



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Obtenção de nanocompósitos baseados em nanofibras de celulose e hidrogéis polissacarídicos para aplicação na remoção ou liberação controlada de paraquat comercial

ARTHUR MAFFEI ANGELOTTI

Ilha Solteira – SP

dezembro/2020

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Obtenção de nanocompósitos baseados em nanofibras de celulose e hidrogéis polissacarídicos para aplicação na remoção ou liberação controlada de paraquat comercial

ARTHUR MAFFEI ANGELOTTI

Orientador: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais

Ilha Solteira – SP
dezembro/2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Angelotti, Arthur Maffei.
A584o Obtenção de nanocompósitos baseados em nanofibras de celulose e hidrogéis polissacarídicos para aplicação na remoção ou liberação controlada de paraquat comercial / Arthur Maffei Angelotti. – Ilha Solteira: [s.n.], 2020
103 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia dos Materiais, 2020

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Hidrogel. 2. Nanofibra de celulose bacteriana. 3. Nanocompósito. 4. Grau de intumescimento. 5. Herbicida.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB3 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Obtenção de nanocompósitos baseados em nanofibras de celulose e hidrogéis de carboximetilcelulose para aplicação na remoção ou liberação controlada de paraquat comercial

AUTOR: ARTHUR MAFFEI ANGELOTTI

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Dr. FABRICIO CERIZZA TANAKA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. ANDRÉ RICARDO FAJARDO (Participação Virtual)
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos / Universidade Federal de Pelotas - UFPel

Ilha Solteira, 08 de dezembro de 2020

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplo de polímeros obtidos por reação de poliadição (PE, PP, PVP, PMMA) onde C1 é um radical.	9
Figura 2: Exemplo de polímero formado por uma reação de policondensação (polimerização do náilon 6,6).....	9
Figura 3: Representação das cadeias poliméricas com diferentes configurações moleculares.....	10
Figura 4: Estrutura química do PP.....	11
Figura 5: Representação da estrutura de um hidrogel químico e um hidrogel físico	13
Figura 6: Estrutura química da celulose e seus derivados	15
Figura 7: Unidade repetitiva da PAAm	18
Figura 8: Aspecto visual da NFCB	19
Figura 9: Estrutura química da NFCB	20
Figura 10: Padrão de consumo mundial de pesticidas.....	22
Figura 11: Estrutura química do herbicida paraquat.....	22
Figura 12: Esquema da extração das NFCB	28
Figura 13: Esquema da síntese de hidrogéis a base de CMC/PAAm, MC/PAAm ou HPMC/PAAm com diferentes concentrações de NFCB, onde P indica os polissacarídeos CMC, MC ou HPMC.....	29
Figura 14: Representação esquemática do processo de adsorção.....	33
Figura 15: Curva de calibração de paraquat	34
Figura 16: Grau de intumescimento do hidrogéis à base de CMC/PAAm (a), MC/PAAm (b), e HPMC/PAAm (c) com diferentes teores de NFCB.....	37
Figura 17: Grau de intumescimento em equilíbrio dos bionanocompósitos. Médias, com seus respectivos valores de desvios padrões, seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si seguindo o teste de Tukey por meio do Software Sisvar 5.6 com nível de confiança de 95 %.....	39
Figura 18: Grau de intumescimento em equilíbrio em diferentes derivados de celulose. Seguindo o teste de Tukey por meio do Software Sisvar 5.6 com nível de confiança de 95 %. Médias, com seus respectivos valores de desvios padrões, seguidas de letras iguais,	

com o mesmo derivado de celulose, não diferem estatisticamente entre si, e com números iguais não diferem estatisticamente entre si com a mesma concentração de NFCB..... 40

Figura 19: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para água destilada e soluções com diferentes concentrações de NaCl obtidos para hidrogel contendo 0,0% (a), 2,0% (b) e 7,0% de NFCB (c) 42

Figura 20: Grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) em função da concentração de NaCl para hidrogéis com 0%, 2% e 7% de NFCB 44

Figura 21: Razão do grau de intumescimento em estado de equilíbrio em solução salina e em água destilada 45

Figura 22: Ilustração do possível mecanismo de interação de Na^+ na matriz do hidrogel..... 45

Figura 23: Grau de intumescimento para diferentes soluções salinas com hidrogel com 0,0% de NFCB (a), hidrogel com 2,0% de NFCB (b), e hidrogel com 7,0% de NFCB (c)..... 46

Figura 24: Grau de Intumescimento em equilíbrio (a) e razão entre grau de intumescimento em equilíbrio de soluções salinas e água destilada (b) para hidrogéis com 0,0; 2,0 e 7,0 % de NFCB..... 48

Figura 25: Grau de intumescimento até o estado de equilíbrio em soluções com diferentes valores de pH, para hidrogéis com 0% de NFCB (a), para hidrogéis com 2,0 % de NFCB (b), e para hidrogéis com 7,0 % de NFCB (c)..... 50

Figura 26: Grau de intumescimento em equilíbrio para diferentes hidrogéis em soluções com pH variando de 1 a 10 52

Figura 27: Derivada do grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) para obtenção do valor de pKa do hidrogel sem NFCB (a) com 2% de NFCB, e (c) com 7% de NFCB..... 53

Figura 28: Razão do grau de intumescimento em diferentes valores de pH pelo grau de intumescimento em água destilada 55

Figura 29: Exemplo da determinação dos parâmetros cinéticos para hidrogéis com diferentes teores de NFCB e diferentes meios de intumescimentos..... 56

Figura 32: Espectros dos hidrogéis constituídos pelo polissacarídeo CMC com diferentes concentrações de NFCB 60

Figura 33: Difractogramas dos hidrogéis de CMC com diferentes teores de NFCB (0, 1, 2, 5, e 7%) e da NFCB pura..... 62

Figura 34: Micrografias eletrônicas obtidas por MEV do hidrogel sem NFCB com ampliação de 500X (a); 1.000X (b); 5.000X (c); e 10.000X (d)	63
Figura 35: Micrografias eletrônicas obtidas por MEV do hidrogel com 2,0 % NFCB com ampliação de 500X (a); 1.000X (b); 5.000X (c); e 10.000X (d)	64
Figura 36: Micrografias eletrônicas obtidas por MEV do hidrogel com 7,0 % NFCB com ampliação de 500X (a); 1.000X (b); 5.000X (c); e 10.000X (d)	65
Figura 37: Micrografia do hidrogel sem NFCB (a) com 2,0% de NFCB (c) com 7,0% de NFCB (e) e espectro de EDX hidrogel sem NFCB (b) com 2,0% de NFCB (d) com 7,0% de NFCB (f).....	67
Figura 38: Espectro de adsorção em função do tempo do herbicida paraquat nos hidrogéis sem NFCB (a), com 2% de NFCB (b) e com 7% de NFCB (c)	69
Figura 39: Concentração do herbicida paraquat na solução (ppm) em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB.....	71
Figura 40: Porcentagem da massa total de paraquat no meio de adsorção pela massa de paraquat adsorvida em função do tempo	72
Figura 41: Massa de paraquat adsorvida por grama de hidrogel em função do tempo	73
Figura 42: Ilustração representando o processo de adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis a base de CMC/PAAm sem NFCB (a) e com diferentes concentrações de NFCB (b)	73
Figura 44: Variação da absorbância em função do comprimento de onda (λ), indicando o processo de liberação de paraquat a partir do hidrogel sem NFCB em pH=7.	75
Figura 45: Concentração do herbicida paraquat na solução (ppm) com pH = 7 em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB no processo de liberação.....	76
Figura 46: Porcentagem de liberação de paraquat em solução com valor de pH=7	76
Figura 47: Concentração do herbicida paraquat na solução (ppm) com pH 2 em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB no processo de liberação.....	77
Figura 48: Porcentagem de liberação de paraquat em solução com valor de pH=2	77
Figura 49: Massa de paraquat liberada por grama de hidrogel em função do tempo em soluções com valores de pH iguais 7 (a) e 2 (b)	78

Figura 50: Concentração do herbicida paraquat em água destilada (ppm) em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB no processo de liberação.....	80
Figura 51: Porcentagem de liberação de paraquat em água destilada	80
Figura 52: Massa de paraquat liberada por grama de hidrogel em função do tempo em água destilada.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1: Artigos indicando a utilização de hidrogel em diferentes áreas de atuação	14
Tabela 2: Classificação de pesticidas quanto a sua finalidade	21
Tabela 3: Reagente, e seus respectivos fornecedores, utilizados para síntese e caracterização dos hidrogéis estudados	27
Tabela 4: Valores de n , k , R^2 e Q_{eq} para os diferentes hidrogéis em diferentes meios de intumescimento.....	56
Tabela 5: Principais bandas espectroscópicas existentes no hidrogel CMC/PAAm e da NFCB pura.....	60
Tabela 6: Percentual em peso dos elementos presentes nos hidrogéis de CMC/PAAm/NFCB.	68
Tabela 7: Valores de n , K , R^2 e Q_t para os hidrogéis a base de CMC em adsorção de herbicida paraquat. Médias, com seus respectivos valores de desvios padrões, seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si seguindo o teste de Tukey por meio do Software Sisvar 5.6 com nível de confiança de 95 %	74

Lista de Abreviaturas

AAm – Acrilamida

Abs – Absorbância

AlCl₃ – Cloreto de Alumínio

C₀ – Concentração inicial de paraquat

CaCl₂ – Cloreto de Cálcio

CMC – Carboximetilcelulose

C_t – Concentração de paraquat no tempo “t”

d – Espaçamento Interplanar

DRX – Difração de Raios-x

EDX – Energia Dispersiva de Raios-x

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformador de Fourier

HCl – Ácido Clorídrico

HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose

k – Coeficiente de Difusão

KBr – Brometo de potássio

KPS – Persulfato de potássio

m – massa seca do hidrogel

MBAAm – N, N’-metileno bisacrilamida

MC – Metilcelulose

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M_s – Massa de Hidrogel Seco

M_t – Massa do hidrogel intumescido no tempo “t”

n – Expoente Difusional

NaCl – Cloreto de sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NFCB – Nanofibra de Celulose Bacteriana

PAAm – Poliacrilamida

Q – Grau de Intumescimento

q_{máx} – Quantidade máxima adsorvida pelo hidrogel

q_t – massa de herbicida adsorvida por grama de hidrogel

t – Tempo

TEMED – N,N,N',N'-tetrametilenodiamida

TEMPO – 2,2,6,6 – tetrametil-1-piperidinoxilo

V – Volume

y – Coeficiente Linear

θ – Ângulo incidência entre o feixe incidente e o plano da amostra

λ – Comprimento de Onda

Resumo

Devido a sua propriedade de adsorção e liberação controlada de solutos, nos últimos anos o emprego de hidrogéis na agricultura buscando a redução e uso inteligente de insumo agrícolas vem se intensificando, reduzindo o impacto ambiental e perdas financeiras. O objetivo da dissertação foi a otimização e caracterização de hidrogéis bionanocompósitos formados a partir de poliacrilamida (PAAm) (escolhido por ser de natureza não tóxica, inércia biológica, e suas propriedades químicas e mecânicas controláveis) MC/CMC/HPMC e nanofibras de celulose bacteriana (NFCB) (escolhido devido as suas características de biocompatibilidade, alta capacidade de absorção de água e alta cristalinidade), tendo em vista a posterior utilização da matriz mais promissora como material adsorvedor de herbicida paraquat ou até mesmo como veículo carreador em sistemas de liberação controlada de pesticidas catiônicos. Em relação ao grau de intumescimento em água deionizada notou-se que este decresceu significativamente após a inserção da NFCB (em alguns casos 40%). Dentre os derivados de celulose estudados, o que apresentou os resultados mais satisfatórios foi o CMC, visto que, em algumas concentrações de NFCB o grau de intumescimento foi até aproximadamente 3 vezes maior que a dos outros polissacarídeos. Através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), notou-se que a NFCB pode estar ancorada a matriz do hidrogel por interações físicas. Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se comprovar a formação do hidrogel de CMC/PAAm/NFCB, e as mudanças morfológicas ocasionadas pela inserção desta nanoestrutura. Quanto ao grau de intumescimento em soluções salinas, houve uma redução em relação aos valores obtidos em água destilada, assim como nos estudos em diferentes pHs, confirmando a ação como reticulador físico da NFCB. Nos estudos de adsorção de paraquat os hidrogéis apresentaram comportamento de adsorvedores, principalmente a matriz contendo 2% (m/v) de NFCB, que adsorveu 78% de paraquat do meio. Esta mesma matriz também apresentou o melhor comportamento no mecanismo de liberação, uma vez que o material liberou controladamente o herbicida durante 42 dias. Desta forma, o bionanocompósito NFCB-CMC-PAAm apresenta grande potencialidade de aplicação como matrizes absorvedoras em remediação de águas contaminadas por pesticidas catiônicos ou como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada.

Palavras-chave: Hidrogel, nanofibra de celulose bacteriana, nanocompósito, grau de intumescimento, herbicida.

Abstract

Due to its adsorption properties and controlled release of solutes, hydrogels in agriculture are intensified in the last years, aiming the reduction and intelligent use of agricultural inputs, reducing the environmental impact and financial losses. The objective of this dissertation is the optimization and characterization of bionanocomposite hydrogels formed from polyacrylamide (PAAm) (used due to its non-toxic nature, biological inertia, and adjustable chemical and mechanical properties), MC / CMC / HPMC, and bacterial cellulose nanofibers (BCN) (used due to its biocompatibility characteristics, high absorption capacity, and high crystallinity), aiming the further use of the most promising matrix as adsorbent material for removal of paraquat herbicide, or even as a carrier vehicle in controlled release systems of cationic pesticides. From results, it was verified that the presence of BCN decreased the water sorption of the nanocomposites (in some cases 40%). Another factor is that among cellulose derivatives, the most satisfactory results were found to CMC. In some concentrations of NFCB, the degree of swelling of the nanocomposites was up about to 3 times greater than other polysaccharides. From Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique, it was noted that BCN might be anchored to the hydrogel matrix by physical interactions. From the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique, it is possible to verify the formation of the CMC/PAAm/NFCB hydrogel and the morphological changes caused by the insertion of the nanostructure. Regarding the swelling degree in saline solutions and different pH values, there was a reduction in relation to the values obtained in distilled water, confirming the action of NFCB as a physical crosslinker. In the paraquat adsorption studies, hydrogels showed satisfactory behavior, mainly with 2% NFCB, which adsorbed 78% of paraquat. The hydrogel with 2% NFCB also showed the best behavior in the release studies since the material released approximately 91% of herbicide after 42 days. Thus, the NFCB-CMC-PAAm bionanocomposite has great potential to be used as adsorbent matrices to remediate waters contaminated by cationic pesticides (or other cationic contaminants like dyes) or as carrier vehicles in agricultural controlled release systems.

Keywords: Hydrogel, cellulose bacterial nanofiber, nanocomposite, swelling degree, herbicide.

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus pela sabedoria e força para superar todas as dificuldades.

Aos meus pais Katia Maffei Angelotti e Edemilso Angelotti, que me incentivaram a sempre buscar o conhecimento e, que mesmo à distância, me apoiaram em mais uma etapa da minha vida.

A Bruna dos Santos pelo companheirismo, apoio e paciência durante toda esta jornada.

Ao meu orientador Fauze Ahmad Aouada, pela oportunidade e confiança para a realização deste trabalho, pelos conselhos, paciência e apoio durante este trabalho.

Aos membros do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), liderados pelos doutores Fauze Ahmad Aouada e Márcia Regina de Moura Aouada, especialmente ao Dr. Fabrício Tanaka pelo grande auxílio, conselhos, ensinamentos e apoio.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), pela oportunidade.

Aos funcionários e professores do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de engenharia de Ilha Solteira (FEIS), por toda a disponibilidade e auxílio.

Gostaria de agradecer a empresa Seven Indústria de Produtos Biotecnológicos Ltda, pela doação dos curativos de biocelulose utilizados na pesquisa.

Por fim, gostaria de agradecer a CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo auxílio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	8
1.1. POLÍMEROS – UMA BREVE ABORDAGEM HISTÓRICA E CONCEITUAL	8
1.2. HIDROGÉIS	12
1.3. DERIVADOS DE CELULOSE	15
1.3.1. <i>Carboximetilcelulose - CMC</i>	16
1.3.2. <i>Metilcelulose - MC</i>	16
1.3.3. <i>Hidroxipropilmetilcelulose - HPMC</i>	17
1.4. HIDROGEL CONSTITUÍDO DE PAAM	18
1.5. NANOFIBRA DE CELULOSE BACTERIANA (NFCB)	19
1.6. PESTICIDA PARAQUAT	21
1.7. APLICAÇÕES DE HIDROGEL NA AGRICULTURA.....	23
2. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	25
3. OBJETIVOS.....	26
3.1. OBJETIVO GERAL.....	26
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. MATERIAIS.....	27
4.2. PREPARO DE SOLUÇÃO DE NFCB	28
4.3. SÍNTESE DE BIONANOCOMPÓSITOS A BASE DE CMC/PAAM, MC/PAAM E HPMC/PAAM COM DIFERENTES TEORES DE NFCB.....	28
4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS HIDROGÉIS	29
4.4.1. <i>Grau de intumescimento (Q) em água destilada</i>	29
4.4.2. <i>Grau de intumescimento (Q) em soluções salinas</i>	30
4.4.3. <i>Grau de intumescimento (Q) em soluções com diferentes valores de pH.....</i>	30
4.4.4. <i>Parâmetros cinéticos</i>	31

4.4.5. Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformador de Fourier (FTIR).....	31
4.4.6. Difração de raios-X (DRX)	32
4.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	32
4.4.8. Estudo de adsorção de paraquat.....	33
4.4.9. Parâmetros cinéticos da adsorção de paraquat.....	35
4.4.10. Estudo de liberação do pesticida paraquat	35
4.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q) EM ÁGUA DESTILADA	36
5.2. GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q) EM SOLUÇÕES SALINAS.....	41
5.3. GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q) EM SOLUÇÕES COM DIFERENTES VALORES DE PH... ..	49
5.4. PARÂMETROS CINÉTICOS.....	55
5.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADOR DE FOURIER (FTIR).....	59
5.6. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	61
5.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	63
5.8. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIO-X (EDX)	67
5.9. ESTUDO DE ADSORÇÃO DE PARAQUAT	68
5.10. PARÂMETROS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DE PARAQUAT	74
5.11. ESTUDO DE LIBERAÇÃO DE PARAQUAT.....	75
6. CONCLUSÕES.....	82
7. IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL	83
8. REFERÊNCIAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

1.1. POLÍMEROS – UMA BREVE ABORDAGEM HISTÓRICA E CONCEITUAL

A utilização de polímeros vem desde os egípcios, onde estes eram usados em resinas e graxas para colar e carimbar documentos, e vedar vasilhames (CANEVAROLO JR., 2006).

Durante sua jornada nas Américas, espanhóis e portugueses notaram a utilização de gomas da seringueira (*Hevea brasilienses*) pelos nativos. E, observando sua elasticidade, tal material foi denominado como borracha natural (ROCHA, CÉSAR e SOUZA, 2013). Posteriormente, ao ser levado para Europa, Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização, surgindo assim a borracha vulcanizada, que resumidamente é a utilização de enxofre para melhorar suas propriedades mecânicas de deformação e rigidez, que dentre outras aplicações, é a matéria-prima para o pneu (CANEVAROLO JR., 2006).

Dentre muitos outros, a madeira, lã, couro, seda, amidos, celulose e seus derivados estão incluídos dentro da classe de materiais poliméricos. Na década de 20, Wallace H. Carothers desenvolveu o Nylon, e em 1938 Roy Plunkett, o Teflon (GARCIA, 2018). Após a Segunda Guerra Mundial, a área de materiais foi revolucionada pelo advento dos polímeros sintéticos, que puderam a partir desta data ser obtidos a baixos custos (CALLISTER, 2008).

A descoberta dos polímeros revolucionou a humanidade, permitindo a expansão da produção industrial e desenvolvimento de materiais com novas propriedades físico-químicas (ROCHA, CÉSAR e SOUZA, 2013).

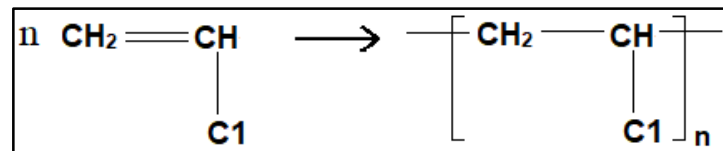
A indústria descobriu nos polímeros uma matéria-prima de enorme versatilidade e investiu maciçamente no desenvolvimento de novos produtos. Com isso, em 1973 a produção mundial de plásticos superou, em volume, a de aço (SANTOS e MÓL, 2013).

A palavra polímero é originada do grego *poly* e *meros*, significando muitas partes. Estes são considerados macromoléculas com unidades estruturais que se repetem ao longo de um volume espacial (SANTOS e MÓL, 2013). Assim, polímeros são macromoléculas caracterizadas pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e/ou intermoleculares. Possuem unidades quimicamente ligadas, regularmente repetidas ao longo da cadeia, denominadas “mero” (MANO e MENDES, 2004), através de uma reação de polimerização específica, e podem formar polímeros com até 100.000 meros (ROCHA, CÉSAR e SOUZA, 2013; MANO e MENDES, 2004).

Os polímeros podem ser classificados sob vários aspectos (MIRANDA, 2016):

- Origem:
 - Natural: como por exemplo, lã, celulose e seda;
 - Sintético: polietileno (PE), poli(etil cloreto de vinila) (EVA), poli(cloreto de vinila) (PVC).
- Mecanismo de polimerização:
 - Polímeros de adição: quando o processo de polimerização ocorre a partir da quebra das ligações duplas do monômero, e não há formação de compostos de baixa massa molecular, denominados como subprodutos. A massa molecular do mero formado é igual a massa do monômero utilizado, como exemplificado na Figura 1.

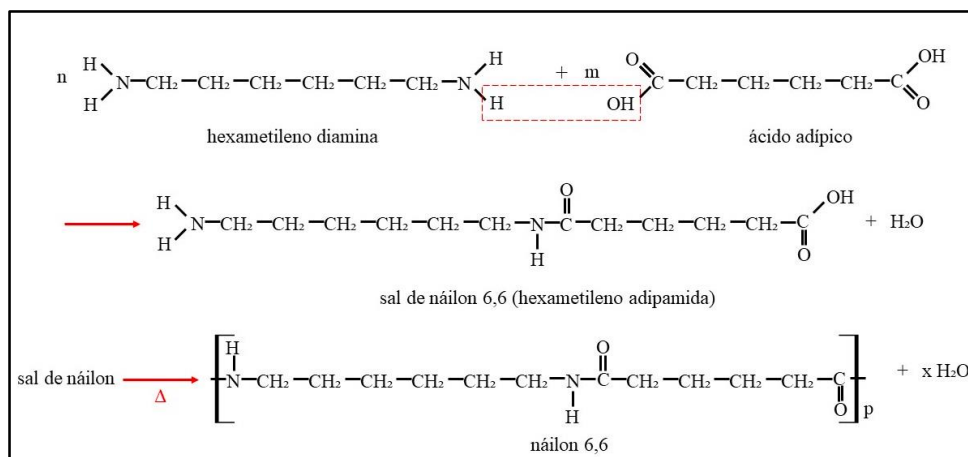
Figura 1: Exemplo de polímeros obtidos por reação de poliadição (PE, PP, PVP, PMMA) onde C1 é um radical.



Fonte: Adaptado de (CANEVAROLO JR., 2006)

- Polímeros de condensação: são originários da reação de dois ou mais monômeros com grupos funcionais reativos e consequente eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como exemplificado na Figura 2.

Figura 2: Exemplo de polímero formado por uma reação de policondensação (polimerização do náilon 6,6)



Fonte: Adaptado de (CANEVAROLO JR., 2006)

- Estrutura molecular: uma cadeia polimérica pode ter diferentes configurações moleculares (CANEVAROLO JR., 2006; MANO e MENDES, 2004):

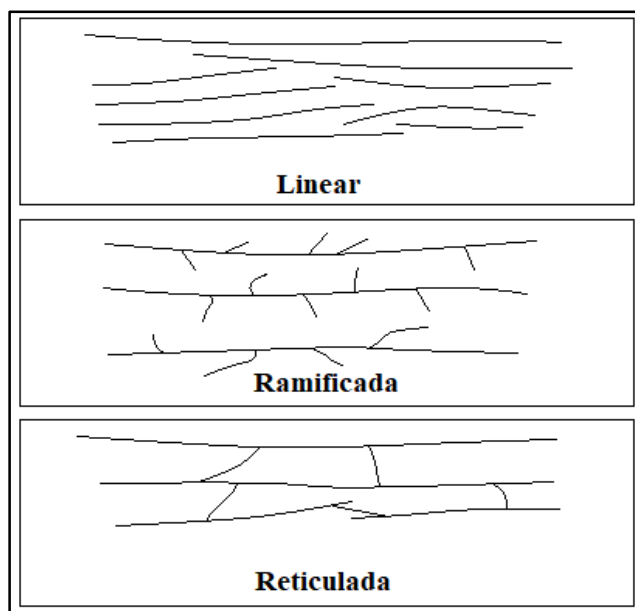
- Cadeias lineares: constituídas apenas da cadeia principal sem presença de ramificações;

- Cadeias ramificadas: a partir da cadeia principal partem prolongamentos ou ramificações, podendo ser de arquitetura aleatória, estrelada ou pente;

- Cadeias reticuladas: estas cadeias apresentam ligações cruzadas, ou seja, as cadeias estão ligadas entre si por ligações covalentes.

Na Figura 3 são apresentados os três tipos de cadeias poliméricas descritas.

Figura 3: Representação das cadeias poliméricas com diferentes configurações moleculares.



Fonte: Próprio Autor

- Comportamento mecânico (ROCHA, CÉSAR e SOUZA, 2013; CANEVAROLO JR., 2006);

- Plástico: material polimérico sólido na temperatura de utilização. Podendo ser:

- Termoplástico: sob alta temperatura, ele, amolece e flui, podendo ser moldado, e ao retirar a temperatura, o mesmo se solidifica;

- Termorrígido: plásticos que sob alta temperatura reagem quimicamente formando ligações químicas entre suas cadeias. Posteriormente, o efeito da temperatura não tem mais influência, tornando-se insolúveis;

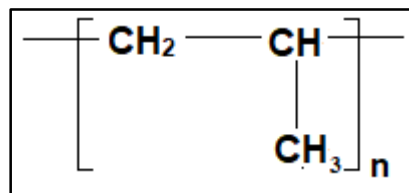
- Elastômeros: após sua deformação, retorna ao seu comprimento original, tendo recuperação total após a retirada da solicitação mecânica. Desta forma, possuem cadeias flexíveis reticuladas umas às outras geralmente com baixo índice de ligações cruzadas;

- Fibras: geralmente são formadas por polímeros termoplásticos de cadeias poliméricas longas, com um sentido longitudinal como eixo principal e satisfazendo a condição geométrica de comprimento/diâmetro (razão de aspecto) ≥ 100 .

- Heterogeneidade/Homogeneidade de cadeia:

- Homopolímeros: possuem apenas uma única unidade repetitiva, ou seja, polímero formado a partir de um só monômero, como por exemplo, o polipropileno (PP), Figura 4 (ROCHA, CÉSAR e SOUZA, 2013; CANEVAROLO JR., 2006).

Figura 4: Estrutura química do PP



Fonte: Próprio Autor

- Copolímeros: formados por duas ou mais unidades repetitivas, e, em função de seu encadeamento na cadeia polimérica, podem ser divididos como (LOIOLA, 2017):

- Aleatórios: não há uma sequência definida da disposição dos meros A e B (MIRANDA, 2016);

~~~~~A-B-B-A-A-A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-B-A-B-A-B-A~~~~~

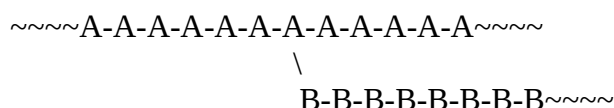
- Alternados: diferentes meros se dispõem de maneira alternada na cadeia polimérica (CANEVAROLO JR., 2006);

~~~~~B-A-B-A- B-A- B-A- B-A- B-A- B-A- B-A- B-A- B-A- B-A- B-A- B-A~~~~~

- Em blocos: apresentam segmentos de cadeias poliméricas adjacentes de diferentes composições (LOIOLA, 2017);



- Graftizados: a partir da cadeia de um homopolímero A se liga covalentemente outra cadeia polimérica B (CANEVAROLO JR., 2006).



É importante destacar que para que seja possível a formação de um polímero através de um monômero, o mesmo deve possuir uma bifuncionalidade, ou seja, funcionalidade igual a, no mínimo 2 ($f \geq 2$). Isto permite a molécula do monômero se ligar a outras duas moléculas com $f \geq 2$.

Quando um destes monômeros apresentam $f > 2$, passam a ter condições de formar redes tridimensionais, das quais podem originar os hidrogéis, uma vez que possuem cadeias reticuladas (YONEZAWA, 2016; CANEVAROLO JR., 2006).

1.2. HIDROGÉIS

Os hidrogéis foram descobertos na década de 60 por Wichterle e Lim ao desenvolver hidrogéis a base de poli(metacrilato de hidroxietila) e diacrilato de etileno, que deram origem posteriormente as primeiras lentes de contato (YONEZAWA, 2016).

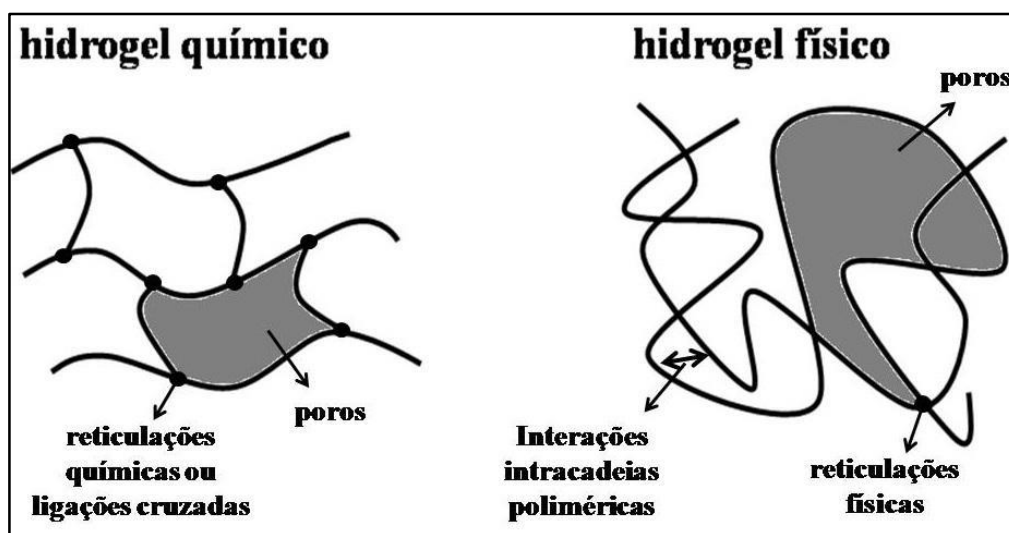
Por definição, os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas com capacidade de absorver, reter e liberar água, fluido ou soluto, sem se dissolver (CELESTINO *et al.*, 2017).

Podem ser formados por cadeias poliméricas unidas por ligações covalentes, análogas a uma teia, chamado de reticulação química (AOUADA *et al.*, 2009). Essas cadeias unidas por ligações covalentes não permitem que a reticulação seja desfeita (hidrogel do tipo

químico) (GARCIA, 2018). A quantidade de água absorvida geralmente está relacionada com a hidrofiliicidade das cadeias e a quantidade de agente de reticulação utilizado na síntese.

Por outro lado, em um hidrogel fisicamente reticulado, suas cadeias poliméricas mantêm-se unidas apenas por interações físicas, como interações eletrostáticas, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (YONEZAWA, 2016). Na Figura 5 é possível observar as representações das estruturas químicas e físicas de um hidrogel.

