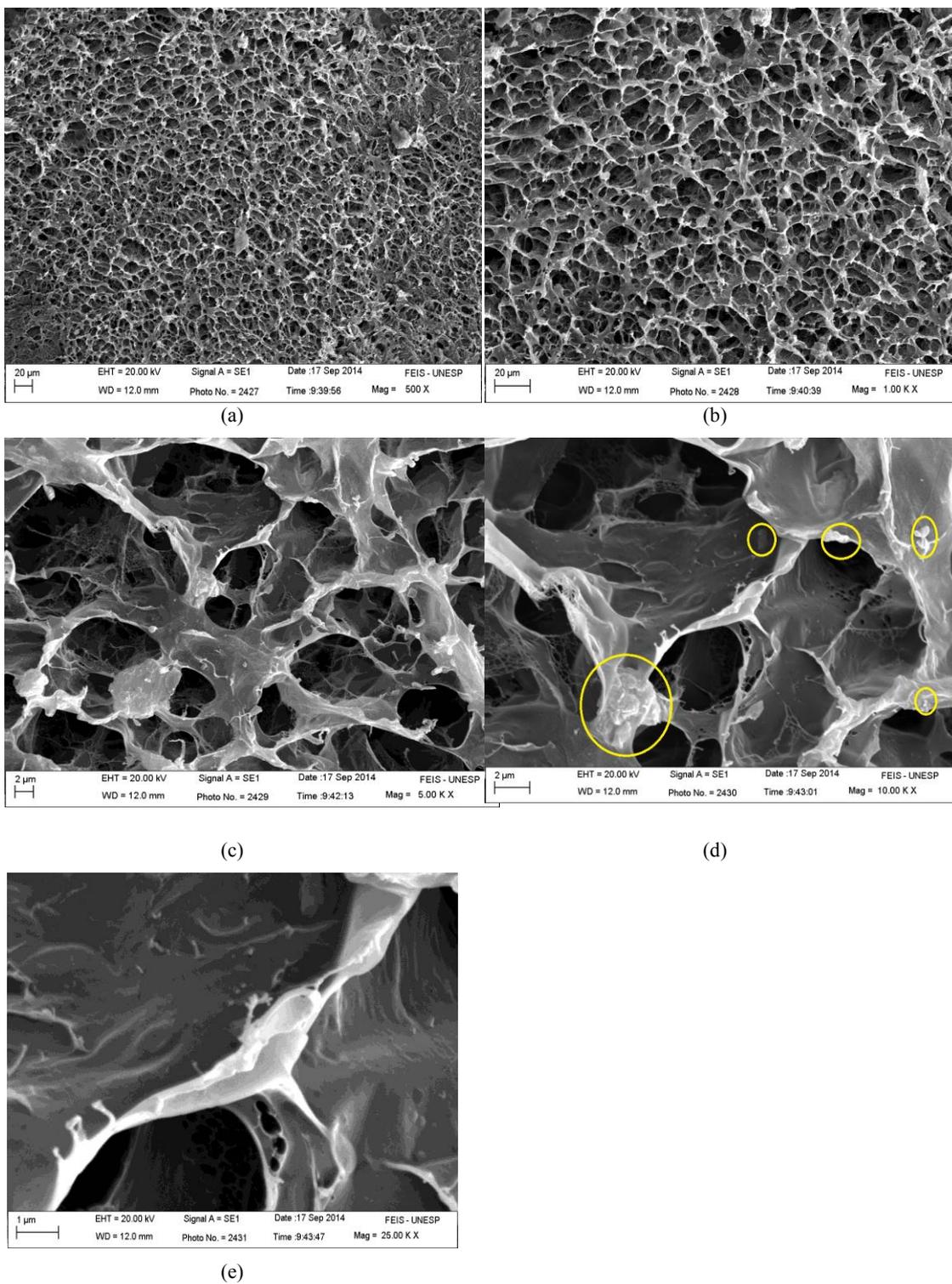
No que diz respeito ao conjunto de micrografias do hidrogel com 20% de zeólita- H-20 (Figura 31) podemos observar grande quantidade de poros diminutos e distribuídos irregularmente pelo hidrogel, o que dificulta a precisão do tamanho médio dos poros, o que facilita a comunicação entre esses poros, atribuindo elevada perda de formato. Assim como no hidrogel com 10% de zeólita, a incorporação desta na matriz polimérica interfere diretamente no grau de intumescimento do material, diminuindo-o. Porém macroscopicamente, não houve mudanças significativas, apenas uma leve rugosidade ao redor dos poros em ampliações maiores foi observada, evidenciando novamente que a zeólita foi incorporada à matriz satisfatoriamente.

