

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

**FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

FABRÍCIO CERIZZA TANAKA

**“Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos
híbridos como carreadores para liberação controlada de
pesticidas”**

Ilha Solteira

2019

FABRÍCIO CERIZZA TANAKA

**“Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos
híbridos como carreadores para liberação controlada de
pesticidas”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos Materiais.

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada
Orientador

Ilha Solteira

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Tanaka, Fabrício Cerizza.

T161s Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos híbridos como carreadores para liberação controlada de pesticidas / Fabrício Cerizza Tanaka. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
154 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia.
Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2019

Orientador: Fauze Ahmad Aouada Inclui bibliografia

1. Hidrogel. 2. Polissacarídeo. 3. Zeólita. 4. Dessorção. 5. Hebercidas.
6. Nanocompósitos.


Sandra Maria Clemente de Souza
DSTB/STRAUD
Bibliotecária
CRB 8-4740

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e
Documentação

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos híbridos como carreadores para liberação controlada de pesticidas

AUTOR: FABRICIO CERIZZA TANAKA

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Fauze Ahmad Aouada

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA

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

Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

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

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES

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

Profa. Dra. ROSELENA FAEZ

Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Profa. Dra. ANA PAULA DE MOURA

Câmpus de Cornélio Procopio / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Ilha Solteira, 11 de outubro de 2019

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, pela oportunidade e por ter me colocado neste caminho abençoado.

Em especial gostaria de agradecer a minha esposa Angelica Cerizza Tanaka, pelo amor, pelas palavras de apoio, e por acreditar em mim por todos esses anos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, por todo conhecimento e sabedoria que me foram passados. Gostaria de agradecer especialmente o Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada, pela paciência e pela orientação.

Gostaria de Agradecer também a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), e o Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) por terem me recebido bem e pela oportunidade de crescimento que me foi ofertada.

Aos meus colegas do Departamento de Física e Química (DFQ) e aos meus colegas do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), em especial ao Carlos Ferreira Junior, Uilian Gabaldi Yonezawa, Renan da Silva Fernandes e Tiago Antonio Lima, pela amizade e companheirismo.

Gostaria de agradecer a minha família e amigos em Naviraí pelo incentivo e apoio emocional em especial ao meu avô Hiromassa Tanaka, e ao meus amigos Gabriel Avelino dos Santos, Claudio Stinghen Junior e Manuel Garcia de Oliveira.

A Embrapa, e aos grupos GPol e GDAM pelas medidas experimentais.

Por fim, gostaria de agradecer a CNPq e a CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado 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.

LISTA DE ABREVIATURAS

α = densidade

$\Delta G_{\text{elático}}$ = contribuição das forças que se opõem a expansão na energia livre de Gibbs total

$\Delta G_{\text{iônica}}$ = contribuição da natureza iônica da rede polimérica na energia livre de Gibbs total

$\Delta G_{\text{mistura}}$ = afinidade das cadeias com as moléculas da solução

ΔG_{total} = energia livre de Gibbs total

ε = potencial de Polanyi

θ = ângulo de incidência

μ = viscosidade aparente

λ = comprimento de onda da radiação incidente

%ADS= porcentagem de adsorvida

%LIB= porcentagem de herbicida liberada

$1/n$ = constante de heterogeneidade do material

a = coeficiente angular

A e B= constantes de adsorção de Harkins-Jura

A_t e b_t = constantes descritas pelo modelo de Tempkin

AAm = acrilamida

CMC = carboximetilcelulose

C_t = concentração adsorvida/ ou liberada no tempo t

d = distância interplanar

DRX = Difração de Raios-X

DTG = Análise Termogravimétrica Diferencial

FTIR= Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

K= constante usada para determinar a viscosidade aparente

K= constante de adsorção associada à energia de adsorção do modelo de Dubinin-Radushkevich

K'= constante de equilíbrio do modelo de Freundlich-Langmuir

K_1 = constantes de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem

K_2 = constantes de taxa de adsorção de pseudosegunda ordem

K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich

K_L = constante de interação entre o material e o componente adsorvido

MBAAm = N'-N-metilenobisacrilamida

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA = ácido metacrílico

M_s = massa dos hidrogéis secos

M_t = massa dos hidrogéis intumescidos

M_w = massa molecular ponderal

M_{eq} = massa dos hidrogéis no estado de equilíbrio

n = ordem de reflexão

m = massa

PAAm = poliacrilamida

PMMA = poli(ácido metacrílico)

q_t = massa de herbicida em mg adsorvida/ou liberada por grama de hidrogel no tempo t

q_{max} = massa de total de herbicida em mg/g de hidrogel contida na solução ou no interior da amostra

Q = grau de intumescimento

Q_{eq} = grau de intumescimento em equilíbrio

R = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)

R^2 = coeficiente de regressão linear

t = tempo

T = temperatura

T_0 = temperatura inicial

T_f = temperatura final

TG = Análise Termogravimétrica

$T_{máx}$ = temperatura máxima

V = volume

y = coeficiente linear

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Reagentes utilizados para a síntese e caracterização dos hidrogéis estudados neste trabalho e seus respectivos fornecedores	37
Tabela 2.2- Concentração e componentes utilizados nas sínteses dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados dos sistemas I e II.	39
Tabela 3.1- Valores da viscosidade das soluções poliméricas dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados dos sistemas I e II.	51
Tabela 3.2- Número de onda dos grupos observados nos espectros do hidrogel matriz e dos hidrogéis do sistema II.	54
Tabela 3.3- Valores de T_0 , T_f , T_{max} e da área do primeiro e segundo pico, observados nas curvas de DTG dos hidrogéis do sistema II.....	64
Tabela 4.1- Valores de concentração liberada, quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema I, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).	85
Tabela 4.2- Valores de concentração liberada, quantidade de diquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total, de diquat no meio de dessorção pela massa de diquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema I, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).	90
Tabela 4.3- Valores de concentração liberada, quantidade de difenzoquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de dessorção pela massa de difenzoquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema I, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).	95
Tabela 5.1- Valores do grau intumescimento em água e em soluções de NaCl (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L) para o hidrogel matriz e os hidrogéis e do sistema III.....	99
Tabela 5.2- Valores do grau intumescimento em água e em soluções de NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ com 0,15 mol/L para o hidrogel matriz e para os hidrogéis do sistema III.	101
Tabela 5.3- Valores de concentração liberada, quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção, pela massa de paraquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).	112
Tabela 5.4- Valores de concentração liberada, porcentagem liberada, quantidade de diquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de diquat no meio de dessorção pela massa de diquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).	116
Tabela 5.5- Valores de concentração liberada, quantidade de difenzoquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de dessorção pela massa de difenzoquat contida no hidrogel, do hidrogel	

matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).	121
Tabela 6.1- Valores de quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel, e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel, para o hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes concentrações de NaCl.	123
Tabela 6.2- Valores de quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel, e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel, para o hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em soluções de NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃ com concentração de 0,15 mol/L.	125
Tabela 6.3- Valores das constantes dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir-Freundlich, e Harkins-Jura, do hidrogel do sistema II com 0% e 1,5% m/v de zeólita.	128
Tabela 6.4- Valores das constantes de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para a adsorção de paraquat pelo hidrogel com polissacarídeo e hidrogel com zeólita do sistema II.....	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Estruturas químicas dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat.	20
Figura 1.2- Possíveis rotas durante a iniciação via radical livre do monômero ácido metacrílico por meio do iniciador $K_2S_2O_8$ (carbono cabeça em vermelho e carbono cauda em azul).	22
Figura 1.3- Modelo em 3D da expansão de uma cadeia de hidrogel reticulado por meio da absorção de moléculas de água.	24
Figura 1.4- Estrutura molecular do monômero de ácido metacrílico e da cadeia polimérica de poli(ácido metacrílico).	27
Figura 1.5- Estrutura química do monômero acrilamida e da cadeia polimérica de poli(acrilamida).	29
Figura 1.6- Possíveis conformações das estruturas das unidades repetitivas dos polissacarídeos carboximetilcelulose e quitosana.	32
Figura 1.7- Estrutura tridimensional da zeólita.	33
Figura 2.1- (a) sistema de síntese com linha de nitrogênio utilizada na obtenção dos hidrogéis e nanocompósitos. (b) imagem dos hidrogéis com polissacarídeo e hidrogéis nanocompósitos dos sistemas I e II, respectivamente.	40
Figura 3.1- Esquema ilustrativo das forças de atração entre os grupamentos dos polissacarídeos CMC e Qs, e a sua influência na energia cinética das moléculas de água na solução.	52
Figura 3.2- Espectros de FTIR do hidrogel de PMAA-co-PAAm (em preto), zeólita (em vermelho), PMAA-co-PAAm com Qs (em azul).	54
Figura 3.3- Espectros de FTIR do hidrogel de PMAA-co-PAAm com Qs (em vermelho), PMAA-co-PAAm com Qs e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com Qs e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com Qs e 1,5% de zeólita (em rosa).	55
Figura 3.4- Padrões de DRX da zeólita pura (em preto), do hidrogel com Qs (em vermelho), e dos nanocompósitos com 0,5; 1,0 e 1,5% m/v de zeólita (em azul, verde e rosa, respectivamente).	56
Figura 3.5- (a) Curvas de TG da zeólita (em preto), do hidrogel matriz (em vermelho), e do hidrogel com polissacarídeo do sistema II (verde). (b) Curvas de DTG da zeólita (em preto), do hidrogel matriz (em vermelho), e do hidrogel com polissacarídeo do sistema II (em verde).	59
Figura 3.6- Possíveis reações que provocam a perda de massa do hidrogel matriz e possíveis produtos formados durante esta etapa da degradação.	62
Figura 3.7- (a) Curvas de TG do hidrogel com Qs (em preto), e dos hidrogéis do sistema II com 0,5; 1,0 e 1,5% m/v de zeólita (em vermelho, azul e verde, respectivamente). (b)	63
Figura 4.1- Gráfico cinético do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}), em água e em função do pH, para o Sistema I (Matriz, com CMC, com CMC e zeólita).	71
Figura 4.2- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat adsorvida em função do tempo (a), massa de paraquat adsorvida por grama de	

amostra em função do tempo (b) e porcentagem da massa total de paraquat no meio de adsorção pela massa de paraquat adsorvida em função do tempo (c).

..... 74

Figura 4.3- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat adsorvida em função do tempo (a), massa de diquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de diquat no meio de adsorção pela massa de diquat adsorvida em função do tempo (c)... 75

Figura 4.4- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat adsorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de adsorção pela massa de difenzoquat, adsorvida em função do tempo (c). 77

Figura 4. 5- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida por grama de hidrogel (c). 79

Figura 4. 6- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b) e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida pelo hidrogel (c). 81

Figura 4.7- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat libertada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida no hidrogel (c). 84

Figura 4.8- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida pela massa de hidrogel (c). 86

Figura 4. 9- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida por grama de hidrogel (c). 87

Figura 4.10- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat

dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida pelo hidrogel (c).	88
Figura 4.11- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat dessorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat libertada por grama de hidrogel, pela massa de difenzoquat total contida pelo hidrogel (c).	91
Figura 4.12- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat dessorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat libertada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida no hidrogel (c).	93
Figura 4.13- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat dessorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat libertada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida pelo hidrogel (c).	94
Figura 5.1- Curvas cinéticas do grau intumescimento em função do tempo para hidrogéis do sistema II, com diferentes concentrações de zeólita (0 a 1,5% m/v).	97
Figura 5.2- Grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) em função da concentração de zeólita (0 a 1,5% m/v) para hidrogéis do sistema II.	98
Figura 5.3- Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio, em em função da concentração de NaCl para o hidrogel matriz e para o hidrogéis do sistema II.	99
Figura 5.4- Curvas da razão entre o grau de intumescimento em equilíbrio, em soluções de NaCl pelo grau de intumescimento em equilíbrio, em água destilada em função da concentração de NaCl com (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), para o hidrogel matriz (em preto), hidrogel com Qs (em vermelho) e hidrogel com zeólita (em azul) do sistema II.	100
Figura 5.5- Gráfico de barras do grau intumescimento em equilíbrio em solução de 0,15 mol/L de NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ para o hidrogel matriz (em preto), hidrogel com Qs (em vermelho) e hidrogel com zeólita (em azul) do sistema II.	101
Figura 5.6- Curvas da razão entre o grau de intumescimento em equilíbrio, em soluções nas soluções salinas pelo grau de intumescimento em equilíbrio, em água destilada em função da valência dos íons dos sais NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ com 0,15 mol/L, para o hidrogel matriz (em preto), hidrogel com Qs (em vermelho) e hidrogel com zeólita (em azul) do sistema II.	102
Figura 5. 7- Gráfico cinético do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}), em água e em função do pH, para os hidrogel de PMAA-co-PAAm, PMAA-co-PAAm com 1,5% m/v de Qs, e PMAA-co-PAAm com 1,5% m/v de Qs e 1,5% de zeólita.	103

Figura 5.8- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat adsorvida em função do tempo (a), massa de paraquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de paraquat no meio de adsorção pela massa de paraquat adsorvida em função do tempo (c).

..... 104

Figura 5.9- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat adsorvida em função do tempo (a), massa de diquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de diquat no meio de adsorção pela massa de diquat adsorvida em função do tempo (c).

..... 106

Figura 5.10- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenzoquat adsorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de adsorção pela massa de difenzoquat adsorvida em função do tempo (c).

..... 107

Figura 5.11- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat libertada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida no hidrogel (c).

..... 108

Figura 5.12- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat libertada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida no hidrogel (c).

..... 110

Figura 5.13- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat libertada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida por grama de hidrogel (c).

..... 111

Figura 5.14- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat libertada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida no hidrogel (c).

..... 113

Figura 5.15- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat libertada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida no hidrogel (c).

..... 114

Figura 5.16- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat libertada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida por grama de hidrogel (c).....	115
Figura 5.17- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenzoquat desorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat libertada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida no hidrogel (c).	118
Figura 5.18- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenzoquat desorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat libertada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida por grama de hidrogel (c).....	119
Figura 5.19- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenzoquat desorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat libertada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida no hidrogel (c).	120
Figura 6.3- Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir-Freundlich, e Harkins-Jura e dados experimentais. Quantidade adsorvida de paraquat em (mg/g) de hidrogel em função da concentração da solução no equilíbrio em (mg/L), do hidrogel do sistema III com 0% m/v de zeólita.	126
Figura 6.4- Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir-Freundlich, e Harkins-Jura e dados experimentais. Quantidade adsorvida de paraquat em (mg/g) de hidrogel em função da concentração da solução no equilíbrio em (mg/L), do hidrogel do sistema II com 1,5% m/v de zeólita.	127

SUMÁRIO

1.1- INTRODUÇÃO	19
1.1.1- HERBICIDAS	19
1.1.2- POLÍMEROS	21
1.1.3- HIDROGÉIS	23
1.1.4- ÁCIDO METACRÍLICO	25
1.1.5- ACRILAMIDA	28
1.1.6- POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)-CO-POLIACRILAMIDA	30
1.1.7- POLISSACARÍDEOS	31
1.1.8- ZEÓLITAS	33
1.1.9- NANOCOMPÓSITOS DE HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITA COMO VEÍCULOS CAREADORES DE INSUMOS AGRÍCOLA	34
1.2- OBJETIVOS	35
2.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
2.1.1- MATERIAIS	37
2.1.2- SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS	37
2.1.3- VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	40
2.1.4- GRAU DE INTUMESCIMENTO	41
2.1.5- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	42
2.1.6- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	43
2.1.7- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	43
2.1.8- MICROCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	44
2.1.9- SORÇÃO E DESSORÇÃO DE HERBICIDAS	44
2.1.10- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	45
3.1- VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	49
3.2- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	52
3.3- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	56
3.4- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (TG E DTG)	57
3.6- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
4.1- GRAU DE INTUMESCIMENTO	70
4.1.1- GRAU DE INTUMESCIMENTO EM DIFERENTES FAIXAS DE pH	70

4.2- PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE HERBICIDAS DOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I (PARAQUAT, DIQUAT E DIFENZOQUAT).....	72
4.3- PROPRIEDADE DE DESSORÇÃO DE HERBICIDA PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I	78
4.3.1- LIBERAÇÃO DE PARAQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I- pH 4; 7 e 10	78
4.3.2- LIBERAÇÃO DE DIQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I - pH 4;7 e 10.....	85
4.3.3- LIBERAÇÃO DE DIFENZOQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I- pH 4; 7 e 10.....	90
5.1- GRAU DE INTUMESCIMENTO DOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II	96
5.1.1- INFLUÊNCIA DA ZEÓLITA NO GRAU DE INTUMESCIMENTO DOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II.....	96
5.1.2- GRAU DE INTUMESCIMENTO EM MEIO SALINO	98
5.1.3- GRAU DE INTUMESCIMENTO EM DIFERENTES FAIXAS DE pH	102
5.2- ADSORÇÃO DE PARAQUAT, DIQUAT E DIFENZOQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II.....	103
5.3- PROPRIEDADE DE DESSORÇÃO DE HERBICIDA PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II	108
5.3.1- LIBERAÇÃO DE PARAQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II- pH 4; 7 e 10	108
5.3.2- LIBERAÇÃO DE DIQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II- pH 4; 7 e 10.....	112
5.3.3- LIBERAÇÃO DE DIFENZOQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II- pH 4; 7 e 10.....	116
6.1- DESSORÇÃO EM DIFERENTES MEIOS SALINOS.....	122
6.2- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	125
6.3- CONCLUSÕES.....	130
REFERÊNCIAS.....	132
ANEXOS	145
Anexo 1.....	145
Anexo 2.....	147
Anexo 3.....	148
Anexo 4.....	149
Anexo 5.....	150
Anexo 6.....	151
Anexo 7.....	152
Anexo 8.....	153
Anexo 9.....	154
Anexo 10.....	154

RESUMO

Com o objetivo de aplicar agroquímicos de uma forma controlada, e reduzir os danos à saúde e ao meio ambiente causados por estes, foram desenvolvidos neste trabalho, dois novos hidrogéis a partir de dois polissacarídeos diferentes carboximetilcelulose (CMC) e quitosana (Qs), suportados em redes de poli (ácido metacrílico)-co-poliacrilamida (PMAA-co-PAAm). Também foi investigada a influência da zeólita nas principais propriedades agroquímicas desses materiais como sorção e dessorção de herbicidas. A estabilidade da zeólita na solução polimérica foi estudada por meio de medidas de viscosidade. Estes comprovaram que a adição de polissacarídeo na solução formadora dos hidrogéis possibilita a obtenção de um hidrogel nanocompósito homogêneo. A incorporação da zeólita nos hidrogéis foi confirmada pela presença das bandas características da zeólita em 798 cm^{-1} e 600 cm^{-1} nos espectros de FTIR dos hidrogéis nanoestruturados. Outros indícios de incorporação foram a redução no volume dos poros e a presença de microporos nas paredes dos poros dos hidrogéis, aumento na massa residual dos hidrogéis nanoestruturados a 800°C , observados nos resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TG), respectivamente. Constatou-se também que a presença da zeólita reduziu o grau de intumescimento desses materiais, devido ao decréscimo na elasticidade das cadeias poliméricas. Entretanto, nos resultados de dessorção observou-se que a presença da zeólita pode auxiliar no controle da quantidade de herbicida liberada, e que os hidrogéis desenvolvidos neste trabalho, liberaram o herbicida difenzoquat de uma forma lenta. Os resultados de dessorção em meio salino mostram que os hidrogéis estudados neste trabalho podem reduzir a presença de íons Al^{+3} , no qual, em solos com pH ácidos são nocivos para algumas cultura. Esses resultados indicam que além de liberar defensivos agrícolas, o uso do hidrogel na agricultura pode reduzir custos relacionados com a neutralização do solo.

Palavras-chave: Hidrogel, polissacarídeo, zeólita, dessorção, herbicidas, nanocompósitos.

ABSTRACT

In order to apply agrochemicals in a controlled manner, and to reduce the damages to the health and environment caused by these, two new hydrogels based on carboxymethylcellulose (CMC) and chitosan (Qs) polysaccharides supported on poly(methacrylic acid)-co-polyacrylamide (PMAA-co-PAAm) networks were synthesized. The influence of zeolite on the main properties of these materials such as sorption and desorption was also investigated. The stability of zeolite in the polymeric solution was studied by viscosimetry. These results showed that the addition of polysaccharide in the hydrogel-forming solution enables the obtaining of homogeneous nanocomposite hydrogels. The incorporation of zeolite into hydrogels was confirmed by the presence of spectroscopic bands at 798 cm^{-1} and 600 cm^{-1} in the FTIR nanocomposite spectra. Other indicatives were the reduction in pore volume and the presence of micropores in the pore walls of zeolite hydrogels, and increase in the residual mass of nanostructured hydrogels at 800°C , observed by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG), respectively. It was also observed that the presence of zeolite reduced the degree of swelling of these materials, due to the decrease in the elasticity of the polymeric chains. The results of desorption in saline medium show that the hydrogels studied in this work can reduce the presence of Al^{+3} ions, which in acidic soils are harmful to some crops. These results indicate that the hydrogel nanocomposites can be simultaneously used as carrier vehicles in agrochemicals controlled release and as materials to reduce the costs of the soil neutralization.

Keywords: Hydrogel, polysaccharide, zeolite, desorption, herbicides, nanocomposites.

APRESENTAÇÃO DA TESE

O processo de produção agrícola passou por importantes mudanças organizacionais e tecnológicas ao decorrer do tempo, cujo objetivo principal era de aumentar a produtividade agrícola. A adição de agroquímicos na produção rural foi uma maneira encontrada de aperfeiçoar a produção de alimentos, reduzindo custos de mão de obra, melhorando a qualidade fitossanitária da produção, e principalmente aumentando a disponibilidade de alimentos, com o intuito de alimentar um contingente populacional cada vez maior. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), este contingente poderá ser de aproximadamente 7.9 bilhões de pessoas em 2025.¹

Entretanto, o uso demasiado de agroquímicos na agricultura pode causar danos indesejados ao meio ambiente e a saúde humana. Porém, o dano ao meio ambiente causado pelo uso exacerbado desses defensivos agrícolas, pode ser reduzido através de sistemas que possam liberar essas substâncias em quantidades mínimas, mas eficazes, de forma lenta e controlada. Polímeros hidrofílicos vêm se mostrando materiais promissores, para serem utilizados como veículos carreadores para liberação controlada de insumos agrícolas.

Neste trabalho foram preparados hidrogéis compostos por uma rede polimérica baseada em poli(ácido metacrílico)-co-poliacrilamida. Foram estudados a influência da incorporação de polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) para os hidrogéis do sistema I, e quitosana (Qs) para os hidrogéis do sistema II, ambos contendo zeólita ZK406H, nas propriedades físico-químicas, de sorção e dessorção, com o intuito de investigar a potencialidade desses materiais como veículos carreadores de defensivos agrícolas para uso em sistemas de liberação controlada.

Com o objetivo de melhorar a apresentação e proporcionar uma melhor discussão dos resultados, este trabalho foi dividido em 6 capítulos:

- Capítulo I: No capítulo inicial serão apresentados dados teóricos e alguns conceitos sobre herbicidas, hidrogéis, poli(ácido metacrílico), acrilamida, poli(ácido metacrílico)-co-poliacrilamida, polissacarídeos e zeólita, com o intuito de esclarecer a escolha dos materiais que foram utilizados, nas sínteses dos

hidrogéis estudados neste trabalho. Será também ressaltada a aplicação de hidrogéis na agricultura e a importância do uso de sistemas de liberação controlada, na redução de impactos ambientais causados pelo uso excessivo de herbicidas.

- Capítulo II: Este capítulo irá discorrer sobre o procedimento experimental da tese, detalhes sobre os reagentes e parâmetros utilizados para a síntese dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados, além das técnicas utilizadas na caracterização dos materiais desenvolvidos.

- Capítulo III: Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos referentes as caracterizações das propriedades estruturais, morfológicas e térmicas da matriz de PMAA-co-PAAm e dos hidrogéis nanoestruturados dos sistemas II.

- Capítulo IV: Este capítulo contém os resultados de grau de intumescimento em diferentes faixas de pH dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados do sistema I, além de, discutir os resultados de sorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat.

- Capítulo V: O seguinte capítulo irá apresentar e discutir os resultados do grau de intumescimento em água destilada, soluções salinas e em diferentes faixas de pH dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados do sistema II, além de, discutir os resultados de sorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat.

- Capítulo VI: Neste capítulo serão discutidos os resultados de isoterma de adsorção e a influência do meio salino na liberação do herbicida paraquat pelos hidrogéis do sistema II. Estes resultados irão auxiliar, em uma melhor compreensão sobre os fatores externos que podem afetar a liberação de herbicida pela matriz. O melhor entendimento sobre estes mecanismo, poderão otimizar a aplicação destes materiais visando um maior aproveitamento do defensivo agrícola e uma redução em seu desperdício.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1- INTRODUÇÃO

1.1.1- HERBICIDAS

Devido ao crescimento populacional, a agricultura moderna ficou dependente do uso de insumos agrícolas.

Afim de aumentar a produção de alimentos de modo que abasteça a população, a utilização de defensivos agrícolas se tornou indispensável.

Por sua vez, herbicidas são agrotóxicos utilizados no manejo e controle de plantas daninhas. Sendo que uma parte significativa da poluição de água no mundo causada por agrotóxicos, se deve a contaminação pelo seu uso demasiado.²

Alguns tipos de agrotóxicos, por meio de bio-magnificação, podem acumular-se ao longo da cadeia alimentar.³ Segundo Peres e Moreira,⁴ peixes, crustáceos, moluscos e outros animais expostos à agrotóxicos, podem representar um risco potencial de contaminação humana, expondo os consumidores de carnes destes respectivos animais contaminados.

A poluição de ambientes aquáticos que geralmente são utilizados para uso humano como rios, lagos, lençóis freáticos, entre outros, são uma decorrente preocupação.

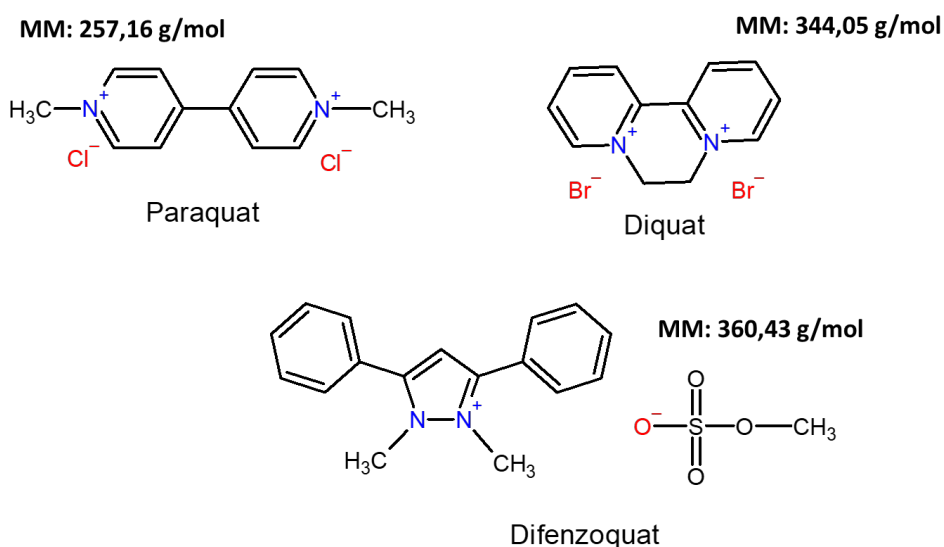
Em estudos realizados por Britto e colaboradores⁵, foram detectados traços dos herbicidas diuron e ametrina em níveis acima do tolerado pelos padrões internacionais para água destinada ao consumo humano no Rio Poxim-Mirim, e devido ao um maior escoamento, essa contaminação agrava-se em períodos chuvosos.

Devido as suas propriedades físico-químicas, como solubilidade, o paraquat, o diquat e o difenzoquat são uns dos herbicidas mais utilizados.

Entretanto, a alta solubilidade em água atribui a esses herbicidas um potencial risco ao meio ambiente, tal como contaminação de corpos hídricos.⁶⁻⁹

Adicionalmente, por possuir alta persistência no ambiente onde foi liberado, o paraquat é um dos pesticidas mais utilizados em 130 países.^{7,8} As estruturas químicas dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat estão representadas na Figura 1.1.

Figura 1.1- Estruturas químicas dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat.



Fonte: Próprio autor.

O uso de polímeros biodegradáveis capazes de absorver água e agrotóxicos solúveis, e com boas propriedades de liberação desses mesmos agrotóxicos de maneira lenta e controlada, pode trazer benefícios à agricultura tais como, reduzir a perda desses insumos por lixiviação, diminuir o contanto do agrotóxico com quem o manuseia, diminuir o número de aplicações, reduzir a quantidade de insumos agrícolas utilizados na produção de alimentos, e consequentemente, minimizar os danos ambientais e a saúde humana causada pelo uso exagerado de insumos agrícolas.

1.1.2- POLÍMEROS

Por definição, polímeros estão incluídos na classe das macromoléculas com a singularidade de possuírem unidades repetitivas ao longo de suas cadeias.

Os polímeros podem ser divididos em polímeros orgânicos, inorgânicos, naturais ou sintéticos.¹⁰

A reação química na qual os polímeros se originam é denominada polimerização, e a substância química usada como reagente é chamada de monômero. Sendo que, para que ocorra a polimerização o monômero deve possuir uma funcionalidade ≥ 2 , e na formação de polímeros com redes tridimensionais ou termorrígidos, como os hidrogéis, estes são sintetizados a partir de moléculas polifuncionais ($f \geq 3$).¹¹

As principais reações de polimerização são a policondensação e a poliadição.

A reação de policondensação ocorre quando dois grupos funcionais reativos de dois monômeros presentes no meio de reação, se unem para formar dímeros, trimeros, oligômeros, polímeros e subprodutos de baixa massa molecular. A bifuncionalidade, que um monômero deve possuir para que ocorra uma reação de policondensação, é caracterizada pela presença de dois grupos funcionais reativos em sua estrutura como exemplo de diaminas, diácidos carboxílicos, entre outros.¹⁰

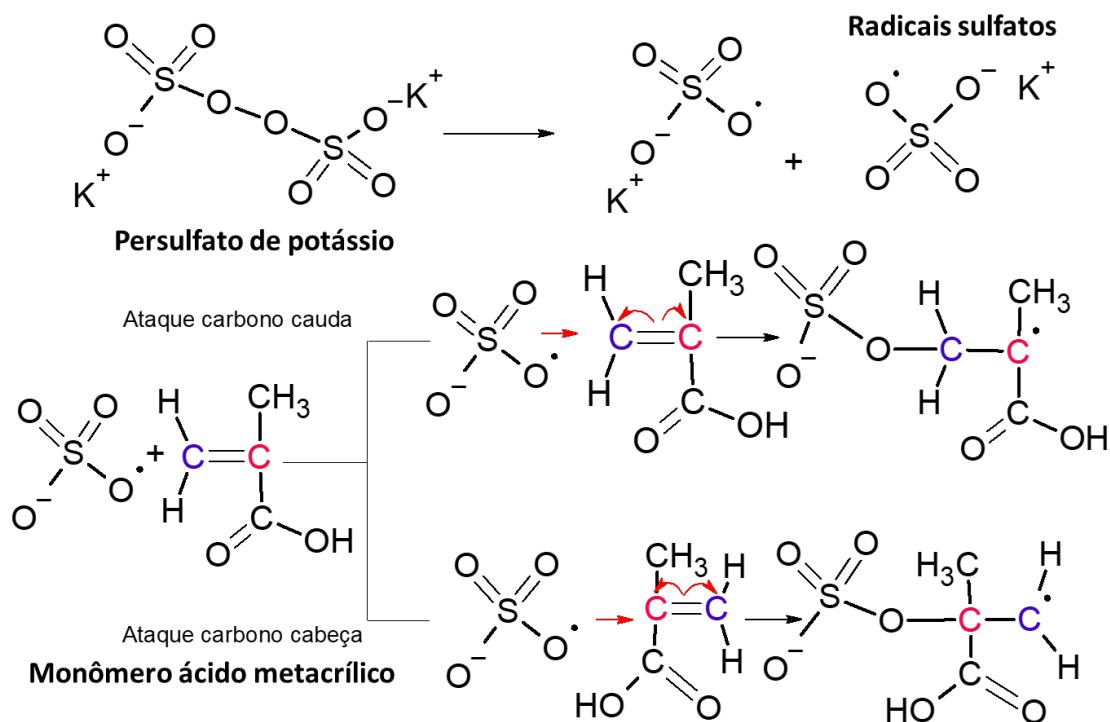
Já monômeros utilizados nas reações de poliadição, a bifuncionalidade se deve a presença de uma ligação dupla em sua estrutura. Para que ocorra a propagação da cadeia e o aumento da massa molar, a ligação dupla do monômero deve ser quebrada, dando origem a 2 pontos reativos que provocará a quebra da ligação dupla de outro monômero adjacente no meio de reação e consequentemente a transferência do ponto reativo para outro monômero adjacente, formando assim um dímero, e com a continuidade da reação consequentemente um polímero.^{10,11}

A principal singularidade da poliadição em relação a policondensação é que, para que ocorra a polimerização por poliadição é necessário o uso de um iniciador que irá destabilizar a ligação dupla do monômero.¹⁰

A ativação dos monômeros, pode ocorrer através de radiação eletromagnética como luz UV e também pode ocorrer por meio de iniciadores químicos.

Neste trabalho monômeros ácido metacrílico e acrilamida serão ativados via radical livre por meio do iniciador persulfato de potássio $K_2S_2O_8$. A Figura 1.2 ilustra um mecanismo propondo o ataque do iniciador no monômero de ácido metacrílico. O ataque pode ocorrer no carbono cabeça (carbono com o grupo lateral) ou no carbono cauda (carbono sem o grupo lateral). No entanto, devido ao impedimento estérico causado pelo grupo lateral do monômero, o ataque ocorre preferencialmente no carbono cauda.

Figura 1.2- Possíveis rotas durante a iniciação via radical livre do monômero ácido metacrílico por meio do iniciador $K_2S_2O_8$ (carbono cabeça em vermelho e carbono cauda em azul).



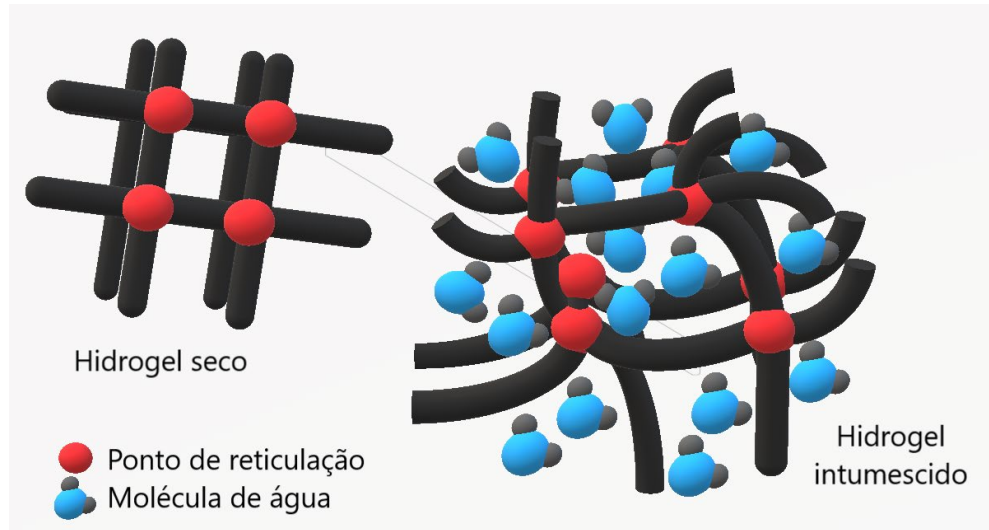
Fonte: Próprio autor.

Polímeros naturais, são obtidos por organismos vivos, e por apresentarem biocompatibilidade, biodegradabilidade e não citotoxicidade, são amplamente estudados para o desenvolvimento de matrizes para usos biomédicos e na agricultura.^{12,13} Os polímeros sintéticos vem sendo desenvolvidos como material de suporte para uso na agricultura, com o objetivo de proporcionar um ambiente favorável para o desenvolvimento de plantas. Entretanto, as principais características que credenciam esses materiais para aplicação em lavouras, estão relacionadas com suas propriedades físico-químicas tais como estabilidade, permeabilidade, e principalmente a capacidade de se manterem inertes no meio.

1.1.3- HIDROGÉIS

Hidrogéis são polímeros hidrofílicos reticulados tridimensionalmente por ligações covalentes (reticulação química), ou por interações físicas (reticulação física), sendo capazes de absorver um volume significativo de água ou fluidos em relação a sua massa seca.¹⁴ A cadeia polimérica de um hidrogel pode ser formada por meio da polimerização de um ou mais monômeros, sendo que pelo menos um dos monômeros que compõe a rede seja hidrofílico.¹⁵ Este material absorve água por meio de um fenômeno osmótico, que direciona as moléculas de água para o interior da matriz do hidrogel, fazendo com que o polímero expanda suas cadeias, aprisionando o líquido entre as mesmas.¹⁶ A Figura 1.3, ilustra um modelo da expansão das cadeias de um hidrogel reticulado tridimensionalmente, através da absorção de moléculas de água.

Figura 1.3- Modelo em 3D da expansão de uma cadeia de hidrogel reticulado por meio da absorção de moléculas de água.



Fonte: Próprio autor.

O estado termodinâmico e físico de um hidrogel reticulado que contém apenas um tipo de grupo iônico imerso em um fluido e que atingiu seu estado de equilíbrio, pode ser descrito pelos termos de energia livre de Gibbs, conforme descritos na Equação 1.1.

$$\Delta G_{total} = \Delta G_{elástico} + \Delta G_{mistura} \quad (1.1)$$

onde $\Delta G_{elástico}$ é a contribuição das forças que se opõem a expansão das cadeias do hidrogel, e $\Delta G_{mistura}$ é a afinidade do polímero com as moléculas dos fluidos ao redor.

Quando o hidrogel possui grupos catiônicos ou aniônicos em sua estrutura, o tratamento teórico do intumescimento torna-se muito mais complexo e a contribuição da natureza iônica da rede polimérica $\Delta G_{iônica}$ deve ser adicionada à Equação 1.1, conforme representado na Equação 1.2.¹⁷

$$\Delta G_{total} = \Delta G_{elástico} + \Delta G_{mistura} + \Delta G_{iônica} \quad (1.2)$$

Alguns hidrogéis têm características especiais que podem ser controladas por estímulos externos, como temperatura e pH. Para um hidrogel possuir sensibilidade ao pH, este deve ter grupos funcionais ionizáveis capazes de

serem protonados ou desprotonados em suas cadeias poliméricas, respondendo a mudanças de pH. As alterações de protonação / desprotonação nos grupos causam repulsões ou contrações nas cadeias poliméricas, influenciando propriedades importantes como grau de intumescimento, sorção e dessorção de moléculas.¹⁸ Hidrogéis com pH e resposta térmica (temperatura) são freqüentemente estudados no desenvolvimento de materiais para liberação de drogas.¹⁹ Devido a sua versatilidade, os hidrogéis estão sendo estudados para aplicação em diversas áreas como engenharia de tecidos,^{20,21} inibidor de enzimas,²² remoção de corante,²³ liberação controlada de fármacos^{24,25} e insumos agrícolas.^{26,27}

1.1.4- ÁCIDO METACRÍLICO

Devido a características como alta biocompatibilidade e biodegradação do poli(ácido metacrílico) (PMAA), o monômero ácido metacrílico tem sido muito utilizado como um importante componente em síntese de hidrogéis e copolímeros de hidrogéis para aplicações biomédicas.²⁸

Quando reticulado o hidrogel de poli(ácido metacrílico) possui excelentes propriedades de absorção de água, e por ser um polímero ionizável, a expansão de suas cadeias é altamente dependente do pH do meio.

Por sua vez, está relacionada a ionização/não ionização de grupos carboxilas presentes em sua estrutura apresentada na Figura 1.4.

Sendo que, para valores de pH superiores a 5,5, os grupos COOH se ionizam para COO⁻ causando repulsão eletrostática entre os grupos da cadeia, proporcionando também uma expansão das cadeias poliméricas, aumento assim o volume de água que pode ser alojado dentro do material.²⁹

Sabe-se que hidrogéis compostos por PMAA tem sido largamente aplicados em sistemas de liberação controlada de fármacos e defensivos agrícolas, e separação de espécies iônicas.

Panic e colaboradores,³⁰ estudaram o efeito da neutralização parcial dos grupos do hidrogel baseado em PMAA em suas propriedades adsorptivas.

O corante amarelo básico 28 (BY28) em água destilada foi utilizado como adsorvato. As investigações sobre a influência do pH e da temperatura do meio mostraram que a adsorção do corante pelo hidrogel é muito sensível a variações de temperatura e pH que ocorrem no meio de adsorção.

Estudos cinéticos, indicaram que a adsorção do corante pelo hidrogel de PMAA, sem grupos neutralizados, é predominantemente por interações físicas; já para o hidrogel de PMAA com 80% dos monômeros com grupos neutralizados (PMAA/80), a adsorção ocorre por meio de interações físicas e ligações químicas. Os estudos revelaram que ambos os hidrogéis com 0 e 80% de neutralização mostraram que podem ser usados como materiais para remoção de corantes. Porém, o hidrogel de PMAA/80 apresentou um maior grau de intumescimento, uma maior adsorção de corante, além de, uma adsorção mais rápida do corante em relação ao hidrogel de PMAA sem neutralização. Indicando que as propriedades de sorção do material estão fortemente relacionadas com a sua capacidade de absorção de água.

Em outro estudo, Tanaka et al³¹ investigaram a influência da concentração do monômero ácido metacrílico MAA sobre o grau de intumescimento da matriz do hidrogel de PMAA.

Neste estudo foi observado um decréscimo nas propriedades hidrofílicas com o aumento da concentração de MAA de 7,5 para 10 e 15% m/v ($37,7 \pm 1,5$; $14,4 \pm 3$ e $7,0 \pm 0,5$ g/g, respectivamente). Essa redução nas propriedades hidrofílicas foi atribuída ao incremento de pontos de reticulações intra e intermoleculares dos próprios grupamentos hidrofílicos do material. Neste mesmo trabalho, foi constatado ainda a necessidade de adicionar outros componentes à matriz do hidrogel devido a dificuldade de estabilizar a zeólita na solução de polimerização e também em relação a baixa resistência mecânica apresentada pelo material.

