

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO”**

**FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

FABRÍCIO NUNES TANAKA

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS
BASEADOS EM POLISSACARÍDEO E ZEÓLITA PARA APLICAÇÃO
EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

Ilha Solteira
2015

FABRÍCIO NUNES TANAKA

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS
BASEADOS EM POLISSACARÍDEO E ZEÓLITA 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: Química dos Materiais.

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada
Orientador

Ilha Solteira
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

T161d Tanaka, Fabrício Nunes.
Desenvolvimento de hidrogéis nanoestruturados baseados em polissacarídeo e zeólita para aplicação em sistemas de liberação controlada / Fabrício Nunes Tanaka. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
93 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2016

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Hidrogel nanoestruturado. 2. Agrotóxico. 3. Fertilizante. 4. Liberação controlada. 5. Zeólita. 6. Polissacarídeo.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Desenvolvimento de hidrogéis nanoestruturados baseados em polissacarídeo e zeólita para aplicação em sistemas de liberação controlada

AUTOR: FABRICIO NUNES TANAKA

ORIENTADOR: Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. CAUE RIBEIRO DE OLIVEIRA

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Data da realização: 04 de agosto de 2015.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, e gostaria de agradecer especialmente a Angélica Araujo Cerizza, por todo amor, pelo apoio, e por me fazer querer me tornar um homem melhor a cada dia.

A minha família pelo apoio emocional, e por estarem sempre dispostos a me ajudar durante essa trajetória.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, em especial ao Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada, pela paciência e pela orientação.

A Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), e a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), e o Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade.

Aos colegas do Departamento de Física e Química, e pelas amizades conquistadas durante o mestrado em Ilha Solteira.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo auxílio financeiro.

LISTA DE ABREVIações

θ =	ângulo de incidência
λ =	comprimento de onda da radiação incidente
AAm =	acrilamida
CMC =	carboximetilcelulose
d =	distância interplanar
DRX =	Difração de Raios-X
DSC =	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG =	Análise Termogravimétrica Diferencial
EDX =	Energia Dispersiva de Raios-X
f =	funcionalidade
FTIR=	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
k =	constante de difusão
MBAAm =	N'-N-metilenobisacrilamida
MEV =	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA =	ácido metacrílico
M _s =	massa dos hidrogéis secos
M _t =	massa dos hidrogéis intumescidos
M _{eq} =	massa dos hidrogéis no estado de equilíbrio
n =	expoente difusional
n=	ordem de reflexão
PAAm =	poliacrilamida
PMMA =	poli(ácido metacrílico)
Q =	grau de intumescimento
Q _{eq} =	grau de intumescimento em equilíbrio
T ₀ =	temperatura inicial
T _f =	temperatura final
TG =	Análise Termogravimétrica
T _{máx} =	temperatura máxima

$x =$ valência do cátion
 $\Delta H =$ variação da entalpia

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1-** Porcentagem em peso aproximada dos principais óxidos da zeólita ZK406H obtida pela técnica de fluorescência de raio-x.....32
- Tabela 3.2-** Concentrações de MAA, AAm, CMC e MBAAm, utilizadas nas sínteses dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC.....33
- Tabela 3.3-** Concentrações de MAA, AAm, CMC, MBAAm e zeólita, utilizadas nas sínteses dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e Zeólita.....34
- Tabela 4.1-** Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA, para hidrogéis com diferentes massas de MAA (7,5; 10 e 15% m/v)40
- Tabela 4.2-** Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA e PAAm com diferentes teores de CMC (0,5; 0,75 e 1,0 % m/v)45
- Tabela 4.3-** Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, para hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita (0; 0,5; 1; 1,5 e 2% da massa em relação a massa de MAA + AAm)48
- Tabela 4.4-** Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC com 0 e 1,5% de zeólita, para em diferentes meios de intumescimento.....52
- Tabela 4.5-** Valores de k e n para hidrogéis de PMAA 7,5; 10 e 15% m/v.....58
- Tabela 4.6-** Valores da massa atômica (%), para os elementos da zeólita pura, do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 5 e 1,5% de zeólita.....74
- Tabela 4.7-** Valores da porcentagem atômica (%), para os elementos da zeólita pura, do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 5 e 1,5% de zeólita.....75
- Tabela 4.8-** Valores das faixas de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da T_{max} ($^{\circ}\text{C}$), dos picos nas curvas de DTG do quarto e do quinto evento térmico para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 0,5, 1 e 1,5% de zeólita.....79
- Tabela 4.9-** Valores da variação de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e do ΔH (J/g), dos picos endotérmicos nas curvas de DSC para a zeólita pura, o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm

com CMC com 0,5; 1 e 1,5% de zeólita.....82

Tabela 4.10- Valores de Q, após a adsorção do fertilizante (200 e 2000 ppm), e após a liberação do fertilizante, para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1-	Tipos de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulada.....	20
Figura 1.2-	Possíveis arranjos de cadeias de copolímeros a) aleatório, b) alternado, c) bloco e d) grafitizado.....	21
Figura 1.3-	Estrutura química representativa de um mero do poli(ácido metacrílico).....	24
Figura 1.4-	Estrutura química representativa de um mero do poli(acrilamida).....	25
Figura 1.5-	Estruturas químicas representativas de um mero de a) carboximetilcelulose, b) amilopectina, c) amilose e d) quitosana.....	26
Figura 1.6-	Estrutura de uma possível célula unitária de zeólita (Adaptado de Wakihara, T; et al. (2010))	27
Figura 3.1-	Sistema de caracterização da síntese dos hidrogéis com linha de nitrogênio.....	31
Figura 3.2-	Hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, zeólita e 2% MBAAm.....	33
Figura 3.3-	Hidrogéis na estufa em temperatura controlada para secagem.....	35
Figura 4.1-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis com diferentes concentrações de MAA (7,5; 10 e 15% m/v).....	40
Figura 4.2-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em função da porcentagem de MAA nos hidrogéis.....	42
Figura 4.3-	Hidrogel de PMAA (7,5% de MAA), com zeólita (1% da massa em relação ao volume) precipitada na região inferior do hidrogel.....	43
Figura 4.4-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PMAA-co-PAAm com diferentes concentrações de CMC (0,5; 0,75 e 1,0% m/v)	44
Figura 4.5-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo (a) e no estado de equilíbrio (b) para hidrogéis de PMAA-co-PAAm com 0,75% de CMC e diferentes concentrações de zeólita (0,5; 1; 1,5 e 2% m/v)	47
Figura 4.6-	Hidrogel (PMAA-co-PAAm com CMC), e zeólita (2% da massa em relação ao volume) precipitada na região inferior do hidrogel.....	49

Figura 4.7-	Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em soluções de NaCl (0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20% mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, em função do tempo.....	50
Figura 4.8-	Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em soluções de NaCl (0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20% mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita, em função do tempo.....	51
Figura 4.9-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em água e em soluções de NaCl 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20% mol/L para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....	52
Figura 4.10-	Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em diferentes soluções salinas (NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃ 0,15 mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, em função do tempo.....	53
Figura 4.11-	Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em diferentes soluções salinas (NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃ 0,15 mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita, em função do tempo.....	54
Figura 4.12-	Dependência do grau de intumescimento (Q) em água e em diferentes soluções salinas (NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃ 0,15mol/L) para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....	54
Figura 4.13-	Gráfico cinético da razão do intumescimento em água em relação aos diferentes meios de intumescimento estudados para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita: a) NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃ a 0,15 mol/L; b) NaCl (0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L).....	56
Figura 4.14-	Espectros de FTIR da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa). Figura 4.14. (a) Número de onda de 3750 a 490 cm ⁻¹ . Figura 4.14. (b) Número de onda de 1975 a 985 cm ⁻¹	61

- Figura 4.15-** Espectros de DRX da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa)62
- Figura 4.16-** Micrografias, obtidas por MEV, de hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, com ampliação de 1000 (a), 2500 (b) e 5000 X (c)64
- Figura 4.17-** Micrografias, obtidas por MEV, de hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita, com ampliação de 1000 (a), 2500 (b) e 5000 X (c)65
- Figura 4.18-** Micrografias, obtidas por MEV, de hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita, com ampliação de 1000 (a), 2500 (b) e 5000 X (c)67
- Figura 4.19-** (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem a zeólita ZK406H.....69
- Figura 4.20-** (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC.....71
- Figura 4.21-** (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita.....72
- Figura 4.22-** (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....73
- Figura 4.23-** Curvas da TG da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa)77

Figura 4.24-	Curvas de DTG da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa)	79
Figura 4.25-	Curvas de DSC da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa).....	81
Figura 4.26-	Gráfico cinético do fertilizante KH_2PO_4 (2000 ppm), em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....	83
Figura 4.27-	Gráfico cinético da razão da concentração do fertilizante KH_2PO_4 (2000 ppm), pela massa seca, liberados em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....	84
Figura 4.28-	Gráfico cinético da liberação do fertilizante KH_2PO_4 (200 ppm), em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....	85
Figura 4.29-	Gráfico cinético da razão da concentração do fertilizante KH_2PO_4 (200 ppm), pela massa seca, liberados em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.....	85

RESUMO

A aplicação de agrotóxicos, por meio de matrizes poliméricas hidrofílicas, pode reduzir danos ao meio ambiente e a saúde humana, causados pelo uso indiscriminado destes. Neste trabalho, foram sintetizados novos hidrogéis nanoestruturados de poli(ácido metacrílico-co-acrilamida) PMAA-co-PAAm com carboximetilcelulose (CMC) e zeólita em diferentes formulações. Foram realizadas medidas do grau de intumescimento (Q) desses materiais em água e em diferentes meios salinos. Diferentemente de outros hidrogéis nanoestruturados encontrados na literatura, houve uma tendência à redução nos valores de Q com o aumento do teor da zeólita nos nanocompósitos. Além disso, o hidrogel com maior teor de zeólita, sofreu uma redução menos significativa no Q quando o meio foi alterado, em comparação ao hidrogel puro. Indicando a capacidade de sorção de solutos pelas zeólitas. A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) identificou possíveis interações dos grupamentos óxidos da zeólita com os grupamentos hidrofílicos da matriz dos hidrogéis. Pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou um aumento dos poros, e uma mudança na superfície do hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita em relação ao hidrogel puro. A análise termogravimétrica (TG) evidenciou que a adição de zeólita nos hidrogéis nanoestruturados aumentou a estabilidade térmica da matriz polimérica. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que houve um aumento de variação de entalpia no evento térmico referente à evaporação da água de hidratação dos hidrogéis nanoestruturados. Isso se deve ao acúmulo de água nas cavidades das zeólitas. Por fim, a análise de dessorção do fertilizante mostrou que esses hidrogéis possuem propriedades promissoras de adsorção e dessorção de insumos agrícolas, sendo então candidatos em potencial para ser aplicados como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada.

Palavras-chave: Hidrogel, zeólita, grau de intumescimento, agrotóxico, fertilizante, nanocompósito.

ABSTRACT

The application of pesticides from hydrophilic polymer matrices can reduce damage to the environment and human health caused by their indiscriminate use. In this work, novel nanostructured hydrogels based on poly (acrylamide-co-methacrylic acid) PMAA-co-PAAm, carboxymethylcellulose (CMC) and zeolite with different compositions were synthesized. Swelling degree (Q) measurements of these materials were done using water and saline solutions as swelling media. Differently of others nanostructured hydrogels published in the literature, there was a tendency of the reduction in the Q value with increase in zeolite content. Besides, the hydrogel with high zeolite content suffered low significant reduction in the Q values compared to pure hydrogel when the swelling media was changed. Indicating the solution sorption capability of the zeolite. From Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), it was possible to identify possible interactions of the zeolite oxides groups with hydrophilic groups of the hydrogel matrix. In addition, the analysis of scanning electron microscopy (SEM) revealed an increase in pore size, and a change in the surface of the nanostructured hydrogel with 1,5% of zeolite when compared to pure hydrogel. Thermogravimetric analysis (TG) showed that the addition of zeolite in nanostructured hydrogels increased of the thermal stability of the polymeric matrices. Analysis of differential scanning calorimetry (DSC) showed that there was an increase in the enthalpy variation in thermal event related to evaporation of the water of hydration of the nanostructured hydrogel. This fact is attributed to the water accumulation into the zeolite cavities. Finally, the desorption analysis of the fertilizer showed that these hydrogels have promising properties of sorption and desorption of agrochemicals. Thus, these nanocomposites are potential candidates to be applied as carrier vehicles for controlled release systems.

Keywords: Hydrogel. Zeolite. Degree of swelling. Pesticide. Fertilizer. Nanocomposite

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	FERTILIZANTES.....	18
1.2	MATRIZES POLIMÉRICAS, COPOLÍMEROS E HIDROGÉIS.....	19
1.3	POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)	23
1.4	ACRILAMIDA.....	24
1.5	POLISSACARÍDEOS.....	25
1.6	ZEÓLITA.....	26
1.7	NANOCOMPÓSITOS DE HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITA.....	28
1.8	APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITA NA AGRICULTURA.....	28
2	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	29
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS.....	30
3.2	GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q)	35
3.3	CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO.....	35
3.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	35
3.5	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	37
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37
3.7	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	37
3.8	ANÁLISES TÉRMICAS.....	38
3.8.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	38
3.8.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	38
3.9	ESTUDOS DESSORÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTES.....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	GRAU DE INTUMESCIMENTO.....	39
4.1.1	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE MAA.....	39
4.1.2	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CMC NOS HIDROGÉIS DE PMAA-co-PAAm.....	42

4.1.3	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ZEÓLITA NOS HIDROGÉIS DE PMAA-co-PAAm COM CMC.....	46
4.2	GRAU DE INTUMESCIMENTO EM SOLUÇÕES SALINAS.....	49
4.3	CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO.....	57
4.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	59
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	62
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	63
4.7	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	67
4.8	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	75
4.9	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)	77
4.10	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	80
4.11	ESTUDOS DESSORÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTES.....	82
5	CONCLUSÕES.....	87
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	88
	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

1.1 FERTILIZANTES

Diversos estudos elaborados por profissionais da saúde têm como foco principal os efeitos nocivos de agrotóxicos na saúde humana, os quais têm detectado a presença dessas substâncias em sangue humano, no leite materno e em resíduos encontrados em alimentos consumidos pela população em geral, apontando a possibilidade de ocorrência de anomalias congênitas, de câncer, de doenças mentais, disfunções na reprodutividade humana relacionando essas ao uso de agrotóxicos. [1]

Fertilizantes são muitas vezes considerados como uma ajuda para a manutenção da fertilidade do solo, e de fato é; entretanto, atualmente a sua principal função é a de elevar o nível de fertilidade do solo, o suficiente para permitir melhores variedades de plantas, que podem ser cultivadas com maiores benefícios econômicos em sistemas agrícolas modernos. [2]

Parte das intoxicações causadas por fertilizantes tem sido considerada acidental, envolvendo produtos dos grupos dos fosfatos, sais de potássio e nitratos. Porém a exposição a este tipo de defensivo pode causar intoxicações graves e mortais. As intoxicações causadas por fosfato se caracterizam por hipocalcemia, os sais de potássio provocam ulceração da mucosa gástrica, hemorragia, perfuração intestinal, etc. No organismo, através de reações metabólicas os nitratos, se transformam em nitrosaminas, que são substâncias cancerígenas. [3]

As principais vantagens dos fertilizantes de liberação controlada são: fornecimento regular e contínuo de nutrientes para as plantas, menor frequência de aplicações, redução de perda de nutrientes devido à lixiviação, imobilização e volatilização, eliminação de danos causados a raízes pela alta concentração de sais, maior praticidade no manuseio de fertilizantes, menor contaminação de águas subterrâneas e superficiais, e redução nos custos de produção. [4]

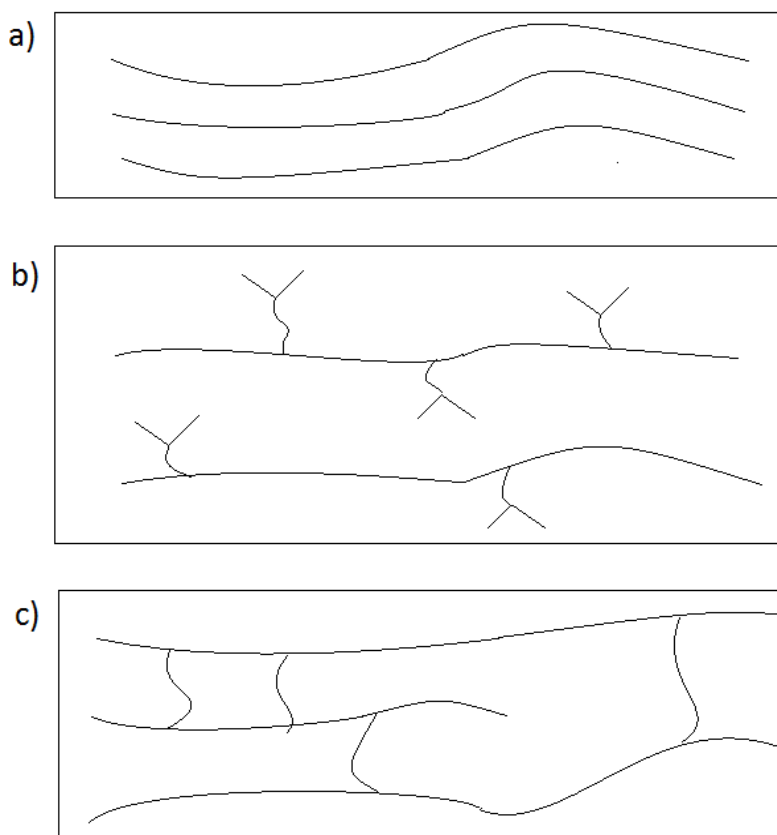
1.2 MATRIZES POLIMÉRICAS, COPOLÍMEROS E HIDROGÉIS

Polímeros são compostos incluídos entre as macromoléculas com a particularidade de possuírem unidades repetitivas em suas moléculas. O termo polímero já explica o seu significado: poli (vários), e mero (unidade repetitiva). Os polímeros podem ser orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos. Os polímeros sintéticos podem ser obtidos por meio de uma reação química chamada polimerização e a substância que lhes dá origem é chamada de monômero. [5]

Em uma reação de polimerização, a condição primordial para que a mesma aconteça, é que um determinado monômero, com funcionalidade ≥ 2 , deva ser capaz de se combinar com outros dois monômeros bifuncionais, no mínimo. Tal bifuncionalidade pode ser obtida com a presença de grupos funcionais reativos (funcionalidade explícita) e/ou duplas ligações reativas (funcionalidade implícita). Moléculas polifuncionais ($f \geq 3$) produzem uma rede tridimensional (termorrígido). [6]

Cadeias poliméricas com conformação zig-zag, que não apresentam ramificações em suas cadeias, são denominados polímeros lineares, polímeros que apresentam ramificações com maior ou menor complexidade, são chamados de polímeros ramificados, existem ainda cadeias poliméricas mais complexas, com ligações cruzadas (Figura 1.1), conseqüentemente esses três tipos de cadeias proporcionam aos polímeros propriedades diferentes, especialmente em relação à solubilidade e fusibilidade. Ramificações laterais dificultam a aproximação de cadeias poliméricas, o que diminui as interações intermoleculares, o que contribui para redução de suas propriedades mecânicas. Por outro lado, a formação de retículos, devido a ligações cruzadas entre moléculas, “amarram” as cadeias, impedindo o seu deslocamento uma sobre as outras, aumentando muito a resistência mecânica e tornando o polímero insolúvel e infusível. [7]

Figura 1.1 - Tipos de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulada.



Fonte: Próprio autor.

Quando um polímero possui ao longo de sua cadeia polimérica todas as unidades repetitivas (meros) iguais, o polímero resultante é chamado de homopolímero.^[8] Da mesma forma que copolímeros são polímeros que possuem mais de um mero diferente em sua cadeia. Sendo que os monômeros utilizados nesses casos são denominados como comonômeros. De acordo com os diferentes modos em que os meros podem estar distribuídos dentro da cadeia polimérica, os copolímeros podem ser divididos das seguintes formas (Figura 1.2).^[6]

- a) Ao acaso, aleatório, ou estatístico: onde não há uma seqüência definida de disposição dos diferentes meros.
- b) Alternado: os diferentes meros se dispõem de maneira alternada.
- c) Em bloco ou blocado: há a formação de grandes seqüências (blocos) de um dado mero se alternando com outras grandes seqüências de outro mero.
- d) Grafítizado ou enxertado: sobre a cadeia de um homopolímero, liga-se covalentemente outra cadeia polimérica.