Figura 30- Conjunto de micrografias obtidas por MEV do hidrogel com 10% zeólita- H-10, tendo destacado possíveis aglomerados de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

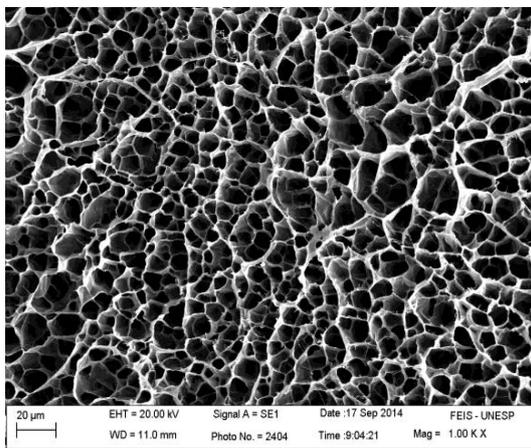
Figura 31- Conjunto de micrografias obtidas por MEV do hidrogel com 20% zeólita- H-20, tendo destacado possíveis aglomerados de zeólita.



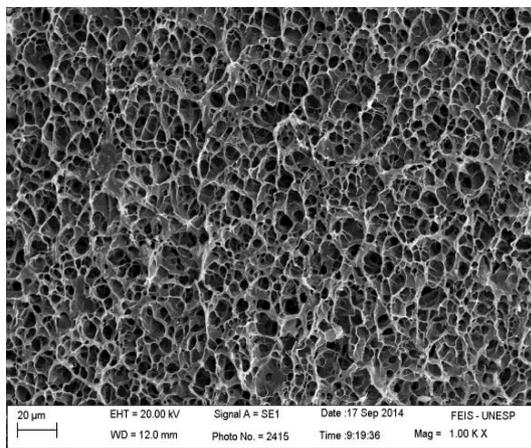
Fonte: Próprio autor.

Percebemos com as micrografias que há diminuição no tamanho dos poros dos hidrogéis quando é incorporada a zeólita, e isso fica evidente qualitativamente na Figura 32. Por outro lado, devido ao tamanho e a quantidade deles serem bem heterogêneas, uma análise quantitativa precisa é muito difícil.

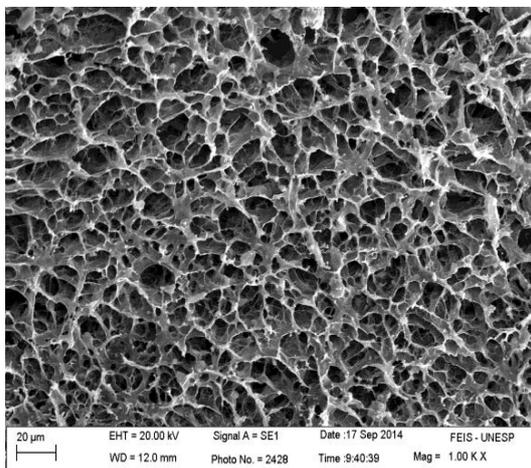
Figura 32- Comparativo de conjuntos de micrografias a fim de evidenciar a diminuição no tamanho dos poros para H-0 (a), H-10 (b) e H-20 (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