Figura 5: Representação da estrutura de um hidrogel químico e um hidrogel físico



Fonte: (YONEZAWA, 2016)

Os hidrogéis podem ser formados a partir de polímeros naturais (ágar, ácido hialurônico, alginato, quitosana), semissintéticos (polímeros naturais modificados, por exemplo dextrana reticulada, galactomanana) e sintéticos (poliacrilamida, poli (HEMA), PVC, etc.) (MOURA, 2005).

Hidrogéis formados a partir de polímeros naturais possuem excelentes biocompatibilidade, biodegradabilidade e porosidade; porém baixo desempenho no que diz respeito às propriedades mecânicas módulo elasticidade e tensão de compressão. Desta forma, a fim de se obter um hidrogel mais satisfatório em relação a biocompatibilidade e propriedades mecânicas, tem-se sintetizado hidrogéis a partir da combinação de polímeros sintéticos e naturais (ARAUJO, 2015).

Devido a sensibilidade/resposta a estímulos externos, os hidrogéis tornam-se atraentes para o desenvolvimento de materiais inteligentes, aplicáveis em diversos campos

tecnológicos. Assim, dependendo da natureza dos componentes formadores da matriz do hidrogel, o mesmo pode responder a diferentes fatores relacionados ao meio externo, como pH, temperatura, intensidade iônica, ou interagir com algum analito químico específico (corante, pesticida ou nutrientes) (AOUADA *et al.*, 2009; SANNINO, DEMITRI e MADAGHIELE, 2009).

Desta forma, os hidrogéis estão em ascensão e com crescente aplicação em diversas áreas como engenharias, liberação de drogas, biosensores, biocombustíveis, adesivos médicos, entre muitas outras (TAIRA *et al.*, 2018).

Nas áreas destacadas encontram-se diversos artigos na literatura, dentre os quais foram selecionados apenas 3, como indicado na Tabela abaixo.

Tabela 1: Artigos indicando a utilização de hidrogel em diferentes áreas de atuação

| Referência | Objetivo |
|-----------------------------------|---|
| (WANG <i>et al.</i> , 2018) | Uso de hidrogéis com resposta ao pH e bactérias para possível aplicação em concreto de auto cura. |
| (GEORGE, MAHESWARI e BEGUM, 2020) | Síntese de hidrogel nano-híbrido funcionalizado usando quitosana conjugada com L-histidina e óxido de zinco fito-sintetizado para aplicação como veículos carreadores sustentáveis de liberação de polifenóis: naringenina, quercetina e curcumina. |
| (YAN <i>et al.</i> , 2020) | Desenvolvimento de um novo tipo de adesivo de hidrogel baseado no monômero acrilamida, reticulado por radiação ultravioleta, e polietilenimina hiper ramificada. |

Fonte: Próprio Autor

Polissacarídeos são amplamente utilizados na obtenção de hidrogéis. Por exemplo, Soares (2015) teve como objetivo obter, caracterizar e aplicar novos hidrogéis como curativo tópico preparados à base de polissacarídeos (*Anacardium occidentale L.* (goma do cajueiro) e quitosana) com ou sem bromelina incorporada. Já Barbosa, Moura e Aouada (2018) desenvolveram hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita e estudaram os mecanismos de interação existentes entre o pesticida paraquat e estas matrizes nanocompósitas, buscando o desenvolvimento de um novo veículo carreador com possível aplicação na agricultura. Koop (2007) investigou o comportamento de hidrogéis constituídos

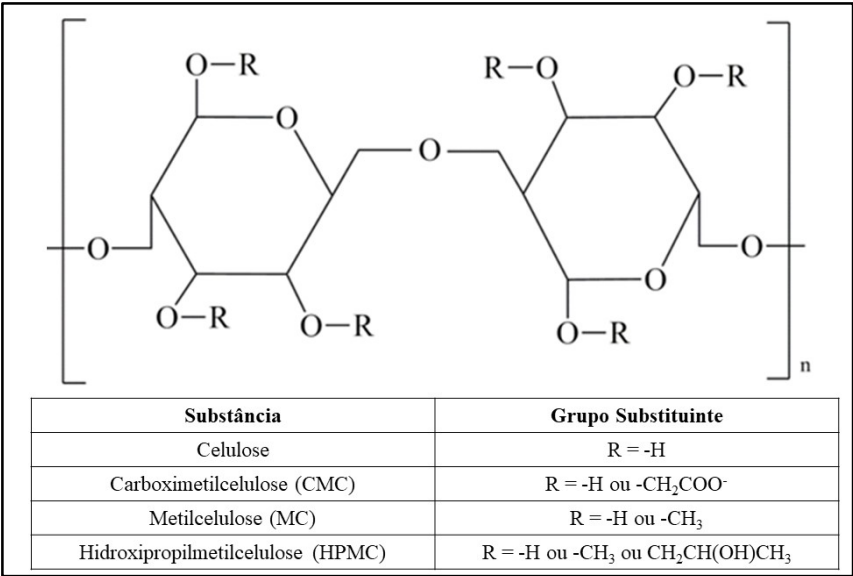
por misturas binárias de polissacarídeos (galactomananas e xantana) visando a estabilização da vitamina C.

1.3. DERIVADOS DE CELULOSE

Apesar do polímero celulose ser um polímero polar, devido ao seu arranjo molecular com cadeias densamente empacotadas o mesmo é praticamente insolúvel em água. Por meio de tratamentos químicos pode-se substituir frações de grupamentos hidroxilas por grupamentos com maior volume espacial que ocasionam menores interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes. O que provoca a redução do efeito de empacotamento da cadeia polissacarídica. Os principais produtos destes tratamentos são derivados hidrossolúveis de celulose, proporcionando várias aplicações devido a sua solubilidade em diversos solventes, como termoplasticidade, e atividade superficial (OLIVEIRA, 2009).

Desta forma, seus derivados, tais como a carboximetilcelulose (CMC), metilcelulose (MC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), adquirem alta solubilidade em água, devido à substituição parcial dos grupos hidroxilas presente na celulose, reduzindo seu denso empacotamento molecular (GARCIA, 2018). Na Figura 6 é possível observar a estrutura química da celulose e alguns de seus derivados (os quais foram utilizados por outros membros do grupo GCNH).

Figura 6: Estrutura química da celulose e seus derivados



Fonte: Próprio Autor

1.3.1. Carboximetilcelulose - CMC

O tratamento da celulose com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e monocloroacetato de sódio (ClCH₂COONa) resulta em um polímero, a CMC, com maior solubilidade quando comparado a celulose. Este incremento na solubilidade ocorre devido à substituição de grupos -OH da unidade glicosídica pelo grupo -OCH₂COO. Como este grupamento é mais volumoso, ocorre um distanciamento entre as cadeias poliméricas, aumentando as regiões vazias facilitando a hidratação da molécula (ROHR, 2007), e consequentemente do hidrogel ao qual for incorporada (ARAÚJO, 2015).

Devido as suas propriedades, tais como: solubilidade, agente espessante, capacidade filmogênica, adesividade, características de suspensão, retenção de água, resistência a óleos, gorduras e solventes orgânicos, por meio do polímero CMC podem ser produzidos materiais, dentre eles os hidrogéis, com propriedades adequadas para diversos tipos de aplicações (ROHR, 2007).

A CMC é comumente usada na preparação de hidrogéis através de reticulação física ou química. Sua rede reticulada é formada por ligação iônica, ligação de hidrogênio ou uma interação polímero-polímero associativa (SALLEH *et al.*, 2019).

Os hidrogéis a base de CMC podem ser preparados a partir de vários agentes reticuladores não tóxicos. Além disso, a partir de radiação de alta energia, nenhum iniciador é necessário para sua síntese (FEKETE *et al.*, 2016).

Se ajustam bem às condições impostas ao meio devido a suas propriedades inteligentes. Desta forma vêm recebendo grande atenção de pesquisas em laboratórios e indústrias (KONERU, DHARMALINGAM e ANANDALAKSHMI, 2020; NIA, POORESMAEIL e NAMAZI, 2019). Como por exemplo, no trabalho desenvolvido por VARAPRASAD, JAYARAMUDU e SADIKU (2017) onde foi estudado a remoção de corantes utilizando hidrogéis de CMC, AAm e grafeno. Também pode-se citar o trabalho de DHARMALINGAM e ANANDALAKSHMI (2019) que teve como objetivo sintetizar e caracterizar filmes de hidrogel de CMC-HPMC reticulado com ácido cítrico para possível aplicação em sistemas de liberação de medicamentos para cicatrização de feridas.

1.3.2. Metilcelulose - MC

Os grupamentos metila presentes na estrutura da MC dificultam o arranjo ordenado de suas cadeias, provocando mudanças físico-químicas em relação a celulose. Tal

característica faz com que a MC apresente grande solubilidade em água ao ser comparada com a da celulose. (AOUADA *et al.*, 2009).

É um importante éter de celulose, formada pelo tratamento alcalino da celulose seguida por reação com cloreto de metila, no qual os grupos hidroxila da celulose são parcialmente substituídos por grupos alquila (metil) formando grupos éter metílicos.

As propriedades macroscópicas da MC são influenciadas por suas características moleculares, ou seja, o grau de substituição, massa molecular, distribuição de massa molecular, grau de polimerização e distribuição dos grupos metoxila ao longo da unidade de glicose e da cadeia do polímero (VIEIRA, 2012).

Possui diversas aplicações comerciais, a depender de suas propriedades coloidais em solução aquosa (VIEIRA, 2009). Outro fator importante, é que além de ser um polissacarídeo biodegradável, a MC tem menores custos quando comparado aos monômeros sintéticos (AOUADA *et al.*, 2009).

A MC pode ser funcionalizada permitindo sua reticulação covalente via polimerização por radicais livres, acarretando a formação de hidrogéis (GOLD *et al.*, 2015).

Hidrogéis de MC foram usados para inúmeras aplicações que, entre outras, incluem reparo dérmico de feridas, reparos de retina e medula espinhal (LAW *et al.*, 2018). Em seu trabalho, AOUADA *et al.* (2010) estudaram hidrogéis de PAAm e MC como veículo carreador para a liberação controlada de pesticida paraquat.

1.3.3. Hidroxipropilmetilcelulose - HPMC

A HPMC é um éster de celulose hidrossolúvel, não-iônico e linear. Em sua estrutura, parte de seus grupamentos hidroxila são substituídos por grupamentos metoxila (OCH_3) e hidroxipropila ($\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (OTONI, 2017).

A HPMC possui, simultaneamente características hidrofílicas geradas pelo grupo hidroxipropil, e hidrofóbicas geradas pelo grupo metila (MARANI, 2015). Tal característica torna a HPMC um material amplamente utilizado em alimentos, medicamentos, produtos químicos, revestimentos, reações de polimerização e construção civil (LI *et al.*, 2019).

Ao ser reticulada, existem muitos segmentos hidrofílicos na estrutura tridimensional de um hidrogel de HPMC, e isso garante que o mesmo possa absorver rapidamente e manter uma grande quantidade de água em sua estrutura (LI *et al.*, 2019).

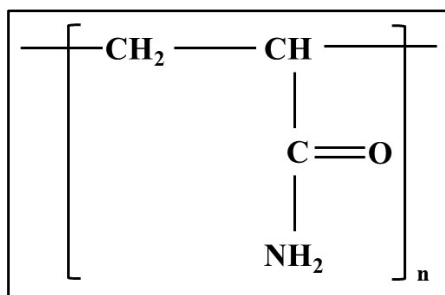
Outro fator de extrema importância da HPMC advém de sua característica de ser estável em uma ampla faixa de pH, além de ser biodegradável e biocompatível e, especialmente, apresenta termorreversibilidade, sendo assim uma excelente opção para ser utilizada na obtenção de hidrogel termossensível (WANG *et al.*, 2016).

Pode-se citar o trabalho de OKUBO *et al.* (2020), onde os autores desenvolveram um hidrogel injetável para a liberação sustentada de drogas, a base de HPMC e ciclodextrina.

1.4. HIDROGEL CONSTITUÍDO DE PAAm

A poliacrilamida (PAAm) (Figura 7) é produzida pela polimerização da acrilamida, um composto obtido pela hidratação de acrilonitrila (Polyacrylamide, 2020).

Figura 7: Unidade repetitiva da PAAm



Fonte: Próprio Autor

A PAAm possui boa solubilidade em temperatura ambiente. Logo após o contato com a água, apresenta uma elevação de seu volume (efeito de molhabilidade) e, sob agitação, se solubiliza até tornar-se o meio completamente translúcido, com uma considerável elevação de sua viscosidade (NASCIMENTO, 2017).

Embora o monômero AAm seja neurotóxico, a PAAm é um material não tóxico, estável e biocompatível (OOSTHUYSEN *et al.*, 2006). Além disso, a PAAm não sofre degradação biológica, e dessa maneira, sua degradação ou dissociação ocorre lentamente por ação do cultivo, dos raios ultravioleta do sol e um contínuo fracionamento, que gira em torno de 10% em solos cultivados continuamente por meio dos implementos agrícolas. (AZEVEDO, BERTONHA e GONÇALVES, 2002; ZIZIAN, HAERIFAR e BASIRI-PARSA, 2007).

Os hidrogéis de PAAm quimicamente reticulados são um dos mais estudados (ADIBNIA e HILL, 2017). O processo de polimerização é iniciado pela geração de radicais livres. Geralmente, o monômero AAm é reticulado com N, N'-metileno bisacrilamida ou outros reticuladores em diferentes concentrações para produzir hidrogéis de PAAm com diferentes propriedades físico-químicas (SINGH, 2011).

A PAAm tem sido amplamente utilizada como matriz para a preparação de hidrogéis nanocompósitos, devido às suas principais características: natureza não tóxica, inércia biológica, capacidade de ajustar e preservar sua forma, e suas propriedades químicas e mecânicas controláveis (BARBOSA, MOURA e AOUADA, 2018; KUMAR, RAO e HAN, 2018).

1.5. NANOFIBRA DE CELULOSE BACTERIANA (NFCB)

A NFCB é sintetizada extracelularmente por certos tipos de bactérias, como *Acetobacter*, *Azotobacter*, *Gluconacetobacter*, *Pseudomonas*, *Salmonella* e *Sarcina ventriculi*. Entre as quais, as mais eficazes e, portanto, as mais utilizadas na produção de NFCB são as *Gluconacetobacter xylinum*, *Gluconacetobacter hansenii* e *Gluconacetobacter pasteurianus* (TORRES, ARROYO e TRONCOSO, 2019).

A NFCB tem aspecto visual de gel viscoso de coloração esbranquiçada (Figura 8), e estruturalmente são formadas por fibras longas, flexíveis e emaranhadas, com diâmetro variando entre 1 e 100 nm, e comprimento na escala micrométrica (LAVORATTI, 2015). É produzida como uma membrana (película) em uma rota *bottom-up*, na qual as bactérias sintetizam celulose e constroem feixes de nanofibrilas em forma de fita (VIANA *et al.*, 2018).

Figura 8: Aspecto visual da NFCB



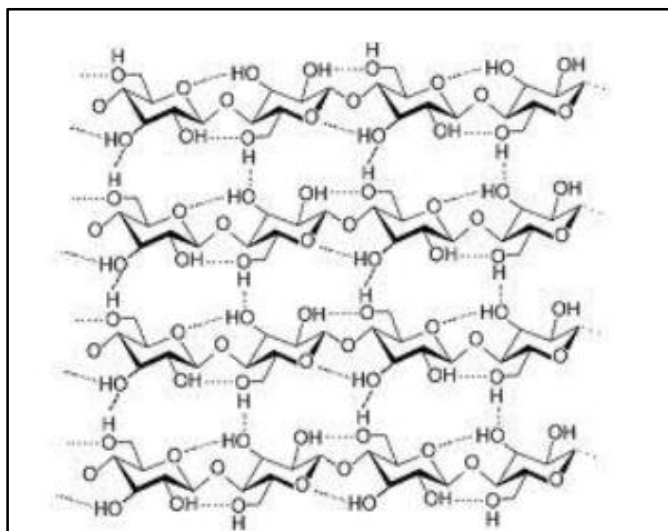
Fonte: (LAVORATTI, 2015)

A NFCB é um biopolímero puro, sem compostos biogênicos como lignina, hemicelulose e pectina, sendo atrativa devido à sua fácil produção e purificação (MEIRA, 2012).

Devido a sua hidrofilicidade, flexibilidade mecânica e estruturas fibrosas hierárquicas, é possível obter filmes em uma ampla faixa de dimensões, variando de 1 a 25 nm de largura e 1-9 µm de comprimento. Desta forma, a NFCB surge como um componente ideal para a preparação de materiais funcionais tridimensionais (YUAN *et al.*, 2019; MEIRA, 2012).

A NFCB é cristalina (tipicamente maior que 50%) devido ao elevado número de ligações de hidrogênio entre seus grupos hidroxila, conforme mostrado na figura abaixo, o que potencializa o efeito de empacotamento e respectivo incremento na cristalinidade

Figura 9: Estrutura química da NFCB



Fonte: (MULLER, 2012)

A NFCB possui a mesma fórmula química da celulose vegetal, porém propriedades mecânicas e físicas diferenciadas. A grande vantagem refere-se à pureza, pois como relatado anteriormente, não contém constituintes presentes na forma de materiais lignocelulósicos (COSTA *et al.*, 2017).

Os materiais preparados a partir de NFCB possuem tipicamente cargas negativas e formam hidrogéis físicos com alta cristalinidade, alta resistência à tração, elasticidade, durabilidade, potencial hidrofílico (capacidade de retenção e absorção de água – cerca de 98

a 99 % de seu volume é composto de líquidos), atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Desta forma, a NFCB surge como uma alternativa competitiva para a síntese de diferentes nanocompósitos (SHEIKHI *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2017).

1.6. PESTICIDA PARAQUAT

Para alimentar a população crescente no mundo, a utilização de pesticidas, além das agrotecnologias avançadas, desempenha um papel substancial na melhoria da produtividade de diferentes culturas (SINGH *et al.*, 2020).

Os pesticidas, habitualmente denominados como agrotóxicos ou defensivos agrícolas, são um tipo específico de produtos químicos utilizados na agricultura moderna para matar ou inibir pragas, controlar diversas doenças, eliminar o crescimento de plantas indesejadas que competem com as culturas (ervas daninhas), prevenir e reduzir os danos causados por várias espécies de fungos. O que contribui para minimizar a perda de culturas, melhorando, portanto, a qualidade de uma determinada colheita (YANG *et al.*, 2020). Os pesticidas podem ser classificados quanto a sua finalidade, como exposto na Tabela 2 (PAVANI, 2016).

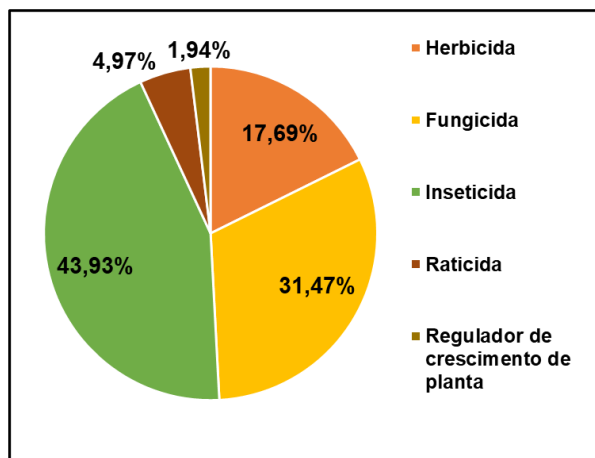
Tabela 2: Classificação de pesticidas quanto a sua finalidade

| Grupo de pesticida | Praga controlada |
|--------------------|------------------|
| Acaricidas | Ácaro |
| Avecidas | Aves |
| Bactericidas | Bactérias |
| Carrapaticidas | Carrapatos |
| Columbicidas | Pombos |
| Cupinicida | Cupim |
| Formicidas | Formigas |
| Fungicidas | Fungos |
| Inseticidas | Insetos |
| Larvicidas | Larvas |
| Herbicidas | Ervas Daninhas |
| Raticidas | Roedores |
| Nematicidas | Vermes |

Fonte: (PAVANI, 2016)

As três categorias de pesticidas com maior utilização no mundo são: inseticidas, fungicidas e herbicidas. Estes correspondem aproximadamente a 93% do consumo de mundial de pesticidas, conforme mostrado na figura abaixo (AZAM *et al.*, 2020).

Figura 10: Padrão de consumo mundial de pesticidas

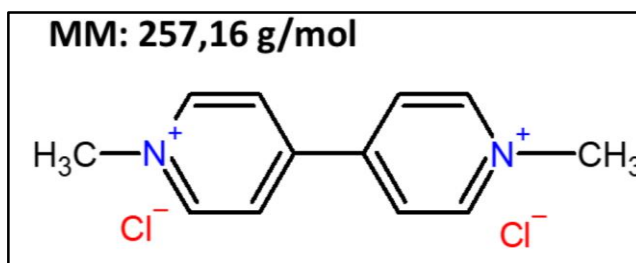


Fonte: Adaptado de (AZAM, MA, *et al.*, 2020)

O paraquat, quimicamente denominado como sal 1-1-dimetil-4-4-bipiridil, é um herbicida rápido e não seletivo para controlar ervas daninhas, e devido a sua fabricação ser de baixo custo, o torna um herbicida popular na maioria dos países em desenvolvimento. Este é um dos herbicidas mais utilizados no mundo (LAGHRIB *et al.*, 2020; LI, H. *et al.*, 2019). É um sal com grande solubilidade em água (620 g/L a 25 °C) que desseca rapidamente todo o tecido verde no qual entra em contato, não é volátil, é explosivo ou inflamável em solução aquosa (MARTINS, 2013).

O paraquat é um sólido incolor e cristalino, possui a fórmula molecular $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$ e massa molecular de 257,16 g/mol, conforme Figura abaixo.

Figura 11: Estrutura química do herbicida paraquat



Fonte: (TANAKA, 2019)

Também conhecido como methyl viologen, é amplamente utilizado como herbicida quaternário de amônia (herbicida de folhas largas) em todo o mundo devido ao seu excelente efeito em células vegetais para proteção de culturas e uso hortícola (LAGHRIB *et al.*, 2020).

Geralmente é comercializado como Gramoxone®, Gramocil®, Agroquat®, Gramuron®, Paraquat® e Paraquol® (MARTINS, 2013). É mais eficiente que o glifosato e pode ser combinado com outros herbicidas, como diquat (MORENO *et al.*, 2019). Quando mal utilizado, apresenta alta toxicidade por via oral em humanos, onde sua dose letal é de $LD_{50} = 4 \text{ mg/kg}$ (HUANG *et al.*, 2019; SUNTRES, 2018).

Vários materiais foram estudados associados ao paraquat, como argilas, hidrogéis ou nanopartículas poliméricas, com o objetivo final de minimizar seus efeitos tóxicos, reduzir sua absorção em solo e proteção da degradação (MORENO *et al.*, 2019). Recentemente em nosso grupo de pesquisa GCNH, TANAKA (2019) desenvolveu nanocompósitos híbridos baseados em zeólitas como carreadores para liberação controlada de pesticidas (dentre eles o paraquat); e GARCIA (2018) estudou a possível aplicação de hidrogéis contendo nanoargila para remoção ou liberação controlada de defensivo agrícola paraquat.

1.7. APLICAÇÕES DE HIDROGEL NA AGRICULTURA

Na agricultura, o uso de polímeros sintéticos é mais popular, contudo, eles não são facilmente biodegradáveis e seus produtos de degradação são considerados tóxicos para o meio ambiente (THOMBARE *et al.*, 2018).

No entanto, devido ao aumento à proteção ambiental, o desenvolvimento de hidrogel à base de biopolímeros se tornou de grande interesse devido às suas vantagens ambientais e comerciais (KHUSHBU, WARKAR e KUMAR, 2019).

Hidrogéis estão sendo cada vez mais estudados não apenas porque eles podem atuar como fonte alternativa de água para as plantas, mas, o mais importante, seu comportamento é estritamente influenciado por diferentes estímulos, por exemplo temperatura, pH e intensidade iônica (GŁOWIŃSKA, TROCHIMCZUK e JAKUBIAK-MARCINKOWSKA, 2019). Normalmente os monômeros utilizados para obtenção de hidrogéis para agricultura incluem ácido acrílico e seus sais, acrilamida e metacrilamida, além da reticulação com materiais biodegradáveis, como a celulose e seus derivados (ROP *et al.*, 2020).

Por exemplo, a poliacrilamida é usada como condicionador de solo para melhorar a retenção de umidade e estabilizar os agregados do solo, a fim de minimizar a formação de erosão do solo (ROP *et al.*, 2020).

Os hidrogéis tendem maximizar a utilização da água pelas plantas e, conseqüentemente, promover germinações mais frequentes e mais rápidas. Além disso, o uso de hidrogéis melhora a atividade biológica, a eficiência da nutrição mineral e, eventualmente, aumenta a produção de biomassa (GŁOWIŃSKA, TROCHIMCZUK e JAKUBIAK-MARCINKOWSKA, 2019).

Nos últimos anos, devido a sua propriedade de absorção de água e liberação controlada de nutrientes, intensifica-se cada vez mais o emprego de hidrogéis em estudos e pesquisas para liberação controlada, principalmente de fármacos na área médica e na agricultura para liberação controlada de nutrientes e pesticidas. Na literatura são citados diversos trabalhos indicando o avanço nos estudos de aplicações de hidrogéis em sistemas de liberação controlada (GARCIA, 2018).

Por exemplo Oliveira (2017) desenvolveu hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida e acrilato de potássio como carreadores de herbicidas, como uma proposta para diminuir a superdosagem de agrotóxico na agricultura.

Da mesma forma, a preparação de compósitos baseado em hidrogel/argila atraiu grande atenção devido ao seu baixo custo de produção, boa retenção de água e sua considerável propriedade de liberação lenta (RASHIDZADEH, OLAD e REYHANITABAR, 2015).

Pode-se citar alguns exemplos de hidrogéis aplicados na agricultura, como os desenvolvidos por Mazlomm *et al.* (2020), onde estes concluíram que hidrogel de lignina tem grande potencial como solução verde para aliviar a escassez de água em solos agrícolas. Outro trabalho de grande ganho para agricultura é o de RAAFAT, EID e EL-ARNAOUTY, 2012. Neste, os autores sugeriram que os hidrogéis superabsorventes CMC/PVP podem ser utilizados como potenciais materiais absorvedores de água para aplicações agrícolas em solo arenoso, como condicionador do solo, tendo em vista o aumento de sua capacidade de retenção de água e/ou retenção de nutrientes. Por fim, pode-se citar GARCIA (2018), que obteve resultados satisfatórios para hidrogéis a base de CMC e nanoargila na remoção ou liberação controlada de paraquat.

Por tudo exposto acima, a utilização de CMC e PAAm em hidrogéis contendo NFCB apresenta-se como materiais promissores para aplicação na agricultura, mais especificamente, na remediação de águas contaminadas por herbicidas catiônicos e em sistemas de liberação controlada destes mesmos herbicidas, visto que as contaminações de leitos de rios são constantes por tais herbicidas.

2. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A busca de novos biomateriais a partir de alternativas verdes com propriedades específicas tem sido o foco de muitos pesquisadores em todo o mundo (FONTES *et al.*, 2018). Aliado a isso, o aumento da densidade populacional demanda um aumento da produção mundial por alimentos. No entanto, a área destinada à produção de alimentos não vem acompanhando tal demanda. Logo, a utilização de novas tecnologias científicas e materiais funcionais vem se tornando uma importante estratégia nos últimos anos.

A utilização de polímeros naturais associados a polímeros sintéticos para preparação de hidrogéis pode melhorar o desempenho desses materiais e torná-lo biodegradável (YONEZAWA, 2016). Devido à maior procura e a necessidade da utilização de materiais biodegradáveis, o emprego de hidrogéis, vem há alguns anos suprimindo a necessidade humana, principalmente nas áreas de tratamento médico, engenharias, liberação de fármacos, biosensores, biocombustíveis e na agricultura.

Desta forma, o presente trabalho é motivado para o desenvolvimento de uma nova matriz, um hidrogel bionanocompósito obtido a partir de NFCB extraídas de resíduos de curativos, para utilização como material absorvedor que possa ser utilizado na remoção de pesticidas de águas contaminadas, ou até mesmo em sistemas carreadores de herbicidas. Além das vantagens discutidas, devido a sua característica de liberação de forma controlada e lenta no solo, os pesticidas podem permanecer e manter a sua ação por mais tempo neste ambiente. Outro fator de suma importância é a menor utilização (número de aplicações) e concentração de pesticida, o que pode contribuir para minimizar os danos ambientais e à saúde humana causados pelo uso exagerado destes insumos agrícolas, e conseqüentemente o contato do agricultor com o insumo agrícola. Tudo isto reflete também diretamente na diminuição do custo de produção agrícola.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho consiste na síntese e caracterização de novos hidrogéis bionanocompósitos a partir de poliacrilamida (PAAm), diferentes derivados de celulose (carboximetilcelulose (CMC), metilcelulose (MC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)) e nanofibra de celulose bacteriana (NFCB), visando a utilização da matriz mais promissora como material absorvedor de herbicida paraquat e/ou como veículo carreador em sistemas de liberação controlada.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral fosse alcançado foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Otimizar o desenvolvimento de novos hidrogéis bionanocompósitos com diferentes derivados de celulose e diferentes concentrações de NFCB;
- Caracterizar as propriedades hidrofílicas dos hidrogéis desenvolvidos por meio de absorção de água (grau de intumescimento);
- Definir o hidrogel que será utilizado para as próximas caracterizações por meio da avaliação dos resultados do grau de intumescimento em água destilada;
- Estudar a natureza química dos diferentes bionanocompósitos por meio de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar o grau de intumescimento e parâmetros cinéticos do hidrogel definido em soluções salinas e em soluções com diferentes valores de pH;
- Investigar a dispersão da NFCB na matriz hidrogel, bem como as propriedades estruturais destas matrizes, por meio da técnica de difração de raios-X (DRX);
- Investigar as propriedades morfológicas do hidrogel por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada a Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), a fim analisar a disposição/presença dos diferentes elementos químicos na matriz;
- Investigar o processo de adsorção do pesticida paraquat e propriedade cinéticas do hidrogel neste processo adsorção;

- Estudar os processos de liberação de pesticida paraquat pelos hidrogéis em três meios de liberação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as etapas relacionadas a extração e purificação das NFCB, síntese e caracterização dos diferentes nanocompósitos foram realizadas nas dependências do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de Engenharia da Unesp de Ilha Solteira – SP (FEIS-UNESP).