Figura 1.2- Possíveis arranjos de cadeias de copolímeros a) aleatório, b) alternado, c) bloco e d) grafítizado.



Fonte: Próprio autor.

Um exemplo de síntese de copolímeros foi demonstrado no estudo realizado por Abdel-Halim e Al-Deyab^[9]. Nesse trabalho, os autores caracterizaram copolímeros de hidrogéis em bloco de poliacrilamida e goma guar, para sorção de íons de cromo hexavalente [Cr (VI)]. Foram estudados fatores que afetam o processo de sorção, como pH, concentração de solvente,

tempo de imersão e a concentração de íons de Cr (VI). Verificou-se que a sorção de Cr (VI) é afetada pelo grau de reticulação do hidrogel, notou-se também uma dependência do pH na sorção dos íons de Cr (VI) pelo hidrogel, sendo a sorção máxima atingida pelo hidrogel em pH = 3.

Por sua vez, hidrogéis são estruturas poliméricas, que se mantêm unidas através de reticulações causadas por ligações covalentes, forças iônicas, ligações de hidrogênio, interações causadas por afinidade ou bio-reconhecimento, interações hidrofílicas, ou uma combinação de uma ou mais dessas interações.^[10]

As redes poliméricas de um hidrogel podem ser formadas por um ou mais monômeros diferentes, sendo chamados de homopolímeros ou copolímeros, respectivamente. Contudo que, ao menos um de seus copolímeros deve ser hidrofílico. Em contato com meio, aquoso ou não, suas cadeias poliméricas se expandem, aprisionando o líquido entre as mesmas. Tal efeito está relacionado a um fenômeno osmótico que direciona o solvente para o interior do hidrogel até que se atinja o estado de equilíbrio.^[11] Entretanto, esse processo opõe-se, as forças covalentes e as reticulações físicas que mantêm a estrutura do hidrogel e lhe conferem a sua capacidade elástica. Deste modo, os equilíbrios entre as forças de absorção e retenção de água, e a da estrutura do hidrogel permitem que este atinja o equilíbrio à quantidade máxima de água absorvida por ele.^[12]

Devido ao fato dos hidrogéis apresentarem inúmeras vantagens de utilização frente a outros materiais poliméricos, estes estão sendo difundidos largamente no campo da biomedicina,^[13] aplicação de agroquímicos,^[14] biosensores,^[15] imobilização de enzimas^[16] e liberação de fármacos.^[17]

A seguir, serão apresentados dados científicos que comprovam a potencialidade de aplicação de hidrogéis e hidrogéis nanocompósitos na agricultura como sistemas de liberação controlada de insumos agropecuários.

Chou e colaboradores^[18] estudaram in vitro a biocompatibilidade e as propriedades térmicas de nanohidrogéis compostos por núcleos de magnetita dispersas em matrizes de poli (N isopropilacrilamida-co-ácido metacrílico). Os

resultados mostraram que uma boa biocompatibilidade foi obtida por esses materiais, sendo que tais nanohidrogéis possuem potencial para estudos futuros em sistemas de terapia e sistemas de liberação de drogas.

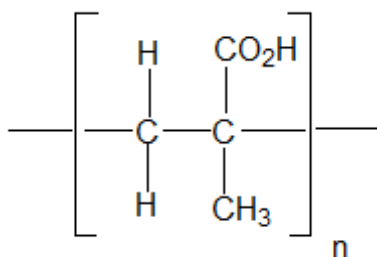
Hemvichian, Chanthawong e Suwanmala ^[14] sintetizaram hidrogéis através de reticulação induzida por radiação de solução contendo acrilamida, polissacarídeo carboximetilcelulose, na presença do agente de reticulação N,N'- metilenobisacrilamida. Os resultados de liberação correlacionaram muito bem com os resultados de intumescimento, indicando que tais materiais são promissores para ser utilizados na agricultura como veículo de liberação controlada.

1.3 POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)

Poli(ácido metacrílico) é um polímero sintético, sendo o primeiro acrílico empregado como biomaterial (Figura 1.3). Copolímeros de ácido acrílico e de ácido metacrílico são usados em medicamentos gastrorretensivos, polímeros derivados do ácido metacrílico com metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de butila, cloridrato de trimetilamôniometacrilato ou dimetilaminometacrilato de etila, são usados em fármacos com funções variadas como: estética, organoléptica, estabilizadora e protetora. ^[19]

Panic e Velickovic ^[20] sintetizaram hidrogéis compostos por poli(ácido metacrílico), e estudaram os efeitos da adição de dois tipos diferentes de zeólitas: zeólita hidrofílica A, e zeólita hidrofóbica (ZSM-05). Os autores analisaram também a remoção do corante catiônico básico amarelo 28 (BY28) pelos hidrogéis. Os processos de adsorção foram de preferência de natureza física, com capacidade máxima de adsorção que pode chegar até 180 mg/g para o nanocompósito de PMAA/30A (zeólita hidrofílica).

Figura 1.3 - Estrutura química representativa de um mero do poli ácido metacrílico.



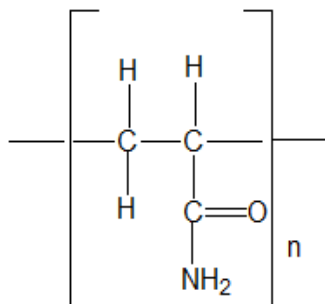
Fonte: Próprio autor.

1.4 ACRILAMIDA

Deve-se salientar que o termo “hidrogel” é usado sem especificar a sua matriz, as matrizes mais usadas de hidrogéis são aquelas baseadas no acrílico aniônico que compreende uma rede de copolímero com base no ácido acrílico parcialmente neutralizado, ou de acrilamida.^[21]

De acordo com Azevedo et al, ^[22] o hidrogel de poliacrilamida é um produto sintético derivado do petróleo, que não é degradado biologicamente, mas quando aplicadas no solo sofrem uma paulatina degradação ou dissociação por ação do cultivo, dos raios ultravioletas do sol e um contínuo fracionamento por meio de implementos agrícolas. Soluções salinas contendo Ca, Mg e Fe, também podem deteriorar a poliacrilamida (Figura 1.4), diminuindo seu tempo de degradação.

Figura 1.4 - Estrutura química representativa de um mero do poliacrilamida.



Fonte: Próprio autor.

1.5 POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são constituídos por vários monossacarídeos ligados entre si, formando macromoléculas, em comparação a outros carboidratos sua estrutura é muito grande. E em sua maioria os polissacarídeos são insolúveis em água, em seres vivos desempenham função estrutural ou de armazenamento de energia.

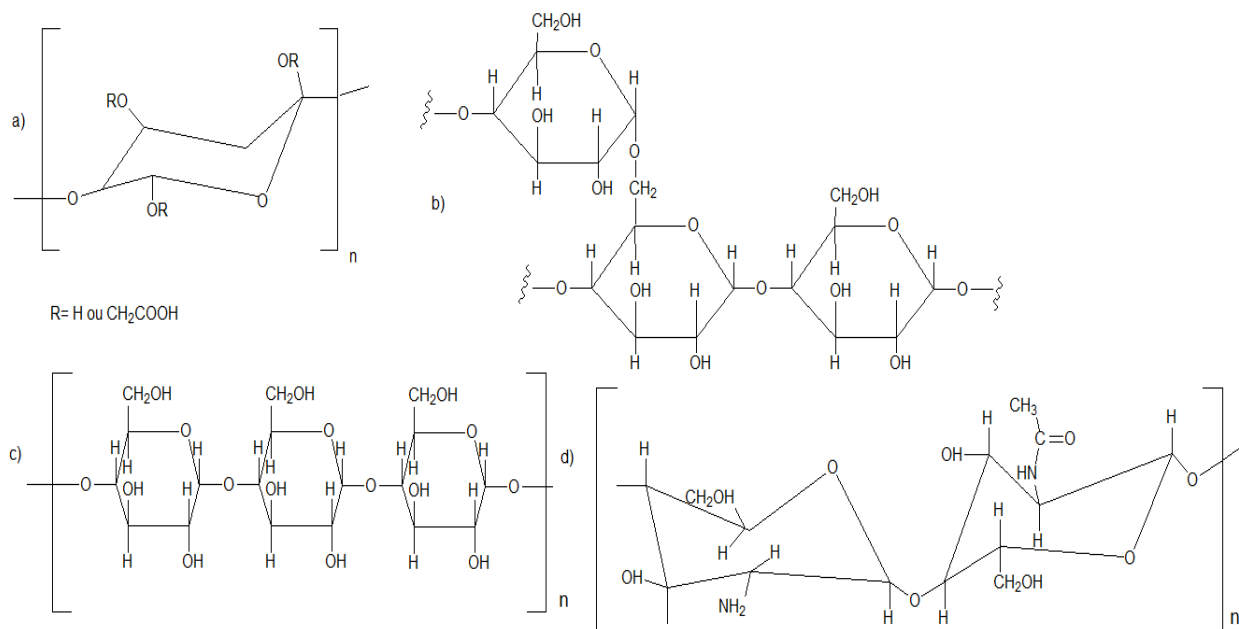
Assim como a metilcelulose, a carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo derivado da celulose, as fortes uniões de hidrogênio (intramoleculares e intermoleculares) entre os grupos hidroxilas ao longo da cadeia principal, fazem com que a celulose seja insolúvel em água e também leva a uma pobre reatividade. A CMC pode ser facilmente sintetizada e seus grupos carboxilas polares presente em sua estrutura, tornam a CMC solúvel em água e quimicamente reativa. ^[23]

Por causa de sua biocompatibilidade a CMC também é usada no campo da biomedicina, ^[24] da farmácia, ^[25] pela indústria de alimentos, ^[26] entre outros. A CMC também possui excelentes propriedades de captação de água, boa biodegradação, além de seu baixo custo. ^[27] A inserção e a interação da CMC com a matriz dos hidrogéis pode melhorar tanto as propriedades hidrofílicas,

como a capacidade de sorção de solutos dos compósitos, devido à presença de seus grupos altamente hidrofílicos (carboxila e hidroxila).

A Figura 1.5 ilustra a estrutura molecular de alguns dos polissacarídeos usados pelos trabalhos citados acima, sendo a) carboximetilcelulose, b) amilopectina, c) amilose (amilopectina e amilose são os polissacarídeos que formam a estrutura do amido) e d) quitosana.

Figura 1. 5 - Estruturas químicas representativas de um mero de a) carboximetilcelulose, b) amilopectina, c) amilose e d) quitosana.



Fonte: Próprio autor.

1.6 ZEÓLITA

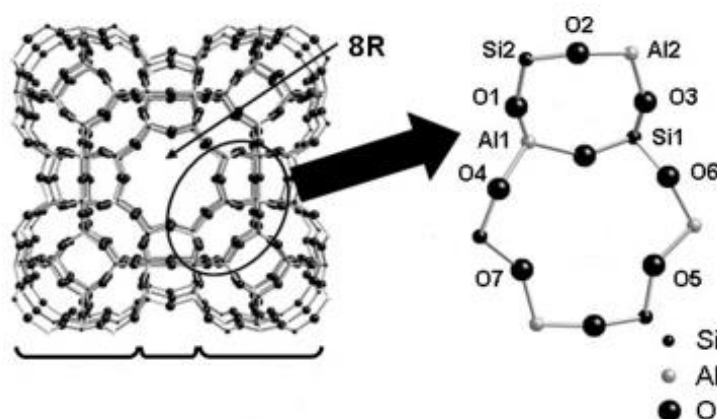
Outro método que pode ser adotado para melhorar e potencializar os processos de adsorção e liberação de pesticidas e fertilizantes em matrizes baseadas em hidrogéis é a obtenção de hidrogéis nanoestruturados a partir da inserção de argilominerais e zeólitas. Além disso, a presença desses materiais reduz consideravelmente o custo para obtenção do hidrogel.

Quimicamente, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. Em geral, sua fórmula química é $M_{2/x}O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$, onde x é a valência do cátion M e z pode variar de dois até infinito segundo a regra de Loewenstein. [28] Estruturalmente, as estruturas zeolíticas são compostas pelo encadeamento de unidades TO_4 , onde T é um átomo de silício ou alumínio, coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica. [29]

A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a formação de redes tridimensionais bastante diversificadas, que geram sistemas porosos particulares e tornam as zeólitas importantes em processos de purificação, adsorção e catálise. [30]

A capacidade de troca iônica e retenção de água livre nos canais são importantes características que credenciam as zeólitas para aplicações práticas na agricultura, principalmente melhorar o aproveitamento de nitrogênio e nitratos e na redução das perdas por lixiviação de cátions trocáveis tais como potássio, fósforo, cobalto, molibdênio. [31] Uma possível estrutura de zeólita é mostrada na Figura 1.6, onde os canais interconectados formam uma estrutura bastante porosa com diâmetro tipicamente na ordem de 0,3-0,7 nm.

Figura 1.6 - Estrutura de uma possível célula unitária de zeólita.



Fonte: Adaptado de Wakihara et al. (2010). [32]

1.7 NANOCOMPÓSITOS DE HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITA

Pesquisas recentes realizadas por Kim e colaboradores, ^[33] mostraram a atividade antibacteriana da Ag-zeólita em nanocompósitos de hidrogéis preparados através de irradiação UV em solução de poli (ácido vinílico) (PVA) contendo nanopartículas de Ag-zeólita. Esses hidrogéis nanocompósitos mostraram uma forte atividade antibacteriana contra *Staphylococcus Aureus* e *Klebsiella Pneumoniae*, com eficácia antibacteriana de mais de 99,9% para concentrações de 3% de Ag-zeólita em peso.

Outro trabalho utilizando a adição de zeólita para obtenção de hidrogéis nanocompósitos foi realizado por Zendejdel et al.^[34]. No trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos de poli (acrilamida-co-ácido acrílico), codificados como poli (AAM-co-AAc), com as zeólitas NaY e Clinoptilolite incorporadas nas matrizes, para possível aplicação em remoção do corante azul metileno. A adsorção de azul metileno aumentou com o uso do poli (AAM-co-AAc) com zeólita NaY, poli (AAM-co-AAc) com Clinoptilolite, relacionado com a NaY, Clinoptilolite e poli (AAM-co-AAc) sozinhos. Esta melhoria na eficiência dos nanocompósitos na remoção de azul metileno é devido ao aumento da população de sítios de ânions e do aumento da porosidade dos compósitos que reforçam as interações entre o azul metileno e compósitos. Como resultado, podemos ver menos dessorção do poli (AAM-co-AAc) / NaY zeolite e poli (AAM-co-AAc) / Clinoptilolite.

1.8 APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITA NA AGRICULTURA

A seguir, serão mostrados alguns resultados da literatura indicando a potencialidade de aplicação de nanocompósitos de hidrogéis com zeólita inclusa na agricultura. Por exemplo, Rashidzadeh, Olad e Salari ^[35] estudaram os efeitos da adição da zeólita Clinoptilolite em nanocompósitos de hidrogéis

de alginato de sódio-g-poli (ácido acrílico-co-acrilamida), para liberação controlada de fertilizantes. Os resultados mostraram um aumento no grau de intumescimento dos nanocompósitos com a adição da zeólita para concentrações de até 10% da massa da zeólita em relação a massa de alginato. A investigação dos mecanismos de liberação de fertilizantes dos nanocompósitos indicou que o sistema de liberação de nutrientes, foi através de um mecanismo de transporte do tipo de difusão Fickiana. Os resultados também mostraram que os nanocompósitos não só possuem propriedades de liberação lenta, mas também apresentam uma boa capacidade de adsorção de água, com isso podendo reduzir a perda de fertilizantes e melhorar a utilização de água na agricultura. Ao contrário dos nanocompósitos de alginato de sódio-g-poli (ácido acrílico-co-acrilamida) com zeólita Clinoptilolite, os valores do grau de intumescimento dos nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC, estudados neste trabalho sofreram um decréscimo significativo com a adição da zeólita ZK406H. Esse efeito pode ter sido ocasionado por uma maior interação entre este tipo de zeólita e este tipo específico de cadeia polimérica, aumentando o volume de reticulações oriundas da estrutura zeolítica e da matriz polimérica.

Por tudo isso acima, é notório que novas tecnologias visando o uso mais eficiente de pesticidas e fertilizantes na agricultura devem ser investigadas com o intuito de aumentar a qualidade e a produtividade de um cultivo agrícola. Dentre as possibilidades, a tecnologia de liberação controlada vem sendo aplicada como uma importante ferramenta para o aumento da eficiência dos insumos agrícolas.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O objetivo geral desse trabalho abrange o desenvolvimento e caracterizações de novos hidrogéis híbridos nanoestruturados. Para isso, foi investigado o sinergismo dos constituintes avaliando seu efeito nas propriedades finais dos nanocompósitos. Pois o controle dessas propriedades pode credenciar esses materiais como possíveis veículos carreadores em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas. Com isso, busca-se a redução do uso indiscriminado, minimizando o impacto ao meio ambiente causado pelo uso exagerado desses.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

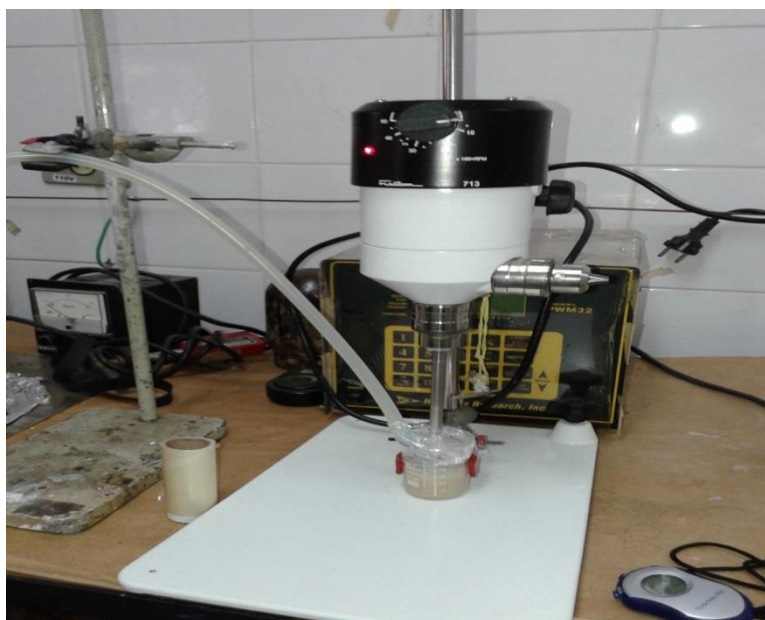
- Sintetizar novos hidrogéis nanoestruturados baseados em polissacarídeos e nanoestruturas zeolíticas suportadas em redes reticuladas de poliacrilamida e poli(ácido metacrílico);
- Caracterizar esses materiais em relação às propriedades hidrofílicas e cinéticas;
- Caracterizar os hidrogéis quanto às propriedades térmicas, espectroscópicas e morfológicas;
- Estudar os processos de dessorção controlada de fertilizante utilizando os hidrogéis como veículos carreadores nanoestruturados que apresentarem os melhores desempenhos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS

Inicialmente foram sintetizados hidrogéis constituídos de 7,5%, 10% e 15% de PMAA, obtidos através de polimerização química do monômero ácido metacrílico (MAA) em solução aquosa contendo o agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm). Para isso, foi utilizado um agitador mecânico para homogeneizar os reagentes (1500 rpm). Em seguida, borbulhou-se N₂ na solução por 20 minutos para a eliminação do oxigênio e a agitação foi reduzida para 500 rpm. Persulfato de potássio (K₂S₂O₈) foi adicionado com a intenção de iniciar a polimerização via radical livre. Um esquema ilustrativo da síntese desses hidrogéis é representado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Sistema de caracterização da síntese dos hidrogéis com linha de nitrogênio.