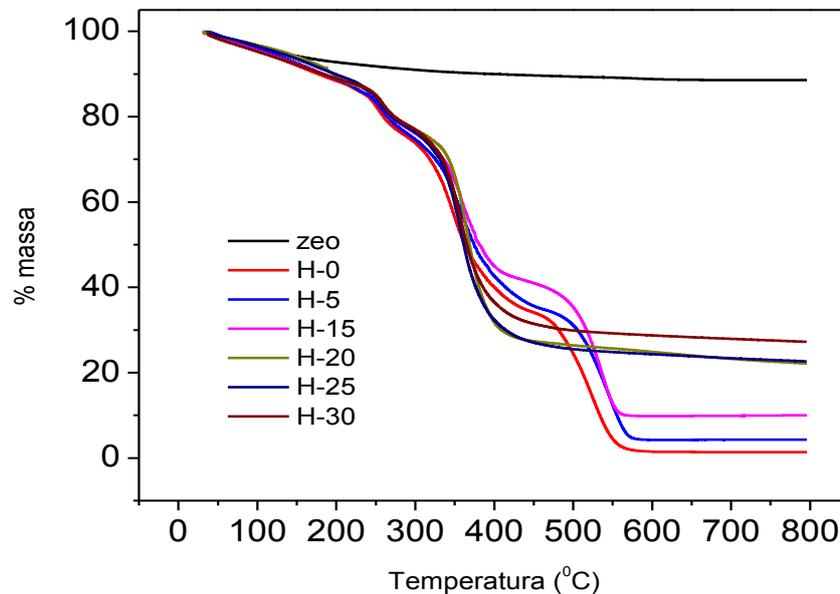
4.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS

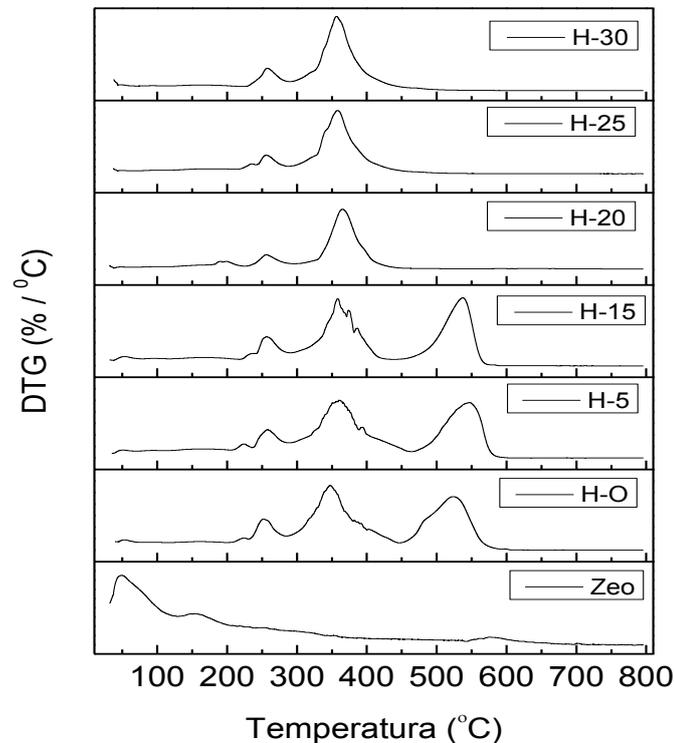
Analisando os gráficos de TG e DTG presentes na Figura 33, temos que de maneira geral até a temperatura aproximada de 400°C, os hidrogéis analisados apresentam praticamente o mesmo comportamento em relação à perda de massa devido a temperatura, apresentando discrepâncias mais significativas a partir dessa temperatura. Para todos os materiais analisados podemos perceber que em torno dos 100° ~ 150°C há ligeira perda de massa a qual pode estar relacionada à evaporação de água e outros voláteis (CARBINATTO, 2010; AOUADA et al., 2008). A perda de água no polímero está relacionada à sua reticulação, e conseqüentemente à sua estabilidade, de modo que quanto maior sua reticulação maior a estabilidade da molécula, o que está relacionado à quebra de ligações polares. Em aproximadamente 200°C há possível perda de massa que pode ser relacionada à degradação do grupo amida, presente na PAAm e/ou segmentos de MBAAm, assim como em 250°C há perda de H₂O, NH₃ e CO₂ provenientes da degradação de tais grupamentos. Em aproximadamente 290°C as imidas (grupo funcional com duas carbonilas ligadas a um mesmo nitrogênio) se decompõem em nitrilas, formando na cadeia polimérica, alguns hidrocarbonetos. Concomitantemente, eventos relacionados à CMC podem estar ocorrendo dentro das faixas de temperaturas mencionadas, o que pode mascarar tais eventos e, portanto, tais picos não foram observados. Por exemplo, nas faixas de temperatura de 100°C e 280-290°C ocorrem provavelmente à evaporação de água e inicia-se a decomposição de polissacarídeos (AOUADA et al. 2008).