4.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados na síntese e caracterização estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 3: Reagente, e seus respectivos fornecedores, utilizados para síntese e caracterização dos hidrogéis estudados

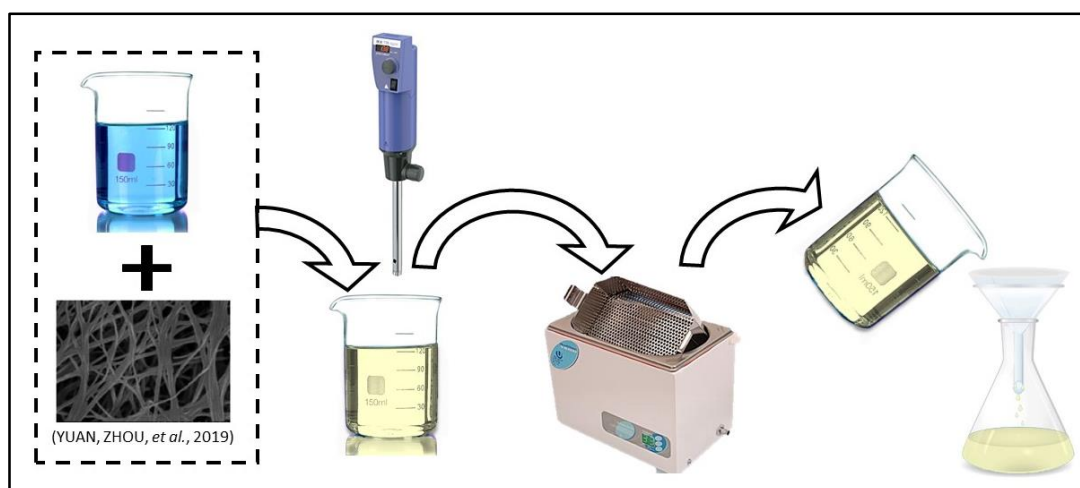
| Reagente | Fornecedor |
|---|--|
| Acrilamida (AAm) | Sigma-Aldrich |
| Carboximetilcelulose (CMC – $M_v = 114.000 \text{ g/mol}$) | Synth - Brazil |
| Metilcelulose (MC – $M_v = 40.000 \text{ g/mol}$) | Sigma-Aldrich |
| Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC – $M_v = 75.211 \text{ g/mol}$) | Dow Chemical |
| N',N metileno bisacrilamida (MBAAm) | Vetec-Brasil |
| Persulfato de potássio (KPS) | Sigma |
| Paraquat comercial | Syngenta |
| Curativos de biocelulose | Seven Indústria de Produtos Biotecnológicos Ltda |
| Brometo de potássio (KBr) | Synth – Brazil |
| Cloreto de sódio (NaCl) | Vetec-Brasil |
| Cloreto de alumínio (AlCl_3) | Vetec-Brasil |
| Cloreto de cálcio (CaCl_2) | Vetec-Brasil |
| Hidróxido de sódio (NaOH) | Vetec-Brasil |
| Ácido Clorídrico (HCl) | Synth – Brazil |
| 2,2,6,6 – tetrametil-1-piperidinoxilo (TEMPO) | Sigma-Aldrich |

Fonte: Próprio Autor

4.2. PREPARO DE SOLUÇÃO DE NFCB

A NFCB foi extraída a partir de curativos de biocelulose por oxidação utilizando TEMPO e posteriormente purificada (extraída por outros membros do GCNH (BONFIM, *et al.*, 2019)), obtendo tamanho médio de aproximadamente 41 nm (caracterização por MET). Após, a NFCB em diferentes concentrações 1,0%; 2,0%; 5,0%; e 7,0% (m/v) (hidratada) foi dispersa em água utilizando dispersor Ultraturrax (IKA modelo T25 digital) à 10.000 rpm por 5 minutos. Posteriormente, a solução foi ultrassonificada em ultrassom de banho (*Unique* modelo *Ultracleaner* 1400) por 5 minutos. Por fim, a solução foi filtrada por filtração simples, conforme ilustrado no esquema representado na Figura 12.

Figura 12: Esquema da extração das NFCB



Fonte: Próprio Autor

4.3. SÍNTESE DE BIONANOCOMPÓSITOS A BASE DE CMC/PAAM, MC/PAAM E HPMC/PAAM COM DIFERENTES TEORES DE NFCB

Os hidrogéis contendo CMC, MC ou HPMC, e PAAM foram obtidos por meio de polimerização via radical livre. As concentrações já haviam sido estabelecidas pelo grupo de pesquisa Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), localizado no DFQ-FEIS-UNESP (ARAUJO, 2015).

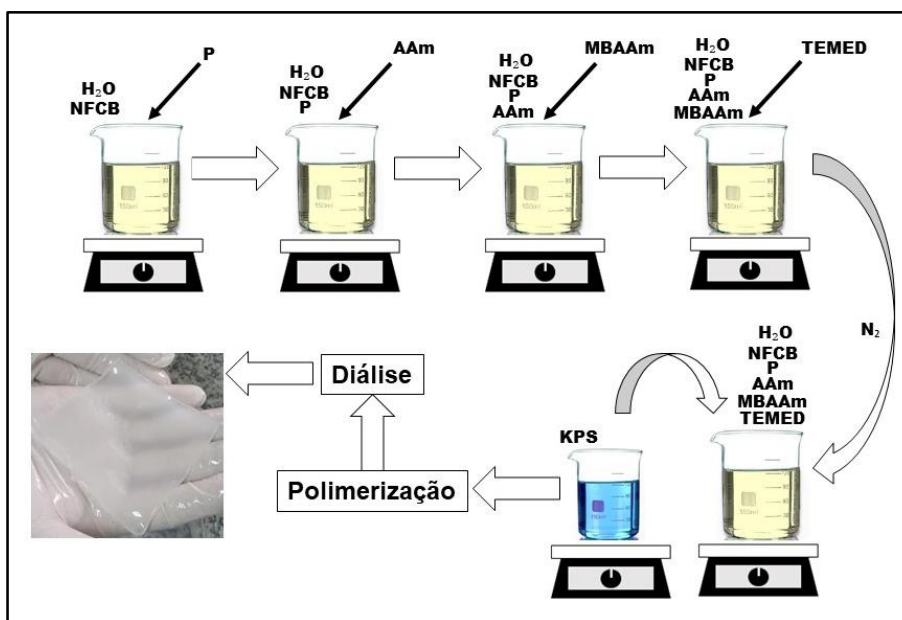
Para a síntese dos hidrogéis foram adicionados, em agitação magnética, em 27 mL de solução com diferentes concentrações de NFCB, 1% (m/v) ou 0,3 g do polissacarídeo derivado de celulose (CMC, MC ou HPMC), 1,8 g de AAm (6,0% m/v), 0,0780 g ($C_{\text{final}} = 16,9 \text{ mmol/L}$) do agente reticulador MBAAM e 1 mL de solução (0,2 mol/L ou $C_{\text{final}} = 6,67$

mmol/L) do catalisador N,N,N',N'-tetrametilenodiamida (TEMED). Posteriormente gás nitrogênio foi borbulhado na solução por 20 minutos para obter uma melhor polimerização devido a desoxigenação da solução formadora dos nanocompósitos. Por fim, adicionou-se 2,0 mL de solução aquosa contendo 0,0280 g do iniciador KPS ($K_2S_2O_8$).

A solução foi acondicionada em molde de acrílico de 10 x 10 cm separado por espaçador de borracha de 0,5 cm. A solução permaneceu neste molde durante 24 horas em temperatura ambiente, a fim de obter a total polimerização dos reagentes. Após a polimerização, os hidrogéis passaram por processo de diálise em água destilada por, no mínimo, 7 dias, sendo trocada a água a cada dia. Nesse processo, os reagentes que não foram consumidos na reação foram eliminados.

A Figura 13 ilustra as etapas da síntese dos hidrogéis.

Figura 13: Esquema da síntese de hidrogéis a base de CMC/PAAm, MC/PAAm ou HPMC/PAAm com diferentes concentrações de NFCB, onde P indica os polissacarídeos CMC, MC ou HPMC



Fonte: Próprio autor

4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS HIDROGÉIS

4.4.1. Grau de intumescimento (Q) em água destilada

Após o processo de diálise, ainda intumescidos, os hidrogéis de CMC/PAAm, MC/PAAm ou HPMC/PAAm, com os diferentes teores de NFCB foram cortados em

formato cilíndrico de aproximadamente 2,0 cm de diâmetro e altura de 0,5 cm e secos em estufa com temperatura controlada de 40°C até obter massa constante (aproximadamente 24 horas).

Posteriormente, os hidrogéis secos foram pesados em balança analítica (M_s), e submersos em 20 mL de água destilada, sendo mantido em repouso e em temperatura ambiente. A caracterização foi realizada em triplicata.

Após ser retirado o excesso de água superficial com auxílio de papel absorvedor e, em tempo pré-estabelecido (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 32 e 48 horas), os hidrogéis foram pesados, e as massas devidamente anotadas (M_t).

A capacidade de absorção de água pelos bionanocompósitos, quantificada pelo grau de intumescimento (Q) em g/g, foi calculada utilizando a Equação (1).

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

4.4.2. Grau de intumescimento (Q) em soluções salinas

O comportamento de absorção de água dos hidrogéis de CMC/PAAm com 0%, 2% e 7% (m/v) NFCB foi avaliado em diferentes soluções salinas. Para isso, foram preparadas soluções de cloreto de sódio (NaCl) em concentração de 0,0125 mol/L, 0,025 mol/L, 0,05 mol/L, 0,10 mol/L, 0,15 mol/L e 0,20 mol/L, cloreto de cálcio (CaCl_2) (0,15 mol/L) e cloreto de alumínio (AlCl_3) (0,15 mol/L).

Os procedimentos utilizados foram os mesmos descritos no item 4.4.1.

4.4.3. Grau de intumescimento (Q) em soluções com diferentes valores de pH

A absorção de água dos hidrogéis de CMC/PAAm com 0%, 2% e 7% NFCB também foi investigada em soluções com valores de pH entre 1-10, com incremento de 1 unidade em cada medida.

Para a obtenção das soluções, inicialmente foi preparada uma solução de NaCl 0,10 mol/L, e em seguida o pH do meio foi ajustado com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) diluídos para atingir os valores de pH desejados. Nesta etapa, para o controle do valor de pH foi utilizado um pHmetro PG 1800 GEHAKA.

Os procedimentos utilizados foram os mesmos utilizados no item 4.4.1 e 4.4.2.

4.4.4. Parâmetros cinéticos

As análises dos parâmetros cinéticos dos hidrogéis tiveram como objetivo entender o mecanismo de transporte de água para o interior dos mesmos. Para isso, foi analisado o expoente difusional (n), onde descreve o tipo de mecanismo de transporte do solvente para o interior do hidrogel, e o coeficiente de difusão (k), onde estabelece a velocidade de absorção de solvente (no caso a água) para o interior do hidrogel (IBRAHIM, NAWWAR e SULTAN, 2016). Os parâmetros cinéticos n e k foram determinados por meio da Equação (2).

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = k \cdot t^n \quad (2)$$

onde M_{eq} é a massa do hidrogel intumescida no estado de equilíbrio e t corresponde ao tempo.

Através da forma logarítmica da Equação (2), e plotando o gráfico de $\ln(M_t/M_{eq})$ em função de $\ln(t)$, pode-se obter os parâmetros cinéticos. Com base na faixa linear, aproximadamente 60% da curva, pode-se obter uma reta, sendo n calculado por meio do coeficiente angular e k a partir do coeficiente linear.

4.4.5. Espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformador de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada para identificar os grupamentos funcionais presentes nos bionanocompósitos, e possíveis pontos de interações entre NFCB-polissacarídeo-PAAm reticulada. Após o processo de diálise, os hidrogéis de CMC/PAAm com diferentes teores de NFCB foram macerados e secos em estufa. Em seguida foram misturados com brometo de potássio (KBr) e prensados a fim de obter pastilhas para serem analisados pela técnica de FTIR.

Para esta caracterização, foi utilizado um espectrofotômetro Nicolet – NEXUS 670 FTIR, utilizando 128 varreduras na região espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} obtendo resolução de 2 cm^{-1} .

4.4.6. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para investigar se a presença das NFCB provoca alguma mudança estrutural na matriz do hidrogel. Para isso, amostras dos hidrogéis de CMC/PAAm com 0%, 1,0%, 2,0%, 5,0%, e 7,0% foram sintetizadas e secas, trituradas, alocadas em porta amostras de vidro, e analisadas em um difratômetro *Shimadzu XRD-6000*.

Os parâmetros utilizados foram fonte de raios-x de cobre (Cu_α), comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm, voltagem 30 kV, corrente 40 mA, intervalo de incidência $5 - 50^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Por meio da Equação de Bragg, foi possível obter o espaçamento interplanar (d) de um determinado pico de difração.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

onde n é a ordem da reflexão (número inteiro) e θ é o ângulo de incidência (ângulo de Bragg) (SALVI, 2015).

4.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A morfologia da superfície do hidrogel foi analisada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura obtida em um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo EVO/LS15.

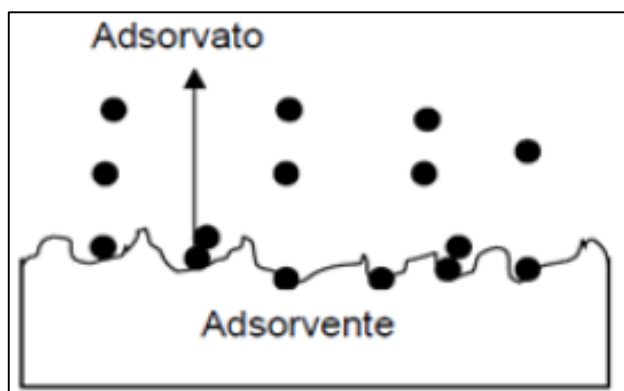
Inicialmente amostras de CMC sem NFCB e com 2,0% e 7,0% de NFCB foram intumescidas em água destilada até atingir seu estado de equilíbrio (48 horas). Posteriormente as mesmas foram congeladas com Nitrogênio líquido e liofilizadas durante 24 horas, para que fosse conservada a estrutura física das amostras. Por fim essas amostras foram dispostas em um porta amostra de alumínio e recobertas por uma fina camada de ouro.

As imagens de MEV foram obtidas utilizando tensão de aceleração de 10 keV, a partir de elétrons secundários. Posteriormente, a tensão de aceleração foi ajustada para 20 keV para a realização das análises de EDX, onde é feita uma análise qualitativa da disposição/presença dos diferentes elementos químicos na matriz.

4.4.8. Estudo de adsorção de paraquat

Adsorção é um fenômeno de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos (adsorvente) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (substância a ser adsorvida (adsorvato)), permitindo separá-las dos demais componentes dessas soluções (VIEIRA, 2018), Figura 14.

Figura 14: Representação esquemática do processo de adsorção



Fonte: (VIEIRA, 2018)

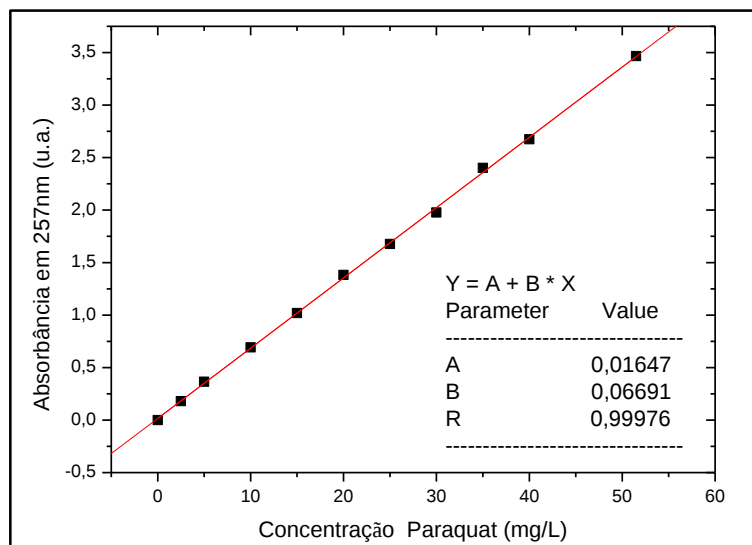
Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando 20,0 mL de solução aquosa de paraquat comercial na concentração de 40 mg/L (ou 40 ppm) em temperatura ambiente. Amostras cilíndricas secas de hidrogel de CMC sem NFCB e com concentração de 2,0% e 7,0% de NFCB, com massa entre 0,08 e 0,1 g, foram submersas nesta solução e mantidas em repouso.

A concentração de paraquat adsorvida pelas amostras dos hidrogéis foi obtida utilizando o equipamento UV-visível (UV-VIS Spectrophotometer, modelo UV-2600, marca Shimadzu), com a faixa de varredura ajustada entre 190 e 400 nm. As absorbâncias das soluções foram medidas no comprimento de onda de 257 nm, região essa onde o paraquat apresenta absorbância máxima.

Inicialmente foi realizada a medida de absorbância do paraquat, antes de inserir o hidrogel na solução, a fim de obter a concentração inicial do pesticida. Posteriormente alíquotas foram retiradas e medidas em tempos pré-determinados, 1, 2, 4, 8, 24, 30 e 48 horas, para as três diferentes composições do hidrogel.

A quantificação do paraquat foi determinada utilizando uma curva de calibração indicada na Figura 15.

Figura 15: Curva de calibração de paraquat



Fonte: Próprio Autor

Por meio do coeficiente linear (0,01647) e do coeficiente angular (0,06691), obtidos através da curva apresentada na Figura 15, foi possível determinar a quantidade de paraquat adsorvida em cada período até o equilíbrio, utilizando a Equação (4).

$$C_t = \frac{Abs - y}{a} \quad (4)$$

onde C_t é a concentração obtida em determinado tempo t , Abs é a absorbância obtida através do UV-Vis, y é o coeficiente linear, e a é o coeficiente angular da curva de calibração.

Outro parâmetro determinado foi a quantidade de paraquat adsorvida por grama de hidrogel, Equação (5).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (5)$$

onde q_t é massa de herbicida adsorvida por grama de hidrogel (mg/g), C_0 é a concentração inicial de paraquat na solução (ppm), C_t é a concentração do herbicida na solução após o

determinado tempo t (ppm), V é o volume da solução a ser adsorvida (L), e m a massa seca do hidrogel adicionado (g).

Por fim, obteve-se, através da Equação (6), a porcentagem adsorvida de paraquat (Ads - %).

$$Ads(\%) = \frac{q_t}{q_{m\acute{a}x}} \times 100 \quad (6)$$

onde $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima adsorvida pelo hidrogel (mg/g).

4.4.9. Parâmetros cinéticos da adsorção de paraquat

As análises dos parâmetros cinéticos inerentes ao processo de adsorção de paraquat foi realizado para entender o mecanismo de transporte do pesticida para o interior dos hidrogéis. Para isso utilizou-se a quantidade de paraquat adsorvida por grama de hidrogel, com metodologia semelhante à descrita no item 4.4.4.

4.4.10. Estudo de liberação do pesticida paraquat

Os estudos de liberação do pesticida paraquat foi realizado com as amostras dos hidrogéis sem NFCB e com 2,0% e 7,0%. Essas inicialmente foram inseridas na solução de paraquat na concentração de 40 ppm, permanecendo até atingir o estado de equilíbrio de adsorção (48 horas).

Posteriormente as amostras foram retiradas dessas soluções, removido o excesso de paraquat das mesmas, e inseridas em água destilada e soluções com diferentes valores de pH (2 e 7). Estes valores de pH foram escolhidos em relação ao pKa do hidrogel, sendo um pH abaixo e outro acima do valor do pKa $\approx 2,5-2,8$ (a depender da composição do hidrogel, conforme resultados obtidos no grau de intumescimento em diferentes soluções salinas).

As absorbâncias nas soluções foram determinadas em tempos pré-determinados (1, 2, 4, 8, 24, 32, 48 h). Quando necessário, até o décimo quarto dia a absorbância foi determinada a cada 24 horas, e após o décimo quinto dia, determinou-se a absorbância a cada 48 horas. As amostras permaneceram em temperatura ambiente e em repouso.

Para determinar a concentração de paraquat liberada, a quantidade de paraquat liberada por grama de hidrogel e porcentagem da concentração liberada de paraquat utilizaram-se, respectivamente as Equações (4), (5 e (6.

4.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

O tratamento estatístico é reconhecidamente uma parte essencial do método científico (FERREIRA, 2011). Desta forma, para realizar o tratamento estatístico das amostras utilizou-se o *Software* SISVAR 5.6, onde realizou a análise de variância (ANOVA) por meio do teste de Tukey. Utilizou-se o nível de confiança de 95%.

O método Tukey é baseado em uma distribuição de amplitude “estudentizada”. O método de comparações em pares de Tukey envolve a descoberta de uma diferença de significância entre as médias (WALPOLE *et al.*, 2009).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q) EM ÁGUA DESTILADA

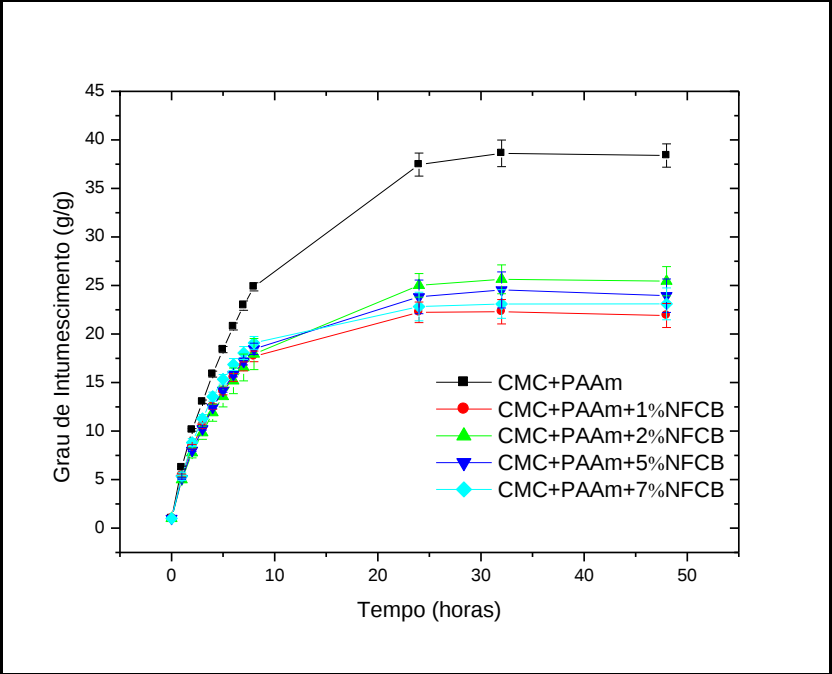
A propriedade de intumescimento de um hidrogel é um parâmetro-chave que pode viabilizar diversas aplicações. Pois a quantidade de água que um hidrogel pode absorver pode influenciar o coeficiente de difusão de solutos, molhabilidade e mobilidade de sua superfície, assim como suas propriedades ópticas e mecânicas (BHATTARAI, GUNN e ZHANG, 2010).

Foram investigados os hidrogéis constituídos de CMC/PAAm, MC/PAAm e HPMC/PAAm com 0% (referência), 1,0%; 2,0%; 5,0% e 7,0% (m/v) de NFCB, e seus resultados estão demonstrados na Figura 16. Pode-se observar que após 32 horas, os valores de grau de intumescimento se mantiveram constantes, atingindo seu estado de equilíbrio (Q_{eq}).

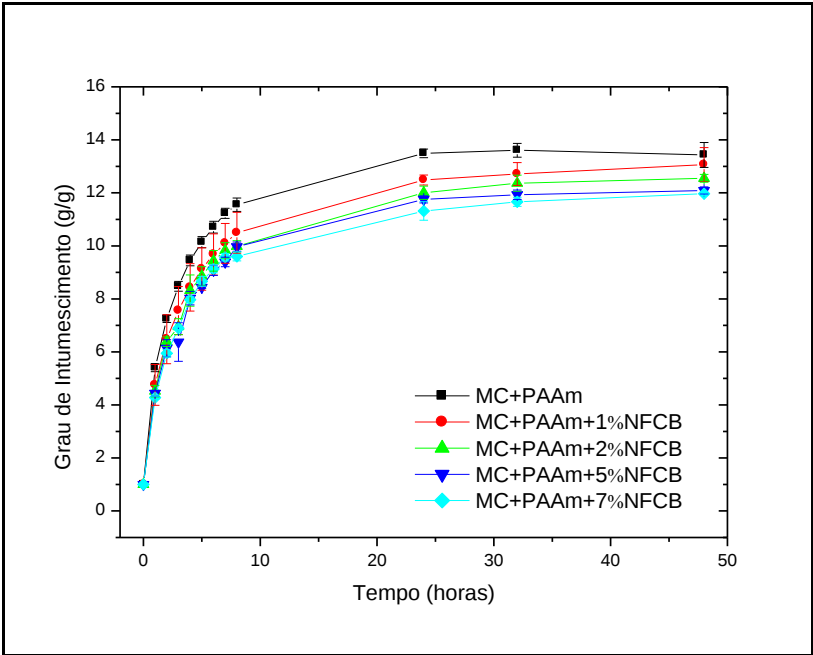
Para o hidrogel de CMC/PAAm sem a NFCB foi observado comportamento semelhante ao trabalho de GARCIA (2018), obtendo grau de intumescimento no equilíbrio de 33,7 g/g. Os resultados obtidos para o hidrogel de MC/PAAm sem a NFCB foram semelhantes aos apresentados por AOUADA (2009), obtendo valores próximos de 20 g/g.

No entanto, não foram encontrados na literatura trabalhos sobre o grau de intumescimento de hidrogéis com diferentes quantidades de NFCB.

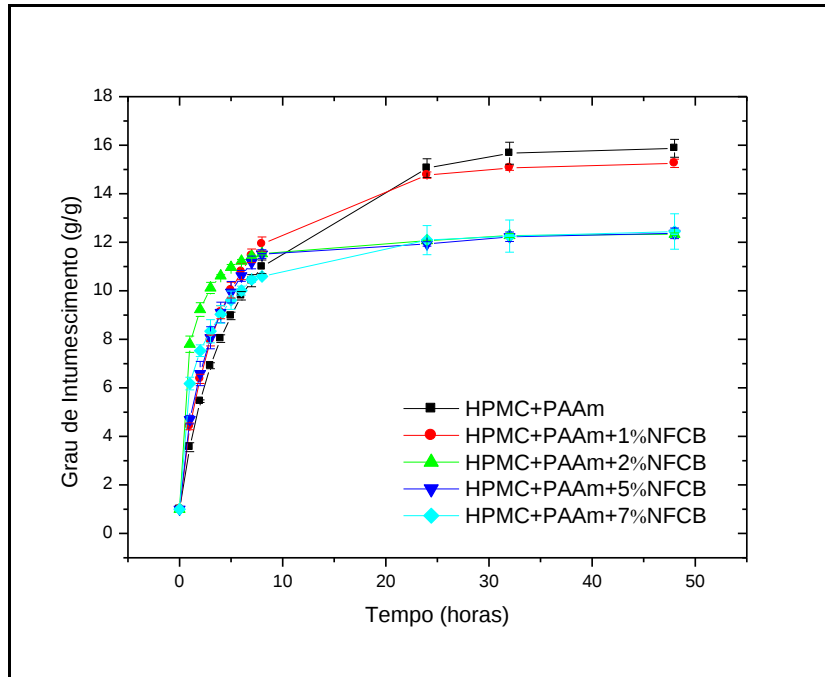
Figura 16: Grau de intumescimento do hidrogéis à base de CMC/PAAm (a), MC/PAAm (b), e HPMC/PAAm (c) com diferentes teores de NFCB



(a)



(b)

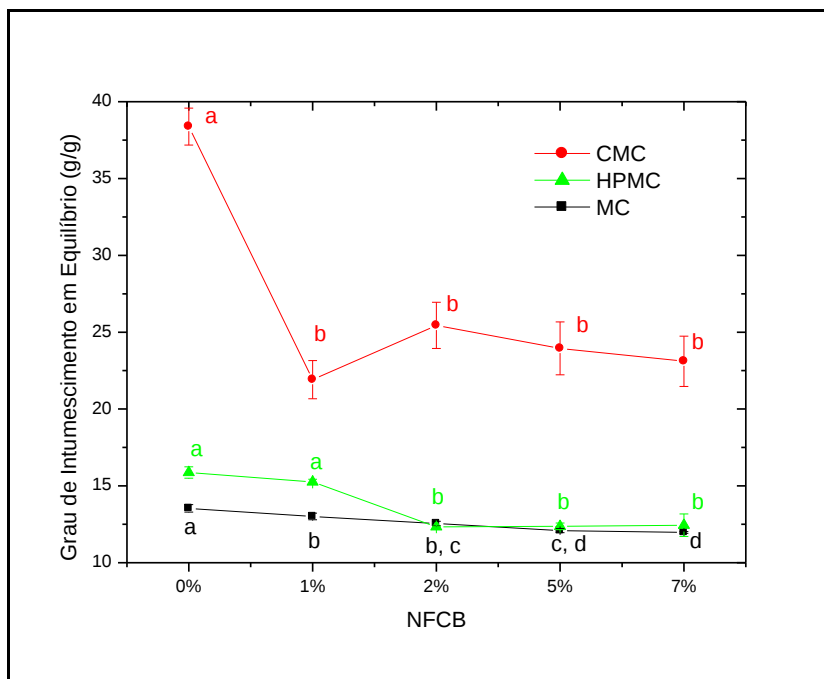


(c)

Fonte: Próprio autor

Ao aumentar a concentração de NFCB, nota-se para todos os hidrogéis sintetizados a partir dos três derivados de celulose que há redução nos valores de Q_{eq} . Isto indica que a NFCB está atuando como agente de reforço mecânico na matriz polimérica. Provavelmente está contribuindo para o aumento de reticulações físicas entre as cadeias poliméricas formadoras de cada sistema-hidrogel. E em algumas formulações este efeito é mais pronunciado para maiores teores de NFCB. Um possível fenômeno relacionado se deve ao fato que nestes hidrogéis formam-se mais ligações de hidrogênio entre as estruturas, o que restringiu o intumescimento do hidrogel (YUAN *et al.*, 2016). Desta forma, a interação entre as cadeias poliméricas proporciona a rede do hidrogel uma menor flexibilidade, resultando na absorção de um menor volume de água, e consequentemente menor valor de grau de intumescimento (Figura 17). Outro fator que pode ser atribuído é o fato de que a NFCB pode interagir com a rede de PAAm por meio de ligações de hidrogênio para formar uma estrutura mais densa, restringindo a expansão do hidrogel (CHEN, *et al.*, 2019) e causando diminuição na capacidade de intumescimento (LI, *et al.*, 2017).

Figura 17: Grau de intumescimento em equilíbrio dos bionanocompósitos. Médias, com seus respectivos valores de desvios padrões, seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si seguindo o teste de Tukey por meio do Software Sisvar 5.6 com nível de confiança de 95 %.



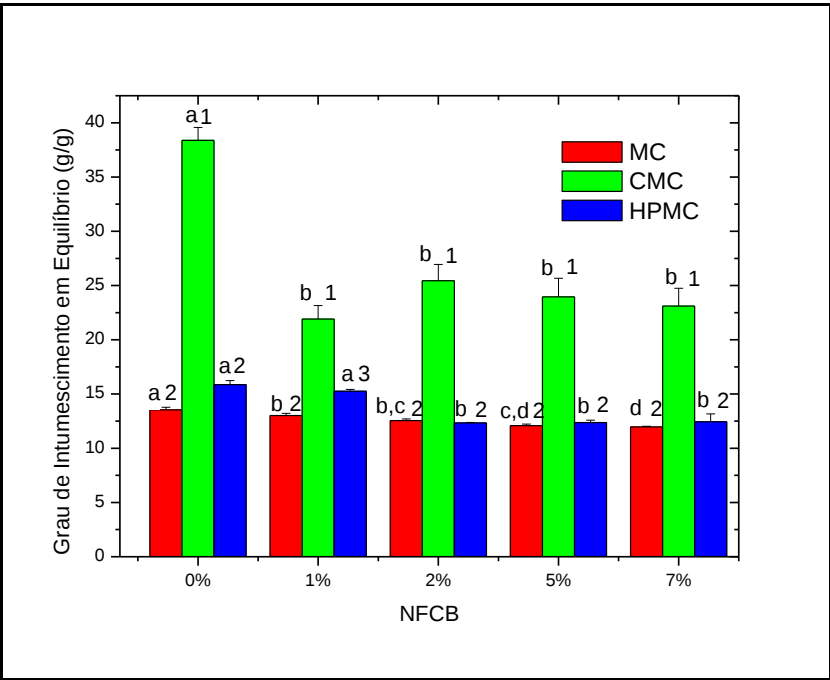
Fonte: Próprio autor

Como mencionado anteriormente, de maneira geral foi observado diminuição do grau de intumescimento dos hidrogéis como o aumento do teor de NFCB. Porém, esta diminuição não foi proporcional à quantidade de NFCB utilizada na síntese. A possível justificativa é que a NFCB, mesmo enrijecendo a estrutura do hidrogel devido a sua alta resistência mecânica e alta cristalinidade, possui capacidade de retenção de água devido a sua estrutura tridimensional porosa. O que produz um efeito antagônico ao de preenchimento, ou seja, mesmo que em pequena proporção, pode auxiliar na absorção de água (VIANA *et al.*, 2018).