Fonte: Próprio autor.

A solução resultante foi inserida dentro do molde, duas placas de vidro (10x10 cm) separadas por um espaçador de borracha (0,5 cm), sendo esse

colocado em estufa à temperatura de 70° C durante 24 horas. Após ter completado a polimerização, os hidrogéis foram purificados por diálise utilizando água destilada por no mínimo 7 dias, sendo a água trocada a cada 24 horas. Durante esse processo, os reagentes que não polimerizaram ou não participaram da reação foram eliminados.

Utilizando o mesmo método descrito acima, foram sintetizados hidrogéis de PMAA com a adição da zeólita ZK406H. A composição aproximada da porcentagem em peso dos óxidos encontrados dessa zeólita foi fornecida pelo fabricante St. Cloude™ e está representada pela Tabela 3.1. Este tipo de zeólita possui uma capacidade de troca de cátions entre 0,8 e 1,2 meq/g, com densidade de carga superficial de aproximadamente $10,1 \times 10^{-23}$ meq/Å², e o tamanho de poros da Clinoptilolite ZK406H tem diâmetro entre 4 a 7 Å (dados também fornecidos pela fabricante (St.Cloud®).

Tabela 3.1 - Porcentagem em peso aproximada dos principais óxidos da zeólita ZK406H obtida pela técnica de fluorescência de raio-x.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
64,9%	11,9%	3,4%	3,2%	1,6%	1,4%	0,3%	<0,05%

Fonte: Próprio autor.

O polissacarídeo hidrofílico carboximetilcelulose (CMC), foi adicionado à solução para aumentar o intumescimento do hidrogel, e também aumentar à viscosidade da solução, dessa forma a zeólita se manteve estável e não precipitou.

Porém os hidrogéis constituídos de PMAA, CMC e zeólita, eram muito frágeis e quebradiços dificultando o seu manuseio. Por isso, a acrilamida foi inserida no sistema, para melhorar as propriedades mecânicas do hidrogel (Tabela 3.2). Hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, tiveram a concentração de reticulador MBAAm, aumentada de 2 para 3%, devido ao fato

de que esses hidrogéis com concentrações inferiores a 3% de MBAAm, não se solidificaram Figura 3.2. As concentrações das espécies utilizadas na obtenção dos nanocompósitos estão representadas na Tabela 3.3.

Figura 3.2 - Hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, zeólita e 2% MBAAm.



Fonte: Próprio autor

Tabela 3.2 - Concentrações de MAA, AAm, CMC e MBAAm, utilizadas nas sínteses dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC.

MAA (% m/v)	AAm (% m/v)	CMC (% m/v)	MBAAm (% molar em relação a MAA + AAm)
5	5	0,5	3
5	5	0,75	3
5	5	1	3

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.3 - Concentrações de MAA, AAm, CMC, MBAAm e zeólita, utilizadas nas sínteses dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita.

MAA (% m/v)	AAm (% m/v)	CMC (% m/v)	MBAAm (% molar em relação a MAA + AAm)	zeólita (% m/v)
5	5	0,75	3	0,5
5	5	0,75	3	1
5	5	0,75	3	1,5
5	5	0,75	3	2

Fonte: Próprio autor.

3.2 GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q)

A capacidade de absorção de água pelos hidrogéis foi estudada por meio de medições do grau de intumescimento em função do tempo. Os hidrogéis depois de purificados foram cortados por meio de um molde cilíndrico de aço inox (diâmetro de 2,6 cm) e secos em estufa com temperatura controlada de $40^{\circ}\text{C} \pm 1$ durante um período de tempo de 24 horas Figura 3.3.

Figura 3.3 Hidrogéis na estufa em temperatura controlada, para secagem.



Fonte: Próprio autor.

Posteriormente os hidrogéis secos foram pesados em uma balança analítica e em seguida imersos em 20 mL de água para intumescer Figura 4.5. Também foram investigados o intumescimento em soluções salinas. Para isso, foram preparadas soluções de NaCl (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), CaCl₂ (0,15 mol/L) e AlCl₃ (0,15 mol/L). As medidas de intumescimento em soluções salinas foram feitas de maneira similar às medidas utilizando água como meio de intumescimento.

Os valores de Q foram obtidos através da razão das massas dos hidrogéis intumescidos (M_t) pela massa dos hidrogéis secos (M_s), Equação (3.1). Tais medidas foram realizadas em replicatas, sendo mostrados os resultados de suas médias com os respectivos valores de desvio padrão.

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (3.1)$$

3.3 CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir do emprego da Equação 3.2, seguindo o modelo de Ritger e Peppas. M_t e M_{eq} são as massas dos hidrogéis intumescida no tempo t e as massas dos hidrogéis em equilíbrio respectivamente, k é a constante de difusão e depende do tipo do hidrogel e do meio de intumescimento, e n é o expoente difusional, seus valores descrevem o tipo do mecanismo de difusão que impulsiona a liberação ou adsorção de um dado soluto.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = K t^n \quad (3.2)$$

Um gráfico de $\ln M_t/M_{eq}$ vs $\ln t$, foi feito com o objetivo de calcular os valores de k e n , sendo o valor do expoente difusional n obtido a partir do coeficiente angular e o valor da constante de difusão k obtido a partir do coeficiente linear. Hidrogéis em formato cilíndrico, com valores de n entre 0,45 e 0,50 corresponde ao mecanismo de difusão *Fickiana*, valores de n fora deste intervalo corresponde ao tipo de difusão *não Fickiana*. A difusão do solvente para o interior do hidrogel, também pode ocorrer pelo relaxamento das cadeias que compõem a rede do hidrogel, para este tipo de difusão o valor de n deve ser aproximadamente 1,0. Para $0,5 < n < 1,0$, a difusão ocorre por transporte anômalo. Nesse caso, ao mesmo tempo, o mecanismo pode ser tanto por difusão, como pela relaxação das cadeias do hidrogel.

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

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para identificação e caracterização da zeólita e do CMC nos

hidrogéis de PMAA-co-PAAm. Os espectros da zeólita e dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC sem zeólita e com zeólita (0,5; 1 e 1,5%) foram obtidos utilizando um espectrômetro Nicolet-NEXUS 610 FTIR. Os hidrogéis sintetizados foram triturados, secos na estufa à $35^{\circ}\text{C} \pm 1$, misturados com brometo de potássio KBr e prensadas em alta pressão, formando pastilhas. Espectros de FTIR foram obtidos registrando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

A análise de difração de raio-x (EDX), foi realizada para estudar a estrutura e a cristalinidade dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC e com 0,5; 1 e 1,5% de zeólita. Foi utilizado um difratrômetro Shimadzu, modelo XRD-600, os parâmetros de análise foram: fonte de raio x de Cu, $\lambda = 0,154$ nm, voltagem 30Kv, corrente 40mA, intervalo angular de 4 à 50° , velocidade de varredura $1^{\circ}/\text{min}$.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Amostras do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC com 0,5 e 1,5% de zeólita, foram intumescidas e imersas em nitrogênio. Em seguida, as amostras foram liofilizadas, com temperatura de aproximadamente -55°C em um período de tempo de aproximadamente 24 horas. Posteriormente, cada amostra foi depositada em um porta amostra, onde suas superfícies foram recobertas por uma fina camada de ouro.

As micrografias dos hidrogéis foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO/LS15, com tensão de aceleração 20KV.

3.7 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Para a identificação dos íons e mapeamento da distribuição química da zeólita, do hidrogel e dos hidrogéis nanoestruturados com 0,5 e 1,5% de zeólita, foram realizadas análises utilizando a técnica de EDX. Foi utilizado um espectroscópio de energia dispersiva de raios-X Oxford Instruments, modelo Inca X-act com resolução de 100 eV.

3.8 ANÁLISES TÉRMICAS

As propriedades térmicas do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, foram investigados utilizando as técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Tais técnicas foram utilizadas para análises dos parâmetros temperaturas de degradação e transições entálpicas, e temperaturas de transição de fases, tais como temperatura de transição vítrea e de fusão.

3.8.1 Análise Termogravimétrica (TG)

Nas análises de TG (TA Instruments TGA Q-500), entre 8-10 mg de amostra foram depositadas em uma porta amostra de platina e aquecida a partir da temperatura ambiente até 800 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com vazões de gás nitrogênio na balança de 40 mL/min e na amostra de 60 mL/min.

3.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para as análises de DSC, entre 3,5-5 mg da zeólita, do hidrogel e dos hidrogéis nanoestruturados, foram pesados e em seguida depositados em uma porta amostra de alumínio, sendo os mesmos prensados e alocados no

equipamento (TA Instruments DSC Q100). Inicialmente, a faixa de temperatura utilizada usada foi de -50 °C até 250 °C. Os parâmetros utilizados de razão de aquecimento e fluxo de nitrogênio foram de 10 °C min⁻¹ e 60 mL/min, respectivamente.

3.9 ESTUDOS DE DESSORÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTE

Foram utilizados aproximadamente 0,5 g do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e do hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita. Para a análise de dessorção, foi utilizado um condutivimetro digital (GEHAKA CG 2000). Para isso, as amostras foram imersas em soluções do fertilizante KH₂PO₄, durante 7 dias, com concentrações de 200 e 2000 ppm. Em seguida foram retiradas e imersas em 100 mL de água destilada, sendo então monitorada a condutividade do meio de liberação. Para a obtenção da concentração de fertilizante liberada, foi construída uma curva de calibração ($R^2 = 0,9998$), obtida por meio da medida da condutividade de soluções do fertilizante com concentrações conhecidas (água destilada, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 1000, 1500, 2000 ppm).

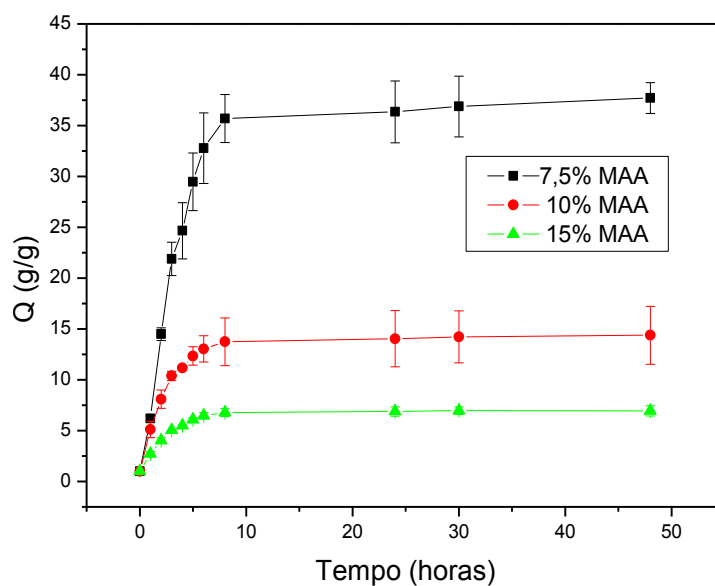
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO

4.1.1 Influência da concentração de MAA

Inicialmente, foi investigado como a concentração do monômero ácido MAA influenciaria na formação dos hidrogéis nanocompósitos. Para isso, foram sintetizados hidrogéis com três diferentes concentrações de MAA (% m/v): 7,5, 10 e 15. A absorção de água dos hidrogéis foi analisada por meio de curvas cinéticas do grau de intumescimento (Q) em função do tempo em temperatura ambiente (Figura 4.1). Para a obtenção dos valores do intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}), foi usado como base a não variação da massa do hidrogel, por um período de 48 horas, Tabela 4.1.

Figura 4.1 - Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis com diferentes concentrações de MAA (7,5; 10 e 15% m/v).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.1 - Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA, para hidrogéis com diferentes massas de MAA (7,5; 10 e 15% m/v).

Hidrogel (PMAA %)	$Q_{eq} \pm$ desvio padrão (g/g)
7,5	38 ± 2
10	14 ± 3
15	7 ± 1

Fonte: Próprio autor.

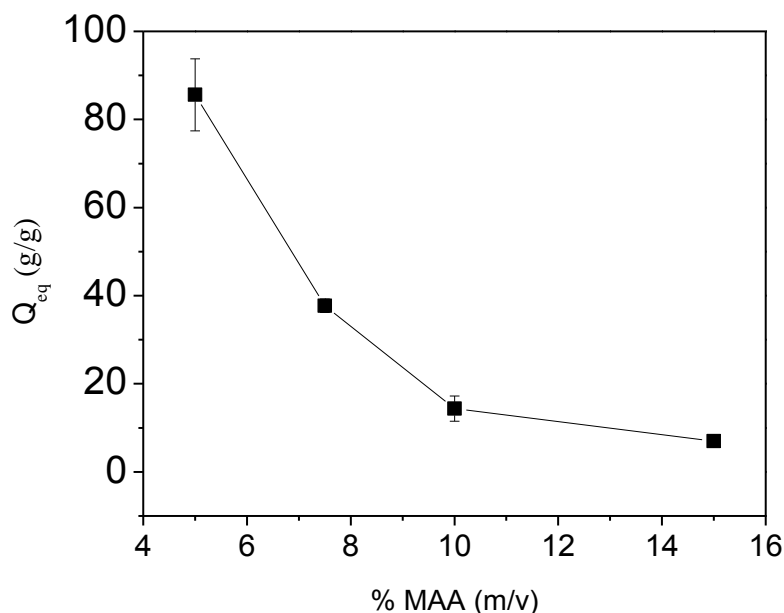
Foi possível observar redução nos valores de Q e Q_{eq} , conforme o aumento da concentração de MAA nos hidrogéis. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que o aumento da concentração de monômero resulta em um maior número de cadeias com ligações cruzadas. Esse efeito diminui consideravelmente a flexibilidade das cadeias poliméricas, e como consequência, as mesmas se expandem menos, o que contribui para a diminuição do grau de intumescimento dos hidrogéis de PMAA. [36]

Com o objetivo de melhorar ainda mais a capacidade de absorção de água pelos hidrogéis, foi sintetizado um hidrogel constituído de 5% de MAA (m/v). Porém, devido à fragilidade do hidrogel, a metodologia para medir seus valores de grau de intumescimento foi diferente da metodologia usada para os demais hidrogéis. Para as medidas feitas em triplicadas, inicialmente adicionou-se em papel alumínio os hidrogéis intumescidos no estado de equilíbrio, e em seguida anotou-se a massa desse conjunto. Em seguida, esses conjuntos foram colocados na estufa em temperatura controlada ($40^{\circ}\text{C} \pm 1$) por 24 horas, para secagem. Após a secagem, as massas dos hidrogéis secos, e as massas dos hidrogéis intumescidos, foram obtidos através da subtração das massas dos hidrogéis intumescidos e secos pesados no papel alumínio, com as massas do papel alumínio utilizados em suas respectivas medidas.

Como mencionado anteriormente, os valores de Q_{eq} , para o hidrogel contendo 5% de MAA, assim como os demais hidrogéis neste trabalho, foram obtidos pela média da razão das massas dos hidrogéis intumescidos pelas massas dos hidrogéis secos Equação 3.1. Os valores de Q_{eq} obtidos para o hidrogel de PMAA com 5% de MAA (86 ± 8 g/g), foram maiores que os valores de Q_{eq} para os hidrogéis de PMAA com 7,5; 10 e 15% de MAA (m/v) respectivamente (Figura 4.2).

Apesar dos melhores valores de Q_{eq} serem obtidos pelo hidrogel com 5% de MAA, decidiu-se utilizar a concentração de 7,5% de MAA para as sínteses dos nanocompósitos. Pois como discutido anteriormente, tais valores do hidrogel com 5% de MAA foram obtidos por outra metodologia, por causa de sua fragilidade e difícil manuseio.

Figura 4.2 - Dependência do grau de intumescimento (Q) em função da porcentagem de MAA nos hidrogéis.



Fonte: Próprio autor.

4.1.2 Influência da concentração de CMC nos hidrogéis de PMAA-co-PAAm

Após encontrar a concentração mais indicada de MAA para obtenção dos hidrogéis, iniciou-se a metodologia de obtenção dos hidrogéis com zeólita, denominados como nanocompósitos. Foram realizadas diversas tentativas para sintetizar esses hidrogéis nanocompósitos de PMAA com zeólita, entretanto a zeólita precipitava durante a síntese (Figura 4.3).

Figura 4.3 - Hidrogel de PMAA (7,5% de MAA), com zeólita (1% da massa em relação ao volume) precipitada na região inferior do hidrogel.



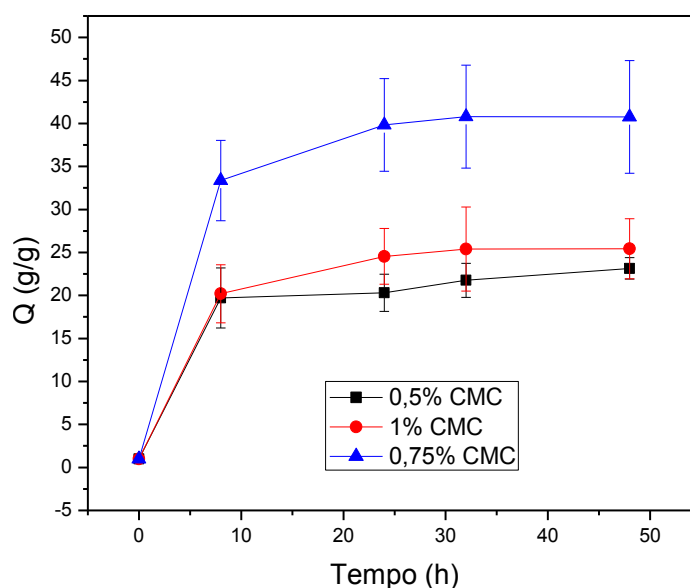
Fonte: Próprio autor.

Outros trabalhos desenvolvidos simultaneamente pelo nosso grupo de pesquisa demonstravam que a zeólita se mantinha estável quando presente em hidrogéis de poliacrilamida com polissacarídeo CMC. Acredita-se que essa estabilidade da zeólita seja atribuída ao aumento da viscosidade da solução

formadora dos nanocompósitos ocasionada pela adição de CMC na solução. Aliado a isso, devido à alta fragilidade dos hidrogéis nanocompósitos de PMAA com CMC e zeólita, foi necessária a adição de um monômero menos hidrofílico e com melhores propriedades mecânicas quando essas são comparadas ao monômero MAA, pois análises do grau de intumescimento desses hidrogéis foram pouco precisas, pois durante essas medidas os hidrogéis se quebravam em diversos pedaços pequenos, dificultando sua determinação.

Dessa forma, a acrilamida foi inserida nas sínteses dos nanocompósitos, objetivando melhorar as propriedades de manuseio dos hidrogéis nanocompósitos. As concentrações ideais de MAA e AAm para os nanocompósitos foram escolhidas baseados em estudos realizados por Aouada e Colaboradores^[37] (5% de MAA e 5% de AAm m/v). A partir disso, foi investigada a influência da CMC nos hidrogéis nanocompósitos de PMAA-co-PAAm. Os resultados do grau de intumescimento dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm são mostrados na Figura 4.4 e na Tabela 4.2.

Figura 4.4 - Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PMAA-co-PAAm com diferentes concentrações de CMC (0,5; 0,75 e 1,0% m/v).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.2- Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA e PAAm com diferentes teores de CMC (0,5; 0,75 e 1,0 % m/v).

Teor de CMC (% m/v)	$Q_{eq} \pm$ desvio padrão (g/g)
0,5	23 ± 1
0,75	41 ± 7
1,0	25 ± 4

Fonte: Próprio autor.

Nota-se um aumento dos valores de Q_{eq} para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com 0,75% de CMC ($Q_{eq} = 41 \pm 7$ g/g) em relação ao hidrogel de PMAA-co-PAAm com 0,5% de CMC ($Q_{eq} = 23 \pm 1$). Entretanto com o aumento de CMC para 1% nos hidrogéis de PMAA-co-PAAm houve uma redução no valor de Q_{eq} para 25 ± 4 g/g. Resultados similares também foram observados em outros hidrogéis, contendo o polissacarídeo hidrofílico CMC. [36], [37] O decréscimo no grau de intumescimento causado pelo aumento da concentração de CMC de 0,75% para 1% ocorreu devido às possíveis interações intra e intermoleculares dos grupamentos hidroxila e carboxila da CMC ou pontos de interações entre esses grupamentos da CMC. Sendo que os números dessas possíveis interações aumentam à medida que a quantidade de CMC aumenta nos hidrogéis, essas interações reduzem o relaxamento das cadeias, dificultando os seus movimentos, e dificultando a captação de água pelos hidrogéis. Adicionalmente, o aumento no grau de intumescimento dos hidrogéis com 0,75% de CMC em relação ao hidrogel com 0,5% foi atribuído ao aumento dos grupos hidrofílicos carboxila e hidroxila da CMC, e nesse caso as interações citadas acima não influenciaram negativamente o grau de intumescimento do hidrogel.