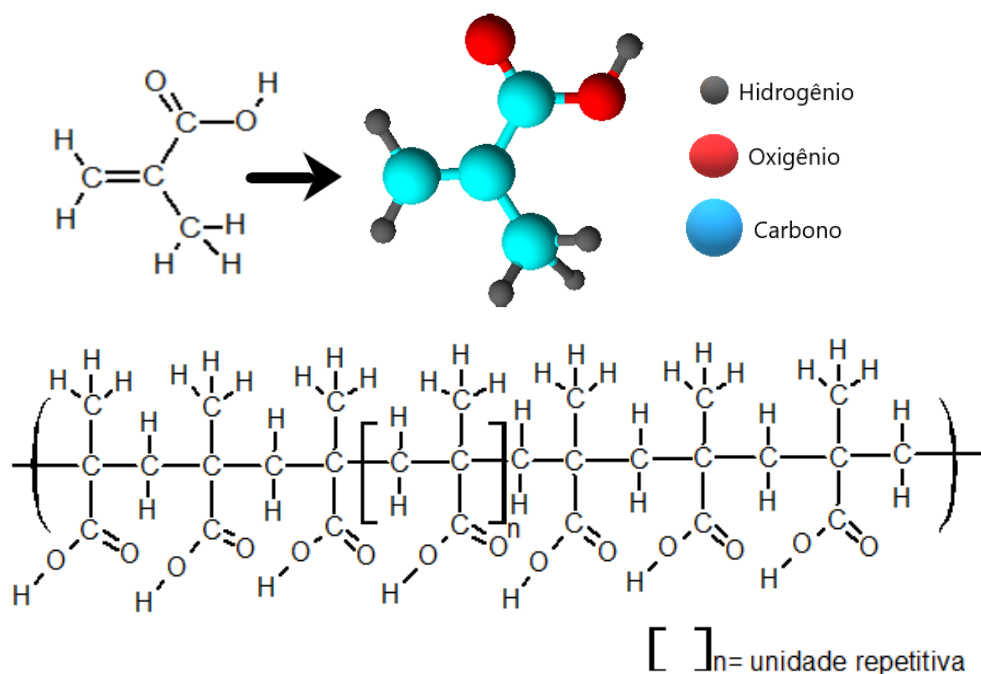
De acordo com a literatura,³² o hidrogel de PMAA pode possuir fracas propriedades mecânicas, sendo comum a adição de um comonômero, por

exemplo a acrilamida, que após a reação de polimerização formam-se copolímeros com boas propriedades, tal como a mecânica.

Em trabalhos recentes desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa, Junior e colaboradores ³³ relataram que outras importantes propriedades do hidrogel de PMAA, como grau de intumescimento e dessorção de fertilizantes podem ser potencializadas com a inserção de outro componentes, como no caso a nanoargila cloisita-Na⁺.

Junior e colaboradores³⁴ observaram também que a adição desta mesma nanoargila também provocou um incremento na estabilidade térmica do material, assim como também foi observado por Tanaka e colaboradores,³¹ em relação as propriedades térmicas do hidrogel de PMAA-co-PAAm com carboximetilcelulose com a adição da nanoestrutura zeólita ZK406H em sua matriz. A Figura 1.4 ilustra um esquema da estrutura do monômero de ácido metacrílico e do poli(ácido metacrílico).

Figura 1.4- Estrutura molecular do monômero de ácido metacrílico e da cadeia polimérica de poli(ácido metacrílico).



Fonte: Próprio autor.

1.1.5- ACRILAMIDA

A acrilamida é um monômero sintético precursor da poliacrilamida. A poliacrilamida tem potencial uso para aplicações em diversos campos, incluindo a liberação controlada de medicamentos e insumos agrícolas, e tratamento de água.³⁵ A toxicidade apresentada pelo monômero faz com que seja necessário um cuidado considerável com este material, uma vez que algumas das aplicações mencionadas acima incluem o contato com seres humanos e animais. Vale ressaltar que a toxicidade observada nos monômeros não é presenciada no produto final da polimerização da acrilamida. E apesar do fato de que hidrogéis de poliacrilamida não serem degradados por microrganismos encontrados na natureza, sua degradação pode ocorrer por meio da ação do cultivo e sais de cálcio, magnésio e ferro encontrados no solo, raios ultravioletas do sol, e um contínuo fracionamento causados por implementos agrícolas.³⁶

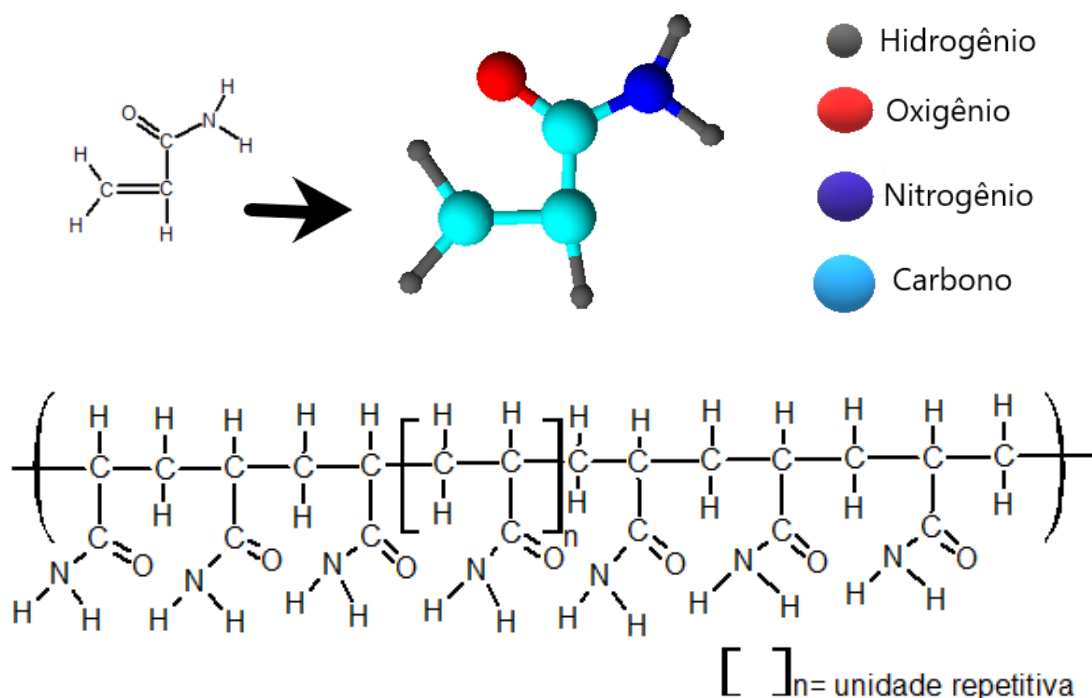
Bortolin e colaboradores³⁷ sintetizaram hidrogéis baseados em metilcelulose (MC) e AAm reticulados com N'-N' metilenobisacrilamida (MBAAm), e investigaram a influência do polissacarídeo MC e da AAm nas propriedades hidrofílicas do hidrogel, observando um aumento nas propriedades do grau de intumescimento com o acréscimo da concentração do polissacarídeo na matriz polimérica, e uma redução na absorção de água do hidrogel com o incremento na concentração da acrilamida. De acordo com os autores, a baixa resistência mecânica do polissacarídeo MC, fator que limita seu uso para determinadas aplicações, pode ser minimizada quando as cadeias do polissacarídeo são suportadas em redes de PAAm. Sendo a adição de polímeros naturais nas cadeias poliméricas de hidrogéis de PAAm um recurso estratégico, que pode ampliar as aplicações deste material para áreas médicas e tecnológicas.

A concentração do monômero residual, em particular, tem que estar em níveis inferiores a 500 ppm. Um recurso muito utilizado por pesquisadores para minimizar os resíduos oriundos da degradação da poliacrilamida, é a copolimerização da acrilamida com outros monômeros ou polímeros naturais

atóxicos, reduzindo assim a concentração de produtos residuais recorrentes da degradação da poliacrilamida.³⁸

Su e Chen³⁹ sintetizaram um novo hidrogel nanocompósito baseados em redes interpenetrantes de alginato de sódio-poliacrilamida e montmorilonita reticulados por íons Ca^{+2} . O material desenvolvido apresentou valores baixo de grau de intumescimento em equilíbrio, em comparação com as amostras controle de alginato de sódio-poliacrilamida. Entretanto, foi observado um acréscimo significativo, em comparação com suas amostras controle, bem como os hidrogéis nanocompósitos convencionais existentes, nas propriedades de resistência à tração, tensão na ruptura e energia na ruptura com o nanocompósito intumescido no estado de equilíbrio, devido as reticulações físicas provocadas pela montmorilonita e pelos íons Ca^{+2} , atingindo 106 kPa, 1000% e $0,5\text{MJm}^{-3}$, respectivamente. A estrutura química do monômero AAm e do polímero PAAm estão representados na Figura 1.5.

Figura 1.5- Estrutura química do monômero acrilamida e da cadeia polimérica de poliacrilamida.



Fonte: Próprio autor.

1.1.6- POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)-CO-POLIACRILAMIDA

As propriedades de polímeros sintéticos podem ser sinergicamente combinadas por meio de copolimerização, desenvolvendo novos materiais que possuem as principais características e propriedades de ambos os polímeros isolados. O copolímero poli(ácido metacrílico)-co-poliacrilamida (PMAA-co-PAAm) possui propriedades mecânicas superiores ao do poli (ácido metacrílico), além de, apresentar boa biocompatibilidade e biodegradabilidade, características importantes para uso na agricultura.⁴⁰ Segundo Mittal e colaboradores⁴¹ por meio de testes de degradação, hidrogéis compostos por PMAA-co-PAAm com goma ghatti foram totalmente degradados por microrganismos em um período de 2 meses.

Em outro estudo, Mittal e colaboradores⁴² desenvolveram um hidrogel floculante, biodegradável e adsorvente, formados por goma ghatti e copolímero baseado em poliacrilamida e poli(ácido acrílico), por meio da técnica de copolimerização por microondas. O hidrogel estudado além de apresentar excelentes resultados como floculante, também mostrou ser promissor como agente absorvente, absorvendo em solução aquosa, 99% do corante violeta de metileno e 96% de verde de malaquita. Também foram obtidos excelentes resultados de biodegradação por meio do método de compostagem e degradação, chegando a 92% após 60 dias de estudo. Por analogia, essas mesmas matrizes também podem ser usadas na sorção ou dessorção de pesticidas e fertilizantes na agricultura.

Shi e colaboradores²⁸ incorporaram o polissacarídeo hidroxipropil metil celulose (HPMC) em uma matriz de PMAA-co-PAAm para aplicações como veículo carreador de insulina para tratamento de diabetes. Os experimentos com células mostraram que o material desenvolvido neste trabalho não apresenta citotoxicidade, sendo um material seguro e promissor para aplicações biomédicas.

1.1.7- POLISSACARÍDEOS

Em condições ambientais, a maioria dos materiais possui baixa taxa de degradação, o que pode provocar a médio e longo prazo danos ambientais e socioeconômicos.⁴³ Polissacarídeos naturais são abundantes, possuem um baixo custo de obtenção, são renováveis, modificáveis, e também em sua maioria são biocompatíveis e biodegradáveis. Essas características tornam os polissacarídeos, materiais promissores para serem usados como matéria prima no desenvolvimento de novos hidrogéis.^{31,44} Entretanto, polímeros sintéticos possuem melhores propriedades mecânicas, mas possuem baixa biodegradabilidade e biocompatibilidade quando comparados aos polímeros naturais.^{45,46}

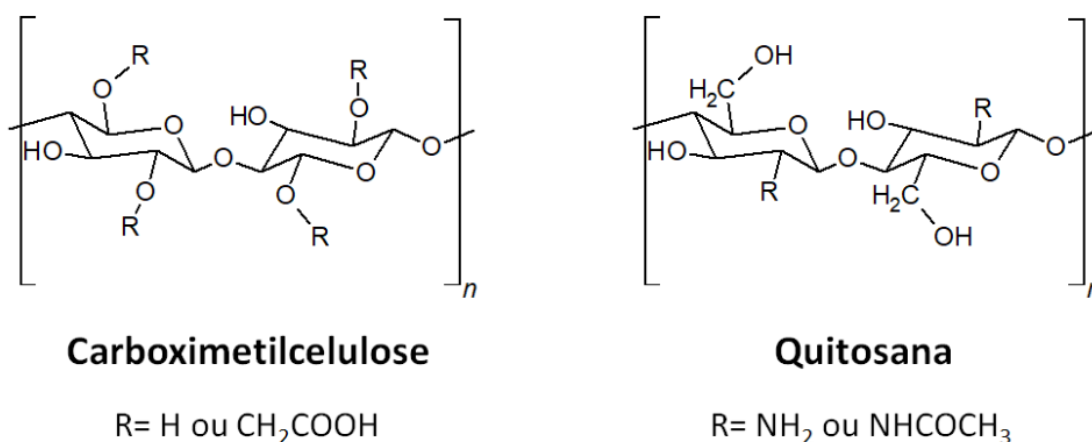
Porém, copolimerizando matrizes poliméricas sintéticas, com polissacarídeos, pode-se obter um hidrogel que possua as propriedades satisfatórias de ambas as matrizes.⁴⁷ Por exemplo, Othman e colaboradores⁴⁸ estudaram a influência do agente reticulador MBAAm e da concentração de MAA, nas propriedades térmicas e tempo de vida do hidrogel baseado em quitosana-PMAA. Neste estudo foi observado uma extensão no tempo de vida do hidrogel com o aumento da concentração de MAA em sua matriz. Além disso, as análises térmicas também mostraram que houve um aumento nos valores da Tg do material com o aumento de MAA em suas cadeias. Estes resultados estão relacionados ao aumento do tamanho e densidade das cadeias, que ocorrem devido a maior presença do monômero MAA durante a polimerização.

Aouada e colaboradores⁴⁹ estudaram a liberação do pesticida paraquat, usando hidrogéis constituídos de MC e PAAm, como veículos carreadores. Os resultados de adsorção obtidos indicaram uma melhora na eficiência da adsorção do pesticida pelo hidrogel de PAAm devido a presença de grupamentos hidroxila oriundos da MC, sendo que na ausência desses grupamentos a absorção foi reduzida. Em relação a liberação do pesticida foi observada uma alta dependência da concentração de MC nas cadeias dos hidrogéis, afetando significativamente a quantidade de pesticida liberada, atingindo uma liberação máxima de aproximadamente 23 ppm de paraquat. Essa concentração foi obtida

pelo o hidrogel com teor intermediário de MC (0,5% m/v). O aumento da concentração do polissacarídeo nas cadeias do hidrogel provocou um acréscimo na densidade da rede polimérica, acarretando em uma diminuição na difusão de moléculas de solvente e reduzindo o relaxamento das cadeias, interferindo na dessorção do pesticida pelo hidrogel. Nascimento e colaboradores⁵⁰ também observaram um incremento significativo na capacidade de absorção de água do hidrogel de PAAm com o aumento da concentração do polissacarídeo CMC na rede polimérica do hidrogel. Pelo exposto, a adição de polissacarídeos MC ou CMC na matriz do hidrogel de PAAm, além de otimizar as propriedades de liberação controlada, pode melhorar também importantes propriedades como hidrofílicas e de biodegradação. Obtendo um material mais promissor e sustentável para aplicações na agricultura.

Neste projeto foram propostas, etapas relacionadas com o desenvolvimento de hidrogéis baseados em polissacarídeos (tais como carboximetilcelulose (CMC) e quitosana (Qs)) suportados em redes poliméricas tridimensionalmente reticuladas de PMAA e PAAm contendo zeólita como nanocarga. As estruturas dos polissacarídeos utilizados neste trabalho estão ilustradas na Figura 1.6.

Figura 1.6- Possíveis conformações das estruturas das unidades repetitivas dos polissacarídeos carboximetilcelulose e quitosana.



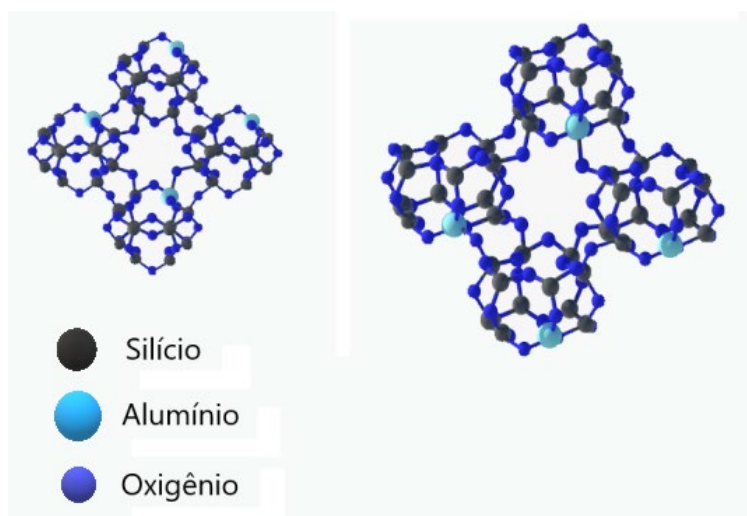
Fonte: Próprio autor.

1.1.8- ZEÓLITAS

Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos, atóxicos, geralmente possuem em sua composição metais alcalinos e metais alcalinos terrosos como compensadores de carga, e metais catiônicos tais como Fe, Mg, Na e Ca. Sua estrutura tetraédrica pode formar diversos tipos de complexos porosos tridimensionais. Devido as suas características estruturais complexas, as zeólitas apresentam propriedades de separação seletiva, armazenamento e conversão química.⁵¹ Também podem ser utilizadas como trocadores de íons, adsorventes, catalisadores, peneiras moleculares entre outros.⁵²

Uma estrutura zeolítica é composta pelo encadeamento de unidades TO_4 , onde o T representa um átomo de silício ou alumínio, coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica.⁵³ Este material também possui um baixo custo, são encontradas em abundância na natureza em regiões vulcânicas.⁵⁴ A inserção de zeólitas em hidrogéis, além de reduzir o custo de produção do material, também pode melhorar algumas de suas propriedades como de sorção e dessorção de insumos agrícolas. A Figura 1.7, ilustra uma possível estrutura zeolítica, com canais interconectados que formam uma estrutura bastante porosa com diâmetro na ordem de 0,3-0,7 nm.

Figura 1.7- Estrutura tridimensional da zeólita.



Fonte: Próprio autor.

1.1.9- NANOCOMPÓSITOS DE HIDROGÉIS CONTENDO ZEÓLITA COMO VEÍCULOS CAREADORES DE INSUMOS AGRÍCOLA

A potencialidade de nanocompósitos contendo zeólita para aplicação na agricultura é uma realidade, porém muito pouco explorada até o momento. Poucos relatos são encontrados na literatura, o que vem motivando os autores desse projeto a desenvolverem e avaliar a potencialidade desses nanocompósitos. Por exemplo, Rashidzadeh e colaboradores⁵⁵ desenvolveram novos hidrogéis nanocompósitos baseados em alginato de sódio-g-poli(ácido acrílico-co-acrilamida) e zeólita clinoptilolita aplicação como veículo de liberação controlada de fertilizantes. Esse nanocompósito demonstrou possuir, propriedades de liberação lenta e uma boa capacidade de adsorção de água, podendo reduzir perdas de fertilizantes durante suas aplicações e otimizar o uso da água na agricultura.

Em outro estudo Sakar e colaboradores⁵⁶ desenvolveram um hidrogel nanoestruturado superabsorvente baseado em CMC, PAAm e zeólita. Os autores estudaram as propriedades de intumescimento e liberação de zinco em solo arenoso. Os resultados mostraram que o hidrogéis sintetizados neste estudo apresentaram um mecanismo de absorção de água predominantemente *Fickiano*, e que a incorporação da zeólita na matriz do hidrogel provocou um decréscimo na capacidade de absorção de água do material. Entretanto, também foi observado que o hidrogel contendo zeólita melhorou a capacidade de retenção de água de solos arenosos e também enriqueceu os mesmos com sulfato de zinco através de uma liberação controlada deste micronutriente por um período de tempo prolongado.

Barbosa e colaboradores⁵⁷ investigaram a influência da inserção da zeólita nas propriedades de adsorção de herbicida paraquat pela matriz do hidrogel baseado em PAAm e CMC. Os resultados de sorção de paraquat mostraram que tanto o hidrogel matriz quanto os hidrogéis com zeólita apresentaram excelentes propriedades de sorção do herbicida paraquat, adsorvendo praticamente 100 % do pesticida. Também foi constatado pelos autores, por meio de isotermas de adsorção, que o hidrogel contendo 20% de

zeólita m/v, mostrou uma maior interação com as moléculas do herbicida em comparação com o hidrogel matriz. Além disto, a adição de zeólita na matriz do hidrogel também potencializou suas propriedades de liberação controlada, tornando o hidrogel nanocompósito um material promissor para futuras aplicações como veículo carreador de insumos agrícolas.

Com base nos dados levantados até o presente momento, neste trabalho, vale ressaltar a importância no estudo e desenvolvimento de novas tecnologias visando otimizar o manejo de compostos químicos utilizados na agricultura, com o objetivo de melhorar a qualidade e aumentar a produtividade do cultivo agrícola, sem provocar danos ao meio ambiente ocasionado pelo uso indiscriminado de defensivos agrícolas. Materiais poliméricos biodegradáveis como veículos carreadores para liberação controlada, podem ser uma opção viável e uma importante ferramenta, para um uso mais eficaz e seguro de insumos agrícolas. Neste trabalho os termos hidrogéis nanocompósitos e hidrogéis nanoestruturados foram utilizados para se referir a hidrogéis que possuem nanoestruturas zeolíticas ou outro mineral com dimensão nanométrica presentes em sua estrutura.

1.2- OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo, investigar a influência dos polissacarídeos CMC e Qs na matriz do hidrogel de PMAA-co-PAAm e zeólita com a finalidade de desenvolver e caracterizar novos hidrogéis híbridos nanoestruturados para futuras aplicações na agricultura.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Desenvolver novos hidrogéis nanoestruturados contendo polissacarídeo Qs e zeólita sustentadas em redes poliméricas reticuladas de PMAA-co-PAAm;
- Caracterizar esses novos hidrogéis em relação às suas propriedades de grau de intumescimento e cinética de intumescimento;

- Caracterizar os novos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados contendo Qs em relação a sua estrutura, cristalinidade e morfologia;

- Por meio de medidas de absorção no UV-Visível, investigar as propriedades de sorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat utilizando os hidrogéis desenvolvidos neste trabalho como veículos carreadores, avaliando também a influência que o meio de liberação pode ter sobre a dessorção destes herbicidas. Este estudo pode contribuir em uma melhor compreensão dos efeitos em que os elementos que irão entrar em contato com os hidrogéis carregados com os herbicidas contidos na água de irrigação, na superfície das folhas, ou no solo podem exercer sobre o transporte dos insumos contidos no interior do hidrogel.

CAPÍTULO II: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1.1- MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a síntese e análises das propriedades hidrofílicas, de sorção e de dessorção são apresentados pela Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Reagentes utilizados para a síntese e caracterização dos hidrogéis estudados neste trabalho e seus respectivos fornecedores .

Reagente	Fornecedor
Ácido metacrílico (MAA - 99%)	Aldrich
Acrilamida (AAM - 98%)	Vetec-Brasil
N',N metilenobisacrilamida (MBAAM - 98%)	Vetec-Brasil
Persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$ - $\geq 99\%$)	Sigma
Quitosana (Qs, $M_w = 71 \times 10^3$ g/mol, grau de desacetilação de 94%)	Polymar
Carboximetilcelulose (CMC, $M_v = 114 \times 10^3$ g/mol)	Synth-Brazil
Zeólita clinoptololite ZK406H (Tamanho do poro 4-7 Å, capacidade de troca catiônica (CEC) 0,8-1,2 meq/g, densidade de carga superficial $10.1 E^{-23}$ meq/Å ² e 99% de pureza)	St. Cloud
Paraquat dicloreto hidratado (99,5%)	Chem Service
Diquat monohidratado (99,5%)	Chem Service
Difenzoquat metilsulfato (99,5%)	Chem Service
NaCl (99%)	Vetec-Brasil
CaCl ₂ (96%)	Vetec-Brasil
AlCl ₃ (98%)	Vetec-Brasil
NaOH ($\geq 95\%$)	Vetec-Brasil
HCl (36,5-38%)	Synth-Brazil

Fonte: Próprio autor.

2.1.2- SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS

O procedimento utilizado para a obtenção dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados de PMAA-co-PAAm contendo Qs (Sistema II), são similares ao procedimento utilizado na síntese do hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC

e zeólita (Sistema I) descrito em trabalhos anteriores.³¹ Os respectivos polissacarídeos foram adicionados as sínteses, com o intuito de atuarem como agentes espessantes, aumentando a viscosidade das soluções e auxiliando na estabilidade da zeólita durante a polimerização dos nanocompósitos, além de, proporcionar diferentes características ao novo material desenvolvido em relação as suas propriedades de absorção de água ou adsorção e liberação de defensivos agrícolas, devido a diferentes grupos hidrofílicos presentes na estrutura do polissacarídeo.

Para a síntese do hidrogel matriz de PMAA-co-PAAm foi utilizado como referência, as concentrações determinadas por estudos realizados por Aouada e colaboradores.⁵⁸ As concentrações utilizadas do polissacarídeo do sistema II foram determinadas utilizando os mesmos critérios adotados para a síntese e desenvolvimento dos hidrogéis nanoestruturados do sistema I.³¹ Estes critérios investigam a influência da adição do polissacarídeo nas propriedades hidrofílicas do hidrogel matriz de PMAA-co-PAAm e a quantidade mínima de polissacarídeo na solução capaz de estabilizar e manter a zeólita homogênea durante toda a síntese do material.

As concentrações de polissacarídeos escolhidas para a síntese dos hidrogéis nanoestruturados foram de 0,75% e 1,5% m/v para os hidrogéis dos sistemas I, e II, respectivamente. A Tabela 2.1, mostra os reagentes e as concentrações utilizadas para a obtenção dos hidrogéis e hidrogéis nanocompósitos obtidos neste trabalho.

A concentração de 0,75% m/v de CMC para os hidrogéis do sistema I foi determinada em estudos anteriores,³¹ no qual verificou-se que além dessa quantidade de polissacarídeo ter sido a menor concentração estudada capaz de estabilizar 1,5% m/v de zeólita, também foi a concentração de CMC utilizada que proporcionou o hidrogel ter as melhores propriedades hidrofílicas.

Já a quantidade de quitosana utilizada para a síntese dos hidrogéis do sistema II, a concentração de 1,5% m/v de polissacarídeo foi a quantidade mínima capaz de estabilizar a zeólita na solução polimérica.

Tabela 2.2- Concentração e componentes utilizados nas sínteses dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados dos sistemas I e II.

	Matriz	Sistema I	Sistema II
MAA (m/v)	5	5	5
AAm (m/v)	5	5	5
MBAAm (mol-%)	3	3	3
CMC (m/v)	-	0,75	-
Quitosana (m/v)	-	-	1,5
Zeólita (m/v)	-	1,5	(0,5; 0,75; 1,0 e 1,5)

Fonte: Próprio autor.

A síntese dos hidrogéis teve como início a dissolução do polissacarídeo em 26,5 mL de água destilada sob agitação mecânica de 1500 rpm. Em seguida foram adicionados 5% m/v dos monômeros MAA e AAm, sequencialmente. Após a adição dos monômeros, 3% molar em relação a MAA + AAm do reticulador MBAAm foi adicionado à solução. Após, borbulhou-se N_2 na solução de polimerização por 20 minutos com o intuito de remover o oxigênio. Por fim, o iniciador $K_2S_2O_8$ foi adicionado ao sistema, afim de produzir centros ativos nos monômeros com o propósito de começar uma polimerização via radical livre.

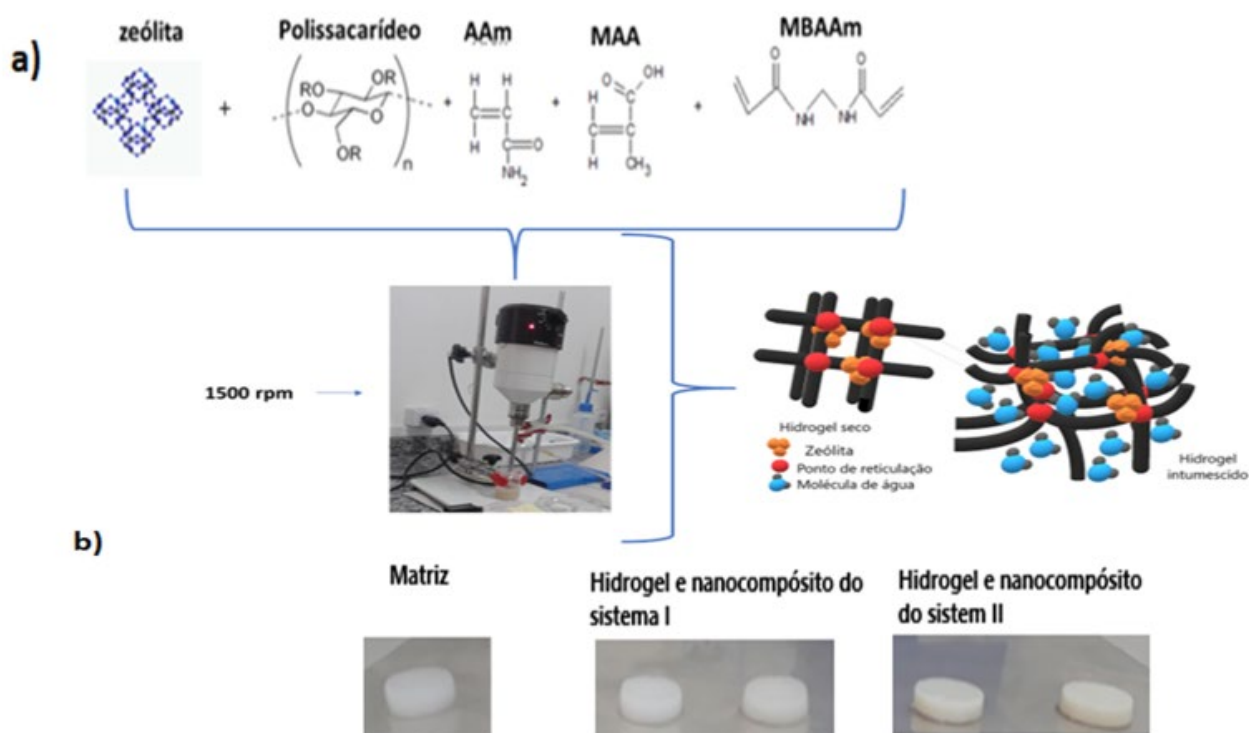
Para a síntese dos hidrogéis nanoestruturados e do hidrogel matriz foram utilizadas o mesmo método descrito acima, mas com a adição da zeólita no início da síntese ou sem a adição da zeólita e do polissacarídeo no caso do hidrogel matriz.

Após a adição do iniciador, a solução de polimerização foi adicionada em um molde de acrílico (10x10 cm) com um espaçador de borracha (0,5 cm). Para reduzir o tempo de polimerização e otimizar a etapa de propagação da matriz, o molde com a solução foi alocada em uma estufa a 70 °C durante 24 horas.

Depois de polimerizados, os hidrogéis foram imersos em água destilada para remoção dos componentes que não reagiram durante a síntese. O período de diálise para cada hidrogel foi de 7 dias, sendo que, a cada 24 horas a água de diálise foi trocada.

A Figura 2.1 (a) e (b) representam um esquema ilustrativo usado para as sínteses citadas anteriormente, e a imagem dos hidrogéis com polissacarídeo e hidrogéis nanocompósitos dos sistemas I, e II, respectivamente.

Figura 2.1- (a) Sistema de síntese com linha de nitrogênio utilizada na obtenção dos hidrogéis e nanocompósitos. (b) Imagem dos hidrogéis com polissacarídeo e hidrogéis nanocompósitos dos sistemas I e II, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

2.1.3- VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Com o objetivo de estudar a estabilidade da zeólita na solução de polimerização com diferentes polissacarídeos, foram realizadas medidas de viscosidade aparente a 25 ± 1 °C utilizando um viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro para o hidrogel e seu nanocompósito contendo 1,5% de zeólita (sistema I).

A viscosidade aparente dos hidrogéis do sistema II foram obtidas por meio de medidas de tempo de escoamento em um viscosímetro capilar de vidro. Para a obtenção de um valor satisfatório da média do tempo t , foram realizadas 15 medidas de escoamento. Os valores da viscosidade ν (Cst) e da viscosidade

aparente μ (cP) foram calculados pelo emprego das equações 2.1 e 2.2, onde K é uma constante e α é a densidade da solução.⁵⁹

$$v = Kt \quad (2.1)$$

$$\mu = v\alpha \quad (2.2)$$

Vale ressaltar que as medidas de viscosidade do sistema II, foram realizadas pelo viscosímetro capilar, devido a necessidade da adição de ácido metacrílico para solubilizar a quitosana na solução, sendo que, a presença do ácido metacrílico, poderia provocar danos ao viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro.

Com exceção das soluções dos hidrogéis do sistema II, que continham ácido metacrílico, o respectivo polissacarídeo, água e/ou zeólita, as soluções para as medidas de viscosidade dos hidrogéis do sistema I, incluíam apenas o respectivo polissacarídeo, água e/ou zeólita.

2.1.4- GRAU DE INTUMESCIMENTO

As propriedades hidrofílicas e a capacidade de absorção de água do hidrogel matriz de PMAA-co-PAAm, dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados do sistema II, foram obtidas através de medidas de grau de intumescimento.

Para obtenção dos dados, após a diálise os hidrogéis foram cortados por meio de um molde cilíndrico de aço inox (diâmetro de 2,6 cm), e colocados em estufa a 40 ± 1 °C para secagem. Em seguida, a massa das amostras secas foram obtidas por meio de uma balança analítica. Posteriormente as amostras foram imersas em 20 mL de água destilada, tendo a sua massa medida em períodos de tempo pré-determinados (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 32 e 48 h). Os valores de grau de intumescimento foram calculados através da equação 2.3.⁵⁰

$$Q_t = \frac{m_t}{m_s} \quad (2.3)$$

onde m_s e m_t são os valores da amostra seca e amostra intumescida após um determinado tempo t .

Variações na concentração salina e no pH do meio de intumescimento também foram investigadas com o objetivo de estudar e compreender melhor possíveis mudanças no comportamento dos materiais que poderão ocorrer em diferentes meios de aplicação, devido à composições distintas que o local de aplicação poderá possuir.

Para estudar a influência da concentração salina no meio de intumescimento, foram preparadas soluções salinas de NaCl (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), CaCl_2 (0,15 mol/L), AlCl_3 (0,15 mol/L). Para investigar o comportamento hidrofílico dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados dos sistemas I e II foram feitas soluções de NaCl 0,1 mol/L com diferentes valores de pH.

Os resultados de grau de intumescimento em água destilada e em soluções salinas do sistema I foram obtidos em estudos anteriores realizados por Tanaka et al.³¹

Os valores de grau de intumescimento com diferentes valores de pH do sistema I e II foram obtidos utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente. Entretanto, os valores de pKa das amostras estudadas foram obtidas pelo método descrito por Aouada e colaboradores⁵⁸, onde os valores de pKa foram calculados pela derivada das curvas de Q_{eq} pelos valores de pH utilizados neste estudo, Anexo 1.

2.1.5- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para identificação dos grupos funcionais de cada componente presente na estrutura dos hidrogéis e dos hidrogéis nanoestruturados dos sistemas II do hidrogel matriz de PMAA-co-PAAm, além de, investigar possíveis interações que ocorrem entre esses grupos, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier.

As amostras secas à $35 \pm 1^\circ \text{C}$ e pulverizadas de zeólita ZK406H, hidrogel matriz de PMAA-PAAm, hidrogel com quitosana, e hidrogéis nanoestruturados

com zeólita (0,5; 1 e 1,5% m/v) foram misturadas com brometo de potássio (KBr) e prensadas sobre alta pressão, para a obtenção das pastilhas.

Os espectros foram adquiridos por meio de um espectrômetro Nicolet-NEXUS 610 FTIR. Neste trabalho foram utilizados parâmetros baseados nas análises de FTIR realizadas por Fernandes e colaboradores,⁶⁰ 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

2.1.6- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A estrutura e cristalinidade da zeólita pura, hidrogel do sistema II e de seus respectivos nanocompósitos contendo zeólita (0,5; 1 e 1,5% m/v) foram investigadas por meio da técnica de difração de raios-x (DRX). Para esta técnica foram usadas amostras secas e pulverizadas do hidrogel com quitosana e dos nanocompósitos do sistema II. As análises foram realizadas em um difratrômetro Shimadzu, modelo XDR-600, utilizando os seguintes parâmetros: fonte de raio x de Cu_{α} , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, voltagem 30KV, corrente 40 mA, intervalo angular de 4 à 50°, e velocidade de varredura de 1°/min.³³

2.1.7- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

As propriedades térmicas dos hidrogéis e hidrogéis nanocompósitos do sistema II foram investigadas por meio de análise termogravimétrica (TG). Nas medidas realizadas a partir do equipamento TA Instruments SDT Q600, aproximadamente 8-10 mg de amostra seca e pulverizada foi inserida em um porta amostra de platina, que foi aquecido a partir da temperatura ambiente até 800 °C, a 10 °C min^{-1} . Durante as medidas o gás inerte nitrogênio foi inserido ao ambiente com um fluxo de 100 mL/min.³⁴

2.1.8- MICROCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da superfície do hidrogel e dos nanocompósitos dos sistemas II e do hidrogel matriz foram estudadas através de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, EVO/LS15. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para que ocorresse um congelamento criogênico, em seguida foram liofilizadas a temperatura aproximada de -55 °C durante 24 horas, com o intuito de conservar a estrutura inicial do material. Após este processo, as amostras liofilizadas foram alocadas em um porta amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro. A tensão de aceleração usada foi de 7 kV.

2.1.9- SORÇÃO E DESSORÇÃO DE HERBICIDAS

A potencialidade dos hidrogéis e dos nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho como veículos carreadores de insumos agrícolas, foi investigada por meio de estudos de sorção e dessorção de três diferentes tipos de herbicidas: paraquat, diquat e difenzoquat.

Os resultados de sorção de herbicida foram obtidas por meio da imersão de amostras secas com massa entre 0,08 e 0,1 g em soluções contendo aproximadamente 40 ppm de cada um dos herbicidas citados anteriormente. As medidas de dessorção foram obtidas através da imersão dos hidrogéis carregados com herbicida em 30 mL de soluções de NaCl (0,1 mol/L) com diferentes faixas de pH (4, 7 e 10).

A concentração de herbicida sorvida ou liberada pelos hidrogéis foram obtidas através de medidas de UV-Visível (paraquat λ = 257 nm, diquat λ = 308 nm e difenzoquat λ = 254 nm) a 25 °C. Para determinar a absorbância das soluções foi utilizado um Espectrômetro UV-VIS Shymadzu. Para quantificar a concentração do agroquímico no meio de sorção ou liberação foi construída uma curva de calibração com soluções de herbicidas com concentrações já conhecidas, sendo que a concentração de herbicida no meio, foi obtida através da equação 2.4.

$$C_t = \frac{Abs \pm y}{a} \quad (2.4)$$

onde C_t é a concentração obtida em um determinado tempo t , Abs é a absorbância observada no espectro obtido pelo espectômetro UV-VIS, y e a , são os coeficientes linear e angular, respectivamente.

A quantidade de herbicida adsorvida por grama de hidrogel e a porcentagem da concentração adsorvida de herbicida foram calculadas por meio das equações 2.5 e 2.6, respectivamente. Para quantificar os valores de quantidade liberada e % liberada foram utilizadas as mesmas equações.

$$q_t = \frac{[C_0 - C_t] \times V}{m} \quad (2.5)$$

$$ads(\%) = \frac{q_t}{q_{max}} \times 100 \quad (2.6)$$

onde q_t é a massa de herbicida adsorvida ou liberada por grama de hidrogel (mg.g^{-1}), m é a massa de hidrogel imersa na solução, V é o volume da solução adsorvente, q_{max} é a quantidade máxima de herbicida adsorvida ou liberada e C_0 e C_t são a concentração inicial e a concentração de herbicida na solução de herbicida após um determinado tempo de adsorção ou liberação, respectivamente.

O Anexo 2 mostra as curvas de absorbância do paraquat (a), diquat (b) e difenzoquat (c). A partir de curvas de absorbância como esta, foi possível quantificar os valores de adsorção e dessorção de herbicidas.

2.1.10- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os processos de adsorção pelos hidrogéis do sistema II, também foram investigados, por meio das equações linearizadas dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Freundlich-Langmuir e Harkins-Jura. Estes modelos são baseados na correlação entre a quantidade de determinado soluto adsorvido e a quantidade residual na solução.⁶¹

O modelo de Langmuir descreve um mecanismo de transporte de moléculas de adsorbato em monocamada, em que cada sítio ativo do material adsorvente, irá comportar apenas uma molécula de adsorbato e que durante a adsorção, não ocorrem interações entre as moléculas do composto adsorvido. A equação de Langmuir (Eq 2.7) e sua forma linearizada (Eq 2.8) estão apresentadas abaixo.

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.7)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_L} C_{eq} \quad (2.8)$$

onde C_{eq} e q_{eq} são a concentração remanescente de adsorbato no estado de equilíbrio e a quantidade do composto adsorvido por grama de adsorvente no estado de equilíbrio, respectivamente, K_L é a constante de interação entre o material e o componente adsorvido e α_L é a energia de adsorção.

Ao contrário do modelo de Langmuir, a equação de Freundlich propõe um mecanismo de adsorção em multicamada em um sistema não ideal, por um material heterogêneo, no qual, os sítios ativos possuem diferentes energias de atração. As equações abaixo 2.9 e 2.10, ilustram a equação de Freundlich e a sua forma linearizada, respectivamente.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2.9)$$

$$\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (2.10)$$

onde K_F e $1/n$ são as constantes de adsorção de Freundlich e constante de heterogeneidade do material.