Ao comparar os diferentes derivados de celulose, Figura 18, pode-se observar que nos hidrogéis de CMC, o grau de intumescimento em equilíbrio é aproximadamente duas vezes maior do que nos hidrogéis a base de MC ou HPMC, seguindo a seguinte sequência: CMC >> HPMC > MC. Esta proporção se mantém mesmo após a adição de NFCB. Isso pode estar relacionado ao fato do grupo carboxila, presente na CMC, ser um grupo hidrofílico aniônico que pode ser ionizado. Nestas condições estudadas (pH do meio de intumescimento acima do valor do pKa do grupamento carboxila), as redes poliméricas

tendem a expansão, e os espaços para absorver e reter as moléculas de água aumentam devido a estas repulsões aniônicas. O grupo hidroxil, presente na HPMC, também é um grupo hidrofílico, mas sua hidrofiliidade é menor que o grupo carboxila. Desta forma, a repulsão eletrostática da cadeia polimérica é menor. Já o do grupo metil, presente na estrutura da MC, seu efeito estereoquímico restringe a rotação livre de cadeias poliméricas, tornando a estrutura da rede polimérica mais rígida. A interação hidrofóbica intermolecular advinda do grupo metil pode também enrijecer ainda mais a rede polimérica (BAO, MA e SUN, 2012).

Figura 18: Grau de intumescimento em equilíbrio em diferentes derivados de celulose. Seguindo o teste de Tukey por meio do Software Sisvar 5.6 com nível de confiança de 95 %. Médias, com seus respectivos valores de desvios padrões, seguidas de letras iguais, com o mesmo derivado de celulose, não diferem estatisticamente entre si, e com números iguais não diferem estatisticamente entre si com a mesma concentração de NFCB.



Fonte: Próprio autor

Ao analisar o comportamento entre os hidrogéis de CMC/PAAm, MC/PAAm e HPMC/PAAm, nota-se que na grande maioria das formulações, os resultados para os hidrogéis de MC/PAAm e HPMC/PAAm obtiveram comportamento estatístico semelhante (representado pelos números iguais dentro da Figura). Enquanto esta propriedade para os

hidrogéis de CMC/PAAm foi estatisticamente diferente dos outros dois sistemas, não apresentando similaridade estatística em nenhum dos teores de NFCB (números diferentes) com os outros polissacarídeos.

Desta forma, foram escolhidos os hidrogéis contendo o polissacarídeo CMC para as caracterizações posteriores, em razão de seu maior grau de intumescimento, e devido a estrutura com maior elasticidade por conta de suas repulsões aniônicas. Possivelmente a maior força de atração proporcionada pela CMC, comparado aos outros polissacarídeos, torna o material mais adequado para adsorver um maior volume de paraquat. Dentre os hidrogéis de CMC, foram escolhidos os que continham 2,0 e 7,0% NFCB, além do hidrogel sem NFCB (referência), devido ao comportamento estatístico semelhante, obtidos por meio do *software* SISVAR, das matrizes com 1,0 % e 5,0 % (m/v) de NFCB. Para as caracterizações de FTIR e DRX foram utilizadas todas as concentrações de NFCB, para entender o comportamento de interações e mudança na estrutura da matriz.

5.2. GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q) EM SOLUÇÕES SALINAS

A presença de íons na solução de intumescimento tem profundo efeito no comportamento de absorção de água dos hidrogéis. O equilíbrio entre a pressão osmótica do sistema ou meio de intumescimento e a resposta elástica do hidrogel (efeito entrópico) é um dos fatores que controlam a capacidade de absorção de água do mesmo (BRITO *et al.*, 2013).

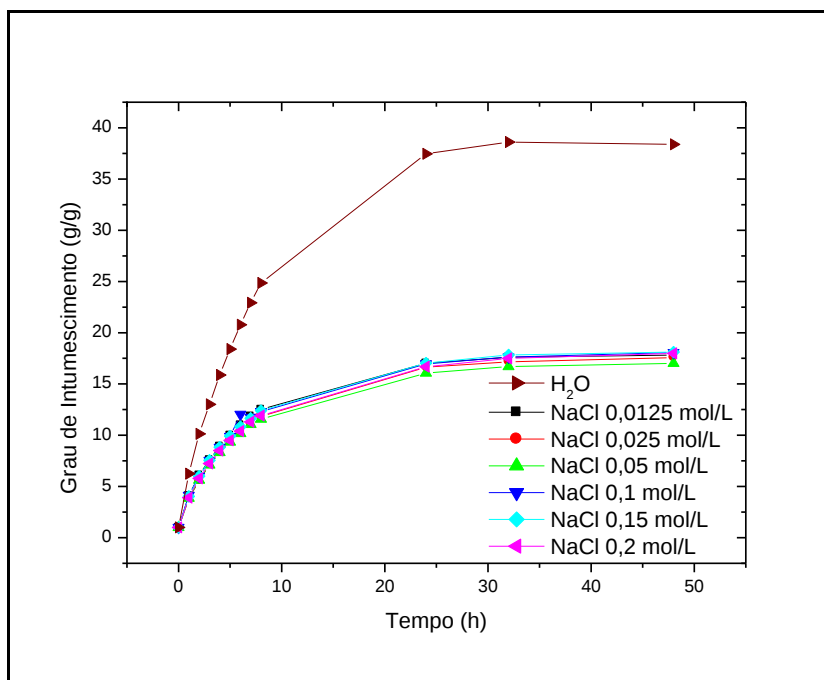
A influência do meio salino (NaCl) no grau de intumescimento dos hidrogéis a base de CMC com diferentes concentrações de NFCB (0; 2,0 e 7,0 % m/v) pode ser observada na Figura 19. Pode-se observar que, independentemente da concentração de NFCB, o grau de intumescimento dos hidrogéis diminuíram significativamente nas soluções salinas estudadas em relação ao seu intumescimento em água destilada. Em água destilada, os valores de Q_{eq} dos hidrogéis foram 38,4; 25,4 e 23,1 g/g para 0,0%, 2,0% e 7,0% m/v de NFCB, respectivamente. Já em meios salino, estes mesmos hidrogéis apresentaram respectivamente os valores de 17,0; 16,4 e 16,2 g/g. Tendências semelhantes foram reportadas na literatura. Por exemplo, POURJAVADI *et al.* (2006) demonstraram que o grau de intumescimento dos hidrogéis a base de poliacrilonitrila e CMC diminuiu aproximadamente 80% em soluções de NaCl, comparado ao grau de intumescimento em água destilada.

A diminuição da capacidade de absorção de água pelo hidrogel pode estar relacionada ao fato de que quando o hidrogel é imerso na solução de NaCl, os íons Na^+ do

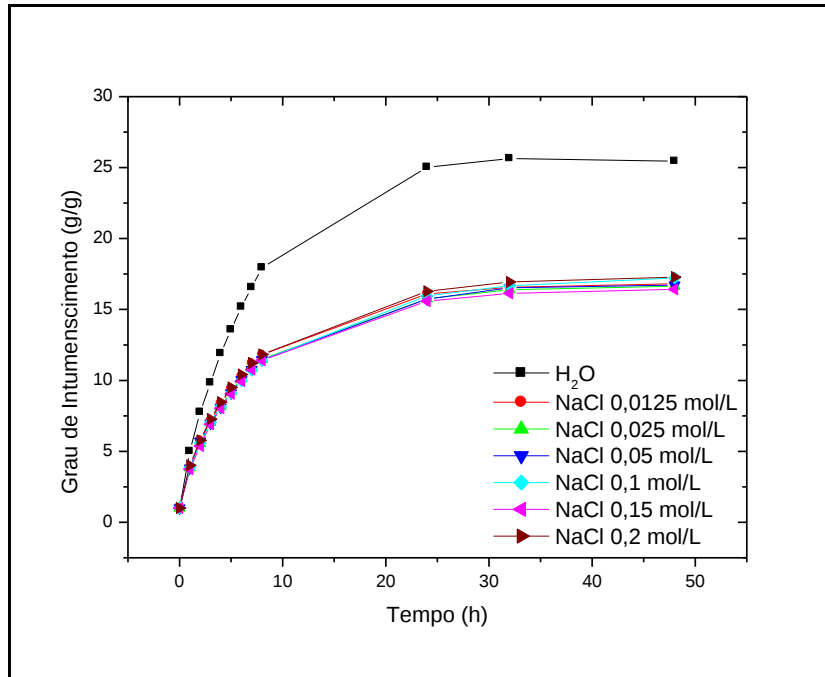
meio podem interagir majoritariamente com os grupos carboxílicos, podendo formar pares iônicos COO^-Na^+ , e minoritariamente com hidroxilas formando O^-Na^+ . Tal fator provoca uma diminuição da repulsão eletrostática entre estes grupos carboxílicos e hidroxilas, dificultando a expansão da cadeia (GARCIA, 2018; FERREIRA JUNIOR, 2015).

Ao analisar a relação do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) com as diferentes concentrações de NaCl (0,0125 a 0,20 mol/L), nota-se que os valores desta propriedade apresentaram pequenas variações em relação a concentração de NaCl, e que a maior variação foi observada ao comparar estes com o intumescimento em água destilada. Assim pode-se afirmar que mesmo em baixa concentração de NaCl, como 0,0125 mol/L, já é suficiente para saturar os possíveis pontos de interações dos grupos da CMC com Na^+ (GARCIA, MOURA e AOUADA, 2019).

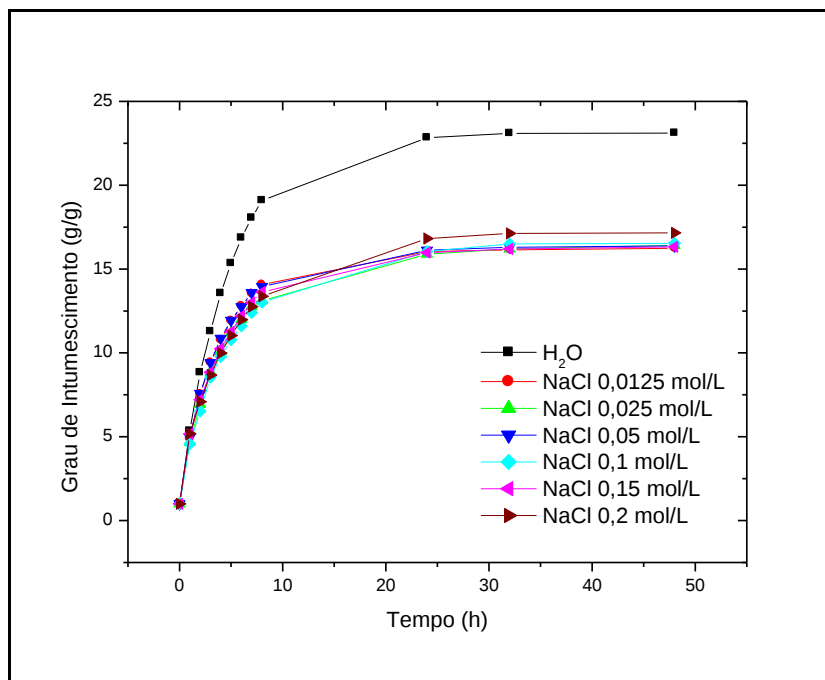
Figura 19: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para água destilada e soluções com diferentes concentrações de NaCl obtidos para hidrogel contendo 0,0% (a), 2,0% (b) e 7,0% de NFCB (c)



(a)



(b)



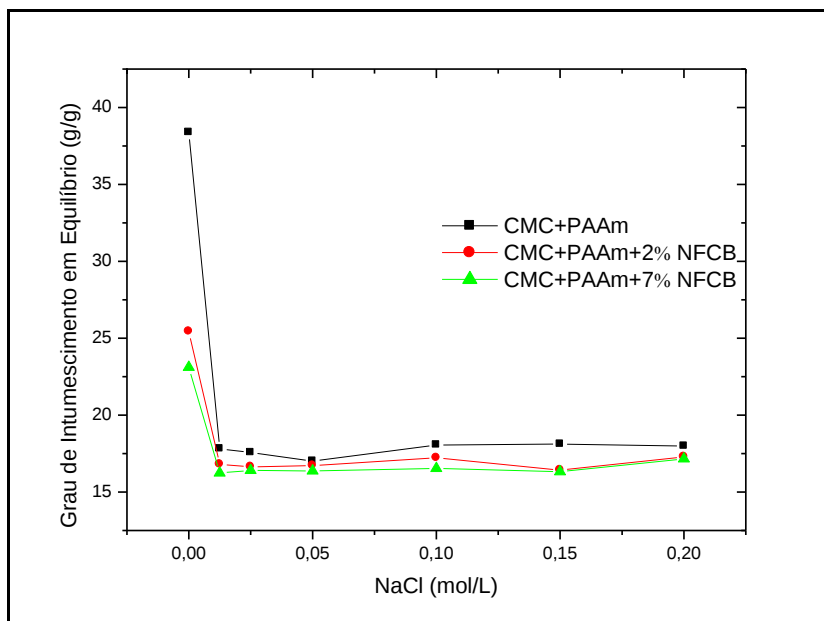
(c)

Fonte: Próprio autor

A Figura 20 apresenta a relação do grau de intumescimento em equilíbrio com a concentração de NaCl. Os mesmos comportamentos foram descritos em outros trabalhos

para sistemas compostos por CMC/PAAm/laponita RDS (GARCIA, 2018) e CMC/PAAm/Cloisita Na⁺ (YONEZAWA, 2016).

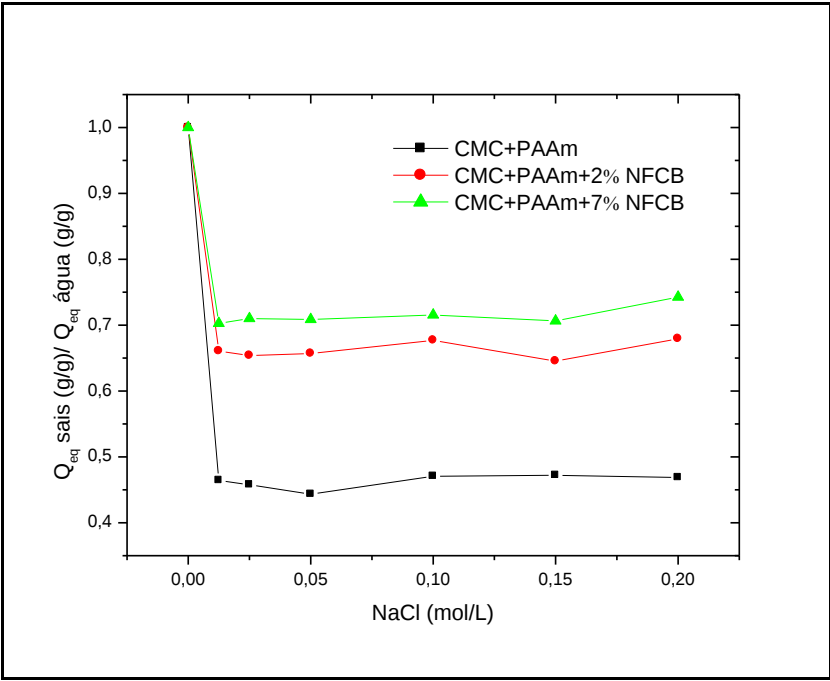
Figura 20: Grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) em função da concentração de NaCl para hidrogéis com 0%, 2% e 7% de NFCB



Fonte: Próprio Autor

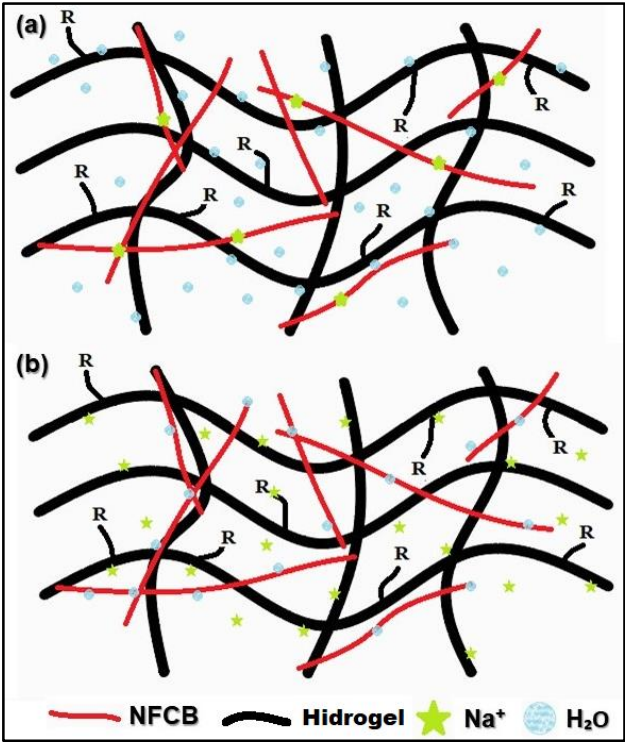
Por meio da Figura 21 é possível observar a razão entre Q_{eq} em meio salino e em água destilada, onde o hidrogel contendo 7,0 % de NFCB foi o que menos sofreu variação, em torno de 30 %, seguido pelo hidrogel com 2,0 % (em torno de 35 %) e 0% de NFCB (em torno de 55 %). Desta forma a adição de NFCB nas matrizes do hidrogel reduziu o efeito negativo dos sais nas propriedades de intumescimento. Possivelmente, os íons Na⁺ são sorvidos pela estrutura da NFCB, e uma quantidade menor estará disponível para formar pares iônicos com os grupamentos hidroxilas ou carboxílicos do polissacarídeo CMC (Figura 22 (a)). Consequentemente, estes terão interações mais eficientes com as moléculas de água. Além destas interações, as cadeias poliméricas sofrerão também mais repulsões mútuas. Outro fato que pode estar relacionado a melhora no grau de intumescimento é que absorção de água pela NFCB não é afetada pela redução das repulsões eletrostáticas (Figura 22 (b)).

Figura 21: Razão do grau de intumescimento em estado de equilíbrio em solução salina e em água destilada



Fonte: Próprio Autor

Figura 22: Ilustração do possível mecanismo de interação de Na^+ na matriz do hidrogel



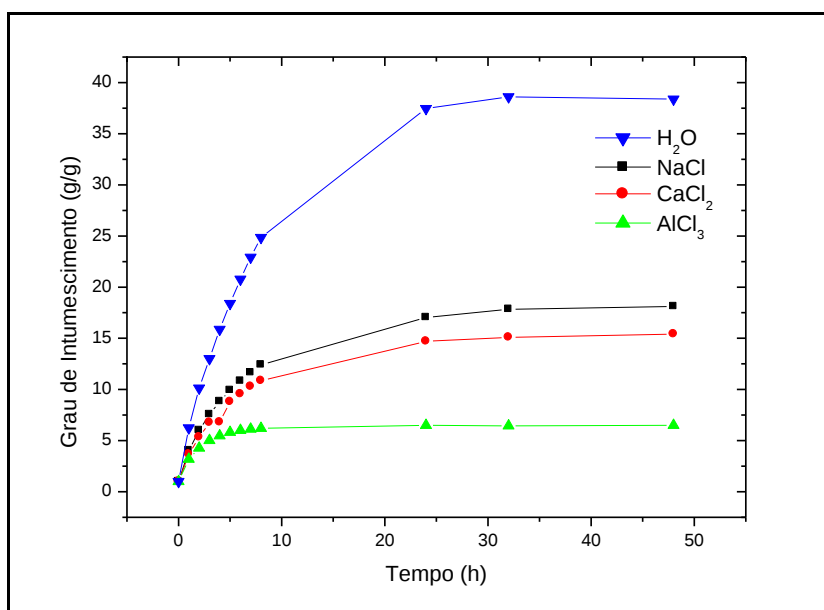
Fonte: Próprio Autor

A presença de íons metálicos divalentes e trivalentes diminui drasticamente a capacidade de intumescimento dos hidrogéis (LIMA, 2008), conforme demonstrado nas Figura 23 e Figura 24 . Onde foi observado maior influência conforme o aumento da valência do sal na solução de intumescimento, seguindo a ordem $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ (GARCIA, MOURA e AOUADA, 2019). Por exemplo, nas três matrizes estudadas, a diminuição do grau de intumescimento para solução de AlCl_3 foi de aproximadamente 83%, 73% e 73% para os hidrogéis com teores de 0; 2,0 e 7,0 % de NFCB, respectivamente. Tais resultados podem estar relacionados com a interação dos grupos carboxílicos e hidroxilas com estes cátions (YONEZAWA, 2016), o que restringe a capacidade de expansão da matriz polimérica.

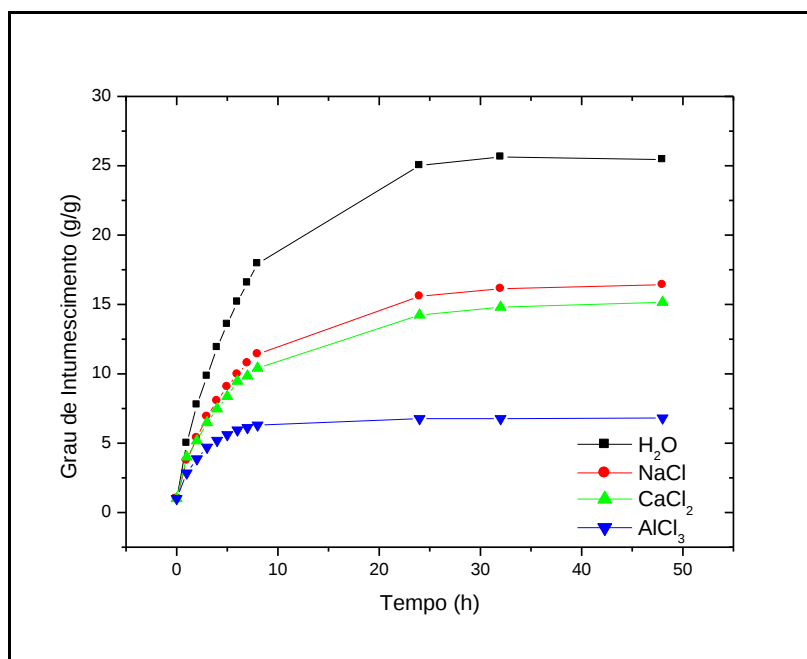
Além disto, a maior solubilidade e menor raio atômico dos cátions Al^{3+} , em relação aos cátions Ca^{2+} e Na^+ , facilita a entrada do mesmo no hidrogel. E devido a diferença de carga, os íons Al^{3+} inibem com maior eficiência a expansão das cadeias poliméricas em relação aos demais cátions devido a interações mais efetivas com a matriz (GARCIA, 2018).

O aumento da intensidade iônica reduz a diferença na concentração de íons entre a matriz polimérica e a solução externa, levando a uma contração instantânea do gel, diminuindo o seu grau de intumescimento (QIU e HU, 2013).

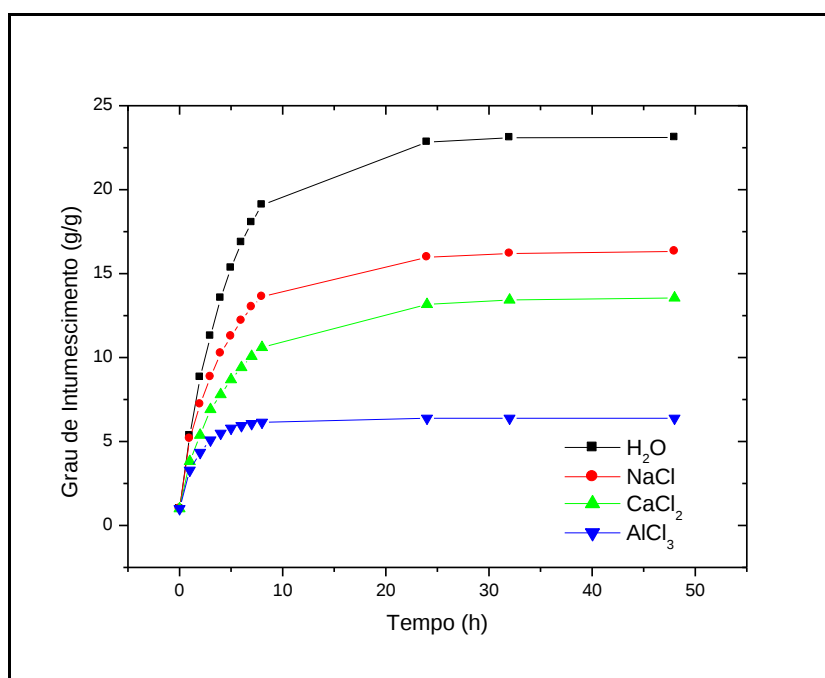
Figura 23: Grau de intumescimento para diferentes soluções salinas com hidrogel com 0,0% de NFCB (a), hidrogel com 2,0% de NFCB (b), e hidrogel com 7,0% de NFCB (c)



(a)



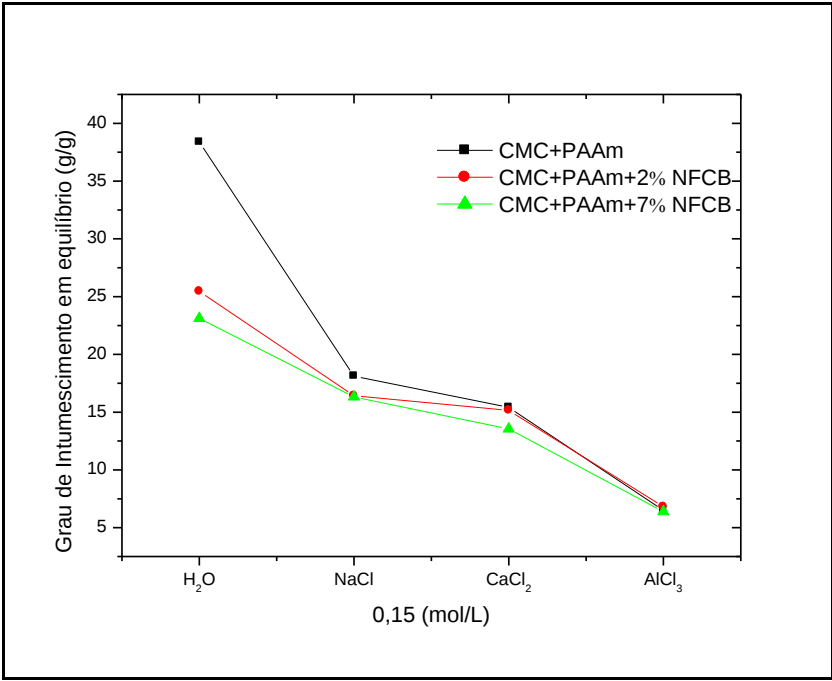
(b)



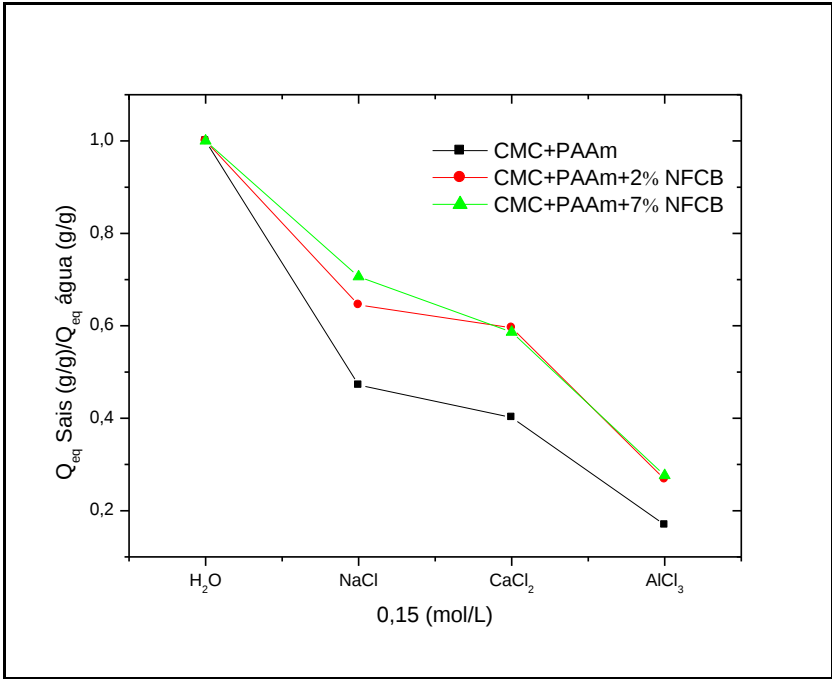
(c)

Fonte: Próprio Autor

Figura 24: Grau de Intumescimento em equilíbrio (a) e razão entre grau de intumescimento em equilíbrio de soluções salinas e água destilada (b) para hidrogéis com 0,0; 2,0 e 7,0 % de NFCB



(a)



(b)

Fonte: Próprio Autor

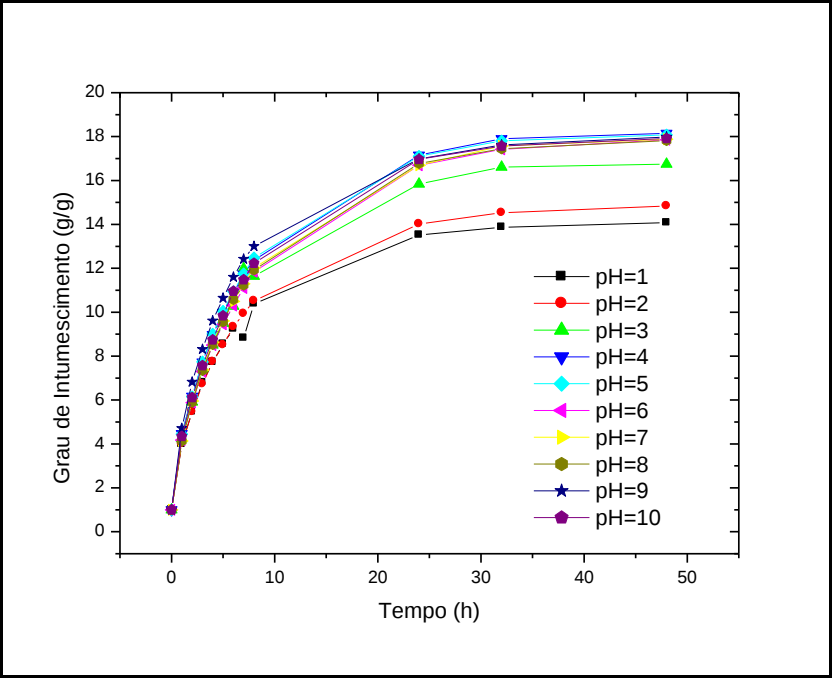
Ao analisar a Figura 24(b), observa-se que o hidrogel com 0% de NFCB sofreu o maior decaimento no grau de intumescimento. Desta forma, é possível hipotetizar uma interação dos sais com a NFCB, uma vez que quanto maior o grau de reticulação do hidrogel menor a disponibilidade de grupos polares para interagir com os cátions, conforme descrito anteriormente na discussão das Figura 22 e Figura 21, onde o hidrogel com maior teor de NFCB foi o que apresentou menor variação no seu grau de intumescimento.