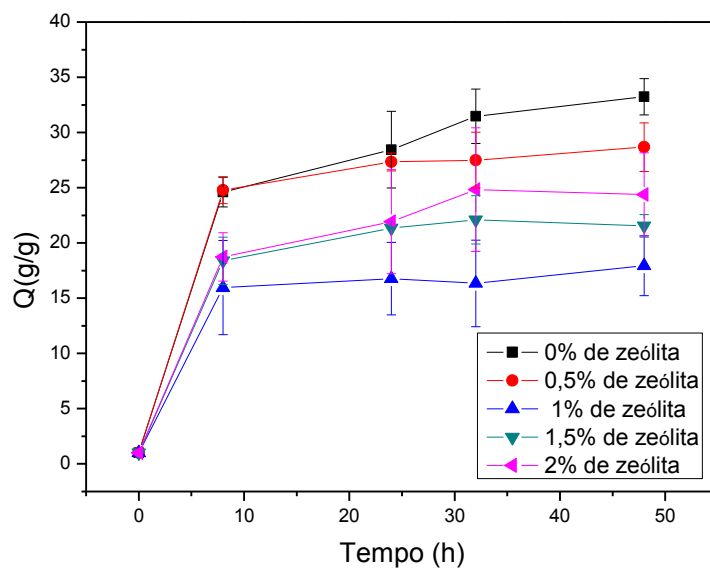
4.1.3 Influência da concentração de zeólita nos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC

Foram realizados testes separados, para averiguar a instabilidade da zeólita, onde foi constatado que em concentrações de CMC abaixo de 0,5% m/v, a zeólita precipitava durante a síntese, e em concentrações acima de 0,5% m/v a zeólita se manteve estável nas soluções formadoras dos nanocompósitos.

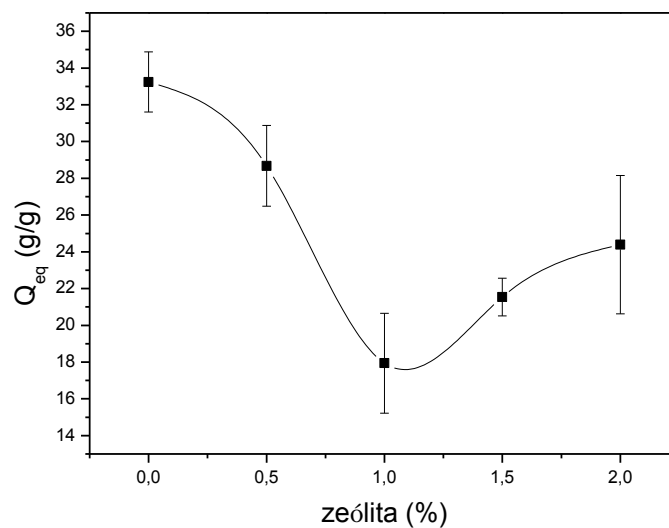
Para a adição de zeólita nos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC, foi escolhido o hidrogel com os valores mais promissores de Q (PMAA-co-PAAm com 0,75% m/v de CMC). A agitação foi realizada por meio de um agitador mecânico 1500 rpm. Também foram realizados testes utilizando um agitador magnético 500 rpm, entretanto houve uma certa dificuldade em manter a zeólita estável nas soluções durante a síntese com este tipo de agitação, esse tipo de problema não foi observado quando foi utilizado o agitador mecânico. Portanto, esse tipo de agitação foi adotado nas sínteses dos nanocompósitos contendo zeólita.

Os resultados do grau de intumescimento dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita são mostrados através da Figura 4.5. Foi possível observar que o aumento da concentração de zeólita nos hidrogéis, diminuiu consideravelmente os valores do grau de intumescimento dos nanocompósitos. Os valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com 0,75% m/v de zeólita são mostrados na Tabela 4.3. Nota-se também uma estabilização na capacidade de absorção de água (quantificada pelo grau de intumescimento) para nanocompósitos preparados com concentrações de zeólita maiores que 1,0 % m/v.

Figura 4.5 - Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo (a) e no estado de equilíbrio (b) para hidrogéis de PMAA-co-PAAm com 0,75% de CMC e diferentes concentrações de zeólita (0; 0,5; 1; 1,5 e 2% m/v).



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.3 - Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, para hidrogéis com diferentes concentrações de zeólita (0, 5, 10, 15 e 20% m/m).

[zeólita] (m/v)	$Q_{eq} \pm$ desvio padrão (g/g)
0	33 ± 2
0,5	29 ± 2
1	18 ± 3
1,5	22 ± 1
2	24 ± 4

Fonte: Próprio autor.

Provavelmente, a presença de zeólita gera inúmeros pontos de reticulação físicas e/ou químicas entre as cadeias formadoras dos nanocompósitos ocasionadas por possíveis interações entre os grupos óxidos presentes na zeólita com os grupos carboxílicos e amidas oriundos da matriz polimérica. Restringindo os movimentos das cadeias e a sua capacidade de expansão, no qual é fundamental para a absorção de água. Reduzindo então o grau de intumescimento dos hidrogéis.^[35]

Pode-se observar ainda que concentrações de zeólitas \geq a 2% de sua massa em relação a massa de MAA + AAm, tiveram parte de sua massa precipitada nos hidrogéis Figura 4.6. Sendo assim, tais valores de intumescimento para esses hidrogéis não condizem com os valores reais. Portanto, a concentração máxima de zeólita utilizada nesse trabalho foi igual a 1,5 %.

Figura 4.6 - Hidrogel (PMAA-co-PAAm com CMC), e zeólita (2% da massa em relação ao volume) precipitada na região inferior do hidrogel.



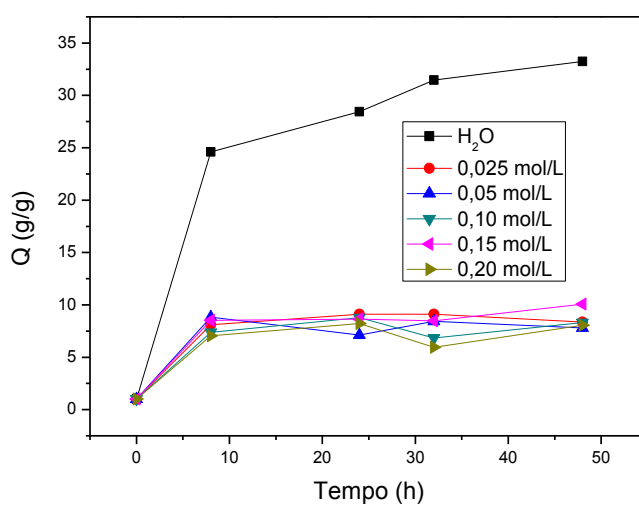
Fonte: Próprio autor.

4.2 GRAU DE INTUMESCIMENTO EM SOLUÇÕES SALINAS

Foi analisado o grau de intumescimento dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com 0,75% de CMC e PMAA-co-PAAm com 0,75% de CMC e 1,5% de zeólita em meio salino. Para isso, foi utilizado como meio de intumescimento o sal cloreto de sódio em quatro diferentes concentrações: 0,0025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L. Foi observado que a mudança do meio de intumescimento em água para soluções de NaCl com diferentes concentrações, resultou em reduções significativas nas propriedades hidrofílicas das matrizes estudadas. Notou-se também, que os hidrogéis com 1,5% de zeólita obtiveram valores de

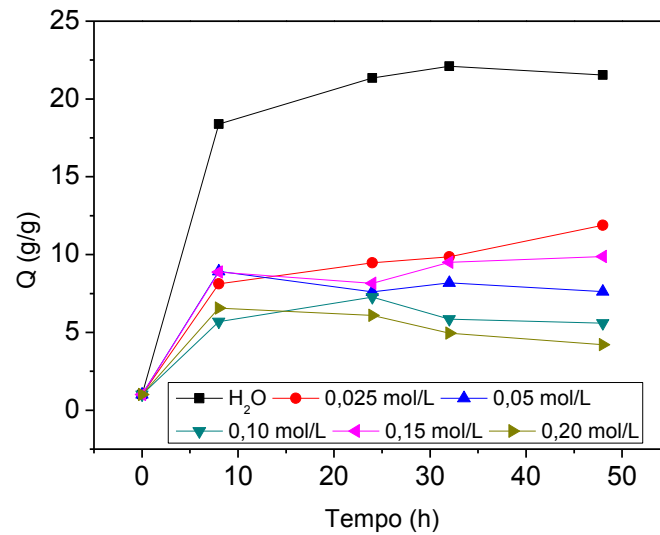
Q_{eq} (Figura 4.8) menores que os hidrogéis sem zeólita (Figura 4.7), exceto para o meio de intumescimento com 0,025 mol/L de NaCl, onde o valor do grau de intumescimento do hidrogel com 1,5% de zeólita é maior que a do hidrogel puro.

Figura 4.7- Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em soluções de NaCl (0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20% mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC.



Fonte: Próprio autor.

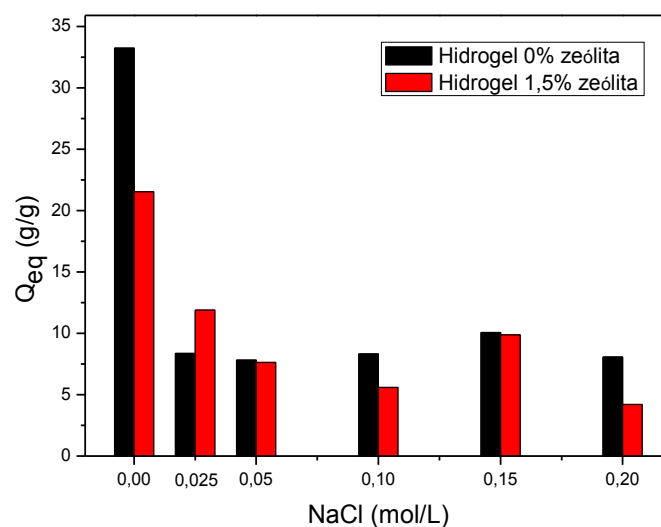
Figura 4.8 - Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em soluções de NaCl (0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20% mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se também uma leve tendência a uma queda no grau de intumescimento para o hidrogel com 1,5% de zeólita, conforme o aumento da concentração de NaCl no meio de intumescimento (Figura 4.9). Já para os hidrogéis sem zeólita, o aumento da concentração de NaCl no meio de intumescimento não influenciou significativamente os seus valores. Os valores de Q_{eq} para esses hidrogéis nessas condições de intumescimento são mostrados na Tabela 4.4. Note que na Tabela 4.4 também são apresentados valores de Q_{eq} em soluções salinas contendo íons Ca^{2+} e Al^{3+} , nos quais serão discutidos posteriormente.

Figura 4.9 - Dependência do grau de intumescimento (Q) em água e em soluções de NaCl 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20% mol/L para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.4- Valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC com 0 e 1,5% de zeólita, para em diferentes meios de intumescimento.

Q_{eq}	H ₂ O	[NaCl]*					[CaCl ₂]*	[AlCl ₃]*
		0,025	0,05	0,10	0,15	0,20	0,15	0,15
0%	33	8,3	7,8	8,3	10	8,1	4,9	2,5
1,5%	22	11,9	7,6	5,6	9,8	4,2	4,2	2,4

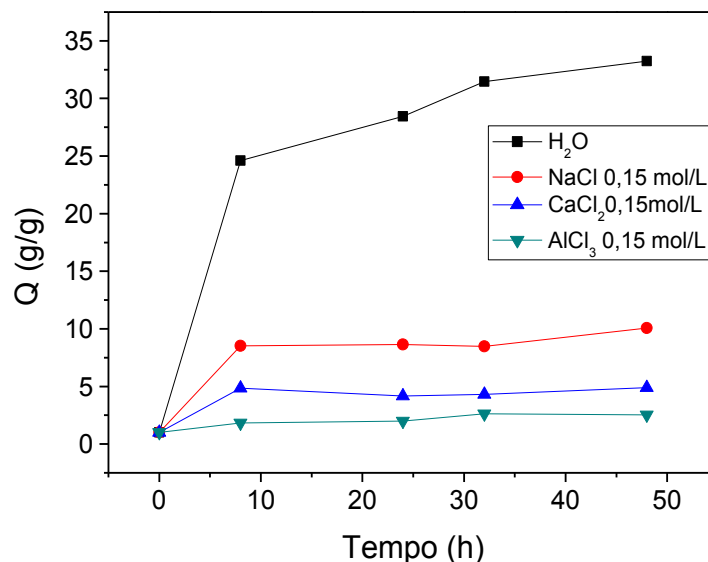
*[NaCl], [CaCl₂] e [AlCl₃] = mol/L.

Fonte: Próprio autor.

A influência de sais bivalentes e trivalentes no grau de intumescimento também foi analisada. Nota-se um decréscimo significativo nos valores de Q para os nanocompósitos com 0% e 1,5% de zeólita (Figuras 4.10 e 4.11)

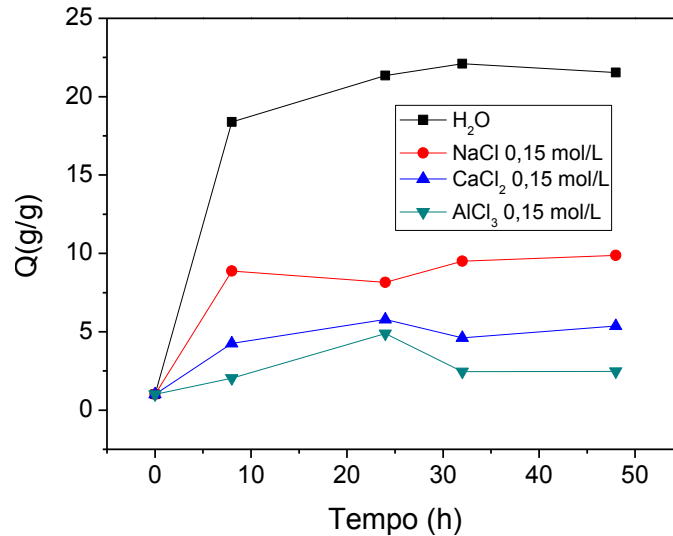
intumescidos nas soluções salinas em relação aos valores de Q em água. Também pode-se observar que os valores de Q_{eq} , tendem a diminuir para cátions mono, bi e trivalentes, ou seja $Q_{Na^+} > Q_{Ca^{2+}} > Q_{Al^{3+}}$, respectivamente (Figura 4.12). Quando um nanocompósito é imerso em soluções contendo íons positivos, podem ocorrer interações de grupamentos específicos pertencentes do hidrogel (denominados como X) com os cátions do sal (isto é Na^+ , Ca^{2+} ou Al^{3+}), o equilíbrio entre a pressão osmótica do meio e a resposta elástica do gel é um dos fatores, que podem influenciar a capacidade de absorção de água do hidrogel. Portanto, o grau de intumescimento nos hidrogéis pode ser reduzido drasticamente, devido à presença de sais bi e trivalentes. Esse efeito está relacionado a possíveis formações de complexos inter e intramoleculares [38] com os grupos hidrofílicos como a carboxiamida presente na AAm e no reticulador (MBAAm), ou com o carboxilato presente no MAA.

Figura 4.10- Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em diferentes soluções salinas ($NaCl$, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ 0,15 mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC.



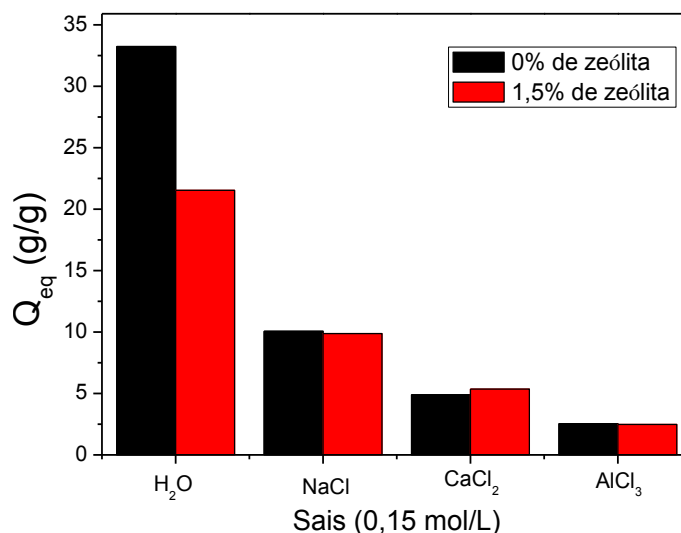
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.11 - Gráfico cinético do grau de intumescimento (Q), em água e em diferentes soluções salinas (NaCl , CaCl_2 e AlCl_3 0,15 mol/L) para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.12 - Dependência do grau de intumescimento (Q) em água e em diferentes soluções salinas (NaCl , CaCl_2 e AlCl_3 0,15 mol/L) para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.

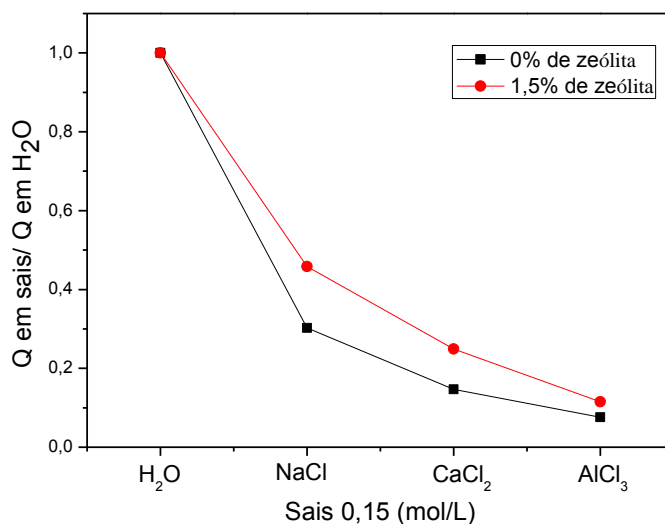


Fonte: Próprio autor.

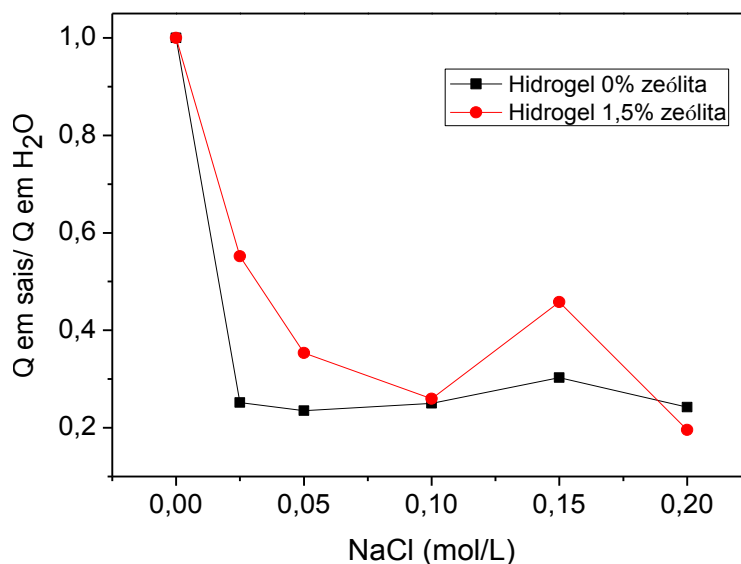
Como discutido anteriormente, a Tabela 4.4 mostra os valores de Q_{eq} para os hidrogéis de 0% e 1,5% de zeólita em diferentes meios de intumescimento. Conclui-se a partir dessa que não houve uma diferença significativa entre os valores de Q_{eq} dos nanocompósitos com 0% e 1,5% de zeólita em meio salino.