A equação 2.11 ilustra o modelo de adsorção proposto por Dubinin-Radushkevich, usado para representar mecanismos de adsorção heterogêneos. Esta isoterma é muito semelhante ao modelo de Langmuir, mas associa

superfícies homogêneas ou energia potencial constante.⁶² A equação linearizada de Dubinin-Radushkevich está representada pela Eq 2.12.

$$q_{eq} = q_m \times \exp(-K \times \varepsilon^2) \quad (2.11)$$

$$\ln q_{eq} = \ln q_{max} - K \times \varepsilon^2 \quad (2.12)$$

Sendo o potencial de Polanyi representado por ε , q_{max} é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama de hidrogel e K é a constante de adsorção associada à energia de adsorção do modelo de Dubinin-Radushkevich. O potencial de Polanyi, pode ser obtido através da Eq 2.13.

$$\varepsilon = R \times T \times \left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (2.13)$$

Em que R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura da medida em Kelvin (25 °C = 298,13 K). Usando o modelo de Dubinin-Radushkevich, pode-se calcular ainda a energia de adsorção E (KJ/mol), por meio da Eq 2.14.

$$E = \left(\frac{1}{\sqrt{2K}}\right) \quad (2.14)$$

As constantes A_t (L/mg) e b_t (Jg/mol) descritas pelo modelo de Temkin, foram obtidas por meio da Eq 2.15.

$$q_{eq} = \frac{R \times T}{b_t} \times \ln A_t + \frac{R \times T}{b_t} \times \ln C_{eq} \quad (2.15)$$

O modelo de Freundlich-Langmuir, também foi empregado neste trabalho. A equação 2.16 representa a equação linearizada do modelo da isoterma de Freundlich-Langmuir usado para a obtenção dos valores do grau de heterogeneidade do adsorvente (n), da quantidade máxima adsorvida (q_{max}) e da constante de equilíbrio (K').

$$\frac{C_{eq}^{1/n}}{q_{eq}} = \frac{1}{K' q_{max}} + \frac{C_{eq}^{1/n}}{q_{max}} \quad (2.16)$$

Por fim, o último modelo de isoterma de adsorção usado neste estudo foi o modelo descrito por Harkins-Jura, no qual, supõe que a adsorção ocorre em multicamadas e que os sítios ativos do material adsorvente apresentam uma distribuição irregular. A forma linear da equação de Harkins-Jura (Eq 2.17) está exibida abaixo.

$$\frac{1}{q_{eq}^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \ln C_{eq} \quad (2.17)$$

onde A e B são as constantes de adsorção de Harkins-Jura.

A influência da zeólita na cinética de adsorção dos hidrogéis do sistema III também foi analisada por meio dos modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem (Eq 2.18) e o modelo de pseudosegunda ordem (Eq 2.19).

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - K_1 t \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (2.19)$$

onde q_t é a quantidade de soluto adsorvido no tempo t , K_1 e K_2 são as constantes de taxa de adsorção de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, respectivamente.

Os modelos matemáticos de isoterma e cinética de adsorção e a metodologia usada nesta análise foram baseados nos trabalhos apresentados por Barbosa,⁵⁷ Garcia,⁶¹ Fávere e colaboradores,⁶² Barbosa e colaboradores,⁶³ e Chen e colaboradores⁶⁴.

CAPÍTULO III: INFLUÊNCIA DOS POLISSACARÍDEOS NA ESTABILIZAÇÃO DA ZEÓLITA DURANTE A POLIMERIZAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ENVOLVENDO AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E TÉRMICAS DOS HIDROGÉIS E NANOCOMPÓSITOS DOS SISTEMAS II

Este capítulo irá discorrer sobre a influência da quantidade dos polissacarídeos CMC e Qs sobre a viscosidade das solução poliméricas, e como esta propriedade está diretamente associada com a estabilização da zeólita nas soluções dos hidrogéis nanocompósitos. Apresentará também os resultados de FTIR, DRX, TG e MEV dos hidrogéis com Qs (sistema II).

Vale ressaltar que os resultados de FTIR, DRX, TG e MEV dos hidrogéis com CMC (sistema I) foram discutidos na dissertação de mestrado do autor desta tese⁶⁵ e em trabalhos anteriores.³¹

3.1- VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Durante a síntese dos hidrogéis as partículas de zeólita se encontram finamente divididas sob agitação e em meio aquoso. Ao cessar a agitação e após o aumento da massa dos cristais, devido à colisões entre as partículas dispersas na solução, os cristais de zeólita tendem a precipitarem. De acordo com Saha e Bhattacharya,⁶⁶ alguns polissacarídeos podem ser inseridos no sistema com o intuito de aumentar a viscosidade, atuando como agentes espessantes. Para investigar a estabilidade da zeólita na solução de polimerização e estudar os fenômenos que ocorrem entre a nanoestrutura zeolítica e os componentes que irão integrar a estrutura do hidrogel presentes na solução foram realizadas medidas de viscosidade aparente. A Tabela 3.1 apresenta os resultados de viscosidade aparente das soluções poliméricas com polissacarídeo e polissacarídeo-zeólita dos sistemas I e II.

Nota-se que os valores de pH das soluções poliméricas se encontram em faixas entre os valores de pKa dos grupos COOH e NH₂ observados nos resultados de grau de intumescimento em função do pH discutidos nos capítulos IV e V, desta tese.

Dentro desta faixa de pH, os grupos carboxilas da CMC e os grupamentos amida da Qs se encontram protonados na forma de COOH e NH_3^+ , o que potencializa as forças de atração entre as cadeias do polissacarídeo e as moléculas de H_2O , reduzindo a mobilidade das moléculas de solvente do sistema, causando um incremento na viscosidade da solução.

A influência do polissacarídeo na viscosidade da solução polimérica pode ser afetada pela quantidade de polissacarídeo na solução, ou pela magnitude das forças de atração entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos presentes na macromolécula. A maior viscosidade da solução do sistema I sem a zeólita (336,9 cP) pode ser atribuída a maior massa molecular do polissacarídeo. Devido as melhores propriedades como agente espessante da CMC, foi necessário uma menor quantidade de polissacarídeo nas soluções dos hidrogéis do sistema I (0,75% m/v) em comparação ao sistema II (1,5% m/v).

Nos valores apresentados na Tabela 3.1, pode-se notar também que na viscosidade nas soluções contendo zeólita dos sistema I e II, houve um acréscimo na viscosidade, possivelmente ocasionado pela formação de complexos zeólita/polissacarídeo.

O maior incremento na viscosidade observada no sistema II, pode ser atribuída a maior atração entre a superfície com carga parcial negativa da zeólita e a carga parcial positiva dos grupamentos NH_3^+ da Qs.

Pois o acréscimo na magnitude da atração, pode ter provocado um aumento no número de interações entre nanoestruturas zeolíticas presentes na solução e o polissacarídeo.

Proporcionando uma estrutura zeólita/polissacarídeo com uma força de atração com maior magnitude, provocando uma redução na energia cinética molecular das moléculas de solvente e aumentando a viscosidade da solução. A Figura 3.1, apresenta um esquema ilustrativo dos efeitos discutidos anteriormente que influenciam a viscosidade das soluções do sistema I e II, com e sem zeólita.

Por meio dos resultados de viscosidade discutidos neste trabalho, pode-se constatar que a zeólita pode ser estabilizada em meio aquoso, através da adição de macromoléculas que atuem aumentando a viscosidade da solução.

Outro fator que pode estar relacionado é a diminuição do número de colisões entre as partículas de zeólita presentes no meio, devido a redução na energia cinética molecular dessas partículas.

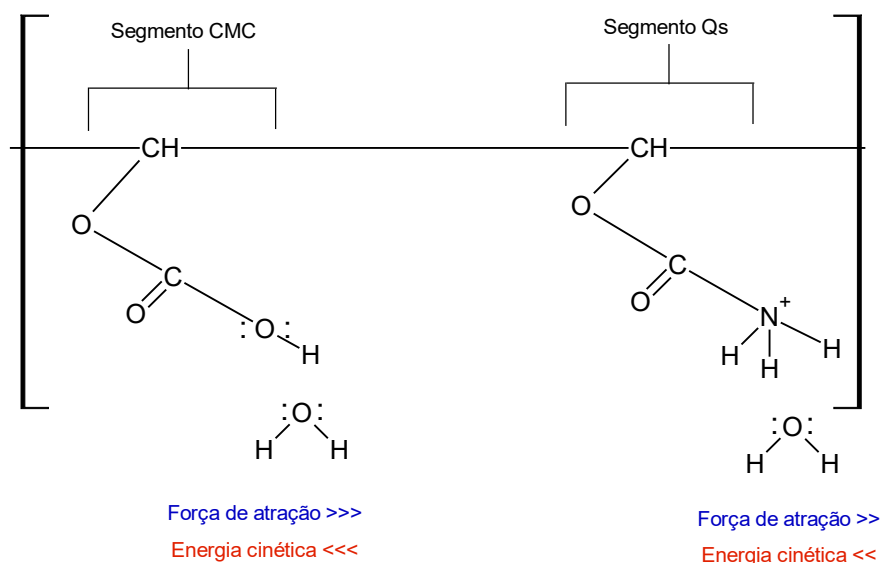
Desta forma, a intensidade desses dois fenômenos, pode influenciar na quantidade de polissacarídeo, que poderá ser utilizado no desenvolvimento de novos hidrogéis nanoestruturados.

Tabela 3.1- Valores da viscosidade das soluções poliméricas dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados dos sistemas I e II

Solução	Viscosidade (cP)	pH
Água	1,0	5,0-5,5
Hidrogel Sistema I	336,9	2,97
Nanocompósito Sistema I	341,1	2,98
Hidrogel Sistema II	241,5	3,25
Nanocompósito Sistema II	428,1	3,24

Fonte: Próprio autor.

Figura 3.1- Esquema ilustrativo das forças de atração entre os grupamentos dos polissacarídeos CMC e Qs, e a sua influência na energia cinética das moléculas de água na solução.



Fonte: Próprio autor.

3.2- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados foram caracterizados por meio da técnica de espectroscopia de FTIR, a fim de averiguar a presença de grupamentos característicos da zeólita e dos respectivos polissacarídeos, inseridos na matriz de PMAA-co-PAAm nas sínteses do sistema II.

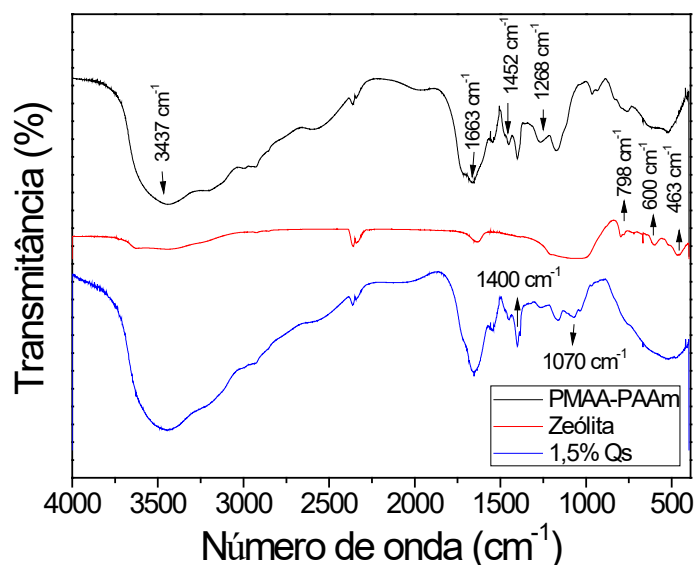
Na Figura 3.2, a curva em preto, representa o espectro do hidrogel matriz de PMAA-co-PAAm. Nesta foi observado uma banda característica dos grupos carboxilas do PMAA em 1452 cm^{-1} , oriundo da ligação C-O.⁶⁸ Picos atribuídos as espécies PAAm e ao reticulador MBAAm, também presentes na estrutura do hidrogel, mais precisamente os relacionados a vibrações de alongamento fora do plano das ligações C-N, podem ser vistos em 825 cm^{-1} e 668 cm^{-1} , e em 1268 e 1113 cm^{-1} relacionadas a vibrações de alongamento no plano das ligações C-N.⁵⁰ Outros picos relacionados a movimentos vibracionais que podem nestas 3

espécies estão localizados em 3437 cm^{-1} e 1663 cm^{-1} , sendo associados a vibrações de alongamento de grupos O-H ou N-H, e alongamento C=O, respectivamente.^{30,50} Outros picos oriundos de movimentos C=O são vistos em 1715 e 1268 cm^{-1} . Também foi observado um pico em 2924 cm^{-1} , relacionado com o alongamento assimétrico do CH_2 .³⁰

Nos espectros do hidrogel com polissacarídeo do sistema II (em azul), pode-se observar, uma similaridade com o espectro do hidrogel matriz. Entretanto, nota-se o aparecimento de um pico característico do alongamento simétrico C-C em 1070 cm^{-1} para o sistema II.⁶⁷ O aparecimento deste pico pode estar associado com o incremento no número de grupos CH_2OH presentes no polissacarídeo Qs. Também pode-se observar no espectro do sistema II, um aumento na intensidade do pico atribuído a flexão no plano de N-H, em 1400 cm^{-1} .⁴² Esses resultados indicam que houve uma incorporação do polissacarídeo nas cadeias de PMAA-co-PAAm.

Na curva em vermelho representando o espectro da zeólita, também foram observados picos em 3450 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} atribuídos ao alongamento e flexão do Si-OH e Al-OH, respectivamente. Bandas características de movimentos de alongamento simétrico e assimétrico de Si-O foram observados em 1075 cm^{-1} e 667 cm^{-1} . Além destes, outras bandas oriundas de alongamento de grupos Si-O, podem ser observados em 798 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . Também pode-se notar uma banda em 463 cm^{-1} que está associado com a flexão da ligação Si-O.^{30, 31, 55, 69}

Figura 3.2- Espectros de FTIR do hidrogel de PMAA-co-PAAm (em preto), zeólita (em vermelho), PMAA-co-PAAm com Qs (em azul).



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 3.2 estão indicadas as principais bandas espectroscópicas dos hidrogéis do sistema II.

Tabela 3.2- Número de onda dos grupos observados nos espectros do hidrogel matriz e dos hidrogéis do sistema II.

	PMAA-co-PAAm	PMAA-co-PAAm com Qs
O-H e N-H alongamento ^{30, 50}	3437 cm ⁻¹	3433 cm ⁻¹
C=O ³⁰	1715-1268 cm ⁻¹	1268 cm ⁻¹
Alongamento C=O ^{30, 50}	1663 cm ⁻¹	1653 cm ⁻¹
C-N alongamento ⁵⁰	1268 e 1113 cm ⁻¹	1267 e 1111 cm ⁻¹
CH ₂ alongamento assimétrico ³⁰	2924 cm ⁻¹	2922 cm ⁻¹
N-H alongamento fora do plano ⁵⁰	825-668 cm ⁻¹	668 cm ⁻¹
C-C alongamento simétrico ⁶⁸		1070 cm ⁻¹
C-O ⁶⁷	1452 cm ⁻¹	1450 cm ⁻¹

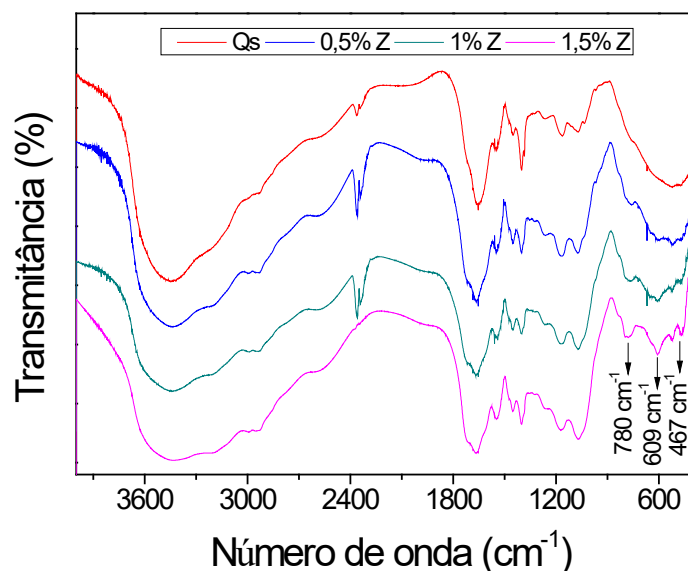
Fonte: Próprio autor.

A presença da zeólita na matriz polimérica dos nanocompósitos do sistema II também foi investigada, e seus espectros estão ilustrados na Figura 3.3. Assim como foi observado anteriormente nos espectros dos sistema I, os nanocompósitos do sistema II, também possuem um padrão semelhante ao do

hidrogel com polissacarídeo. Verificou-se um deslocamento na dos picos referentes a zeólita nos espectros dos nanocompósitos. Por exemplo, os picos característicos do alongamento de Si-O presentes no espectro da zeólita em 798 e 600 cm^{-1} , foram observados em 765 e 600 cm^{-1} nos espectros dos nanocompósito com 0,5 e 1,0% de zeólita, e em 780 e 609 cm^{-1} no espectro do nanocompósito com 1,5% de zeólita. Nota-se também a presença da banda espectroscópico da zeólita, associado ao movimento de flexão de Si-O, no espectro dos nanocompósitos com 1,0 e 1,5% de zeólita em 465 e 467 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros dos hidrogéis e nanocompósitos do Sistema II discutidos anteriormente, indicaram uma possível interação entre a matriz do hidrogel e a nanoestrutura zeolítica.

Figura 3.3- Espectros de FTIR do hidrogel de PMAA-co-PAAm com Qs (em vermelho), PMAA-co-PAAm com Qs e 0,5% de zeólita (em azul), PMAA-co-PAAm com Qs e 1% de zeólita (em verde) e PMAA-co-PAAm com Qs e 1,5% de zeólita (em rosa).

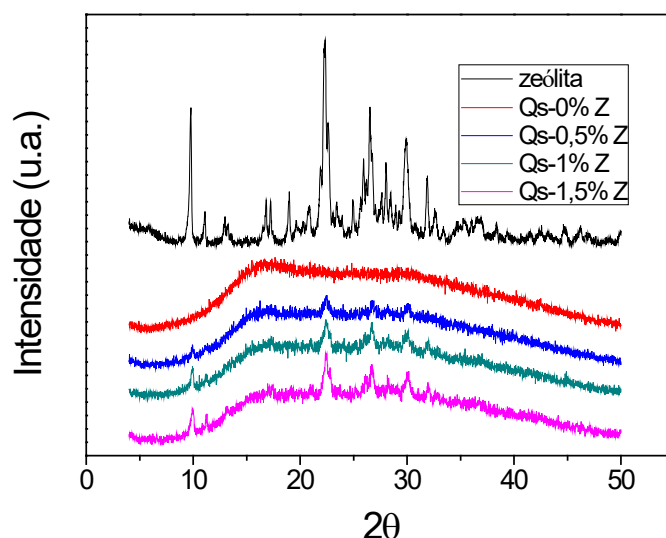


Fonte: Próprio autor.

3.3- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A influência da zeólita na estrutura-cristalinidade dos hidrogéis nanocompósitos com 0,5; 1,0 e 1,5% m/v de zeólita dos sistemas II foram estudadas através da técnica de difração de raios-X (DRX), conforme apresentados nos padrões de DRX da Figuras 3.4.

Figura 3.4- Padrões de DRX da zeólita pura (em preto), do hidrogel com Qs (em vermelho), e dos nanocompósitos com 0,5; 1,0 e 1,5% m/v de zeólita (em azul, verde e rosa, respectivamente).



Fonte: Próprio autor.

O padrão de DRX em preto é atribuído ao difratograma da zeólita pura. Este apresentou picos bem definidos, característicos de um composto que possui uma estrutura cristalina. Já os padrões de DRX em vermelho, correspondente aos hidrogéis com polissacarídeo, apresentaram apenas um pico alongado que se inicia aproximadamente em $2\theta = 9,0^\circ$ e termina em aproximadamente $2\theta = 22,2^\circ$. Os padrões de DRX obtidos para o hidrogel com polissacarídeo é característico de materiais com estruturas amorfas, o que já era

esperado devido ao espaçamento entre as cadeias causados pelas reticulações químicas na estrutura da matriz polimérica.

Nota-se nos padrões correspondentes aos nanocompósitos com 0,5; 1,0 e 1,5% m/v de zeólita um perfil correspondente ao de um material amorfo, semelhante aos discutidos anteriormente. Entretanto, pode-se observar alguns picos cristalinos que são oriundos da zeólita. Mais especificamente, o pico de difração da zeólita em $2\theta = 9,77^\circ$; $d = 0,91$ nm, pode ser observado nos padrões de DRX dos nanocompósitos com 0,5; 1,0 e 1,5% de zeólita. Outros três picos de difração nos nanocompósitos se intensificam com a concentração de zeólita: $2\theta = 22,30^\circ$; $26,53^\circ$ e $29,93^\circ$, $d = 0,40$; $0,34$ e $0,30$ nm, respectivamente. Estes resultados estão corroborando os resultados de FTIR, comprovando a incorporação da zeólita nas matrizes estudadas.

Em estudos anteriores,^{31,65} a inserção da zeólita na matriz polimérica do Sistema I, também exibiu a presença dos picos oriundos da zeólita nos espectros de FTIR, e também pode-se observar a presença dos picos oriundos da estrutura cristalina na zeólita. Estes resultados comprovam portanto a incorporação da zeólita na matriz dos hidrogéis dos dois sistemas.

3.4- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (TG E DTG)

Com o uso da técnica de análise termogravimétrica (TG) e das curvas de DTG, obtidas a partir das curvas de TG, foram estudadas neste trabalho as temperaturas de degradação do hidrogel matriz e dos hidrogéis com polissacarídeo dos sistemas II, além de investigar a influência da zeólita na estabilidade térmica desses materiais. Na Figura 3.5 (a) e (b), pode-se observar nas curvas referente a zeólita apenas uma leve perda de massa de aproximadamente 10%. Inicialmente, a curva apresenta uma queda entre 29 e 200°C com T_{max} em 57,9°C, sendo esta redução na massa de aproximadamente 8% causada predominantemente pela desidratação da zeólita, devido a evaporação da água presente em sua estrutura. Este fenômeno ocorre de forma gradativa, devido a presença da água em diferentes regiões do arranjo da zeólita,

e as diversas interações que ocorrem com as moléculas de água durante a sua remoção da estrutura zeolítica. Após 300 °C, a curva de TG da zeólita apresenta uma redução mais paulatina até 800 °C, apresentando perda de massa de apenas 2%. Essa redução na massa pode ser atribuída a perda dos grupos silanóis O-H devido a desidroxilação da zeólita.^{31,70-72}

Nota-se na curva do hidrogel matriz, um leve declínio na curva em aproximadamente 35 °C até 139 °C. Esse decréscimo corresponde a perda de 3,6% de massa e é atribuído em sua maior parte a evaporação de água e outros voláteis.³¹ Em seguida, observa-se um pequeno declínio na curva termogravimétrica com início após 148 °C, acompanhada de uma queda brusca até 250 °C, em que a $T_{\max}$ de degradação, segundo o respectivo pico na curva de DTG foi em 207 °C. Neste evento, ocorre perda de massa de aproximadamente 18,2%, na qual pode ser associada a perda de água e amônia, produzidas durante a anidrização dos grupos COOH e a imidização dos grupos NH₂, respectivamente.⁷³⁻⁷⁵ A Figura 3.6 demonstra as possíveis reações que ocorrem durante esta faixa de temperatura.

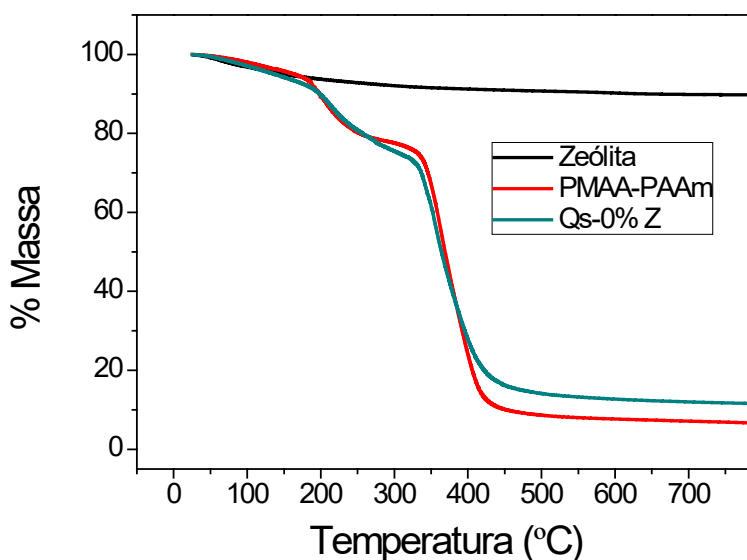
Entre 258 e 550 °C, com $T_{\max}$ em 375 °C, percebe-se também uma pequena redução na massa da amostra seguida de uma significativa diminuição da massa do material, acompanhada de uma discreta perda de massa até 572,2 °C. Após essa faixa de temperatura, observa-se apenas a massa residual da análise de aproximadamente 7,8% da massa total utilizada no experimento. Durante a redução da massa, houve a decomposição dos grupos anidro e imida formados durante o evento térmico anterior, e a cisão da cadeia principal de PMAA-co-PAAm produzindo dióxido de carbono e água.^{31,34, 76-78}

Nota-se uma porcentagem maior de resíduos no sistema II (14,2 %), em relação ao observado na curva do hidrogel matriz (7,8%). Além disso, a curva do hidrogel com polissacarídeo do sistema II, apresenta uma porcentagem maior de evaporação de água de 6,6% (entre 29,4 e 161,6 °C). Ambos os resultados estão relacionados a maior densidade das cadeias, característica esta que também influenciou a capacidade de absorção de água desses materiais, no qual será discutida de forma mais aprofundada no capítulo V.

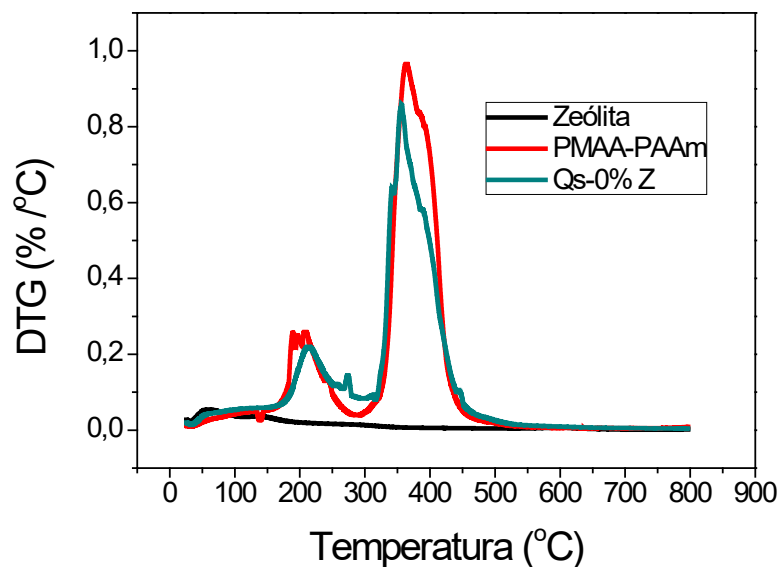
De acordo com Moghaddam e colaboradores,⁷⁹ um maior número de interações provocadas pelo aumento na densidade e na quantidade de grupamentos hidrofílicos na matriz do hidrogel pode desacelerar a perda de massa decorrente de reações que ocorrem durante a degradação térmica, devido a maior energia que deve ser fornecida para desestruturar um maior número de interações entre os grupos, proporcionado pela presença do polissacarídeo na matriz do sistema II.

Esse fenômeno pode estar relacionado com a ausência dos três pequenos picos apresentados durante este intervalo de temperatura pelo hidrogel matriz, e pela redução dos picos nas curvas de DTG do hidrogel com Qs. Os valores de T_0 , T_f , T_{max} e da área dos picos das curvas de DTG do sistema II são exibidas na Tabela 3.3.

Figura 3.5- (a) Curvas de TG da zeólita (em preto), do hidrogel matriz (em vermelho), e do hidrogel com polissacarídeo do sistema II (verde). (b) Curvas de DTG da zeólita (em preto), do hidrogel matriz (em vermelho), e do hidrogel com polissacarídeo do sistema II (em verde).



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

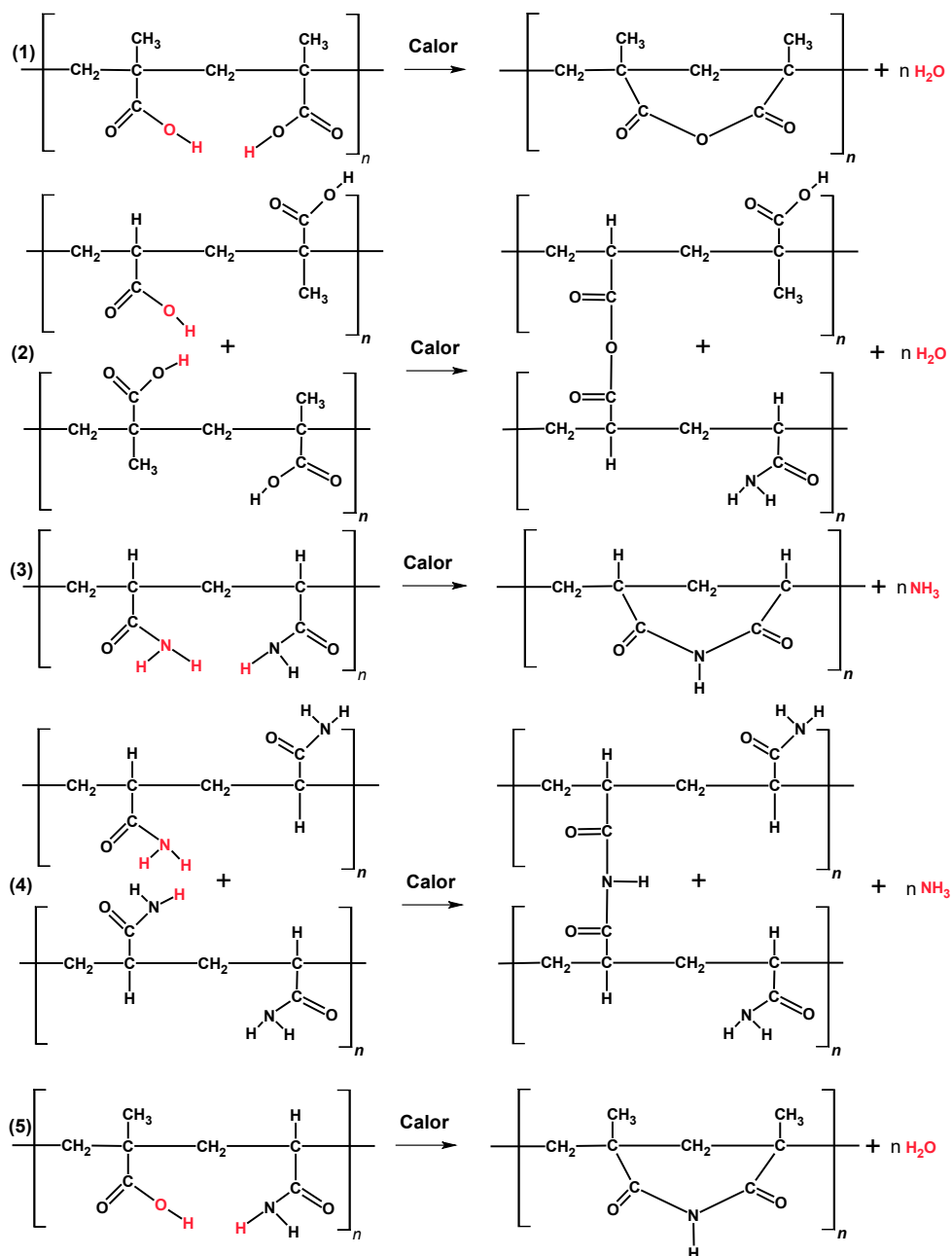
O mesmo fenômeno observado em trabalhos anteriores do sistema I,³¹ também foram constatados nas curvas dos hidrogéis do sistema II. Pode-se perceber a partir da Figura 3.7 que a quantidade de resíduo a temperaturas superiores a 572°C aumenta gradativamente com o acréscimo de zeólita na matriz do hidrogel, tendo os valores iguais a 13,0; 17,6; 19,7 e 23,4% de massa residual para os hidrogéis com 0; 0,5; 1,0 e 1,5% de zeólita, respectivamente.

O aumento do teor de água provocado pela presença da zeólita na matriz do hidrogel, não apresentou uma tendência, como foi observado anteriormente para os hidrogéis do sistema I. Entretanto, nos segundo e terceiro eventos térmicos, mais precisamente entre 148-250°C e 258-550°C, houve uma tendência a um deslocamento das T_0 e T_{max} do primeiro e segundo pico exibidos na Tabela 3.3, indicando que a presença da zeólita pode ter retardado a perda de massa e a degradação térmica de uma parte da matriz polimérica, fazendo com que esta perda ocorra em temperaturas maiores. Durante o segundo evento, os valores de perda de massa foram de 13,8; 11,5; 11,4 e 9,5% e durante o terceiro evento os valores foram de 66,5; 64,1; 62,9 e 60,4% para os hidrogéis com 0; 0,5; 1,0 e 1,5, respectivamente.

Esses resultados indicam que a presença da zeólita na estrutura dos hidrogéis pode ter retardado a degradação da cadeia polimérica provocado pelo aumento da temperatura. E os resultados obtidos nas análises de TG corroborados com os resultados de FTIR e DRX, comprovam a incorporação da zeólita nas matrizes dos hidrogéis do sistema II.

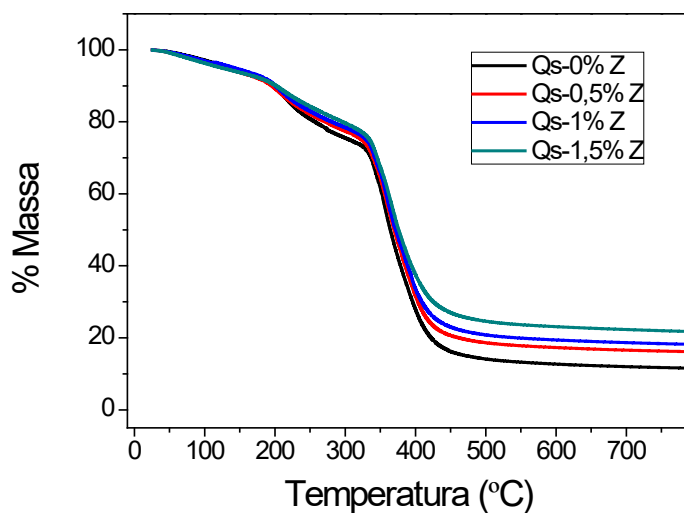
Os resultados de TG-DTG obtidos para os hidrogéis dos sistema II, e os resultados obtidos em trabalhos anteriores de TG-DTG do sistema I, mostram que a inserção de zeólita na matriz destes hidrogéis, provocou uma melhora na estabilidade térmica destes materiais. Pois parte da absorção da energia térmica é responsável para romper as interações que ocorrem entre a zeólita e os grupamentos hidrofílicos da matriz, outra fração de energia é absorvida pela estrutura da zeólita. Como foi constatada análises de TG e DTG, a zeólita não possui uma perda de massa considerável dentro da faixa de temperatura utilizadas nas análises.

Figura 3.6- Possíveis reações que provocam a perda de massa do hidrogel matriz e possíveis produtos formados durante esta etapa da degradação.

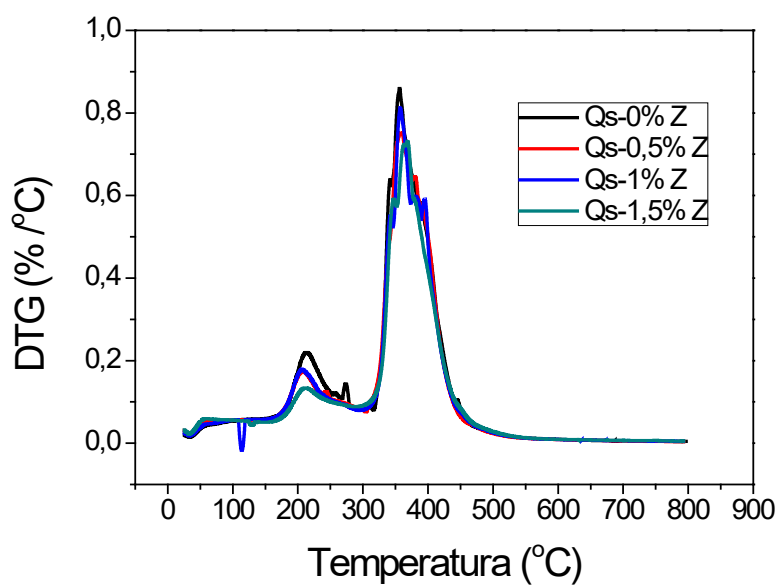


Fonte: Próprio autor.

Figura 3.7- (a) Curvas de TG do hidrogel com Qs (em preto), e dos hidrogéis do sistem II com 0,5; 1,0 e 1,5% m/v de zeólita (em vermelho, azul e verde, respectivamente). (b)



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.3- Valores de T_0 , T_f , T_{max} e da área do primeiro e segundo pico, observados nas curvas de DTG dos hidrogéis do sistema II.

Sistema II				
	0% Z	0,5% Z	1,0% Z	1,5% Z
T_0 - T_f do primeiro pico (°C)	148-250	158-309	161-298	164-303
T_{max} do primeiro pico (°C)	207	211	213	211
Área do primeiro pico (%min/°C)	0,7234	0,6135	0,3084	0,5398
T_0 - T_f do segundo pico (°C)	258-550	309-570	298-613	303-566
T_{max} do segundo pico (°C)	375	363	372	362
Área do segundo pico (%min/°C)	5,932	5,153	4,704	4,996

Fonte: Próprio autor.

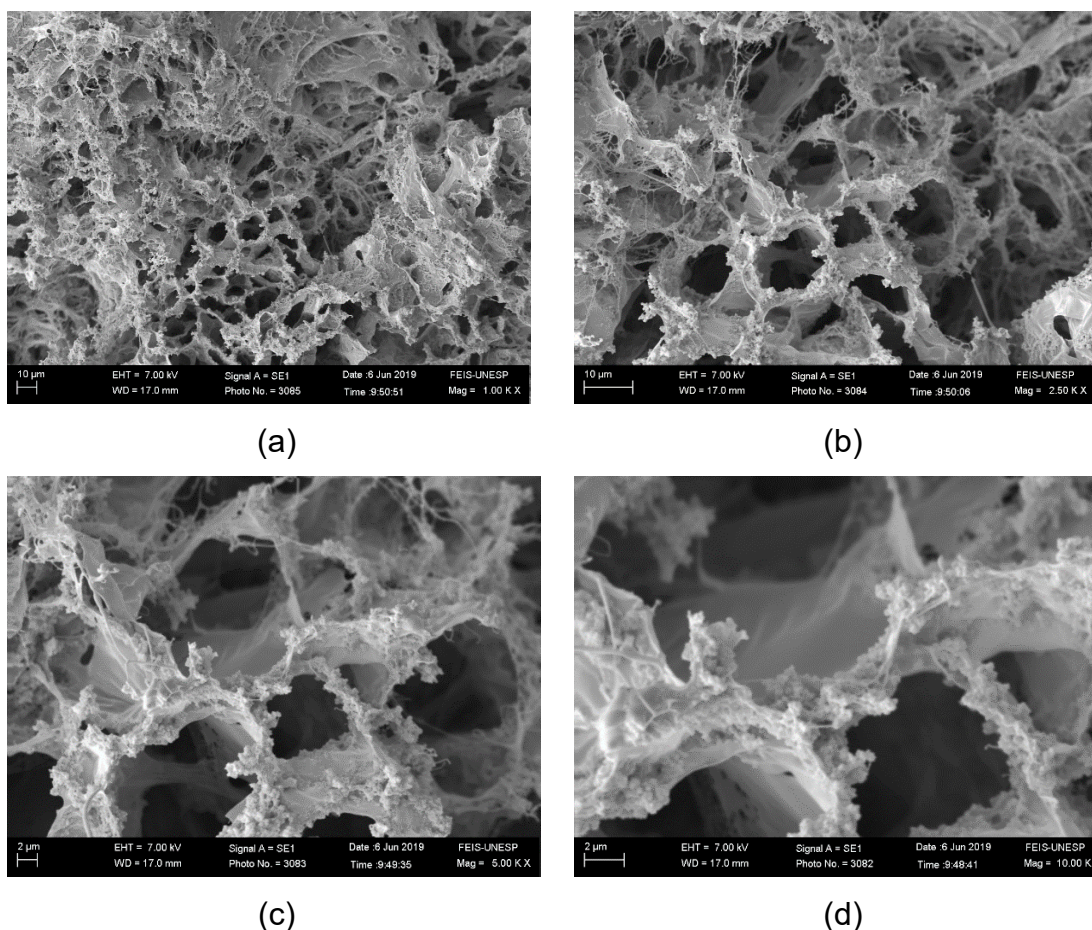
3.6- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A investigação dos efeitos provocados pela inserção de polissacarídeos e zeólita na superfície morfológica do hidrogel matriz e dos hidrogéis nanocompósitos do sistema II foi realizada por meio das análises das micrografias eletrônicas.

As micrografias do hidrogel matriz, com ampliações de 1000, 2500, 5000 e 10000 X são apresentadas pela Figura 3.8, no qual, pode-se constatar que, o hidrogel matriz baseado em PMAA-co-PAAm, possui uma estrutura porosa com paredes com características lisas, não sendo observado a presença significativa de microporos em suas paredes, como foi verificado nas micrografias dos hidrogéis com polissacarídeo e zeólita obtidos nas Figuras 3.10 e 3.11.

Hidrogéis com morfologias semelhantes as apresentadas pelas micrografias dos hidrogel matriz foram relatadas em trabalhos como o de Magalhães,⁸⁰ e de Milosavljević et al.⁸¹

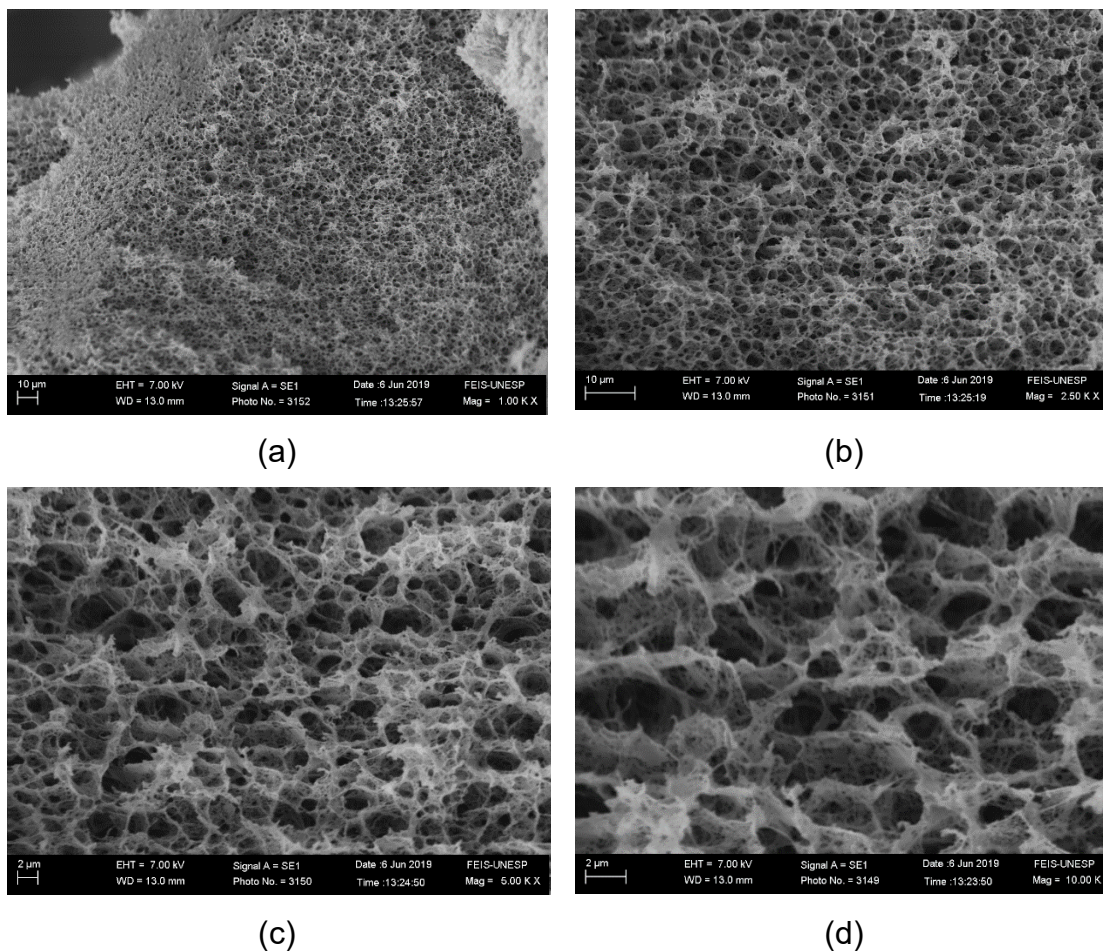
Figura 3.8 - Micrografias do hidrogel matriz (PMAA-co-PAAm), obtidas por MEV, com ampliações de 1000 (a), 2500 (b), 5000 (c) e 10000 X (d).