Pode-se observar também nos hidrogéis e nos nanocompósitos até 15 %(m/m) zeólita um evento térmico entre 450-600 °C. Acredita-se que esse evento esteja relacionado a queima total da fração polimérica e dos possíveis hidrocarbonetos formados a partir da decomposição dos grupamentos imidas. Esse evento não é observado em quantidades maiores de zeólitas, atribuindo então esse efeito a um aumento de estabilidade térmica. Além disso, outros indícios que podem estar relacionados ao provável aumento de estabilidade térmica com a adição de zeólita são: 1) aumento da temperatura inicial de degradação do grupamento amida: essa temperatura sofre incremento de 208 °C para (H-0) e (H-5), para 223 °C (H-15), 231 °C (H-20), 226 °C (H-25) e 230 °C (H-30); 2) aumento da temperatura inicial de degradação da imida: 288 °C para (H-0); 295 °C (H-5), 300-305 °C para os demais nanocompósitos.

Em relação à fase final das curvas TG, foi observado que a análise do resíduo final está coerente com a composição dos nanocompósitos. Uma vez que a zeólita apresenta praticamente somente eventos térmicos relativos à dessorção de água e voláteis, observado em temperatura até 100-120 °C e perda de possível matéria orgânica entre 120-200 °C, já esperado que quantidades maiores dessa estrutura apresentassem quantidades maiores de resíduos até a faixa de temperatura analisada. Pois para observar sua degradação seria necessária temperatura mais elevada.

Figura 33- Curvas TG e DTG para hidrogéis H- Zeo, H-0, H-5, H-15, H-20, H-25 e H-30.





Fonte: Próprio autor.

As curvas de DSC representadas na Figura 34 comprovaram certo caráter amorfo dos nanocompósitos, visto que somente 2 picos alargados foram observados após o término desse estudo térmico. Em decorrência desse efeito, não foi observada nenhuma transição de fase relacionada à temperatura de transição vítrea das matrizes. O evento térmico localizado entre $T = 50 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ está provavelmente relacionado ao calor necessário para provocar a mudança de água residual (ou de hidratação) do hidrogel de seu estado líquido para gasoso. Observa-se nitidamente uma diminuição dessa área com o incremento do teor de zeólita, indicando menor quantidade de água presente na matriz. A partir do cálculo dessa área, quantificado pelo valor de ΔH , foi possível observar e confirmar tal dependência. Identificando assim, uma relação existente entre o teor de zeólita e o ΔH . Os resultados obtidos na Tabela 7 são melhores visualizados na Figura 35, a qual se apresenta bastante semelhante à Figura 15 (b), Esses resultados corroboram com os resultados de grau de intumescimento.

Tabela 7- Relação entre o teor de zeólita nos nanocompósitos e ΔH envolvido no processo endotérmico registrado pelo DSC.

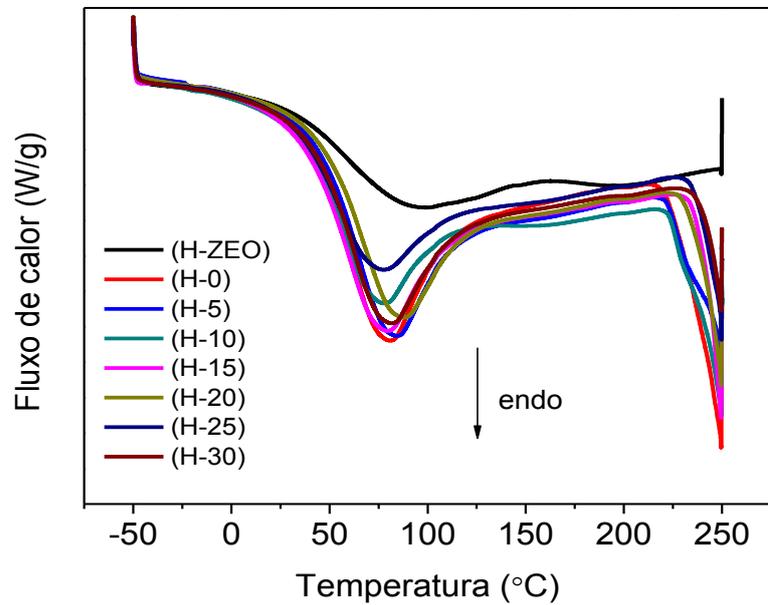
Amostra	Temperatura média (° C)	ΔH (J/g)*
H-Zeo	86,21	34,0
H-0	78,80	122,9
H-5	80,57	110,6
H-15	75,13	95,2
H-20	83,19	95,8
H-25	74,41	84,9
H-30	79,01	109,2

