

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**EVERTON DA SILVA LARA**

**ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE  
HIDROGÉL DE  
POLIACRILAMIDA/CARBOXIMETILCELULOSE/ARGILA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CAMPO MOURÃO**

**2019**

**EVERTON DA SILVA LARA**

**ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE  
HIDROGÉL DE  
POLIACRILAMIDA/CARBOXIMETILCELULOSE/ARGILA**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC 2) do Curso de Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Campo Mourão, apresentado como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio Piza

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Março

CAMPO MOURÃO

2019



---

TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE HIDROGÉL  
DE POLIACRILAMIDA/CARBOXIMETILCELULOSE/ARGILA

Por

Everton Da Silva Lara

Este trabalho foi apresentado em 10 de julho de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

**Prof. Dr. Marcos Antônio Piza  
(Orientador)**

---

**Prof. Dr. Paulo Henrique Março  
(Coorientador)**

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Valderrama**

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcilene Ferrari  
Barriquello Consolin**

*“Não sabe como difícil chegar até aqui,  
menor  
Por isso que a gente se valoriza  
Mas se tu não tâ daqui  
E que falar daqui  
Melhor correr daqui  
Se não eu vou te metralhar”*

(SOS)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr Marcos Antônio Piza e Prof. Dr Paulo Henrique Março pelas orientações e o tempo disposto.

Agradeço ao Sérgio pela ajuda ao conseguir a argila.

Agradeço a Anielle de Oliveira e a Thaysa Fernandes Moya Moreira pela ajuda com as análises de DSC.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Regiane da Silva Gonzales pela ajuda com o pastilhador.

As constituintes da banca examinadora (Patricia Valderrama e Marcilene Ferrari Barriquello) pela contribuição.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo analisar físico-quimicamente hidrogéis (polímeros hidrofílicos) a base de poliacrilamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC). Para isto na síntese foi realizada a adição de argila a matriz polimérica do hidrogél. Desta maneira produziu-se hidrogéis de PAAm/CMC com massa equivalente de argila nas porcentagens de 50%, 33%, 25%, 20%. A partir da síntese dos hidrogéis foi medido a quantidade de água que o hidrogél é capaz de absorver e quantificou-se isto a partir do grau de intumescimento, onde ao comparar os hidrogéis com adição de argila o que obteve grau de intumescimento maior e portanto absorveu mais água foi o hidrogél com 20% de argila. Analisou-se ainda neste trabalho os parâmetros cinéticos de intumescimento destes hidrogéis e constatou-se que o hidrogél que intumescceu mais rápido foi o hidrogél com porcentagem de argila em 33%. Além disto foram analisados as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) onde foi possível constatar que a adição de argila aumenta a estabilidade térmica do hidrogél. Realizou-se também a aplicação da análise dos componentes principais as análises de infravermelho médio (MIR), infravermelho próximo (NIR) e DSC. Nesta aplicação foi possível diferenciar estruturalmente as tendências dos hidrogéis em suas diferentes concentrações.

**Palavras-Chaves:** Hidrogél, Argila, Cinética de Intumescimento, degradação térmica, caracterização, análise das componentes principais.

## ABSTRACT

This work aimed to analyze physicochemical hydrogels (hydrophilic polymers) based on polyacrylamide (PAAm) and carboxymethylcellulose (CMC). For this in the synthesis was carried out the addition of clay to the polymer matrix of the hydrogel. In this way hydrogels of PAAm / CMC with equivalent clay mass were produced in the percentages of 50%, 33%, 25%, 20%. From the synthesis of the hydrogels the amount of water that the hydrogel is able to absorb was quantified and this was quantified from the degree of swelling, where in comparing the hydrogels with addition of clay, which obtained a higher degree of swelling and therefore absorbed more water was the hydrogel with 20% clay. The kinetic parameters of swelling of these hydrogels were also analyzed in this work and it was verified that the hydrogel that swelled the fastest was the hydrogel with percentage of clay in 33%. In addition, differential scanning calorimetry (DSC) curves were analyzed in order to verify that the addition of clay increases the thermal stability of the hydrogel. The analysis of the main components was also carried out the analysis of medium infrared (MIR), near infrared (NIR) and DSC. In this application it was possible to differentiate structurally the trends of the hydrogels in their different concentrations.

**Keywords:** hydrogel, clay, swelling kinetics, thermal degradation, characterization, analysis of the main components.

## LISTA DE SIGLAS

AAm	Acrilamida
CMC	Carboximetilcelulose
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FIR	infravermelho distante
FT-MIR	Infravermelho médio com Transformada de Fourier
MBAAm	N'-N-metilenobisacrilamida
MC	Metilcelulose
MIR	Infravermelho médio
NIR	Infravermelho Próximo
PAAm	Poliacrilamida
PCA	Análise de componentes principais
TEMED	Tetrametil-etilenodiamina



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de hidrogél químico e físico. ....	21
Figura 2 – Representação hidrogél em estado seco e intumescido. ....	22
Figura 3 – Representação do monômero de acrilamida. ....	23
Figura 4 – Copolímero reacional da poliacrilamida. ....	24
Figura 5 – Representação da estrutura da carboximetilcelulose. ....	25
Figura 6 – Possível mecanismo de síntese do hidrogél Poliacrilamida/Metilcelulose. ....	26
Figura 7 – Formas de dispersão da argila em uma matriz polimérica. ....	28
Figura 8 – (a) Possíveis mecanismos para hidrólise da poliacrilamida, (b) processo onde acontece a purificação utilizando bromo (Br <sub>2</sub> ), (c) processo de hidrólise da poliacrilamida após a utilização do bromo. ....	30
Figura 9 – Hidrogél após a polimerização. ....	35
Figura 10 – Hidrogél após a secagem. ....	35
Figura 11 – Hidrogél intumescendo. ....	37
Figura 12 – Gráfico do grau de intumescimento dos hidrogéis não hidrolisados. ....	41
Figura 13 – Gráfico do grau de intumescimento dos hidrogéis hidrolisados. ....	42
Figura 14 – Provável mecanismo de hidrólise da PAAm. ....	43
Figura 15 – Influencia do tempo no intumescimento de hidrogéis hidrolisados (azul) e não hidrolisados (vermelho) em a) 12 horas após o início do teste e b) 24 horas após o início do teste c) no final do teste. ....	46
Figura 16 – Espectros de infravermelho médio da argila. ....	49
Figura 17 – Espectros de infravermelho médio dos hidrogéis não hidrolisados. ....	50
Figura 18 – Espectros de infravermelho médio dos hidrogéis hidrolisados. ....	51
Figura 19 – Curva de DSC da AAm. ....	52
Figura 20 – Curva de DSC da carboximetilcelulose. ....	53
Figura 21 – Curva de DSC da argila. ....	53
Figura 22 – Curva de DSC dos hidrogéis não hidrolisados. ....	54
Figura 23 – Curvas de DSC dos hidrogéis hidrolisados. ....	56
Figura 24 – Disposição dos scores dos espectros de NIR dos hidrogéis. ....	58
Figura 25 – Disposição dos scores a) e loadings b) dos espectros de FT-MIR dos hidrogéis não hidrolisados. ....	59

Figura 26 – Disposição dos scores a) e loadings b) dos espectros de FT-MIR dos hidrogéis hidrolisados.....	60
Figura 27 – Disposição dos scores a) e loadings b) das curvas de DSC dos hidrogéis. .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre o Grau de intumescimento máximo dos hidrogéis. ....	43
Tabela 2 – Valores de parâmetros cinéticos, grau de intumescimento no equilíbrio e $R^2$ para os hidrogéis com diferentes concentrações de argila. ....	48
Tabela 3 – Atribuição espectroscópicas da PAAm e da CMC.....	49
Tabela 4 – Temperatura inicial do possível evento de degradação máxima dos hidrogéis não hidrolisados.....	55
Tabela 5 – Temperatura inicial do possível evento de degradação máxima dos hidrogéis hidrolisados.....	56

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 REFERÊNCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>17</b>
2.1 POLÍMEROS .....	17
2.2 HIDROGÉIS .....	20
2.2.1 Poliacrilamida .....	23
2.3 HIDROGÉL DE POLIACRILAMIDA/CARBOXIMETILCELULOSE/ARGILA .....	25
2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	30
2.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	31
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	33
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	33
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
4.1 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS .....	34
4.2 HIDRÓLISE DOS HIDROGÉIS .....	36
4.3 GRAU DE INTUMESCIMENTO .....	36
4.3.1 Parâmetros cinéticos .....	37
4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	38
4.5 CALORIMETRIA ESPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	38
4.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	39
<b>5 RESULTADOS .....</b>	<b>40</b>
5.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO .....	40
5.2 PARÂMETROS CINÉTICOS .....	45
5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	48
5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR) .....	48
5.4 CALORIMETRIA ESPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	51
5.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	57
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A agricultura é uma das áreas mais importantes na renda de muitos países, entre eles o Brasil. Na agricultura, para que haja um bom desenvolvimento dos cultivos e para que se possa proporcionar uma produção sustentável e economicamente viável é necessário um equilíbrio nos nutrientes fornecidos para as plantas, como por exemplo, a água. A quantidade de água e nutrientes disponíveis para as plantas é um fator importantíssimo para o crescimento e fortalecimento dos cultivos já que vários cultivos necessitam de uma quantidade gigantesca de recursos hídricos e muitas das vezes não encontram estes recursos no solo em que estão se desenvolvendo. Dito isto, pode-se notar a importância da disponibilidade correta de água e nutrientes para o crescimento e fortalecimento das plantas, porém boa parte destes elementos essenciais são perdidos por lixiviação, volatilização entre outros fatores e não são aproveitados (BORTOLIN, 2014).

Outra preocupação recorrente ao se tratar de agronegócios é o meio ambiente, pois caso a produção seja mal planejada pode acarretar danos irreparáveis ao solo e a todo ecossistema da região. Isto faz com que a aplicação de fertilizantes seja um processo crítico para o sucesso de uma produção agrícola, pois aplicações mal planejadas podem se tornar fontes de problemas ambientais não desejados e até na perda dos cultivos. A quantidade elevada de nitrogênio na água por exemplo, pode levar a eutrofização e causar problemas na irrigação, levando a problemas não esperados na produção e assim sucessivamente. Como alternativa para solucionar o problema com os cuidados com o solo surge a necessidade da utilização de tecnologias que tenham capacidade de reter água e nutrientes liberando-os em períodos considerados críticos, como por exemplo os de alta insolação. Assim estas tecnologias se tornam uma boa associação aos meios de cultivo, já que diminuem os danos ao solo e com isto as plantas têm mais recursos ao seu alcance para se desenvolver (BORTOLIN, 2014). Ao mesmo tempo deve-se tomar o devido cuidado para que a solução não se torne um dos contaminantes do solo.

Entre estas tecnologias se destacam os hidrogéis (materiais poliméricos quimicamente reticulados), que são capazes de intumescer, ou seja, embeber e reter uma quantidade considerável de água ou outra solução nutritiva disponibilizando nutrientes para o solo à medida que estes forem solicitados (AZEVEDO et al., 2002). O hidrogél a base de poli(acrilamida) (PAAm) por exemplo, quando hidratado e

adicionado ao solo tem a capacidade de liberar água além de outros nutrientes de acordo com as necessidades da planta, tornando assim melhor o desenvolvimento dela. Este é um sistema chamado de liberação controlada (AOUADA, 2009). Neste sistema a ação de controlar/prolongar a liberação de água ou similares por parte dos hidrogéis além de aumentar a capacidade de retenção de água no solo também é capaz de reduzir a lixiviação de nutrientes e melhorar a capacidade de troca iônica do solo com o objetivo de manter a concentração do substrato utilizado ideal para as plantas, mesmo em períodos desfavoráveis. Isto que faz com que a frequência de irrigação seja menor melhorando assim a utilização dos recursos hídricos disponíveis e por parte das plantas um maior aproveitamento do que está sendo disponibilizado para seu desenvolvimento (FREITAS, 2016).