5.3. GRAU DE INTUMESCIMENTO (Q) EM SOLUÇÕES COM DIFERENTES VALORES DE PH

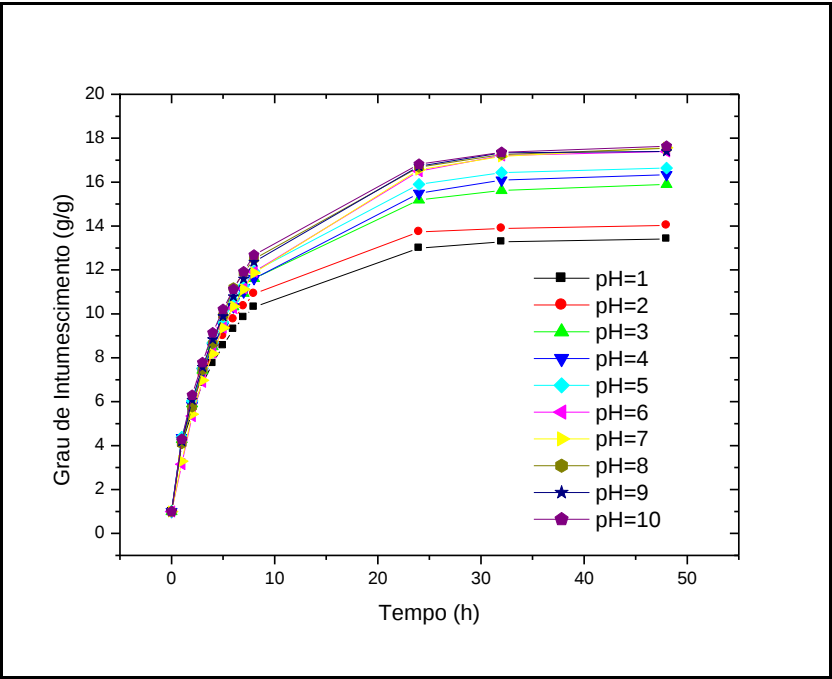
Foi estudado o grau de intumescimento para os hidrogéis com teor de 0,0; 2,0; e 7,0 % de NFCB em soluções com diferentes valores de pH, entre 1 e 10, Figura 25. Destaca-se que visualmente após o intervalo de 48 horas, nenhum hidrogel sofreu degradação em nenhuma solução de intumescimento, ou seja, o hidrogel permaneceu estável nesta ampla faixa de pH. Isto é altamente desejável, e indica que estas matrizes podem ser aplicadas nas mais diversas faixas de pHs.

Pode-se observar também que nos hidrogéis controle e com 2,0 % de NFCB, o estado de equilíbrio do grau de intumescimento é atingido após 32 horas. Já para o hidrogel com 7,0 % de NFCB são necessárias apenas 24 horas para que possa chegar a este equilíbrio. Foi possível observar nas três matrizes que os menores valores de grau de intumescimento foram obtidos para pHs = 1 e 2, sendo 14,1 e 14,8 g/g, respectivamente para o hidrogel com 0 % de NFCB; 13,4 e 14,0 g/g respectivamente para o hidrogel com 2,0 % de NFCB; e 11,6 e 12,3 g/g respectivamente para o hidrogel com 7,0 % de NFCB.

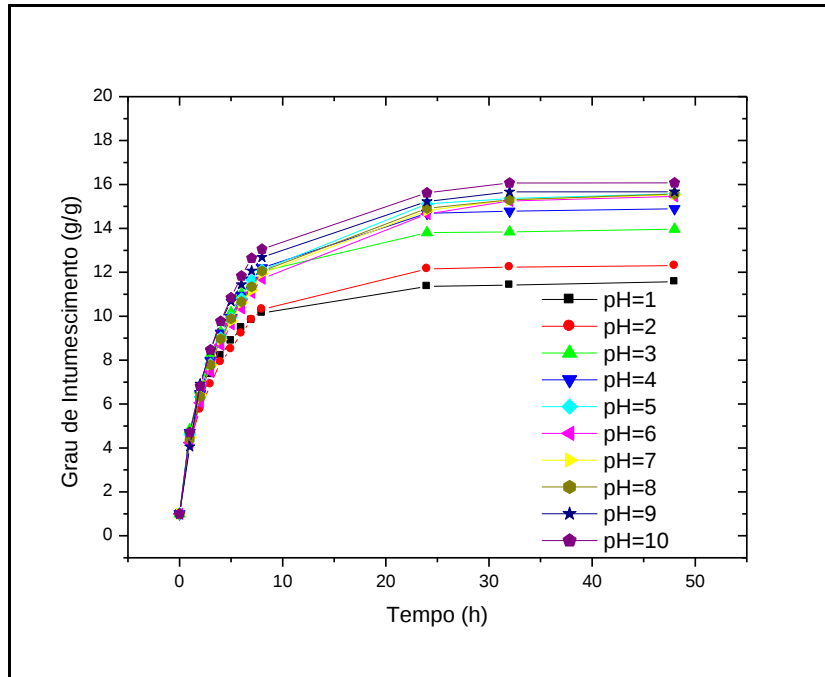
Figura 25: Grau de intumescimento até o estado de equilíbrio em soluções com diferentes valores de pH, para hidrogéis com 0% de NFCB (a), para hidrogéis com 2,0 % de NFCB (b), e para hidrogéis com 7,0 % de NFCB (c).



(a)



(b)



(c)

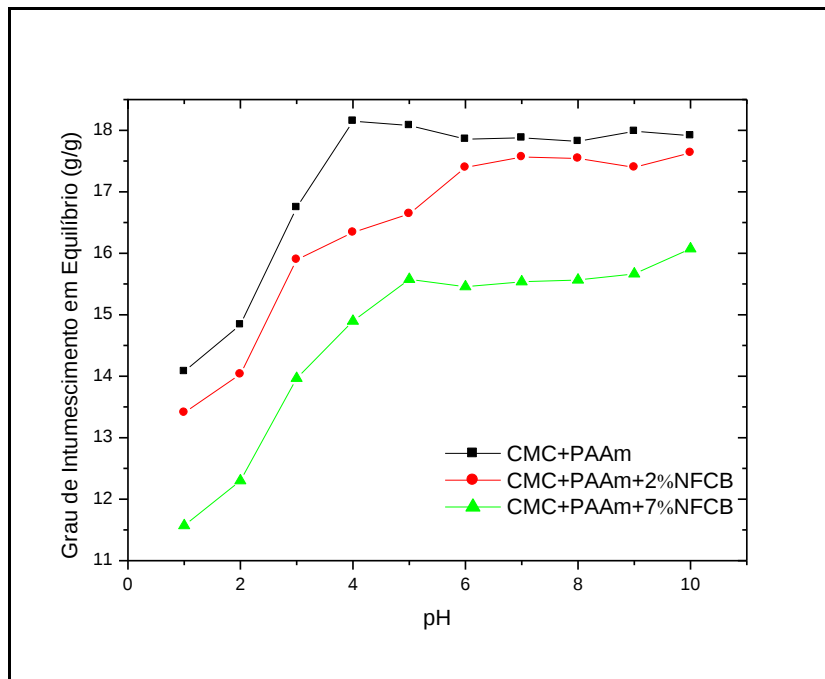
Fonte: Próprio Autor

A Figura 26 demonstra o comportamento do grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) em função dos diferentes valores de pH estudados. Nota-se que nas três matrizes o comportamento do grau de intumescimento em função do pH é bastante semelhante. Sendo que para os hidrogéis com 0 % e 2,0 % de NFCB, os valores de Q_{eq} atingiram um *plateau* após pH = 6, e este *plateau* foi observado após pH = 5 para o hidrogel com 7,0 % de NFCB.

SPAGNOL *et al.* (2012) obtiveram comportamento semelhante, onde o grau de intumescimento em diferentes valores de pH do hidrogel à base de nanofibrilas de celulose e quitosana-poli(ácido acrílico) sofre um considerado acréscimo à medida que o pH aumentou de 2 para 8, e depois manteve-se constante para pH > 8.

Esta tendência no grau de intumescimento pode estar relacionada ao fato dos grupos carboxílicos presentes nas cadeias de CMC estarem ionizados (COO^-) com o aumento do pH devido a quantidade de íons OH^- dispersos na solução, provocando uma repulsão entre cadeias adjacentes, aumentando assim a absorção de água da matriz (GARCIA, 2018).

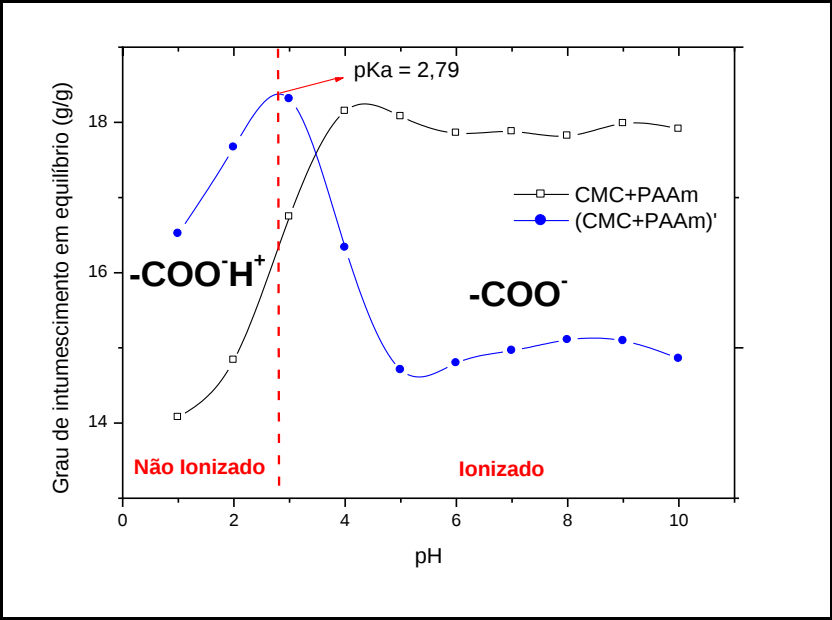
Figura 26: Grau de intumescimento em equilíbrio para diferentes hidrogéis em soluções com pH variando de 1 a 10



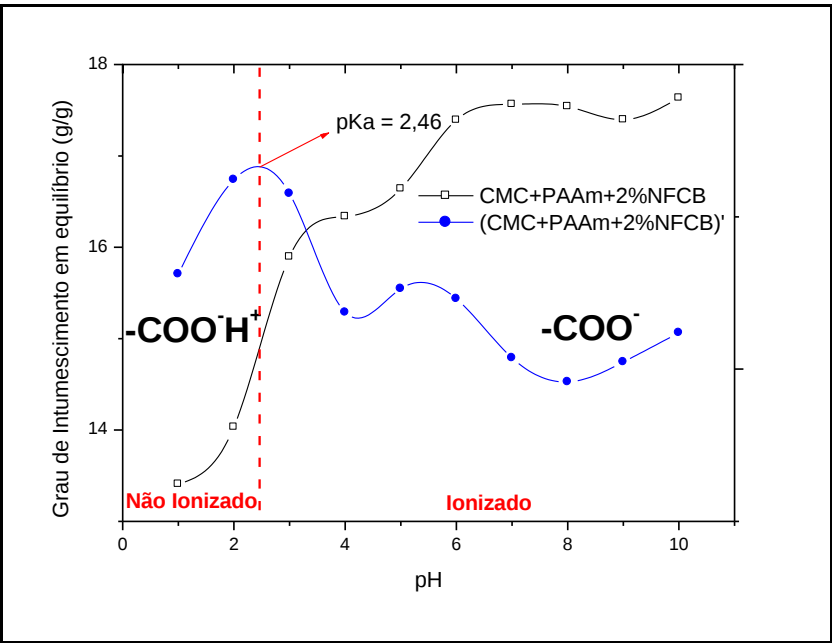
Fonte: Próprio Autor

Outro fator associado é que quando o hidrogel está imerso em solução de $\text{pH} < \text{pKa}$, a absorção de água é baixa devido ao decréscimo da força repulsiva causada pelos grupos carboxílicos quando estão ionizados, fato que é proveniente da protonação dos mesmos (COOH), devido à alta concentração de prótons (H^+) (GARCIA, 2018). Os valores de pKa para as três matrizes foram obtidos a partir dos resultados representados na Figura 27. Pode-se notar que a matriz sem NFCB apresentou valor de pKa ligeiramente maior quando comparado aos valores das matrizes contendo NFCB. Isto é um indicativo da interação entre NFCB-matriz.

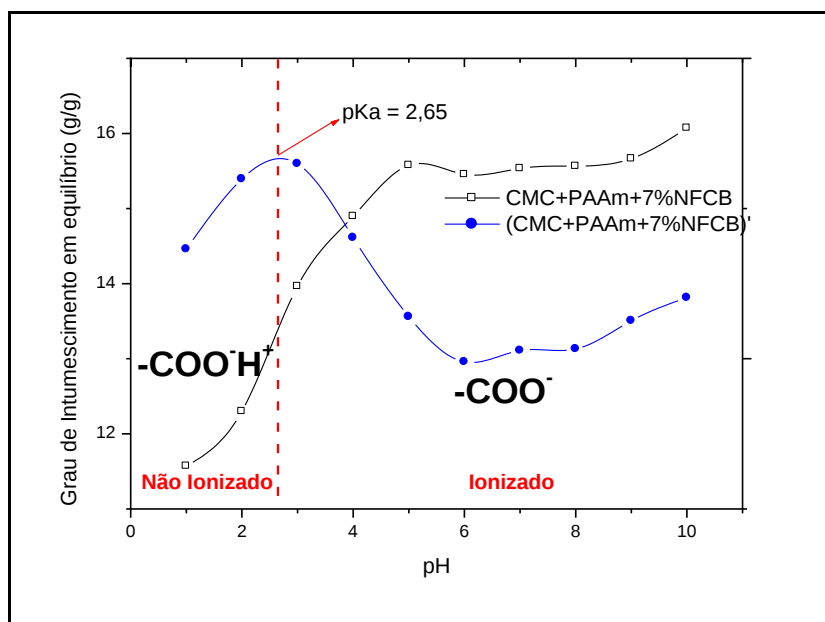
Figura 27: Derivada do grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Qeq) para obtenção do valor de pKa do hidrogel sem NFCB (a) com 2% de NFCB, e (c) com 7% de NFCB



(a)



(b)



(c)

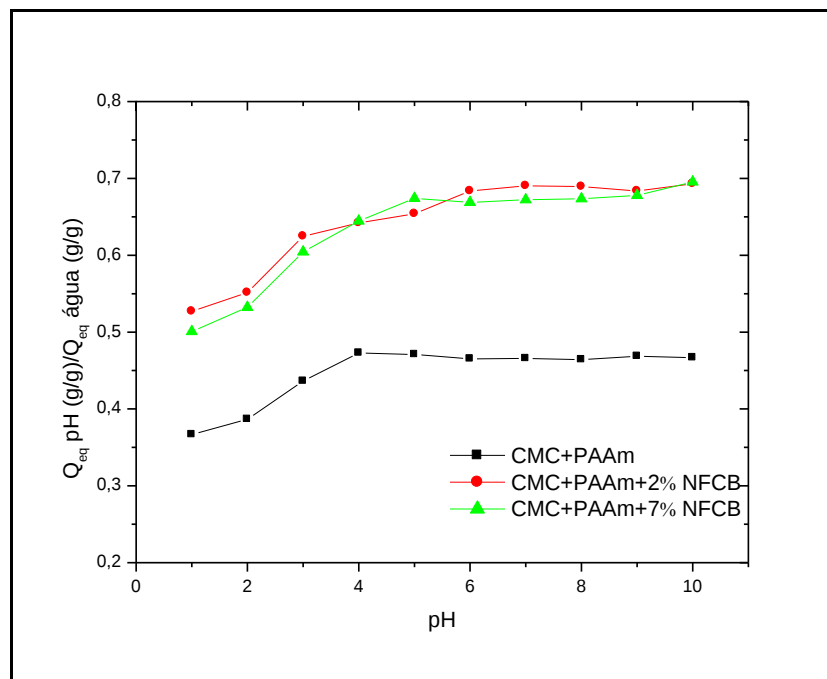
Fonte: Próprio Autor

Por meio da Figura 28 é possível observar a razão entre o grau de intumescimento em equilíbrio em soluções com diferentes valores de pH pelo grau de intumescimento em água.

Nota-se diminuição nesta propriedade nas três matrizes. Em todos os hidrogéis a maior redução foi para o pH = 1, aproximadamente 61 % para o hidrogel controle (sem NFCB) comparado ao intumescimento em água destilada. Já os hidrogéis contendo 2,0 % e 7,0 %, tais reduções foram aproximadamente 45 % e 47 %, respectivamente.

Desta forma, assim como nas caracterizações em meios salinos, o grau de intumescimento em diferentes valores de pH está diretamente relacionado a rigidez/flexibilidade do hidrogel com NFCB. A adição de NFCB aumenta o grau de intumescimento em diferentes valores de pH, uma vez que sofreu menor influência se comparado com o hidrogel sem NFCB. Assim, pode-se inferir que tanto em meios salinos quanto em soluções com diferentes valores de pH, a presença de NFCB na matriz do hidrogel o torna menos responsivo no processo de absorção de água, devido a maior densidade de reticulações, ao contrário da CMC que pode se retraindo, o que diminui o volume de água absorvido pela matriz.

Figura 28: Razão do grau de intumescimento em diferentes valores de pH pelo grau de intumescimento em água destilada



Fonte: Próprio Autor

5.4. PARÂMETROS CINÉTICOS

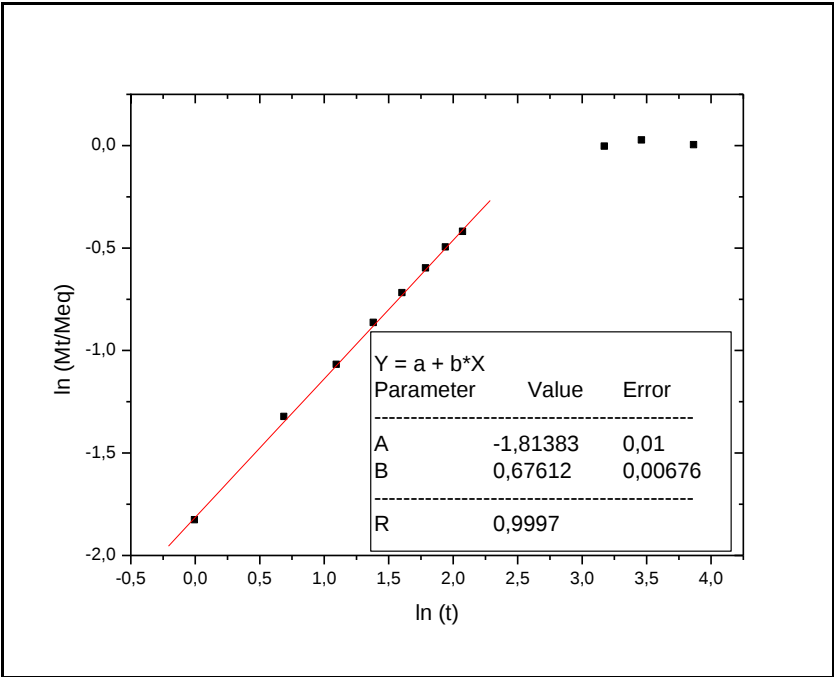
Os parâmetros cinéticos dos hidrogéis são de extrema importância para o entendimento do mecanismo de difusão de moléculas de água de um meio para o interior do hidrogel. Se tornando desta forma essencial para a sua caracterização.

Para a obtenção dos parâmetros n e k foram utilizados dados da curva que apresentam tendência linear (representados pela reta ascendente na Figura abaixo), desconsiderando os dados posteriores, os quais são representados pelo *plateau* na mesma Figura. Os valores de n e k foram obtidos, respectivamente, através dos coeficientes angulares e lineares da curva aplicando a Equação (2), sendo esta exemplificada na Figura 29.

Para hidrogéis com formatos cilíndricos são relatados na literatura pelo menos três tipos de mecanismo de difusão: *Fickiano*: onde temos os valores de $n \leq 0,45$; relaxamento de cadeias: quando os valores de $n = 0,89$ (transporte caso II), e quando $n > 0,89$ (transporte super caso II); anômalo quando os valores de n encontram-se entre 0,45 e 0,89. Neste, o mecanismo de difusão é governado concomitantemente pelos mecanismos de difusão e relaxação (IBRAHIM, NAWWAR e SULTAN, 2016). Já o coeficiente de difusão k fornece

informações sobre a velocidade do transporte de solvente para o interior do hidrogel (IBRAHIM, NAWWAR e SULTAN, 2016).

Figura 29: Exemplo da determinação dos parâmetros cinéticos para hidrogéis com diferentes teores de NFCB e diferentes meios de intumescimentos



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 4 fornece os valores de *n* e *k* dos diferentes hidrogéis com diferentes teores de NFCB nos diferentes meios de intumescimento, além do coeficiente de regressão linear (*R*²), e seus respectivos graus de intumescimento no estado de equilíbrio.

Tabela 4: Valores de *n*, *k*, *R*² e *Q*_{eq} para os diferentes hidrogéis em diferentes meios de intumescimento.

| ÁGUA DESTILADA | | | | |
|-----------------------------|-----------|----------------------|----------------|-----------------------|
| Hidrogel
CMC/AAm/ NFCB | n | k (h ⁻¹) | R ² | Q _{eq} (g/g) |
| 0% NFCB | 0,66±0,02 | 0,16±0,01 | 0,999 | 38,4±1,2 |
| 1% NFCB | 0,57±0,01 | 0,26±0,01 | 0,999 | 21,9±1,2 |
| 2% NFCB | 0,61±0,02 | 0,20±0,00 | 1 | 25,4±1,5 |
| 5% NFCB | 0,62±0,02 | 0,22±0,02 | 0,999 | 23,9±1,7 |
| 7% NFCB | 0,61±0,02 | 0,24±0,01 | 0,997 | 23,1±1,6 |
| MEIO SALINO | | | | |
| Hidrogel
CMC/AAm/ 0%NFCB | n | k (h ⁻¹) | R ² | Q _{eq} (g/g) |
| 0,0125 mol/L NaCl | 0,54 | 0,23 | 0,999 | 17,8 |

| | | | | |
|---|----------|---------------------------|----------------------|----------------------------|
| 0,025 mol/L NaCl | 0,55 | 0,22 | 0,999 | 17,6 |
| 0,05 mol/L NaCl | 0,54 | 0,23 | 0,999 | 17,0 |
| 0,10 mol/L NaCl | 0,55 | 0,23 | 0,995 | 18,1 |
| 0,15 mol/L NaCl | 0,54 | 0,23 | 0,999 | 18,1 |
| 0,20 mol/L NaCl | 0,54 | 0,22 | 0,999 | 18,0 |
| 0,15 mol/L CaCl ₂ | 0,53 | 0,24 | 0,992 | 15,4 |
| 0,15 mol/L AlCl ₃ | 0,34 | 0,51 | 0,989 | 6,5 |
| Hidrogel
CMC/AAm/ 2%NFCB | n | k (h⁻¹) | R² | Q_{eq}(g/g) |
| 0,0125 mol/L NaCl | 0,54 | 0,23 | 0,999 | 16,8 |
| 0,025 mol/L NaCl | 0,53 | 0,23 | 0,999 | 16,6 |
| 0,05 mol/L NaCl | 0,53 | 0,23 | 0,999 | 16,7 |
| 0,10 mol/L NaCl | 0,52 | 0,23 | 0,999 | 17,2 |
| 0,15 mol/L NaCl | 0,54 | 0,23 | 0,999 | 16,4 |
| 0,20 mol/L NaCl | 0,53 | 0,23 | 0,999 | 17,3 |
| 0,15 mol/L CaCl ₂ | 0,48 | 0,26 | 0,997 | 15,2 |
| 0,15 mol/L AlCl ₃ | 0,39 | 0,43 | 0,993 | 6,8 |
| Hidrogel
CMC/AAm/ 7%NFCB | n | k (h⁻¹) | R² | Q_{eq}(g/g) |
| 0,0125 mol/L NaCl | 0,51 | 0,32 | 0,994 | 16,2 |
| 0,025 mol/L NaCl | 0,50 | 0,30 | 0,995 | 16,4 |
| 0,05 mol/L NaCl | 0,50 | 0,32 | 0,994 | 16,4 |
| 0,10 mol/L NaCl | 0,51 | 0,28 | 0,997 | 16,5 |
| 0,15 mol/L NaCl | 0,47 | 0,32 | 0,999 | 16,3 |
| 0,20 mol/L NaCl | 0,46 | 0,30 | 0,999 | 17,2 |
| 0,15 mol/L CaCl ₂ | 0,50 | 0,29 | 0,999 | 13,6 |
| 0,15 mol/L AlCl ₃ | 0,32 | 0,54 | 0,987 | 6,4 |
| SOLUÇÃO COM DIFERENTES VALORES DE pH | | | | |
| Hidrogel
CMC/AAm/ 0%NFCB | n | k (h⁻¹) | R² | Q_{eq}(g/g) |
| pH = 1 | 0,45 | 0,29 | 0,992 | 14,1 |
| pH = 2 | 0,47 | 0,27 | 0,999 | 14,8 |
| pH = 3 | 0,51 | 0,25 | 0,997 | 16,7 |
| pH = 4 | 0,50 | 0,25 | 0,999 | 18,1 |
| pH = 5 | 0,50 | 0,25 | 0,999 | 18,1 |
| pH = 6 | 0,50 | 0,23 | 0,999 | 17,9 |
| pH = 7 | 0,52 | 0,23 | 0,999 | 17,9 |
| pH = 8 | 0,52 | 0,23 | 0,999 | 17,8 |
| pH = 9 | 0,49 | 0,27 | 0,999 | 18,0 |
| pH = 10 | 0,51 | 0,24 | 0,999 | 17,9 |
| Hidrogel
CMC/AAm/ 2%NFCB | n | k (h⁻¹) | R² | Q_{eq}(g/g) |
| pH = 1 | 0,45 | 0,31 | 0,999 | 13,4 |
| pH = 2 | 0,46 | 0,31 | 0,999 | 14,0 |
| pH = 3 | 0,46 | 0,27 | 0,999 | 15,9 |
| pH = 4 | 0,48 | 0,26 | 0,999 | 16,3 |
| pH = 5 | 0,49 | 0,26 | 0,999 | 16,6 |
| pH = 6 | 0,63 | 0,19 | 0,997 | 17,4 |
| pH = 7 | 0,61 | 0,20 | 0,998 | 17,6 |
| pH = 8 | 0,55 | 0,23 | 0,999 | 17,5 |
| pH = 9 | 0,52 | 0,24 | 0,999 | 17,5 |
| pH = 10 | 0,52 | 0,25 | 0,999 | 17,6 |
| Hidrogel
CMC/AAm/ 7%NFCB | n | k (h⁻¹) | R² | Q_{eq}(g/g) |
| pH = 1 | 0,42 | 0,39 | 0,999 | 11,6 |

| | | | | |
|----------------|------|------|-------|------|
| pH = 2 | 0,42 | 0,35 | 0,999 | 12,3 |
| pH = 3 | 0,44 | 0,35 | 0,998 | 14,0 |
| pH = 4 | 0,46 | 0,32 | 0,999 | 14,9 |
| pH = 5 | 0,47 | 0,30 | 0,999 | 15,6 |
| pH = 6 | 0,49 | 0,28 | 0,999 | 15,5 |
| pH = 7 | 0,47 | 0,30 | 0,999 | 15,5 |
| pH = 8 | 0,48 | 0,29 | 0,999 | 15,6 |
| pH = 9 | 0,53 | 0,28 | 0,988 | 15,7 |
| pH = 10 | 0,50 | 0,30 | 0,998 | 16,1 |

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar que os hidrogéis de CMC em água destilada, apresentam valores do expoente difusional n de 0,66, para hidrogel sem NFCB, e uma pequena variação (entre 0,57 e 0,62) para os hidrogéis com NFCB (1,0 %, 2,0 %, 5,0 %, e 7,0 %). Estes processos são caracterizados como transporte anômalo. Tal característica pode estar relacionada ao fato de que ao aumentar a quantidade de NFCB na matriz do hidrogel, há um acréscimo de reticulações físicas no hidrogel, diminuindo a repulsão na cadeia dificultando a absorção de água por relaxamento da cadeia. Esta tendência foi corroborada pelos resultados de grau de intumescimento.

Para os valores de k , neste mesmo meio de intumescimento, pode-se observar um leve acréscimo para os hidrogéis com NFCB ao compará-los com o hidrogel sem NFCB. Isto pode ser mais um indício que a NFCB está atuando como um receptor (ou indutor) de moléculas de água, acelerando o processo de hidratação do hidrogel.

Em meios salinos, com soluções de NaCl e CaCl₂, os hidrogéis a base de CMC sem NFCB apresentaram um pequeno decréscimo no expoente difusional, ao ser comparados aos ensaios em água destilada, tendendo a um comportamento *Fickiano*. Desta forma, sugere-se que há uma maior dificuldade da absorção das moléculas de água para o interior do hidrogel. Pois nestas condições as cadeias poliméricas são mais compactas, o que reduz a elasticidade da cadeia, reduzindo seu relaxamento. Para os hidrogéis com 2,0 % e 7,0 % de NFCB, este efeito acontece com maior intensidade.

Ao analisar os valores de k , em solução de NaCl e CaCl₂, para os hidrogéis sintetizados a partir das três concentrações de NFCB, observou-se um aumento quando comparado com os resultados obtidos em água destilada. Tal efeito pode ser relacionado ao fato das cargas positivas da solução salina minimizar as repulsões eletrostáticas presentes nas cadeias do hidrogel (ZHAO *et al.*, 2005).

Em solução de AlCl_3 , os hidrogéis apresentaram redução nos valores de n , chegando a valores inferiores a 0,40, apresentando um comportamento *Fickiano*. Este mesmo comportamento foi observado nos hidrogéis de CMC/PAAm/laponita RDS estudados por GARCIA (2018). Já para os valores k , nota-se um considerado aumento deste parâmetro, o qual também pode ser explicado pelo aumento das cargas positivas presentes na solução de intumescimento (AOUADA, 2009), como já relatado anteriormente nesta dissertação.

Ao analisar influência dos valores de pH nos parâmetros cinéticos dos hidrogéis de CMC com diferentes teores de NFCB e do hidrogel sem NFCB, nota-se que a absorção de água ocorreu por transporte anômalo. Outro fator que se nota é que o expoente difusional na matriz tem tendência de aumentar conforme o aumento do valor do pH do meio de intumescimento, tendendo a uma tendência menos *Fickiana*.

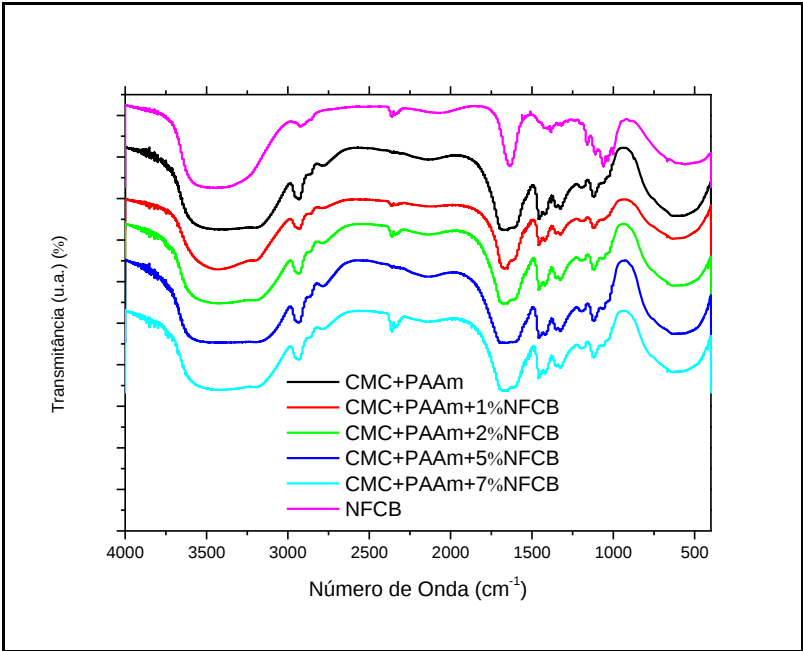
Ao analisar o hidrogel com teor de 2,0 % de NFCB, todos os valores do parâmetro n se mantiveram dentro da característica de transporte anômalo, assim como observado em água destilada. De maneira semelhante ao observado nas matrizes sem NFCB, estas apresentaram uma tendência do aumento do expoente difusional n conforme o aumento no pH do meio.