Nota: * calculado a partir da temperatura inicial de 25°C e temperatura final de 125°

Fonte: Próprio autor.

Visto que o evento térmico iniciado em temperatura próximo a 215 °C é um evento endotérmico, esse provavelmente está relacionado à energia necessária para ocorrer a quebra de ligação dos grupamentos amida (T_i), sendo essa a etapa inicial de sua degradação (como discutido anteriormente nas análises de TG). Ao analisar tal temperatura, foi observado um incremento dessa com o incremento do teor de zeólita nos nanocompósitos (Tabela 8), o que é um forte indicio de aumento de estabilidade térmica.

Figura 34- Curvas de DSC para hidrogéis H- Zeo, H-0, H-5, H-15, H20, H-25 e H-30.



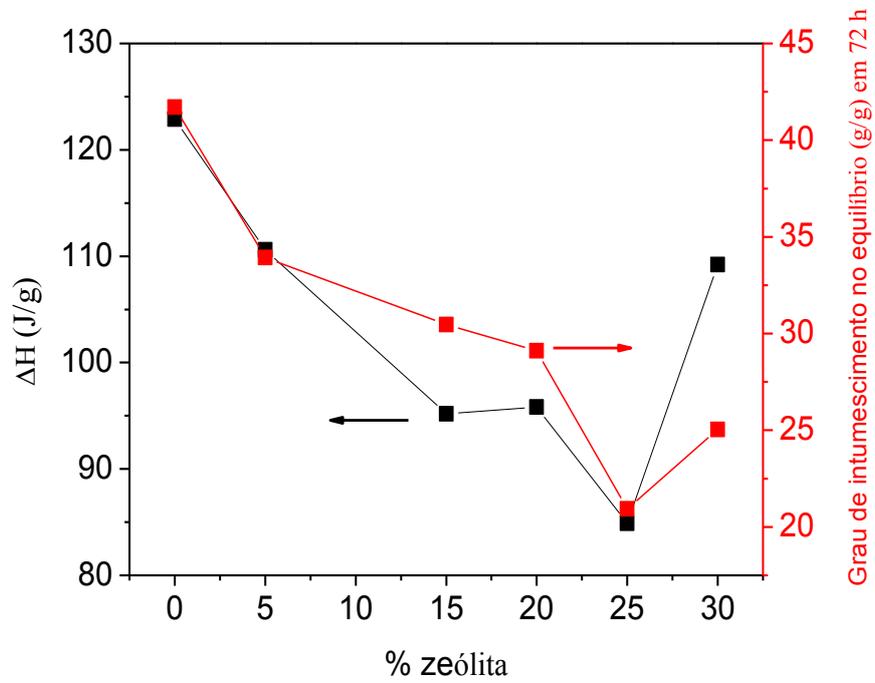
Fonte: Próprio autor.

Tabela 8- Dependência da temperatura inicial de quebra da ligação amida (T_i) com o aumento do teor de zeólita nos nanocompósitos.

Teor de zeólita (% m/m)	T_i (°C)
0	215,6
5	219,2
10	220,0
15	226,9
20	225,8
25	228,4
30	231,7

Fonte: Próprio autor.

Figura 35- Comparativo entre dependência do teor de zeólita e ΔH para os nanocompósitos, e Grau de intumescimento.



Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Foi possível obter com reprodutibilidade novos nanocompósitos híbridos com potencialidade de aplicação em sistemas de liberação controlada. Concluímos que os hidrogéis de PAAm, CMC e zeólita apresentaram menor capacidade de absorção de água (grau de intumescimento) quando comparados a hidrogéis puros, principalmente quando a zeólita é dispersa sob agitação com alta rotatividade (agitador mecânico de hélice). Percebemos que a concentração de catalisador TEMED tem forte influência sobre o grau de intumescimento dos hidrogéis, pois age diretamente na velocidade e na formação das reações.

No que diz respeito a diferentes meios de intumescimento, temos que as soluções salinas contendo cargas de contra-íons maiores (Ca^{2+} e Al^{3+}) apresentam menor desempenho no grau de intumescimento devido a possíveis atrações eletrostáticas matriz/contra-íon que podem retrair as cadeias poliméricas; enquanto que soluções com menor carga e quantidade de íons dispersos Na^+ apresentam melhor desempenho.

Como visto nas análises FTIR, MEV e EDS podemos afirmar que houve interação entre os hidrogéis de PAAm e CMC com a zeólita, e esta por sua vez diminui o tamanho dos poros, influenciando diretamente no grau de intumescimento dos hidrogéis. Por meio das análises térmicas pudemos concluir que a zeólita pode influenciar na estabilidade térmica do nanocompósito, atribuindo-lhe maior resistência térmica.

Concluímos então que os hidrogéis de PAAm, CMC e zeólita são bastante promissores para aplicabilidade em liberação prolongada e controlada de algumas substâncias, como possíveis espécies agroquímicas em diferentes plantios; pois os valores dos parâmetros cinéticos nos mostram que a difusão é do tipo *Fickiana*, havendo pouca variação na velocidade de reação dos nanocompósitos estudados. Tal potencialidade deverá ser constatada após os testes de sorção e dessorção controlada de insumos agrícolas a partir desses nanocompósitos desenvolvidos aqui.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos a partir desse estudo indicaram que esses materiais híbridos são promissores para aplicação como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.

Visando a continuidade dessa linha de pesquisa e a comprovação de sua potencialidade de aplicação, algumas etapas são sugeridas abaixo:

- realizar a caracterização estrutural e mecânica por meio de medidas de difração de raios-X e testes de compressão, respectivamente;
- estudar o processo de liberação de nutrientes e pesticidas a partir desses materiais híbridos em água e posteriormente em solos;
- estudar a degradação desses materiais em solos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. F. S. L. **Preparação e caracterização de hidrogéis para aplicações biomédicas**. Coimbra: 2010. 272 f. Tese (Doutorado)- Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.
- 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**, Mülheim an der Ruhr, v. 196, n. 1, p. 145, 2014.
- ALVES, T. V. G. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida-co-metilcelulose como sistemas carreadores de cloridrato de propranolol**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Instituto de Ciências da Saúde – Universidade Federal do Pará, Pará, 2011.
- AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 2009. 124f. Tese (Doutorado)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. **Hidrogéis Biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas**. São Carlos: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2008. 33 p. (Documentos, 28). ISSN 1678-0434.
- AOUADA, F. A.; MOURA, M. R.; GIROTTO, E. M; RUBIRA, A. F. & MUNIZ, E. C. Caracterização de hidrogéis condutores constituídos por PAAm e pedot/pss por meio de planejamento fatorial”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 6, p. 126, 2008.
- AOUADA, F. A.; MUNIZ, E. C; VAZ, C. M. P. & MATTOSO, L. H. C. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1482, 2009.
- AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A. & GONÇALVES, A. C. A. Uso de hidrogéis na agricultura. **Revista do programa de Ciências Agro- Ambientais**, Alta Floresta, v. 1, n. 1, p 23, 2002.
- BARCELLOS, I. O.; KATIME, I. A.; PIRES, V. S. & NUNES, A. T. Influência do comonômero e do método de polimerização na cinética de liberação de fenobarbitona a partir de hidrogéis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, n. 2, p. 110, 2000.
- BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; POLIDORO, J. C. **Potencial de uso de zeólitas na agropecuária**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. 46 p. (Documentos, 85). ISSN 1980-6841.

- BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E. & MATTOSO, L. H. C. Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: Efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 4, p. 311, 2012.
- BRITTO, C. W. Q.; RODRIGUES, F. H. A.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, R. L. D.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A. & MUNIZ, E. C. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 40, 2013.
- CALISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 844 p.8
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010. 280 p.
- CARBINATTO, F. M.; **Matrizes poliméricas reticuladas de alta amilose e pectina para liberação controlada de fármacos**. 2010.109 f. Dissertação (Mestrado)-, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Araraquara, 2010.
- COELHO, S. C. G. **Avaliação da adesão e viabilidade celular em hidrogéis baseados no dextrano oxidado**. Covilhã: 2008. 82 f. Dissertação (Mestrado)- Univerisdade da Beira Interior- UBI, Covilhã, 2008.
- COELHO, S. L. **Desenvolvimento e caracterização de hidrogel para liberação de nitrofurazona**. 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade de Sorocaba, Sorocaba, 2012.
- COSTA, R. A. S. **Síntese e teste de hidrogéis inteligentes para a liberação controlada de fármaco**. 2013. 205 f. Dissertação (Mestrado)- Escola Superior de Tecnologia e Gestão- IPB, Bragança, 2013.
- DE-KUN ZHANG, D.-G. W.-J.-R. Research on the Long Time Swelling Properties of Poly (vinyl alcohol) / Hydroxylapatite Composite Hydrogel. **Journal of Bionic Engineering**, Jilin,v. 6, n. 1, p. 22, 2009.
- DEUS, F. R. **Síntese e propriedades físicas de poli (metacrilato de metila-CO-metacrilato de 9-metil antracênica)**. 2003. 133 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Paraná- UFPR, 2003.
- FARRIS, S.; SCHAICH, K. M.; LIU, L; PIERGIOVANNI, L. & YAM, K. L. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Norwich, v. 20, n. 8, p. 316, 2009.

GERLACH, G.; ARNDT, K. F. **Hydrogel sensors and actuators: engineering and technology**. 6. ed. Dresden: Springer, 2010. 272 p. (Series on Chemical Sensors and Biosensors).

GERVÁSIO, E. S.; FRIZZONE, J. A. Caracterização físico-hídrica de um condicionador de solo e seus efeitos quando misturado a um substrato orgânico. **Irriga**, Botucatu, v. 9, n. 2, p. 94, 2004.

GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1215, 2011.

GUIDI, G.; The effect of silicone hydrogel contact lens composition on dexamethasone release. **Journal of biomaterials applications**, Londres, v. 29, n. 2, p. 222, 2014.

GUILHERME, M. R. **Síntese de hidrogéis superabsorventes à base de pectina para liberação prolongada de água e insumos agrícolas**. 2010. Tese (Pós Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 2010, Campinas, 2010.

GUO, Y.; WU, P. FTIR spectroscopic study of the acrylamide states in AOT reversed micelles. **Journal of Molecular Structure**, Coimbra, v. 883, n. 1, p. 31, 2008.

JIN, Z.; LI, W.; CAO, HONGWEI, C.; ZHANG, X.; CHEN, G.; WU, HAO.; GUO, C.; ZHANG, Y.; KANG, H.; WANG, Y. & ZHAO, K. Antimicrobial activity and cytotoxicity of N-2-HACC and characterization of nanoparticles with N-2-HACC and CMC as a vaccine carrier, **Chemical Engineering Journal**, Irlanda do Norte, v. 221, n. 1, p. 331, 2013.

JONES, A.; VAUGHAN, D. Hydrogel dressings in the management of a variety of wound types: A review. **Journal of Orthopaedic Nursing**, Hull, v. 9, n. 1, p. 1, 2005.

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 885, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/ CNPQ, 1995. 35 p. (Documentos, 68). ISSN 0103- 7382

MACCARINI, M.; ATREI, A.; INNOCENTI, C. & BARBUCCI, R. Interactions at the CMC/magnetite interface: Implications for the stability of aqueous dispersions and the magnetic properties of magnetite nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne- la Vallée, v. 462, n. 1, p. 107, 2014.

MALMONGE, S. M.; ZAVAGLIA, C. A. C. Hidrogéis de poliHEIVIA para reparo de defeitos da cartilagem articular: Síntese e Caracterização Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 7, n. 2, p. 22, 1997.