Os polímeros denominados de hidrogél, quando adicionados ao solo, podem ser degradados de diversas formas como: Por microrganismos, por altas temperaturas, pela diferença de pH entre ele e o solo, pela radiação ultravioleta, por substâncias químicas presentes no solo e por sais provenientes de adubações. Isto faz com que os hidrogéis não representem risco ao meio ambiente sanando a preocupação com o cuidado com o solo expressa anteriormente (FREITAS, 2016).

A PAAm é um exemplo de hidrogél não tóxico e suscetível a vários processos degradativos, dependentes da natureza de seus constituintes pois ela pode ser quimicamente reticulada juntamente com outros compostos, como a carboximetilcelulose (CMC). A adição de compostos a estrutura primária da PAAm altera a sua morfologia elementar alterando suas propriedades físico-químicas (FREITAS, 2016; AOUADA, 2009).

A PAAm como já discutido não é tóxica, mas os subprodutos originados e liberados a partir da degradação do hidrogél podem ser. Este é o caso da acrilamida (AAm), um provável carcinogênico ao ser humano além de tóxico ao meio ambiente que pode ser liberado na degradação da PAAm (FREITAS, 2016).

A análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Components Analysis) é um método quimiométrico que permite relacionar métodos estatísticos/matemáticos a dados químicos complexos e a partir desta relação se obter um melhor entendimento dos dados. Desta forma é possível utilizar PCA para observar tendências no comportamento da estrutura do material (NETO et al., 2006).

Apesar das propriedades destes materiais chamados de hidrogéis serem promissores faz-se necessário uma averiguação mais aprofundada acerca das

propriedades dos mesmos podendo futuramente verificar entre outras coisas o tempo de permanência do mesmo no solo e a cinética de absorção da água que será disponibilizada as plantas ao longo do processo de degradação (FREITAS, 2016).

Estes polímeros revelam se promissores, mas apesar das boas propriedades químicas e físicas o preço final do hidrogél de PAAm é alto. Isto pode tornar o produto economicamente inviável. Desta maneira, uma alternativa para solucionar este problema e manter ou melhorar as propriedades dos hidrogéis para aplicação na agricultura, foi desenvolvida através de estudos com incorporação de polissacarídeos como a metilcelulose (MC) aos polímeros, pois seu número elevado de hidroxilas e carboxilas faz com que a hidrofílicidade do hidrogél aumente, além de, facilitar a sua degradação no meio ambiente pelo ataque de fungos e bactérias já que o mesmo é biodegradável. Uma outra estratégia de modificação do hidrogél foi a de formar compósitos de polímero/argilas o que faz com que o valor de produto do hidrogél caia drasticamente e ainda melhora propriedades do hidrogél como a de troca iônica, velocidade de absorção, resistência mecânica e viabiliza o hidrogél a ser tratado com a hidrólise o que aumenta ainda mais seu efeito hidrofílico, ou seja, a sua capacidade de armazenar água aumenta ainda mais (BORTOLIN, 2014).

Os principais objetivos almejados com a produção de compósitos de polímero/argila são melhorar o intumescimento do hidrogél e diminuir os custos, mas com isto a adição da argila ao polímero faz com que ocorra também um aumento da estabilidade térmica e mecânica, da dureza, da absorção e da velocidade de absorção de água pelo compósito, o que dá ao hidrogél um maior tempo de vida útil em contato com o solo (FERREIRA; COSTA, 2014).

Com isto nota-se a aplicabilidade do hidrogél de PAAm na agricultura, pois o mesmo ajuda no processo de cultivo das plantas, mas surge também a necessidade de se fazer um estudo aprofundado sobre as características físico-químicas deste polímero a fim de conhecer seu comportamento e aplicabilidade.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar hidrogéis a base de PAAm, CMC e argila utilizando as metodologias descritas e aplicadas nos estudos de Bortolin (2014), Garcia (2018) e Aouada (2009). Os hidrogéis produzidos foram estudados físico-quimicamente através do seu intumescimento e cinética, caracterizados pelas técnicas Infravermelho médio (FT-MIR), infravermelho próximo (NIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Também foram realizados estudos quimiométricos

aplicando análise de componentes principais a medidas realizadas pelas técnicas FT-MIR, NIR e DSC.



## 2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 2.1 POLÍMEROS

A palavra polímero tem origem do grego (“*poly*” + “*mer*”) e significa repetição de muitas partes em tradução não literal. Esta foi uma palavra criada com o intuito de designar compostos que tem peso molecular múltiplo e fazer uma contraposição ao termo isômero (“*isomer*”) utilizado para compostos com o mesmo peso molecular, mas com estruturas diferentes (CANEVAROLO, 2002). A polimerização é o mecanismo de reação onde monômeros reagem entre si para formar uma longa sequência de suas formas chamadas de polímeros. Esta reação pode ocorrer por adição ou por condensação (CANEVAROLO, 2002).

Os polímeros podem ser caracterizados pelo seu tamanho, estrutura química e pelas suas interações inter e intra-moleculares. Suas unidades químicas são ligadas por covalência e repetidas ao longo de sua cadeia. Cada uma dessas unidades é chamada de “*mero*” e se dá o nome de “*monômero*” a uma molécula que é constituída por um único mero. Quando um polímero é formado pela repetição de um único monômero ele é chamado de homopolímero e quando ele é formado por mais tipos de monômeros ele é chamado de copolímero. O número de “*meros*” de um polímero determina o seu grau de polimerização que é normalmente denominado de “*n*” (CANEVAROLO, 2002).

Considerando os componentes da reação, o mecanismo de poliadição (polimerização de adição) é representado por meio de três componentes reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação. Os componentes da poliadição têm velocidade e mecanismos diferentes. Já a policondensação (polimerização de condensação) é uma reação em etapas, mas não há distinção reacional entre o início e o término da formação do polímero. A maior diferença entre os tipos de polimerização está na sua cadeia polimérica principal, pois enquanto os polímeros de adição têm uma cadeia polimérica composta apenas por átomos de carbono ligados covalentemente os polímeros de condensação tem em sua cadeia polimérica átomos de outros elementos como por exemplo os de oxigênio. Mas esta não é a única diferença entre as polimerizações, pois enquanto no mecanismo de poliadição a cadeia polimérica têm um crescimento muito rápido com alto grau de polimerização sendo obtido logo após o início do processo, no mecanismo de policondensação o crescimento é mais vagaroso e estático só alcançando peso molecular alto após o

tempo suficiente para que a intercondensação dos elementos menores termine (MANO; MENDES, 1999).

Na formação de subprodutos durante a reação de polimerização encontra-se mais uma diferença já que a reação de policondensação forma subprodutos como a água (H<sub>2</sub>O) em virtude da demora para incorporação dos segmentos poliméricos enquanto a reação de poliadição é um tipo de reação mais limpa, ou seja, não há formação de subprodutos (MANO; MENDES, 1999). Esta é uma diferença importante, pois, este é o motivo de normalmente uma reação de policondensação resultar em um produto com menos peso molecular em relação a um produto de uma reação de poliadição.

A reação de poliadição consiste na formação de uma cadeia através da instabilização da dupla ligação de um monômero deixando este monômero preparado para formar ligações simples. Este é um processo exotérmico, que nos diz que para acontecer a poliadição é imprescindível que a molécula do monômero contenha pelo menos uma insaturação (HIEMEZ; LODGE, 1939).

Como dito este mecanismo é representado por três componentes reacionais, mas ainda existem tipos de reação de adição, tais como a polimerização de adição via radicais livres.

A iniciação na poliadição via radicais livres acontece através de iniciadores que são termicamente instáveis e são decompostos em dois centros ativos como representado na equação química 2.1 (CANEVAROLO, 2002).



imediatamente o radical livre (I<sup>\*</sup>) ataca a dupla ligação como evidenciado na equação química (2.2) existente no monômero e transfere o centro ativo o que dá início à reação de poliadição (HIEMEZ; LODGE, 1939).



após a iniciação tem-se a propagação e nesta parte do mecanismo ocorrem as transferências do centro reativo de monômero em monômero para a formação de um polímero como mostra a equação química 2.3 (CANEVAROLO, 2002).



com isto o próximo componente chamado de término acontece, nele ocorre a interrupção do crescimento da cadeia polimérica que se dá pelo desaparecimento do centro ativo (HIEMEZ; LODGE, 1939).

Policondensação é uma polimerização em etapas mas se difere da poliadição pois consiste na condenação de grupos funcionais mais reativos que existem nos materiais iniciais, ou seja, os materiais vão reagindo entre si com o passar do tempo, isto faz com que os componentes reacionais mencionados para a poliadição se confundam entre si. Por demandar um determinado tempo para o término é comum a utilização de catalisadores para que a reação aconteça com maior velocidade (MANO; MENDES, 1999).

É importante ressaltar que estes polímeros têm propriedades que os permitem ser modificados por outros materiais para obtenção de uma propriedade específica. Um exemplo desta modificação é a deste trabalho onde a metilcelulose (MC) e a argila não são parte do polímero inicial poliácridamida (PAAm), mas são modificadores que se acoplam a cadeia polimérica se tornando parte da mesma (MANO; MENDES, 1999).

Os polímeros também podem se dividir de acordo com a origem de seus constituintes em naturais (como polissacarídeos e proteínas) que são aqueles que já existem na natureza ou sintéticos (como petróleo) que são fabricados pela ação humana. Existem ainda aqueles polímeros que são obtidos a partir de um material natural e estes podem ser chamados de semissintéticos (AQUADA, 2009).

A partir das modificações que podem ocorrer com os polímeros pode-se elencar ainda a classe dos polímeros tridimensionais. Estes polímeros surgem quando a cadeia polimérica se desenvolve em todas as direções. Para que um polímero seja tridimensional é preciso que ele seja formado por reticulações, ou seja, ligações covalentes entre duas moléculas poliméricas sejam elas ramificadas ou lineares, isto resulta em um polímero com alta massa molecular (CANEVAROLO, 2002). Este é o caso dos hidrogéis que são materiais que passaram por uma polimerização adquiriram uma estrutura tridimensional.

A formação dos polímeros sintéticos e semissintéticos possibilitou um grande avanço nas indústrias já que a utilização deles em substituição a alguns materiais tradicionais como o vidro se tornou altamente viável. Hoje em dia a utilização de polímeros é altíssima tendo em vista que existem mais de mil tipos diferentes sendo utilizados para diversas finalidades (CANEVAROLO, 2002; HIEMEZ; LODGE, 1939).

Os polímeros são parte principal de três grandes classes de produtos com interesse industrial altíssimo: Plásticos, Borrachas e Fibras. Plásticos são materiais que tem como componente principal um polímero orgânico sintético que se podem ser moldados pelo calor e pela pressão. Fibras são denominadas como um corpo flexível feitas de um material formado de macromoléculas, ou seja, pode ou não ser um polímero., tendo forma linear com grande razão entre comprimento e diâmetro. Borrachas são macromoléculas de material natural ou sintético que tem alta elasticidade a temperatura ambiente (CANEVAROLO, 2002).