Pode-se observar para o hidrogel com 7,0 % de NFCB o mesmo comportamento descrito para os hidrogéis com 2,0 % de NFCB e sem NFCB, excetuando que para o hidrogel com 7,0 % de NFCB, para pH = 1, 2 e 3, o mecanismo de difusão teve uma tendência *Fickiana*.

5.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADOR DE FOURIER (FTIR)

Os espectros dos bionanocompósitos constituídos pelo polissacarídeo CMC com diferentes teores de NFCB (0; 1,0; 2,0; 5,0 e 7,0% m/v), e o espectro da NFCB pura, bem como suas principais atribuições espectroscópicas são apresentados na Figura 30 e Tabela 5.

Figura 30: Espectros dos hidrogéis constituídos pelo polissacarídeo CMC com diferentes concentrações de NFCB



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Principais bandas espectroscópicas existentes no hidrogel CMC/PAAm e da NFCB pura

| Material | Região espectroscópica (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------|--|---|
| NFCB | 3342 | Estiramento O-H (MULLER, 2012) (YANG <i>et al.</i> , 2020) |
| | 1030-1060 | Vibrações C-O e C-O-C (MULLER, 2012) (YANG <i>et al.</i> , 2020) |
| | 2900 | Estiramento da ligação C-H (MULLER, 2012) |
| | 1370 | Deformação angular C-CH ₃ (MEIRA, 2012) |
| | 1046 | Estiramento da ligação C-OH (YUAN <i>et al.</i> , 2019) |
| Hidrogel CMC/PAAm/NFCB | 1121 | Vibração no plano -NH ₂ (YUAN <i>et al.</i> , 2016) |
| | 1183 | Estiramentos referentes a ligações β-glicosídicas presentes na CMC (AOUADA, 2009) |
| | 1415 | Vibração de -CH ₂ (ZHU e ZHU, 2006) |
| | 1600 | Estiramento C = O (grupo carboxílico) da CMC (OLIVEIRA, 2009) |

| | | |
|--|---------------------------------|--|
| | 1660 | Deformações axiais da carbonila do grupo amida das cadeias de PAAm e MBAAm (GARCIA, 2018) |
| | 1670 | Estiramento da ligação C=O da PAAm (YUAN <i>et al.</i> , 2019) |
| | 2900 | Estiramento da ligação C-H (PREMA, THANGAPANDIYAN e IMMANUEL, 2017) |
| | 3150-3680 | Estiramento da ligação O-H da CMC (OLIVEIRA, 2009) |
| | 3178-3340 | Vibração de N – H (CHEN, WANG, <i>et al.</i> , 2017) |
| | 1340 | Vibração C – N (ZHOU e WU, 2011) |
| | 1634 | Vibrações de amida-II (BISWAL e SINGH, 2004) |
| | ampla banda de absorção em 3448 | Sobreposição da banda de alongamento –OH de CMC e –NH proveniente da PAAm (BISWAL e SINGH, 2004) |
| | 1625 | Banda em CMC e banda amida-II de PAAm se sobrepõem (BISWAL e SINGH, 2004) |

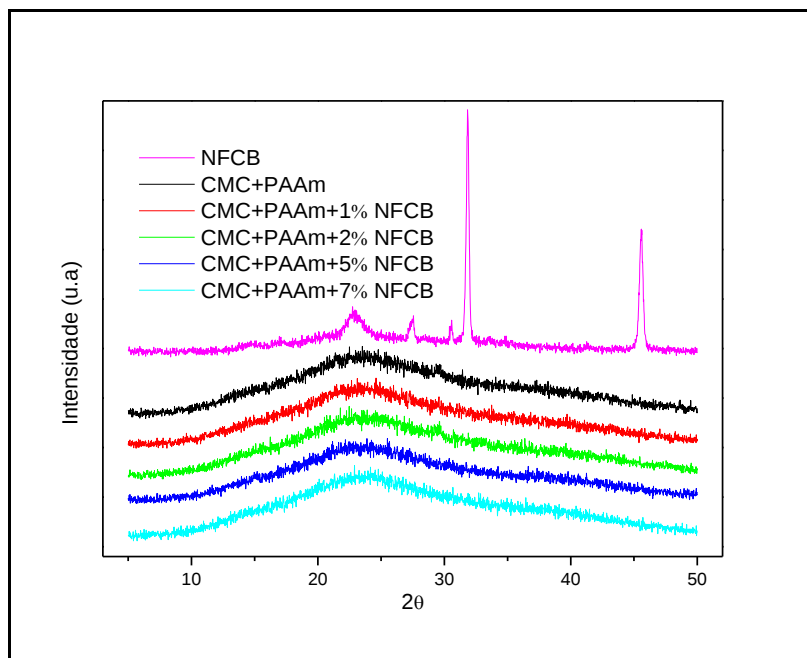
Fonte: Próprio autor.

Apesar da literatura (CHEN, *et al.*, 2017) citar um deslocamento espectroscópico na região de 1647 cm^{-1} devido as interações PAAm-NFCB, neste estudo não foram observados tais deslocamentos. A similaridade espectral está relacionada que tanto o polissacarídeo CMC quanto a NFCB serem derivados de celulose, e possuem principalmente em sua estrutura química, os elementos carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Outro fator que deve ser mencionado é a pouca sensibilidade da técnica de FTIR para identificar tais interações. Logo, os autores acreditam que a NFCB esteja ancorada a matriz do hidrogel somente por interações físicas.

5.6. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Foi utilizada a técnica de DRX para estudar se a presença de NFCB provoca alterações nas propriedades estruturais e na cristalinidade das matrizes nanocompósitas. Os difratogramas da NFCB pura e dos hidrogéis com diferentes teores de NFCB são apresentados na Figura 31.

Figura 31: Difratomogramas dos hidrogéis de CMC com diferentes teores de NFCB (0, 1, 2, 5, e 7%) e da NFCB pura



Fonte: Próprio Autor

É possível observar nos difratogramas de NFCB alguns picos de difração característicos da celulose, e por meio da Equação 3, foi possível obter os espaçamentos basais (d) destes, como segue: $2\theta = 22,8^\circ$, $d = 1,04$ nm; $2\theta = 27,5^\circ$, $d = 0,28$ nm; $2\theta = 30,6^\circ$, $d = 0,12$ nm; $2\theta = 31,8^\circ$, $d = 0,25$ nm; $2\theta = 45,6^\circ$, $d = 0,31$ nm. Os picos cristalográficos em $2\theta = 22,8^\circ$ e $45,6^\circ$ correspondem, respectivamente, aos planos de difração (200) e (101), os quais são atribuídos ao espaçamento interplanar característico da celulose nativa tipo I, (JATOI *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020; PACHECO *et al.*, 2017; YAN *et al.*, 2017). Os demais picos cristalográficos não foram encontrados na literatura, e por isso não foram indexados.

No difratograma do hidrogel de CMC sem NFCB não foi observado a presença de picos cristalinos, e sim apenas um halo alargado com máxima intensidade em aproximadamente $2\theta = 23,5^\circ$. O que caracteriza, portanto, um material amorfo. Isto já era esperado devido as redes formadoras dos hidrogéis serem altamente reticuladas.

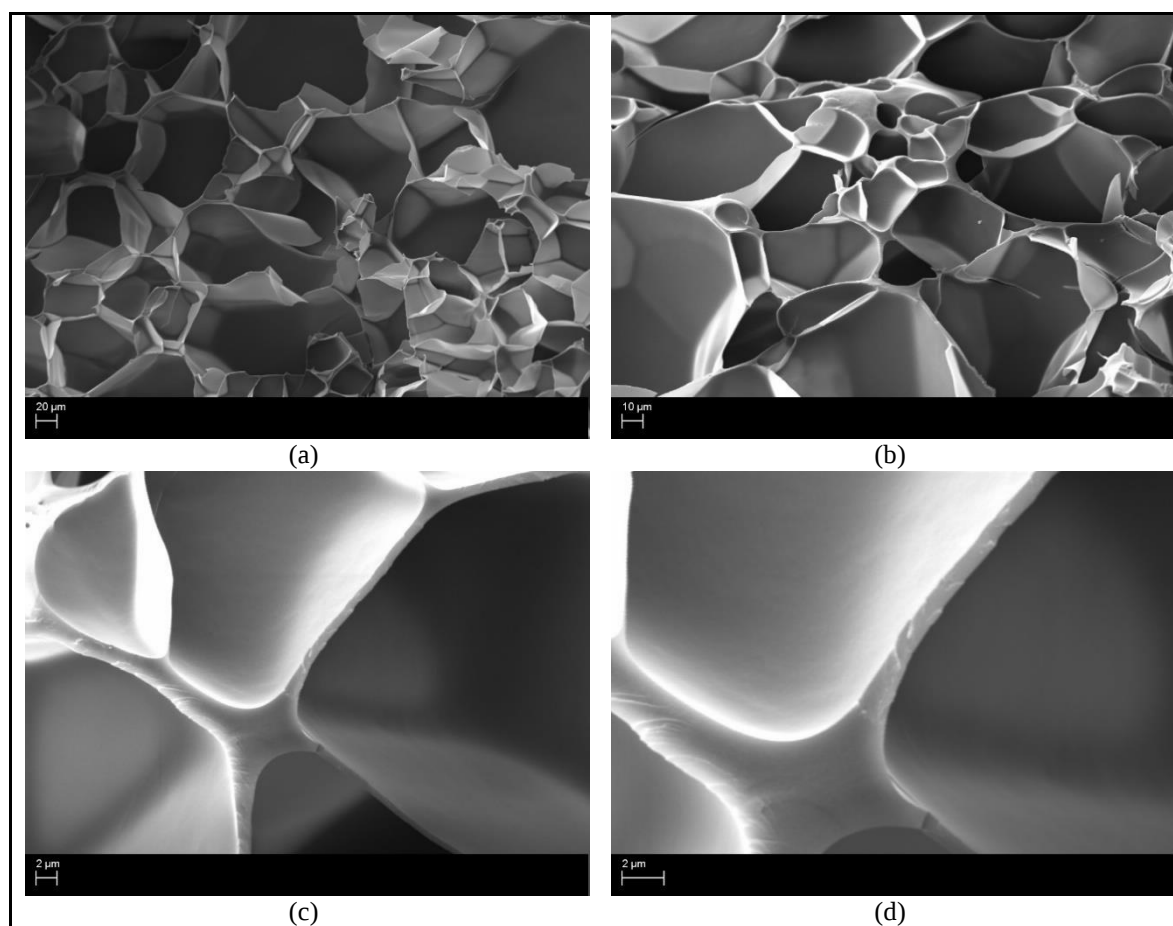
Da mesma forma, os hidrogéis com NFCB apresentaram comportamento cristalográfico muito semelhante ao hidrogel puro, indicando que este manteve seu

comportamento amorfo mesmo após a inserção das NFCB, sugerindo que as NFCB perderam seu ordenamento após serem inseridas na matriz do hidrogel, o que pode estar comprovando a interação entre a CMC/NFCB e/ou PAAm/NFCB. Para se obter melhores informações da dispersão das nanoestruturas na matriz do hidrogel seria necessário a caracterização do material por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estas medidas estão sendo planejadas e serão realizadas futuramente.

5.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a estrutura morfológica dos três diferentes hidrogéis estudados. Na Figura 32 é apresentado as micrografias eletrônicas obtidas por MEV do hidrogel sem NFCB em diferentes ampliações.

Figura 32: Micrografias eletrônicas obtidas por MEV do hidrogel sem NFCB com ampliação de 500X (a); 1.000X (b); 5.000X (c); e 10.000X (d)



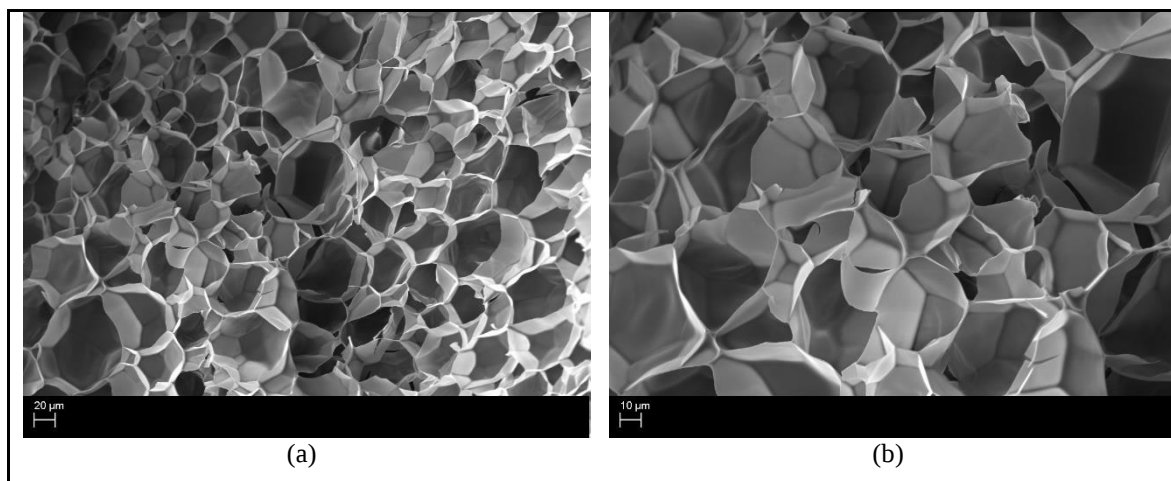
Fonte: Próprio Autor

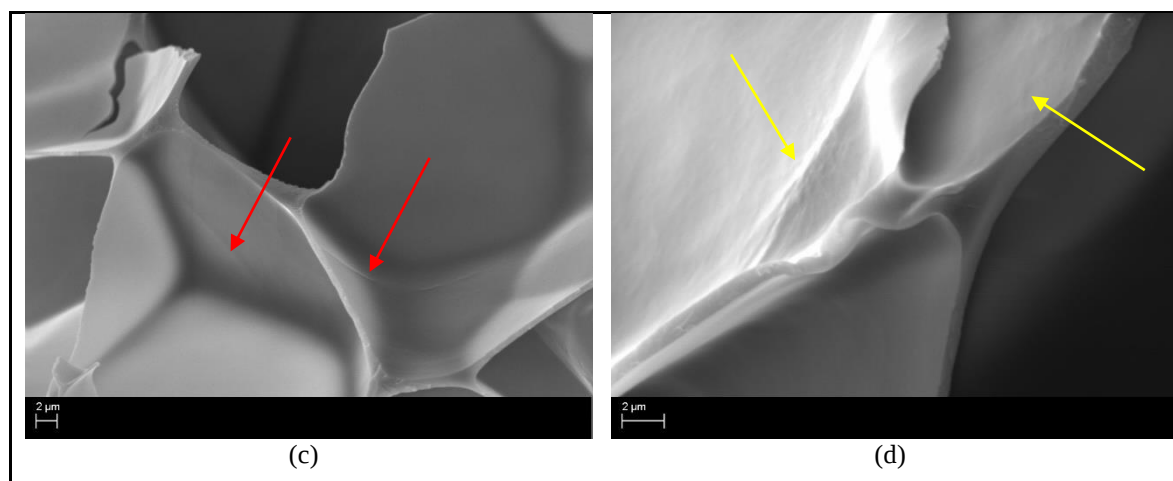
Nota-se que a estrutura dos poros do hidrogel é bem definida, sem rugosidade e altamente conectada, tendo distribuição homogênea, caracterizando uma matriz porosa compatível à esperada de um hidrogel (SANTOS *et al.*, 2016).

Nas Figura 33 e Figura 34 são apresentadas respectivamente as microscopias eletrônicas obtidas por MEV dos hidrogéis de CMC com 2,0 e 7,0 % m/v de NFCB, respectivamente. Ao comparar as imagens com ampliação de 10.000X observa-se que o hidrogel com 2,0 % de NFCB apresenta pequena rugosidade (representada pelas setas amarelas *inset*) e esta se acentua nos hidrogéis com 7,0 % de NFCB. Desta forma, atrela-se tal rugosidade a presença e a interação da NFCB na superfície do hidrogel. Interação semelhante pode ser encontrada em outros trabalhos publicados, como no descrito por KHORASANI e SHOJAOSADATI (2017), onde os autores reportaram as interações existentes entre CMC e nanocelulose-pectina, e amido e nanocelulose-pectina.

Ao analisar as imagens com ampliação de 5.000X, diferentemente do hidrogel sem NFCB (Figura 32 (c)), pode-se observar na Figura 33 (c) indícios da presença da NFCB (indicados pelas setas vermelhas *inset*). Estes são ainda mais evidentes para o hidrogel com 7,0 % de NFCB da Figura 34 (d).

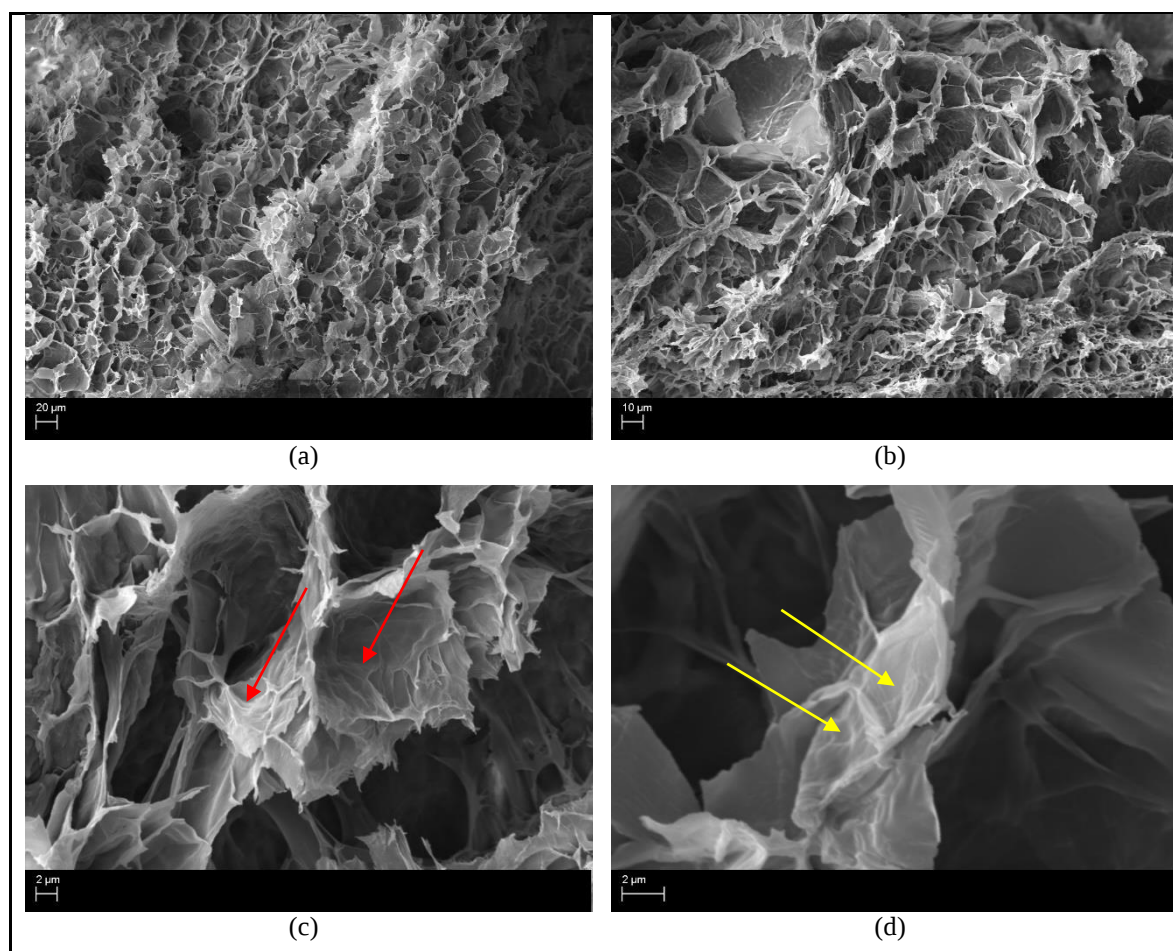
Figura 33: Micrografias eletrônicas obtidas por MEV do hidrogel com 2,0 % NFCB com ampliação de 500X (a); 1.000X (b); 5.000X (c); e 10.000X (d)





Fonte: Próprio Autor

Figura 34: Micrografias eletrônicas obtidas por MEV do hidrogel com 7,0 % NFCB com ampliação de 500X (a); 1.000X (b); 5.000X (c); e 10.000X (d)



Fonte: Próprio Autor

De maneira geral, percebe-se que a formação e tamanho dos poros dos hidrogéis sofreu influência pela presença e quantidade de NFCB, e esta heterogeneidade reflete no grau de intumescimento dos mesmos. Por exemplo, os poros do hidrogel sem NFCB são mais bem definidos (Figura 32 (b)) que os poros das demais matrizes nanocompósitas, e este mesmo hidrogel apresentou o maior grau de intumescimento comparado com os outros hidrogéis. Isso está relacionado à maior mobilidade das cadeias poliméricas, refletindo em uma maior expansão e, consequentemente maior capacidade de absorção de água (GARCIA, 2018). Esta menor expansão dos hidrogéis pode ser atribuída às fortes interações do tipo ligações de hidrogênio entre NFCB e os grupos funcionais polares das cadeias laterais do PAAm (não detectáveis a partir da técnica de FTIR), uma vez que com a adição de NFCB observou-se que a estrutura de poros dos géis tornou-se mais complexa e com poros de menor tamanho, implicando em uma estrutura densa do hidrogel (LI, *et al.*, 2017). YUAN, *et al.* (2016) correlacionaram a redução dos tamanhos dos poros dos hidrogéis devido as fortes interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio entre as nanofibras e o hidrogel.

Hidrogéis com presença de NFCB apresenta morfologia com mais irregularidades em seus poros. Tal comportamento foi observado em outros sistemas baseados em hidrogéis a base de nanofibrilas de celulose e quitosana-poli (ácido acrílico) (SPAGNOL *et al.*, 2012).

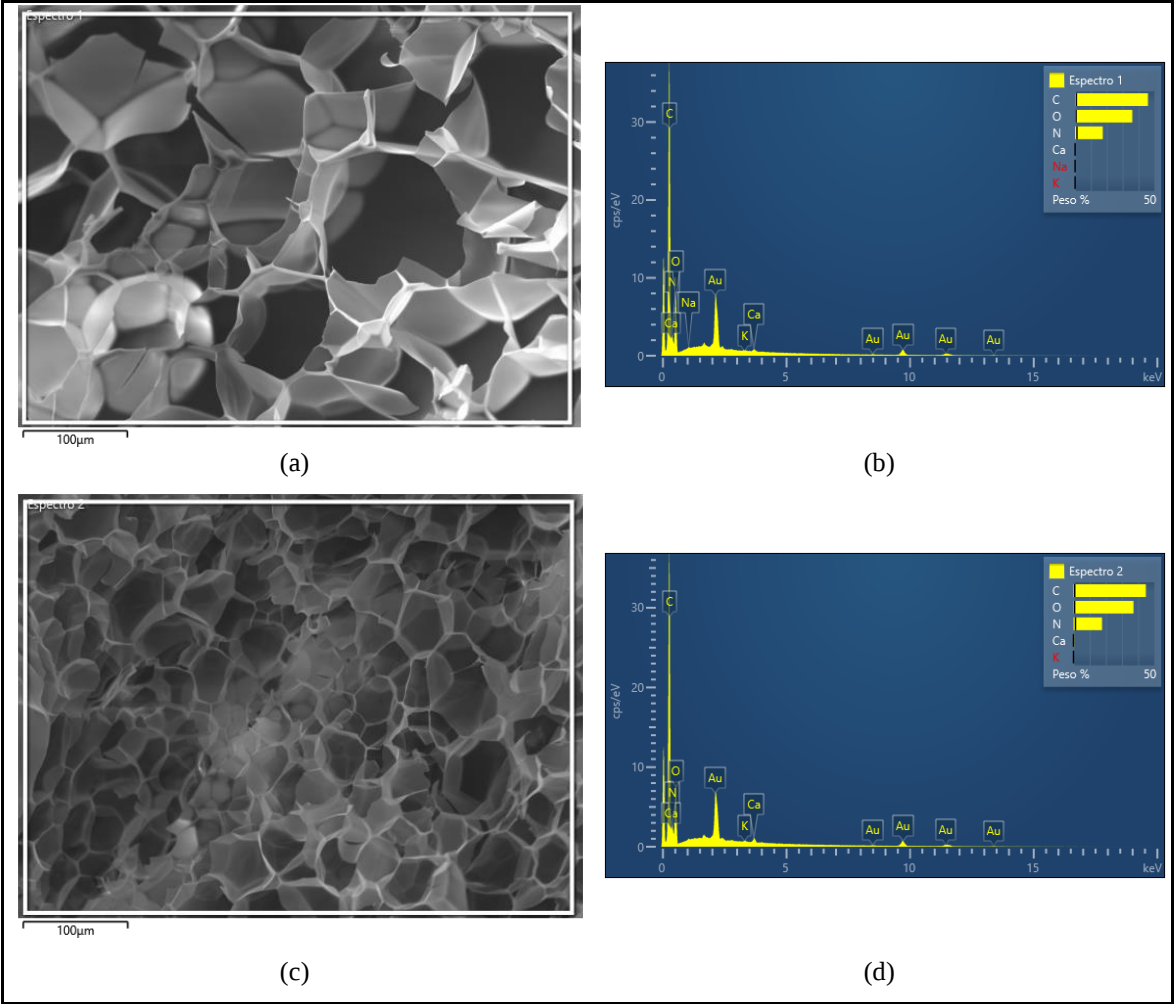
A partir da análise das micrografias do hidrogel com 2,0 % (Figura 33 (b)) nota-se que os seus poros são menores em relação aos poros dos hidrogéis sem NFCB, causando maior rigidez na cadeia e, consequentemente, menor intumescimento. Na Figura 34 (b) é ainda mais representativo a diminuição do tamanho dos poros do hidrogel com 7,0% de NFCB. A NFCB se distribuiu uniformemente dentro dos poros, diminuindo sua capacidade de intumescimento (PADZIL *et al.*, 2020). Desta forma, pode-se relacionar a diminuição do intumescimento com a mobilidade das cadeias poliméricas observadas através da técnica MEV.

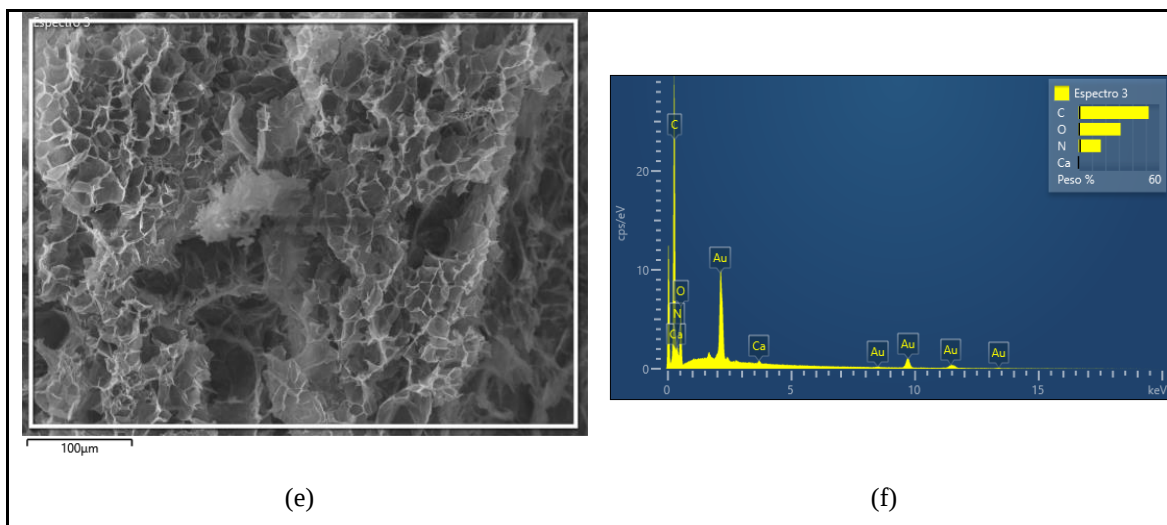
Ressalta-se que não foi possível medir com exatidão o tamanho médio dos poros devido a sua heterogeneidade de forma.

5.8. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAOIO-X (EDX)

Para identificar os elementos constituintes dos hidrogéis (Tabela 6), foi empregada a técnica de EDX. Na Figura 35 é possível visualizar os resultados obtidos para o hidrogel sem NFCB e para os hidrogéis com 2,0 e 7,0 % de NFCB.

Figura 35: Micrografia do hidrogel sem NFCB (a) com 2,0% de NFCB (c) com 7,0% de NFCB (e) e espectro de EDX hidrogel sem NFCB (b) com 2,0% de NFCB (d) com 7,0% de NFCB (f)





Fonte: Próprio Autor

Tabela 6: Percentual em peso dos elementos presentes nos hidrogéis de CMC/PAAm/NFCB.

| Elemento | Peso (%) | | |
|------------------|----------|--------------------|--------------------|
| | CMC+PAAm | CMC+PAAm+2,0% NFCB | CMC+PAAm+7,0% NFCB |
| C | 45,99 | 44,74 | 52,03 |
| N | 17,48 | 17,64 | 16,50 |
| O | 36,10 | 37,10 | 31,27 |
| Outros Elementos | 0,43 | 0,52 | 0,20 |

Fonte: Próprio Autor

Como esperado, devido a estrutura química da NFCB ser semelhante à da CMC e PAAm, os elementos presentes nas três matrizes se mantiveram, independentemente da quantidade de NFCB na matriz.

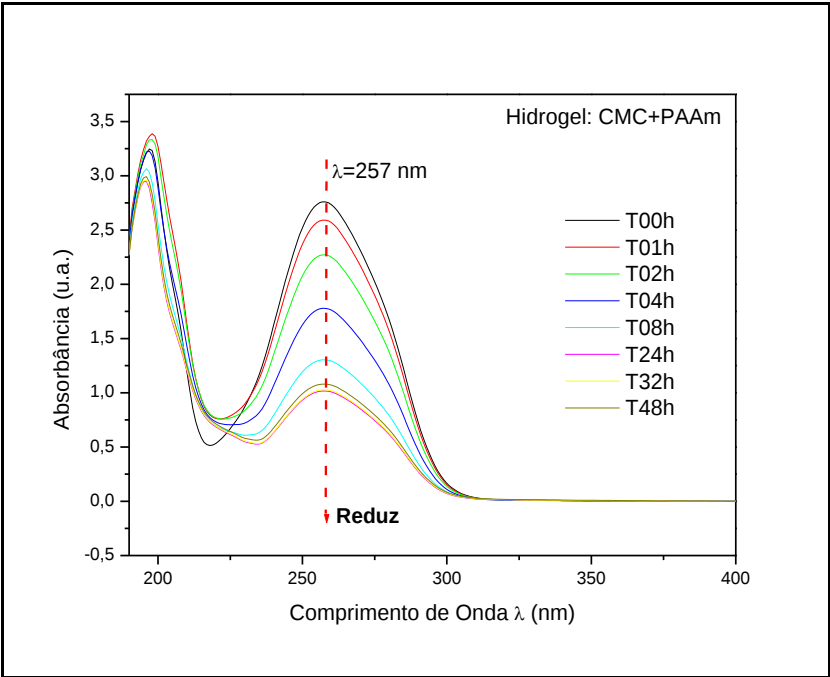
5.9. ESTUDO DE ADSORÇÃO DE PARAQUAT

Para que os estudos de adsorção e liberação de pesticida fossem o mais próximo da aplicação real do produto, foi utilizado o paraquat comercial (disponibilizado como Gramoxone). Destaca-se que pesquisas realizadas no grupo GCNH indicaram que o processo de adsorção do paraquat “puro” apresentou uma maior velocidade de adsorção ao ser comparado ao comercial.