A razão entre Q_{eq} em soluções salinas (NaCl, CaCl₂ e AlCl₃) pelo Q_{eq} em água para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita, também foi estudado neste trabalho, e está representado pelo gráfico na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Gráfico cinético da razão do intumescimento em água em relação aos diferentes meios de intumescimento estudados para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita: a) NaCl, CaCl₂ e AlCl₃ a 0,15 mol/L; b) NaCl (0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L).



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

Assim como na Figura 4.12, nota-se, uma redução significativa no grau de intumescimento, para ambos os hidrogéis, quando o meio de intumescimento muda de água para meios salinos. Entretanto, pode-se observar também, que mesmo com valores de intumescimento menores em água, mostrados anteriormente neste trabalho, o hidrogel com 1,5% de zeólita, obteve uma menor perda no intumescimento em diferentes soluções salinas, do que o hidrogel puro. Esses resultados evidenciam que a adição de zeólita nos hidrogéis pode melhorar as propriedades de adsorção e sorção dos hidrogéis em diferentes meios salinos.

4.3 CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

Os valores de n e k , para hidrogéis de PMAA, estão representados na Tabela 4.5. Nota-se, um decréscimo no expoente difusional n , e um aumento na constante de difusão k , em relação ao aumento da concentração do monômero MAA nos hidrogéis. Tais resultados indicam que os hidrogéis passaram de um mecanismo de difusão anômalo (hidrogel com 7,5% de MAA), para um mecanismo de difusão *Fickiana*, (hidrogéis com 10 e 15% de MAA).

Esses resultados possivelmente ocorreram pela mesma razão que o intumescimento dos hidrogéis de PMAA diminuiu. Pois como discutido anteriormente, o aumento de MAA nas cadeias dos hidrogéis resulta em um maior número de cadeias com ligações cruzadas, dificultando assim a relaxação das cadeias, fazendo com que o mecanismo de difusão anômalo do hidrogel de 7,5%, mude para um mecanismo de difusão *Fickiana*, quando a concentração de MAA aumenta para 10 e 15%.

Por outro lado, o acréscimo observado nos valores da constante de difusão k mostra que o aumento da concentração de MAA e conseqüentemente um aumento na densidade das cadeias provoca um aumento na velocidade em que esses hidrogéis absorvem água.

Além disso, o baixo valor de k do hidrogel com 7,5% de MAA, perante os demais hidrogéis, pode estar relacionado ao fato desse possuir mecanismo de difusão anômalo. Ou seja, depois que o hidrogel de 7,5% absorver água por meio de difusão *Fickiana*, assim como os hidrogéis de 10 e 15%, uma parte de sua cadeia estará se expandindo para alojar um volume ainda maior de moléculas de água, fazendo com que sua matriz demore mais tempo para entrar em equilíbrio, em comparação com o hidrogel de 10 e 15%, reduzindo assim os valores da constante k para o hidrogel com 7,5% de monômero.

Tabela 4.5- Valores de k e n , para hidrogéis de PMAA 7,5; 10 e 15% m/v.

MAA% (m/v)	$n \pm$ desvio padrão	$k \pm$ desvio padrão (h^{-1})
7,5%	$0,84 \pm 0,03$	$0,1935 \pm 0,0007$
10%	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
15%	$0,45 \pm 0,07$	$0,4 \pm 0,1$

Fonte: Próprio autor.

Os valores de n e k , não foram determinados para os hidrogéis e nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, em água ou soluções salinas. Devido à fragilidade e o difícil manuseio dos hidrogéis de PMMA com CMC, para obter melhores resultados, as seguintes medidas do grau de intumescimento para os hidrogéis e nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, foram realizadas em intervalos maiores de tempo entre si (0; 8; 24; 32 e 48h). Com apenas esses dados, não foi possível obter resultados confiáveis de n e k , para os demais hidrogéis.

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

A zeólita e os hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita (5, 10 e 1,5% m/v), foram caracterizados por espectroscopia FTIR e seus espectros são mostrados na Figura 4.14. O espectro em preto é referente a zeólita, esse espectro mostra um pico largo de 3443 cm^{-1} devido à vibração de alongamento de OH oriundo dos grupamentos (Al-OH-Al) e (Si-OH-Si). Os picos referentes a 1635 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} estão associados à flexão de H-O-H e vibrações de Si-O e Al-O, respectivamente. Os dois picos encontrados em 798 cm^{-1} e 605 cm^{-1} estão relacionados com alongamentos vibracionais dos grupamentos Si-O e Al-O, respectivamente. [35]

O espectro do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), apresenta bandas estreitas em 1713 cm^{-1} e 1262 cm^{-1} correspondentes ao grupamento C=O. Vale lembrar que tal grupamento é encontrado tanto na CMC, quanto no PMAA. A banda em 1165 cm^{-1} é atribuída ao grupamento C-O oriundo de grupamento éter ou da ligação éter [1,4- β -glicosídicas] da CMC. Outras bandas relacionadas ao polissacarídeo CMC foram encontradas em 1653 cm^{-1} e 3434 cm^{-1} e são atribuídas ao movimento de alongamento dos grupos C=O e O-H, respectivamente.

As bandas características à PAAm incorporada nos hidrogéis foram obtidas em 3438 cm^{-1} característica do alongamento de N-H, $832\text{-}667\text{ cm}^{-1}$ características do movimento de alongamento do N-H fora do plano. As bandas em 2924 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} correspondem ao movimento de alongamento assimétrico e simétrico do CH_2 , e a banda em 1114 cm^{-1} corresponde ao movimento simétrico do alongamento do C-C. [37]

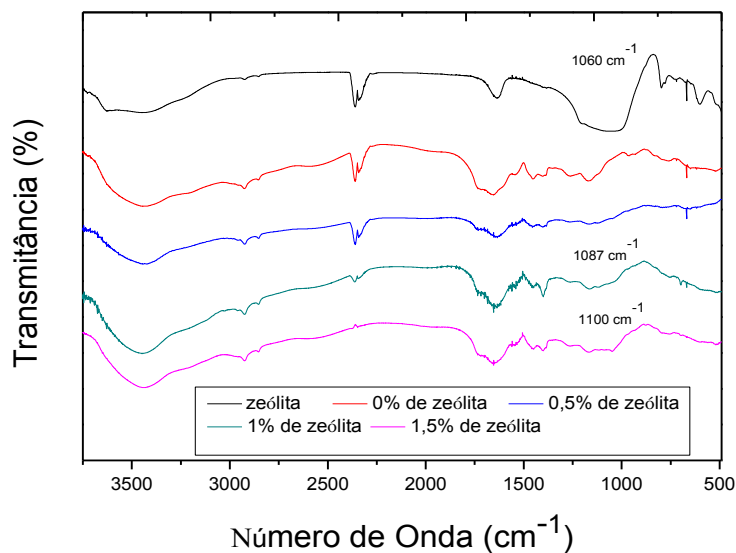
Nos espectros correspondentes aos hidrogéis com zeólita, observa-se um deslocamento da banda em 1665 cm^{-1} , que é atribuída ao alongamento da C=O no hidrogel puro, para 1637 cm^{-1} no hidrogel com 10% de zeólita e 1633 cm^{-1} no hidrogel com 1,5% de zeólita. Pode ser observado também, um deslocamento na banda em 1390 cm^{-1} no espectro correspondente ao hidrogel

puro para em 1398 e 1400 cm^{-1} nos nanocompósitos com 10 e 1,5% de zeólita, respectivamente (Figura 4.14b). O deslocamento dessas bandas pode estar relacionado a possíveis interações secundárias da C=O com os grupos polares da zeólita, fazendo com que esse grupamento precise de uma energia maior para vibrar.

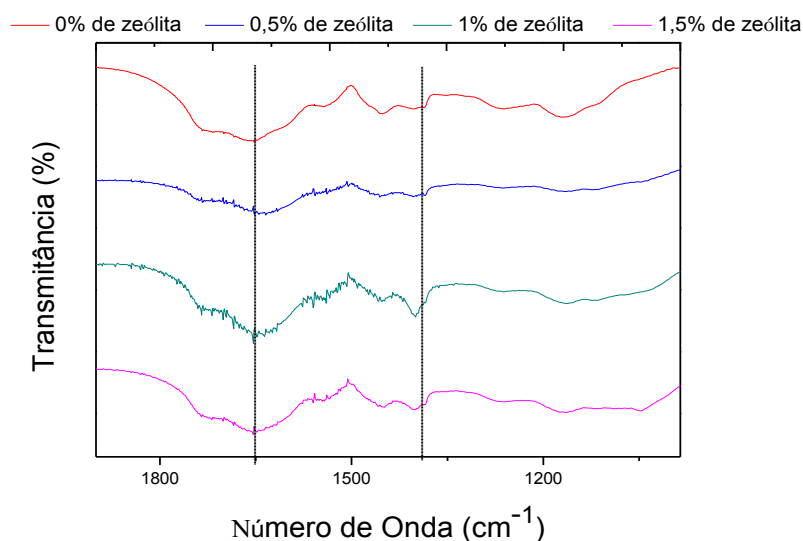
Notam-se também picos pouco acentuados em 1719 cm^{-1} , 1264 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} (característicos dos grupos C=O e do alongamento dos grupos C=O), para o espectro correspondente ao hidrogel com 5% de zeólita. Entretanto esses picos ficam mais acentuados nos hidrogéis com teores maiores de zeólita (10 e 1,5%).

Nos espectros dos hidrogéis com 10 e 1,5% de zeólita, observa-se também que a banda alargada observada no espectro correspondente a zeólita pura em 1060 cm^{-1} , características das vibrações de Si-O e Al-O, podem ser observados nos espectros do hidrogel com 10% de zeólita em 1087 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} no hidrogel com 1,5%. Tais observações espectroscópicas estão condizentes com a formação dos nanocompósitos.

Figura 4.14 - Espectros de FTIR da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 10% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa). Figura 4.14. (a) Número de onda de 3750 a 490 cm^{-1} . Figura 4.14. (b) Número de onda de 1975 a 985 cm^{-1} .



(a)



(b)

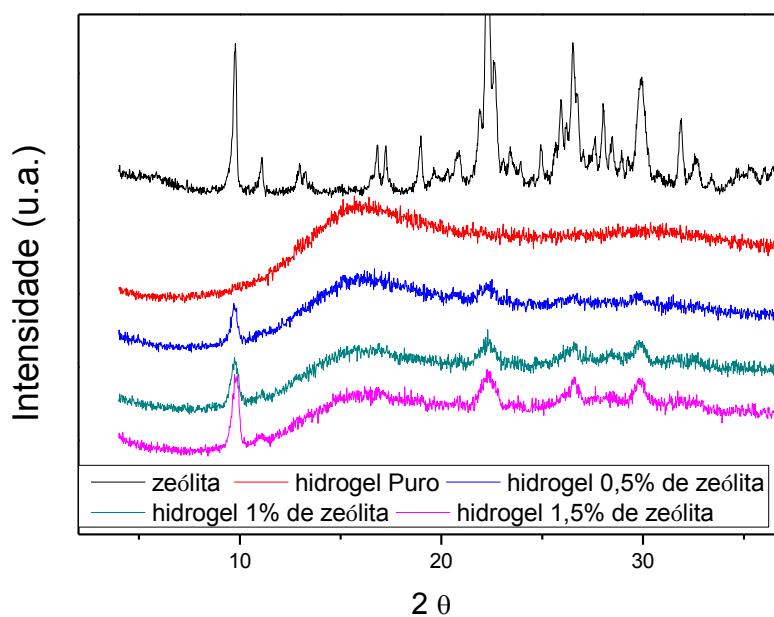
Fonte: Próprio autor.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX), foi utilizada para estudar a estrutura e a cristalinidade dos hidrogéis nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC e PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita (0,5, 1 e 1,5%). A Figura 4.15 mostra os seguintes DRX: a) zeólita pura, b) hidrogel PMAA-co-PAAm com CMC, c) hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita, d) hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita, e e) hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.

O difratograma correspondente ao hidrogel PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho) mostra os padrões de difração característicos de uma estrutura amorfa, o que era esperado; já que hidrogéis são formados por cadeias reticuladas.

Figura 4.15 - Padrões de DRX da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa).



Fonte: Próprio autor.

Os padrões seguintes correspondentes aos hidrogéis PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita 0,5, 1 e 1,5% mostram o mesmo padrão de uma estrutura amorfa mostrado na difração do hidrogel puro. Entretanto também apresentam os picos característicos da zeólita em $2\theta = 9,77^\circ$ ($d = 1,10$ nm); $22,28^\circ$ ($d = 2,51$ nm); $26,52^\circ$ ($d = 2,98$ nm) e $29,92^\circ$ ($d = 3,35$ nm), que se tornam mais nítidos à medida que aumenta a concentração da zeólita nos hidrogéis. Esses picos nos padrões de DRX dos hidrogéis nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, em conjunto com os dados obtidos pela análise de FTIR, confirmam a presença da zeólita na composição dos hidrogéis. Vale ressaltar que os valores de d correspondem a distância interplanar basal e foram obtidos de acordo com a equação abaixo:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

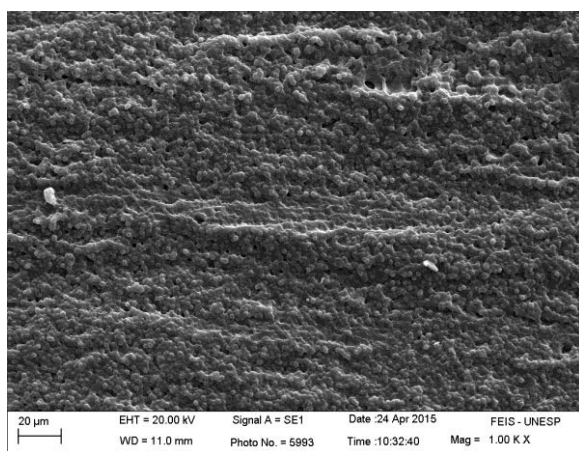
onde θ = ângulo de incidência; n = ordem de reflexão e λ = comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 0,154$ nm).

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

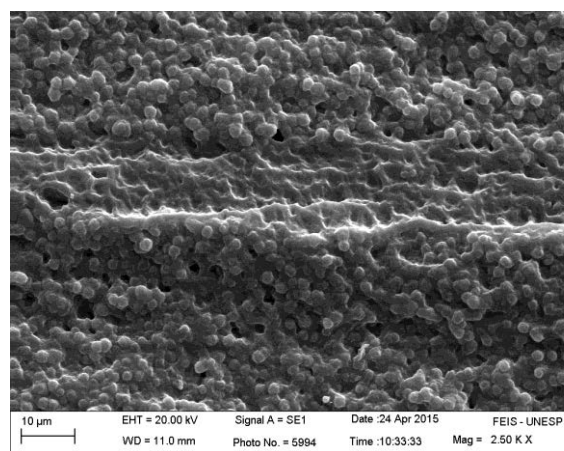
A investigação morfológica do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e dos nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita (0,5 e 1,5%), foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 4.16 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, com ampliações de 1000, 2500 e 5000 vezes. Pode-se observar que, o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, apresentou morfologia bem homogênea com microestruturas globulares com diâmetro em torno 2 a 3 μm . Foi possível observar também a presença de micro poros distribuídos aleatoriamente na superfície do hidrogel. Morfologias semelhantes de hidrogéis de derivados de metacrilatos e hidróxidos duplo lamelares foram apresentadas por Wang e colaboradores. [39]

As micrografias do nanocompósitos de PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita, são representadas pelas Figuras 4.17, nas mesmas ampliações das apresentadas na Figura anterior. Onde podemos observar, uma morfologia muito semelhante àquela observada nas micrografias do hidrogel puro, porém sem a nítida observação da presença dos micros poros.

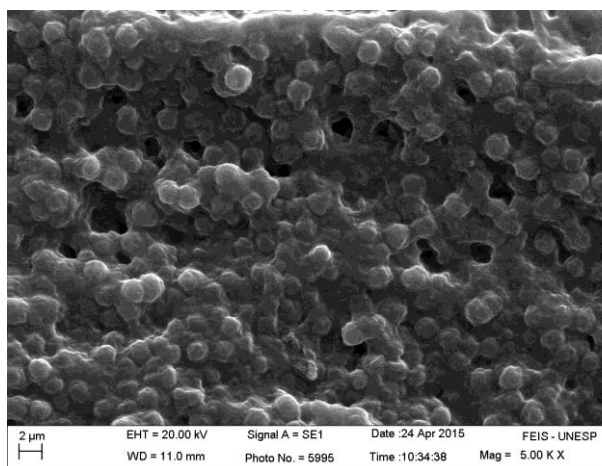
Figura 4.16- Micrografias, obtidas por MEV, de hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, com ampliação de 1000 (a), 2500 (b) e 5000 X (c).



(a)



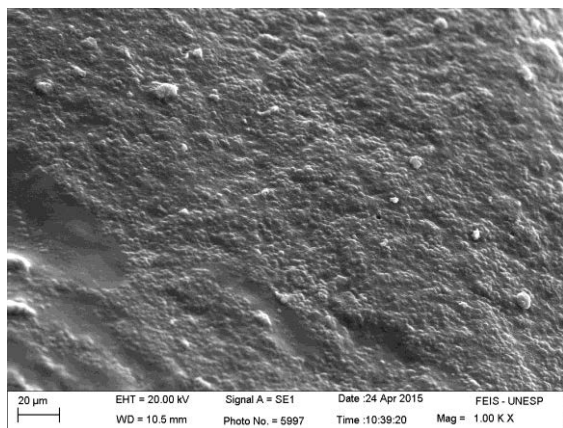
(b)



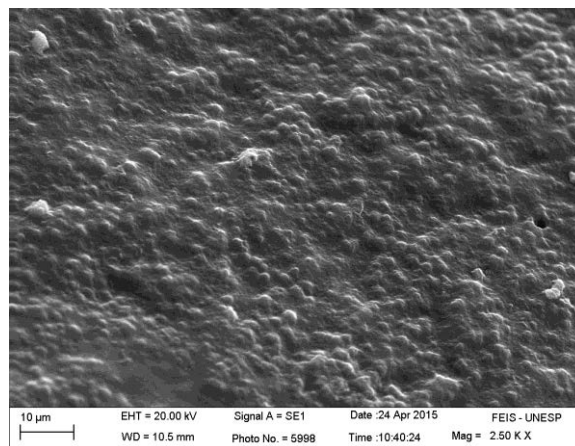
(c)

Fonte: Próprio autor.

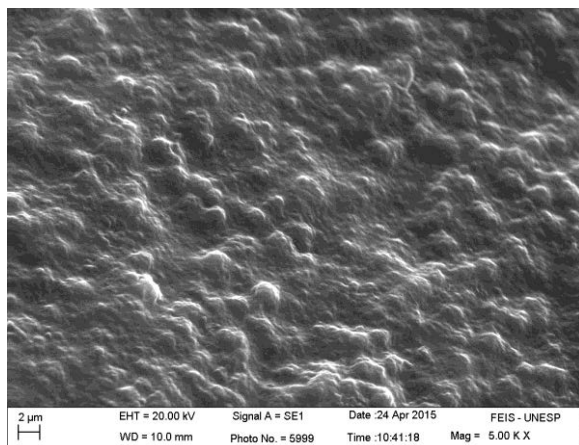
Figura 4.17 - Micrografias, obtidas por MEV, de hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita, com ampliação de 1000 (a), 2500 (b) e 5000 X (c).