Fonte: Próprio autor.

Como discutido nesse trabalho, a inserção do polissacarídeo Qs pode estar atuando como reticulador físico, diminuindo o grau de intumescimento. Pode-se notar a partir das micrografias ilustradas na Figura 3.9 que o hidrogel com polissacarídeo possui poros significativamente menores aos observados nas micrografias do hidrogel matriz. Este decréscimo no tamanho dos poros corrobora com a diminuição na capacidade de absorção de água dos nanocompósitos provocada pela inserção de Qs. A presença do polissacarídeo ocasiona, um aumento na densidade das cadeias do material. Sendo que este fenômeno foi observado de forma mais intensa nos hidrogéis com Qs, por causa da maior concentração deste polissacarídeo utilizada no desenvolvimento dos hidrogéis do sistema II, em relação a quantidade de CMC adicionados durante as sínteses dos hidrogéis do sistema I, 1,5% m/v e 0,75% m/v, respectivamente.

Figura 3.9- Micrografias do hidrogel com 1,5% m/v de Qs, adquiridas por MEV, com ampliações de 1000 (a), 2500 (b), 5000 (c) e 10000 X (d).

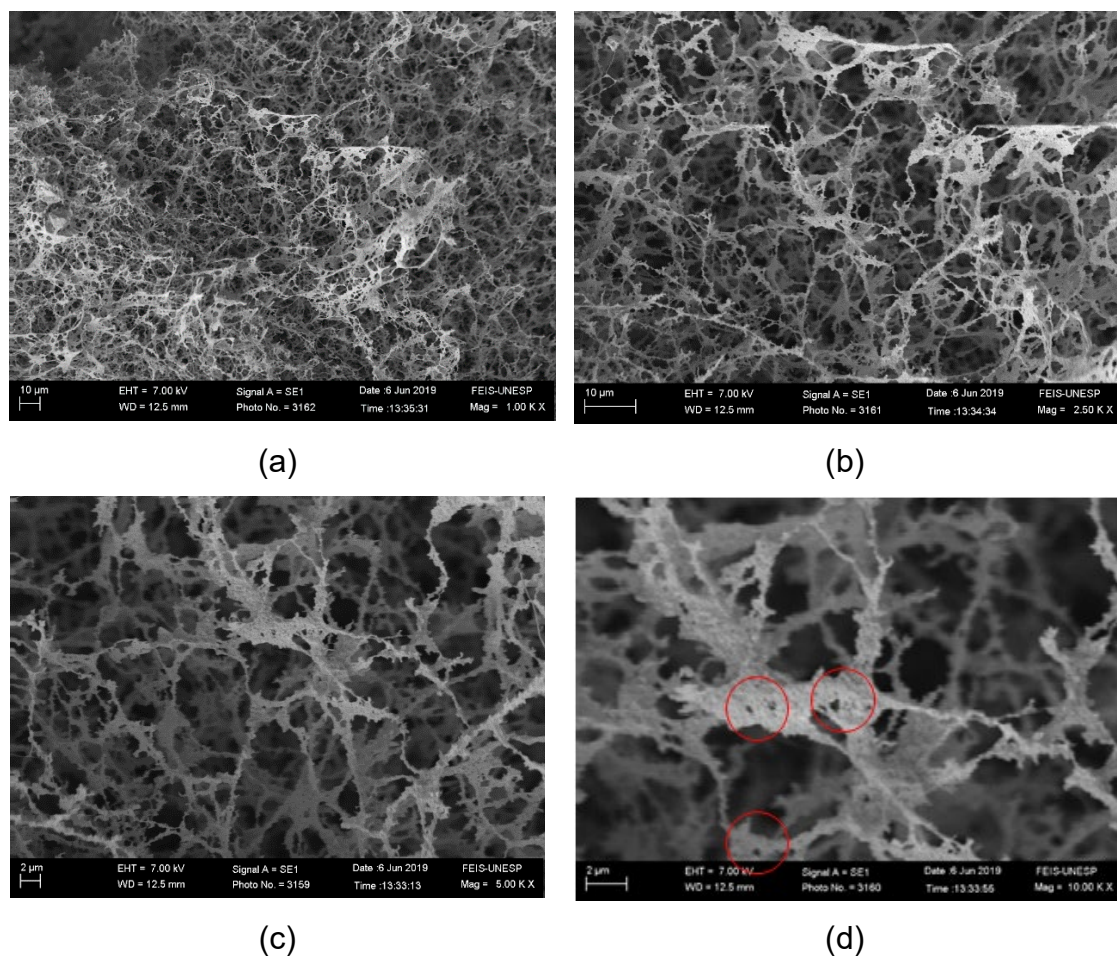


Fonte: Próprio autor.

A influência das nanoestruturas zeolíticas na morfologia dos hidrogéis nanoestruturados do sistema II com 0,5 e 1,5% m/v de zeólita, também foram investigadas, Figuras 3.10 e 3.11. Pode-se visualizar que a morfologia exibida pelo hidrogel nanoestruturado com 1,5% de zeólita se assemelha com a estrutura demonstrada pelo hidrogel com 0,5% de zeólita. Porém a morfologia do hidrogel com 1,5% de zeólita possui uma estrutura mais regular, e com um maior número de poros e microporos, sendo mais similar neste aspecto ao hidrogel com Qs, mas com microporos em maior quantidade. Essas diferenças observadas na estrutura morfológica visualizadas nas micrografias do hidrogel com 1,5% de zeólita em relação ao hidrogel com 0,5% de zeólita, pode ter contribuído para a elevação na capacidade de retenção de moléculas de água

pelo hidrogel nanocompósito com 1,5% de zeólita, para valores próximos ao do hidrogel com Qs, como discutido no capítulo V. Mudanças na porosidade de hidrogéis nanoestruturados com a adição de zeólita também foram observados por Rashidzadish e colaboradores.⁵⁵ Porém, Kim et al,⁸² constatou analisando micrografias de hidrogéis de poli(álcool vinílico) com zeólita de prata, que o acréscimo na densidade das cadeias poliméricas, devido ao aumento de sua massa molecular, pode causar uma redução no tamanho dos poros do hidrogel; e para altas concentrações de zeólita na matriz do hidrogel, pode-se notar o surgimento de microporos na estrutura.

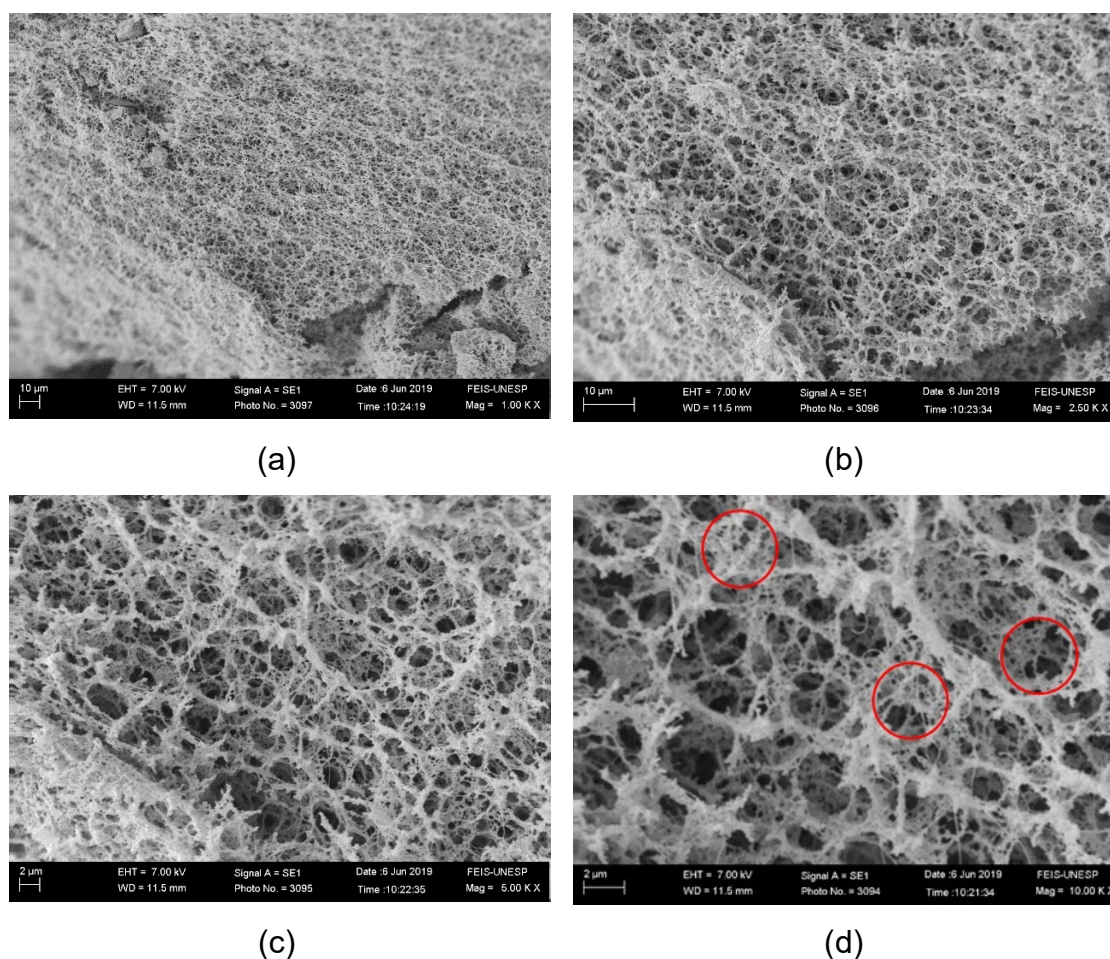
Figura 3.10- Micrografias do hidrogel com 1,5% m/v de Qs e 0,5% m/v de zeólita, adquiridas por MEV, com ampliações de 1000 (a), 2500 (b), 5000 (c) e 10000 X (d).



Fonte: Próprio autor.

Além disto, como também pode ser observado no capítulo V, a presença dos microporos nas paredes do hidrogel nanocompósito pode contribuir para a dessorção de uma menor quantidade de herbicida. Por outro lado, pode melhorar as propriedades de adsorção para moléculas de herbicidas com menor magnitude de atração. Portanto, o incremento nestas propriedades é provocado pela maior pressão no interior destes microporos, o que resulta em um aumento nas forças de atração das moléculas alojadas dentro dos microporos.

Figura 3.11- Micrografias do hidrogel com 1,5% m/v de Qs e 1,5% m/v de zeólita, adquiridas por MEV, com ampliações de 1000 (a), 2500 (b), 5000 (c) e 10000 X (d).



Fonte: Próprio autor.

Trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa, também constataram mudanças na morfologia dos hidrogéis do sistema I, com a presença da zeólita em sua composição, e estes foram corroborados com as mesmas técnicas utilizadas neste capítulo (FTIR, DRX, TG- DTG). E por meio dos resultados obtidos em ambos os trabalhos, pode-se afirmar que a inserção da zeólita na estrutura e composição dos hidrogéis dos sistemas I e II ocorreu com êxito.

CAPÍTULO IV: GRAU DE INTUMESCIMENTO E PROPRIEDADES DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE HERBICIDAS DO HIDROGEL E NANOCOMPÓSITOS DO SISTEMA I

4.1- GRAU DE INTUMESCIMENTO

4.1.1- GRAU DE INTUMESCIMENTO EM DIFERENTES FAIXAS DE pH

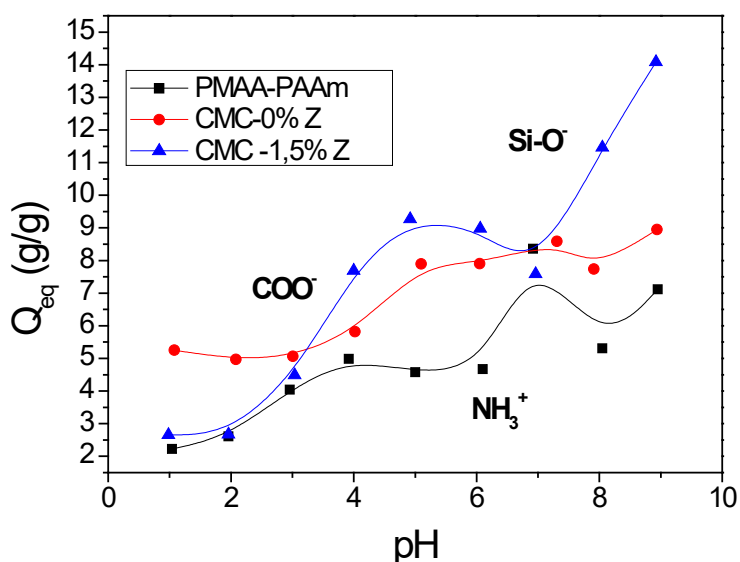
A variação do pH no meio de intumescimento e a sua influência na conformação dos grupamentos hidrofílicos dos hidrogéis e nanocompósitos, é de grande importância podendo contribuir para uma melhor compreensão do comportamento de intumescimento desses materiais. Portanto, alterações no pH do meio de intumescimento conduz a frequentes variações no volume de moléculas de água absorvidas pelas cadeias do hidrogel.

As curvas do grau de intumescimento em equilíbrio em função do pH, para os hidrogéis de PMAA-co-PAAm, PMAA-co-PAAm com 0,75% CMC, PMAA-co-PAAm com 0,75% CMC e 1,5% de zeólita, estão representadas pelas Figuras 4.1. Os valores de pKa dos respectivos hidrogéis estão ilustrados nos Anexos 1 (a)-(c).

Foi observado que para os 3 hidrogéis ocorre inicialmente um acréscimo no grau de intumescimento com o aumento nos valores de pH. O aumento nos valores de grau de intumescimento com a elevação do pH de 1 para 5 pode ter sido provocada pela desprotonação dos grupamentos carboxílicos. Os valores de pKa dos grupos COO^- foram determinados através da derivada da curva do Q_{eq} em função da variação do pH, obtendo os seguintes valores: 2,61 para o hidrogel de PMAA-co-PAAm, 4,28 para o hidrogel de PMAA-co-PAAm e CMC, e 3,55 para o hidrogel de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita. A ionização causa uma repulsão aniônica entre grupos COO^- , aumentando o relaxamento das cadeias, e aumentando também a presença de contra íons, elevando a pressão osmótica. A sinergia destes dois fatores resulta em uma maior absorção de água pelos hidrogéis.^{55,83}

Na curva do hidrogel de PMAA-co-PAAm foi obtido um segundo valor de pKa em 6,16, muito próximo ao valor do pKa do grupamento amida, descrito por Khan e colaboradores. Portanto, para valores de $\text{pH} < 6,16$ os grupamentos amida do hidrogel de PMAA-co-PAAm estão ionizados. Também pode ser observado que para valores de pH menores que os valores de pKa, obtidos para os respectivos hidrogéis, há uma redução significativa no grau de intumescimento destes materiais. Tal decréscimo pode estar relacionado com um aumento nas quantidades de grupamentos NH_3^+ e COOH presentes na estrutura dos hidrogéis. O que provoca a diminuição da repulsão aniônica, ocasionando elevação no número de interações intra e intermoleculares entre os grupamentos hidrofílicos da matriz polimérica, como OH, COOH , e NH_3^+ . Tais interações físicas, comprometem significativamente a elasticidade das cadeias, causando uma redução da capacidade de absorção de água do material.⁸⁴

Figura 4.1- Gráfico cinético do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}), em função do pH com meio de liberação solução de 0,1 mol/L de NaCl, para o Sistema I (Matriz, com CMC, com CMC e zeólita).



Fonte: Próprio autor.

Outro efeito observado na Figura 4.1, para a curva referente ao hidrogel nanoestruturado contendo CMC e zeólita, corresponde ao incremento nos

valores de grau de intumescimento para $\text{pH} > 7$. Esse aumento na capacidade de absorção de água, pode estar relacionado com a desprotonação de grupos silanóis da zeólita, e o rompimento de ligações de hidrogênio entre estes grupamentos silanóis com grupos carboxila da matriz. Após a desprotonação e a quebra das ligações de hidrogênio, há uma repulsão eletrostática causada entre o $-\text{SiO}^-$ e os grupos COO^- , resultando em um maior grau de intumescimento nessa faixa de pH, em comparação com os outros hidrogéis estudados neste trabalho. Esses resultados mostram que a adição de zeólita no hidrogel nanoestruturado contendo CMC, proporcionou a este material propriedades hidrofílicas mais promissoras em maiores faixas de pH, em comparação com o hidrogel matriz e o hidrogel matriz com polissacarídeo e sem zeólita.

4.2- PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE HERBICIDAS DOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I (PARAQUAT, DIQUAT E DIFENZOQUAT)

Esta tese teve também como objetivo estudar a potencial aplicação de novos hidrogéis baseados em zeólita e diferentes polissacarídeos, para uso em sistemas de liberação controlada de diferentes herbicidas. Sendo que as propriedades de sorção e dessorção de insumos agrícolas estão fortemente relacionadas com a intensidade nas forças de atração entre moléculas e princípios associados a difusão.

Para discutir os fatores que influenciaram os valores de sorção e liberação obtidos neste trabalho, pelos hidrogéis dos sistemas I e II, utilizando os pesticidas paraquat, diquat e difenzoquat, foram usados conceitos de interações físicas abordados por Brown, LeMay e Bursten;⁸⁵ Atkins e Jones;⁸⁶ e conceitos de difusão descritos por Van Vlack⁸⁷ e também por Callister.⁸⁸ Outros conceitos sobre absorção e liberação de insumos agrícolas foram discutidos por Aouada et al;⁴⁹ Garcia;⁶¹ Barbosa e colaboradores;⁶³ Bai e colaboradores⁸⁹ e Ying e colaboradores.⁹⁰

Inicialmente, foi estudada a influência da adição de CMC e zeólita em relação a capacidade de adsorção dos herbicida paraquat, diquat e difenzoquat utilizando a matriz PMAA-co-PAAm como adsorvente. As curvas cinéticas da

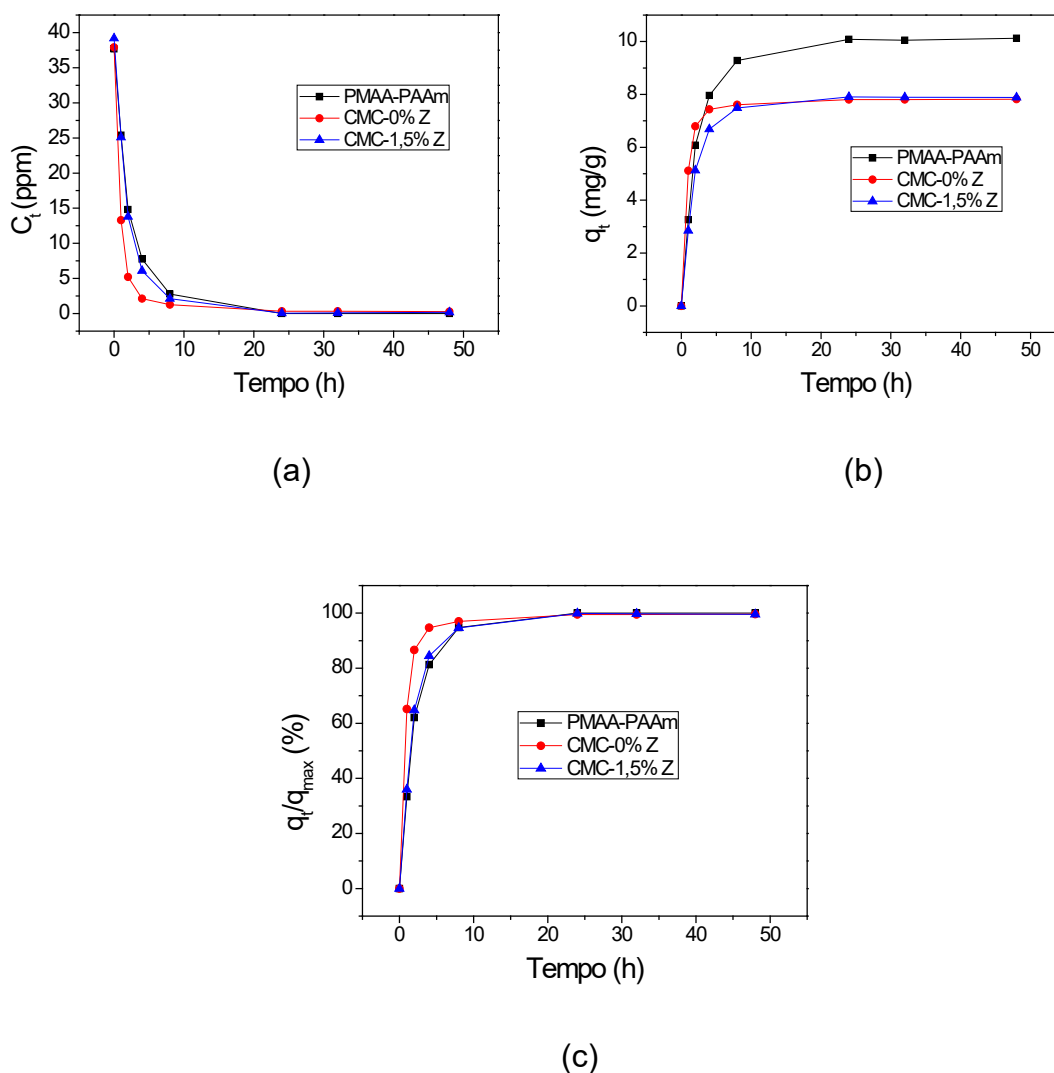
concentração dos herbicidas adsorvida, massa de herbicida adsorvida por grama de amostra e porcentagem da massa total de diquat, no meio de adsorção pela massa de diquat adsorvida pelo hidrogel matriz, hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema I, estão representadas nas Figuras 4.2 (a)-(c); 4.3 (a)-(c) e 4.4 (a)-(c), repectivamente.

Os resultados obtidos mostraram que o hidrogel com polissacarídeo e sem zeólita, possui uma sorção mais rápida em comparação a matriz e o nanocompósito. Além disto, observa-se nas Figuras 4.2 (a), (c); 4.3 (a), (c) e 4.4 (a), (c) que a concentração e a porcentagem dos 3 pesticidas nas soluções de adsorção, teve praticamente a sua totalidade adsorvida em apenas 8 horas pela amostra do sistema I com polissacarídeo.

O acréscimo no número de grupamentos carboxila na cadeia polimérica causada pela inserção de CMC, proporcionou a este material capacidade maior de atrair as moléculas de pesticidas no meio, resultando em um aumento na taxa de adsorção. Entretanto, a redução na elasticidade das cadeias do nanocompósito causadas devido à reticulações físicas entre a zeólita e a matriz do hidrogel, e um maior número de interações entre as moléculas de herbicidas e os grupamentos da nanozeólita, podem ter retardado o transporte de pesticida para o interior da matriz. Entretanto, o aumento na magnitude das forças de atração provocadas pela carga da nanozeólita nos hidrogéis nanocompósitos, proporcionou a este material uma maior velocidade de atração em comparação ao hidrogel matriz.

Porém, as curvas de massa de herbicida adsorvida por grama de hidrogel, indicaram que apesar da maior velocidade observada anteriormente pelo hidrogel com polissacarídeo, o comportamento em relação a capacidade de alojar uma maior massa de herbicida em suas cadeias, pode ser afetada pela interação herbicida/hidrogel. Esta interação pode ser influenciada pela elasticidade da cadeia e pelo número de cargas oriundos de grupamento laterais, presentes na estrutura do hidrogel, além da magnitude das forças de atração que dependem da geometria e composição do herbicida.

Figura 4.2- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat adsorvida em função do tempo (a), massa de paraquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b) e porcentagem da massa total de paraquat no meio de adsorção pela massa de paraquat adsorvida em função do tempo (c).



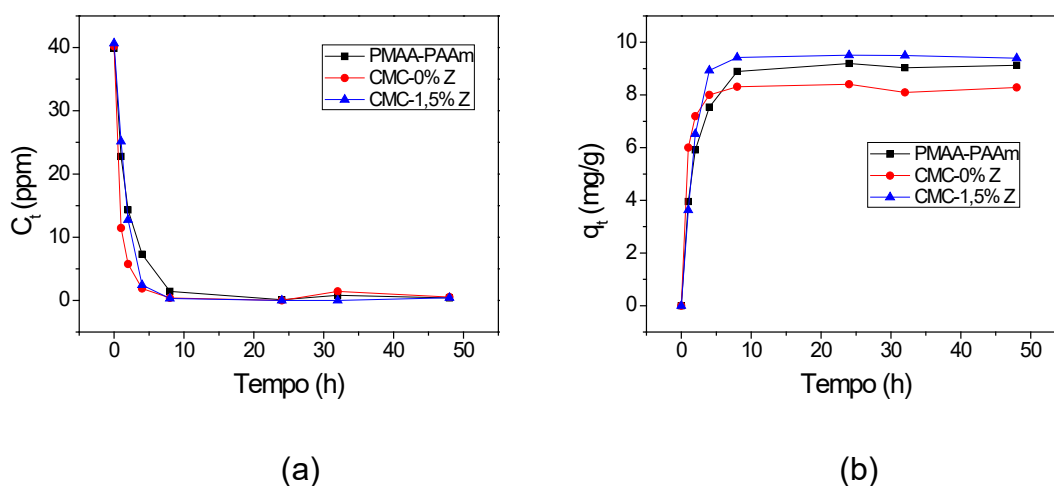
Fonte: Próprio autor.

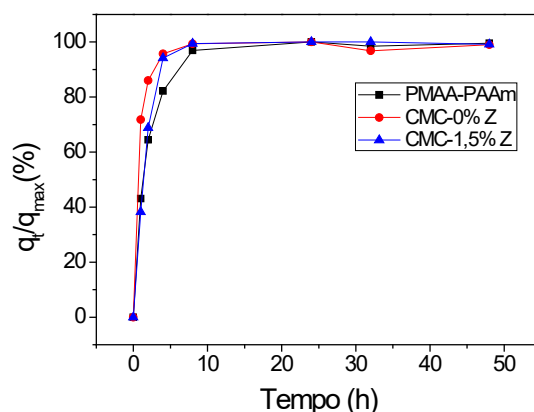
Pode se observar nas Figuras 4.2 (b), 4.3 (b), 4.4 (b), que houve uma discreta mudança na quantidade de massa de herbicida adsorvida pelo hidrogel matriz, para os diferentes tipos de herbicidas. Os resultados obtidos foram iguais a 10,1 mg/g para o paraquat, 9,1 mg/g para o diquat e 10,2 mg/g para o

difenzoquat. Esses resultados podem indicar, uma pequena redução na capacidade de alojar moléculas de herbicidas, quando a estrutura do herbicida fornece um maior impedimento estérico entre seus ions e os grupos hidrofílicos da cadeia polimérica.

Como descrito anteriormente, a Figura 1.1 ilustra as estruturas química do paraquat, do diquat e do difenzoquat e por meio dela pode-se observar que a estrutura do diquat, apresenta um maior impedimento entre os nitrogênios carregados positivamente do que a estrutura do paraquat. Proporcionando forças de atração menos intensas em relação as forças de atração entre paraquat/hidrogel matriz, resultando em uma menor afinidade com as cadeias poliméricas do material e influenciando nas propriedades de adsorção do material.

Figura 4.3- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat adsorvida em função do tempo (a), massa de diquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de diquat no meio de adsorção pela massa de diquat adsorvida em função do tempo (c).





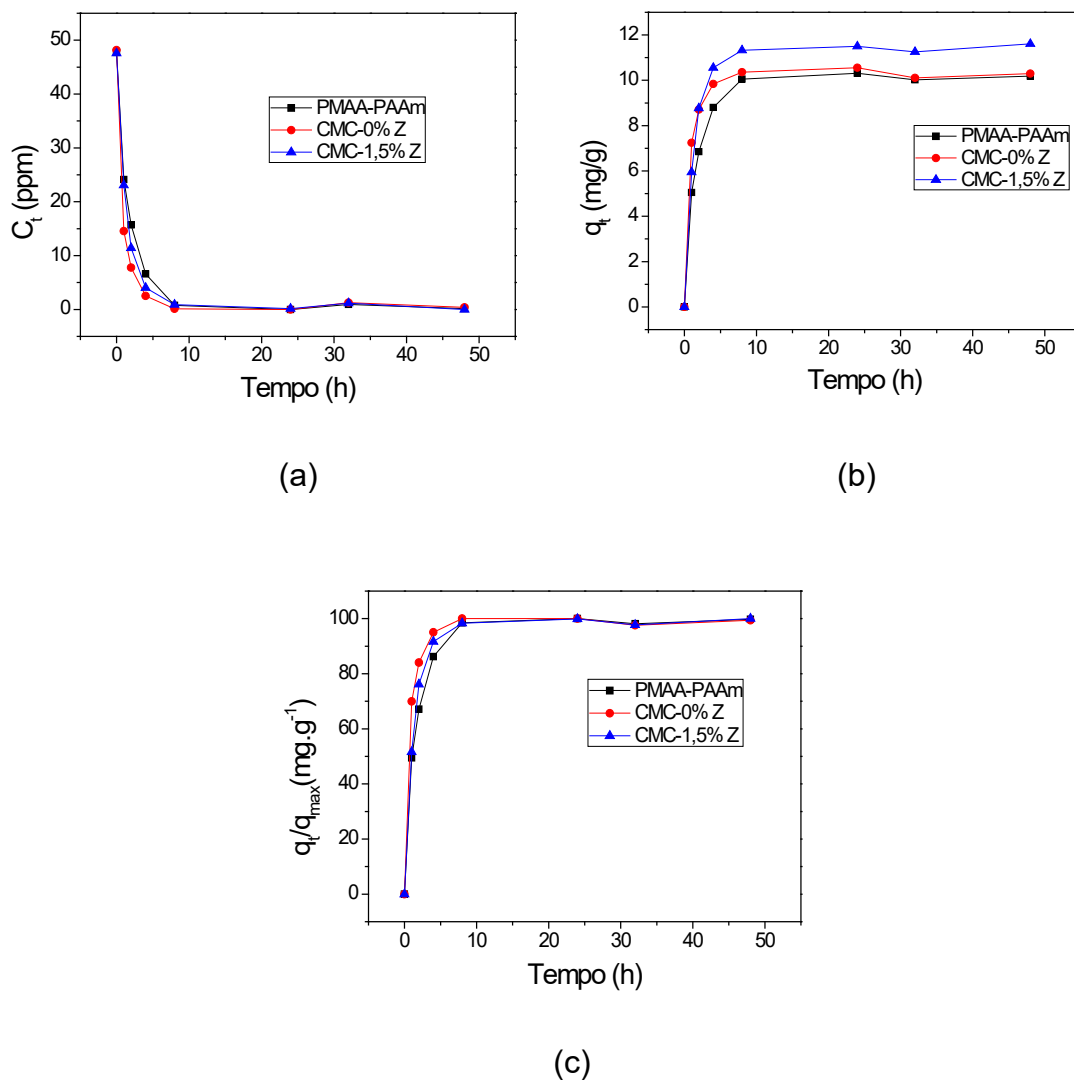
(c)

Fonte: Próprio autor.

Apesar de possuir uma menor magnitude de atração devido a menor densidade de carga oriunda de N^+ , não foi observado uma redução na capacidade de sorção de moléculas de difenozquat por grama de hidrogel, para o hidrogel matriz, em comparação a sua capacidade de alojar moléculas de paraquat. Porém, a concentração inicial de herbicida em ppm observada nas Figuras 4.2 (a), 4.3 (a) e 4.4 (a) é levemente maior na solução de adsorção, o que pode ter influenciado no resultado de quantidade de difenozquat adsorvida por grama de hidrogel, proporcionando um valor similar ao do paraquat.

Entretanto, pode-se notar uma tendência, à um acréscimo na capacidade de sorção de herbicida para o hidrogel com CMC, e para o hidrogel nanocompósito para os herbicidas diquat e difenozquat. Esses incrementos podem estar associados com o aumento na pressão, dentro dos microporos observados anteriormente nas micrografias no capítulo III. Logo, o acréscimo na pressão dentro dos microporos, provoca um incremento na quantidade de interações que ocorrem através da força de dispersão de London.

Figura 4.4- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat adsorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de adsorção pela massa de difenzoquat, adsorvida em função do tempo (c).



Fonte: Próprio autor.

4.3- PROPRIEDADE DE DESSORÇÃO DE HERBICIDA PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I

4.3.1- LIBERAÇÃO DE PARAQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I- pH 4; 7 e 10

Para investigar o potencial uso dos hidrogéis e seus nanocompósitos para possíveis aplicações na agricultura como veículos para liberação controlada de herbicidas, foram investigados os processos de liberação dos diferentes herbicidas citados no item anterior.

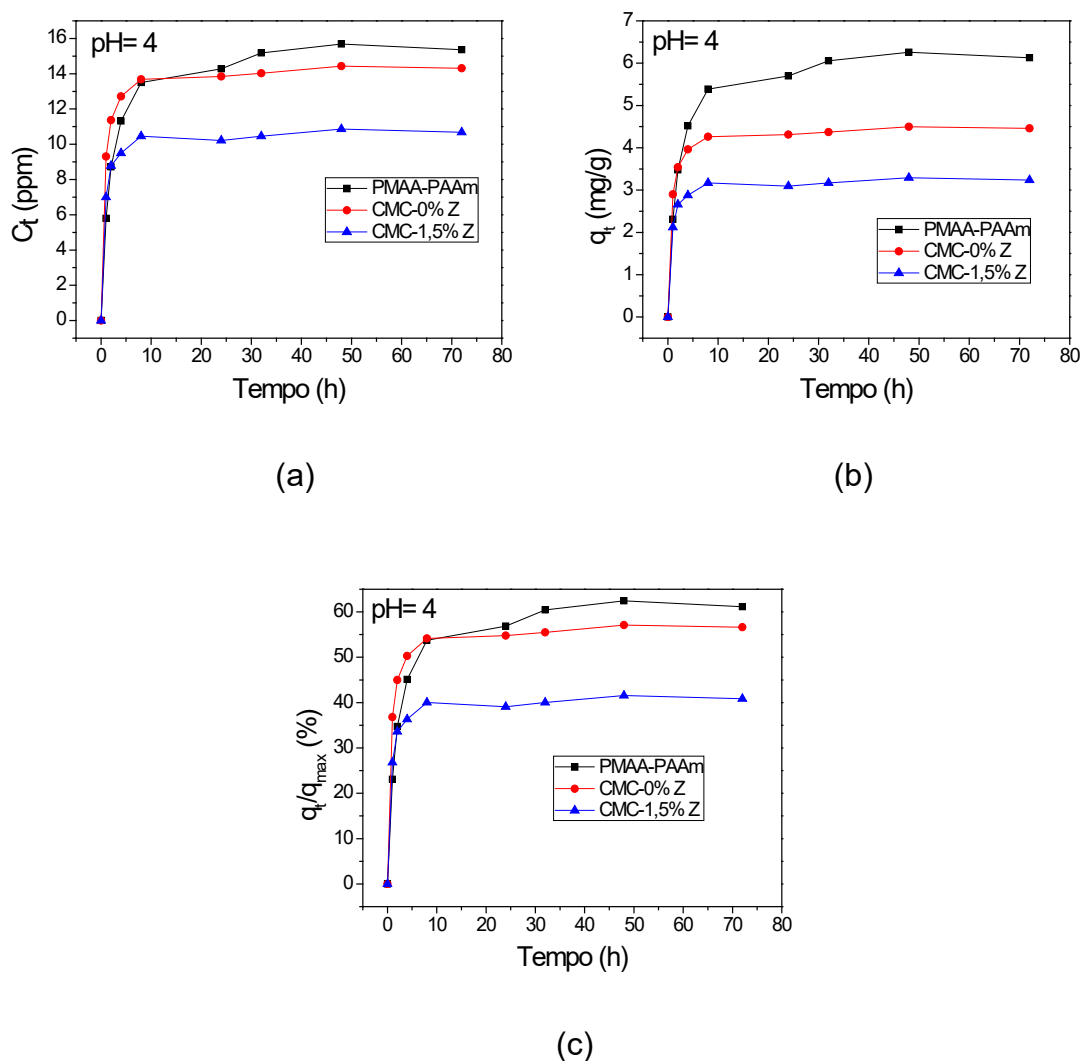
Inicialmente, foram efetuadas análises de liberação de herbicidas, usando água destilada como meio de liberação. Porém, foi constatado que neste meio de dessorção, todas as amostras desenvolvidas durante este trabalho, não liberaram nenhuma quantidade considerável de moléculas do agroquímico. Entretanto, quando o meio de liberação foi substituído por soluções de NaCl 0,1 mol/L com diferentes faixas de pH, pode-se observar uma elevação na concentração de herbicidas com o decorrer do tempo.

Desta forma, neste capítulo, serão apresentados os resultados de liberação de moléculas de paraquat, diquat e difenzoquat em soluções de NaCl 0,1 mol/L em diferentes pHs (Figuras 4.5 a 4.7), por meio do hidrogel matriz, hidrogel com CMC e hidrogel com CMC e zeólita carregados em soluções contendo aproximadamente 40 ppm do respectivo herbicida.

Os resultados demonstraram que dentro das faixas de pH analisadas, praticamente todos os sistemas entraram em equilíbrio em apenas 8 horas, liberando de forma mais rápida a quantidade máxima de pesticida, que o material é capaz de dessorver nas condições proporcionadas por este meio de liberação. Porém, pode-se notar também, que o hidrogel matriz após 24 horas, ainda possui um gradativo acréscimo em suas curvas cinéticas, mostrando que esta matriz ainda libera uma pequena parcela de paraquat (Figura 4.5) aprisionada em suas cadeias, um dia após a sua inserção no meio de liberação. Esse efeito também é observado nas curvas do hidrogel com CMC imersos em solução de NaCl 0,1 mol/L com pH= 10. Porém, nota-se que o hidrogel com polissacarídeo do sistema

I, liberou apenas uma pequena concentração após 24 horas e em seguida, para valores de tempo maiores, esta concentração de paraquat foi mantida no sistema.

Figura 4. 5- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida por grama de hidrogel (c).



Fonte: Próprio autor.

Os resultados de liberação demonstram que a difusão de íons presentes no meio de liberação favorece a dessorção do herbicida contido dentro das cadeias do hidrogel, devido a competição entre os componentes presentes no interior do hidrogel e no meio de liberação. Estes resultados também mostraram que os mesmos fenômenos que influenciam as propriedades de adsorção, também afetam as propriedades de dessorção. Possivelmente a liberação de herbicidas por meio dos hidrogéis analisados neste trabalho, é influenciada pela força iônica do meio de liberação, o que explica a incapacidade desses materiais de liberarem estes compostos químicos, quando a água destilada é utilizada como meio de liberação.

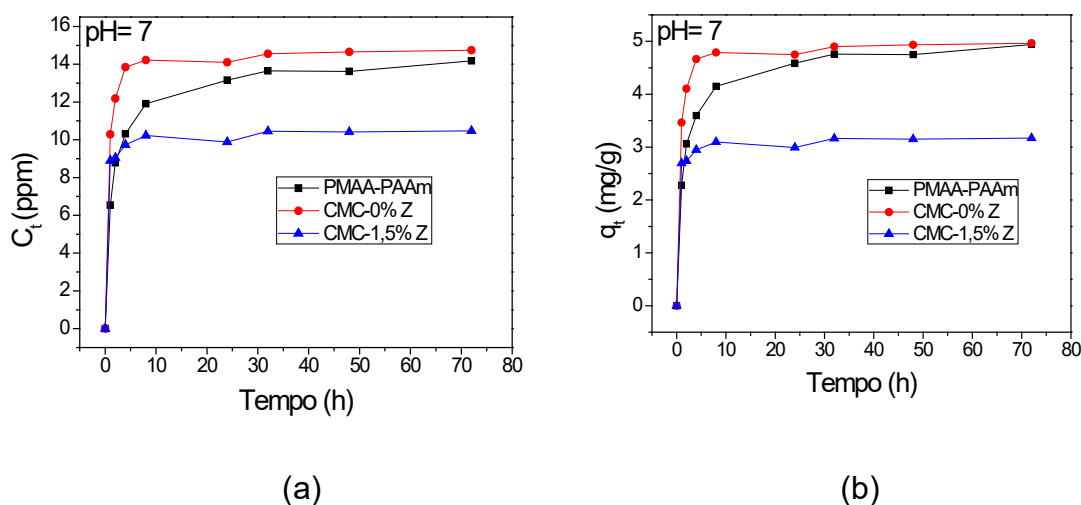
A taxa de liberação apresentada pelo hidrogel com CMC e pelo hidrogel com zeólita é atribuída ao incremento nas forças de atração proporcionadas pelo acréscimo na quantidade de cargas presentes na cadeia polimérica dos hidrogéis. O aumento na quantidade de grupamentos carregados, na estrutura do material, pode ocorrer por causa dos grupos carboxilas atribuídos pela adição de CMC na composição do material, ou por grupos silanóis que compõem a estrutura do hidrogel nanocompósito, devido a presença da zeólita em suas cadeias.