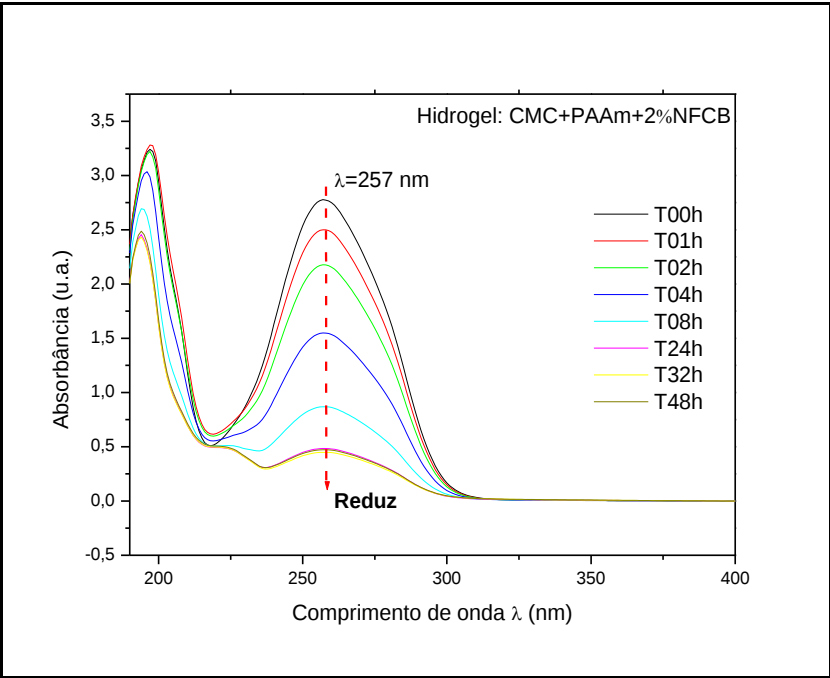
Por meio da absorbância das soluções em função do comprimento de onda λ específico do paraquat (257 nm) (Figura 36), determinou-se utilizando a Equação (4, a

concentração adsorvida de paraquat na concentração de 40 ppm nos hidrogéis de CMC+PAAm com diferentes concentrações de NFCB (0; 2,0; 7,0%).

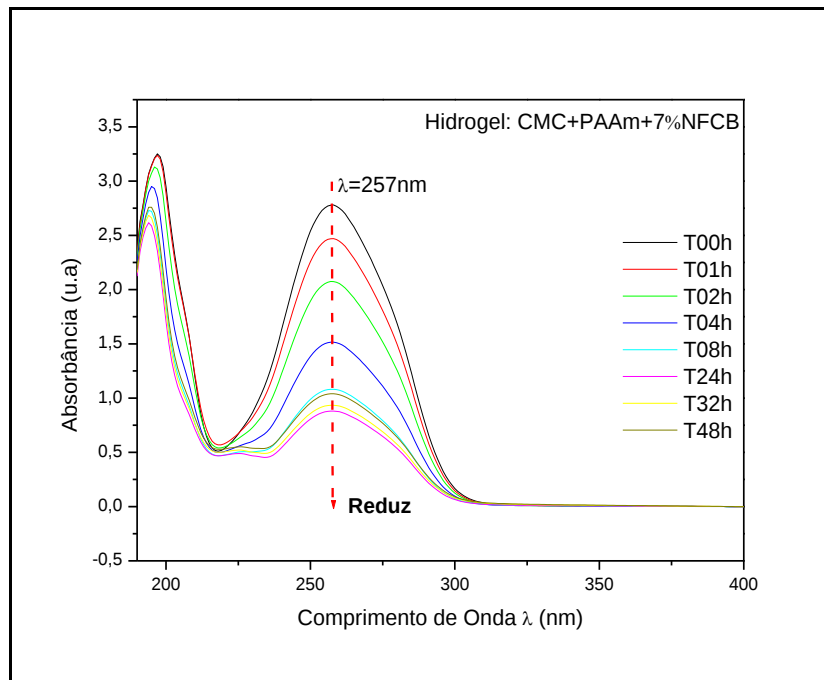
Figura 36: Espectro de adsorção em função do tempo do herbicida paraquat nos hidrogéis sem NFCB (a), com 2% de NFCB (b) e com 7% de NFCB (c)



(a)



(b)

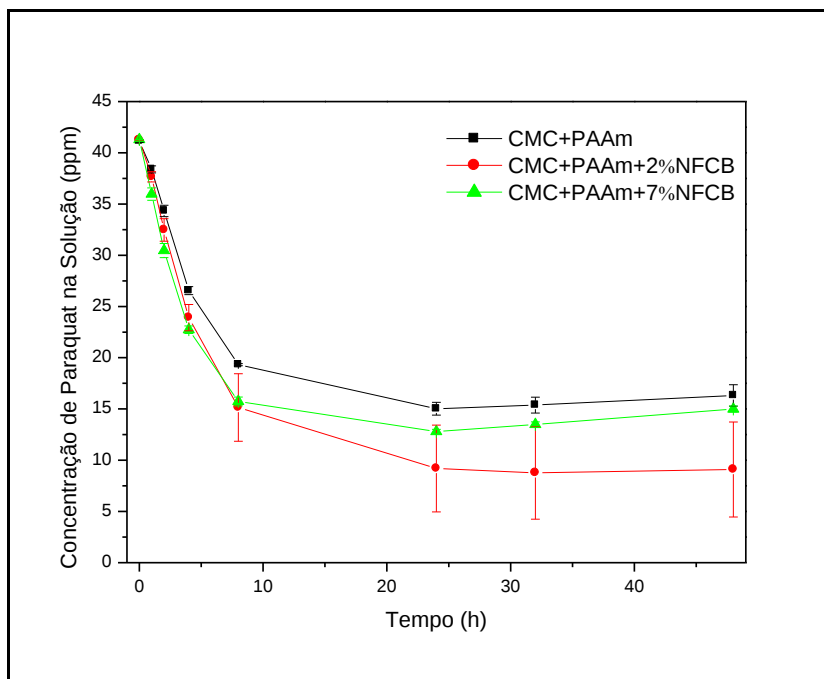


(c)

Fonte: Próprio Autor

Por meio da Figura 37 nota-se redução na concentração de paraquat na solução onde os hidrogéis com diferentes concentrações de NFCB foram inseridos, principalmente nas 8 primeiras horas. Esses sistemas atingiram seu ponto de equilíbrio em 24 horas para os hidrogéis sem NFCB e com 7% de NFCB, e em 30 horas nos bionanocompósitos com 2% de NFCB.

Figura 37: Concentração do herbicida paraquat na solução (ppm) em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB



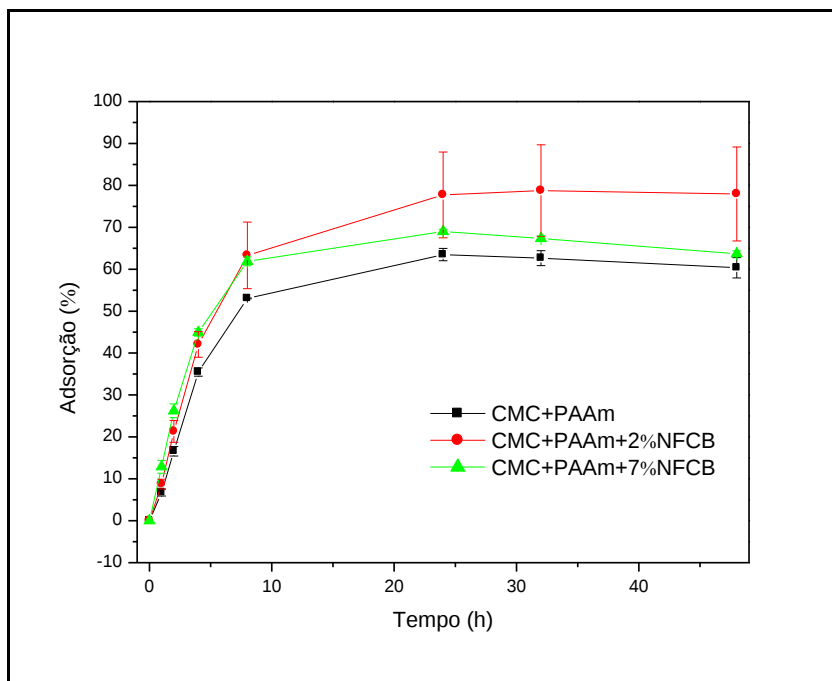
Fonte: Próprio Autor

Os resultados obtidos mostraram que nos três hidrogéis o comportamento se assemelha, ressaltando uma menor concentração de paraquat para a solução onde foi inserido o hidrogel com 2,0% de NFCB. Estas concentrações de paraquat nas soluções reduziram de 41,15 ppm para 15,02 ppm (em 24 horas), de 41,26 ppm para 8,76 ppm (em 32 horas), e de 41,28 para 12,79 ppm (em 24 horas), respectivamente para os hidrogéis com 0; 2,0; e 7,0% de NFCB.

Por meio da Figura 38 é possível observar a eficiência de adsorção de paraquat pelos hidrogéis. Nota-se que a adsorção nos três hidrogéis é superior a 60%, atingindo uma adsorção de aproximadamente 63%, 78% e 69% respectivamente para os hidrogéis sem NFCB, com 2% e 7% de NFCB. Outro fator que se observou nos hidrogéis com a adição de NFCB é que após 8 horas a adsorção de paraquat era superior a 60%, enquanto que para os hidrogéis sem a NFCB o resultado é próximo a 50%, indicando uma maior velocidade na adsorção do pesticida pelo hidrogéis com NFCB.

Destaca-se que após 30 horas, nos três hidrogéis estudados, a adsorção diminuiu entre 1% e 4%. Pode-se inferir, portanto uma provável liberação do herbicida para o meio.

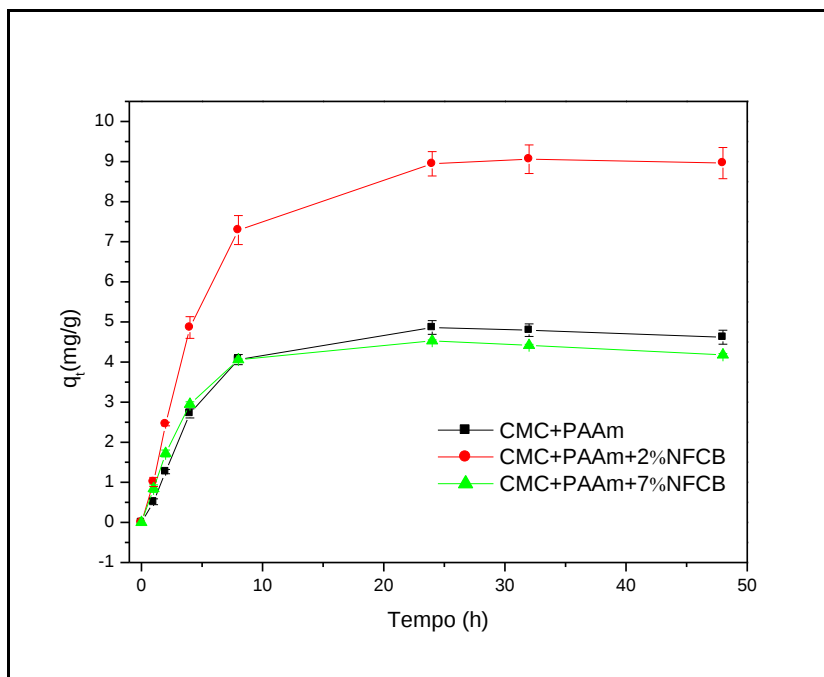
Figura 38: Porcentagem da massa total de paraquat no meio de adsorção pela massa de paraquat adsorvida em função do tempo



Fonte: Próprio Autor

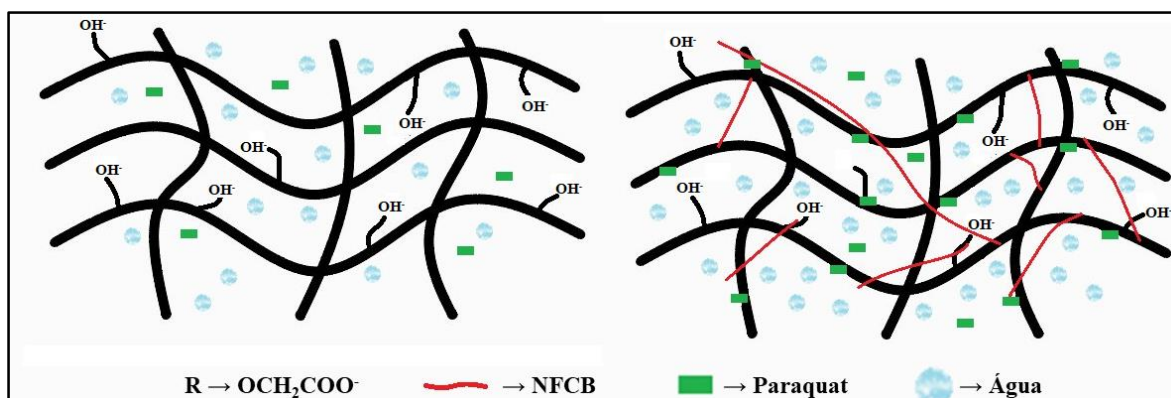
Ao analisar a Figura 39 é ainda mais notório a diferença de adsorção pelo hidrogel com 2% de NFCB. A massa de herbicida adsorvida por grama de hidrogel (a qual foi obtido por meio da Equação (5) foi maior ao compará-lo com hidrogel sem a NFCB, e desta maneira, a adsorção de paraquat foi potencializada pela adição de NFCB no hidrogel. Este aumento na eficiência na adsorção no hidrogel com 2% de NFCB está relacionado a interação do paraquat com a cadeia NFCB, uma vez que o paraquat é carregado positivamente e os materiais preparados a partir de NFCB possuem tipicamente cargas negativas. Outro fator relacionado a maior adsorção nos hidrogéis com NFCB pode ser o aumento dos grupos hidroxilas no hidrogel com maior concentração de NFCB, proporcionando a este material maior capacidade de atrair as moléculas de pesticidas no meio (Figura 40). O fato de não haver variação na adsorção do hidrogel com 7% de NFCB pode-se estar relacionado a maior rigidez da cadeia do hidrogel, por conta da maior quantidade de interações entre a matriz e a NFCB. Tais resultados corroboram com o grau de intumescimento em soluções salinas e em soluções com diferentes valores de pH, indicando uma interação entre os sais e a NFCB.

Figura 39: Massa de paraquat adsorvida por grama de hidrogel em função do tempo



Fonte: Próprio Autor

Figura 40: Ilustração representando o processo de adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis a base de CMC/PAAm sem NFCB (a) e com diferentes concentrações de NFCB (b)



Fonte: Próprio Autor

Desta maneira, é possível concluir que a adsorção de paraquat pelos hidrogéis a base de CMC e PAAm melhora com a adição de NFCB, uma vez que os resultados da adsorção de paraquat por grama de hidrogel foi superior ao compará-las ao hidrogel sem NFCB, principalmente no hidrogel com 2% de NFCB.

5.10. PARÂMETROS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DE PARAQUAT

Na Tabela 7 são indicados os valores de n , k e R^2 , além da massa de paraquat adsorvida por grama de hidrogel em equilíbrio.

Tabela 7: Valores de n , K , R^2 e q_{teq} para os hidrogéis a base de CMC em adsorção de herbicida paraquat. Médias, com seus respectivos valores de desvios padrões, seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si seguindo o teste de Tukey por meio do Software Sisvar 5.6 com nível de confiança de 95 %

| PESTICIDA PARAQUAT | | | | |
|---------------------------|------------------------|--------------------------|-----------|------------------|
| Hidrogel
CMC/AAm/ NFCB | n | k (h ⁻¹) | R^2 | q_{teq} (mg/g) |
| 0% NFCB | 1,01±0,05 ^a | 0,120±0,005 ^a | 0,99±0,01 | 4,86±0,17 |
| 2% NFCB | 0,96±0,02 ^a | 0,130±0,009 ^a | 0,99±0,01 | 9,05±0,35 |
| 7% NFCB | 0,76±0,06 ^b | 0,170±0,007 ^b | 0,99±0,01 | 4,52±0,02 |

Fonte: Próprio Autor

Por meio da Tabela 7 é possível observar que houve variação no mecanismo de adsorção de paraquat para os diferentes hidrogéis. Para o hidrogel sem NFCB pode-se notar que o mecanismo de adsorção é o transporte super caso II, onde há uma tendência de relaxamento da cadeia. Para o hidrogel com 7% de NFCB nota-se que o valor de n reduziu para 0,76, se caracterizando um transporte anômalo, o qual o processo de absorção de água/pesticida ocorre simultaneamente por difusão e relaxamento da cadeia.

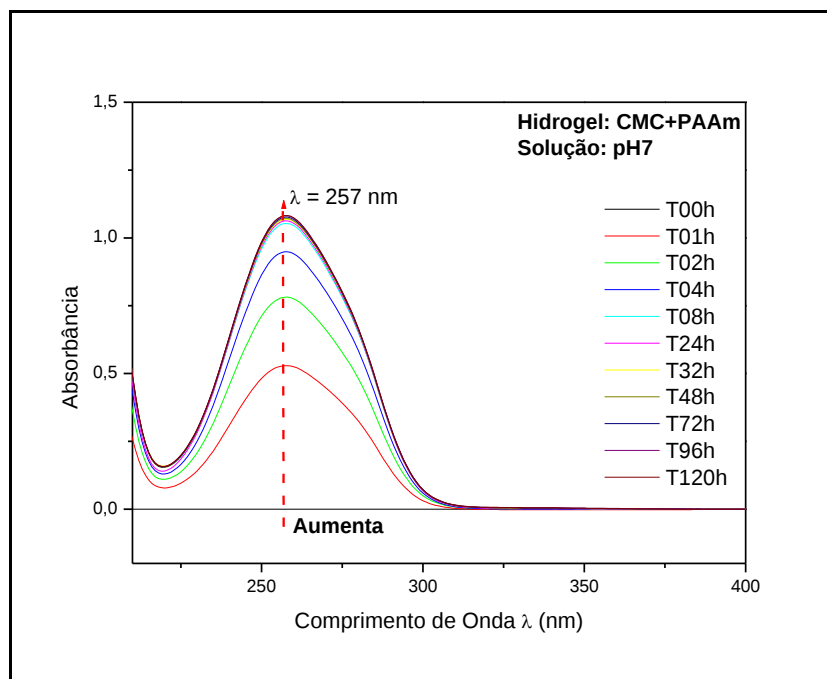
Assim como discutido nos parâmetros cinéticos do grau de intumescimento em água destilada, tal característica pode estar relacionada com o fato de que ao aumentar a quantidade de NFCB na matriz do hidrogel, há um acréscimo de reticulações físicas no hidrogel, diminuindo a repulsão na cadeia, e consequentemente a diminuição do relaxamento das cadeias, tendendo a um comportamento *Fickiano*.

A partir das análises do coeficiente de difusão k dos diferentes hidrogéis, observa-se um aumento na velocidade de adsorção nos nanocompósitos com 7% de NFCB. Este incremento está relacionado ao aumento na magnitude das forças de atração provocadas pela carga da NFCB nos hidrogéis. Comportamento semelhante foi observado no estudo cinético para intumescimento em água destilada, em soluções salinas e em soluções com diferentes valores de pH.

5.11. ESTUDO DE LIBERAÇÃO DE PARAQUAT

Os estudos de liberação do pesticida paraquat foram realizados em água e em soluções com valores de pH 2 e 7, utilizando os hidrogéis com 0,0%, 2,0% e 7,0% de NFCB. Por meio da absorbância das soluções em função do comprimento de onda λ específico do paraquat (257 nm) (como na Figura abaixo), e utilizando a Equação (4) foi possível determinar a quantidade de paraquat liberado pelos diferentes hidrogéis.

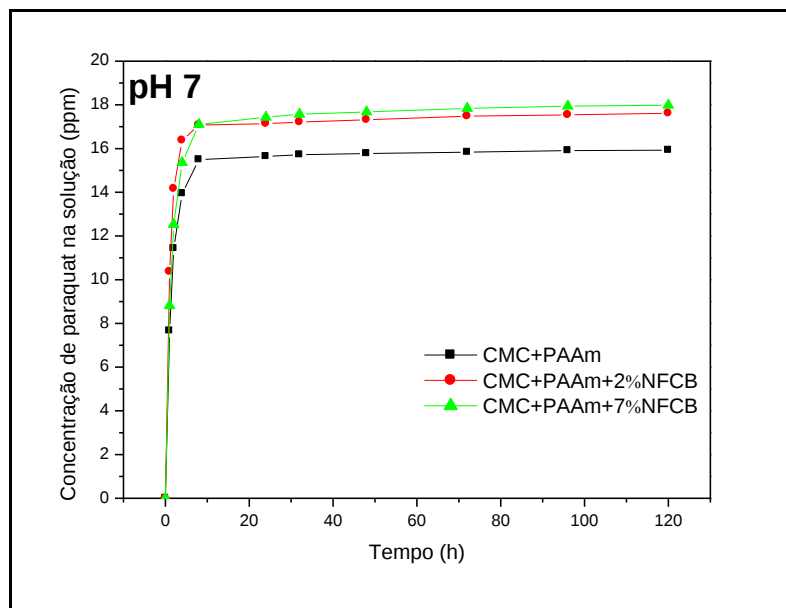
Figura 41: Variação da absorbância em função do comprimento de onda (λ), indicando o processo de liberação de paraquat a partir do hidrogel sem NFCB em pH=7



Fonte: Próprio Autor

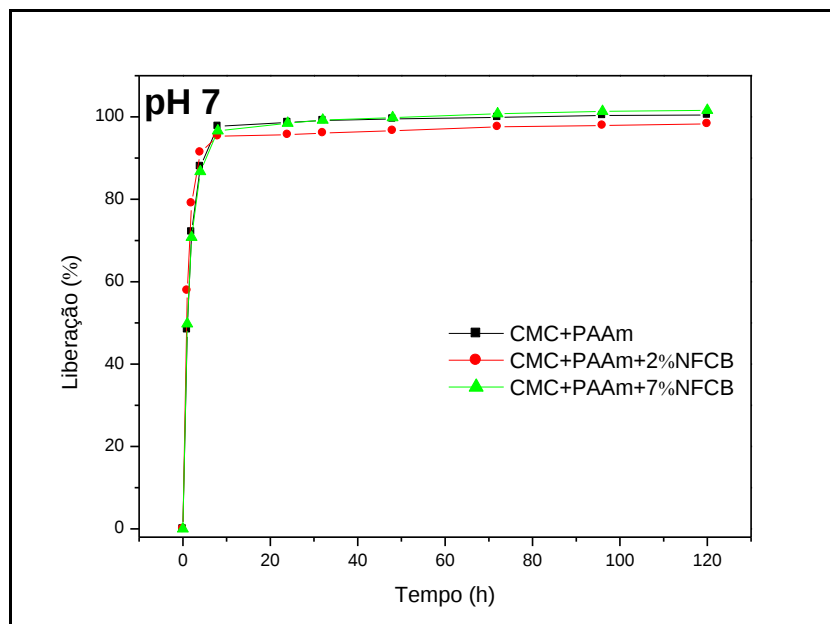
Na Figura 42 estão apresentados os comportamentos de liberação dos três hidrogéis em solução com valor de pH 7. Nota-se que para os três diferentes hidrogéis o comportamento é muito semelhante, onde nas primeiras horas o paraquat já é liberado quase por completo (*burst release*). Foram necessárias apenas 4 horas para obter liberação superior a 90 % para o hidrogel com 2% de NFCB e para os hidrogéis com 0 e 7% de NFCB foram necessárias 8 horas (Figura 43). Comportamento semelhante pode ser observado no meio de liberação com pH = 2, onde nas 4 primeiras horas, nos três diferentes hidrogéis já haviam liberado aproximadamente 90% do paraquat (Figura 44 e Figura 45). Vale ressaltar que nos dois diferentes valores de pH a liberação do pesticida é de 100% em um período de 5 dias.

Figura 42: Concentração do herbicida paraquat na solução (ppm) com pH = 7 em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB no processo de liberação



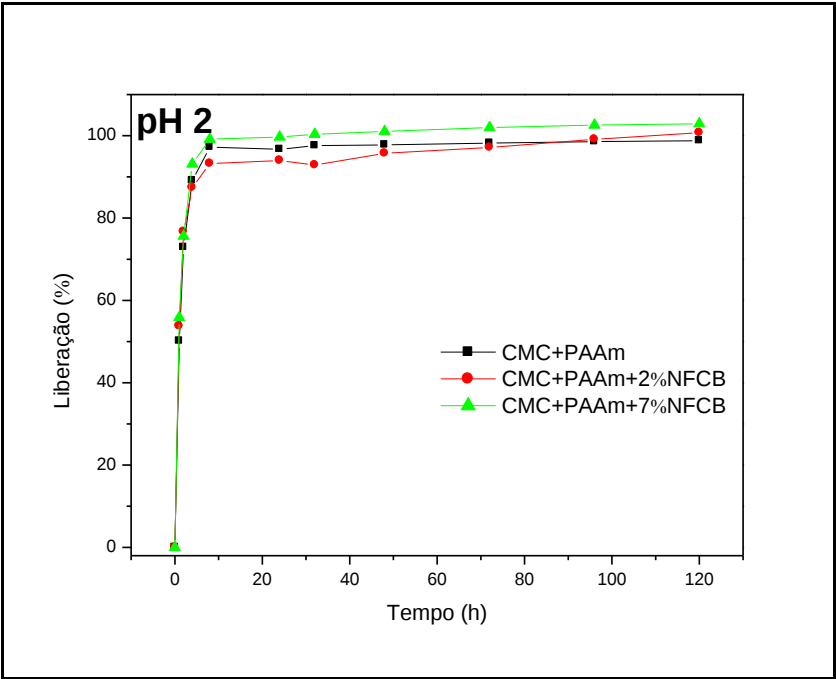
Fonte: Próprio Autor

Figura 43: Porcentagem de liberação de paraquat em solução com valor de pH=7



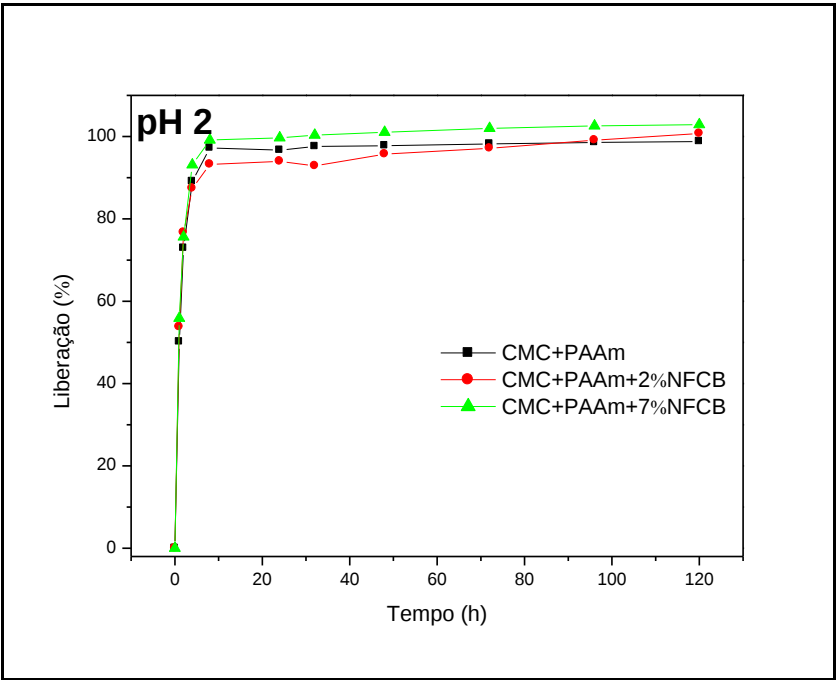
Fonte: Próprio Autor

Figura 44: Concentração do herbicida paraquat na solução (ppm) com pH 2 em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB no processo de liberação



Fonte: Próprio Autor

Figura 45: Porcentagem de liberação de paraquat em solução com valor de pH=2

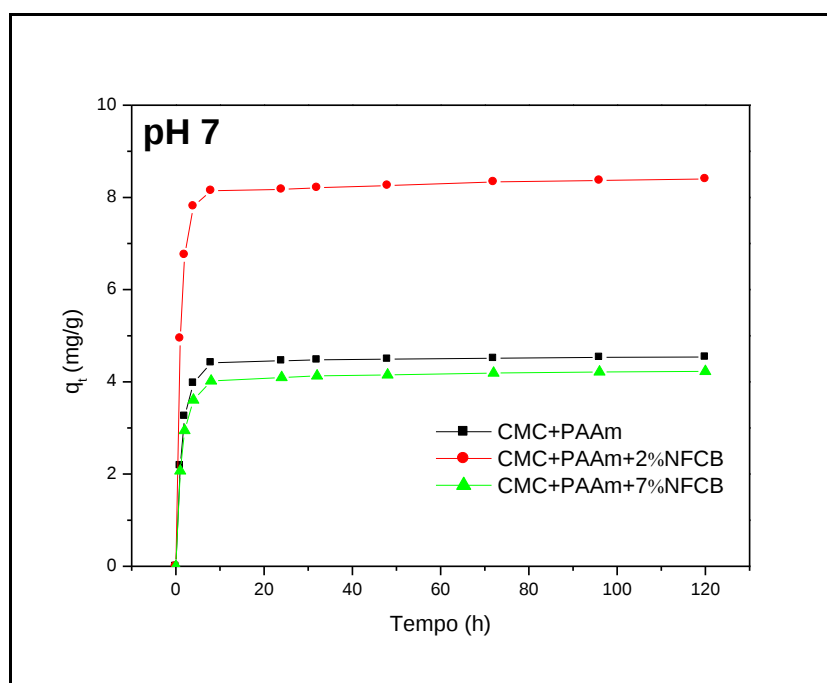


Fonte: Próprio Autor

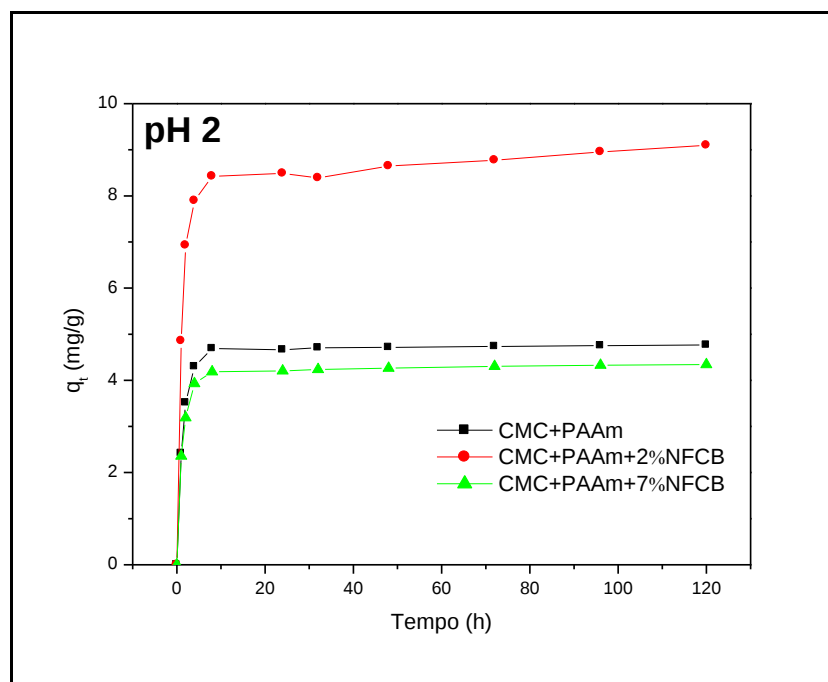
Não foram observadas variações significativas da quantidade de paraquat liberada em função dos diferentes valores das soluções de pH, independentemente se estiver acima ou abaixo do pKa. Quanto a variação na quantidade de NFCB, os hidrogéis com 7% de NFCB tem a concentração um pouco superior ao compará-lo com os demais, no entanto essa variação é muito pequena e por isso se torna inconclusiva.