MANDAL, B.; RAY, S. K. Synthesis of interpenetrating network hydrogel from poly (acrylic acid-co-hydroxyethyl methacrylate) and sodium alginate: Modeling and kinetics study for removal of synthetic dyes from water. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 98, n. 1, p. 257, 2013.

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**, Hevelee, v. 122, n, 1, p. 384, 2014.

PAVANATTI, H. C. **Introdução à tecnologia dos materiais**. Florianópolis: Departamento acadêmico de Metal- IFSC, 2010. 171 p.

POURJAVADI, A.; DOULABI, M.; SOLEYMAN, R.; SHARIF, S.; EGHTESEADI, S. A. Synthesis and characterization of a novel (salep phosphate) - based hydrogel as a carrier matrix for fertilizer release. **Reactive and Functional Polymers**, Tóquio, v. 27, n. 10, p. 667, 2012.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A.; SALARI, D.; REYHANITABAR, A. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate- g- poly (acrylic acid- co- acrylamide)/ clinoptilolite and its application as slow release fertilizer. **Journal of Polymer Research**, Taiwan, v. 21, n.2, p. 344, 2014.

RAAFAT, A. I.; EID, M.; EL- ARNAOUTY, M. B. Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Singapura, v. 283, n. 1p. 71, 2012.

READ, M. L.; MORGAN, P. B.; KELLY, J. M.; CODINA, C. M. Dynamic Contact Angle Analysis of Silicone Hydrogel Contact Lenses. **Journal of Biomaterials Applications**, Bethesda, v. 26, n. 1, p, 85, 2010.

REIS, A. V. **Aplicações de goma arábica modificada no desenvolvimento de hidrogéis para uso como dispositivos de liberação modificada de fármaco**. 2007. 122f. Tese (Doutorado)- Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá- UEM, Maringá, 2007.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release. I Fickian and non fickian release from non- swelliabile devices in the formo f slabs, sheres, cylinders or discs. **Journal of Controlled Release**, Bethesda, v. 5, n.1, p. 23, 1987.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Santa Catarina: Departamento de Engenharia Mecânica- UFSC, 2013. 47 p.

RODRIGUES, N. O. L. **Estudo da liberação controlada de fármacos por hidrogéis de PVA/ Atapulgita**. Rio de Janeiro: Escola Politécnica- UFRJ, 2012. 54 p. Projeto de Graduação.

RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; GUILHERME, M. R.; PAULINO, A. T. & TAMBOURGI, E. B. Morfologia de hidrogéis-IPN termo-sensíveis e pH-responsivos para aplicação como biomaterial na cultura de células. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 105, 2009.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 550 p. ISBN 978- 7605-160-2

SKOTNITSKY, C. C.; JONES, L.; WILLIAMS- LYN, D. Two presentations of contact lens-induced papillary conjunctivitis (CLPC) in hydrogel lens wear: Local and general. **Optometry And Vision Science**, Orlando, v. 83, n. 1, p. 27, 2006.

SORBARA, L.; JONES, L.; WILLIAMS-LYN, D. Contact lens induced papillary conjunctivitis with silicone hydrogel lenses. **Contact Lens and Anterior Eye**, Birmingham, v. 32, n. 2, p. 93, 2009.

SOTOUDEH, S.; BARATI, A.; DAVARNEJAD, R. & FARAHANI, M. A. Antibiotic release process from hydrogel nano zeolite composites. **Middle-East Journal of Scientific Research**, Cairo, v. 12, n. 3, p. 392, 2012.

VAZ, F. **Hidrogéis**. Coimbra: Instituto Superior Técnico- UTL, 2014. 16 p. Apresentação de Slides.

VIJAN, V.; KAITY, S.; BISWAS, S.; ISSAC, J. & GHOSH, A. Microwave assisted synthesis and characterization of acrylamide grafted gellan, application in drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 90, n.1, p. 496, 2012.

VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 20, n. 1, p. 51, 2010.

ZHAO, L.; XU, L.; MITOMO, H.; YOSHII, F. Study of the properties of hydrolyzed polyacrylamide hydrogels with various pore structures and rapid pH- sensitives. **Reactive and functional polymers**, Tóquio, v. 70, n. 9, p. 602, 2010.

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**, Worcester, v. 97, n. 2, p. 429, 2013.