## 2.2 HIDROGÉIS

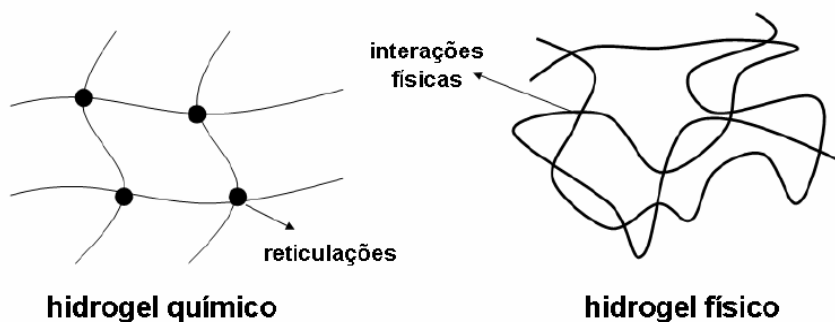
O hidrogél é uma macromolécula, ou seja, um polímero altamente hidrofílico que em contato com um meio é capaz de absorver sem se dissolver uma grande quantidade de água bem como alguma solução de interesse e aumentar sua estrutura, isto é nomeado como capacidade de intumescimento. O intumescimento ocorre a partir do relaxamento das cadeias poliméricas que formam o polímero propiciando o acúmulo do meio no espaço não preenchido. Ele ainda é capaz adsorver esta solução (AOUADA, 2009).

Por hidrogéis serem polímeros podem ser classificados em natural ou sintéticos. Os hidrogéis naturais são formados por polímeros naturais que podem ou não ter modificação química, um exemplo de hidrogél natural é a quitina (extraída do exoesqueleto de crustáceos, insetos entre outros). Já os hidrogéis sintéticos são formados pelo mecanismo de reação de polimerização onde um monômero é reticulado para formar o hidrogél, um exemplo deste tipo de polímero é a poliacrilamida (PAAm) que é obtida por polimerização a partir da acrilamida (AAm). Além disto pode-se também obter hidrogéis a partir da combinação entre um material natural como os polissacarídeos e um material sintético como a PAAm (BORTOLIN, 2014).

Quanto a estrutura, os hidrogéis são constituídos por longas cadeias poliméricas tridimensionais que podem ser interligadas por dois tipos de interações tais como as ligações covalentes que dão origem a hidrogéis chamados de químicos ou reticulados e ainda as interações físicas que dão origem aos hidrogéis chamados de físicos. A diferença que existe entre os hidrogéis do tipo químico e físico (Figura 1) é quanto a formação de suas cadeias pois os hidrogéis químicos uma vez formados não podem mais ser dissolvidos, já os hidrogéis físicos podem ser dissolvidos desde

que haja estímulos externos, como por exemplo, a variação da temperatura, força iônica, mudança de pH entre outros por este motivo os hidrogéis do tipo químico podem ser chamados de permanente enquanto os hidrogéis do tipo físico podem ser chamados de temporários (AOUADA, 2009).

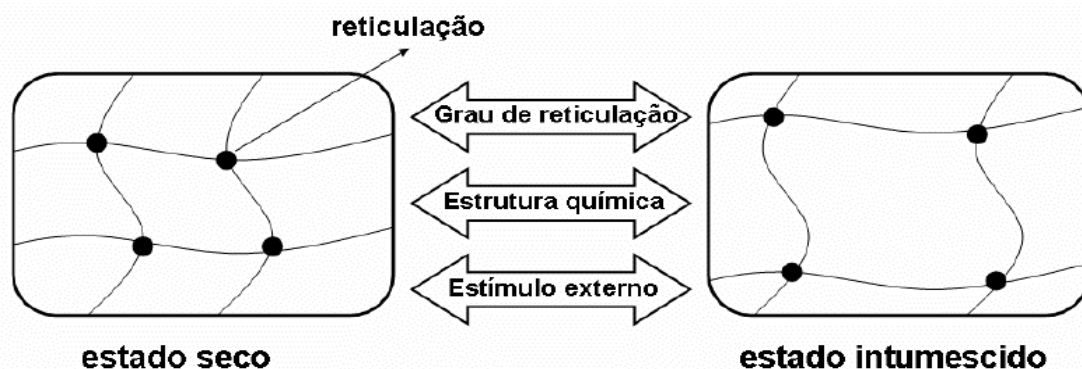
**Figura 1** – Representação de hidrogel químico e físico.



**Fonte:** Aouada (2009).

Os hidrogéis possuem alta hidrofílicidade devida a natureza dos grupamentos  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$  entre outros, mas mesmo contendo grupos altamente polares em suas cadeias as moléculas são muito grandes o que faz com que os hidrogéis sejam menos solúveis em meio aquoso. Esta é uma característica causada pelos graus de polimerização e as ligações cruzadas da cadeia tridimensional (FREITAS, 2016). O processo de intumescimento de um hidrogel depende de fatores intrínsecos as suas cadeias tridimensionais. Além dos grupos hidrofílicos, a maior densidade de reticulação e uma alta flexibilidade da rede formada pela polimerização contribuem positivamente para que a capacidade de intumescer aumente (RODRIGUES, 2013). Na figura 2 é possível observar o relaxamento da estrutura polimérica do hidrogel. Fato que acontece a medida com que o mesmo intumesce.

**Figura 2** – Representação hidrogél em estado seco e intumescido.



Fonte: Aouada (2009).

O grau de intumescimento é a medida da capacidade de absorver água de um polímero podendo ser definido como a razão entre massa do hidrogel intumescido e a massa do hidrogel seco (BORTOLIN et al., 2013).

Estes polímeros capazes de reter grande quantidade de água podem ser classificados ainda quanto a quantidade de polímeros que compõem sua cadeia tridimensional. Quando o hidrogel é constituído por apenas um único tipo de monômero hidrofílico ele é chamado de homopolímero, e quando o hidrogel é constituído por duas ou mais espécies de monômeros diferentes ele é chamado de copolímero. Ressalta-se que os componentes do copolímero podem estar em configuração aleatória seja ela em bloco de monômeros ou alternada. Existem ainda aqueles hidrogéis que são chamados de hidrogéis de cadeia interpenetrada, que são hidrogéis formados de dois polímeros onde a cadeia de um polímero é moléculamente entrelaçada na de outro polímero (FREITAS, 2016).

Devido as propriedades como biocompatibilidade, baixa toxicidade, permeabilidade, porosidade, capacidade de intumescer os hidrogéis vem sendo aplicados em diversas áreas da ciência como na medicina para o tratamento de queimaduras (KIYOZUMI, 2007), lentes de contato (SORBARA et al. 2009), substituição de cartilagens (LEONE, 2008), sistemas carreadores de fármacos (HUANG e YANG, 2007), capacitores, baterias (IWAKURA, 2005), sensores entre outros (FREITAS, 2016). Mas o que limita a aplicação dos hidrogéis em algumas áreas destas descritas é a influência de sua origem, ou seja, não são todos hidrogéis aplicáveis em qualquer área.

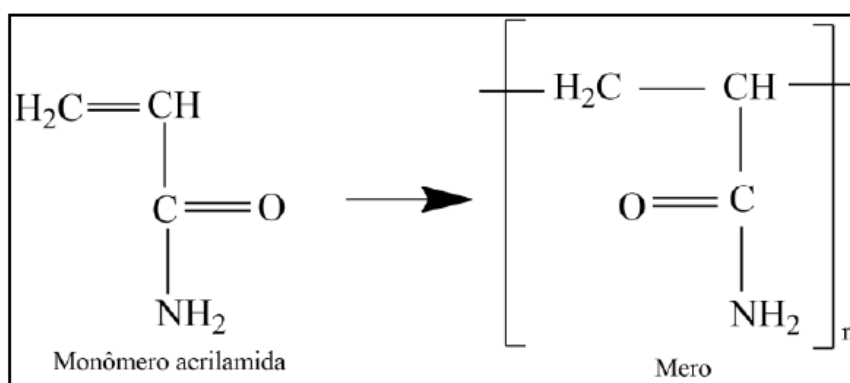
Na área agrícola é onde os hidrogéis têm se destacado tendo em vista que a literatura reporta o uso dos mesmos como condicionantes do solo desde os anos 80 e a partir daí começou-se a estudar cada vez mais a aplicação de hidrogéis no solo constatando que a aplicação do mesmos pode otimizar a disponibilidade de água no solo, reduzir perdas de nutrientes por lixiviação e percolação, melhorar a aeração e drenagem do solo, aumentar o índice de germinação entre outras coisas o que faz com que a produção final aumente (JUNIOR, 2015). Entretanto apesar dos estudos mostrarem bons resultados a aplicação dos hidrogéis é limitada devido ao preço final do produto que é alto e a questão da sua biodegradabilidade que é ruim e impede que este material seja amplamente aplicado (BORTOLIN, 2014).

Um dos hidrogéis que mais se destaca dentro da aplicação na agricultura é a PAAm, pois sua elevada capacidade de intumescimento a torna mais eficiente na retenção e disponibilização de água e aditivos para o solo, o que reduz perdas por lixiviação e percolação, além de melhorar a drenagem do solo e o desenvolvimento das plantas. Além disto tem um custo menor que os polímeros concorrentes (AOUADA, 2009).

### 2.2.1 Poliacrilamida

A Poliacrilamida (PAAm) é um hidrogél proveniente do monômero de AAm (Figura 3) pela reação de polimerização de adição via radical livre.

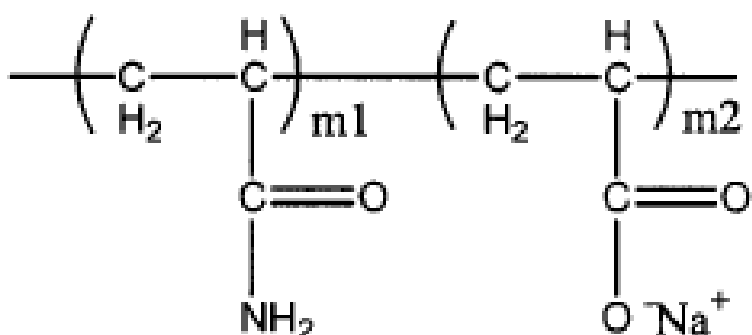
**Figura 3** – Representação do monômero de acrilamida.



Fonte: Garcia (2018).

A formação da PAAm por polimerização usando AAm e N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) na presença de persulfato de sódio (PS) e N,N,N',N'-Tetrametil-etilenodiamina (TEMED) acontece a partir da formação de uma molécula de TEMED radicalar que reage e transfere elétrons para os monômeros gerando espécies de AAm e MBAAm. Estas espécies realizam ataque as duplas ligações de moléculas AAm e MBAAm seguintes gerando combinações e novas espécies radicalares copoliméricas subsequentes (Figura 4) ( BORTOLIN, 2014).

**Figura 4** – Copolímero reacional da poliacrilamida.



Fonte: Freitas (2016).

O mecanismo de formação da PAM deixa em sua molécula um percentual de acrilato de sódio (COONa) copolimerizado juntamente com o polímero. Para as PAAm's disponíveis comercialmente este percentual varia de 2 a 40 %. Este percentual é a densidade das cargas do grupo AAm que são radicalizados para que a próxima polimerização aconteça. Isto acontece em variação a quantidade de persulfato utilizado e é denominado a porcentagem de hidrólise da molécula (FREITAS, 2016).