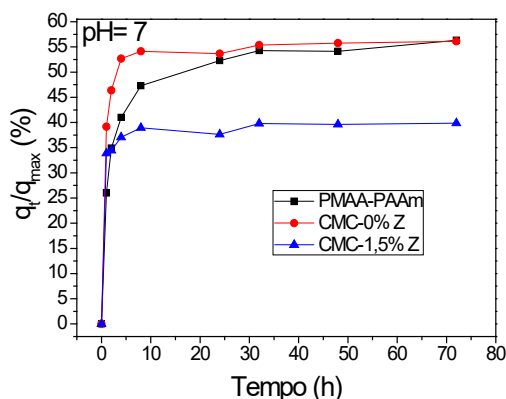
Pode-se notar também, que em todas as curvas de liberação do herbicida paraquat, o hidrogel nanocompósito do sistema I, liberou uma menor quantidade de pesticida em relação à liberada pelo hidrogel matriz e hidrogel com polissacarídeo. Este efeito pode ser observado, especialmente nas curvas de quantidade de paraquat (mg) dessorvida por grama de hidrogel, apresentadas nas Figuras 4.5 (b), 4.6 (b) e 4.7 (b). Provavelmente, a intensidade e o número de atrações que existem entre a molécula do herbicida e a matriz do hidrogel potencializa a propriedades de liberação do material.

Observa-se nas mesmas figuras supracitadas, que para os meios de liberação pH 7 e 10, o hidrogel com CMC liberou uma maior quantidade de paraquat (4,96 e 4,53 mg/g) em relação ao hidrogel matriz (4,94 e 4,26 mg/g) e o hidrogel nanoestruturado (3,17 e 3,80mg/g). Porém, quando o meio de liberação tem caráter ácido - como no caso da solução com pH 4 -, o hidrogel matriz liberou a maior quantidade de paraquat. Como visto anteriormente, para

faixas de pH inferiores a 4,28, os grupos carboxilas da CMC e do PMAA estão protonados na forma -COOH , e para faixas de pH superiores a 4,28 os grupos carboxilas desprotonam -COO^- , o que contribuiu para a atração com os ions Na^+ presentes no meio de dessorção, favorecendo, uma maior difusão de ions Na^+ para o interior do hidrogel, acarretando em uma maior quantidade de moléculas de paraquat liberada.

Figura 4. 6- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat dessorvida em função do tempo (a), massa de paraquat dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b) e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida pelo hidrogel (c).





(c)

Fonte: Próprio autor.

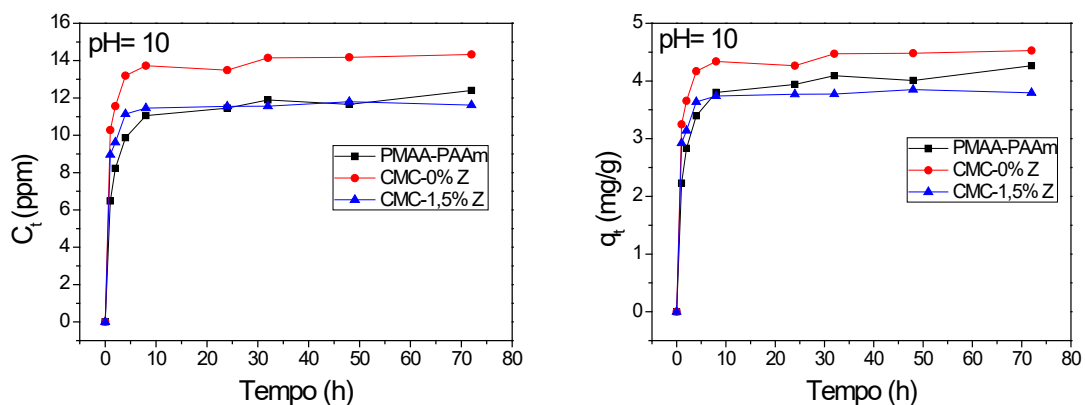
Já a maior concentração de paraquat desorvida pelo hidrogel matriz em meio ácido (pH= 4), pode ter ocorrido devido a redução nas forças de atração entre os grupos do hidrogel e as moléculas de paraquat, por causa do surgimento de forças de repulsão, proporcionadas pela carga positiva dos grupos amidas - NH_3^+ da PAAm. Outro fator que pode ter contribuído, é o decréscimo nas forças de atração entre os grupos carboxilas com as moléculas de herbicida, decorrente da neutralização da carga negativa de tal grupamento, devido a protonação deste nesta faixa de pH.

Porém, observa-se que com o aumento nos valores de pH, a quantidade de paraquat liberada pelo hidrogel matriz diminui para valores inferiores aos apresentados pelo hidrogel com CMC. Esse efeito é provocado pelo acréscimo, nas forças de interação ocasionada pela desprotonação dos grupos carboxilas, e outro importante fator que contribui para essa mudança nas propriedades de desorção é a menor quantidade de grupamentos COO^- presentes na cadeia do hidrogel matriz em comparação ao hidrogel com CMC. Proporcionando ao hidrogel com polissacarídeo uma maior capacidade para difundir Na^+ e moléculas de paraquat entre os sistemas. Esses fenômenos também podem explicar, a tendência do hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanoestruturado do sistema I, ou seja, acréscimo na quantidade de paraquat liberada com o aumento nos valores de pH, e redução na quantidade de herbicida com o acréscimo nos valores de pH pelo hidrogel matriz.

O acréscimo na quantidade de paraquat liberada, pode ser atribuído ao incremento nas forças de atração com ions Na^+ proporcionados, pela desprotonação dos grupos carboxilas da CMC e dos grupos silânois da zeólita. Apesar do hidrogel nanoestruturado apresentar forças de atração mais intensas, que o hidrogel matriz e o hidrogel com polissacarídeo, conferindo ao material uma menor dessorção de paraquat, em relação as outras duas amostras, verificou-se também, que a quantidade de paraquat liberada pelo hidrogel nanocompósito também é influenciado pela mundaça no pH do meio. Tal constatação pode ser confirmada, ao analisar os valores de quantidade de paraquat liberada por grama de hidrogel, que não houve uma diferença significativa para os valores de q_{eq} liberadas pelo hidrogel nanocompósitos para os meios de liberação com pH 4 e 7 (3,23 e 3,17 mg/g), Tabela 4.1. Porém, para o meio de dessorção com pH 10, houve um incremento maior em q_{eq} (3,80 mg/g). Tal tendência possivelmente está relacionada a desprotonação dos grupos silânois da zeólita, e pela repulsão eletrostática provocada por eles, aumentando a distância entre as cadeias poliméricas e consequentemente afastando a carga dos grupos hidrofílicos, do material com algumas moléculas de paraquat adsorvidas em seu interior.

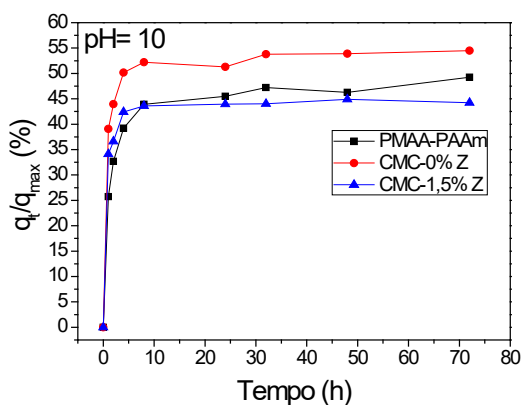
Pode-se notar também, que houve um redução na quantidade de paraquat liberada pelo hidrogel com CMC, do meio com pH 7 em relação ao meio de liberação com pH 10 (4,96 e 4,53 mg/g, respectivamente). Esse efeito pode estar relacionado a desprotonação dos grupos NH_3^+ em pH elevados, reduzindo assim repulsões eletrostáticas entre o herbicida e os grupamentos do hidrogel.

Figura 4.7- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida no hidrogel (c).



(a)

(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.1- Valores de concentração liberada, quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema I, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).

	pH								
	4			7			10		
	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z
C _{eq} (ppm)	15,35	14,31	10,68	14,17	14,74	10,47	12,40	14,32	11,62
q _{eq} (mg/g)	6,12	4,46	3,23	4,94	4,96	3,17	4,26	4,53	3,80
q _{eq} /q _{max} (%)	61,15	56,62	40,87	56,33	56,10	39,85	49,25	54,47	44,23

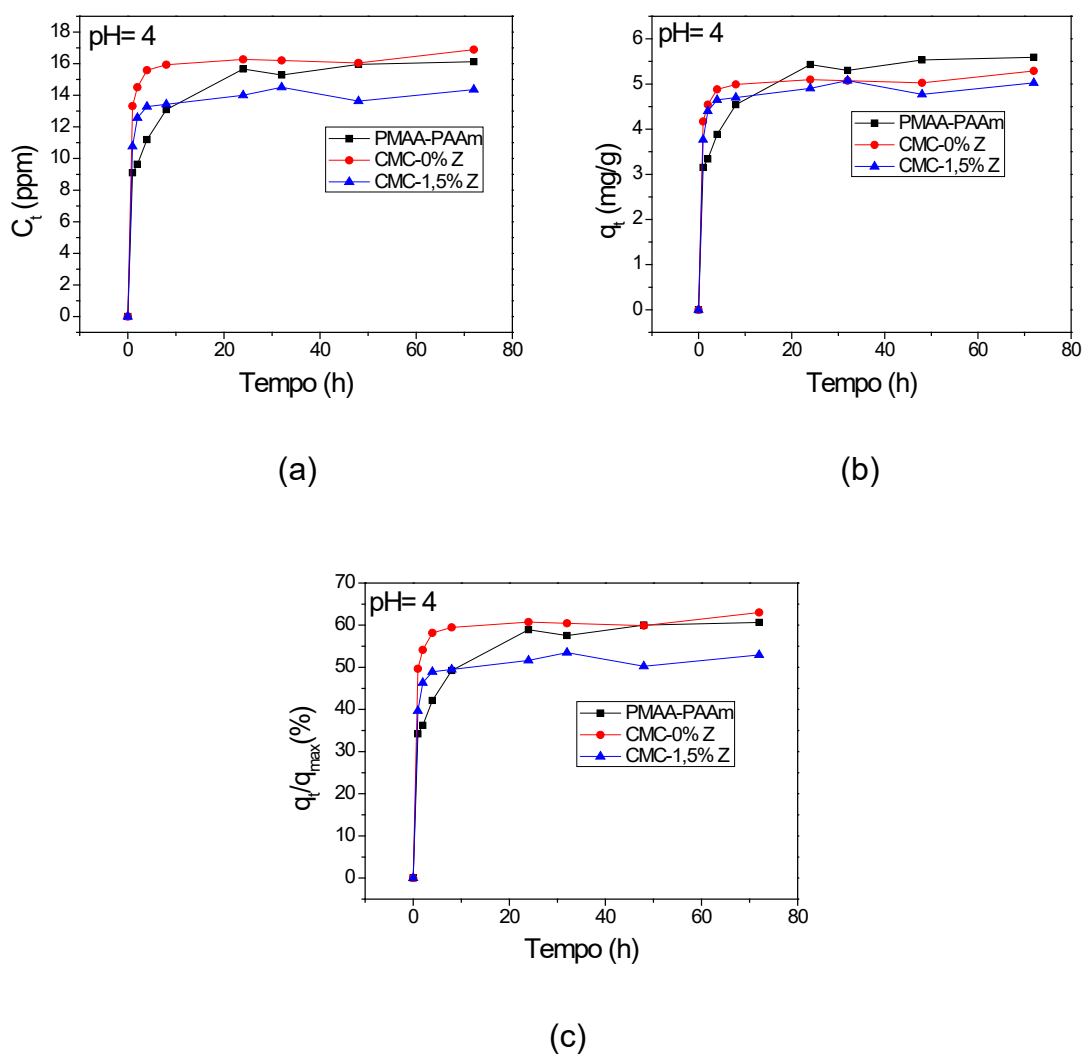
Fonte: Próprio autor.

4.3.2- LIBERAÇÃO DE DIQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I - pH 4;7 e 10

A capacidade de liberação do herbicida diquat pelos hidrogéis estudados do sistema I, em diferentes faixas de pH, também foram investigadas, Figuras 4.8 a 4.10.

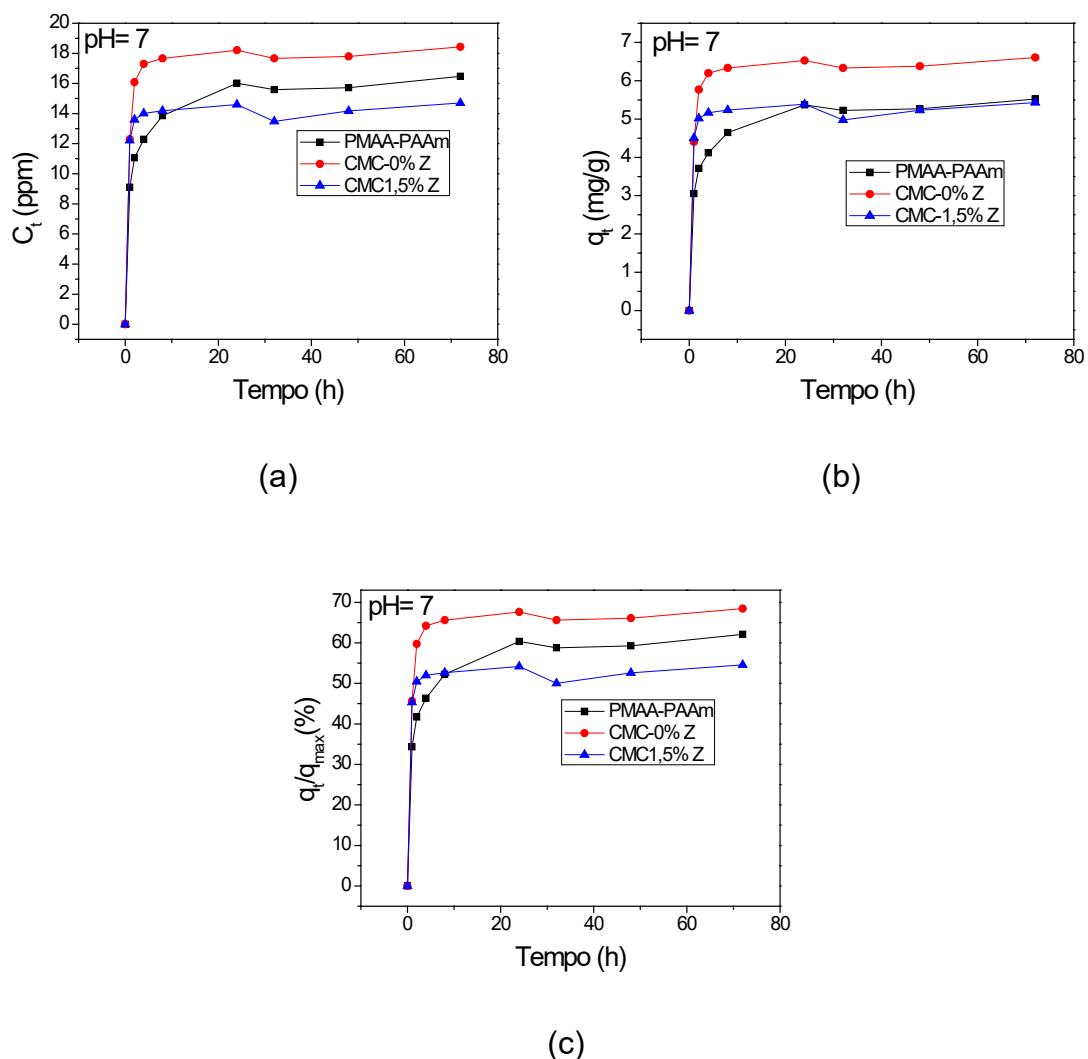
Os resultados mostraram que todos os hidrogéis apresentaram um comportamento de dessorção semelhante aos observados para o herbicida paraquat, ou seja, o hidrogel matriz liberou o herbicida de forma mais lenta e controlada em relação ao hidrogel com CMC e o hidrogel nanocompósito do sistema I, entrando em equilíbrio após 24 horas nas três faixas de pH estudadas. Estes resultados indicam que a liberação de diquat, também é influenciada pelos mesmos efeitos relacionadas a difusão de ions Na⁺ e ao incremento nas forças de atração, provocadas pelo acréscimo no número de grupamentos aniônicos, decorrentes da adição de CMC e zeólita.

Figura 4.8- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida pela massa de hidrogel (c).



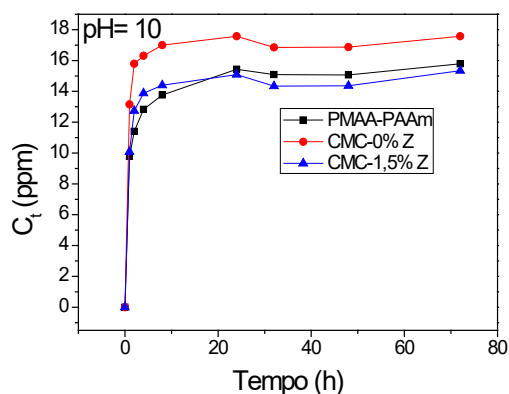
Fonte: Próprio autor.

Figura 4. 9- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida por grama de hidrogel (c).

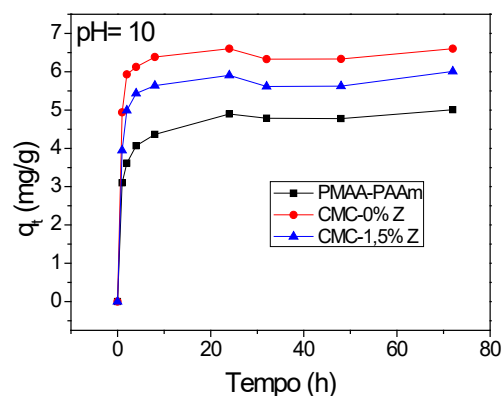


Fonte: Próprio autor.

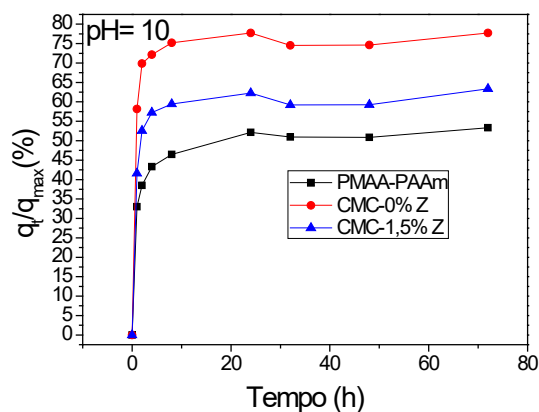
Figura 4.10- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida pelo hidrogel (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

As Figuras 4.8 (b), 4.9 (b) e 4.10 (b) mostram que, quando o meio de liberação está em pH = 7, a quantidade de diquat desorvida pelo nanocompósito do sistema I é semelhante a quantidade liberada pelo hidrogel matriz; e quando o valor de pH aumenta para 10, a quantidade de diquat liberada pelo mesmo

nanocompósito é superior a quantidade liberada pelo hidrogel matriz. Diferentemente dos resultados apresentados para o paraquat, os valores de q_t do nanocompósito foram inferiores aos do hidrogel matriz nas três faixas de pH estudadas, exceto quando o valor de pH foi igual a 10, onde a desprotonação dos grupos silânicos da zeólita podem ter favorecido uma maior liberação de herbicida, por meio da difusão/troca com íons Na^+ presentes no meio.

Como foi discutido anteriormente nos resultados de dessorção de paraquat, em faixas de pH com valores mais elevados, a presença de grupos carboxilas da CMC e silânicos da zeólita com cargas negativas aumenta, diminuindo a intensidade na atração hidrogel/diquat. O que pode contribuir para a liberação, de uma maior quantidade de moléculas de diquat pelo hidrogel nanoestruturado, em relação a quantidade do hidrogel matriz. O comportamento de dessorção de diquat observado pelo hidrogel com CMC, em comparação ao hidrogel matriz, foi similar ao apresentado pelos resultados de liberação de paraquat, indicando que os mesmos fatores discutidos neste trabalho, que afetam a liberação de paraquat, influenciam a dessorção de diquat. Esta similaridade no comportamento de liberação é atribuída a semelhança na estrutura e carga apresentada pela estrutura destes dois herbicidas. Porém, a maior quantidade de diquat liberada em relação a quantidade de paraquat dessorvida pelas cadeias dos hidrogéis, pode estar relacionada com a menor intensidade nas forças de atração com as moléculas de diquat.

Os valores de liberação do pesticida diquat para todos os hidrogéis do sistema I, nas diferentes condições experimentais, estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Valores de concentração liberada, quantidade de diquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total, de diquat no meio de dessorção pela massa de diquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema I, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).

	pH								
	4			7			10		
	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z
C_{eq} (ppm)	16,12	16,90	14,36	16,48	18,43	14,71	15,80	17,58	15,34
q_{eq} (mg/g)	5,60	5,29	5,03	5,52	6,61	5,43	5,01	6,60	6,01
q_{eq}/q_{max} (%)	60,67	63,01	52,93	62,11	68,42	54,58	53,32	77,73	63,34

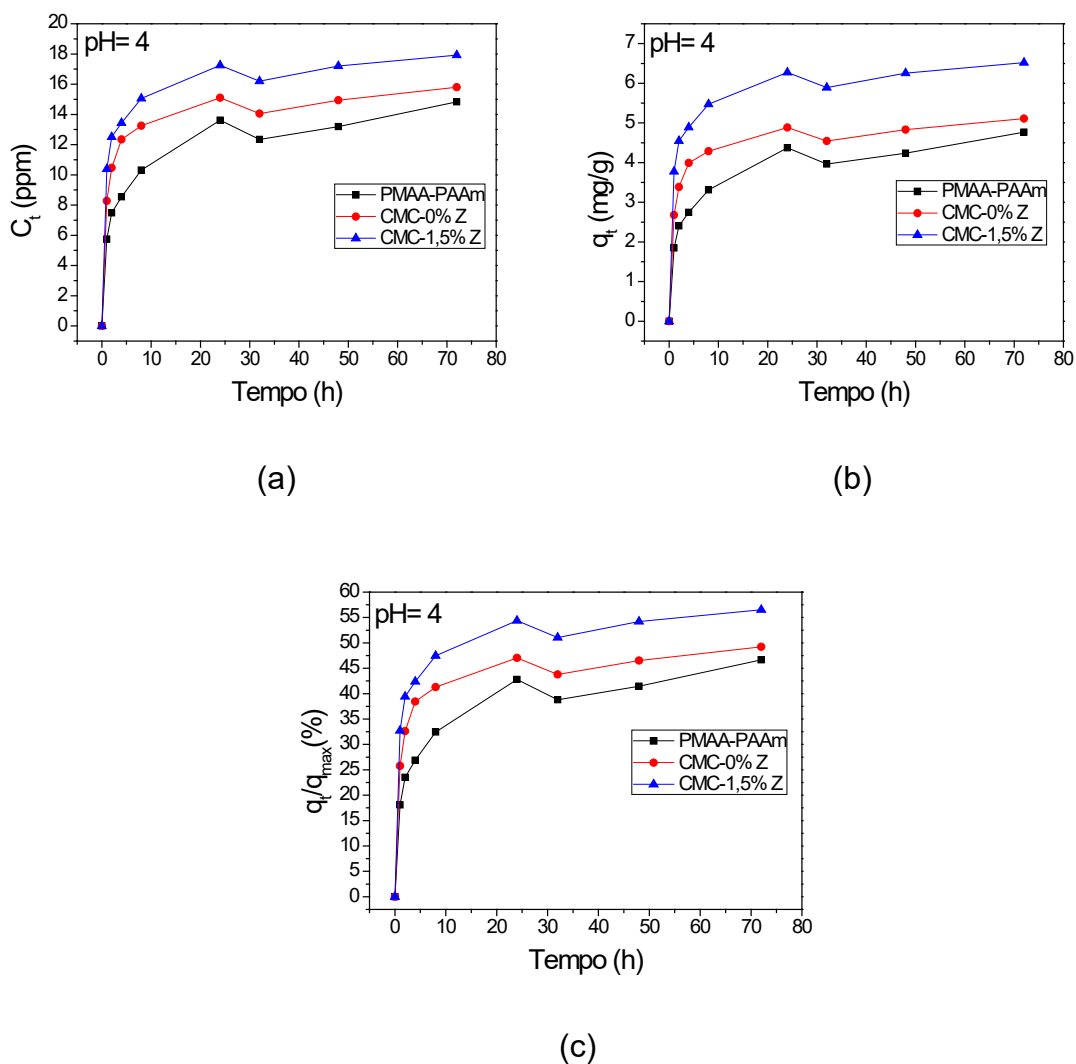
Fonte: Próprio autor.

4.3.3- LIBERAÇÃO DE DIFENZOQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA I- pH 4; 7 e 10

Por fim, a influência do pH do meio de liberação do herbicida difenzoquat a partir dos hidrogéis e seus nanocompósitos está descrita a seguir.

Em relação as propriedades associadas a velocidade de dessorção, observadas pelas amostras estudadas neste capítulo, apresentadas nas Figuras 4.11 a 4.13, pode-se perceber que tanto o hidrogel matriz, quanto o hidrogel com CMC e o hidrogel nanoestruturado entraram em equilíbrio em 24 horas. É provável que a liberação mais gradativa do herbicida difenzoquat nas três faixas de pH analisadas seja proporcionada pela menor difusão do difenzoquat em comparação ao paraquat, já que este possui uma menor carga e uma maior massa molecular. Esta propriedade do difenzoquat, além de, poder ter provocado uma adsorção e dessorção mais lenta nos hidrogéis do sistema I, como foi observado neste capítulo, também causou um retardo na velocidade de adsorção e liberação dos hidrogéis do sistema II apresentados no capítulo seguinte.

Figura 4.11- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat desorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat liberada por grama de hidrogel, pela massa de difenzoquat total contida pelo hidrogel (c).



Fonte: Próprio autor.

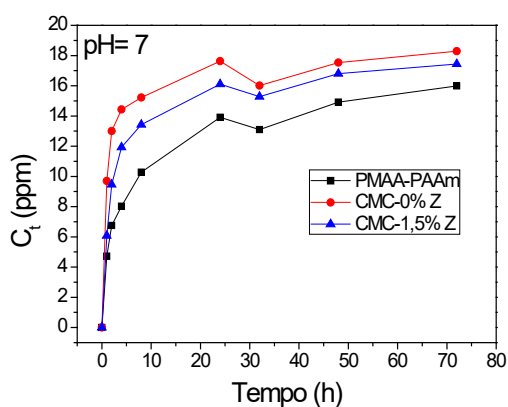
O comportamento da quantidade de difenzoquat liberada por grama de amostra, em função do pH foram investigadas pelas curvas cinéticas nas Figuras 4.11 (b), 4.12 (b) e 4.13 (b). Pode-se notar que, em meio ácido o hidrogel nanocompósito apresenta a maior quantidade de difenzoquat desorvida, seguido pelo hidrogel com CMC e hidrogel matriz, respectivamente. Nesta faixa de pH, a maior parte dos grupos carboxilas se encontram protonados, resultando

em um decréscimo na velocidade de difusão entre os ions Na^+ para o interior do hidrogel, favorecendo o processo de liberação do referido pesticida .

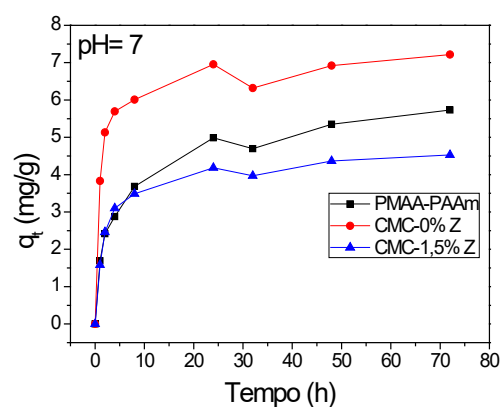
Também pode-se averiguar nas Figuras 4.11 (b), 4.12 (b) e 4.13 (b), e nos valores apresentados na Tabela 4.3, um incremento na quantidade de difenzoquat desorvida pelo hidrogel matriz (4,76 e 5,73 mg/g) e hidrogel com polissacarídeo do sistema I (5,11 e 7,22 mg/g), com a elevação do pH de 4 para 7. Pode-se notar também, um decréscimo na quantidade de difenzoquat desorvido pelo hidrogel nanocompósito, com o acréscimo nos valores de pH de 4 para 7. Porém com a elevação do pH de 7 para 10 foi obtido o maior valor de difenzoquat liberado pelo hidrogel matriz (4,53 e 7,00 mg/g, respectivamente), que pode ser atribuído pela desprotonação dos grupamentos silanóis, aumentando a intensidade dos efeitos relatados anteriormente, que corroboram com a difusão de uma maior quantidade de herbicida pelo hidrogel.

O hidrogel com CMC também apresentou a mesma redução descrita para o pesticida paraquat, quando pH do meio é elevado de 7 para 10. Este decréscimo pode ser resultado de efeitos ocasionados por repulsões que ocorrem entre os grupos amidas protonados e os herbicidas. Pois, em meio básico, ocorre a desprotonação destes grupos, e este fenômeno deixa de ocorrer, o que contribui para um aumento nas forças de interação entre os herbicidas e o hidrogel, reduzindo assim, a quantidade de moléculas liberadas pelas cadeias.

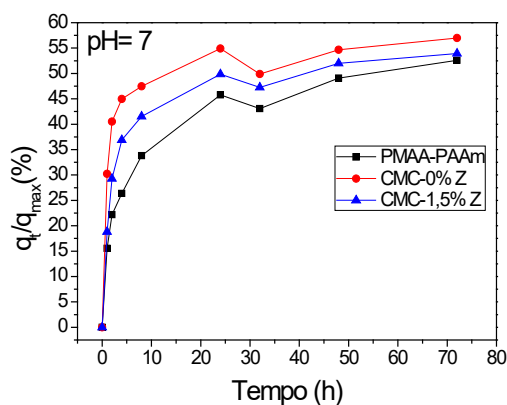
Figura 4.12- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat dessorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat liberada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida no hidrogel (c).



(a)



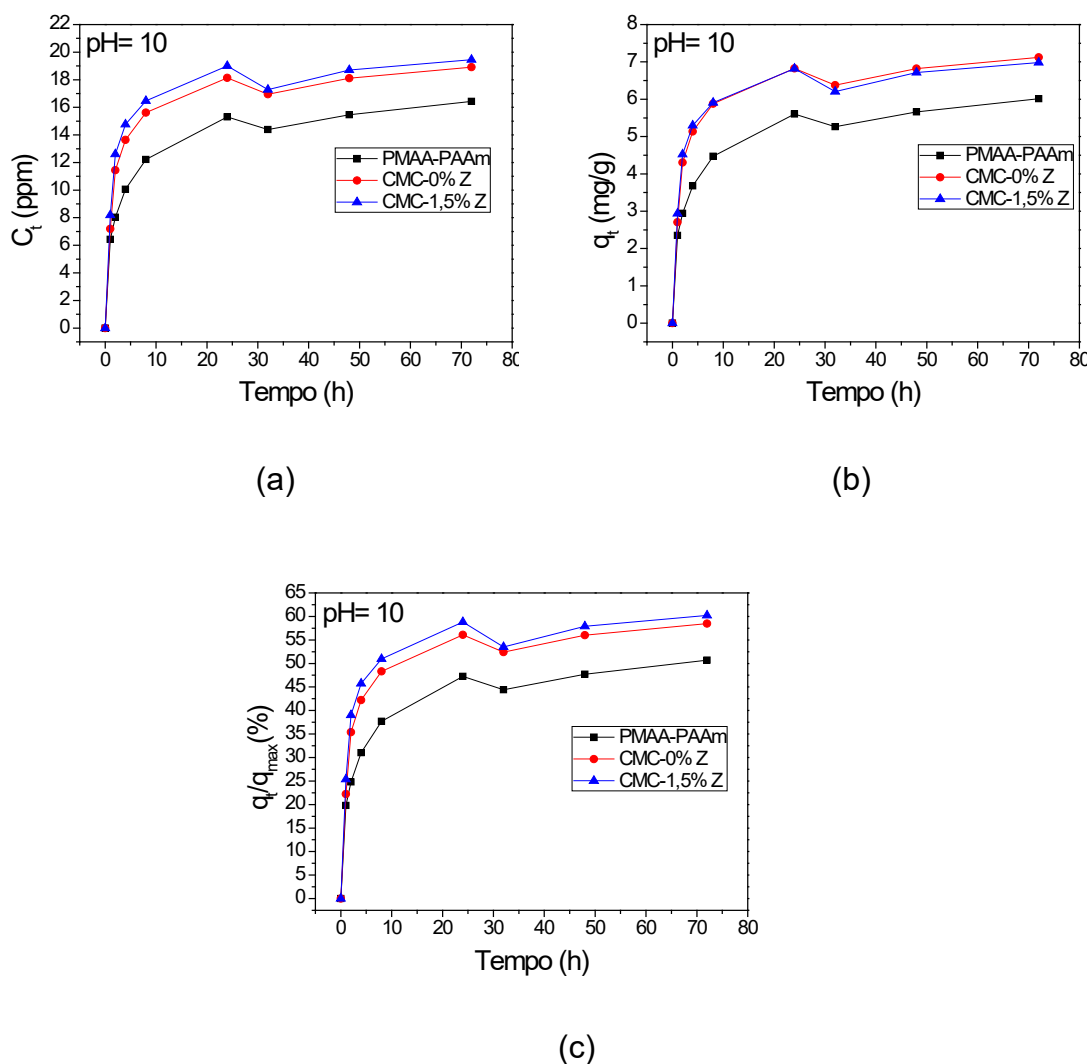
(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.13- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema I, em relação a concentração de difenzoquat desorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat liberada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida pelo hidrogel (c).



Fonte: Próprio autor.

Vale ressaltar ainda, que foi constatado um acréscimo no valores de diquat liberado em relação ao paraquat, provocada por uma redução nas forças de atração, devido a impedimentos estéricos causados pela estrutura do diquat. Também pode-se notar na Tabela 4.3, que a quantidade de difenzoquat liberada

por grama de hidrogel nas faixas de pH 7 e 10 foram quase sempre superiores aos valores obtidos nas análises de liberação de diquat. Isto ocorre por causa da estrutura e menor carga formal apresentada pela molécula de difenzoquat em relação aos outros herbicidas. Portanto, a intensidade das interações responsáveis pela atração herbicida/hidrogel do difenzoquat são inferiores quando comparadas com as intensidades de atração dos herbicidas paraquat e diquat.

Tabela 4.3- Valores de concentração liberada, quantidade de difenzoquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de dessorção pela massa de difenzoquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema I, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).

	pH								
	4			7			10		
	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z	PMAA-PAAM	CMC-0%Z	CMC-1,5% Z
C_{eq} (ppm)	14,84	15,80	17,93	16,00	18,30	17,44	16,43	19,00	19,46
q_{eq} (mg/g)	4,76	5,11	6,52	5,73	7,22	4,53	6,01	7,12	7,00
q_{eq}/q_{max} (%)	46,65	49,22	56,51	52,60	57,00	54,00	50,70	58,50	60,24

Fonte: Próprio autor.

**CAPÍTULO V: GRAU DE INTUMESCIMENTO E PROPRIEDADES DE SORÇÃO E
DESSORÇÃO DE HERBICIDAS DO HIDROGEL E NANOCOMPÓSITOS DO
SISTEMA II**

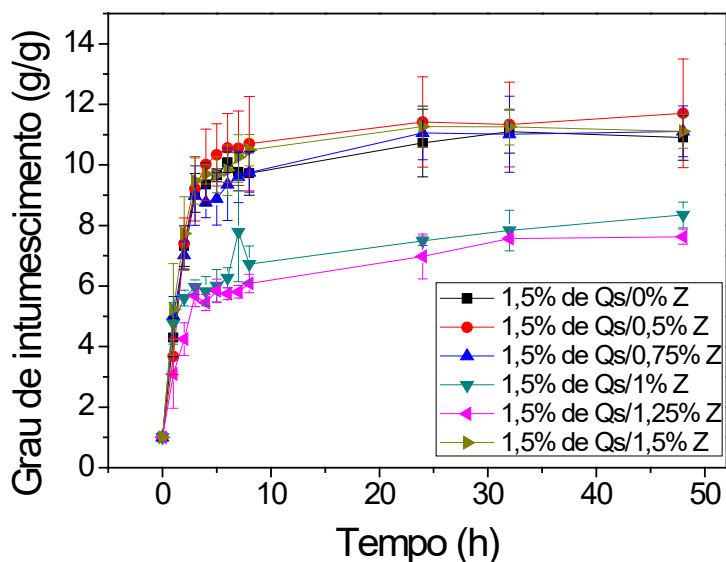
5.1- GRAU DE INTUMESCIMENTO DOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II

**5.1.1- INFLUÊNCIA DA ZEÓLITA NO GRAU DE INTUMESCIMENTO DOS
HIDROGÉIS DO SISTEMA II**

A atuação da zeólita nas propriedade de absorção de água nos nanocompósitos do sistema II também foi estudada. Assim como foi feito anteriormente para a síntese dos nanocompósitos dos sistema I, o critério utilizado para estipular a concentração de polissacarídeo para a síntese dos nanocompósitos, foi a estabilidade da zeólita nas soluções de polimerização causado pela ação espessante do polissacarídeo na solução. Devido a menor viscosidade causada pela adição da quitosana na solução em relação a CMC, para estabilizar a zeólita na solução durante a polimerização foi necessário adicionar 1,5% m/v de quitosana na solução.

Nota-se, nas curvas cinéticas em função do tempo (Figura 5.1), e na curva do grau de intumescimento em equilíbrio em função da concentração de zeólita nos nanocompósitos (Figura 5.2), que há uma tendência a redução no grau de intumescimento com o teor de zeólita. Esse decréscimo nas propriedades de absorção de água do polímero, ocorreu devido a reticulações físicas entre a estrutura da zeólita e os grupos hidrofílicos da matriz polimérica, causando uma diminuição na expansão das cadeias e reduzindo assim a quantidade de moléculas de água absorvida pela estrutura do nanocompósito.⁹¹ Essa redução no grau de intumescimento foi observada com teores de zeólita de 0,5 até 1,25% m/v.

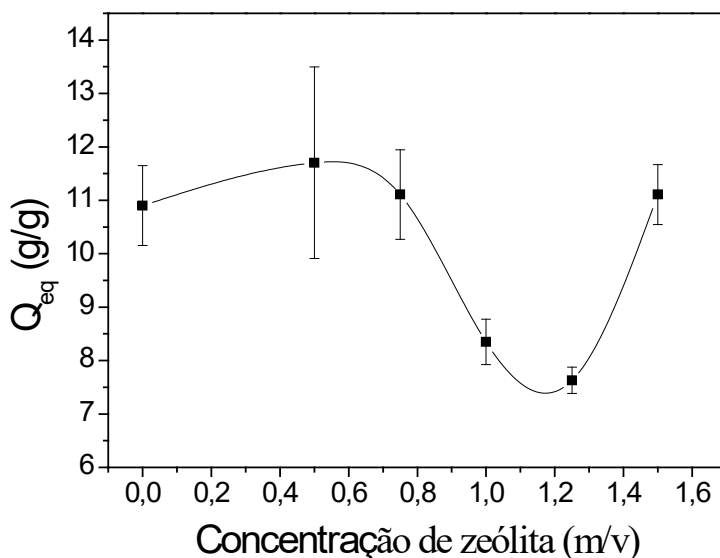
Figura 5.1- Curvas cinéticas do grau intumescimento em função do tempo para hidrogéis do sistema II, com diferentes concentrações de zeólita (0 a 1,5% m/v).



Fonte: Próprio autor.

Observa-se também, que com a adição de 1,5% m/v de hidrogel houve um acréscimo na capacidade de absorção de água do nanocompósito, em relação a 1,25 % m/v. Provavelmente, o aumento na concentração de zeólita na matriz polimérica proporcionou uma proximidade entre as superfícies negativas das estruturas zeolíticas nos nanocompósitos, e essa proximidade entre as estruturas da zeólita presente no nanocompósito ocasionou uma repulsão eletrostática entre as superfícies da zeólita, proporcionando uma expansão das redes poliméricas deste nanocompósito.

Figura 5.2- Grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) em função da concentração de zeólita (0 a 1,5% m/v) para hidrogéis do sistema II.



Fonte: Próprio autor.

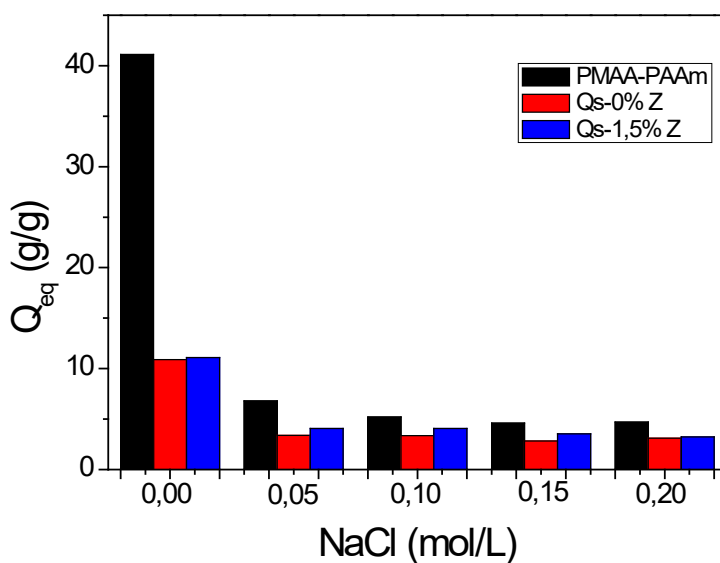
5.1.2- GRAU DE INTUMESCIMENTO EM MEIO SALINO

A ação da concentração iônica no grau de intumescimento do hidrogel com Qs e no hidrogel nanoestruturado do sistema II também foi investigada. As amostras imersas nas soluções de NaCl (0,05 a 0,20 mol/L), CaCl_2 (0,15 mol/L) ou AlCl_3 (0,15 mol/L), tiveram as suas massas medidas após 48 horas, período no qual estas já atingiram seu estado de equilíbrio, ou seja, não são mais observadas variações significativas na massa de água absorvida por estes hidrogéis.

Pode-se verificar nos valores apresentados na Tabela 5.1, que a capacidade de absorção de água em meio salino é significativamente inferior quando comparada aos valores de grau de intumescimento em água. Nota-se a partir da Figura 5.3 que os valores destes tiveram uma leve tendência a reduzir com o aumento da concentração de NaCl no meio de intumescimento. Podendo ser explicada pela menor interação com moléculas de água pelos grupamentos

hidrofílicos desses materiais, devido a blindagem desses grupos por íons de Na^+ absorvidos.

Figura 5.3- Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio, em em função da concentração de NaCl para o hidrogel matriz e para o hidrogéis do sistema II.