Ao analisar a quantidade de paraquat liberada em razão da massa de hidrogel, é possível observar que quanto maior a concentração de paraquat adsorvido no hidrogel, maior a concentração liberada do pesticida na solução, assim tanto para o pH = 2 quanto para o pH = 7 a liberação em função da massa do hidrogel foi maior para o hidrogel com 2% de NFCB (Figura 46). GARCIA (2018) obteve comportamento parecido onde a liberação por grama de hidrogel era maior quando obteve uma maior adsorção do mesmo.

Figura 46: Massa de paraquat liberada por grama de hidrogel em função do tempo em soluções com valores de pH iguais 7 (a) e 2 (b)



(a)



(b)

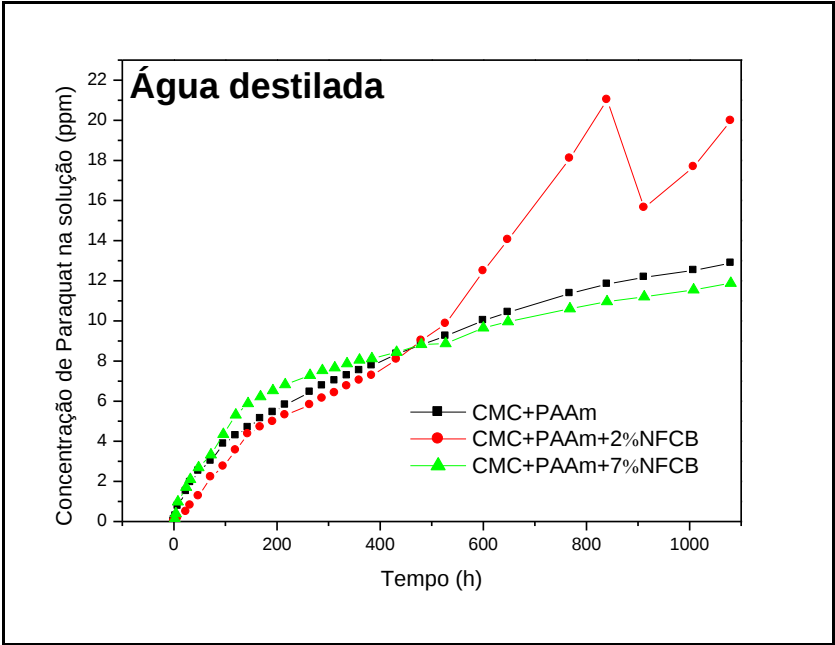
Fonte: Próprio Autor

Já em água destilada, a liberação de paraquat pelos hidrogéis foi mais controlada, levando mais de 40 dias para estabilizar seu processo de liberação (Figura 47). O fato da liberação ser mais rápida em soluções com diferentes valores de pH justifica a influência da força iônica do meio de liberação, onde os íons das soluções podem estar interagindo com os grupos presentes no hidrogel, ocorrendo a troca com as moléculas do pesticida. TANAKA (2019) afirma que a interação com os íons do meio de liberação pode acarretar na diminuição de custo no processo de adequação do pH do solo, uma vez que essa adsorção dos íons do meio pode reduzir a concentração de Al^{+3} do solo.

Em 42 dias, o hidrogel contendo 2% de NFCB atingiu porcentagem de liberação de 92% enquanto o hidrogel sem NFCB e com 7% de NFCB atingiu, respectivamente 75% e 66% (Figura 48). Após 42 dias, os hidrogéis sem NFCB e com 7% tenderam a estabilidade, com pequenas variações a cada 72 horas; já o hidrogel com 2% de NFCB apresentou um queda e posterior acréscimo no processo de liberação. O fato do hidrogel com 2% de NFCB retornar a adsorver o paraquat do meio pode estar relacionado ao gradiente de concentração, buscando o estado de equilíbrio. Esta característica é de grande valia, uma vez que caso a concentração de herbicida no meio estiver alta, o mesmo adsorve o excesso de pesticida e

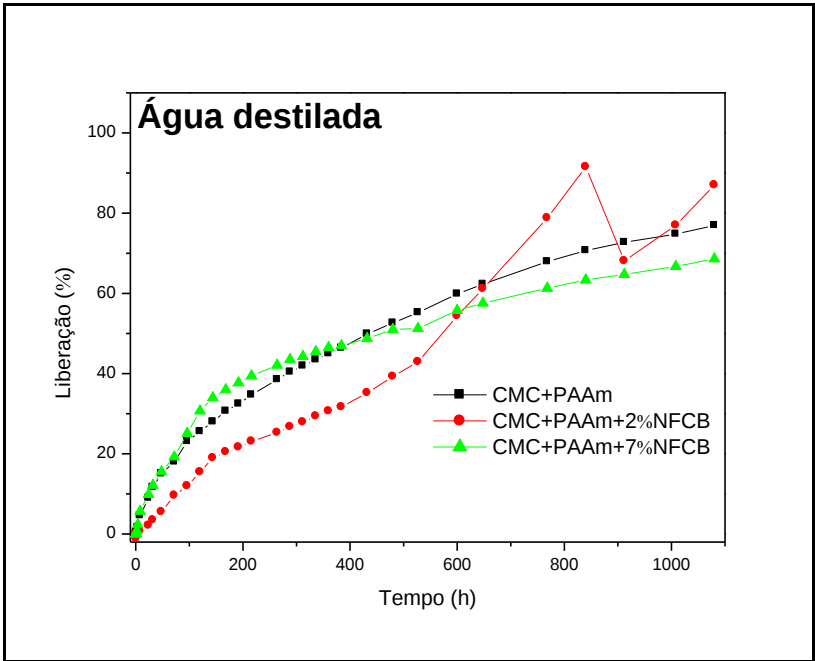
posteriormente libera de forma controlada. Observando a Figura 47, nota-se que após o 43º dia, o hidrogel retoma a liberação de paraquat.

Figura 47: Concentração do herbicida paraquat em água destilada (ppm) em função do tempo (h) para os hidrogéis com três diferentes concentrações de NFCB no processo de liberação



Fonte: Próprio Autor

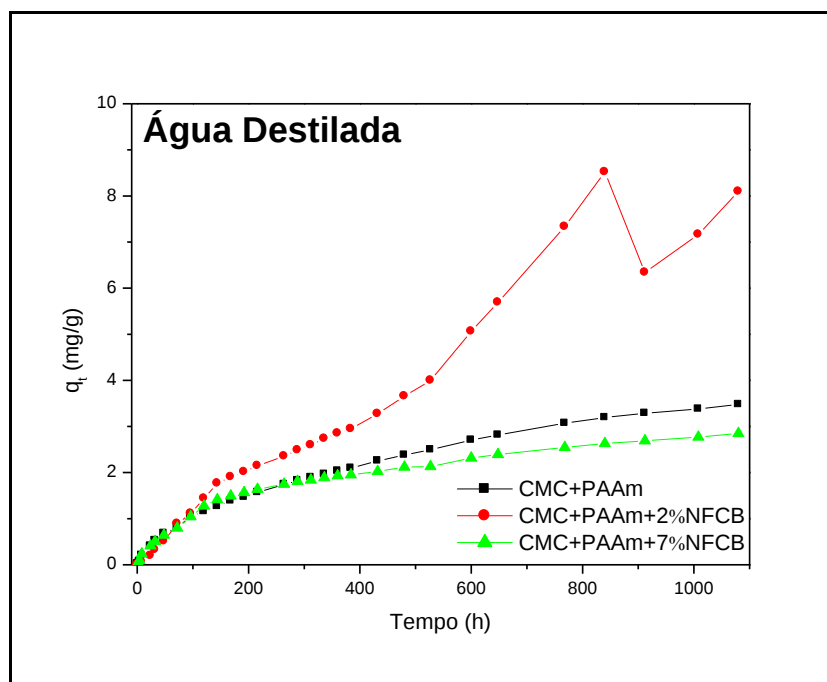
Figura 48: Porcentagem de liberação de paraquat em água destilada



Fonte: Próprio Autor

Ao analisar a quantidade de paraquat liberada por grama de hidrogel é possível observar o mesmo comportamento discutido anteriormente na liberação em diferentes valores de pH (Figura 49), onde houve maior liberação, nos hidrogéis que apresentou melhor adsorção.

Figura 49: Massa de paraquat liberada por grama de hidrogel em função do tempo em água destilada



Fonte: Próprio Autor

Ao analisar o processo de liberação em água destilada dos três diferentes hidrogéis, o hidrogel com 2% de NFCB foi o que apresentou o melhor resultado, visto que o mesmo liberou aproximadamente 92% de todo o pesticida adsorvido em 42 dias.

Tal resultado de liberação pode ter resultados ainda mais significativos em solo uma vez que, RASHIDZADEH, OLAD e REYHANITABAR (2015), afirmam que a taxa de liberação no solo é mais lenta do que na água por conta da mobilidade iônica na água ser máxima.

6. CONCLUSÕES

As sínteses dos hidrogéis constituídos de CMC/MC/HPMC e PAAm e diferentes concentrações de NFCB (0; 1,0; 2,0; 5,0 e 7,0 % m/v) foram obtidas com sucesso.

Foi possível observar através dos resultados de grau de intumescimento que o aumento da concentração da NFCB na matriz provocou diminuição na absorção de água destes bionanocompósitos. O que confirmou o efeito de reforço destas nanoestruturas celulósicas. Ao analisar as três matrizes contendo os diferentes polissacarídeos, concluiu-se que as matrizes baseadas em CMC obteve o melhor desempenho em relação a absorção de água. Ao comparar as diferentes concentrações de NFCB nesta matriz, observou-se que os hidrogéis contendo 1,0 e 2,0 % de NFCB obtiveram comportamentos hidrofílicos semelhantes, assim como os de 5,0 % e 7,0 % de NFCB. Diante destes resultados, a análise do grau de intumescimento em diferentes soluções salinas e diferentes pHs foi realizado apenas no hidrogel de CMC com concentração de 0; 2,0 e 7,0 % de NFCB. Pode-se notar variação do grau de intumescimento nestes diferentes meios, assim pode-se concluir que absorção de água pode ser controlada pela concentração de NFCB, intensidade iônica e pH da solução de intumescimento.

Por meio da técnica de FTIR, não foi possível observar reação química entre os constituintes da matriz, indicando que a NFCB está ancorada fisicamente na matriz do hidrogel.

Quanto aos parâmetros cinéticos conclui-se que o processo de absorção de água nos hidrogéis de CMC seguem o mecanismo de transporte anômalo. E em soluções com diferentes valores de pH, nas três matrizes não foi possível observar variação significativa ao compará-las com a água destilada.

Ao analisar o MEV das matrizes, observou-se que as mesmas apresentaram poros interconectados característicos de hidrogéis. Comprovou-se a presença de NFCB nas matrizes, e o aumento de sua quantidade no hidrogel ocasionou diminuição dos tamanhos dos poros destas matrizes. Sendo este um dos principais fatores que provocaram a diminuição no grau de intumescimento destas matrizes.

Ao analisar os estudos de adsorção, pode-se concluir que o hidrogel com 2% de NFCB apresentou os melhores resultados, visto que adsorveu 78% de paraquat na solução, comprovando a potencialidade desta matriz como adsorvente em processos remediação de águas contaminadas por pesticidas catiônicas.

No processo de liberação, o hidrogel com 2% de NFCB também apresentou o melhor desempenho, liberando aproximadamente 90% de paraquat em água após 42 dias. Outro fator importante é que nos estudos de liberação, o material pode retirar o excesso de pesticida utilizado no solo. Desta forma o material estudado pode ser utilizado como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada.

7. IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

O presente trabalho gerou um grande impacto social, visto que é de suma importância pesquisas que melhorem a eficiência de produtos tóxicos utilizados na agricultura. Os hidrogéis desenvolvidos podem também auxiliar no controle de pragas, o que consequentemente melhora a produção agrícola.

Outro avanço científico-social é que as matrizes estudadas podem ser também utilizadas em processos de remediação de águas contaminadas por pesticidas (e potencialmente em outros poluentes) catiônicos, podendo desta forma ser utilizados como materiais adsorventes na descontaminação de rios, lagos, efluentes, o que gera grande ganho ambiental.

Do ponto de vista acadêmico, a presente dissertação foi pioneira no grupo de pesquisa GCNH ao desenvolver e caracterizar nanocompósitos contendo NFCB, sendo que estas foram obtidas a partir de resíduos de curativos que seriam descartados. Logo, a pesquisa também contribui para agregar valor a estes curativos, além de reduzir o lixo gerado por estes descartes.

8. REFERÊNCIAS

ADIBNIA, V.; HILL, R. J. Viscoelasticity of near-critical silica-polyacrylamide hydrogel nanocomposites. **Polymer**, v. 112, p. 457 - 465, 2017.

AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). São Carlos - SP, p. 141. 2009.

AOUADA, F. A. et al. Correlação entre Parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. **Química Nova**, v. 32, 2009.

AOUADA, F. A. et al. Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 4977 - 4985, 2010.

ARAÚJO, H. A. G. B. **Síntese e caracterização de matrizes híbridas para aplicação em sistemas de liberação controlada**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Ilha Solteira - SP, p. 86. 2015.

AZAM, S. M. R. et al. Efficacy of ultrasound treatment in the removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 417 - 432, 2020.

AZEVEDO, T. L. D. F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A. C. A. Uso de hidrogel na agricultura. **Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Flores, v. v. 1, p. 23 - 31, 2002.

AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASIRI-PARSA, J. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir–Freundlich kinetics. **Chemosphere**, v. 68, p. 2040 - 2046, 2007.

BAO, Y.; MA, J.; SUN, Y. Swelling behaviors of organic/inorganic composites based on various cellulose derivatives and inorganic particles. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 589 - 595, 2012.

BARBOSA, D. H. O.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. **Química Nova**, v. 41, p. 380 - 385, 2018.

BHATTARAI, N.; GUNN, J.; ZHANG, M. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Utah, v. 62, p. 83 - 99, 2010.

BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 379 - 387, 2004.

BONFIM, S. et al. INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS REACIONAIS NA EXTRAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE BACTERIANA PELO MÉTODO DE OXIDAÇÃO. **Congresso Brasileiro de Polímeros**, Bento Gonçalves - RS, 2019. 4.

BRITO, C. W. et al. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. **Química Nova**, v. 36, p. 40 - 45, 2013.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª. ed. São Paulo - SP: Artliber, 2006.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 3ª. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2017.

CELESTINO, V. P. et al. Produção e caracterização de hidrogel de Carboximetilcelulose para aplicação na área de Curativos biomédicos. **14º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Orgãos Artificiais e Engenharia de Tecidos**, Maresias - SP, 2017. 5.

CHEN, C. et al. Reinforcement of cellulose nanofibers in polyacrylamide gels. **Cellulose**, v. 24, p. 5487 - 5493, 2017.

CHEN, C. et al. Electrically conductive polyacrylamide/carbon nanotubehydrogel: reinforcing effect from cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 26, p. 8843 - 8851, 2019.

COCENZA, D. S. et al. Use of Biopolymeric Membranes for Adsorption of Paraquat Herbicide from Water. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 3093 - 3104, 2012.

COSTA, J. F. et al. Nanocristais de celulose bacteriana: da obtenção, sob diferentes condições de hidrólise, à incorporação como reforço em poli(L-ácido láctico). **Revista Matéria [online]**, v. 22, n. e11917, 2017.

DHARMALINGAM, K.; ANANDALAKSHMI, R. Fabrication, characterization and drug loading efficiency of citric acid crosslinked NaCMC-HPMC hydrogel films for wound healing drug delivery applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 815 - 829, 2019.

FEKETE, T. et al. Synthesis of carboxymethylcellulose/acrylic acid hydrogels with superabsorbent properties by radiation-initiated crosslinking. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 124, p. 135 - 139, 2016.

FERREIRA JUNIOR, C. R. **Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e hidrogel para uso agrícola**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Ilha Solteira - SP, p. 83. 2015.

FERREIRA, D. F. SISVAR: A COMPUTER STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 35, p. 1039 - 1042, 2011.

FONTES, M. D. et al. Effect of in situ modification of bacterial cellulose with carboxymethylcellulose on its nano/microstructure and methotrexate release properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 126 - 134, 2018.

GARCIA, J. A. F. **Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nanoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivo agrícola paraquat**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Ilha Solteira - SP, p. 121. 2018.

GARCIA, J. A. F.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Efeito do ph, espécie e concentração iônica na absorção de água de hidrogéis bionanocompósitos constituídos de CMC/PAAm/Laponita RDS. **Química Nova**, v. 42, p. 831 - 837, 2019.

GEORGE, D.; MAHESWARI, P. U.; BEGUM, K. M. M. S. Chitosan-cellulose hydrogel conjugated with L-histidine and zinc oxide nanoparticles for sustained drug delivery: Kinetics and in-vitro biological studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, p. p. 116101, 2020.

GHORPADE, V. S.; YADAV, A. V.; DIAS, R. J. Citric acid crosslinked cyclodextrin/hydroxypropylmethylcellulose hydrogel films for hydrofobic drug delivery. **International Journal of biological macromolecules**, v. 93, p. 78 - 86, 2016.

GŁOWIŃSKA, A.; TROCHIMCZUK, A. W.; JAKUBIAK-MARCINKOWSKA, A. Novel acrylate/organophosphorus-based hydrogels for agricultural applications. New outlook and innovative concept for the use of 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate as a multi-purpose monomer. **European Polymer Journal**, v. 110, p. 202 - 210, 2019.

GOLD, G. T. et al. Development of crosslinked methylcellulose hydrogels for soft tissue augmentation using an ammonium persulfate-ascorbic acid redox system. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 497 - 507, 2015.

GUILHERME, M. R. et al. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. **European Polymer Journal**, v. 72, p. 265 - 285, 2015.

HUANG, C.-F. et al. Study of various diameter and functionality of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers on paraquat adsorptions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 161, p. 206 - 212, 2019.

IBRAHIM, S.; NAWWAR, G. A. M.; SULTAN, M. Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 203 - 210, 2016.

JATOI, A. W. et al. Cellulose acetate/multi-wall carbon nanotube/Ag nanofiber composite for antibacterial applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 110, p. 110679, 2020.

KHORASANI, A. C.; SHOJAOSADATI, S. A. Starch- and carboxymethylcellulose-coated bacterial nanocellulose/pectin bionanocomposite as novel protective prebiotic matrices. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 273 - 285, 2017.

KHUSHBU; WARKAR, S. G.; KUMAR, A. Synthesis and assessment of carboxymethyl tamarind kernel gum based novel superabsorbent hydrogels for agricultural applications. **Polymer**, v. 182, p. e121823, 2019.

KONERU, A.; DHARMALINGAM, K.; ANANDALAKSHMI, R. Cellulose based nanocomposite hydrogel films consisting of sodium carboxymethylcellulose–grapefruit seed extract nanoparticles for potential wound healing applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 833 - 842, 2020.

KOOP, H. S. **Hidrogéis binários de polissacarídeos visando estabilidade e liberação de ácido ascórbico**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR, p. 97. 2007.

KUMAR, A.; RAO, K. M.; HAN, S. S. Mechanically viscoelastic nanoreinforced hybrid hydrogels composed of polyacrylamide, sodium carboxymethylcellulose, graphene oxide, and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, p. 228 - 238, 2018.

LAGHRIB, F. et al. Electrochemical sensors for improved detection of paraquat in food samples: A review. **Materials Science & Engineering C**, v. 107, p. e 110349, 2020.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade de Caxias do Sul (UCS). Caxias do Sul - RS, p. 79. 2015.

LAW, N. et al. Characterisation of hyaluronic acid methylcellulose hydrogels for 3D bioprinting. **Journal of the Mechanical Behavior of**, v. 77, p. 389 - 39, 2018.

LI, H. et al. Paraquat exposure delays late-stage Leydig cell differentiation in rats during puberty. **Environmental Pollution**, v. 255, p. e113316, 2019.

LI, H. et al. Paraquat exposure delays stem/progenitor Leydig cell regeneration in the adult rat testis. **Chemosphere**, v. 231, p. 60 - 71, 2019.

LI, J. et al. An optical fiber relative humidity sensor based on hollow-core fiber and hydroxypropyl methylcellulose hydrogel film. **Optik**, v. 195, p. Artigo 163172, 2019.

LI, N. et al. Rapid shape memory TEMPO-oxidized cellulosenanofibers/polyacrylamide/gelatin hydrogels with enhanced mechanical strength. **Carbohydrate Polymers**, v. 171, p. 77 - 84, 2017.

LIMA, A. P. D. **Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos superabsorventes a base de poliacrilamida e vermiculita**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza - CE, p. 95. 2008.

LINO, R. C. **Desenvolvimento de filmes de metilcelulose incorporados por nanopartículas de poli-ε-caprolactona/β-caroteno**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis - SC, p. 139. 2012.

LOIOLA, L. M. **Copolímeros anfifílicos em bloco: síntese, caracterização e aplicação em biomateriais**. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas - SP, p. 190. 2017.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MARANI, P. L. **Estudo da influência das características estruturais da Hidropropilmetilcelulose (HPMC) nas propriedades de superfície de filmes poliméricos, na incorporação e liberação de nicotina**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo (USP). São Paulo - SP, p. 102. 2015.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, Londrina - PR, 2013. 175 - 186.

MAZLOOM, N. et al. Lignin-based hydrogel alleviates drought stress in maize. **Environmental and Experimental Botany**, v. 175, p. 104055, 2020.

MEIRA, V. C. R. S. **Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídio e celulose bacteriana**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis - SC, p. 199. 2012.

MEIRA, V. C. R. S. **Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídio e celulose bacteriana**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis - 2012, p. 199. 2012.

MIRANDA, D. M. V. D. **Degradação térmica e catalítica dos polímeros Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (abs) e Poliestireno de alto impacto (hips) oriundos de resíduos**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro - RJ, p. 212. 2016.

MORENO, A. et al. A study on the molecular existing interactions in nanoherbicides: A chitooligosaccharide/tripolyphosphate loaded with paraquat case. **Colloids and Surfaces A**, v. A 562, p. 220 - 228, 2019.

MOURA, M. R. D. **Caracterização de matriz polimérica de hidrogel termosensível sintetizada a partir de alginato-Ca²⁺ e poli(Nisopropil acrilamida), do tipo IPN e semi-IPN**. Universidade Estadual do Maringá (UEM). Maringá - PR, p. 123. 2005.

MULLER, D. **Incorporação de polímeros intrinsecamente condutores em nanofibras de celulose bacteriana**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis - SC, p. 143. 2012.

NASCIMENTO, L. A. D. **Aplicação de poliacrilamida na floculação de cátions metálicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal - RN, p. 125. 2017.

NIA, S. B.; POORESMAEIL, M.; NAMAZI, N. Carboxymethylcellulose/layered double hydroxides bio-nanocomposite hydrogel: A controlled amoxicillin nanocarrier for

colonic bacterial infections treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.115>, 2019.

OKUBO, M. et al. A thermoresponsive hydrophobically modified hydroxypropylmethylcellulose/cyclodextrin injectable hydrogel for the sustained release of drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 575, p. 118845, 2020.

OLIVEIRA, A. F. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes e esferas obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio em processo de liberação controlada de nutrientes**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis - SC, p. 171. 2009.

OLIVEIRA, D. L. D. **Síntese de hidrogéis superabsorventes como carreadores de herbicidas**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Fortaleza. 2017.

OLIVEIRA, R. L. et al. Synthesis and Characterization of Methylcellulose Produced from bacterial Cellulose under heterogeneous condition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1861 - 1870, 2015.

OOSTHUYSEN, A. et al. Bioprosthetic tissue preservation by filling with a poly(acrylamide) hydrogel. **Biomaterials**, v. 27, p. 2123 - 2130, 2006.

OTONI, C. G. **Preparação, caracterização e otimização de biocompósitos poliméricos comestíveis reforçados com fibras vegetais**. Tese (Doutorado em Ciências e engenharias dos materiais) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). São Carlos - SP, p. 175. 2017.

PACHECO, G. et al. Development and characterization of bacterial cellulose produced by cashew tree residues as alternative carbon source. **Industrial Crops & Products**, v. 107, p. 13 - 19, 2017.

PADZIL, F. N. M. et al. Potential of Oil Palm Empty Fruit Bunch Resources in Nanocellulose Hydrogel Production for Versatile Applications: A Review. **Materials**, v. 13, p. 1245, 2020.

PAVANI, N. D. **Pesticidas: uma revisão dos aspectos que envolvem esses compostos**. Monografia (Licenciatura plena em Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Bauru - SP, p. 64. 2016.

POLYACRYLAMIDE. **Britannica Academic - Encyclopædia Britannica**, 2020. Disponível em: <academic-eb-

britannica.ez87.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/polyacrylamide/98893>.

Acesso em: 30 Janeiro 2020.

POURJAVADI, A. et al. Modified CMC. V. Synthesis and Super-Swelling Behavior of Hydrolyzed CMC-g-PAN Hydrogel. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 877 - 883, 2007.

POURJAVADI, A.; BARZEGAR, S.; MAHDAVINIA, G. R. MBA-crosslinked Na-Alg/CMC as a smart full-polysaccharide superabsorbent hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 386 - 395, 2006.

PREMA, P.; THANGAPANDIYAN, S.; IMMANUEL, G. CMC stabilized nano silver synthesis, characterization and its antibacterial and synergistic effect with broad spectrum antibiotics. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, p. 141 - 148, 2017.

QIU, X.; HU, S. “Smart” Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. **Materials**, v. 6, p. 738 - 779, 2013.

RAAFAT, A. I.; EID, M.; EL-ARNAOUTY, M. B. Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 283, p. 71 - 76, 2012.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A.; REYHANITABAR, A. Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties. **Polymer Bulletin**, v. 72, p. 2667 - 2684, 2015.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A.; REYHANITABAR, A. Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties. **Polymer Bulletin**, v. 72, p. 2667 - 2684, 2015.

ROCHA, C. C.; CÉSAR, E. D. F.; SOUZA, R. C. C. D. **Polímero de entretenimento: uma macromolécula biodegradável**. Dissertação (Bacharel em Química) - Centro Universitário Católico Salesiano Auxilium (UNISALESIANO). Lins - SP, p. 94. 2013.

ROHR, T. G. **Estudo reológico da mistura Carboximetilcelulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Seropédica - RJ, p. 116. 2007.

ROP, K. et al. Characterization of water hyacinth cellulose-g-poly(ammonium acrylate-co-acrylic acid)/nano-hydroxyapatite polymer hydrogel composite for potential agricultural application. **Results in Chemistry**, v. 2, p. e 100020, 2020.

SALLEH, K. M. et al. Superabsorbent hydrogel from oil palm empty fruit bunch cellulose and sodium carboxymethylcellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 50 - 59, 2019.

SALVI, S. T. B. D. **Método para controle da qualidade de medicamentos sólidos por difração de raio-X**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Araraquara - SP, p. 166. 2015.

SANNINO, A.; DEMITRI, C.; MADAGHIELE, M. Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and. **materials**, v. 2, p. 353 - 373, 2009.

SANTOS, J. C. D. et al. Obtenção de compósitos híbridos baseados em hidrogéis e cimento Portland. **Química Nova**, v. 39, p. 124 - 129, 2016.

SANTOS, W. L. P.; MÓL, G. S. **Química cidadã**. 2ª. ed. São Paulo - SP: AJS, v. 3, 2013.

SHEIKHI, A. et al. Recent advances in nanoengineering cellulose for cargo delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 294, p. 53 - 76, 2019.

SINGH, A. Synthesis and Applications of Polyacrylamide Gels Catalyzed by Silver Nitrate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1084 - 089, 2011.

SINGH, A. et al. Advances in controlled release pesticide formulations: Prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, p. e121525, 2020.

SOARES, P. A. G. **Obtenção, caracterização e aplicação de hidrogéis a base de polissacarídeos**. Tese (Doutorado em Bioquímica e Fisiologia) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife - PE, p. 154. 2015.

SPAGNOL, C. et al. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid). **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2038 - 2045, 2012.

SUNTRES, Z. E. Exploring the potential benefit of natural product extracts in paraquat toxicity. **Fitoterapia**, v. 131, p. 160 - 167, 2018.

TAIRA, N. et al. Electrochemical printing of calcium alginate/gelatin hydrogel. **Electrochimica Acta**, v. 281, p. 429 - 436, 2018.

TANAKA, F. C. **Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos híbridos como carreadores para liberação controlada de pesticidas**. Tese (Doutorado em

Ciência dos Materiais) - universidade Estadual Paulista (UNESP). Ilha Solteira - SP, p. 156. 2019.

THOMBARE, N. et al. Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 185, p. 169 - 178, 2018.

TORRES, F. G.; ARROYO, J. J.; TRONCOSO, O. P. Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. **Materials Science & Engineering C**, v. 98, p. 1277 - 1293, 2019.

VALADE, D. et al. Polyacrylamide Hydrogel Membranes with Controlled Pore Sizes. **Polymer Chemistry**, v. 51, p. 129 - 138, 2013.

VARAPRASAD, K.; JAYARAMUDU, T.; SADIKU, E. R. Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 186 - 194, 2017.

VIANA, R. M. et al. Nanofibrillated bacterial cellulose and pectin edible films added with fruit purees. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 27 - 32, 2018.

VIEIRA, J. G. **Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Uberlândia - MG, p. 81. 2009.

VIEIRA, J. G. **Produção da Metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassa**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia (UFU). [S.l.], p. 115. 2012.

VIEIRA, R. M. **Síntese de hidrogéis compósitos de quitosana/montmorilonita para adsorção e remoção de íons Pb²⁺ e Ni²⁺ a partir de soluções aquosas**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Lages - SC, p. 101. 2018.

VILELA, D. D. **Hidrogel de Carboximetilcelulose de Sódio e própolis: desenvolvimento e caracterização**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo (USP). São Carlos - SP, p. 55. 2010.

WALPOLE, R. et al. **Probabilidade & estatística para engenharia e ciências**. 8ª ed. ed. São Paulo - SP: Pearson, v. único, 2009.

WANG, J. et al. A chitosan based pH-responsive hydrogel for encapsulation of bacteria for self-sealing concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 93, p. 309 - 322, 2018.

WANG, T. et al. Preparation and properties of a novel thermo-sensitive hydrogelbased on chitosan/hydroxypropyl methylcellulose/glycerol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 775 - 782, 2016.

YAN, H. et al. Synthesis of bacterial cellulose and bacterial cellulose nanocrystals for their applications in the stabilization of olive oil pickering emulsion. **Food Hydrocolloids**, v. 72, p. 127 - 135, 2017.

YAN, Y. et al. A multi-functional reversible hydrogel adhesive. **Colloids and Surfaces A**, v. A 593, p. 124622, 2020.

YANG, L. et al. Modeling pesticides toxicity to Sheepshead minnow using QSAR. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 193, p. e 110352, 2020.

YANG, Y.-N. et al. Development of bacterial cellulose/chitin multi-nanofibers based smart films containing natural active microspheres and nanoparticles formed in situ. **Carbohydrate Polymers**, v. 228, p. 115370, 2020.

YONEZAWA, U. G. **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça**. Dissertação (Mestrado Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Ilha Solteira - SP, p. 101. 2016.

YUAN, N. et al. Superior hybrid hydrogel of polyacrilamide enhanced by bacterial cellulose nanofiber cluster. **Material science and Engineering C**, v. 67, p. 221 - 330, 2016.

YUAN, Y. et al. Growth of NiMn layered double hydroxide and polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers for efficient supercapacitors. **Electrochimica Acta**, p. 82 - 91, 2019.

ZHAO, Y. et al. Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties. **Polymer**, v. 46, p. 5368 - 5376, 2005.

ZHOU, ; WU,. A novel polyacrylamide nanocomposite hydrogel reinforced with natural chitosan nanofibers. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 155 - 162, 2011.

ZHU, J.-F.; ZHU, Y.-J. Microwave-Assisted One-Step Synthesis of Polyacrylamide-Metal (M) Ag, Pt, Cu) Nanocomposites in Ethylene Glycol. **Physical Chemistry B**, v. 110, p. 8593 - 8597, 2006.