O hidrogél de PAAm, quando seco, tem aparência granular, branca e quebradiça, mas se torna macia ao ser hidratada, ou seja, ao intumescer (AZEVEDO et al., 2002).

No contexto agrícola a PAAm traz benefícios ao solo contribuindo para o uso eficiente da água presente, mas a grande vantagem de se usar a PAAm está em virtude da possibilidade de sua síntese com características variáveis dependendo de como é feita a síntese e quais materiais são utilizados para a mesma (BORTOLIN, 2014).

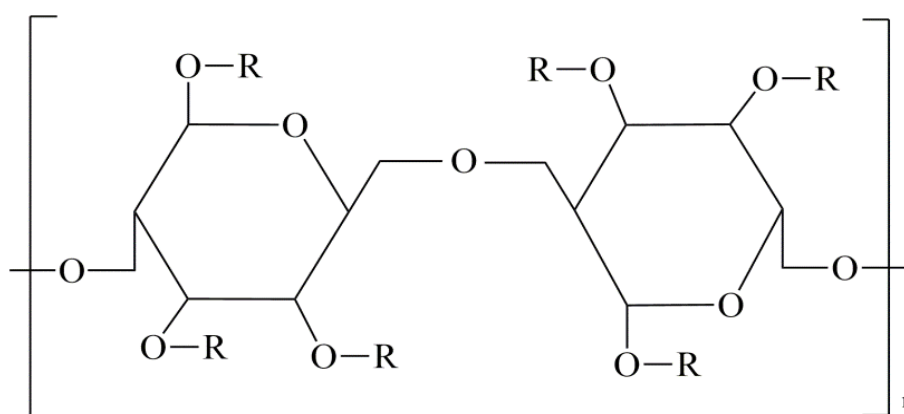


### 2.3 HIDROGÉL DE POLIACRILAMIDA/CARBOXIMETILCELULOSE/ARGILA

Os hidrogéis são definidos como polímeros capazes de reter água, ou seja, um sistema hidrofílico. A hidrofílicoidade do hidrogél está relacionada com a quantidade de grupamentos hidrofílicos que contem em sua molécula. Dependendo da natureza do hidrogél ele pode ter além da hidrofílicoidade outras características alteradas. Com isto o controle de fatores como a densidade das cadeias do polímero ou a quantidade de agente reticulante possibilita a obtenção de hidrogéis com propriedades mecânicas e estruturais diferentes (AOUADA, 2009).

A celulose é o mais abundante, renovável e biodegradável dos polissacarídeos encontrados na natureza e por isto se destaca quando o assunto é adição dos mesmos a um hidrogél. Insolúvel em água a celulose é como os outros polímeros, mas, em sua molécula ocorre o empacotamento natural de sua estrutura através da ligação de hidrogênio. Com este tipo de ligação em sua molécula significa que a celulose é um polímero do tipo físico, ou seja, pode ser dissolvido através de estímulos externos. A partir de um tratamento alcalino com solução de hidróxido de sódio seguido de uma reação com cloreto de metila pode-se substituir alguns grupos de hidroxilas por grupos metilas o que faz com que a interação intramolecular pela ligação de hidrogênio seja menor, diminuindo o empacotamento das cadeias. A carboximetilcelulose (Figura 5) tem então arranjo menos ordenado que a celulose justamente por ter em sua cadeia as metilas, esta diferença se traduz em uma maior solubilidade em água por parte da CMC (AOUADA, 2009; AKHTAR, 2018).

**Figura 5** – Representação da estrutura da carboximetilcelulose.



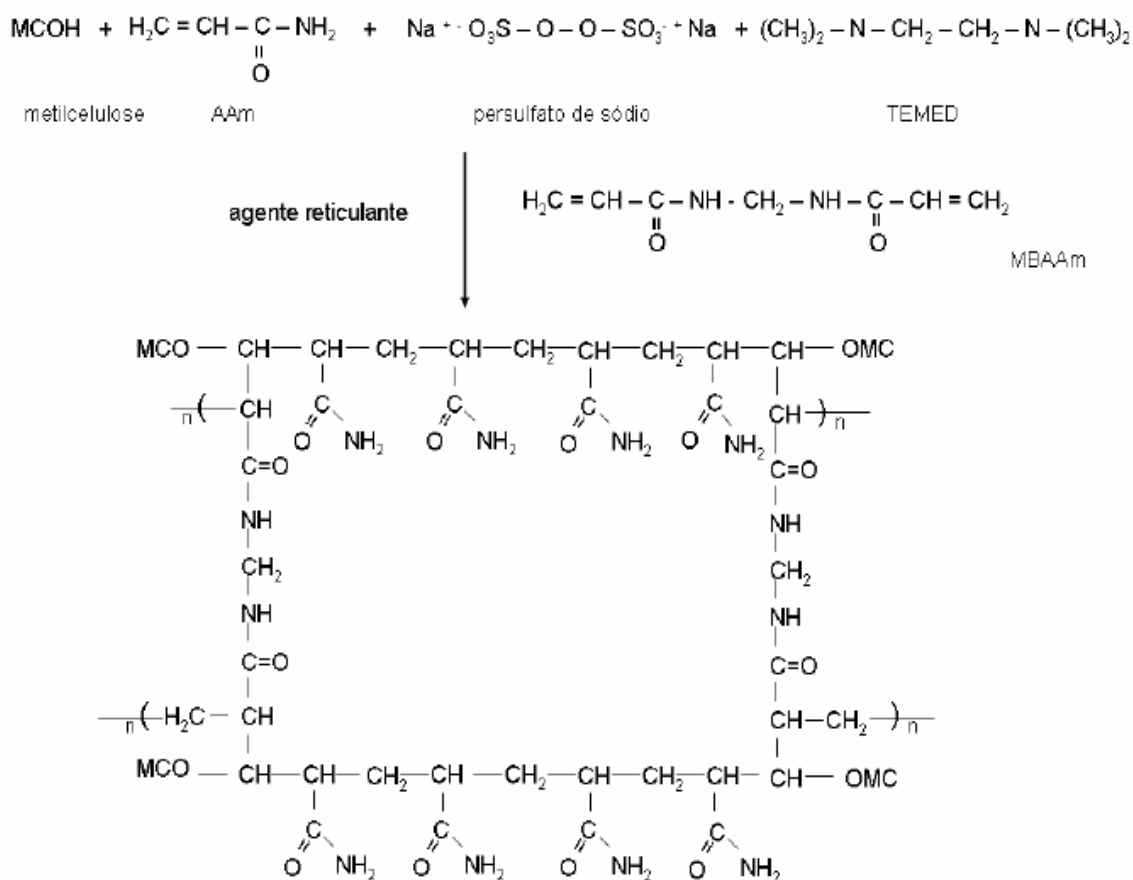
**Onde:**  $R = (-H \quad \text{ou} \quad -CH_2COO^-)$

**Fonte:** Adaptado de Garcia (2018).

Ao se adicionar CMC a solução de síntese juntamente com a AAm o intuito é que se obtenha um hidrogél com uma hidrofílicidade maior, isto devida a quantidade de grupos hidrofílicos presentes na estrutura da CMC (BORTOLIN, 2014). Além disto é possível obter um hidrogél com custo mais baixo e mais biodegradável pois a CMC tem preço de mercado mais baixo que a AAm e não é sintético (BRAHIM et al., 2013).

Para a obtenção do hidrogél a base de PAAm e CMC o TEMED catalisa a ruptura das ligações juntamente com o persulfato de sódio formando radicais livres. Os radicais atacam as moléculas de AAm gerando sítios ativos que reagem com moléculas do agente de reticulação MBAAm possuinte de ligações duplas entre carbonos (C=C). Ao mesmo tempo as moléculas de CMC presentes na mistura são inseridas nos sítios ativos formando as estruturas do hidrogél descritas na Fiigura 6 (BORTOLIN, 2014).

**Figura 6** – Possível mecanismo de síntese do hidrogél Poliacrilamida/Metilcelulose.



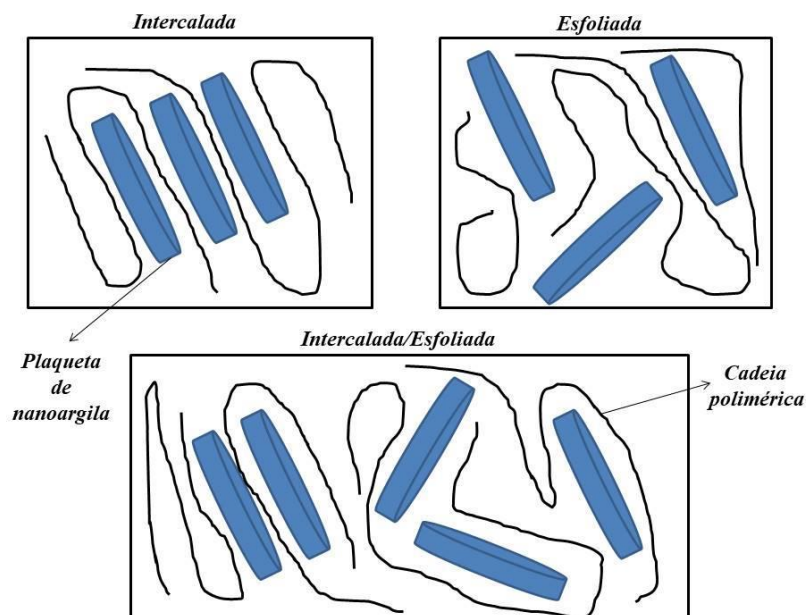
Fonte: Adaptado de Aouada (2009).

A combinação entre metilcelulose (MC) e PAAm foi estudada por Aouada (2009) realizando testes de adsorção dos hidrogéis para liberação de pesticidas. A partir disto concluiu-se que hidrogéis eram promissores para sua utilização na agricultura.

Com pensamento parecido ao de se adicionar MC a PAAm e modificar a estrutura do hidrogél pesquisadores começaram a trabalhar também com argila para a formação de compósitos (composto de duas ou mais substâncias solúveis entre si) e nanocompósitos (compósitos em escala nanométrica). O emprego da argila na estrutura de polímeros inicialmente começou na década de 60 com monômeros vinílicos intercalados com montmorilonita (GARCIA, 2018). Para trabalhar com estes materiais algumas argilas como caulim (RODRIGUES et al., 2013), montmorilonita (BORTOLIN; et al., 2013), bentonita (NETO; BEZERRA; FEITOSA, 2007), entre outras são bastante cotadas como as mais interessantes para adição em cadeias poliméricas. Trabalhos realizados por Garcia (2018) e Bortolin (2014) estudaram a aplicação de hidrogéis com concentrações de argilominerais em sistemas de liberação controlada de pesticidas e constataram seus benefícios para a agricultura evidenciando propriedades importantes como o aumento da resistência mecânica, o que melhora o manuseio do hidrogél.

A adição de argilominerais causa o aumento das interações faciais do compósito o que faz com que ele tenha propriedades superiores às do compósito primário (ALMEIDA NETO, 2010). Existem diferentes tipos de argila e com isto a disposição de cada tipo de argila dentro da matriz polimérica também é diferente como representado na Figura 7 tem-se três formas de disposição de argila em uma matriz polimérica. A forma intercalada é quando a argila expulsa os cátions trocáveis do hidrogél e por definição ocupa seu lugar de forma ordenada, ou seja, ela não se dispersa por todo o polímero, mas se engloba em um ponto específico. Na forma esfoliada a argila em contato com o hidrogél se mostra totalmente dispersa pelo polímero. A ainda uma terceira forma de dispersão que é quando ambas outras duas estão presentes e apesar de ser intercalada em pontos específicos, ela está também na forma esfoliada pelo resto da matriz polimérica (GARCIA, 2018).