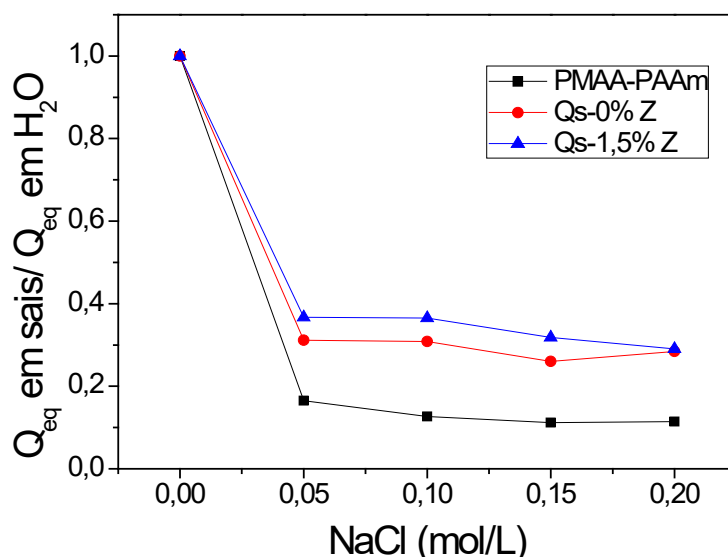
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.1- Valores do grau intumescimento em água e em soluções de NaCl (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L) para o hidrogel matriz e os hidrogéis e do sistema III.

	Q _{eq}				
	H ₂ O	0,05 mol/L	0,10 mol/L	0,15 mol/L	0,20 mol/L
PMAA-PAAm	41,12	6,80	5,21	4,61	4,71
Qs-0% Z	10,90	3,40	3,36	2,83	3,10
Qs-1,5% Z	11,10	4,07	4,05	3,53	3,22

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.4- Curvas da razão entre o grau de intumescimento em equilíbrio, em soluções de NaCl pelo grau de intumescimento em equilíbrio, em água destilada em função da concentração de NaCl com (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), para o hidrogel matriz (em preto), hidrogel com Qs (em vermelho) e hidrogel com zeólita (em azul) do sistema II.

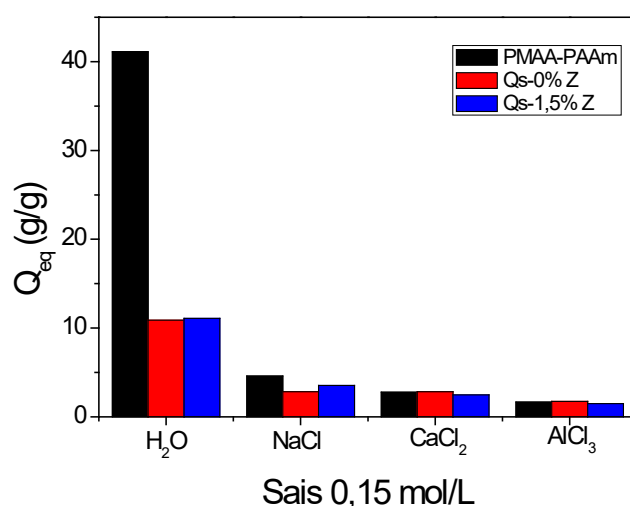


Fonte: Próprio autor.

Também pode-se notar nas curvas da razão de Q_{eq} em sais por Q_{eq} em água em função da concentração de NaCl, e nas curvas da razão de Q_{eq} em sais por Q_{eq} em água em função da força iônica, apresentadas nas Figura 5.4 e 5.5, respectivamente, que a redução na capacidade de absorção de água pelos hidrogéis foi menos significativa do que a exibida pelo hidrogel matriz. Este efeito também pode estar associado, com a atuação da Qs e da zeólita como reticularadores físicos. Sendo que o maior volume de interações intra e intermoleculares, provocadas por este polissacarídeo em relação aos outros hidrogéis desenvolvidos neste trabalho, faz com que até mesmo as reticulações físicas oriundas da zeólita, que podem ocorrer na presença de íons como Ca^{+2} e Al^{+3} , não provoquem uma diferença expressiva na quantidade de água adsorvida pelos hidrogéis do sistema II.

Também pode-se notar ainda no gráfico de Q_{eq} em função da intensidade iônica, representado na Figura 5.5 e na Tabela 5.2, que os hidrogéis exibiram uma redução em suas propriedades de absorção de água, devido as reticulações físicas provocadas por interações, intra e intermoleculares causadas por íons bi e trivalentes, como o Ca^{+2} e Al^{+3} .^{92,93}

Figura 5.5- Gráfico de barras do grau intumescimento em equilíbrio em solução de 0,15 mol/L de NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ para o hidrogel matriz (em preto), hidrogel com Qs (em vermelho) e hidrogel com zeólita (em azul) do sistema II.



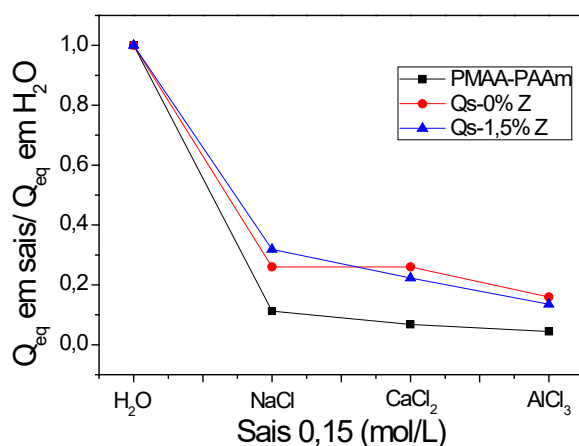
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.2- Valores do grau intumescimento em água e em soluções de NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ com 0,15 mol/L para o hidrogel matriz e para os hidrogéis do sistema III.

	Q_{eq}			
	H ₂ O	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
PMAA-PAAm	41,12	4,61	2,80	1,82
Qs-0% Z	10,90	2,83	2,83	1,74
Qs-1,5% Z	11,10	3,53	2,47	1,50

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.6- Curvas da razão entre o grau de intumescimento em equilíbrio, em soluções nas soluções salinas pelo grau de intumescimento em equilíbrio, em água destilada em função da valência dos íons dos sais NaCl, CaCl₂ e AlCl₃ com 0,15 mol/L, para o hidrogel matriz (em preto), hidrogel com Qs (em vermelho) e hidrogel com zeólita (em azul) do sistema II.



Fonte: Próprio autor.

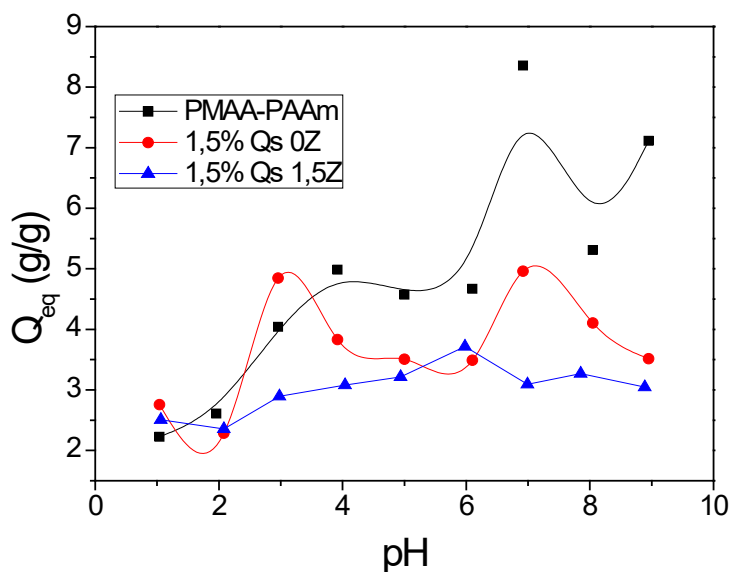
5.1.3- GRAU DE INTUMESCIMENTO EM DIFERENTES FAIXAS DE pH

A influência do pH no grau de intumescimento foi investigada através da mesma metodologia, e com os mesmos parâmetros usados para investigar o efeito do pH na capacidade de absorção de água dos hidrogéis dos sistemas I. Pode-se observar nas curvas apresentadas na Figura 5.7 que o hidrogel de PMAA-co-PAAm com Qs obteve dois acréscimos nos valores de grau de intumescimento para valores de pH superiores à 2,42 e 6,32. Entretanto para valores de pH entre 3 e 6, a capacidade de absorção de água sofre uma redução gradativa, causada por atrações eletrostáticas entre os grupos hidroxilas, NH₃⁺, e COO⁻. Porém para valores de pH superiores à 6,32, ocorre novamente um aumento no grau de intumescimento, seguido de uma redução gradativa nas propriedades hidrofílicas do material. Nessa faixa de pH os grupos amida e carboxila do hidrogel não se encontram ionizados, aumentando a repulsão eletrostática aniônica causada pelos grupos COO⁻.^{94,95} Entretanto, a capacidade de absorção de água logo é reduzida com a elevação do pH, devido a prováveis

interações entre os grupos COO^- e íons Na^+ presentes no meio, proporcionando assim uma menor repulsão entre as cadeias do polímero.⁵⁵

A maior concentração de grupos amida oriundos da quitosana, pode ter aumentado o volume de reticulações físicas entre a zeólita e a matriz do hidrogel. O esquema apresentado no Anexo 3, ilustra os tipos de interações citadas nos resultados de grau de intumescimento dos hidrogéis dos sistemas I, e II, causadas pelos grupos hidrofílicos dos hidrogéis estudados com a variação do pH.

Figura 5. 7- Gráfico cinético do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}), em água e em função do pH, para os hidrogel de PMAA-co-PAAm, PMAA-co-PAAm com 1,5% m/v de Qs, e PMAA-co-PAAm com 1,5% m/v de Qs e 1,5% de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

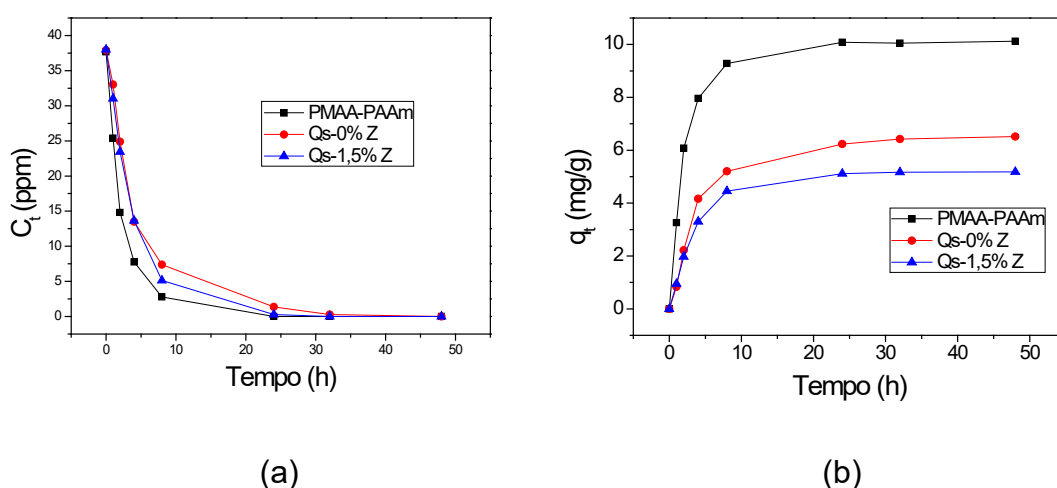
5.2- ADSORÇÃO DE PARAQUAT, DIQUAT E DIFENZOQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II

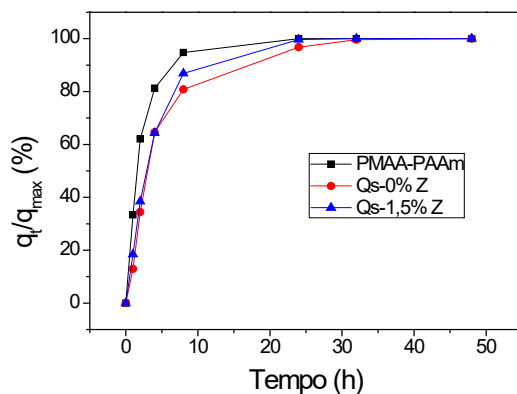
As propriedades de adsorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat por meio do hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanoestruturado

do sistema II também foram investigadas, com o objetivo de estudar a influência que a estrutura e a quantidade de quitosana e zeólita utilizadas no desenvolvimento destes materiais, Figuras 5.8 à 5.10.

Observa-se que para os três tipos de herbicidas estudados, a velocidade que o hidrogel e hidrogel nanocompósito os adsorvem é inferior ao do hidrogel matriz. De acordo com Aouada e colaboradores,⁹⁶ o decréscimo na velocidade pode ser explicado pela quantidade demasiada de grupos hidrofílicos como NH_2 e CH_2OH oriundos da quitosana e de O-Si-O ou Si-OH provenientes da zeólita, que causam um acréscimo no número de interações entre herbicida e hidrogel. Estas interações reduzem a energia cinética das moléculas de herbicida, durante a sua trajetória para o interior da matriz polimérica. Vale ressaltar que resultados de adsorção discutidos anteriormente neste trabalho para hidrogéis do sistema I, indicam que o maior número de grupos hidrofílicos, incorporados pela adição de zeólita e polissacarídeos contribuíram para este ganho.

Figura 5.8- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat adsorvida em função do tempo (a), massa de paraquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de paraquat no meio de adsorção pela massa de paraquat adsorvida em função do tempo (c).





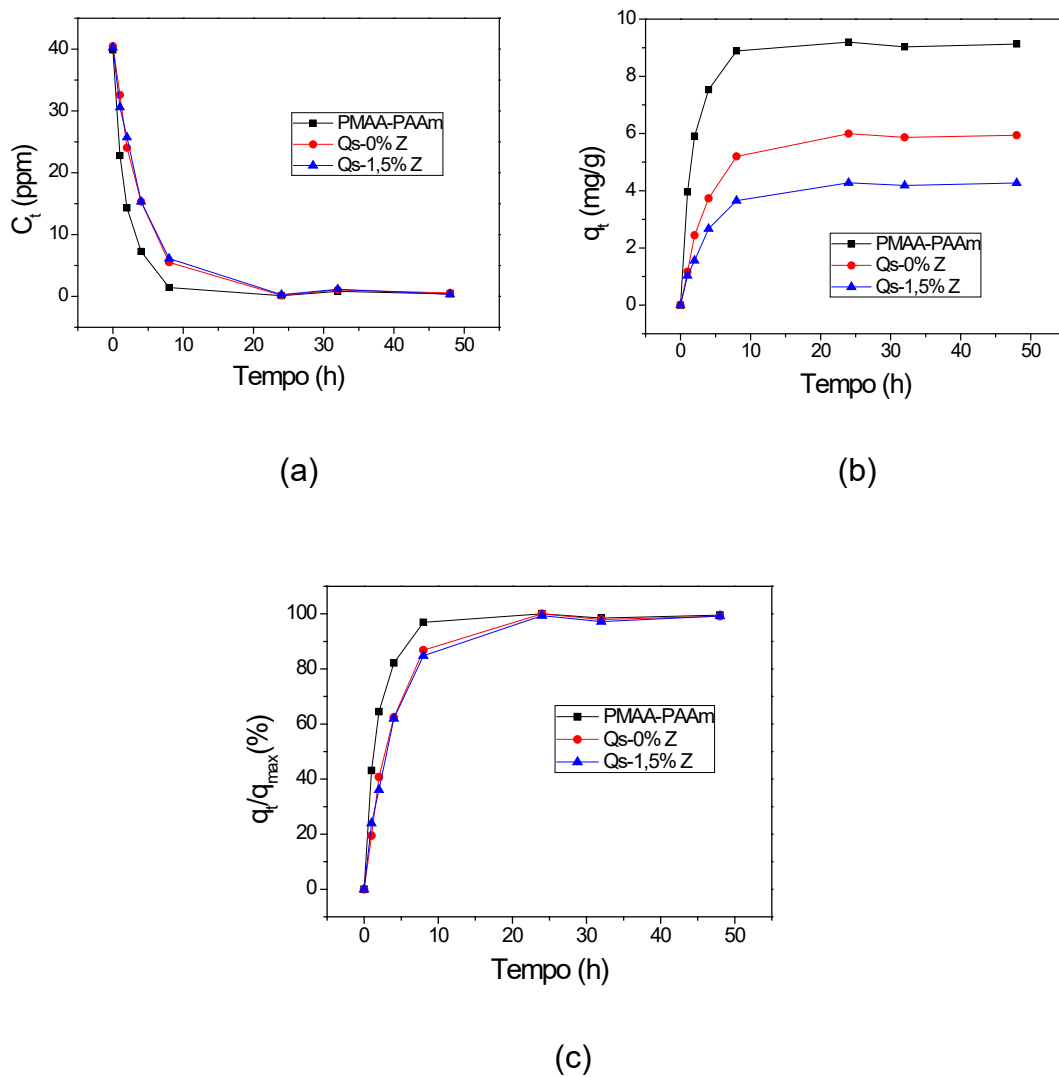
(c)

Fonte: Próprio autor.

As curvas também revelaram que, apesar da menor velocidade de adsorção de moléculas de herbicidas pelo hidrogel e hidrogel nanoestruturado do sistema II, a eficiência de adsorção do paraquat e diquat em apenas 24 horas foi praticamente 100 %. Apenas nas curvas de difenzoquat, indicaram a necessidade de um período de tempo maior. Sendo que, o hidrogel matriz atingiu valores próximos a 100% em apenas 8 horas. Enquanto o hidrogel com quitosana, e o nanocompósito precisaram de 48 horas para atingir este valor.

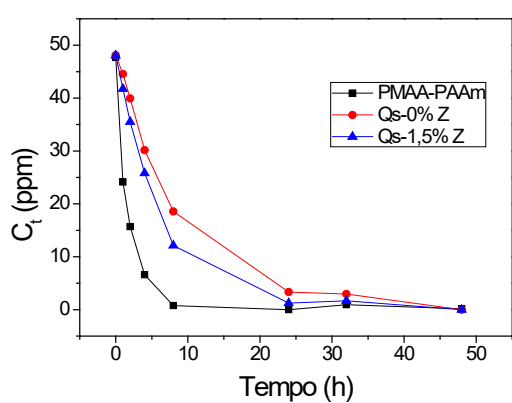
Por último, devido ao incremento na densidade das cadeias que ocorrem pela adição de polissacarídeo, e que pode ter sido potencializado pela presença da zeólita na matriz do hidrogel, a capacidade de adsorção das moléculas de herbicidas diminuiu.

Figura 5.9- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat adsorvida em função do tempo (a), massa de diquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de diquat no meio de adsorção pela massa de diquat adsorvida em função do tempo (c).

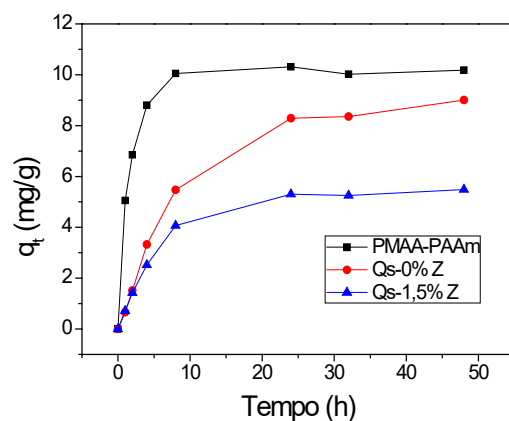


Fonte: Próprio autor.

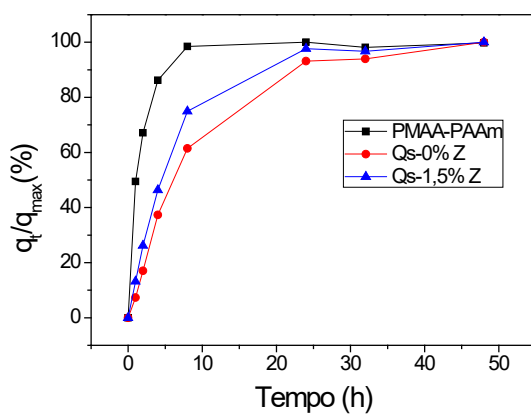
Figura 5.10- Curvas cinéticas do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenzoquat adsorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat adsorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de adsorção pela massa de difenzoquat adsorvida em função do tempo (c).



(a)



(b)



(c)

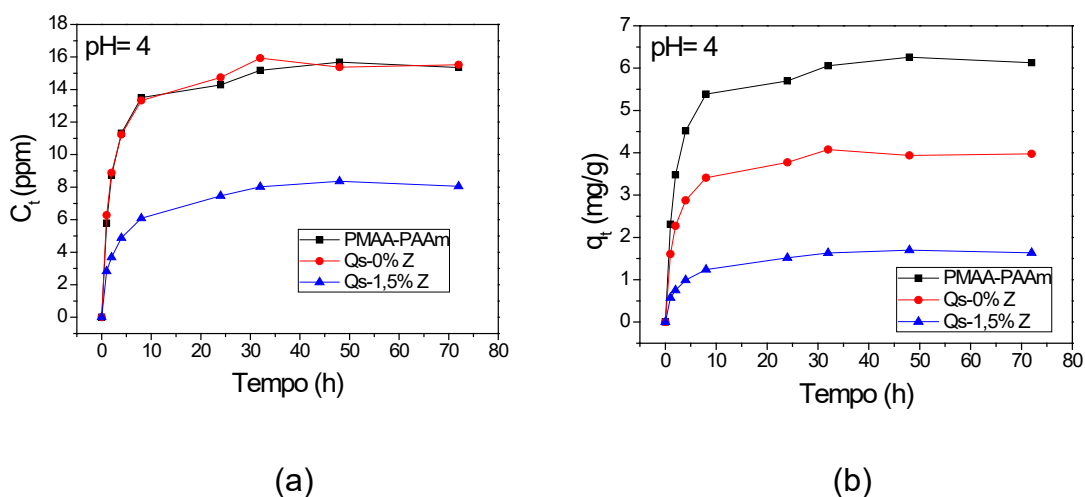
Fonte: Próprio autor.

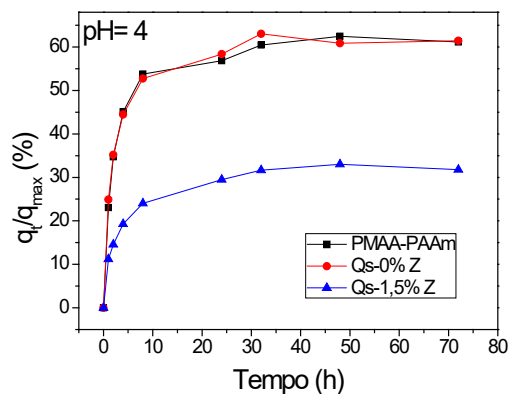
5.3- PROPRIEDADE DE DESSORÇÃO DE HERBICIDA PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II

5.3.1- LIBERAÇÃO DE PARAQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II- pH 4; 7 e 10

Por fim, o potencial uso dos hidrogéis e dos hidrogéis nanoestruturados dos sistema II, também foi investigado por meio dos mesmos parâmetros usados para estudar as propriedades de liberação de herbicidas dos hidrogéis dos sistemas I. Inicialmente foi analisada a influência do pH na capacidade de dessorção do herbicida paraquat, como demonstrado nas Figuras 5.11 à 5.13.

Figura 5.11- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat dessorvida em função do tempo (a), massa de paraquat dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida no hidrogel (c).





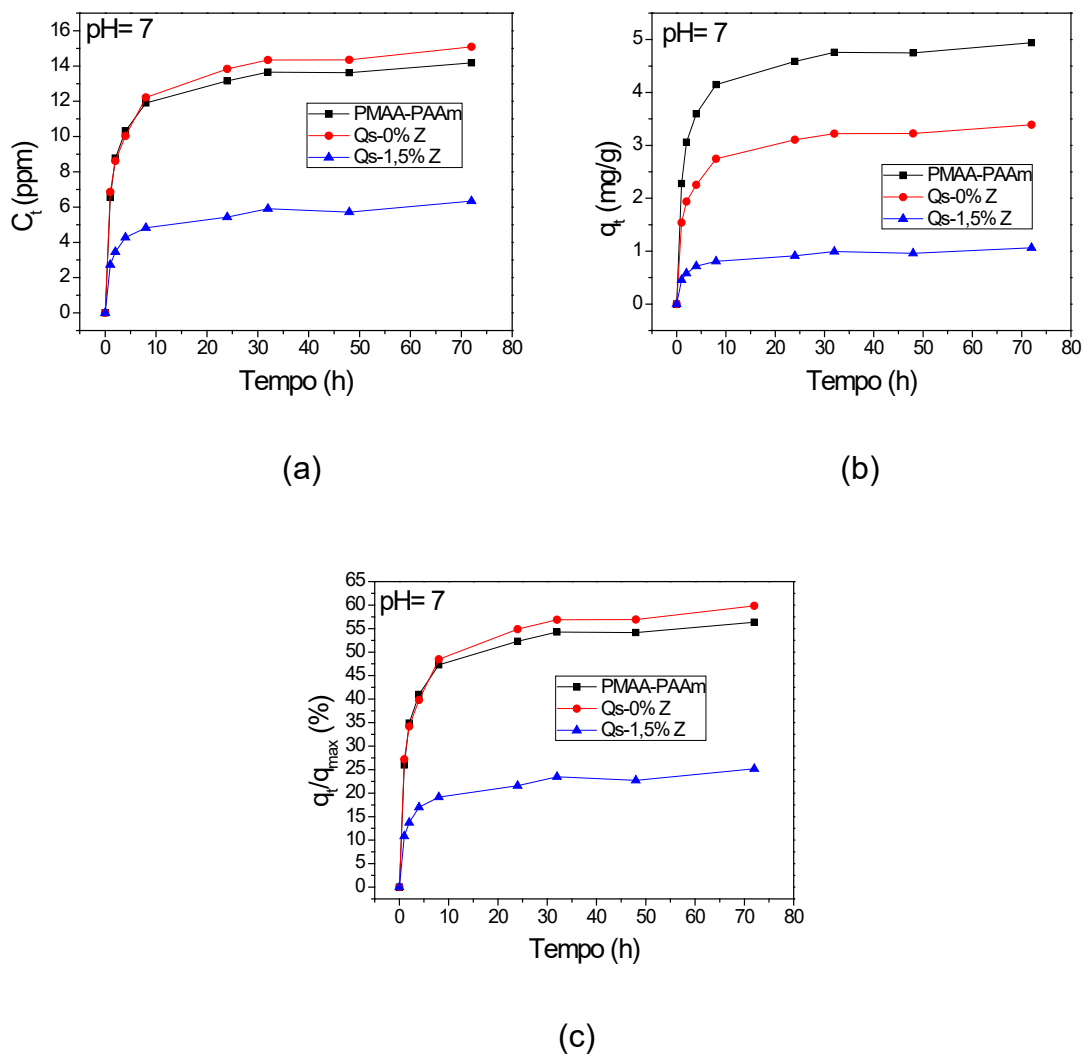
(c)

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que, o perfil de dessorção tanto para o hidrogel com polissacarídeo, quanto para o hidrogel com zeólita, é muito parecido com o perfil de dessorção do hidrogel matriz, liberando uma maior quantidade de paraquat durante o período de 8 horas, seguido de liberação de uma menor concentração do herbicida após esse período de tempo. Outro fator que vale ressaltar, foi que a quantidade de paraquat dessorvida por grama de hidrogel pelo hidrogel com polissacarídeo e hidrogel com zeólita do sistema II, foi inferior a quantidade dessorvida pelo hidrogel matriz nas três faixas de pH analisadas.

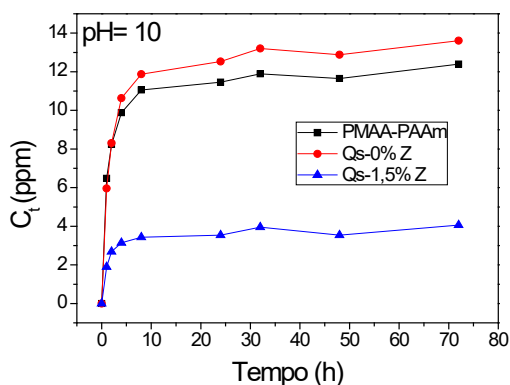
A redução na quantidade de paraquat dessorvida pelos hidrogéis do sistema II, representadas nas Figuras 5.11 (b), 5.12 (b) e 5.13 (b), pode estar diretamente relacionada com a diminuição da capacidade de armazenamento de água, e também com a menor área de seus poros, provocando um acréscimo na pressão interna do hidrogel. Esse aumento na pressão causa um incremento na quantidade de interações herbicida-hidrogel, dificultando o transporte do paraquat para o meio de liberação.

Figura 5.12- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida no hidrogel (c).

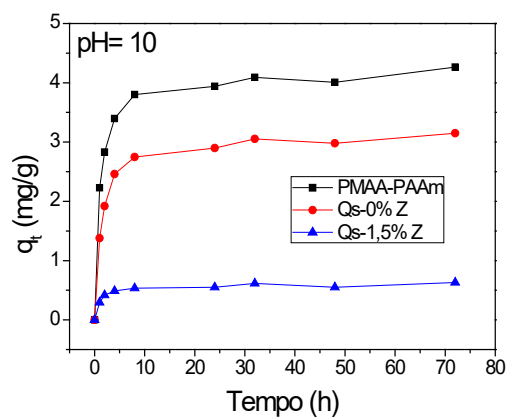


Fonte: Próprio autor.

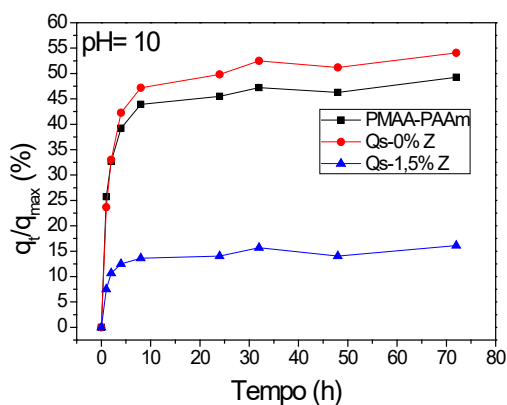
Figura 5.13- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de paraquat desorvida em função do tempo (a), massa de paraquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de paraquat liberada por grama de hidrogel pela massa de paraquat total contida por grama de hidrogel (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

O efeito das cargas negativas da zeólita e dos grupos carboxilas pode ser observado no valores de q_{eq} . Onde, pode-se notar uma tendência a um decréscimo nos valores de C_{eq} , q_{eq} e q_{eq}/q_{max} com a elevação do pH, para ambos

os hidrogéis. Essa redução ocorre, pelo aumento nas forças de atração entre as cadeias do polímero e as moléculas de paraquat. Da mesma forma, a elevação do pH mantém os grupos carboxílicos em sua forma ionizada, e os grupamentos amida em sua forma não protonada, mantendo as forças de interações com o herbicida. O que desfavorece a dessorção do pesticida.

Tabela 5.3- Valores de concentração liberada, quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção, pela massa de paraquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).

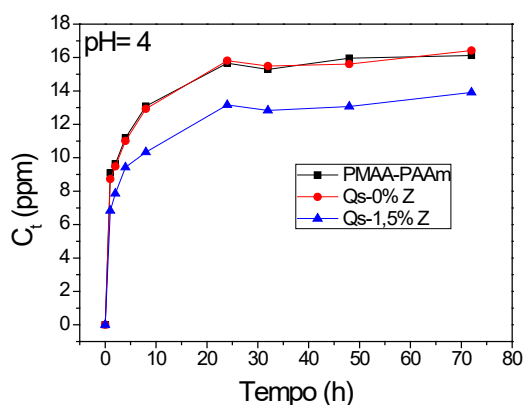
	pH								
	4			7			10		
	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z
C _{eq} (ppm)	15,35	15,52	8,05	14,17	15,10	6,34	12,40	13,61	4,06
q _{eq} (mg/g)	6,12	4,00	1,64	4,94	3,40	1,06	4,26	3,15	0,63
q _{eq} /q _{max} (%)	61,15	61,44	31,77	56,33	59,84	25,20	49,25	54,08	16,10

Fonte: Próprio autor.

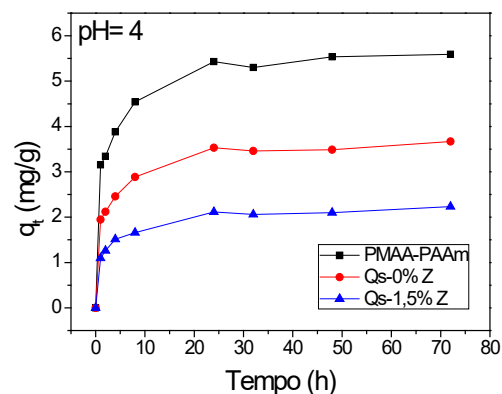
5.3.2- LIBERAÇÃO DE DIQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II- pH 4; 7 e 10

Ao comparar as curva de liberação de paraquat com as de diquat (Figuras 5.14 a 5.16), nota-se que a dessorção do herbicida diquat foi mais controlada nos três pH's estudados, tendo uma diferença mais expressiva na porcentagem liberada entre 8 e 24 horas. Esse decréscimo na velocidade de dessorção também foi visto nos resultados de liberação de herbicida dos sistemas I, e pode ser atribuído a maior massa molecular do diquat e a menor magnitude nas forças de atração causadas pela estrutura do herbicida, provocando uma redução na velocidade de transporte da molécula.

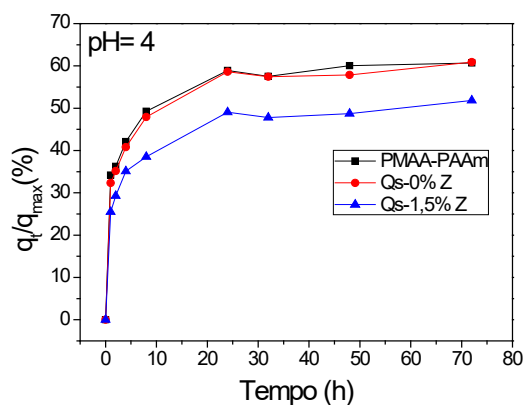
Figura 5.14- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida no hidrogel (c).



(a)



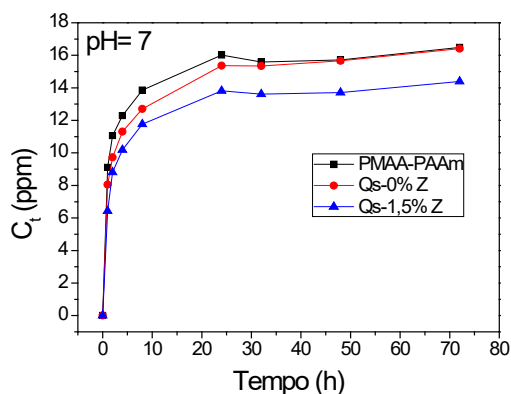
(b)



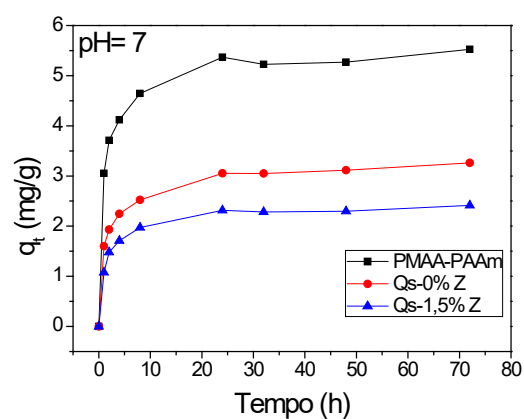
(c)

Fonte: Próprio autor.

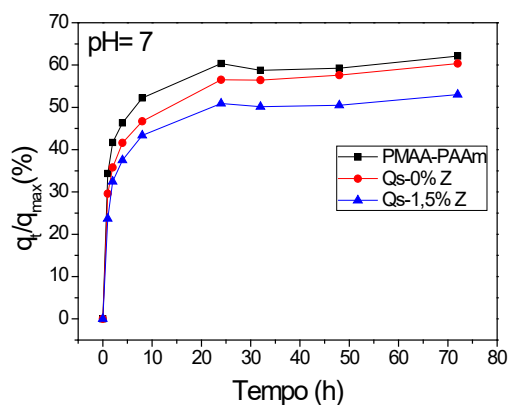
Figura 5.15- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida no hidrogel (c).



(a)



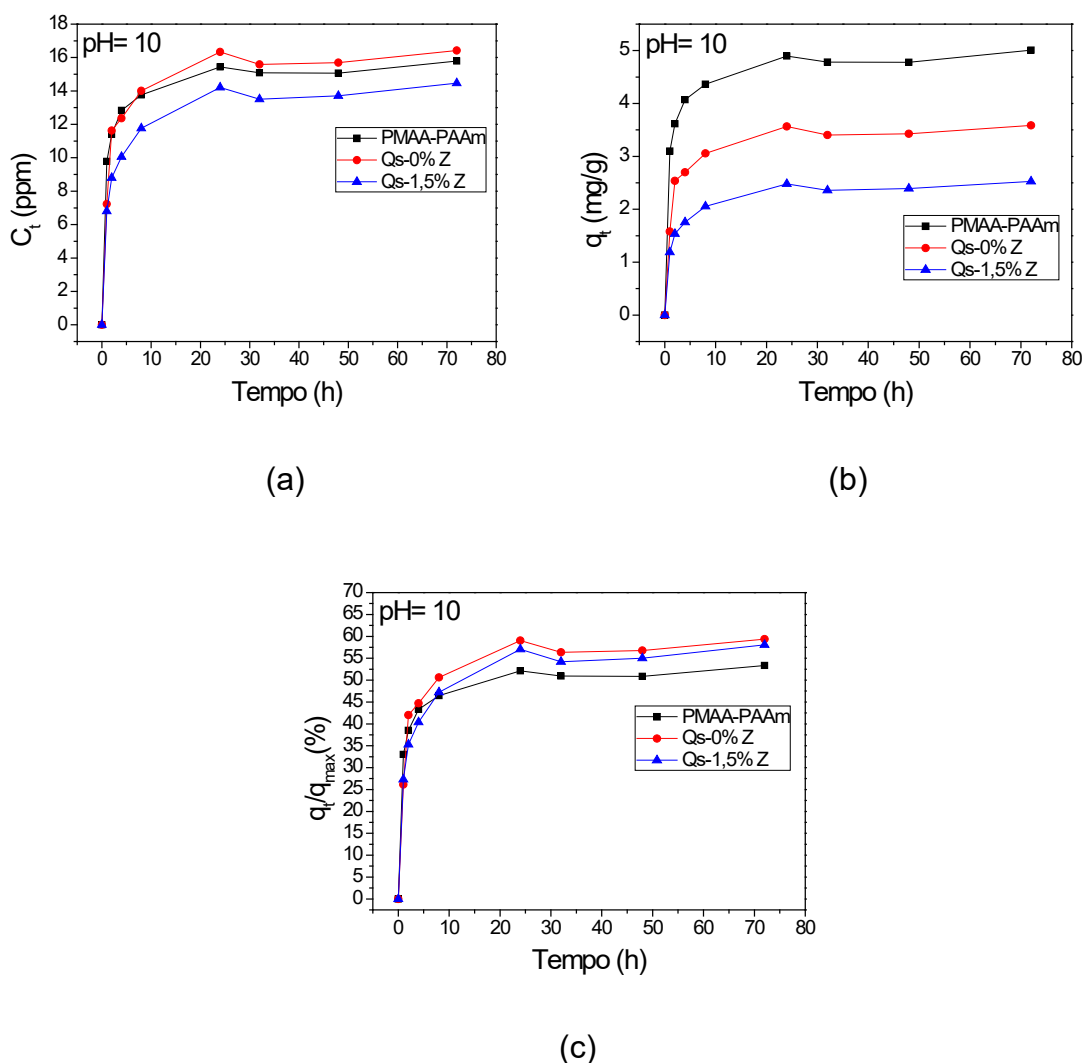
(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.16- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de diquat desorvida em função do tempo (a), massa de diquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de diquat liberada por grama de hidrogel pela massa de diquat total contida por grama de hidrogel (c).



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar nos valores de q_{eq} exibidos na Tabela 5.4, que ao contrário do que foi constatado nos resultados de liberação de paraquat, houve um aumento nos valores de q_{eq} do hidrogel com zeólita com a elevação nos valores de pH. Já para o hidrogel com Qs, houve um decréscimo em q_{eq} com a

elevação do pH da solução de 4 para 7. Entretanto, quando o pH passou de 7 para 10, a quantidade de diquat desorvido pelo hidrogel com polissacarídeo foi de 5,00 mg/g, sendo o maior valor de q_{eq} obtido por este material. Essa maior quantidade de diquat desorvido pelos hidrogéis pode ter ocorrido devido as forças de interação deste herbicida com a matriz ser mais fracas.

Por último, os valores de q_{eq} dos hidrogéis do sistema II foram quase sempre inferiores aos exibidos pelos hidrogéis do sistema I, exceto pelo hidrogel com polissacarídeo a pH=10.

Tabela 5.4- Valores de concentração liberada, porcentagem liberada, quantidade de diquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de diquat no meio de dessorção pela massa de diquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).

	pH								
	4			7			10		
	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z
C_{eq} (ppm)	16,12	16,42	13,91	16,48	16,40	14,40	15,80	16,42	14,47
q_{eq} (mg/g)	5,60	3,67	2,23	5,52	3,26	2,41	5,01	5,00	2,52
q_{eq}/q_{max} (%)	60,67	60,88	51,83	62,11	60,34	53,02	53,32	59,37	58,08

Fonte: Próprio autor.

5.3.3- LIBERAÇÃO DE DIFENZOQUAT PELOS HIDROGÉIS DO SISTEMA II- pH 4; 7 e 10

Para finalizar os estudos da influência do pH nas propriedade de liberação de herbicidas por meio dos hidrogéis desenvolvidos neste trabalho, foram realizadas análises de dessorção do herbicida difenzoquat, Figuras 5.17 a 5.19.