(a)



(b)



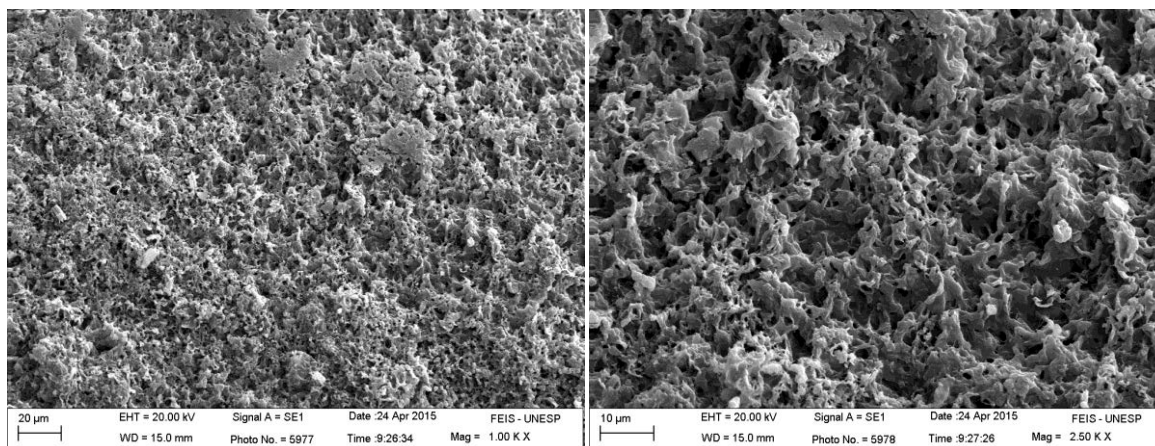
(c)

Fonte: Próprio autor.

A análise morfológica do nanocompósito de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita foram apresentadas na Figura 4.18. Observam-se, estruturas mais porosas, que apresentam uma morfologia de superfície distinta, em relação às estruturas exibidas pelas Figuras 4.16 e 4.17. O aumento de poros no hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita, se deve a uma concentração significativa de zeólita presente na estrutura do hidrogel. ^[35] Essa mudança na

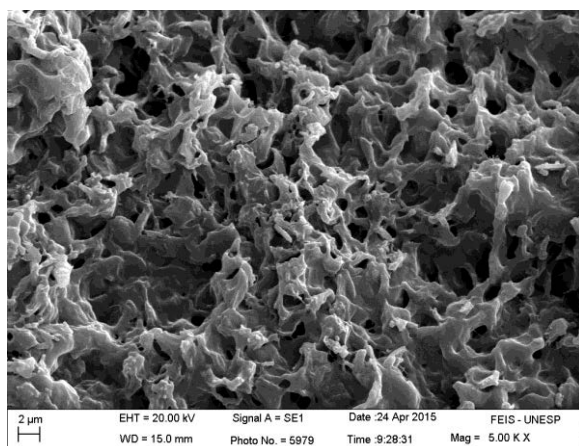
morfologia de superfície não foi observada para o hidrogel nanoestruturado com 0,5% de zeólita, possivelmente se deve, pelo fato dessa concentração de zeólita, não ser suficiente para que o hidrogel apresente uma mudança significativa em suas características morfológicas. Além disso, pelos resultados de grau de intumescimento discutidos anteriormente, o teor de zeólita diminuiu a capacidade de absorção de água dos nanocompósitos. O que é um indício que a zeólita está dispersa nas paredes dos poros e está atua como repelidor de moléculas de água. Assim, mesmo que os nanocompósitos com 1,5 % de zeólita apresentem tamanhos de poros maiores que os hidrogéis sem zeólita, não se pode dizer que esse é o único fator que contribui para absorção de água pelas matrizes.

Figura 4.18 - Micrografias, obtidas por mev, de hidrogel de pmaa-co-paam com cmc e 1,5% de zeólita, com ampliação de 1000 (a), 2500 (b) e 5000 x (c).



(a)

(b)



(c)

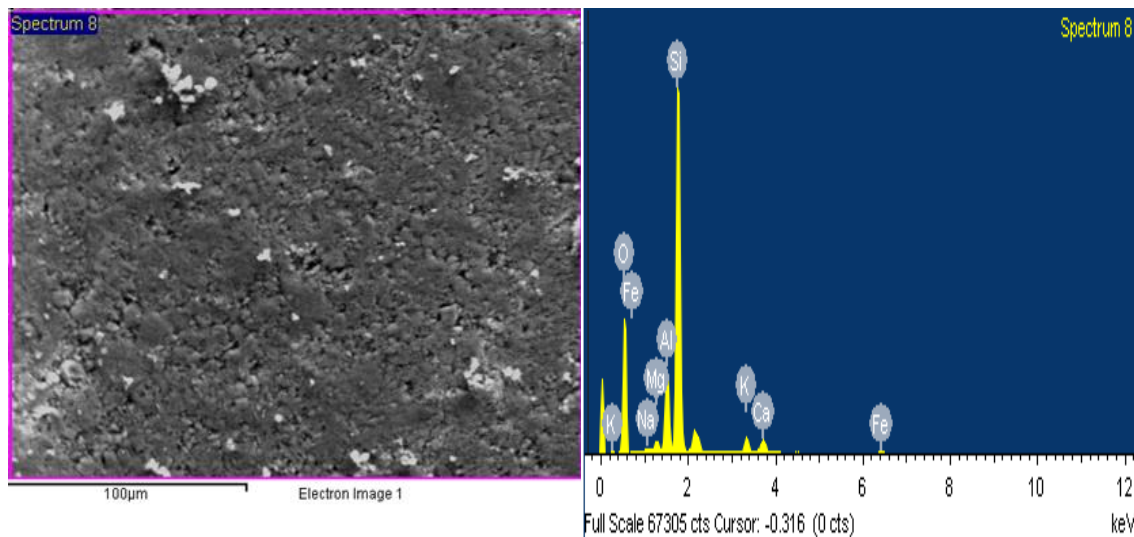
Fonte: Próprio autor.

4.7 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Para análise da composição da zeólita, do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita (0,5 e 1,5%), foram realizadas análises utilizando a técnica de EDX. A Figura 4.19 (a) mostra uma micrografia da zeólita pura utilizada para a construção do espectro (ou mapa) de EDX da zeólita representado na Figura 4.19 (b). Nas Figuras 4.19 (c) e (d), estão representados os valores obtidos

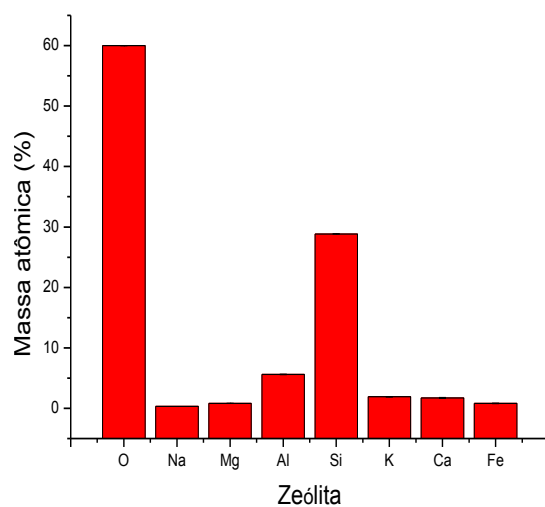
através de tal técnica de EDX, da massa atômica média (%) e da porcentagem atômica média (%) em relação aos elementos que constituem a zeólita. Como demonstrado anteriormente neste trabalho pela Tabela 3.1, a zeólita ZK406H, é constituída majoritariamente por óxidos de silício e alumínio, entre outros. Observa-se a partir dos resultados, que o oxigênio é o elemento com a maior massa atômica média (59,99 %), e maior porcentagem atômica média (72,99%). Como era esperado, o silício é o elemento com a segunda maior massa atômica média (28,85 %) e segunda maior porcentagem atômica média (19,99 %) encontrada na zeólita, seguido do alumínio com massa atômica média de (5,59 %) e porcentagem atômica média de (4,04 %). Também pode ser observada a presença do elemento Fe e as presenças dos metais alcalinos Na e K e metais alcalinos-terrosos Mg e Ca.

Figura 4.19 - (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem a zeólita ZK406H.

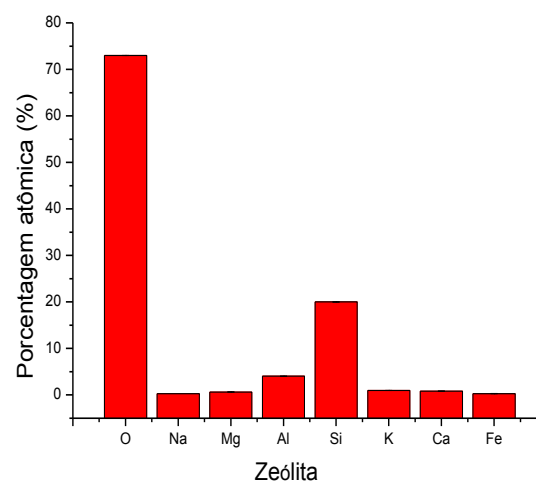


(a)

(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 4.20 (a) mostra uma micrografia do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC utilizada para obtenção do espectro de EDX desse hidrogel, representado na Figura 4.20 (b). Já nas Figuras 4.20 (c) e (d) estão representados os valores obtidos através da técnica de EDX da massa atômica (%) e da porcentagem atômica (%), em relação aos elementos que constituem

o hidrogel puro. Como esperado, nota-se que os elementos que constituem o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, identificados pela técnica de EDX foram apenas o carbono, que está presente em nas cadeias de PAAm reticuladas com MBAAm e nos grupos carboxila presentes nas cadeias de PMAA e na CMC; elemento nitrogênio que está presente nos grupos amidas da PAAm e MBAAm; e o elemento oxigênio encontrado nos grupos amidas citados anteriormente e grupamentos carboxila provenientes da CMC e das cadeias de PMAA do hidrogel. Pode-se observar também que o elemento com maior massa atômica média é o carbono com 56,3%, sendo que em seguida vem o oxigênio com 31 % e por último o nitrogênio com 12,5%. E na Figura 4.20 (d), observa-se o carbono com a maior porcentagem atômica média 62,26%, seguido do oxigênio com 26% e do nitrogênio com 12%.

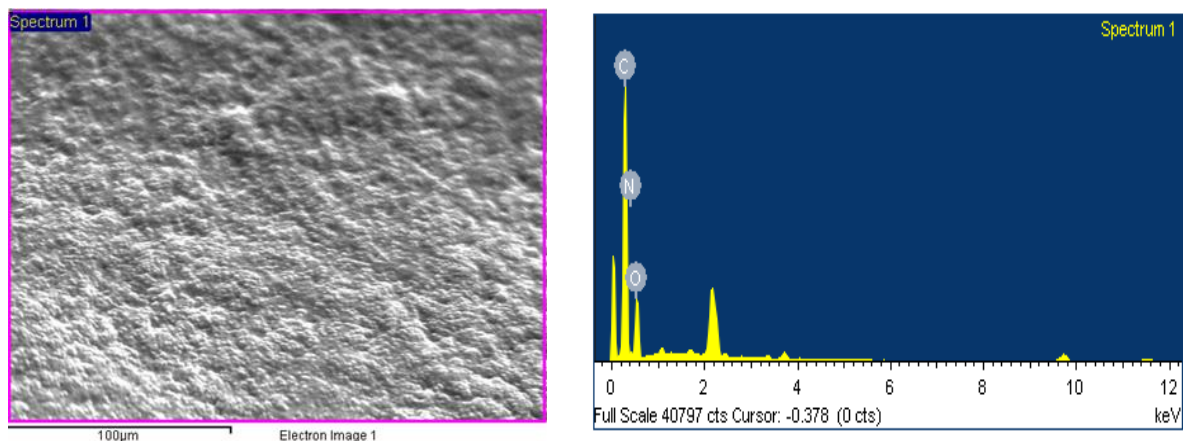
Os hidrogéis nanoestruturados com 0,5 e 1,5% de zeólita também foram analisados pela técnica de EDX, Figuras 4.21 e 4.22. Em ambos os nanocompósitos, nota-se a presença dos elementos encontrados na zeólita vistos anteriormente na Figura 4.19. Nota-se também, uma redução significativa nos valores da massa atômica do nitrogênio de aproximadamente 13% em relação ao hidrogel puro para aproximadamente 6% em relação ao hidrogel nanoestruturado. Houve também uma redução na porcentagem atômica do nitrogênio de aproximadamente 12% em relação ao hidrogel puro para aproximadamente 6% em relação ao hidrogel nanoestruturado.

A partir da Figura 4.22, onde são representados a micrografia do hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita de onde foi construído o mapa de EDX desse nanocompósito, nota-se um aumento da massa atômica média e da porcentagem atômica média dos elementos presentes na zeólita (Si, Al, K, Mg, Na e Fe) em relação as massas e as porcentagens atômicas média desses elementos no hidrogel nanoestruturado com 0,5% de zeólita, como mostrado na Figura 4.21.

A fim de melhorar a comparação dos resultados, são demonstrados nas Tabelas 4.6 e 4.7 os valores das massas e das porcentagens atômicas média,

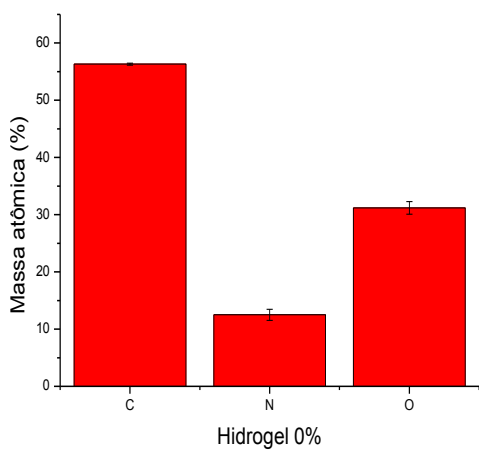
para os elementos da zeólita pura, do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 0,5 e 1,5% de zeólita.

Figura 4.20 - (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC.

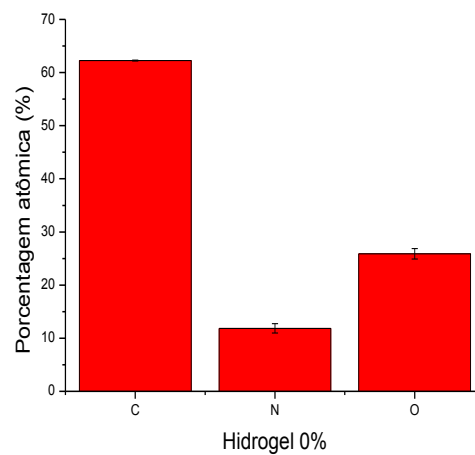


(a)

(b)



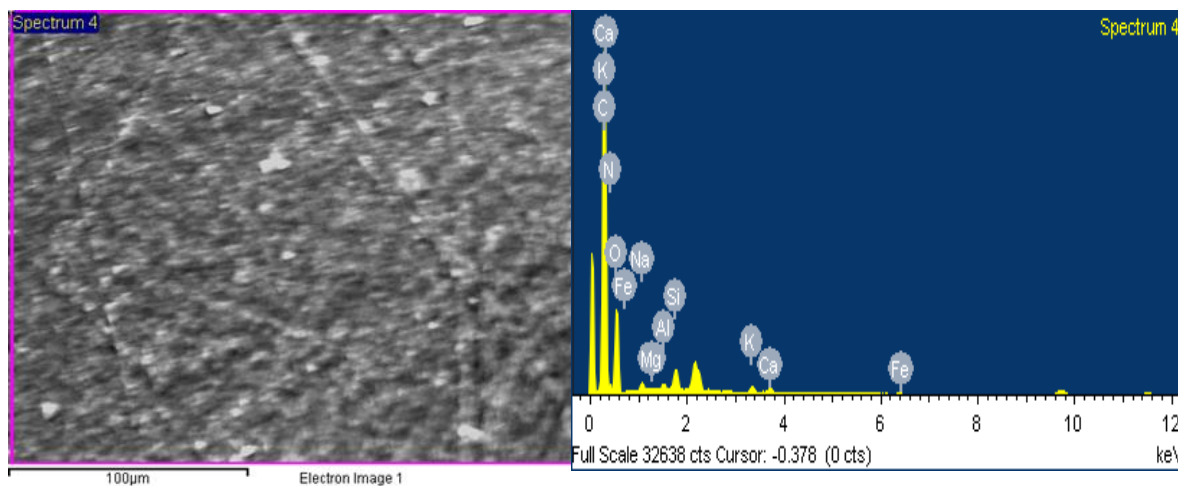
(c)



(d)

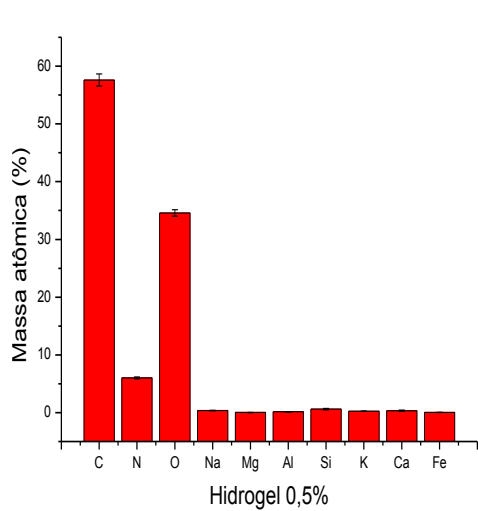
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.21 - (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita.

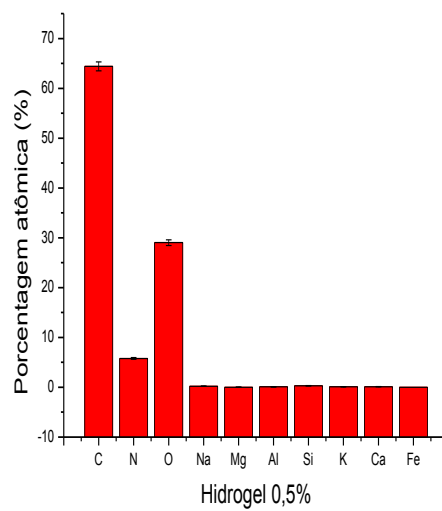


(a)

(b)



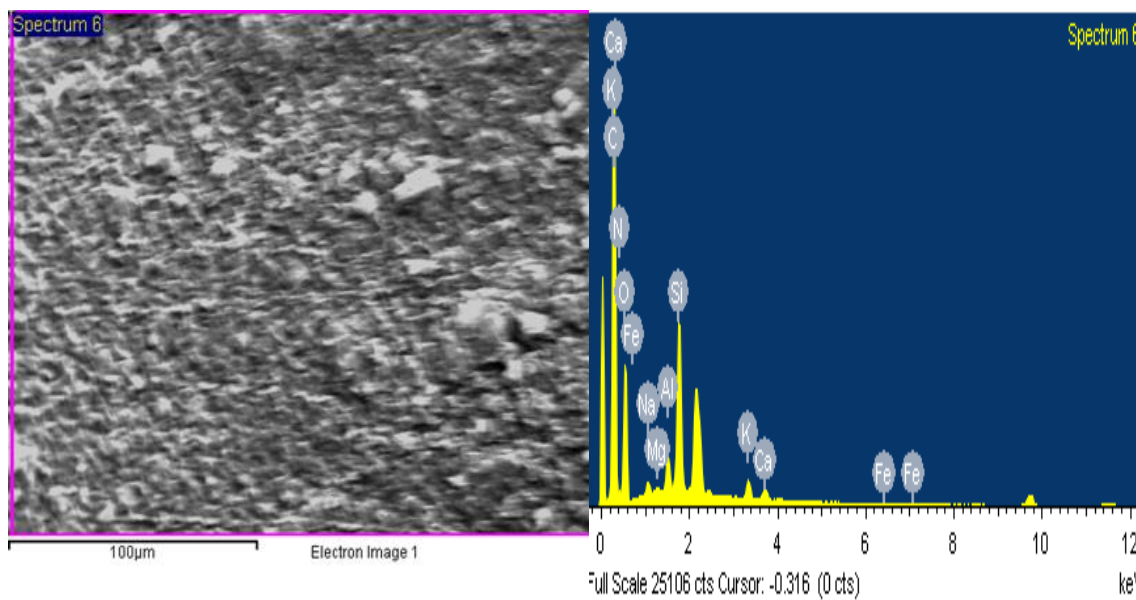
(c)



(d)

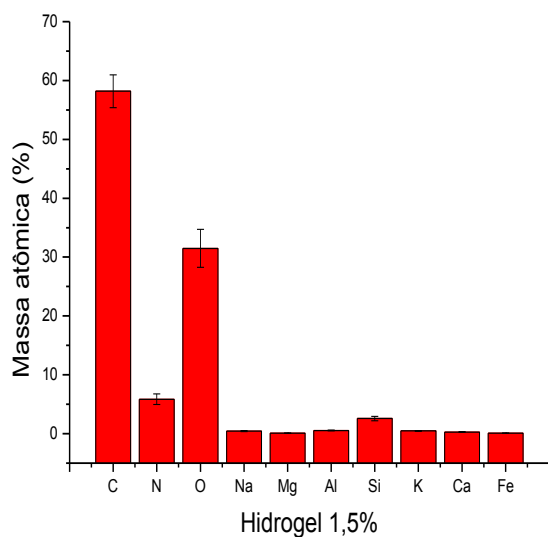
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.22 - (a) Micrografia; (b) espectro de EDX; (c) gráfico da massa atômica (%) (d) gráfico da porcentagem atômica (%) em relação aos elementos que constituem o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.