**Figura 7** – Formas de dispersão da argila em uma matriz polimérica.



Fonte: Garcia (2018).

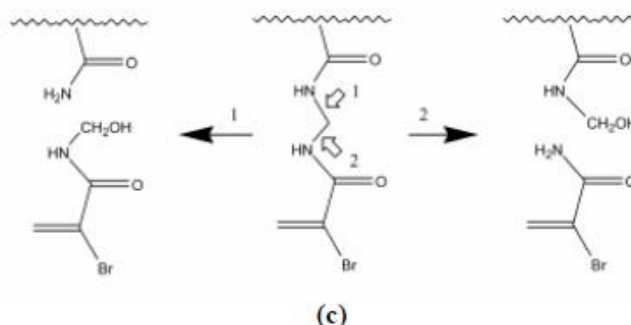
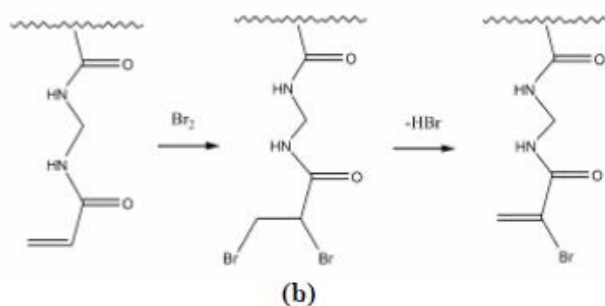
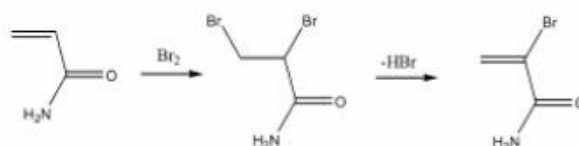
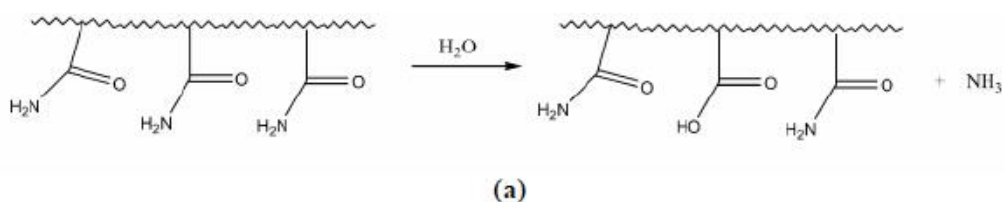
A ideia de se utilizar hidrogéis a base de PAAm a princípio pode parecer atípica, pois por mais que a PAAm não seja tóxica ao se degradar pode dar origem ao seu monômero formador (acrilamida ( $C_3H_5NO$ )), que é uma substância tóxica e tem sido classificada como provável carcinogênico ao ser humano estando localizada no grupo B2. No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente por meio da resolução nº 357, de 17 de março de 2005 limitou o descarte de AAm em águas doces a  $0,5 \mu g L^{-1}$  (FREITAS, 2016).

De um ponto de vista ecológico, a PAAm possui baixa biodegradabilidade e não é um material renovável por isto não é muito aceita neste no campo de aplicações ambientais. Mas de acordo com AZEVEDO et al. (2002) e seus estudos mesmo que as PAAm's não sejam degradadas biologicamente, quando adicionadas ao solo sofrem degradação por meio dos raios ultravioletas do sol, por ação do cultivo e até mesmo uma espécie de fracionamento de suas moléculas.

A deterioração da PAAm pode ser acelerada em contato com soluções salinas como as de Calcio e Ferro e por estar em contato com solos adubados com algum fertilizante. Os produtos desta degradação giram em torno de  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  que não apresentam quase nenhuma toxicidade (os grupos de  $NH_3$  só são tóxicos quando encontrados em grande quantidade o que não é o caso).

A estabilidade da PAAm foi estudada em laboratório por CAULFIELD et al (2003) e o mesmo constatou que a PAAm se manteve estável ao ser tratada sobre irradiações fluorescentes a 95 °C liberando pouca quantidade de AAm, o que ainda foi atribuído a moléculas pertencentes ao agente de reticulação usado (MBAAm) que podem não ter reagido. Concluindo então que a PAAm se degrada a estas condições de irradiação e sofre uma quebra da sua cadeia que resulta em uma fragmentação da PAAm e que a AAm é parte mínima desta degradação. Com isto foram propostos mecanismos de hidrólise (Figura 8) para diminuir o problema. Este mecanismo utiliza-se da purificação com Br<sub>2</sub> para remover traços de AAm ainda existentes no hidrogel e para isto o Br<sub>2</sub> reage com as duplas ligações encontradas nas moléculas de AAm e MBAAm.

**Figura 8** – (a) Possíveis mecanismos para hidrólise da poliacrilamida, (b) processo onde acontece a purificação utilizando bromo ( $\text{Br}_2$ ), (c) processo de hidrólise da poliacrilamida após a utilização do bromo.



Fonte: Aouada (2009).

## 2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia está fundamentada na interação entre energia irradiada e a matéria da qual se pretende obter informações (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Na região do infravermelho, a energia irradiada é absorvida de modo a promover a vibração das moléculas desde que haja variação no momento dipolar (MARIN, 2013). O infravermelho é dividido em três regiões: infravermelho próximo (NIR, do inglês Near Infrared) que abrange os comprimentos de onda desde 800 a 2500 nm, o infravermelho médio (MIR, do inglês Mid Infrared), que vai de 2500 a  $4 \times 10^4$  nm, e o

infravermelho distante (FIR, do inglês Far Infrared) com comprimento de onda entre  $4 \times 10^4$  e  $10^6$  nm (CARNEIRO, 2008).

A espectroscopia de infravermelho possibilita a identificação de grupos funcionais. Considerando que a energia envolvida está relacionada com a massa dos ligantes e a força da ligação entre estes, cada conjunto de ligações deve demandar uma quantidade diferente de energia. Assim, cada substância produz sinais (espectros) diferentes, permitindo caracterizações e diferenciações (ROCHA, 2016).

Na região do infravermelho próximo os sinais produzidos são consequência de combinações e acúmulos de vibrações, denominadas bandas de combinação e sobretons. Portanto, como trata-se de combinações das vibrações, a região NIR é mais utilizada para análises de quantidade, uma vez que há uma dificuldade maior para caracterização. No entanto, é possível utilizar a técnica para análises qualitativas, mesmo havendo um alto grau de complexidade. No caso do infravermelho médio, a energia envolvida é capaz de produzir as chamadas transições fundamentais, que são variações de energia medidas entre o estado fundamental e o primeiro nível acima deste, dentro do mesmo subnível energético. Portanto, a espectroscopia MIR é comumente utilizada para fins de caracterizações (LEME et al, 2019).

A espectroscopia MIR já foi empregada na análise de hidrogéis para caracterização dos constituintes dos polímeros produzidos (BORTOLIN et. al., 2013; ALMEIDA NETO, 2010; AOUADA, 2009; MAGRI, 2010). O NIR vem sendo empregado, na maioria das vezes, para análises quantitativas (CARNEIRO, 2008; SOARES et. al., 2017), dependendo do auxílio de métodos multivariados de análise para que se possa chegar as respostas.

## 2.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Pode-se definir quimiometria como área da química que usa métodos matemáticos e estatísticos para extrair o máximo de informação de dados químicos (KOWALSKI, 1975). É possível analisar as mais variadas características de uma amostra por ferramentas quimiométricas (BARROS NETO, 2006). Um exemplo e a utilização destas ferramentas aliadas ao NIR pois como mesmo possui complexidade elevada devida a sua sobreposição de bandas e sua quantidade de variáveis, desta maneira a quimiometria é uma forte aliada na interpretação dos dados de NIR (SANTOS et al., 2005). Esta combinação apresenta ainda outras vantagens como a

rapidez de análise (alta), o custo (baixo), a destruição da amostra (não tem) (CARNEIRO, 2008).

A análise multivariada se refere às técnicas que utilizam de todas as variáveis simultaneamente para fazer a interpretação de um conjunto de dados. A interpretação destas variáveis depende dos constituintes químicos, dependendo do objeto a ser analisado, como por exemplo, diferentes concentrações, altura de picos de perfis cromatográficos ou comprimento de onda de perfis espectroscópicos. Desta forma o método quimiométrico de análise multivariada a ser escolhido depende do tipo de informação que se tem sobre a amostra ou objeto analisado (MAGALHÃES, 2014).

A análise de principais componentes (PCA) é um método quimiométrico de redução de dimensionalidade de dados que analisa a relação entre as amostras e as variáveis envolvidas a partir da eliminação das informações tidas como redundantes (LEME et. al, 2019). Assim, ao reduzir a dimensão, a relação entre as amostras não é afetada e as informações relevantes se tornam evidentes. Utilizando-se as combinações lineares das variáveis consideradas redundantes, o número de variáveis é reduzido e, ao projetar-se as amostras nestes novos eixos (compostos pelas variáveis produzidas pelas combinações lineares), é possível identificar as amostras (scores) a partir das variáveis (loadings) que estas apresentam em comum (o que pode estar relacionado com a intensidade, por exemplo). Os eixos utilizados para a nova projeção das amostras são chamados Componentes Principais (PCs, do inglês *Principal Components*). As PCs não são relacionadas, ou seja, a informação contida em um eixo não está presente em outro, e, ao combiná-las, é possível descrever as informações relevantes contidas nas amostras originais (LEME, 2017).



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar os hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC) modificados com argila a partir de análises físico-químicas e espectrais.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar hidrogéis a base de poliacrilamida e carboximetilcelulose modificados com argila.
- Analisar a estabilidade térmica dos hidrogéis utilizando a calorimetria exploratória diferencial.
- Analisar a hidrofiliicidade dos hidrogéis por meio do grau de intumescimento e dos parâmetros cinéticos.
- Avaliar a presença de diferentes grupos funcionais a partir da aplicação de espectroscopia MIR.
- Diferenciar os hidrogéis produzidos utilizando-se espectroscopia NIR com o auxílio da análise de componentes principais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS

Os hidrogéis constituídos a base de poliacrilamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC, Viscosidade 3720 cPs, Neon) foram sintetizados por meio de polimerização química do monômero de acrilamida (AAM, Ludwig Biotec) em solução aquosa com CMC. Este hidrogél representa a relação (1:0), ou seja, não foi adicionado argila. A argila utilizada na fabricação dos hidrogéis é uma mistura de hormita e esmectita com uso na clarificação de óleos. A partir deste hidrogél, foram sintetizados novos hidrogéis com argila em diferentes concentrações de acordo com os estudos de Bortolin (2014), para isto utilizou-se argila utilizada na produção de óleo de soja cedida por uma empresa do ramo. As concentrações de hidrogél: argila utilizadas neste trabalho foram (1:1), (2:1), (3:1) e (4:1) de acordo com a fórmula ( $m_{\text{hidrogél [AAM + CMC]}} / m_{\text{(argila)}}$ ), ou seja, a quantidade de AAM e CMC presente no hidrogél (1:1) é de 50 % em relação à quantidade de argila. Assim o hidrogél (2:1) contém 33% de argila, o hidrogél (3:1) contém 25% de argila e o hidrogél (4:1) contém 20% de argila. Os hidrogéis sintetizados foram nomeados de acordo com a quantidade de argila em sua composição.