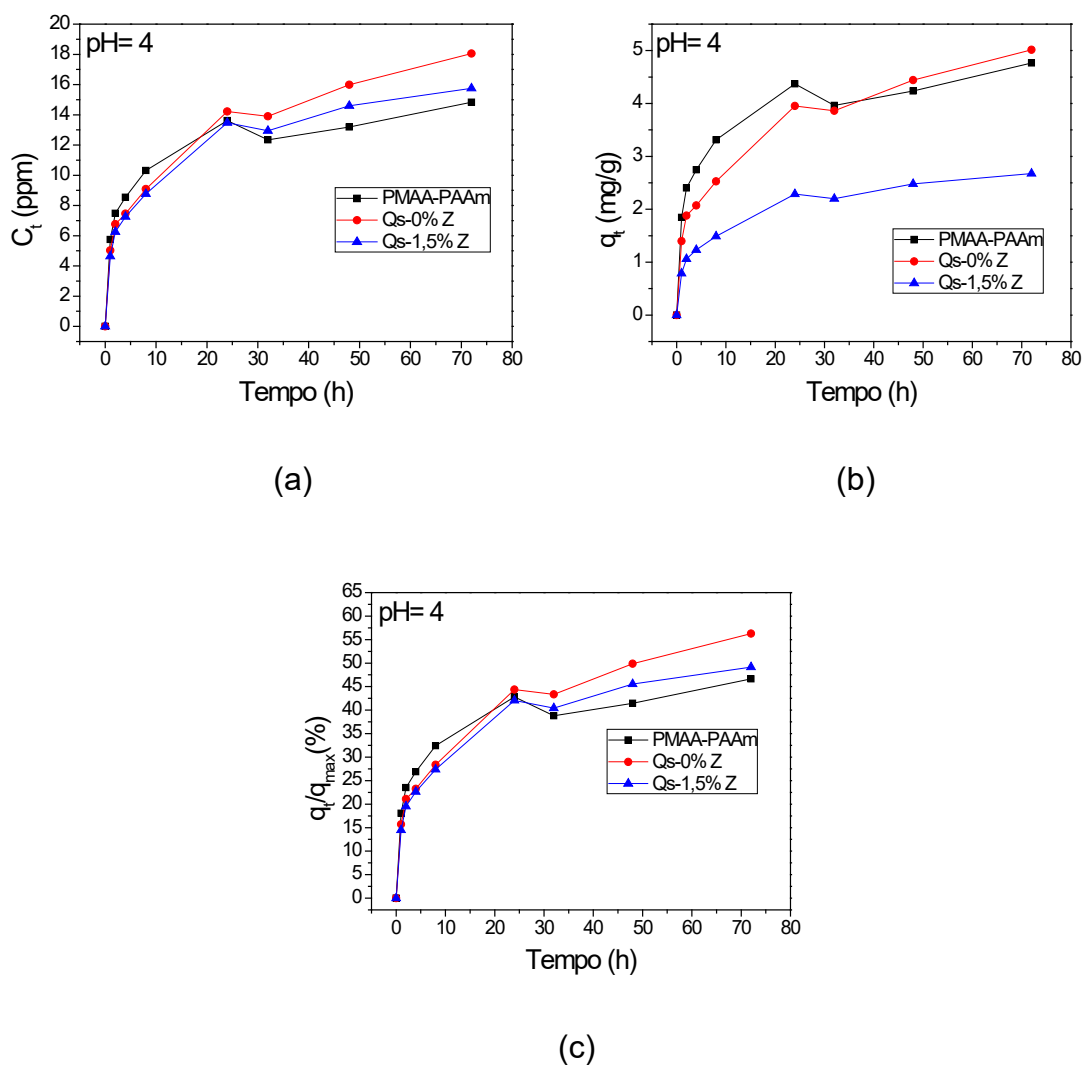
As curvas cinéticas também mostraram que a velocidade de dessorção de difenzoquat pelos hidrogéis do sistema II apresentaram o mesmo

comportamento observado nas curvas do hidrogel matriz. Indicando que a maior quantidade de polissacarídeo, usado na síntese em comparação aos utilizados no sistema I (1,5 e 0,75% m/v, respectivamente), não influenciou de forma significativa a velocidade de dessorção de herbicidas desses materiais.

Vale ressaltar ainda que, de acordo com as curvas cinéticas indicadas nas Figuras 5.17 (b), 5.18 (b) e 5.19 (b), e nos valores de q_{eq} exibidos na Tabela 5.5, o comportamento relacionado com a quantidade dessorvida de difenzoquat, apresentou o mesmo comportamento demonstrado pelo pesticida diquat. Indicando que os mesmos mecanismos de transporte de íons são responsáveis pelo processo de dessorção.

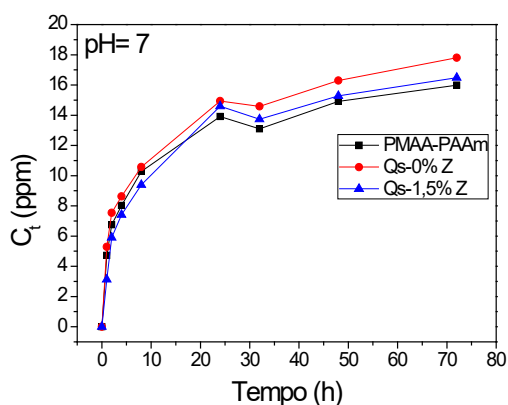
A quantidade de difenzoquat liberada também foi superior a quantidade de diquat dessorvida por estes hidrogéis. E assim como foi relatado nos resultados de liberação de diquat, a quantidade de difenzoquat dessorvida pelos hidrogéis do sistema I, foi maior do que a quantidade de difenzoquat liberada pelos hidrogéis do sistema II, exceto para os hidrogéis com polissacarídeo para valores de pH=10. Os fenômenos que influenciaram este resultado, também foram discutidos anteriormente neste trabalho, mais precisamente nos resultados de liberação de diquat deste capítulo.

Figura 5.17- Curvas cinéticas de liberação em pH=4 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenzoquat desorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat liberada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida no hidrogel (c).

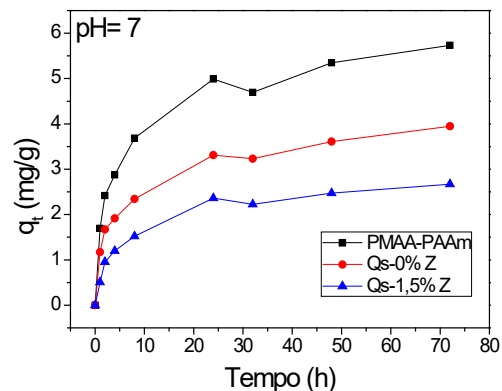


Fonte: Próprio autor.

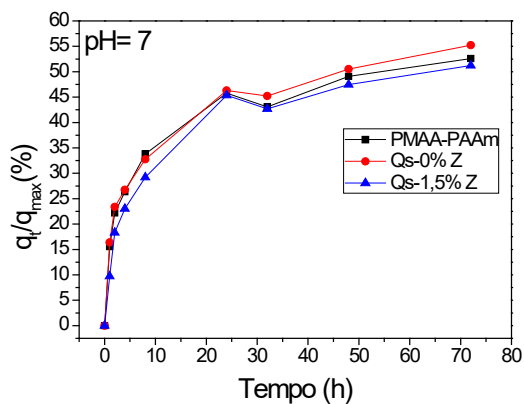
Figura 5.18- Curvas cinéticas de liberação em pH=7 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenozoat desorvida em função do tempo (a), massa de difenozoat desorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenozoat liberada por grama de hidrogel pela massa de difenozoat total contida por grama de hidrogel (c).



(a)



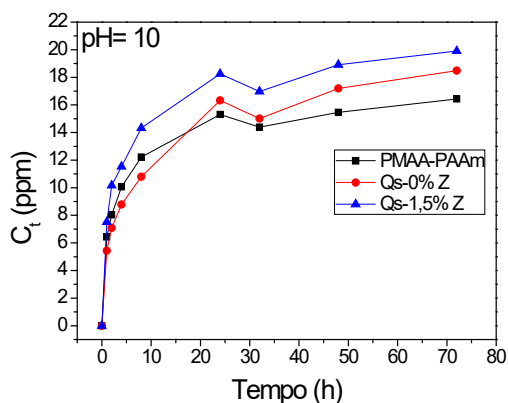
(b)



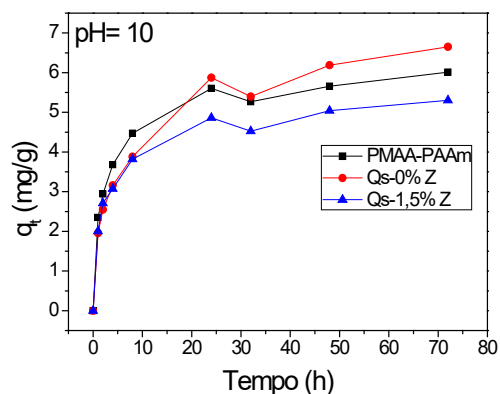
(c)

Fonte: Próprio autor.

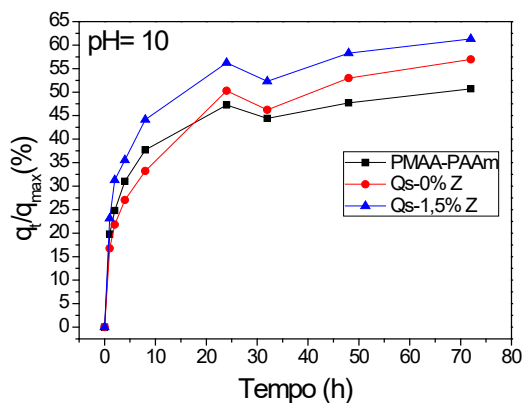
Figura 5.19- Curvas cinéticas de liberação em pH=10 do hidrogel matriz, hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, em relação a concentração de difenzoquat dessorvida em função do tempo (a), massa de difenzoquat dessorvida por grama de amostra em função do tempo (b), e porcentagem da massa de difenzoquat liberada por grama de hidrogel pela massa de difenzoquat total contida no hidrogel (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.5- Valores de concentração liberada, quantidade de difenzoquat (mg) liberada por grama de hidrogel e porcentagem da massa total de difenzoquat no meio de dessorção pela massa de difenzoquat contida no hidrogel, do hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes faixas de pH (4; 7 e 10).

	pH								
	4			7			10		
	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z
C_{eq} (ppm)	14,84	18,05	15,75	16,00	17,81	16,50	16,43	18,50	19,00
q_{eq} (mg/g)	4,76	5,01	2,67	5,73	3,94	2,67	6,01	6,65	5,30
q_{eq}/q_{max} (%)	46,65	56,30	49,16	52,60	55,21	51,23	50,70	56,94	61,30

Fonte: Próprio autor.

**CAPÍTULO VI: CINÉTICA DE ADSORÇÃO E INFLUÊNCIA DO MEIO SALINO NA
LIBERAÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT PELO HIDROGEL E
NANOCOMPÓSITO DO SISTEMA II**

6.1- DESSORÇÃO EM DIFERENTES MEIOS SALINOS

Baseado nos conceitos abordados no capítulo IV, onde foi sugerido que a liberação dos herbicidas pode ter sido iniciado por meio de uma troca com os íons Na^+ presentes na solução, este capítulo teve como objetivo de comprovar este fenômeno e investigar a influência que a concentração iônica exerce sobre o transporte de herbicida nos hidrogéis. Para isto, foram realizadas análises de liberação em diferentes soluções salinas NaCl (0,05 a 0,20 mol/L), CaCl_2 (0,15 mol/L) e AlCl_3 (0,15 mol/L).

Devido ao hidrogel nanocompósito do sistema II ter apresentado resultados de liberação de herbicidas mais promissores em comparação aos outros hidrogéis desenvolvidos neste trabalho, estes foram escolhidos para análise das propriedades de liberação em diferentes meios salinos. Para este estudo foi usado o herbicida paraquat, no qual, os valores de dessorção obtidos por estes hidrogéis nanocompósitos foram menores. A influência do meio salino para o hidrogel matriz também foi investigada, com objetivo de analisar o efeito que os grupos da quitosana e da zeólita possuem na liberação do herbicida com a variação da força iônica do meio.

As curvas cinéticas de dessorção para estes hidrogéis podem ser visualizadas nos Anexos 4 a 6. Onde nota-se que o aumento da concentração de Na^+ , ou a presença de sais bi e trivalentes como Ca^{+2} e Al^{+3} , aumentam a velocidade e a quantidade de moléculas de herbicidas liberados. Vale ressaltar ainda que a liberação do herbicida paraquat pelo hidrogel matriz em solução de NaCl com 0,05 mol/L, ocorreu de forma lenta e controlada, indicando que uma menor mobilidade ou transporte de íons para o interior do material, pode favorecer uma liberação gradativa das moléculas de herbicidas.

A partir da Tabela 6.1, constatou-se que o acréscimo na concentração de NaCl provoca um incremento na quantidade de paraquat dessorvida. Constatou-

se também que, para a menor concentração de NaCl usada nesta análise (0,05 mol/L) a quantidade de herbicida liberada pelos hidrogéis do sistema II foi inferior a quantidade dessorvida pelo hidrogel matriz. Porém, com o acréscimo na concentração de NaCl no meio de dessorção, a quantidade dessorvida pelos hidrogéis do sistema II passou a ser superior a quantidade liberada pelo hidrogel matriz. Adicionalmente, para a maior concentração de NaCl utilizada (0,20 mol/L), o hidrogel nanocompósito apresentou uma menor quantidade de paraquat liberada, em comparação ao hidrogel matriz e ao hidrogel com Qs (74,3; 82,4 e 88,0 %, respectivamente).

Tabela 6.1- Valores de quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel, e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel, para o hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em diferentes concentrações de NaCl.

	NaCl											
	0,05 mol/L			0,10 mol/L			0,15 mol/L			0,20 mol/L		
	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5%Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5%Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5%Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5%Z
q_{eq} (mg/g)	4,6	3,8	3,1	5,0	5,6	4,6	6,2	7,0	6,0	6,7	6,6	6,6
q_{eq}/q_{max} (%)	56,6	47,9	40,2	58,2	70,3	63,0	73,7	83,3	76,4	82,4	88,0	74,3

Fonte: Próprio autor.

Como foi discutido anteriormente nos resultados de dessorção apresentados nos capítulos IV e V, as propriedades de dessorção do material dependem da quantidade e densidade de carga de seus grupos hidrofílicos. Desta forma, a maior quantidade de grupos hidrofílicos nas cadeias dos hidrogéis do sistema II faz com que em baixas concentrações de NaCl, as forças de atração entre as cadeias dos hidrogéis com os herbicidas, tenham mais influência na quantidade dessorvida, do que a pressão osmótica que ocorre com o transporte desses íons para o interior do hidrogéis.

Entretanto, com o aumento na pressão osmótica, no qual, sofre um acréscimo com o incremento na concentração de NaCl no meio de liberação, faz com que o hidrogel com Qs libere uma maior quantidade de paraquat, devido ao um maior volume de grupos hidrofílicos em comparação ao hidrogel matriz. Isto contribui para a atração de uma maior quantidade de íons para o interior do hidrogel, favorecendo a troca e a liberação de mais moléculas de paraquat para a solução.

A maior retenção de paraquat pelo hidrogel nanocompósito pode ter sido proporcionada devido o acréscimo nas forças de atração provocados pela presença dos grupos silâneos ou Si-O, em comparação com o hidrogel com Qs e sem zeólita. Esse efeito pode ser mais significativo em altas concentrações de NaCl, já que na maior concentração usada nos testes (0,20 mol/L), o hidrogel nanocompósito exibiu a menor quantidade de paraquat liberada, dentre as três amostras analisadas.

A influência da zeólita na quantidade de herbicida liberada, também pode ser vista nos resultados de dessorção em meio salino com sais mono, bi e trivalentes. Ao contrário do hidrogel matriz e do hidrogel com Qs, que liberaram praticamente todo paraquat contido no interior de suas cadeias na presença dos íons Ca^{+2} e Al^{+3} , o hidrogel nanoestruturado foi capaz de reter em suas cadeias cerca de 14,9 e 12,7% da massa de paraquat, Tabela 6.2. De acordo com autores como Callister⁸⁷, Van Vlack⁸⁶ e Shackelford⁹⁷, a difusão de moléculas, átomos e íons para o interior do material aumenta com o acréscimo na carga, e também pode aumentar no caso de moléculas, átomos ou íons com menores volumes ou raios atômicos. O incremento na carga dos íons de cálcio e de alumínio, e o menor raio atômico do íons de Al^{+3} ($r = 0,53 \text{ \AA}$) em comparação com Ca^{+2} ($r = 1,00 \text{ \AA}$) e Na^+ ($r = 1,02 \text{ \AA}$), favoreceu um incremento na quantidade de moléculas de paraquat liberadas pelas cadeias dos hidrogéis estudados nesta tese.

Segundo autores como Silva Neto e colaboradores⁹⁸ e Cia e colaboradores⁹⁹, quando o solo possui pH ácido, a mobilidade e concentração de íons Al^{+3} se torna tóxica para culturas como de cacau e o algodão. E segundo Rashidzadesh e colaboradores,¹⁰⁰ a difusão de insumos agrícolas, pode ocorrer

de forma mais lenta, devido a menor mobilidade dessas moléculas no solo em comparação a sua mobilidade em soluções aquosas.

Os resultados de dessorção apresentados neste capítulo mostraram que os hidrogéis desenvolvidos neste trabalho, podem adsorver os íons presentes no meio de liberação e trocar esses íons, por insumos agrícolas retidos em sua estrutura, podendo reduzir assim a concentração de íons Al^{+3} nocivos para a cultura. O que reduzirá os custos com processos para elevar o pH do solo, como a calagem, indicando que estes hidrogéis podem contribuir de uma forma mais efetiva na agricultura, e não apenas como veículos carreadores para sistemas de liberação controlada.

Tabela 6.2- Valores de quantidade de paraquat (mg) liberada por grama de hidrogel, e porcentagem da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel, para o hidrogel matriz e hidrogel e hidrogel nanocompósito do sistema II, em soluções de NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ com concentração de 0,15 mol/L.

	0,15 mol/L								
	NaCl			$CaCl_2$			$AlCl_3$		
	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z	PMAA-PAAM	Qs-0%Z	Qs-1,5% Z
q_{eq} (mg/g)	6,2	7,0	6,0	8,1	7,6	6,5	8,8	8,5	7,2
q_{eq}/q_{max} (%)	73,7	83,3	76,4	94,8	99,8	85,1	97,5	99,8	87,3

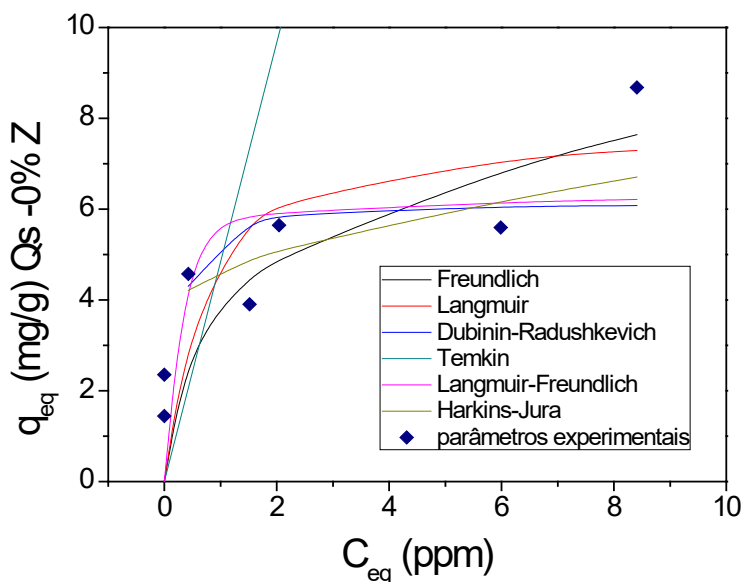
Fonte: Próprio autor.

6.2- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os mecanismos de adsorção do hidrogel, com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito do sistema II, foram investigados usando seis modelos matemáticos diferentes (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Freundlich-Langmuir e Harkins-Jura), sendo os resultados demonstrados nos Anexos 7 e 8, e na Tabela 6.3.

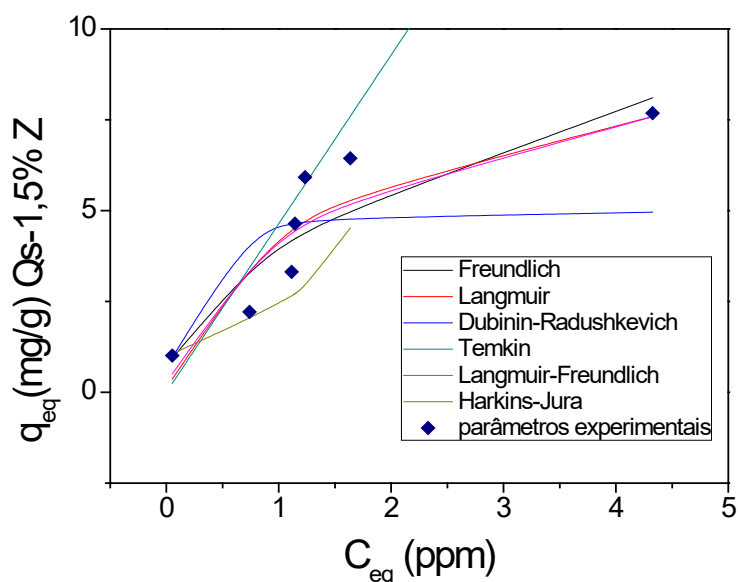
Usando os valores do coeficiente de regressão linear (R^2) como parâmetro de análise de adsorção de paraquat pelo hidrogel com polissacarídeo e hidrogel nanocompósito, pode-se determinar que o modelo que mais se adequa aos dados experimentais, foram os modelos de Langmuir e Harkins-Jura, respectivamente. Indicando que a adsorção de paraquat pelo hidrogel com Qs do sistema II, ocorre em monocamada, onde cada molécula se encontra alocada em um sítio ativo específico com energias de atração similares. Enquanto o hidrogel com zeólita, possui um mecanismo de adsorção em multicamadas e com sítios ativos com uma distribuição de energia irregular entre eles.

Figura 6.1- Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir-Freundlich, e Harkins-Jura e dados experimentais. Quantidade adsorvida de paraquat em (mg/g) de hidrogel em função da concentração da solução no equilíbrio em (mg/L), do hidrogel do sistema II com 0% m/v de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Figura 6.2- Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir-Freundlich, e Harkins-Jura e dados experimentais. Quantidade adsorvida de paraquat em (mg/g) de hidrogel em função da concentração da solução no equilíbrio em (mg/L), do hidrogel do sistema II com 1,5% m/v de zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Essa mudança no comportamento de adsorção de paraquat pode ser explicada por meio da mudança na morfologia dos poros, provocadas pela presença da zeólita nas cadeias dos hidrogéis, discutidas anteriormente no capítulo III. Dessa forma, na região dos microporos dos hidrogéis nanoestruturados, não irá ocorrer a influência de um único sítio ativo singular sob uma única molécula de paraquat, como é descrito no mecanismo proposto por Langmuir e como foi observado, nos resultados de isoterma do hidrogel com Qs.

Este resultado também pode estar relacionado, com o fato do hidrogel com zeólita do sistema II, ter liberado menos de 90% da quantidade total de paraquat presente em sua estrutura. Desta forma, a difusão de íons Ca^{+2} e Al^{+3} não proporcionaram energia suficiente para proporcionar a liberação nas áreas mais internas dos microporos com maior energia e maior pressão. Autores como Panic e Velickovic,³⁰ e Baybas e Ulusoy,¹⁰¹ também observaram a mudança de

um comportamento de adsorção do modelo de Langmuir para modelos com mecanismos de adsorção heterogêneos, como os descritos por Freundlich e Dubinin-Radushkevich, respectivamente.

Tabela 6.3- Valores das constantes dos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir-Freundlich, e Harkins-Jura, do hidrogel do sistema II com 0% e 1,5% m/v de zeólita.

Constantes de Langmuir				
Hidrogéis	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	-
Qs-0% Z	7,76	1,87	0,8868	-
Qs-1,5% Z	10,056	0,72	0,7027	-
Constantes de Freundlich				
Hidrogéis	K_f	$1/n$	n	R^2
Qs-0% Z	3,96	0,31	3,23	0,4057
Qs-1,5% Z	3,96	0,49	2,04	0,8403
Constantes de Dubinin-Radushkevich				
Hidrogéis	q_m (mg/g)	K (mol/kJ)	E (kJ/mol)	R^2
Qs-0% Z	6,10	$3,88E^{-08}$	3589,79	-0,0303
Qs-1,5% Z	5,00	$-3,00E^{-08}$	4082,48	0,6440
Constantes de Temkin				
Hidrogéis	b_t (J.g/mol)	A_t (L/mg)	R^2	-
Qs-0% Z	2187,74	72,46	0,37132	-
Qs-1,5% Z	1640,27	21,80	0,67044	-
Constantes de Freundlich-Langmuir				
Hidrogéis	K' (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	-
Qs-0% Z	5,20	6,83	0,7461	-
Qs-1,5% Z	0,56	11,45	0,5081	-
Constantes de Harkins-Jura				
Hidrogéis	A	B	R^2	-
Qs-0% Z	87,34	4,07	0,2669	-
Qs-1,5% Z	4,10	0,69	0,8836	-

Fonte: Próprio autor.

Por fim, a cinética de adsorção também foi analisada, a partir, dos modelos matemáticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens. Os valores de coeficiente de regressão linear e das constantes de q_{eq} , K_1 e K_2 , estão exibidos na Tabela 6.4.

Tabela 6.4- Valores das constantes de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para a adsorção de paraquat pelo hidrogel com polissacarídeo e hidrogel com zeólita do sistema II.

Pseudoprimeira ordem			
Hidrogéis	K_1 (1/min)	q_{eq} (mg/g)	R^2
Qs-0% Z	0,1314	5,29	0,9737
Qs-1,5% Z	0,1956	4,63	0,9859
Pseudosegunda ordem			
Hidrogéis	K_2 (g/mg h)	q_{eq} (mg/g)	R^2
Qs-0% Z	0,0302	7,27	0,9899
Qs-1,5% Z	0,0538	5,64	0,9960

Fonte: Próprio autor.

Utilizando o parâmetro R^2 como referência, pode-se observar que ambos os hidrogéis se adequam mais ao modelo matemático de pseudosegunda ordem. Indicando que a adsorção das moléculas de paraquat, em ambas as classes dos hidrogéis, são interações fortes, se assemelhando a ligações químicas.

Pode-se notar também, que os valores de q_{eq} do hidrogel nanoestruturado é inferior ao do hidrogel sem zeólita. Como já discutido anteriormente, o aumento na densidade das cadeias e o menor volume de herbicidas que podem ser alojados nos microporos, ambos causados pela presença de zeólita, deve desfavorecer a quantidade de moléculas de paraquat que pode ser armazenadas que podem ser adsorvidas por este material. Porém, observa-se também que o hidrogel nanocompósito possui um maior valor de K_2 (0,0540 g/mg.h), em comparação ao valor obtido pelo hidrogel sem zeólita (0,0302 g/mg.h),

demonstrando que a presença da zeólita diminui a velocidade de adsorção do herbicida.

Os gráficos de $\ln (q_{eq} - q_t)$ vs t e t/q_t vs t construídos para a obtenção das constantes, dos modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, para os hidrogéis do sistema II, estão ilustrados nos Anexos 9 e 10, respectivamente.

6.3- CONCLUSÕES

O desenvolvimento de novos hidrogéis nanoestruturados baseados nos polissacarídeos CMC, Qs e zeólita foram obtidos com êxito neste trabalho. Foi comprovado nas análises de viscosidade que a quantidade de polissacarídeo necessária, nas soluções de síntese para estabilizar as partículas de zeólita, dependerá das forças de atração entre polissacarídeo/zeólita, além da ação espessante do polissacarídeo na solução. Sendo constatada que a quantidade mínima de CMC na solução deve ser de 0,75% m/v, enquanto a da Qs deve ser de 1,5% m/v.

A incorporação da zeólita na estrutura dos hidrogéis com CMC já tinham sido confirmadas em estudos anteriores. Nesta tese, concluiu-se a presença, a melhoria na estabilidade térmica, e também a formação de microporos na morfologia dos hidrogéis nanoestruturados nas estruturas dos hidrogéis dos sistemas II.

A incorporação dos polissacarídeos CMC e Qs, nas cadeias dos hidrogéis dos sistemas I e II, respectivamente, provocam uma redução na capacidade de armazenamento de moléculas de água, causada por reduções na elasticidade das cadeias e no volume dos poros dos hidrogéis, causadas pelo aumento na densidade das cadeias, oriundas de reticulações físicas provocadas pelos polissacarídeos.

Nos resultados de grau de intumescimento dos hidrogéis do sistema II, nota-se que, concentrações superiores a 1,25% m/v de zeólita, o efeito causado pelas reticulações físicas das zeólitas começam a ser desfeitos por repulsões eletrostáticas, provocada pela proximidade destas, devido ao volume demasiado

das nanoestruturas zeólíticas nas cadeias dos hidrogéis. Esse efeito confere ao hidrogel do sistema II, com 1,5% m/v de zeólita, uma capacidade de armazenamento de água similar ao do seu respectivo hidrogel com polissacarídeo.

Vale ressaltar ainda que nos resultados de grau de intumescimento, também pode-se observar um decréscimo na capacidade de absorção de água com o aumento da força iônica no meio de intumescimento. Entretanto, a adição de polissacarídeo e zeólita minimizaram o efeito da força iônica, na capacidade de armazenamento de água nos hidrogéis analisados neste trabalho. O efeito positivo no grau de intumescimento causado pela adição de polissacarídeo e zeólita, também foi constatado nas análises da influência do pH no grau de intumescimento dos hidrogéis.

A influência que o pH exerce sobre a carga formal dos grupos hidrofílicos dos hidrogéis, não influenciou apenas as propriedades de grau de intumescimentos dos hidrogéis do Sistema I e II, mas também a quantidade de herbicidas desorvidos por estes materiais. No qual, diferentemente do hidrogel matriz que exibiu uma tendência a redução na quantidade de herbicida liberado com o aumento do pH. Foi observado nos valores de q_{eq} nos resultados de liberação de herbicidas pelos hidrogéis dos sistemas I, e II, uma tendência ao acréscimo na quantidade liberada de herbicidas com a elevação do pH.

Pode-se concluir também que o herbicida difenzoquat teve uma liberação mais lenta e controlada nos dois sistemas, especialmente para os hidrogéis do sistema II, que devido ao seus poros com um menor volume e maior pressão no seu interior, o que propiciou a este material uma adsorção-desorção mais lenta e controlada do herbicida difenzoquat.

A maior quantidade de difenzoquat retida pelo hidrogel nanoestruturado do sistema II, e pelo fato de que a presença de íons de Ca^{+2} e Al^{+3} , não provocou uma desorção demasiadamente rápida e quase completa de difenzoquat por este material, o hidrogel com zeólita do sistema II obteve propriedades mais promissoras para o uso na agricultura, como sistemas carreadores para liberação controlada de herbicidas.

Entretanto o hidrogel com polissacarídeo e o hidrogel com zeólita do sistema I, exibiram uma adsorção mais rápida dos três herbicidas usados neste trabalho. Também pode-se concluir que o hidrogel nanocompósito do sistema I,

apresentou a maior capacidade de adsorção em relação aos herbicidas diquat e difenzoquat, indicando que os hidrogel com zeólita do sistema I, possui as propriedades mais promissoras para o uso em sistemas de remoção de herbicidas de corpos hídricos, dentre os hidrogéis estudados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 KHAN, S.; RANJHA, N.M. Effect of degree of cross-linking on swelling and on drug release of low viscous chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogels. **Polymer Bulletin**, Hoboken, vol. 71, p. 2133-2158, 2014.
- 2 SHIBIN, O.M; YESODHARAN, S; YESODHARANE.P. Sunlight induced photocatalytic degradation of herbicide diquat in water in presence of ZnO. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. vol. 3, p. 1107-1116, 2015.
- 3 SOARES, W.L. PORTO, M.F. Atividade agrícola e externalidade ambiental: uma análise a partir do uso de agrotóxicos no cerrado brasileiro. **Ciência & Saúde Coletiva. Rio de Janeiro**, vol.12, p.131-143, 2007.
- 4 PERES, F; MOREIRA, J.C; Organizadores. É veneno ou é remédio? Agrotóxicos , Saúde e Ambiente. Rio de Janeiro, **Fiocruz**, 2003.
- 5 BRITTO, F. B; VASCO, A. N; PEREIRA, A. P. S; JUNIOR, A. V. M; NOGUEIRA, L. C. Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**. vol. 43, p. 390-398, 2012.
- 6 LAINI, A; BARTOLI, M; LAMASTRA, L; CAPRI, E; BALDERACCHI, M; TREVISAN, M. Herbicide contamination and dispersion pattern in lowland springs. **Science of the Total Environment**. vol.438, p. 312-318, 2012.
- 7 FERNÁNDEZ, M; IBÁÑEZ, PICÓ, Y; MAÑES, J. Spatial and Temporal Trends of Paraquat, Diquat, and Difenzoquat Contamination in Water from Marsh Areas of the Valencian Community (Spain). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. vol. 35, p. 377–384, 1998.

- 8 SOUZA, D; MACHADO, S.A.S. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**. vol. 546, p. 85–91, 2005.
- 9 VINHALA, J. O; NEGEA, K. K; LAGEA, M. R; CARNEIROA, J. W. M; LIMAB, C. F;CASSELLAA, R. J. Adsorption of the herbicides diquat and difenzoquat on polyurethane foam: Kinetic, equilibrium and computational studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**.vol.145, p. 597-604, 2017.
- 10 MARINHO, J.R.D. **Macromoléculas e polímeros**. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia - UNESP, 2001.
- 11 CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.
- 12 SHARMA, K. KUMAR, V. KAITH, B.S. SOM, S. KUMAR, V. PANDEY, A. KALIA, S. SWART, H.C. Synthesis of biodegradable gum ghatti based poly(methacrylic acid-aniline) conducting IPN hydrogel for controlled release of amoxicillin trihydrate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. vol. 54, p. 1982–1991, 2015.
- 13 AKELAH, A. Applications of functionalized polimers in agriculture. **Journal of Islamic Academy of Sciences**. vol. 3, p. 49-61, 1990.
- 14 JABEEN, S. MASWAL, M. CHAD, O. A. RATHER, G. M. DAR, A. A. Rheological behavior and ibuprofen delivery applications of pH responsive composite alginate hydrogels. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 139, p. 211-218, 2016.
- 15 ALVES, T. V. G. Obtenção e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida-co-metilcelulose como sistemas carreadores de cloridrato de propanolol. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- 16 ALMEIDA, J. F. S. L. Preparação e caracterização de hidrogéis para aplicações biomédicas. 2010. 308 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.

- 17 WANG, J. HU, H. YANG, Z. WEI, J. LI, J. IPN hydrogel nanocomposites based on agarose and ZnO with antifouling and bactericidal properties. **Materials Science Engineering, C.** vol. 61, p.376-386, 2016.
- 18 IBRAHIM, S. NAWWAR, G. SULTAN, M. Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material. **Journal of Environmental Chemical Engineering.** vol.4, p.203-210, 2016.
- 19 RABAT, N.E. HASHIM, S. MAJID, R. A. Effect of different monomers on water retention properties of slow release fertilizer hydrogel. **Procedia Engineering.** vol.148, p.201-207, 2016.
- 20 LAM, J. CLARK, E. C. FONG, E. L. S. LEE, E. J. LU, S. TABAT, Y. MIKOS, A. G. Data describing the swelling behavior and cytocompatibility of biodegradable polyelectrolyte hydrogels incorporating poly(L-lysine) for applications in cartilage tissue engineering. **Data in Brief.** vol. 7, p. 614-619, 2016.
- 21 BAI, X. LÜ, S. CAO, Z. GAO, C. DUAN, H. XU, X. SUN, L. GAO, N. FENG, C. LIU, M. Self-reinforcing injectable hydrogel with both high water content and mechanical strength for bone repair. **Chemical Engineering Journal.** vol.288, p. 546-556, 2016.
- 22 SATO, R. KAWAKAMI, T. TOKUUMA, H. Preparation of polymeric macroporous hydrogels for the immobilization of enzymes using an emulsion-gelation method. **Reactive & Functional Polymers,** vol. 76, p. 8-12, 2014.
- 23 MANDAL, B. RAY, S. K. Removal of safranin T and brilliant cresyl blue dyes from water by carboxy methyl cellulose incorporated acrylic hydrogels: Isotherms, kinetics and thermodynamic study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,** vol. 60, p. 313-327, 2016.
- 24 BISWAL, D. ANUPRIYA, B. UVANESH, K. ANIS, A. BANERJEE, I. PAL, K. Effect of mechanical and electrical behavior of gelatin hydrogels on drug release and cell proliferation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.** vol.53, p. 174-186, 2016.

- 25 HU, X. GONG, X. A new route to fabricate biocompatible hydrogels with controlled drug delivery behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol.470, p. 62-70, 2016.
- 26 SENNA, A. M. CARMO, J. B. SILVA, J. M. S. BOTARO, V. R. Syntesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 3, p. 996-1002, 2015.
- 27 WANG, X. LÜ, S. GAO, C. XU, X. ZHANG, X. BAI, X. LIU, M. WU, L. Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, vol. 252, p. 404-414, 2014.
- 28 SHI, Y; XUE, J; SANGA, Y; XU, X; SHANG, Q. Insulin-loaded hydroxypropyl methyl cellulose-co-polyacrylamide-comethacrylic acid hydrogels used as rectal suppositories to regulate the blood glucose of diabetic rats. **International Journal of Biological Macromolecules**. vol.12, p. 1346–1353, 2019.
- 29 XUA, Q. HUANG, W. JIRANG, L. LEI, Z. LI, X. DENG, H. KGM and PMAA based pH-sensitive interpenetrating Polymer network hydrogel for controlled drug release. **Carbohydrate Polymers**. vol. 97, p. 565– 570, 2013.
- 30 PANIC, V. V; VELICKOVIC. S. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. **Separation and Purification Technology**.vol.122, p. 384-394, 2014.
- 31 TANAKA, F. N. JUNIOR, C. R. F. MOURA, M. R. AOUADA, F. A. Water Absorption and Physicochemical Characterization of Novel Zeolite-PMAA-co-PAAm Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. vol.18, p. 7286–7295, 2018.
- 32 DRAGAN, E. S. COCARTA, A. I. GIERSZEWSKA, M. Designing novel macroporous composite hydrogels based on methacrylic acid copolymers and chitosan and in vitro assessment of lysozyme controlled delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. vol. 139, p. 33-41, 2016.

- 33 JUNIOR, C. R. F. MOURA, M. R. AOUADA, F. A. Synthesis and Characterization of Intercalated Nanocomposites Based on Poly(methacrylic acid) Hydrogel and Nanoclay Cloisite-Na⁺ for Possible Application in Agriculture. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. vol. 17, p. 5878–5883 , 2017.
- 34 JUNIOR, C. R. F. TANAKA, F. N. BORTOLIN, A. MOURA, M. R. AOUADA, F. A. Thermal and morphological characterization of highly porous nanocomposites for possible application in potassium controlled release. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. vol.131, p. 2205–2212, 2018.
- 35 LAUZURICA, L.Z. FAYOS, J.G. Acrilamida en patatas fritas y productos de aperitivo elaborados en la Comunidad Valenciana. **Gaceta Sanitaria**. vol. 21, p. 334-337, 2007.
- 36 AZEVEDO, T.L.F. BERTONHA, A. GONÇALVES, A.C.A. FREITAS, P.S.L. REZENDE, R. FRIZZONE, J.A. Níveis de polímero superabsorvente, frequência de irrigação e crescimento de mudas de café. **Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais**. Maringá, vol. 24, p. 1239-1243, 2002.
- 37 BORTOLIN, A. AOUADA, F. A. LONGO, E. MATTOSO, L. H. C. Investigação do Processo de Absorção de Água de Hidrogéis de Polissacarídeo: Efeito da Carga Iônica, Presença de Sais, Concentrações de Monômero e Polissacarídeo. **Polímeros**, vol.22, p. 311-317, 2012.
- 38 JONES, G. R. LI, Z. ANASTASAKI, A. LLOYD, D. J. WILSON, P. ZHANG, Q. HADDLETON, D. M. Rapid Synthesis of Well-Defined Polyacrylamide by Aqueous Cu(0)-Mediated Reversible-Deactivation Radical Polymerization. **Macromolecules**, vol. 49, p. 483-489, 2016.
- 39 SUN, X; CHEN, B. Tough, resilient and pH-sensitive interpenetrating polyacrylamide/alginate/montmorillonite nanocomposite hydrogels. **Carbohydrate Polymers**. vol.197, p. 497-507, 2018.
- 40 MITTAL, H; MAITY, A; RAY, S.S. Gum ghatti and poly(acrylamide-co-acrylic acid) based biodegradable hydrogel-evaluation of the flocculation and adsorption properties. **Polymer Degradation and Stability**. vol.120, p. 42-52, 2015.

- 41 MITTAL, H. JINDAL, R. KAITH, B. S. MAITY, A. RAY, S.S. Flocculation and adsorption properties of biodegradable gum-ghatti-grafted- poly(acrylamide-co-methacrylic acid) hydrogel. **Carbohydrate Polymers**. vol.115, p.617-628, 2015.
- 42 MITTAL, H. JINDAL, R. KAITH, B. S. MAITY, A. RAY, S.S. Effective removal of cationic dyes from aqueous solution using gum ghatti-based biodegradable hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**. vol.79, p.8-20, 2015.
- 43 CÂNDIDO, J.S. PEREIRA, A. G. B. FARJADO, A. R. RICARDO, N. M. P. S. FEITOSA, J. P. A. MUNIZ, E.C. RODRIGUES, F. H. A. Poly(acrylamide-co-acrylate)/ Rice husk ash hydrogel composites. II. Temperature effect on rice husk ash obtention. **Composites: Part B**. vol.51. p. 246-253, 2013.
- 44 ZHANG, H. ZHANG, F. WU, J. Physically crosslinked hydrogels from polysaccharides prepared by freeze-thaw technique. **Reactive & Functional Polymers**. vol. 73, p. 923-928, 2013.
- 45 HASEEB, M. T. HUSSAIN, M. A. YUK, S. H. BASHIR, S. NAUMAN, M. Polysaccharides based superabsorbent hydrogel from Linseed: Dynamic swelling, stimuli responsive on-off switching and drug release. **Carbohydrate Polymers**. vol. 136, p. 750-756, 2016.
- 46 AI, L. JIANG, J. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by silver nanoparticles stabilized on environmentally benign macroscopic biopolymer hydrogel. **Bioresource Technology**. vol. 132, p. 374-377, 2013.
- 47 GUILHERME, M. R. AOUADA, F. A. FARJADO, A. R. MARTINS, A. F. PAULINO, A. T. DAVI, M. F. T. RUBIRA, A. F. MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. **European Polymer Journal**. vol. 72, p. 365-385, 2015.
- 48 OTHMAN, M. B. H. AKIL, H. M. RASIB, S. Z. M. KHAN, A. AHMAD, Z. Thermal properties and kinetic investigation of chitosan-PMAA based dual-responsive hydrogels. **Industrial Crops and Products**. vol. 66, p. 178-187, 2015.