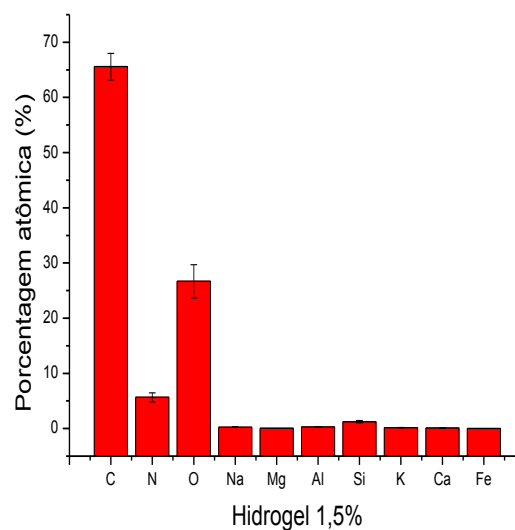


(a)

(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.6 - Valores da massa atômica (%), para os elementos da zeólita pura, do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 0,5 e 1,5% de zeólita.

Massa atômica (%)				
	Zeólita	Hidrogel puro	Hidrogel com 0,5% de zeólita	Hidrogel com 1,5% de zeólita
C	-	56,3 ± 0,1	58 ± 1	58 ± 3
N	-	13 ± 1	6,0 ± 0,2	6 ± 1
O	59,99 ± 0,01	31 ± 1	34,6 ± 0,5	32 ± 3
Na	0,31*	-	0,36 ± 0,03	0,4 ± 0,1
Mg	0,80 ± 0,01	-	0,03 ± 0,02	0,08 ± 0,01
Al	5,59 ± 0,03	-	0,15 ± 0,02	0,54 ± 0,06
Si	28,85 ± 0,01	-	0,6 ± 0,1	2,6 ± 0,4
K	1,91 ± 0,02	-	0,24 ± 0,01	0,46 ± 0,06
Ca	1,7 ± 0,1	-	0,3 ± 0,1	0,27 ± 0,06
Fe	0,82 ± 0,05	-	0,04*	0,09 ± 0,01

* desvio padrão < 0,01.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.7 - Valores da porcentagem atômica (%), para os elementos da zeólita pura, do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 0,5 e 1,5% de zeólita.

Porcentagem atômica (%)				
	Zeólita	Hidrogel puro	Hidrogel com 0,5% de zeólita	Hidrogel com 1,5% de zeólita
C	-	62,26 ± 0,08	64 ± 1	66 ± 2
N	-	12 ± 1	5,8 ± 0,2	5,6 ± 0,8
O	72,99 ± 0,01	26 ± 1	29 ± 1	27 ± 3
Na	0,26*	-	0,21 ± 0,02	0,26 ± 0,04
Mg	0,64 ± 0,01	-	0,02 ± 0,01	0,05*
Al	4,04 ± 0,02	-	0,07 ± 0,01	0,27 ± 0,03
Si	19,99 ± 0,01	-	0,29 ± 0,04	1,2 ± 0,2
K	0,95 ± 0,01	-	0,08 ± 0,01	0,16 ± 0,02
Ca	0,82 ± 0,03	-	0,11 ± 0,03	0,09 ± 0,02
Fe	0,28 ± 0,02	-	0,01*	0,02*

* desvio padrão < 0,01.

Fonte: Próprio autor

4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Observa-se, nas Figuras 4.22, cinco eventos relacionados a perda de massa do hidrogel e dos hidrogéis nanoestruturados com 0,5, 1 e 1,5% de zeólita. A curva em preto referente à zeólita pura mostra que não houve uma perda de massa significativa, mesmo na temperatura máxima utilizada na análise (800 °C). Já para a curva do hidrogel puro em vermelho, como mencionado anteriormente, nota-se cinco eventos relacionados com a perda de massa. O primeiro evento ocorre entre 59,4 - 155,9 °C. Nesse intervalo de temperatura a perda da massa total foi de 6,1%, sendo esse evento relacionado com a evaporação da água de hidratação do interior da matriz do hidrogel. ^[40] O segundo evento, entre 169,1 – 278,7 °C, correspondente à perda de 11,9% da massa total. No terceiro evento a perda de massa foi de 26,7 % na faixa de temperatura entre 286,4 – 368,0 °C. De acordo com Lin e

colaboradores, ^[41] dentro da faixa de temperatura de 240 – 330 °C, o polissacarídeo CMC inicia seu processo de degradação iniciado pela desidroxilação. Concomitantemente, em aproximadamente 200 °C ocorre também a degradação de grupamentos amida provenientes das estruturas da PAAm e MBAAm, e a degradação/conversão de grupamentos imidas em nitrilas, o que gera hidrocarbonetos, H₂O, NH₃ e CO₂ como produtos de degradação. ^[42]

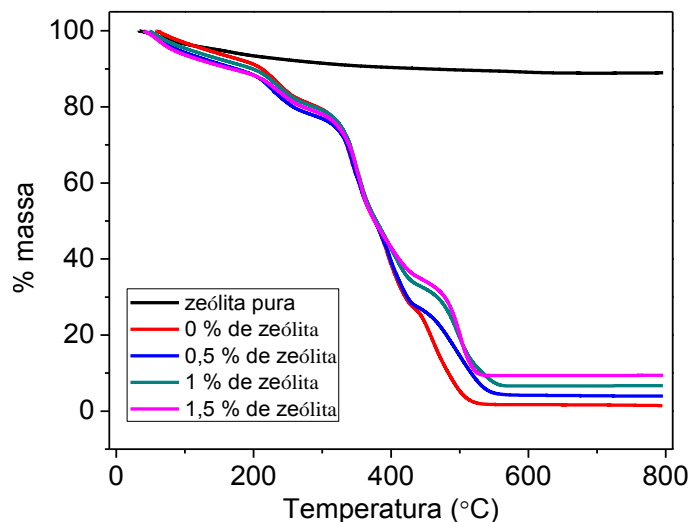
Entre 368,0 – 434,4 °C, a perda da massa foi de 26,7 %, e entre 434,4 – 549,5 °C, corresponde à 25,2 % da perda da massa total. De acordo com Gosh e colaboradores, ^[43] dentro da faixa de temperatura de 400 – 500 °C, a acrilamida perde uma parte significativa de sua massa, liberando íons NH₃. Ainda de acordo com Kalagasidis Krušić e colaboradores, ^[44] nessa faixa de temperatura, pode ocorrer também a imidização/ciclização das cadeias de MBAAm e/ou PAAm.

Segundo Solhi e colaboradores, ^[45] a degradação do PMAA, possui dois estágios: o primeiro dentro da faixa de 240 – 300 °C, e o segundo se inicia em aproximadamente 460 °C. Portanto, possivelmente no segundo, no terceiro, e no último evento, pode estar havendo uma perda parcial da massa do PMAA, no hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC.

Nota-se também, nas curvas referentes aos hidrogéis nanoestruturados com 0,5, 1, e 1,5% de zeólita (em azul, verde e rosa, respectivamente), que após a perda de 11,9% da massa em relação ao hidrogel puro, houve uma redução visível no gráfico na porcentagem da massa, para os demais eventos com o aumento da temperatura. Evidenciando que a adição de zeólita na matriz do hidrogel pode reduzir a perda de massa dos demais componentes do hidrogel. Pode se observar também, que em temperaturas acima de 500 °C, a perda de massa para os hidrogéis nanoestruturados foi reduzida e a porcentagem de massa remanescente (ou teor de resíduo) aumentou com o aumento da concentração de zeólita. Isso se deve ao fato de que a zeólita não sofreu variação de sua massa nessa faixa de temperatura. Pois como discutido

anteriormente, para essa faixa de temperatura, a zeólita perde somente água estrutural.

Figura 4.23 - Curvas da TG da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa).



Fonte: Próprio autor.

4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)

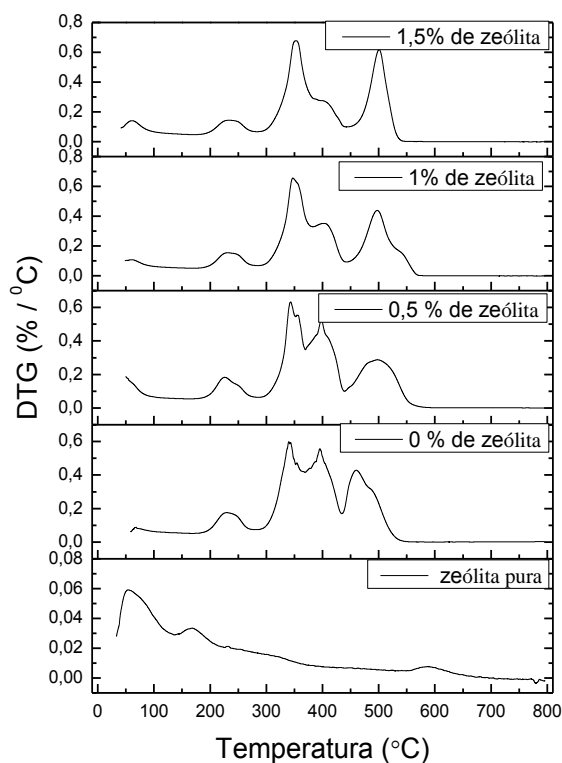
As curvas de DTG foram obtidas por meio da derivada das curvas de TG representadas na Figura 4.22, sendo essas representadas na Figura 4.23. Nota-se, nas curvas de DTG da zeólita, um pico que se inicia aproximadamente em 34,5 °C até 141,2 °C. A temperatura onde a intensidade do pico foi maior em aproximadamente 53,3 °C corresponde a temperatura máxima (T_{max}) de perda de massa nessa faixa de temperatura. Tal evento é relacionado a dessorção de moléculas de água inseridas dentro das cavidades da zeólita. [40]. Confirmou-se também, nessa mesma curva, que não houve perda significativa da massa da zeólita, mesmo quando a temperatura máxima utilizada na análise foi atingida (800 °C).

Nas curvas de DTG do hidrogel puro observa-se um pico de baixa intensidade em aproximadamente 59,4 - 155,9 °C com $T_{max} = 68,1$ °C, característico da evaporação da água de hidratação do hidrogel, e quatro picos de maior intensidade entre 169,1 – 278,7 °C com $T_{max} = 229,0$ °C, entre 368,0 – 434,4 °C com $T_{max} = 396,1$ °C, e entre 434,4 – 549,5 °C com $T_{max} = 460,1$ °C. Tais eventos foram discutidos na seção anterior.

Nota-se, nas curvas dos hidrogéis nanoestruturados, uma redução na intensidade do pico relacionado com o quarto evento térmico nas curvas de DTG entre 368,0 – 434,4 °C com $T_{max} = 396,1$ °C, quando comparado ao hidrogel puro. Nesse intervalo, a T_{max} sofreu um aumento para 396,5 °C no hidrogel com 0,5% de zeólita, 403,3 °C para o hidrogel com 1% de zeólita, e 403,3 °C no hidrogel com 1,5% de zeólita. Também houve um deslocamento do pico relacionado ao quinto evento térmico, os valores de $T_o - T_f$ (°C) e T_{max} (°C) do quarto e do quinto pico do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos nanocompósitos com 0,5, 1 e 1,5% estão representados na Tabela 4.8

Esses resultados evidenciam que a adição de zeólita na matriz do hidrogel de PMAA-co-PAAm, pode aumentar a temperatura de degradação de seus componentes (MAA, AAm, CMC e MBAAm), diminuindo, portanto, as percentagens de perdas de massas desses componentes com o aumento da temperatura.

Figura 4.24 - Curvas de DTG da zeólita pura, hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita, PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.8 - Valores das faixas de temperatura (°C) e da T_{max} (°C), dos picos nas curvas de DTG do quarto e do quinto evento térmico para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 0,5, 1 e 1,5% de zeólita.

	$T_o - T_f$ (°C) do quarto pico	T_{max} (°C) do quarto pico	$T_o - T_f$ (°C) do quinto pico	T_{max} (°C) do quinto pico
0%	368,0 – 434,4	396,1	434,4 – 549,5	460,1
0,5%	369,6 – 439,6	396,5	439,7 – 585,5	499,1
1%	382,6 – 442,3	403,3	442,1 – 571,8	496,6
1,5%	384,2 – 439,6	403,3	444,4 – 549,0	501,3

Fonte: Próprio autor.

4.10 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas de DSC são apresentadas na Figura 4.24, sendo que o espectro em preto é referente à zeólita, em vermelho refere-se ao hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e em azul, verde e rosa são referentes aos hidrogéis nanoestruturados contendo 0,5, 1 e 1,5% de zeólita, respectivamente. Observa-se na curva característica do hidrogel puro, um pico endotérmico entre $-19,2 (T_0) - 139,0 (T_f)$ °C com máximo em $70,8$ °C e $\Delta H_1 = 175,5$ J/g. Este pico está relacionado com a evaporação da água de hidratação presente no interior da matriz do hidrogel [40].

Ressalta-se que os valores de variação de entalpia ΔH foram determinados pela área (ou integral) dos picos mencionados considerando o intervalo de temperatura de cada evento. Sendo que nesse caso específico, o valor de ΔH está provavelmente relacionado ao calor necessário para provocar a mudança de água residual (ou de hidratação) do hidrogel de seu estado líquido para gasoso.

A curva em preto referente à zeólita pura também apresenta um pico endotérmico alargado entre $4,1 - 146,6$ °C com temperatura máxima em $92,4$ °C e $\Delta H_1 = 66,3$ J/g. Assim como mencionado na discussão de TG e DTG, esse pico é atribuído a dessorção de água inserida no interior das cavidades da zeólita. Nota-se, nas curvas características dos hidrogéis nanoestruturados uma tendência a um aumento nos valores de ΔH_1 conforme aumenta-se a concentração de zeólita. Esse aumento se deve provavelmente ao aumento de água de hidratação presente na estrutura dos hidrogéis nanoestruturados quando comparado aos hidrogéis sem zeólita. Pois nessas matrizes, a água de hidratação total é a somatória das frações de água de hidratação presentes na matriz sem zeólita e na zeólita pura. Fazendo com que seja necessária uma energia maior para a dessorção da água contida no interior dos hidrogéis nanoestruturados.

Um segundo pico endotérmico pode ser observado entre $164,9 - 247,2$ °C com máximo em $215,7$ °C e $\Delta H_2 = 73,7$ J/g. Possivelmente esse evento está

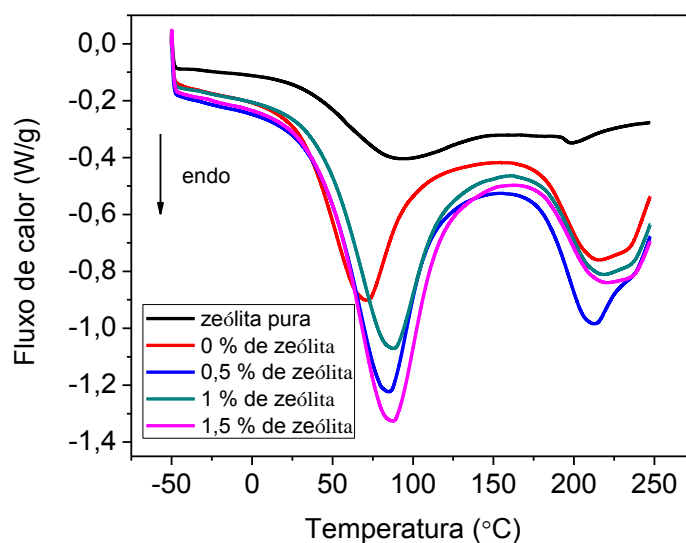
relacionado à energia necessária para ocorrer a quebra de ligação dos grupamentos amida (como discutido nos resultados de TG e DTG), sendo essa a etapa inicial de sua degradação. Além disso, como se trata de um pico endotérmico, tal evento térmico pode estar também relacionado a fusão da parte cristalina (ainda que essa seja pequena quando comparada a fração amorfa da matriz) da matriz polimérica.

Não foi observada nenhuma tendência nos valores de ΔH_2 . Ainda que se observe uma pequena tendência de aumento da área do segundo pico endotérmico com o aumento de teor de zeólita, não foi possível quantificar essa tendência devido à dificuldade de selecionar os pontos de T_0 e T_f das curvas.

Além disso, não foi observado nenhum evento térmico relacionado com a temperatura de transição vítrea das matrizes.

Os valores de ΔH_1 e ΔH_2 e de suas respectivas temperaturas utilizadas em sua obtenção para os sistemas estudados estão representados na Tabela 4.9.

Figura 4.25 - Curvas de DSC: da zeólita pura (em preto), hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC (em vermelho), PMAA-co-PAAm com CMC e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com CMC e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita (em rosa).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.9 - Valores da variação de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e do ΔH (J/g), dos picos endotérmicos nas curvas de DSC para a zeólita pura, o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e dos hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm com CMC com 0,5; 1 e 1,5% de zeólita.

	Primeiro pico endotérmico		Segundo pico endotérmico	
	$T_o - T_f$ ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_1 (J/g)	$T_o - T_f$ ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_2 (J/g)
zeólita pura	4,1 - 146,6	66,3	192,0 - 220,4	2,6
0% de zeólita	-19,2 - 139,0	175,5	164,9 - 247,2	73,7
0,5% de zeólita	-10,61 - 143,7	273,6	164,3 - 246,9	84,7
1% de zeólita	-17,4 - 155,5	228,4	167,4 - 247,2	60,6
1,5% de zeólita	-14,9 - 152,1	302,4	172,1 - 246,9	58,6

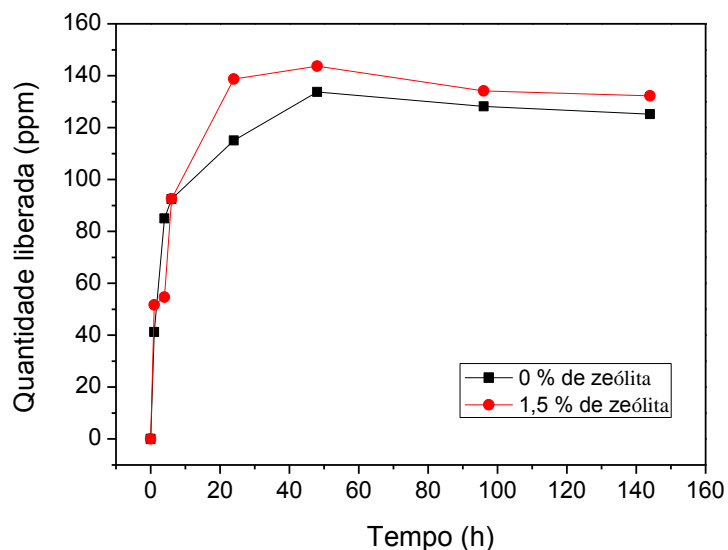
Fonte: Próprio autor.

4.11 ESTUDOS DE DESSORÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTES

Foram investigadas as propriedades de dessorção do hidrogel e do hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita, carregados com fertilizantes por meio de imersão em soluções de 200 e 2000 ppm.