Para a realização da síntese do hidrogél foi preparada a solução de argila-CMC-AAM (2,2404 g de AAM e 0,30 g de CMC em 59,7 mL de água) em agitação constante sendo borbulhada com nitrogênio (N<sub>2</sub>) para aumentar a eficiência da polimerização. Em seguida realizou-se a adição do catalisador N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED, Sigma-Aldrich) com concentração 3,21  $\mu\text{mol. mL}^{-1}$  na quantidade de 0,2 mL e do agente de reticulação N'-N-metileno-bisacrilamida (MBAAM, Neon) na quantidade de 0,0515 g. Este sistema se manteve em agitação e borbulhamento por 20 minutos e por último para iniciar a reação por radical livre foi adicionado 2 mL de persulfato de sódio (Neon) 3,38  $\mu\text{mol. mL}^{-1}$ . Após a adição do persulfato o sistema foi mantido sob agitação até que o gel estivesse com a consistência desejada, o que demorou em média de 7 a 10 minutos. A mistura obtida na reação foi transferida para uma placa de acrílico onde permaneceu por 24 horas para que sua polimerização fosse finalizada (Figura 9).

**Figura 9** – Hidrogél após a polimerização.



**Fonte:** Autoria Própria.

Após a polimerização os hidrogéis foram transferidos para recipientes com água destilada e submetidos a um tratamento de purificação por meio de dialises com troca de água de 12 em 12 horas durante um período de 5 dias para que os reagentes que não participaram da reação fossem eliminados. Após a purificação os hidrogéis foram cortados secos em uma estufa programada a 65°C. A Figura 10 mostra a aparência do hidrogél após a secagem.

**Figura 10** – Hidrogél após a secagem.



**Fonte:** Autoria Própria.

## 4.2 HIDRÓLISE DOS HIDROGÉIS

O tratamento de hidrólise foi aplicado aos hidrogéis secos. Para iniciar o processo mediu-se a massa dos hidrogéis que em seguida foram colocados em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 mol. L<sup>-1</sup> e deixados durante 18 horas em estufa a temperatura controlada de 75°C. Após as 18 horas os hidrogéis foram retirados da solução de NaOH, lavados (para retirar o excesso de NaOH) e colocados em água destilada. A partir deste momento monitorada a variação da massa dos hidrogéis hidrolisados em contato com a água. Os hidrogéis que passaram pela hidrólise foram nomeados adicionando HDL a quantidade de argila (ex. o hidrogél 1:1 HDL).

## 4.3 GRAU DE INTUMESCIMENTO

O Grau de Intumescimento (Q) é o meio para se determinar a hidrofílicidade dos hidrogéis. Isso é calculado pela razão entre a massa do hidrogél intumescido em determinado tempo e a massa do hidrogél seco de acordo com a equação (4.1) (BORTOLIN, 2014).

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (4.1)$$

onde  $M_t$  é massa do hidrogél em tempo (t) e  $M_s$  é a massa do hidrogél seco. (Q) o grau de intumescimento é expresso em (g/g) onde (g) é a massa de água que o hidrogél absorve em gramas e (g) a sua massa quando seco também em gramas.

Os hidrogéis utilizados no processo de intumescimento foram aqueles secos após a purificação e os secos após a purificação e hidrólise. Para realizar as medidas os hidrogéis secos e hidrolisados tiveram sua massa medida em balança analítica de 4 dígitos e colocados em 150 mL de água. Para que se acompanhasse o intumescimento e o Q fosse obtido foram realizadas medições da massa do hidrogél em tempos pré-determinados enquanto o mesmo intumescia. Em cada uma dessas medidas os hidrogéis foram retirados da solução de intumescimento e pesados após remover o excesso de água e então os mesmos foram devolvidos a solução de intumescimento. Os hidrogéis foram mantidos em condição de intumescimento até que atingirem o máximo de absorção de água. A Figura11 mostra um hidrogél em processo de intumescimento.

**Figura 11** – Hidrogél intumescendo.



**Fonte:** Autoria Própria.

#### 4.3.1 Parâmetros cinéticos

A utilização dos parâmetros cinéticos foi realizada com o intuito de avaliar a cinética de absorção de água por parte dos hidrogéis. Os parâmetros cinéticos de intumescimento dos hidrogéis são a constante de difusão ( $k$ ) que está relacionada a velocidade de absorção dos hidrogéis e o expoente disfuncional ( $n$ ) que relacionado ao mecanismo de transporte da água do exterior para o interior do hidrogél. Para o cálculo dos parâmetros cinéticos, utilizou-se a equação (3.3) (AUODA,2009).

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = k * t^n \quad (4.2)$$

onde ( $M_t$ ) é o valor da massa no tempo ( $t$ ), ( $M_{eq}$ ) se refere a massa do hidrogél no equilíbrio, ( $k$ ) é o constante de difusão já mencionado e expoente disfuncional é o ( $n$ ).

Para determinar os parâmetros cinéticos é preciso saber que esta equação só é válida dos tempos iniciais de intumescimento até aproximadamente 60% do processo, pois após este período o grau de intumescimento tende a manter um aumento linear, o que se traduz numa linha com inclinação quase nula e por isto descartável. Tendo isto em consideração para calcular  $n$  e  $k$  foram realizados gráficos com  $\ln\left(\frac{M_t}{M_{eq}}\right)$  vs  $\ln t$ . Desta maneira  $n$  pode ser obtido a partir do coeficiente angular e  $k$  do coeficiente linear (BORTOLIN, 2014).

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As medidas por espectroscopia NIR foram realizadas através do espectrofotômetro MicroNIR™ 1700 da JDSU Uniphase Corporation®, que faz varreduras da região de 900 a 1700 nm, com intervalo de 6 nm.

Foram realizadas análises de espectroscopia MIR utilizando-se um espectrofotômetro IRAffinity-1 da Shimadzu Corporation equipado com Transformada de Fourier (FTIR). Para as análises, os hidrogéis secos foram misturados a brometo de potássio (KBr) e prensados. Os espectros de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5 CALORIMETRIA ESPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As propriedades térmicas dos hidrogéis de PAAm/MC e argila foram avaliadas pela calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas de DSC foram fornecidas pelo equipamento de análises térmicas STA Perkins Elmer 4000. Antes da análise é importante garantir que a quantidade de água na amostra não interfira nos resultados, por isto as amostras foram submetidas ao dessecador por 3 dias antes de serem analisadas pelo DSC. A massa das amostras utilizadas na análise variou de 4 a 7 mg. Elas foram inseridas em porta amostras e submetidos a rampa de aquecimento de 20 a 350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio 20 mL min<sup>-1</sup>.

Para investigar o comportamento térmico do hidrogél de PAAm/ CMC/ARG utilizou-se da técnica nomeada como calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta técnica é capaz de acompanhar eventos térmicos ligados a alterações físico-químicas na amostra e quantificar a variação de energia em forma de entalpia ( $\Delta H$ ) a medida com que a amostra é condicionada a certa temperatura (RODRIGUES et al., 2005).

Ao aplicar uma temperatura acima da ambiente a um hidrogél ocorrem eventos ligados as características estruturais do hidrogél que gerando modificações em forma de picos endotérmicos ou exotérmicos na curva de DSC. Estes eventos se referem a temperaturas características da molécula do hidrogél como a temperatura de fusão por exemplo, desta forma a técnica foi utilizada com intuito de investigar o

comportamento térmico das unidades de hidrogél comparando as mesmas com as referências de amostras AAm, CMC e argila.

Na análise de DSC utilizou-se hidrogéis secos após o processo de intumescimento.

#### 4.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A ferramenta de PCA foi aplicada nos dados obtidos por medidas de espectros nas regiões NIR e MIR, além das curvas de DSC, com intuito de avaliar as características estruturais (diferenças de composição) dos hidrogéis. Para isto, exportou-se os dados obtidos para o software MATLAB 2007<sup>b</sup> utilizando-se o PLS toolbox 5.2.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO

Quando um hidrogél hidrofílico como o de PAAm entra em contato com água o mesmo tem a capacidade de interagir com o meio expandindo suas ligações através de reticulações absorvendo assim o meio em que está em contato. Esta ação é denominada por intumescimento, ou seja, e tem como definição ação de embeber uma solução.

O intumescimento é um parâmetro importante na caracterização de um hidrogél e faz-se necessário medir o quanto um hidrogél é capaz de intumescer, pois há variabilidade na quantidade de intumescimento de hidrogéis de diferentes espécies. Para medir a capacidade de intumescimento usa-se o grau de intumescimento (Q) que é a razão matemática entre a massa do hidrogél intumescido e massa do mesmo quando seco (AOUADA, 2009).

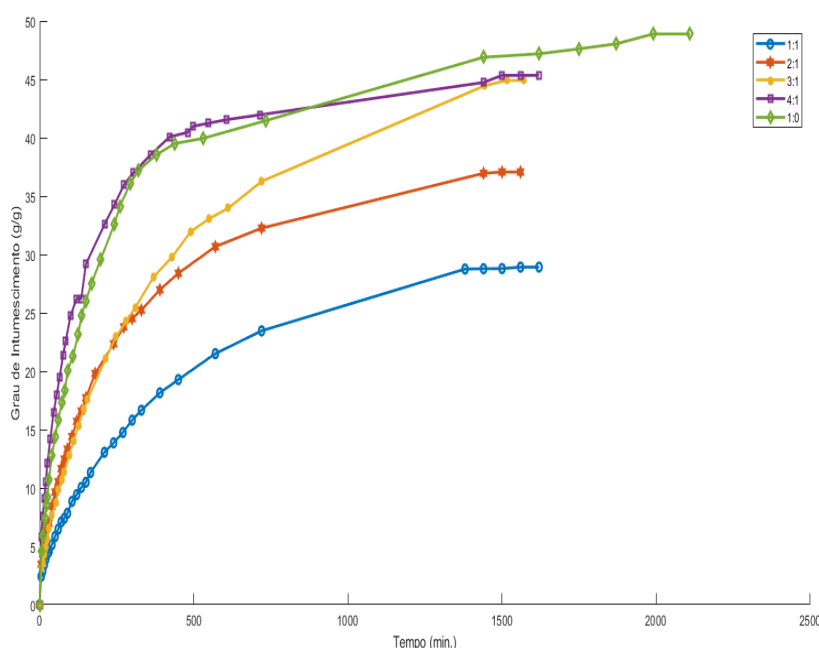
É preciso esclarecer primeiramente que todas as análises experimentais foram realizadas em duplicata para aumentar a confiabilidade do processo, no entanto é possível observar a linearidade de resultados em ambos, mas não se deve utilizar resultados de testes diferentes de maneira alternada pois esta é uma técnica sensível aos interferentes naturais como por exemplo a temperatura do dia de análise.

Desta maneira investigou-se o intumescimento dos hidrogéis preparados de acordo com os métodos estabelecidos na seção 4.1 (Figura 12) e dos preparados e hidrolisados de acordo com os métodos apresentados na seção 4.2 (Figura 13) através do valor de Q. Sendo assim, na Figura 12 é possível observar a curva cinética de intumescimento dos hidrogéis tomando como parâmetros Q em função do tempo de intumescimento medido em minutos. O mesmo vale para Figura 13, com gráfico que apresenta a cinética dos hidrogéis hidrolisados. Em ambas as amostras o Q foi determinado a partir de medidas da massa do hidrogél no tempo (t) com intervalos pré estabelecidos através da equação apresentada na seção 4.3. Estas medidas foram realizadas pois além de ser um parâmetro específico de cada hidrogél na literatura (BORTOLIN, 2014) constatou-se que por tender ao equilíbrio os gráficos de intumescimento geram curvas e não retas, ou seja ao aumentar o tempo de intumescimento de um hidrogél a sua velocidade de intumescimento diminui, isto acontece até que o mesmo alcance o seu grau de intumescimento máximo ( $Q_{m\acute{a}x}$ ).