- 49 AOUADA, F. A. MOURA, M. R. ORTOS, W. J. MATTOSO, L. H. C. Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide. **Journal of Materials Science**. vol.45, p. 4977-4985, 2010.
- 50 NASCIMENTO, D. W. S. MOURA, M. R. MATTOSO, L. H. C. AOUADA, F. A. Hybrid Biodegradable Hydrogels Obtained from Nanoclay and Carboxymethylcellulose Polysaccharide: Hydrophilic, Kinetic, Spectroscopic and Morphological Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. vol. 17, p.821–827, 2017.
- 51 YAMASAKI, Y. TSUNOJI, N. TAKAMITSU, Y. SADAKANE, M. SANO T. Synthesis of phosphorus-modified small-pore zeolites utilizing tetraalkyl phosphonium cations as both structure-directing and phosphorous modification agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 223, p. 129-1139, 2016.
- 52 SALIM, M. M. MALEK, N. A. N. N. Characterization and antibacterial activity of silver exchanged regenerated NaY zeolite from surfactant-modified NaY zeolite. **Materials Science and Engineering C**, vol. 59, p. 70-77, 2016.
- 53 MASCARENHAS, A. J. S. OLIVEIRA, E. C. PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova na Escola**, n. 2, p. 1-10, 2001.
- 54 WAKIHARA, T. SATO, K. KOHARA, S. SANKAR, G. TATAMI, J. KOMEYA, K. MEGURO, T. MACKENZIE, K.J.D. Changes in the medium-range order of zeolite A by mechanical and thermal amorphization. **Microporous and Mesoporous Materials**. Amsterdam, vol. 136, p. 92-96, 2010.
- 55 RASHIDZADESH, A. OLAD, A. SALARI, D. REYHANITABAR, A. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on Sodium alginate-g-Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Clinoptilolite and its application as slow release fertilizer. **Journal of Polymer Research**, Hoboken, vol. 21, p. 1-15, 2014.
- 56 SARKAR, D.J. SINGH, A. MANDAL, P. KUMAR, A. PARMAR, B. S. Synthesis and characterization of poly (CMC-g-cl-PAam/Zeolite) superabsorbent

composites for controlled delivery of zinc micronutrient: swelling and release behavior. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**. vol. 54, p. 357-367, 2015.

57 BARBOSA, D. H. O. “Incorporação da zeólita ZS 403H em hidrogéis de polissacarídeo tendo como suporte redes de acrilamida reticuladas: Caracterização físico-química e avaliação do processo de sorção e dessorção controlada de herbicidas”. **UNESP- Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Programa de pós-graduação Ciência dos Materiais**. p.136, 2017.

58 AOUADA, F.A.; BORTOLIN, A.; MOURA, M.R.; LONGO, E.; MATTOSO, L.H.C. Synthesis and characterization of novel pH sensitive PAAm-PMAA-CMC hydrogels and their applications in the controlled release of fertilizer. In: Hydrogels: synthesis, characterization and applications. **Nova Science Publishers**, 2012.

59 SOUZA, G. A. “Impressão direta na produção de filmes cerâmicos supercondutores e viabilidade do uso de camada tampão de CeO₂ via rota química”. **UNESP- Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Programa de pós-graduação Ciência dos Materiais**. p.140, 2018.

60 FERNANDES, R. S. MOURA, M. R. AOUADA, F. A. Otimização da síntese de hidrogéis nanocompósitos intercalados para possível aplicação na área médica. **Química Nova**, vol. 40, p. 60-67, 2017.

61 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 defensivos agrícolas paraquat. **UNESP- Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Programa de pós-graduação Ciência dos Materiais**. p.136, 2018.

62 FÁVARE, T. V.; RIELLA, G. H.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**. vol. 33, p. 1476-1481, 2010.

- 63 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**, vol. 41, p. 380-385, 2018.
- 64 CHEN, J. J; AHMAD, L. A.; OOI, S. B. Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. vol. 1, p. 339-348, 2013.
- 65 TANAKA, F. N. Desenvolvimento de hidrogéis nanoestruturados baseados em polissacarídeos e zeólita para aplicação em sistemas de liberação controlada. **UNESP- Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Programa de pós-graduação Ciência dos Materiais**. p.95, 2015.
- 66 SAHA, D. BHATTACHARYA, S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. **Journal of Food Science and Technology**. vol. 47, p. 587-597, 2010.
- 67 KANIMOZHI, K; BASHA, S. K; KUMARI, V. S. Processing and characterization of chitosan/PVA and methylcellulose porous scaffolds for tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**. vol. 61, p. 484-491, 2016.
- 68 GOLD, G. T; VARMAA, D. M; TAUBB, P. J; NICOLLA, S. B. Development of crosslinked methylcellulose hydrogels for soft tissue augmentation using an ammonium persulfate-ascorbic acid redox system. **Carbohydrate Polymers**. vol. 134, p. 497-507, 2015.
- 69 ZHANG, Y; ZHAO, L; CHEN, Y. Synthesis and Characterization of Starch-g-Poly(acrylic acid)/Organo-Zeolite 4A Superabsorbent Composites With Respect to Their Water-Holding Capacities and Nutrient-Release Behavior. **Polymer Composites**. vol. 38, p. 1838-1848, 2017.
- 70 NUNES, A. P. B. SENNOUR, R. ARUS, V. A. ANOMA, S. PIRES, M. BOUAZIZI, N. ROY, R. AZZOUZ, A. CO₂ capture by coal ash-derived zeolites-roles of the intrinsic basicity and hydrophilic character. **Journal of Alloys and Compounds**. vol. 778, p. 866-877, 2019.

- 71 YANG, X. ZHAO, X, XIAO, J. FAN, Q. YANG, R. High silica zeolite Phi, a CHA type zeolite with ABC-D6R stacking faults. **Microporous and Mesoporous Materials**. vol. 248, p. 129-138, 2017.
- 72 PUKCOTHANUNG, Y. SIRITANON, T. RANGSRIWATANANON. The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 1,10-dimethyl-4,40-bipyridinium ion. **Microporous and Mesoporous Materials**. vol. 258, p. 131-140, 2018.
- 73 AGUAYO, A. L. ORTIZ, H. I. M. URBINA, B. P. CANCHÉ, C. A. LEDEZMA, A. GARCÍA, J. R. GALINDO, R. B. Poly(methacrylic acid)-modified medical cotton gauzes with antimicrobial and drug delivery properties for their use as wound dressings. **Carbohydrate Polymers**. vol. 205, p. 203-210, 2019.
- 74 HU, X. WANG, Y. ZHANG, L. XU, M. Morphological and mechanical properties of tannic acid/PAAm semi-IPN hydrogels for cell adhesion. **Polymer Testing**. vol. 61, p. 314-323, 2017.
- 75 GHOBASHY, M. M. ELHADY, M. A. pH-sensitive wax emulsion copolymerization with acrylamide hydrogel using gamma irradiation for dye removal. **Radiation Physics and Chemistry**. vol. 134, p. 47-55, 2017.
- 76 GUPTA, B. GAUTAM, D. ANJUM, S. SAXENA, S. KAPIL, A. Radiation synthesis of nanosilver nanohydrogels of poly(methacrylic acid). **Radiation Physics and Chemistry**. vol. 92, p. 54-60, 2013.
- 77 KRUŠIĆ, M.K; DŽUNUZOVIĆ, E; TRIFUNOVIĆ, S; FILIPOVIĆ, J. Polyacrylamide and poly (itaconic acid) complexes. **European Polymer Journal**. vol. 40, p. 793-798, 2004.
- 78 MOGHADDAM, R. H. DADFARNIA, S. SHABANI, A. M. H. TAVAKOL, M. Synthesis of composite hydrogel of glutamic acid, gum tragacanth, and anionic polyacrylamide by electron beam irradiation for uranium (VI) removal from aqueous samples: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Carbohydrate Polymers**. vol. 206, p. 352-361, 2019.
- 79 ALVES, T. V. G. TAVARES, E. J. M. AOUADA, F. A. NEGRÃO, C. A. B. OLIVEIRA, M. E. C. DUARTE JÚNIOR, A. P. COSTA, C. E. F. SILVA JÚNIOR,

J. O. C. COSTA, R. M. R. Thermal analysis characterization of PAAm-co-MC hydrogels. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. vol. 106, p. 717-724, 2011.

80 MAGALHÃES, A. S. G. Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes á base de acrilamida e acrilato de sódio. **UFC Universidade Federal do Ceará Centro de Ciencias**, Programa de pós-graduação em química, p.206, 2009.

81 MILOSAVLJEVIĆ, N. B. RISTIĆ, M. D. PERIĆ-GRUJIĆ, A. A. FILIPOVIĆ, J. M. ŠTRBAC, S. B. RAKOČEVIĆ, Z. L. KRUŠIĆ, M. T. K. Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. vol. 388, p. 59-69, 2011.

82 KIM, M. J. OH, T. H. HAN, S. S. JOO, S. W. JEON, H. Y. CHANG, D. W. Preparation of Poly(vinyl alcohol)/Silver-Zeolite Composite Hydrogels by UV-Irradiation. **Fibers and Polymers**. vol. 15, p. 101-107, 2014.

83 NESRINNE, S. DJAMEL, A. Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry**. vol. 10, p. 539-547, 2017.

84 LI, X. LI, Q. XU, X. SU, Y. YUE, Q. GAO, B. Characterization, swelling and slow release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. **Journal of theTaiwan Institute of Chemical Engineers**. vol. 60, p. 564-572, 2016.

85 BROWN, T. L. LEMAY JÚNIOR, E. BURSTEN, B. E. **Química: A Ciência Central**. São Paulo: Pearson, 2017.

86 ATKINS, P. W. JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2011.

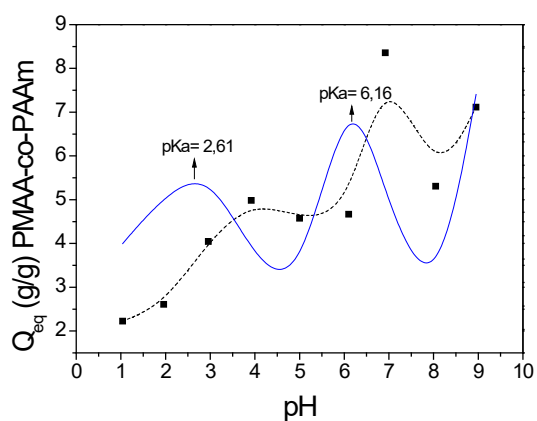
87 VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Blücher, 2000.

- 88 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 89 BAI, C. ZHANG, S. HUANG, L. WANG, H. YE, Q. Starch-based hydrogel loading with carbendazim for controlled-release and water absorption. **Carbohydrate Polymers**, vol.125, p. 376-383, 2015.
- 90 YING, Y. XU, S. SUN, H. CHANG, D. YIN, Y. ZHENG, H. XU, H. LOU, Y. Gelation of photocrosslinkable carboxymethyl chitosan and its application in controlled release of pesticide. **Carbohydrate Polymers**, vol. 86, p. 1007-1013, 2011.
- 91 AKTI, F; BORAN, F. Preparation and Swelling Properties of Zeolite–Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylic acid) Hydrogel Composites. **Actaphysica Polonica A**, vol.130, p. 147-149, 2016.
- 92 HOLBACK, H. YEO, Y. PARK, K. Hydrogel swelling behavior and its biomedical applications. **Biomedical Hydrogels**. p. 3-24, 2016.
- 93 ZHANG, H. CHENG, Y. HOU, X. YANG, B. GUO, F. Ionic effects on the mechanical and swelling properties of a poly(acrylic acid/acrylamide) double crosslinking hydrogel. **New Journal of Chemistry**. vol.42, p. 9151-9158, 2018.
- 94 WEI, Q. B. FU, F. ZHANG, Y. Q. TANG, L. Synthesis and characterization of pH-responsive carboxymethyl chitosan-g-polyacrylic acid hydrogels. **Journal of Polymer Research**. vol. 22, p. 1-8, 2015.
- 95 KHAN, S. RANJHA, N. M. Effect of degree of cross-linking on swelling and on drug release of low viscous chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels. **Polymer Bulletin**. vol.71, p. 2133-2158, 2014.
- 96 AOUADA, F. A. PAN, Z. ORTS, W. J. MATTOSO, L. H. C. Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**. vol.144, p. 2139-2148, 2009.
- 97 SHACKELFORD, J. F. **Ciencia dos materiais**. São Paulo: Pearson, 2008.

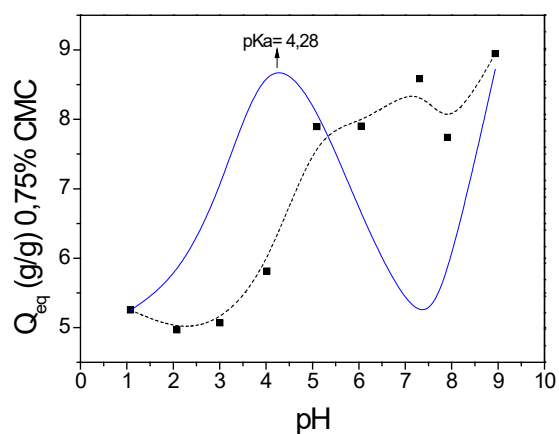
- 98 SILVA NETO, P. J. MATOS, P. G. G. MARTINS, A. C. S. SILVA, A. P. **Sistema de produção de cacau para a amazônia brasileira**. Belém: CEPLAC, 2001.
- 99 CIA, E. FREIRE, E. C. SANTOS, W. J. **Cultura do algodoeiro**. Piracicaba: POTAFOS, 1999.
- 100 RASHIDZADESH, A. OLAD, A. SALARI, D. REYHANITABAR, A. Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties. **Polymer Bulletin**. vol. 72, p. 2667- 2684, 2015.
- 101 BAYBAS, D; ULUSOY. U. Polyacrylamide–clinoptilolite/Y-zeolite composites: Characterization and adsorptive features for terbium. **Journal of Hazardous Materials**. vol. 187, p. 241–249, 2011.

ANEXOS

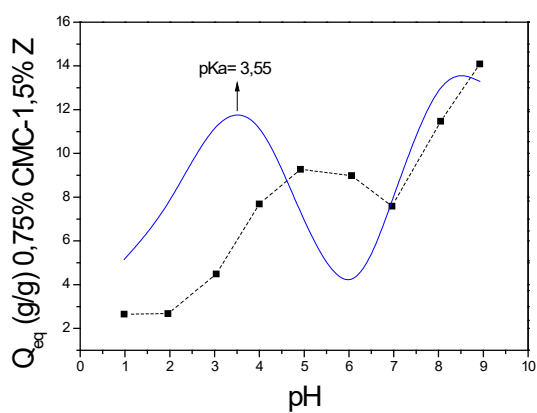
Anexo 1- Curvas do grau de intumescimento no equilíbrio em função do pH e suas respectivas derivadas e valores de pKa (a) PMAA-co-PAAm, (b) PMAA-co-PAAm com CMC, (c) PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, (d) PMAA-co-PAAm com quitosana, (e) PMAA-co-PAAm com quitosana e zeólita.



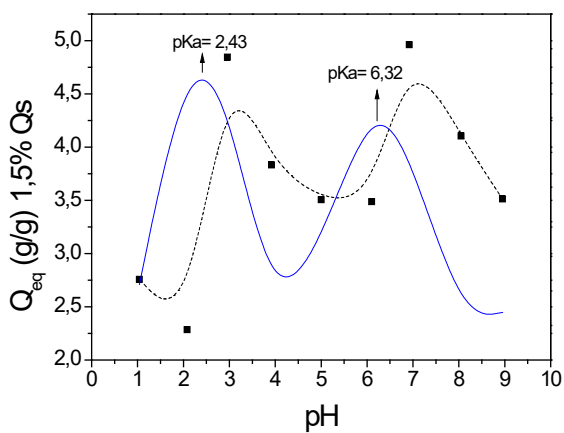
(a)



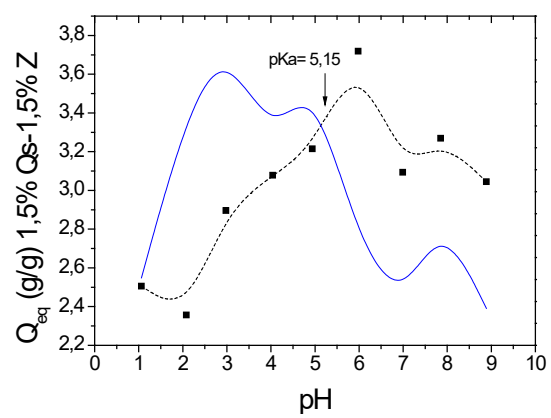
(b)



(c)



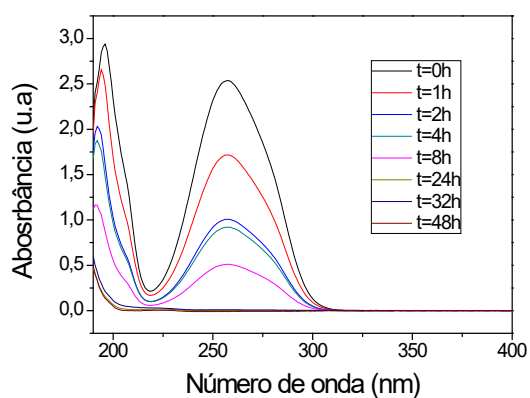
(d)



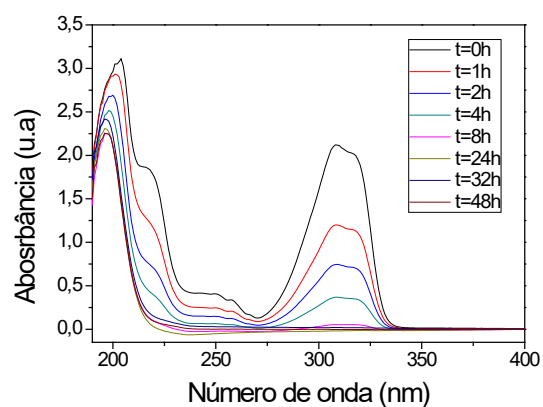
(e)

Fonte: Próprio autor.

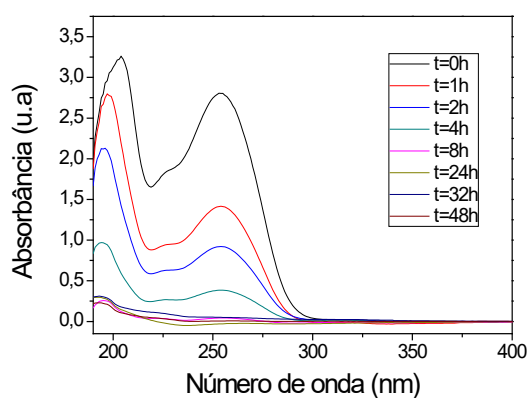
Anexo 2- (a) Espectros de absorbância das medidas de adsorção do herbicida paraquat pelo hidrogel PMAA-co-PAAm, (b) Espectros de absorbância das medidas de adsorção do herbicida diquat pelo hidrogel PMAA-co-PAAm, (c) Espectros de absorbância das medidas de adsorção do herbicida difenzoquat pelo hidrogel PMAA-co-PAAm.



(a)



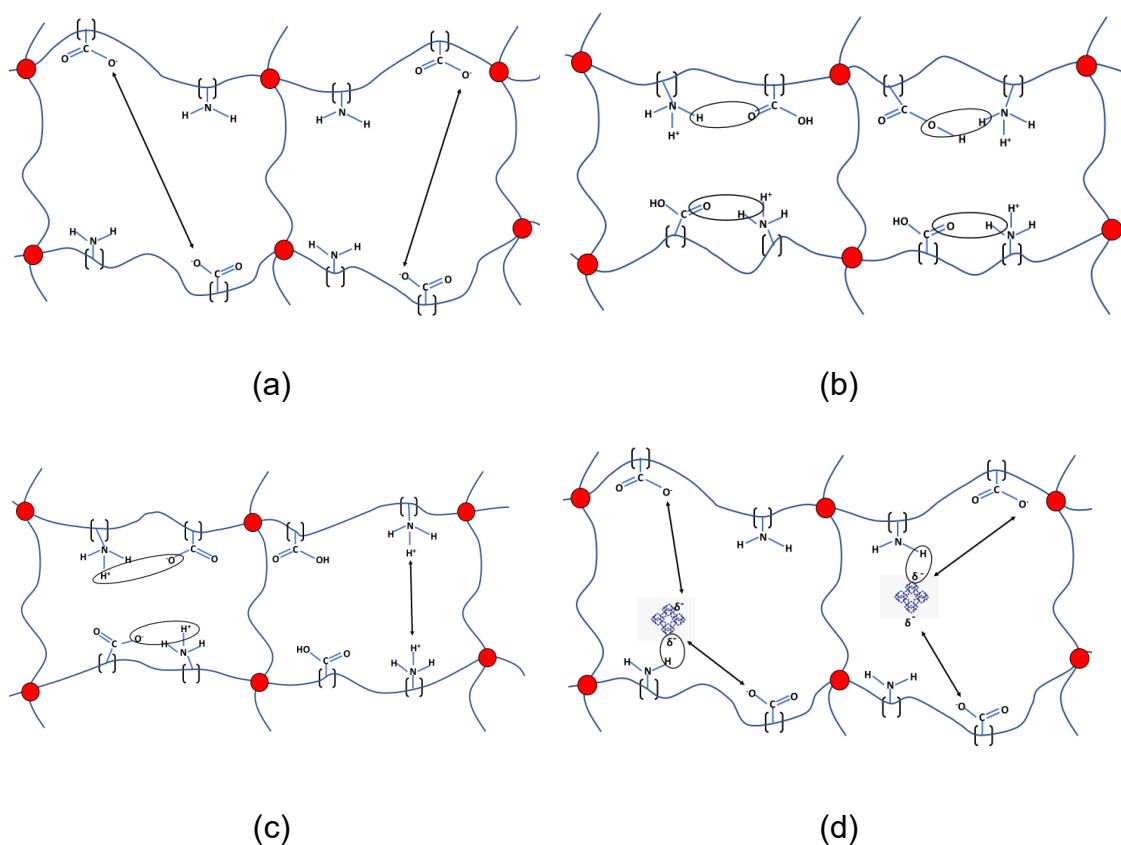
(b)



(c)

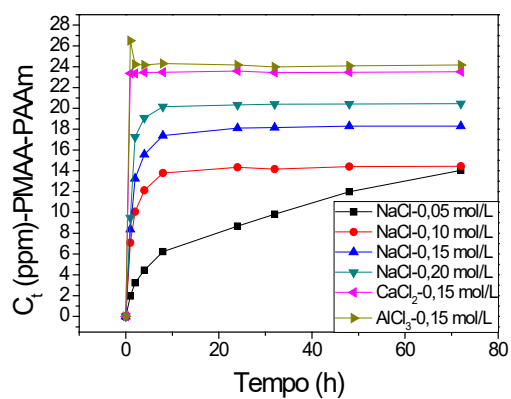
Fonte: Próprio autor.

Anexo 3- Interações moleculares dos hidrogéis de PMAA-co-PAAm, PMAA-co-PAAm com CMC, PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita, PMAA-co-PAAm com quitosana, com a variação do pH. (a) repulsão entre COO^- ($\text{pH} >$ que pK_a do grupamento COO^-), (b) interação física entre NH_3^+ e COOH ($\text{pH} <$ pK_a do grupamento COO^- e $\text{pH} <$ pK_a do grupamento NH_3^+), (c) atração entre grupos COO^- e NH_3^+ ; e repulsão entre NH_3^+ ($\text{pH} >$ pK_a do grupamento COO^- e $\text{pH} <$ pK_a do grupamento NH_3^+), (d) repulsão entre COO^- e a zeólita (valores de $\text{pH} > 7$ no hidrogel com CMC e zeólita).

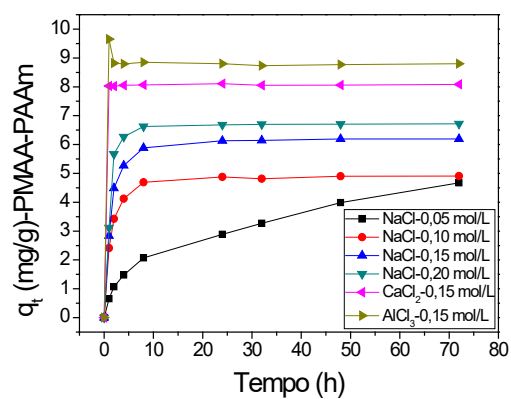


Fonte: Próprio autor.

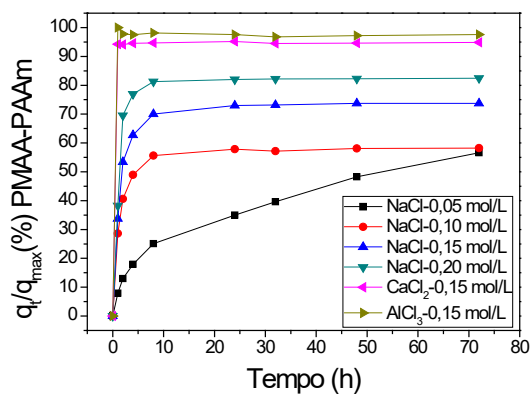
Anexo 4- Curvas cinéticas do hidrogel matriz de concentração liberada (a), massa de paraquat liberada por grama de hidrogel (b) e pela razão da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel (c), em diferentes meios salinos.



(a)



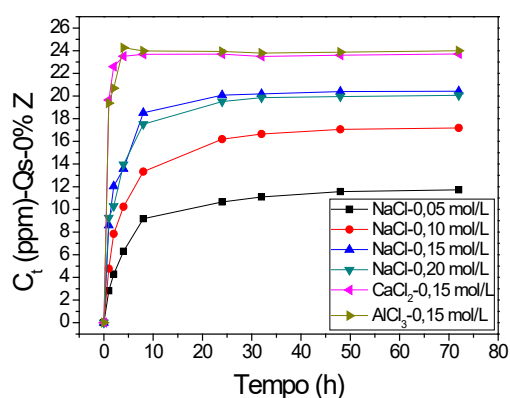
(b)



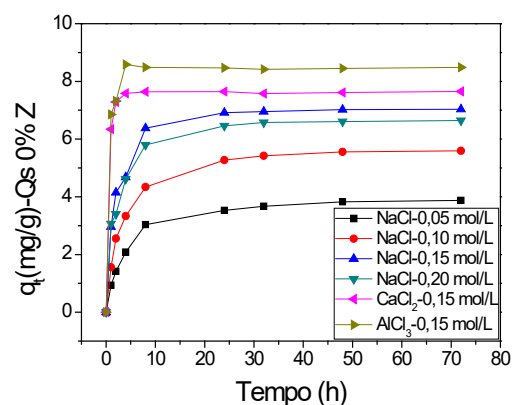
(c)

Fonte: Próprio autor.

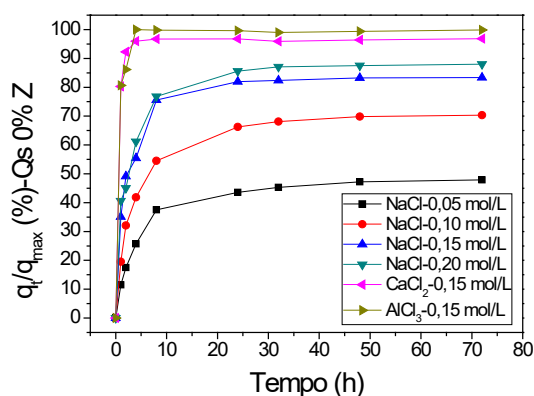
Anexo 5- Curvas cinéticas do hidrogel com Qs de concentração liberada (a), massa de paraquat liberada por grama de hidrogel (b) e pela razão da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel (c), em diferentes meios salinos.



(a)



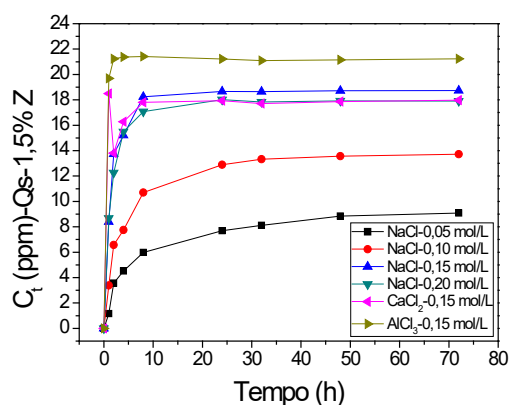
(b)



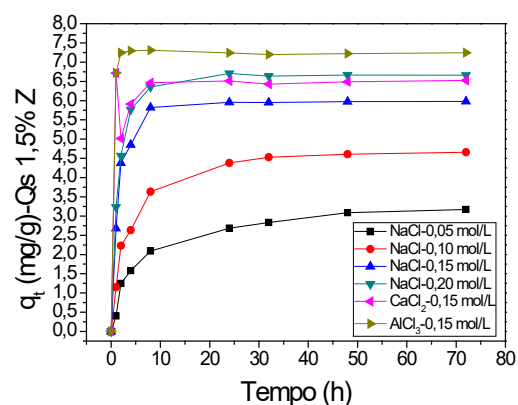
(c)

Fonte: Próprio autor.

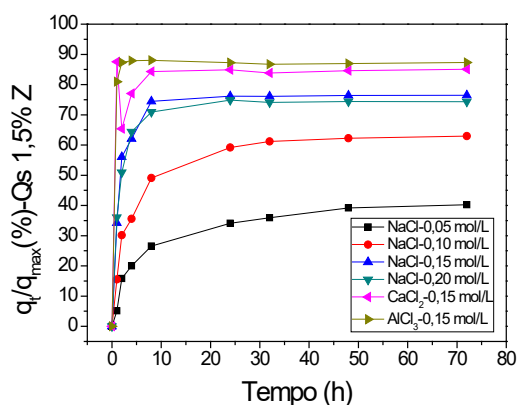
Anexo 6- Curvas cinéticas do hidrogel com Qs e 1,5% m/v de zeólita de concentração liberada (a), massa de paraquat liberada por grama de hidrogel (b) e pela razão da massa total de paraquat no meio de dessorção pela massa de paraquat contida no hidrogel (c), em diferentes meios salinos.



(a)



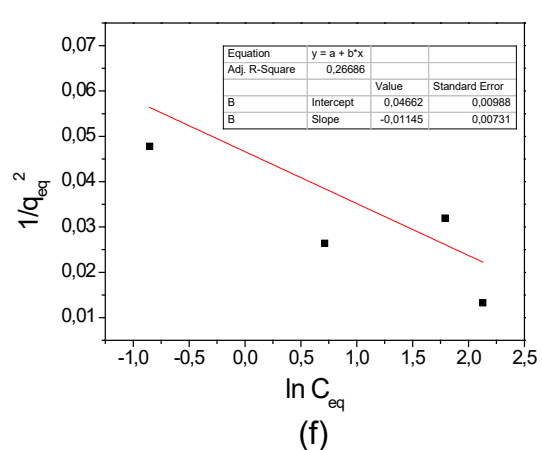
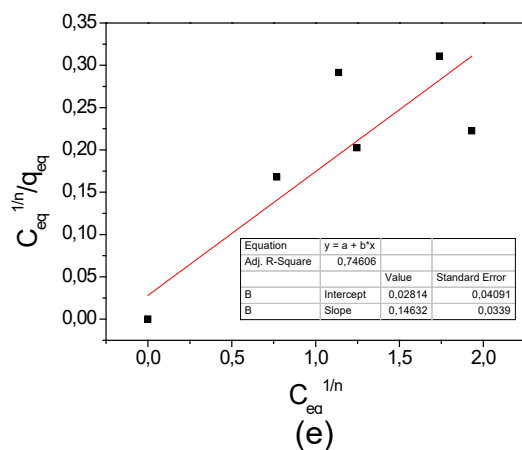
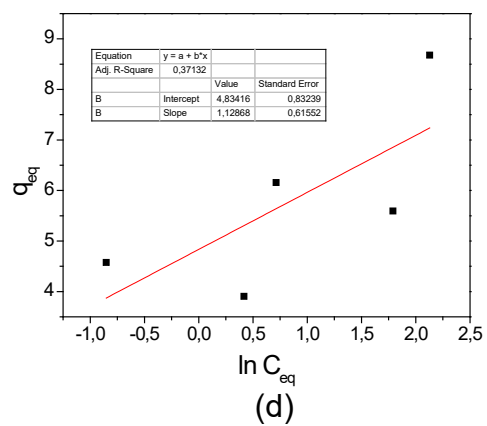
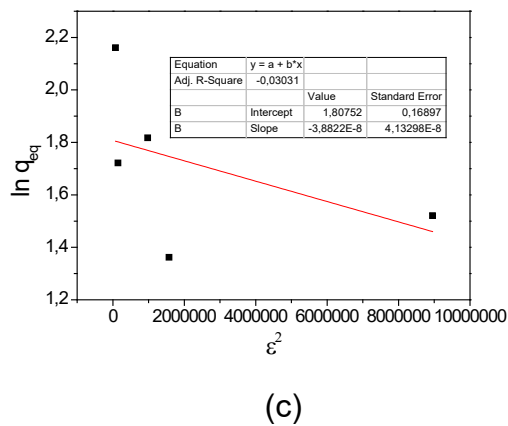
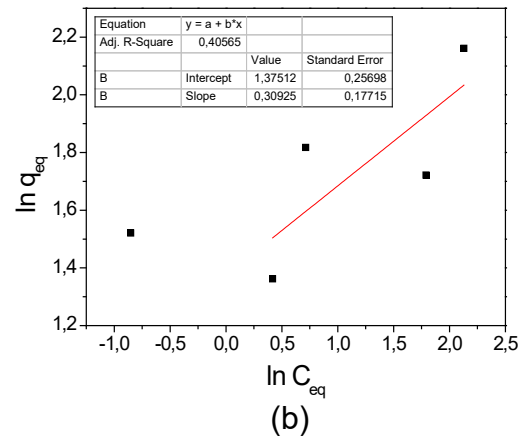
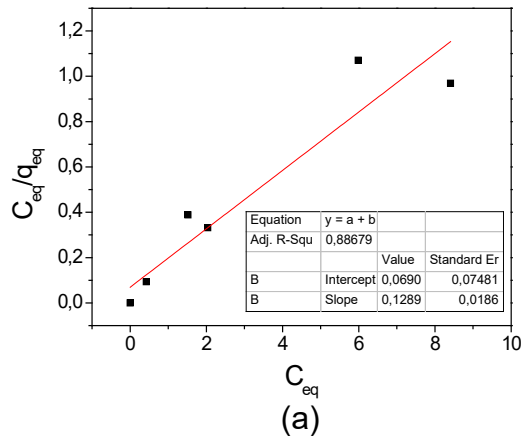
(b)



(c)

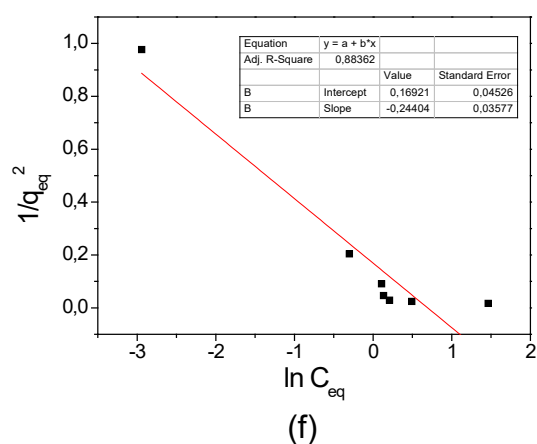
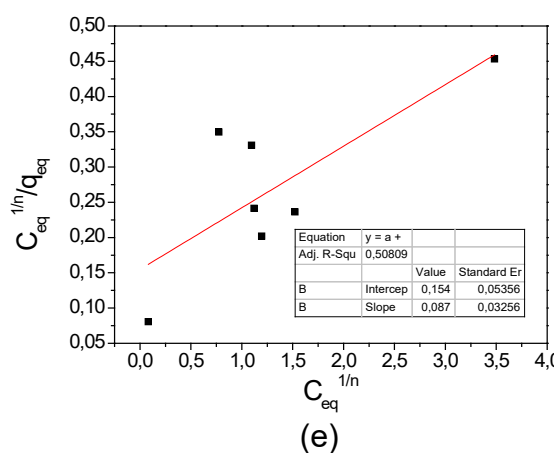
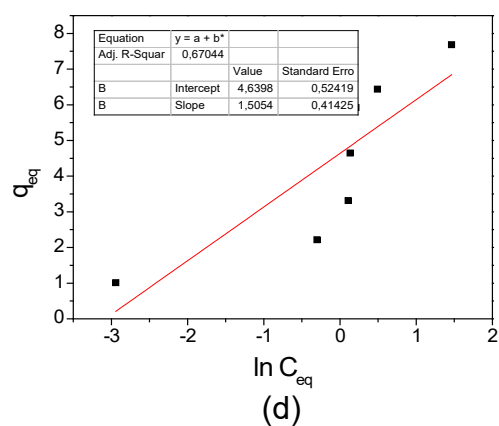
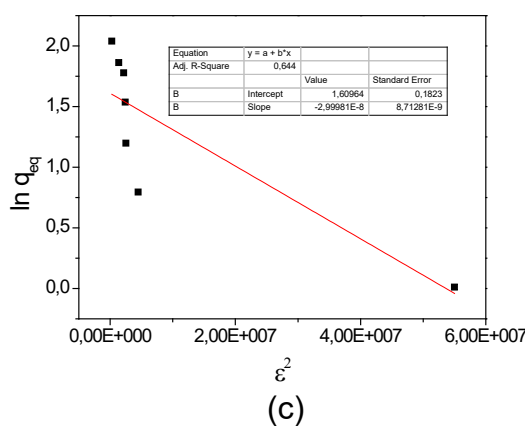
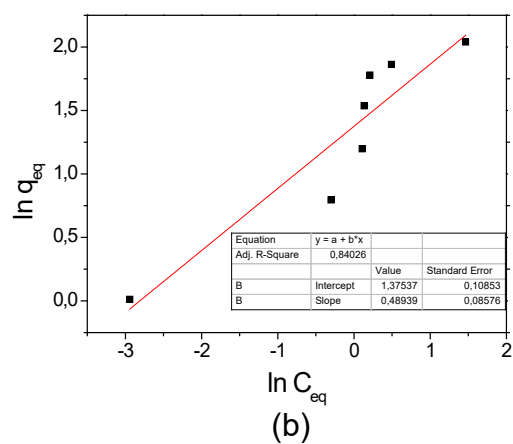
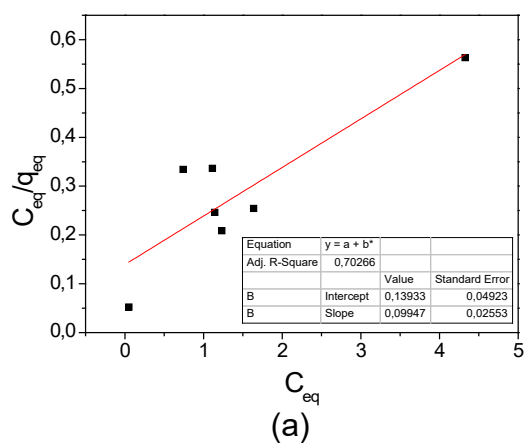
Fonte: Próprio autor.

Anexo 7- Gráficos dos modelos de isotermas de adsorção para determinação das constantes relacionadas a cada modelo para o hidrogel do sistema II com 0% de zeólita: Langmuir (a), Freundlich (b), Dubinin-Radushkevich (c), Temkin (d), Langmuir-Freundlich (e), e Harkins-Jura (f).



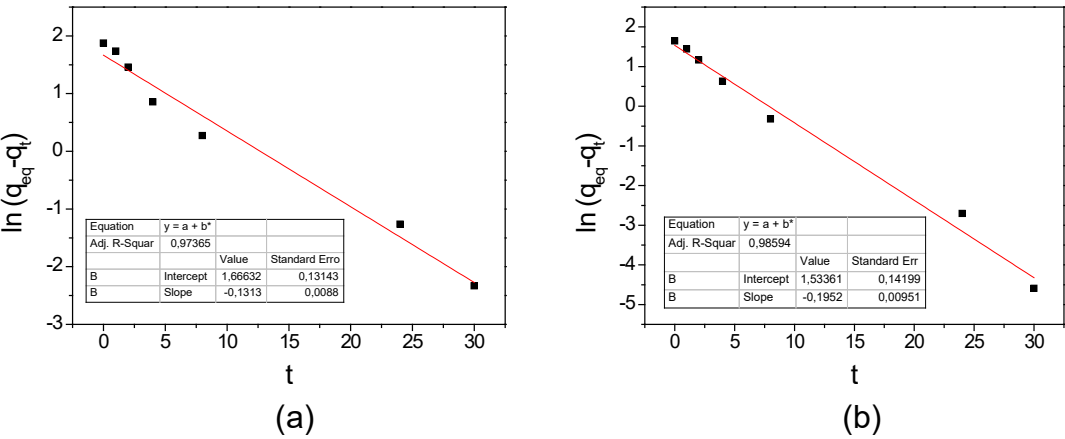
Fonte: Próprio autor.

Anexo 8- Gráficos dos modelos de isotermas de adsorção para determinação das constantes relacionadas a cada modelo do sistema II para o hidrogel com 1,5% de zeólita: Langmuir (a), Freundlich (b), Dubinin-Radushkevich (c), Temkin (d), Langmuir-Freundlich (e), e Harkins-Jura (f).



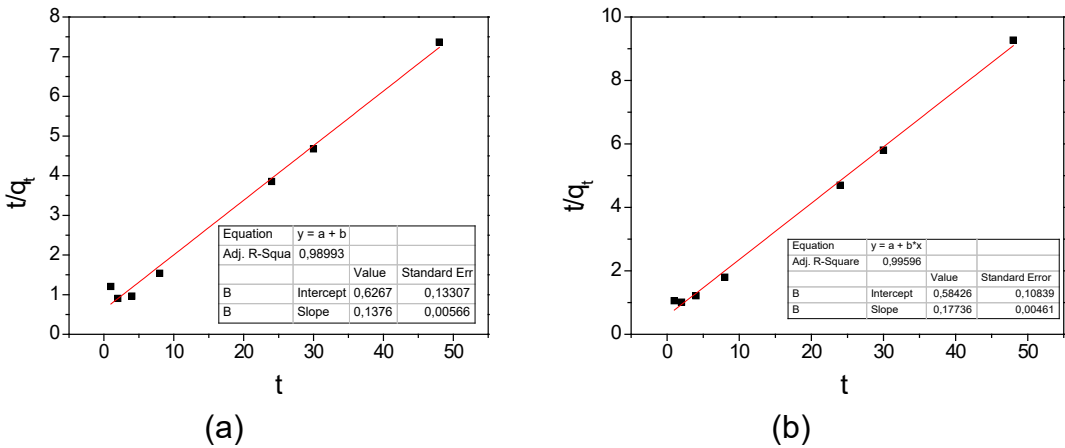
Fonte: Próprio autor.

Anexo 9- Curvas de pseudoprimeira ordem para adsorção de paraquat pelo hidrogel com polissacarídeo do sistema I (a) e pelo hidrogel com zeólita do sistema II (b).



Fonte: Próprio autor.

Anexo 10- Curvas de pseudosegunda ordem para adsorção de paraquat pelo hidrogel com polissacarídeo do sistema I (a) e pelo hidrogel com zeólita do sistema II (b).



Fonte: Próprio autor.