A Figura 4.26 representa o gráfico cinético da liberação do fertilizante KH_2PO_4 , através do hidrogel e do hidrogel nanoestruturados imersos em 2000 ppm. Nota-se, que o hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita, liberou uma quantidade maior de fertilizante. Provavelmente, a zeólita aumentou a capacidade de dessorção da matriz, o que pode estar relacionado à sua capacidade intrínseca de alocar moléculas em suas cavidades.

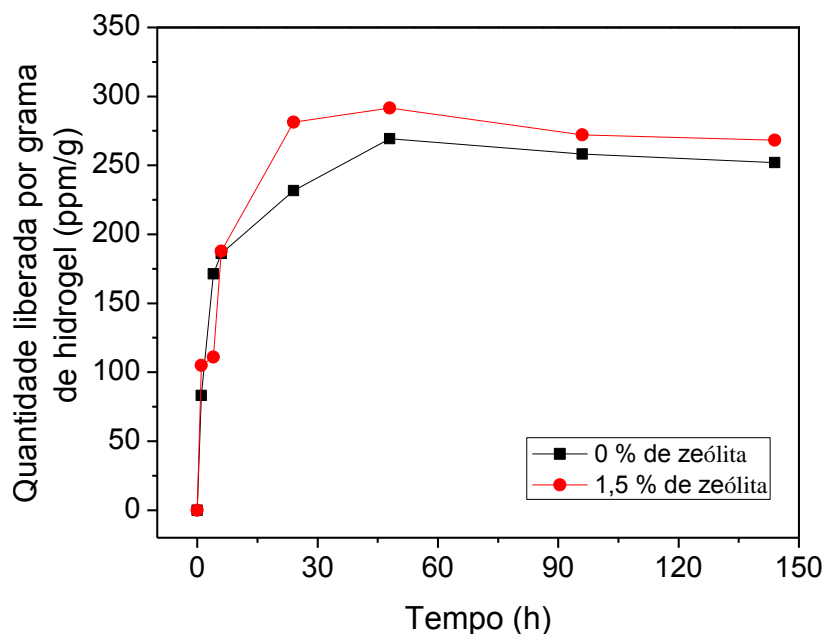
Figura 4.26 - Gráfico cinético do fertilizante KH_2PO_4 (2000 ppm), em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.27, representa a liberação do fertilizante por grama de hidrogel adicionado e hidrogel nanoestruturado, em diferentes períodos de tempo. Assim como na Figura anterior, observou-se que a liberação de fertilizante é maior para o hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita, atingindo em torno de 275 ppm para cada 1 grama de hidrogel. Enquanto que a dessorção após o tempo final de observação do hidrogel sem zeólita foi em torno de 250 ppm por grama de hidrogel. Esse resultado, ainda que preliminar é bastante promissor, indicando a real potencialidade (que deve ser comprovada com estudos mais detalhados) de aplicação desses hidrogéis nanoestruturados em sistemas carreadores de liberação controlada de fertilizantes.

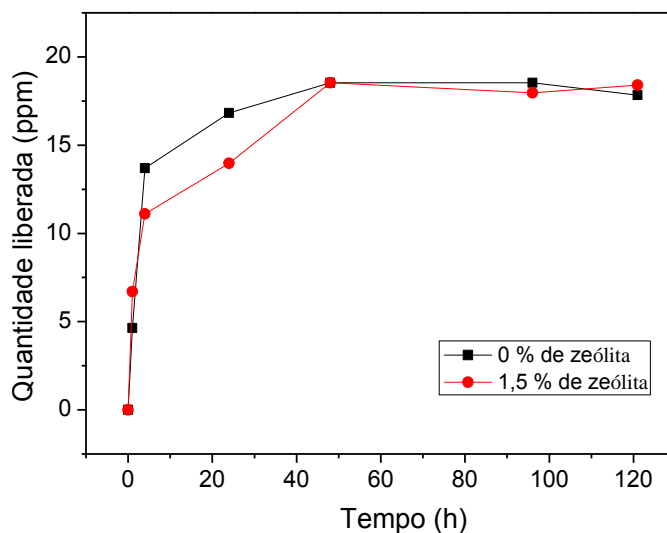
Figura 4.27 - Gráfico cinético da razão da concentração do fertilizante KH_2PO_4 (2000 ppm), pela massa seca, liberados em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

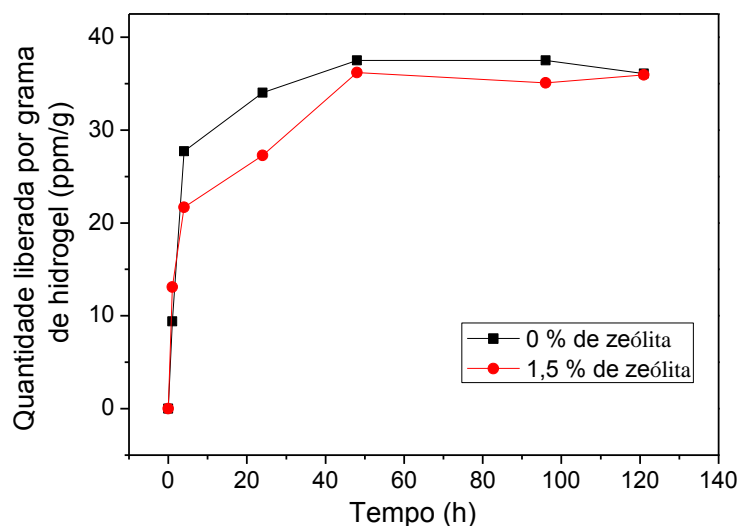
Para estudar o comportamento de dessorção do hidrogel e do hidrogel nanoestruturado, quando carregados com uma concentração menor de fertilizante, foram realizadas medidas de dessorção a partir de imersão dos hidrogéis em soluções de 200 ppm de fertilizante KH_2PO_4 . Observa-se, nas Figuras 4.28 e 4.29, que as taxas de liberações de ambos os hidrogéis são praticamente as mesmas, em torno de 35 ppm para cada 1 grama de hidrogel. Portanto, conclui-se que a concentração da solução adsortiva em que os hidrogéis são adicionados interferem na capacidade de liberação dos mesmos.

Figura 4.28 - Gráfico cinético da liberação do fertilizante KH_2PO_4 (200 ppm) em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.29- Gráfico cinético da razão da concentração do fertilizante KH_2PO_4 (200 ppm), pela massa seca, liberada em água para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Foi medido também o grau de intumescimento do hidrogel e do hidrogel nanoestruturado, após a imersão nas soluções de fertilizante (200 e 2000 ppm), e após a liberação do fertilizante em água, Tabela 4.9. Observa-se nitidamente que a capacidade de absorção de água é influenciada pela presença do fertilizante. Com exceção da solução de 200 ppm, nota-se uma diminuição do valor de Q quando o meio de intumescimento passa de água destilada para solução de fertilizante. Esse efeito já era esperado, e os efeitos que contribuirão para essa diminuição já foram discutidos na influência salina no grau de intumescimento. Nota-se também, uma redução ainda maior de Q para o meio com maior concentração de fertilizante (2000 ppm).

No entanto, um incremento de Q em solução de adsorção de 200 ppm em relação à água do gel contendo 1,5 % de zeólita foi observado. Indicando um possível efeito sinérgico (ainda não totalmente compreendido) entre as estruturas da zeólita-fertilizante que intensificaram a absorção de água pela matriz.

Além disso, quando os hidrogéis são retirados do meio de dessorção e novamente pesados, percebe-se que o grau de intumescimento dos hidrogéis em ambos os meios de liberação é maior quando comparado à água. Isso é um indicativo que a dessorção de moléculas de fertilizantes induz a absorção de água pela matriz, ou seja, provavelmente os espaços deixados pela molécula de fertilizante (sendo essa maior que as moléculas de água) são ocupados por moléculas de água. O que provoca o processo de dessorção. Nessas condições, observa-se também que o grau de intumescimento diminui levemente com o aumento do teor de zeólita e concentração de fertilizante KH_2PO_4 na solução. Tais efeitos que levaram a essa tendência já foram discutidos anteriormente.

Esses resultados comprovam uma possível interação do fertilizante com ambas as matrizes, e essa interação é ainda maior com o aumento da concentração de fertilizante no meio.

Tabela 4.10 - Valores de Q, após a adsorção do fertilizante (200 e 2000 ppm), e após a liberação do fertilizante, para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC, e hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com CMC e 1,5% de zeólita.

	Q (g/g)				
	H ₂ O	Adsorção (200 ppm)	Adsorção (2000 ppm)	Liberação (200 ppm)	Liberação (2000 ppm)
0%	33 ± 2	32,2	16,8	47,2	33,9
1,5%	22 ± 1	30,4	17,7	46,2	31,6

Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Foi possível obter, com êxito, novos nanocompósitos baseados em hidrogéis formados a partir da polimerização e reticulação dos monômeros, ácido metacrílico e acrilamida em solução contendo polissacarídeo carboximetilcelulose e zeólita.

Os resultados de grau de intumescimento demonstraram que a concentração de ácido metacrílico, adição de zeólita e a troca da solução de intumescimento diminuem consideravelmente a capacidade de absorção de água dos hidrogéis. Foi constatado também que, com o aumento da concentração de MAA, nos hidrogéis de PMAA, ocasiona mudanças no mecanismo de difusão desses hidrogéis, ou seja, passando de um mecanismo de difusão anômalo no caso do hidrogel com 7,5% de MAA, para um mecanismo de difusão *Fickiana* no caso dos hidrogéis com 10 e 15% de MAA.

Foi demonstrado através dos resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pela difração de raio-X (DRX), a incorporação da zeólita nas matrizes dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm com CMC e no caso da espectroscopia FTIR possíveis pontos de interação entre os constituintes.

Constatou-se também, por meio da técnica de microscopia eletrônica, que houve um aumento significativo no tamanho dos poros do hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita, em relação ao tamanho dos poros do hidrogel puro e do hidrogel nanoestruturado com 0,5% de zeólita.

A análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG) evidenciaram que a adição de zeólita nos hidrogéis nanoestruturados, pode reduzir as percentagens de perda de massa de seus componentes (MAA, AAm, CMC e MBAAm) com o aumento da temperatura, confirmando o aumento de estabilidade térmica dos nanocompósitos.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que houve um aumento na entalpia, para o pico endotérmico característico da evaporação da água de hidratação dos hidrogéis nanoestruturados. Isso se deve ao acúmulo de água nas cavidades das zeólitas que constituem os nanocompósitos.

Nota-se, que o hidrogel nanoestruturado obteve valores maiores de dessorção do fertilizante KH_2PO_4 se comparado ao hidrogel puro. Evidenciando assim que a adição de zeólita pode ter melhorado a capacidade de dessorção dos hidrogéis, fazendo com que esses possam alojar uma concentração maior do fertilizante no seu interior.

Os resultados obtidos até o presente momento indicam que tais nanocompósitos são promissores para serem aplicados em sistemas de liberação controlada na agricultura.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- a) Aprofundar os estudos de sorção e dessorção controlada de KH_2PO_4 iniciado nesse trabalho.
- b) Testar outros processos de sorção/dessorção com outras fontes de fertilizantes e pesticidas.
- c) Investigar as propriedades mecânicas desses nanocompósitos.
- d) Estudar a área superficial por meio de medidas de BET e comparar com resultados de sorção/dessorção de insumos agrícolas.

REFERÊNCIAS

- 1 PERES, F.; MOREIRA, J. C. **Organizadores: é veneno ou é remédio?** agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003.
- 2 SAUCHELLI, V. Quimica y tecnologia de los fertilizantes. Ciudad del México: Compañia Editorial Continental, 1966.
- 3 SILVA, J. M.; SILVA, E. N.; FARIA, H. P.; PINHEIRO, T. M. M. Agrotóxico e trabalho: uma combinação perigosa para a saúde do trabalhador rural. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 4, p. 891-903, 2005.
- 4 MARQUES, H.M.C.; ROMAGNOLI, T.; FRAGA, E. F.; JÚNIOR, E. F. F.; PAIVA, R.; MAURI, R. Desenvolvimento inicial do cafeeiro (*Coffea arabica* L.), com doses de co-polímero hidroabsorvente em adubação convencional e de liberação controlada. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 9, n. 16, p. 2995, 2013.
- 5 MARINHO, J.R.D. **Macromoléculas e polímeros**. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia - UNESP, 2001.
- 6 CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- 7 MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- 8 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 9 ABDEL-HALIM, E.S.; AL-DEYAB, S.S. Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/ guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 86, n. 3, p. 1306-1312, 2011.
- 10 PEPPAS, N. A.; HOFFMAN, A. S. **Biomaterials science (third edition): an introduction to materials in medicine**. New York: Academic Press, 2013.
- 11 ALVES, T. V. G. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de poli(acrilamida-co-metilcelulose) como sistemas carreadores de cloridrato de propanolol**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

-
- 12 ALMEIDA, J.F.SL. **Preparação e caracterização de hidrogéis para aplicações biomédicas**. 2010. 308 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.
 - 13 VARAPRASAD, K.; SIVA MOHAN REDDAY, G.; JAYARAMUDU, J.; SADIKU, R.; RAMAN, K.; SINHA RAY, S. Novel inorganic hydrogels for biomedical applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EMERGING RESEARCH AREAS; INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROELECTRONICS, COMMUNICATIONS & RENEWABLE ENERGY, 2013, Kanjirapally. **Annual...** Amsterdam: IEEE, 2013. p. 1-4.
 - 14 HEMVICHIAN, K.; CHANTHAWONG, A.; SUWANMALA, P. Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals. **Radiation Physics and Chemistry**, Kidlington, v. 103, p. 167-171, 2014.
 - 15 COLOMBO, L.; BARUZZI, A. M.; GARAY, F. S. Analysis and optimization of a hydrogel matrix for the development of a sandwich-type glucose biosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 211, p. 125-130, 2015.
 - 16 SATO, R.; KAWAKAMI, T.; TOKUYAMA, H. Preparation of polymeric macroporous hydrogels for the immobilization of enzymes using an emulsion-gelation method. **Reactive & Functional Polymers**, Amsterdam, v. 76, p. 8-12, 2014.
 - 17 CHENG, Y.; HE, C.; DING, J.; XIAO, C.; XIULI, Z.; CHEN, X. Thermosensitive hydrogels based on polypeptides for localized and sustained delivery of anticancer drugs. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 34, n.38, p. 10338-10347, 2013.
 - 18 CHOU, F.Y.; LAI, J.Y.; SHIH, C.M.; TSAI, M.C.; LUE, S.J. In vitro biocompatibility of magnetic thermo-responsive nanohydrogel particles of poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) with Fe₃O₄ cores: Effect of particle size and chemical composition. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 104, p. 66-74, 2013.
 - 19 VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 20, n. 1, p. 51-64, 2010.
 - 20 PANIC, V. V.; VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly (methacrylic acid)/zeolite hydrogel: Kinetics,

-
- equilibrium study and image analysis. **Separation and Purification technology**, Kidlington, v. 122, p. 384-394, 2014.
- 21 MOHAMMAD, J.; ZOHURIAAN-MEHR.; KABIRI, K. Superabsorbent polymer materials: a review. **Iranian Polymer Journal**, Heidelberg, v. 17, n. 6, p. 451-477, 2008.
- 22 AZEVEDO, T.L.F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A.C.A.; FREITAS, P.S.L.; REZENDE, R.; FRIZZONE, J.A. Níveis de polímero superabsorvente, frequência de irrigação e crescimento de mudas de café. **Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais**, Maringá, v. 24, n. 5, p. 1239-1243, 2002.
- 23 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**, Kidlington, v. 97, n. 2, p. 429-435, 2013.
- 24 CHANG, C.; DUAN, B.; CAI, J.; ZHANG, L. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 46, n. 1, p. 92-100, 2010.
- 25 HORIUCHI, S.; WINTER, G. CMC determination of nonionic surfactants in protein formulations using ultrasonic resonance technology. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Amsterdam, v. 92, p. 8-14, 2015.
- 26 GIBIS, M.; SCHUH, V.; WEISS, J. Effects of carboxymethyl cellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) as fat replacers on the microstructure and sensory characteristics of fried beef patties. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 45, p. 236-246, 2015.
- 27 HASHEM, M.; SHARAF, S.; ABD EL-HADY, M.M.; HEBEISH, A. Synthesis and characterization of novel carboxymethyl cellulose hydrogels and carboxymethyl cellulose-hydrogel-ZnO-nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 95, n. 1, p. 421-427, 2013.
- 28 PLOTTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Caracterização de compósitos baseados em amido termoplástico e materiais de alta área superficial: zeólita e sílica coloidal. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 6., 2012, Fortaleza. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012. p. 168-170.
- 29 MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 2, p. 1-10, 2001.

-
- 30 FLANIGEN, E.M.V. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 11-35.
- 31 BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; POLIDORO, J. C. **Potencial do uso de zeólitas na agropecuária**. São Paulo: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. (Documentos, 85).
- 32 WAKIHARA, T.; SATO, K.; KOHARA, S.; SANKAR, G.; TATAMI, J.; KOMEYA, K.; MEGURO, T.; MACKENZIE, K.J.D. Changes in the medium-range order of zeolite A by mechanical and thermal amorphization. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 1-3, p. 92-96, 2010.
- 33 KIM, M. J.; OH, T. H.; HAN, S. S.; JOO, S. W.; JEON, H. Y.; CHANG, D. W. Preparation of poly(vinyl alcohol)/silver-zeolite composite hydrogels by UV-irradiation. **Fibers and Polymers**, Amsterdam, v. 15, n. 1, p. 101-107, 2014.
- 34 ZENDEHDEL, M.; CRUCIANE, G.; KAR, F.S.; BARATI, A. Synthesis and study the controlled release of etronidazole from the new PEG/NaY and PEG/MCM-41 nanocomposites. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, London, v. 12, n. 1, p. 35-44, 2014.
- 35 RASHIDZADESH, 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**, Hoboken, v. 21, n. 2, p. 1-15, 2014.
- 36 BAJPAI, A.K.; GIRI, A. Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 53, n. 3, p. 2711-279, 2003.
- 37 AOUADA, F.A.; BORTOLIN, A.; MOURA, M.R.; LONGO, E.; MATTOSO, L.H.C. Synthesis and characterization of novel pH sensitive PAAm-PMAA-CMC hydrogels and their applications in the controlled release of fertilizer. In: **Hydrogels: synthesis, characterization and applications**. Araraquara: Unesp, 2008.
- 38 BRITO, C. W. Q.; RODRIGUES, F. H. A.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. 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. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 40-45, 2013.

- 39 WANG, P; WEI, Z; CHENG, J; LIU, L. Preparation and characterization of a novel hybrid copolymer hydrogel with poly (ethylene glycol) dimethacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate and layered double hydroxides. **J. Shanghai Jiaotong Univ**, Shanghai, v. 17, n. 6, p. 712-716, 2012.
- 40 OTHMAN, M.B.H; AKIL, H.M; RASIB, S.Z.M; KHAN, A; AHMAD, Z. Thermal properties and kinetic investigation of chitosan-PMAA based dual-responsive hydrogels. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 66, p. 178-187, 2015.
- 41 LIN, R; LI, A; LU, L; CAO, Y. Preparation of bulk sodium carboxymethyl cellulose aerogels with tunable morphology. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 118, p. 126-132, 2015.
- 42 AOUADA, F. A; MOURA, M. R; ORTS, W. J; MATTOSO, L. H. C. Preparation and characterization of novel micro- and nanocomposite hydrogels containing cellulosic fibrils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 59, n.17, p. 9433-9442, 2011.
- 43 GHOSH, P; CHAKRABARTI, A; SIDDHANTA, S.K. Studies on stable aqueous polyaniline prepared with the use of polyacrylamide as the water soluble support polymer. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 35, n. 5, p. 803-813, 1999.
- 44 KRUŠIĆ, M.K; DŽUNUZOVIĆ, E; TRIFUNOVIĆ, S; FILIPOVIĆ, J. Polyacrylamide and poly (itaconic acid) complexes. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 40, n. 4, p. 793-798, 2004.
- 45 SOLHI, L; ATAI, M; NODEHI, A; IMANI, M. A novel dentin bonding system containing poly (methacrylic acid) grafted nanoclay: synthesis, characterization and properties. **Dental Materials**, Philadelphia, v. 28, n. 10, p. 1041-1050, 2012.