Na Figura 12 tem-se o  $Q_{\text{máx}}$  do hidrogél 1:1 (50 % de argila) como  $28,91 \pm 0,8$  medidos em massa de água/ massa de hidrogél (g/g) com tempo para alcançar este Q de 1620 minutos. Para o hidrogél 2:1 (33%) o Q foi de  $37,06 \pm 1$  g/g no tempo de 1500 minutos. Já o hidrogél 3:1 obteve um Q de  $44,91 \pm 1,3$  g/g aos 1570 minutos de intumescimento. O hidrogél 4:1 obteve aos 1560 o Q de  $45,34 \pm 1,3$  g/g. O Q do hidrogél sem argila (1:0) foi de  $48,8 \pm 1,28$  aos 1990 minutos de intumescimento.

**Figura 12** – Gráfico do grau de intumescimento dos hidrogéis não hidrolisados.



**Fonte:** Autoria Própria.

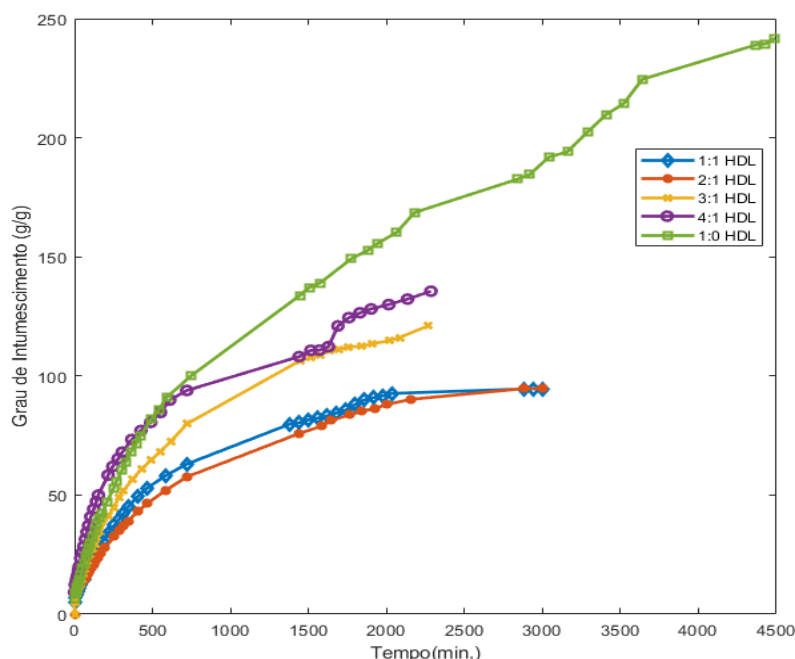
Constatou-se, com base no intumescimento dos hidrogéis (Figura 12) que o valor de Q é totalmente dependente da quantidade de argila, ou seja, quanto maior a quantidade de argila presente na estrutura polimérica do hidrogél menor é a quantidade de água que o mesmo é capaz de absorver (NASCIMENTO et al., 2017). Traduzindo para números tem-se Q de  $48,88 \pm 1,4$  g/g para o hidrogél 1:0 enquanto para o hidrogél com maior quantidade de argila (1:1) este número é de  $28,91 \pm 0,8$  g/g e de  $37,06 \pm 1$  g/g para o hidrogél 2:1. Observa-se ainda um Q de  $44,91 \pm 1,3$  g/g para o hidrogél 3:1 e  $45,34 \pm 1,3$  g/g para os hidrogéis 4:1. Desta maneira fica evidente uma diminuição de 40,8% no valor do Q ao comparar o hidrogéis 1:0 e 1:1.

A diminuição do grau de intumescimento em relação ao aumento da quantidade de argila no hidrogél já era algo esperado. Este fato acontece pois os sítios ativos do hidrogél foram ocupados pela argila gradativamente, ou seja, quanto maior a

quantidade de argila mais sítios ativos substituídos o que acarreta a diminuição da capacidade de expansão das cadeias poliméricas do hidrogél. Segundo Bortolin (2014) e Almeida Neto (2010) outro fator que contribuiu para diminuição da capacidade de intumescimento dos hidrogéis é a resistência mecânica, pois, eles atestaram que a medida com que a quantidade de argila presente nos hidrogéis aumenta as cadeias ficam mais rígidas o que torna a expansão das cadeias menor. Foi constatado ainda durante o manuseio e análises dos hidrogéis que com o aumento do número de Q eles tendem a se desprender com mais facilidade, desta maneira hidrogéis hidrolisados por alcançar Q maior tem sua maneabilidade menor em relação aos hidrogéis não hidrolisados, ou seja, se desprendem mais facilmente.

Já os hidrogéis obtidos a partir da hidrólise com cinética retratada na Figura 13 obtiveram os seguintes Q de  $94,32 \pm 3,2$  para o hidrogél 1:1 HDL aos 2940 minutos de intumescimento.  $94,69 \pm 3,0$  aos 3000 minutos para o hidrogél 2:1 HDL. O hidrogél 3:1 HDL teve Q de  $120,99 \pm 4,0$  aos 2265 minutos.  $135,57 \pm 4,2$  foi o Q do 4:1 HDL que aconteceu após 2285 minutos de intumescimento. E o hidrogél 1:0 HDL obteve  $241,85 \pm 7,6$  de Q aos 4491 minutos. Os valores de  $Q_{\text{máx}}$  dos hidrogéis estão relacionados na Tabela 1.

**Figura 13** – Gráfico do grau de intumescimento dos hidrogéis hidrolisados.



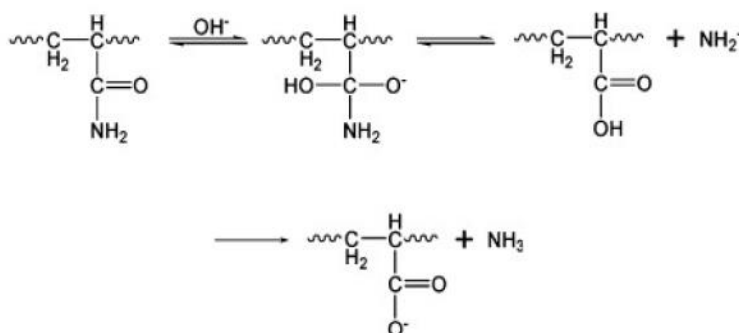
Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 1** – Comparação entre o Grau de intumescimento máximo dos hidrogéis.

Hidrogél	Q <sub>máx</sub> hidrogéis sem hidrolisar	Q <sub>máx</sub> hidrogéis hidrolisados (HDL)
1:1	28,91 ± 0,8	94,32 ± 3,2
2:1	37,06 ± 1,0	94,69 ± 3,0
3:1	44,91 ± 1,3	121 ± 4
4:1	45,34 ± 1,3	135,5 ± 4,2
1:0	48,88 ± 1,4	241,8 ± 7,6

**Fonte:** Autoria Própria.

Os hidrogéis não submetidos a hidrólise obtiveram valor de Q inferior aos hidrogéis que passaram pela reação de hidrólise. Isto se deve em grande parte a conversão parcial de grupamentos amida para ácido carboxílico propiciado pela reação de hidrólise representada na Figura 14. Estes grupamentos têm maior interação com a água e isto propicia um valor de Q maior (GARCIA, 2018).

**Figura 14** – Provável mecanismo de hidrólise da PAAm.

**Fonte:** Bortolin (2014).

O hidrogél 1:1 com tempo de Q<sub>máx</sub> de 1620 minutos ao ser comparado com os 2940 minutos do hidrogél 1:1 HD resulta em um tempo de intumescimento 44% mais alto para o hidrogél hidrolisado. Ao comparar o hidrogél 3:1 HDL com o 3:1 o mesmo tem tempo de intumescimento aproximadamente 30% maior, o que nos leva a conclusão que em relação ao tempo os hidrogéis hidrolisados geralmente utilizam-se de mais tempo para chegar ao intumescimento máximo que os hidrogéis não hidrolisados, mas esta variação não é linearmente dependente da quantidade de

argila presente no hidrogél pois não é possível encontrar um padrão observável para tal feito. O que é possível observar é que os hidrogéis 1:1 HDL e 2:1 HDL tem tempo de intumescimento máximo próximo assim como os hidrogéis 3:1 HDL e 4:1 HDL e que os quatro hidrogéis tem tempo de intumescimento menor que do hidrogél 1:0 HDL. Esta variação no tempo de intumescimento entre os hidrogéis com a presença da argila em sua rede polimérica também é notada, mas de forma mais sutil, ou seja, comparando os gráficos das Figuras (12, 13) observa-se que o tempo em que os hidrogéis hidrolisados utilizam para chegar ao grau de intumescimento máximo é maior que o tempo dos hidrogéis não hidrolisados em mesmo meio. Isto acontece, pois, a interação entre o hidrogél é facilitada pela hidrólise, mas esta interação não é necessariamente mais veloz (a velocidade de intumescimento de um hidrogél faz parte dos parâmetros cinéticos, abordado de forma pertinente na seção 5.2).

Desta forma é possível concluir que a hidrólise aplicada a um hidrogél aumenta de 60 a 70% o valor de Q caso em sua matriz polimérica contenha argila (este valor foi de 79% para o hidrogél 1:0). Mas o tempo para chegar a este número de grau de intumescimento será alto.

Foi comparado até então o valor de Q dos hidrogéis hidrolisados ao valor de Q dos hidrogéis não hidrolisados como forma de avaliar a diferença de intumescimento dos hidrogéis, isto pode mudar ao olharmos para a Tabela 1 que traz o  $Q_{\text{máx}}$  dos hidrogéis onde além de ver o aumento do  $Q_{\text{máx}}$  podemos comparar os hidrogéis hidrolisados entre si.

Ao comparar os hidrogéis 1:1 HDL e 1:0 HDL em relação ao valor de  $Q_{\text{máx}}$  é possível observar uma diminuição de 64,5% devido a quantidade de argila diminuir o  $Q_{\text{máx}}$  como já justificado anteriormente. Relacionando o hidrogél 1:1 HDL a sua diminuição direta de quantidade de argila (2:1 HDL) é possível notar um aumento no valor de Q de menos de 1% que é quantidade não significativa tendo em vista o desvio padrão. Diferente da relação anterior é possível notar um aumento no valor de Q de 22% ao diminuir ainda mais a quantidade de argila e comparar o hidrogél 1:1 HDL ao hidrogél 3:1 HDL, quantidade esta significativa assim como os 30,3 % da equiparação entre o hidrogél 1:1 HDL e o hidrogél 4:1 HDL.

Para estabelecer uma relação é possível realizar a mesma comparação do parágrafo anterior entre os hidrogéis não hidrolisados. Desta forma tendo como base o hidrogél 1:1 ao diminuir a quantidade de argila em 2:1, 3:1, 4:1 nota-se um aumento de 22, 35,6 e 36,2 % respectivamente.

Com isto é possível notar que o hidrogél 1:1 HDL ao intumescer alcança Q próximo ao hidrogél 2:1 HDL. Este fato não é observado ao comparar os hidrogéis 1:1 e 2:1, já que aqui tem-se um aumento de 22% no valor de Q, caracterizando assim o hidrogél 1:1 como o hidrogél mais beneficiado pela reação de hidrólise, pois a mesma faz com que ele alcance números próximos ao Q de um hidrogél que em tese deveria ser muito maior. Outra observação que se pode fazer é que o valor de Q dos hidrogéis 4:1 e 3:1 são relativamente próximos o que não é notado ao estabelecer uma comparação entre os mesmos e suas versões hidrolisadas. Sendo assim, é possível afirmar que não há linearidade aparente em relação ao Q ao comparar os hidrogéis hidrolisados e não hidrolisados já que há especificidades nos hidrogéis não hidrolisados que não se aplicam aos hidrogéis hidrolisados. Mas o valor de Q dos hidrogéis hidrolisados ainda depende da quantidade de argila presente no hidrogél.

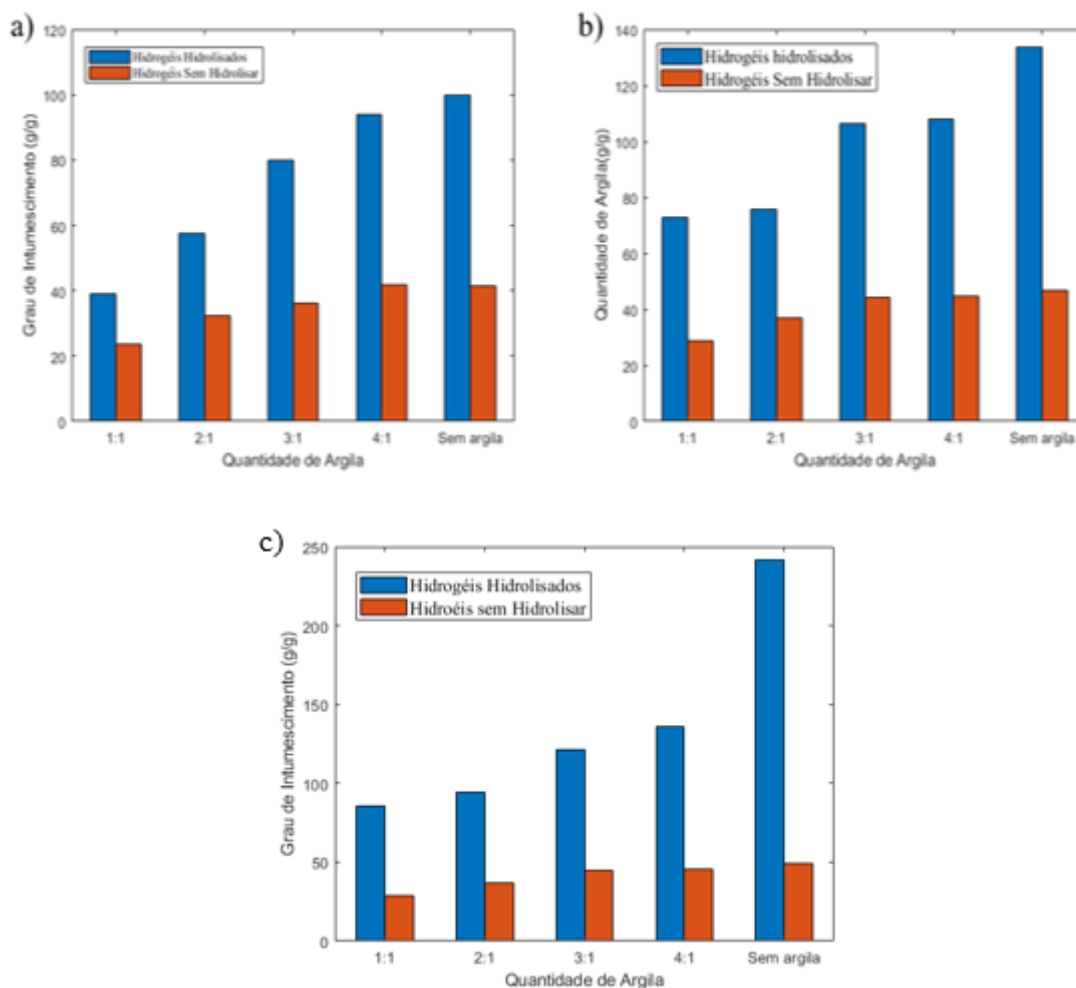
## 5.2 PARÂMETROS CINÉTICOS

Na seção anterior foi levantado de forma superficial uma consideração a respeito do tempo em que os hidrogéis levam para atingir seu  $Q_{máx}$ , relacionando com a velocidade de intumescimento e como ela pode afetar a absorção dos hidrogéis. Nesta seção busca-se avaliar os conceitos de parâmetros cinéticos dos hidrogéis, desta forma comparar os hidrogéis de acordo com o tempo em que os mesmos levam para chegar a determinado valor de Q. Para isto tem-se a Figura 14, com uma comparação direta entre o Q dos hidrogéis hidrolisados e não hidrolisados com a mesma concentração de argila em sua matriz em tempos pré estabelecidos de 12 horas (720 minutos), 24 horas (1440 minutos) e no  $Q_{máx}$ .

Os gráficos apresentados nas Figuras evidenciam a diferença do valor de Q dos hidrogéis. Portanto ao comparar estas Figuras é possível notar que o hidrogél 1:1 após 12 horas de intumescimento seu Q variou de  $23,45 \pm 0,8$  para  $28,7 \pm 0,8$  após 24 horas de intumescimento alcançando  $Q_{máx}$  de 28,91. Já o hidrogél 1:1 HDL teve valor de Q de  $39,04 \pm 3,2$  as 12 horas,  $72,86 \pm 3,2$  as 24 horas e  $Q_{máx}$  de  $94,32 \pm 3,2$  o que significa intuitivamente que os hidrogéis hidrolisados levam mais tempo para alcançar

seu grau de intumescimento máximo. Fato que também é possível ser notado para os demais hidrogéis.

**Figura 15** – Influência do tempo no intumescimento de hidrogéis hidrolisados (azul) e não hidrolisados (vermelho) em a) 12 horas após o início do teste e b) 24 horas após o início do teste c) no final do teste.



Fonte: Autoria Própria.

O tempo é o fator de correlação entre os parâmetros cinéticos de intumescimento chamados de  $k$  (constante de difusão) e  $n$  (expoente difusional). Assim como o grau de intumescimento os parâmetros cinéticos são importantes para a caracterização de um hidrogel pois possibilitam entendimento de como é feita a absorção da solução (no caso deste trabalho a única solução utilizada foi a água) pelos hidrogéis e a velocidade com que esta absorção é feita.

Os valores de  $k$  se referem a velocidade com que os hidrogéis são capazes de intumescer e depende do meio em que ele está inserido. Os valores de  $n$  (expoente

difusional) estão ligados a como é feito o transporte da solução para o interior do hidrogél (AUODA et al., 2009). Hidrogéis com  $n$  variando entre 0,45 e 0,50 tem um mecanismo de difusão chamado de *Fickiana*, ou seja, o transporte da solução para o interior do hidrogél se dá pelo equilíbrio de solução (RITGER; PEPPAS, 1987).

O processo de difusão pode ainda ocorrer por valores  $0,5 < n < 1,0$  e para este tipo de transporte se dá o nome de *não-fickiana* onde o transporte ocorre pela interferência do relaxamento das redes poliméricas do hidrogél. Quando  $n > 1,0$  significa que o transporte ocorre só pelo relaxamento das redes poliméricas (BORTOLIN, 2014).

Desta maneira ao comparar o grau de intumescimento dos hidrogéis em diferentes tempos foi observado dependência dos parâmetros cinéticos em decorrência do tempo. De acordo com as Figuras (11, 12, 14) o intumescimento dos hidrogéis tende ao equilíbrio após 12 horas (720 minutos) portando, os métodos para obtenção dos parâmetros cinéticos foram padronizados entorno deste tempo, pois após o equilíbrio a linha de tendência tende a 0, ou seja, pode ser desconsiderada. A Tabela 2, traz os valores dos parâmetros cinéticos e os valores de  $Q$  em estado de equilíbrio, ou seja, ponto máximo para obtenção dos parâmetros cinéticos. Traz também os valores de  $R^2$  obtidos a partir das  $\ln$  de  $Q$  em função de  $\ln$  de  $t$ , pois é necessário frisar confiabilidade dos resultados diminui medida que os valores de  $R^2$  diminuem.

Se tratando de  $k$  com a Tabela 2 é possível notar um aumento na velocidade de intumescimento ao adicionar argila ao hidrogél, mas este aumento de velocidade não se mostrou constante em todas as concentrações de argila já que ao comparar os hidrogéis 1:1 e 2:1 tem-se uma queda na velocidade de intumescimento. Este fato contraria a tendência linear percebida na comparação anterior entre os hidrogéis 2:1, 3:1, 4:1 e 1:0 onde a velocidade de intumescimento se mostra totalmente dependente da quantidade de argila que compõem a rede polimérica do hidrogél. Ao relacionar o valor de  $k$  dos hidrogéis ao valor de  $Q$  em equilíbrio (com exceção do hidrogél com concentração em 1:1) é possível estabelecer que a velocidade e o grau de equilíbrio são inversamente proporcionais em dependência da quantidade de argila presente no hidrogél.

**Tabela 2** – Valores de parâmetros cinéticos, grau de intumescimento no equilíbrio e  $R^2$  para os hidrogéis com diferentes concentrações de argila.

Hidrogél	$k(10^{-1})$	$R^2$	$n$	$Q_{eq}$ (g/g)
(1:1)	0,34±0,01	0,9922	0,50±0,017	23,45±0,61
(2:1)	0,38±0,03	0,9941	0,55±0,043	32,25±0,90
(3:1)	0,35±0,01	0,9931	0,53±0,035	36,26±1,07
(4:1)	0,32±0,06	0,9828	0,46±0,054	41,95±1,27
(1:0)	0,29±0,03	0,985	0,45±0,063	46,89±1,28

**Fonte:** Autoria Própria.

Através dos cálculos de  $n$  foi possível notar uma variação no valor entre 0,45 e 0,55 para os hidrogéis com diferentes concentrações de argila. Com os hidrogéis 1:0 e 4:1 com valores próximos a 0,45 caracterizando os mesmos com tipo de difusão *fickiana*. Já os hidrogéis com concentração de argila de 3:1 e 2:1 com valores de  $n$  maiores que 0,5 se caracterizam pelo tipo de difusão *não-fickiana*. O hidrogél 1:1 apresenta valor de  $n$  de 0,50 o que o caracteriza como um hidrogél que sofre o tipo de difusão *não-fickiana*, mas comparando os 4 outros hidrogéis nota-se que este hidrogél é um hidrogél que não segue a tendência de valores, sendo assim, o seu valor de  $n$  assim como de  $k$  permeiam entre os valores dos hidrogéis 3:1 e 4:1.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

#### 5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR)

Foram realizadas análises espectroscópicas de FT-MIR dos hidrogéis para verificação das alterações moleculares resultantes das diferentes proporções utilizadas e a influência do processo de hidrólise. Para isto foram utilizados hidrogéis após o intumescimento, hidrolisados e não hidrolisados.

Na Tabela 3 estão dispostas as características espectroscópicas de MIR da PAAm e da CMC que podem ser notadas para os hidrogéis PAAm/CMC de acordo com Garcia (2018), Bortolin (2014) e Aouada (2009).

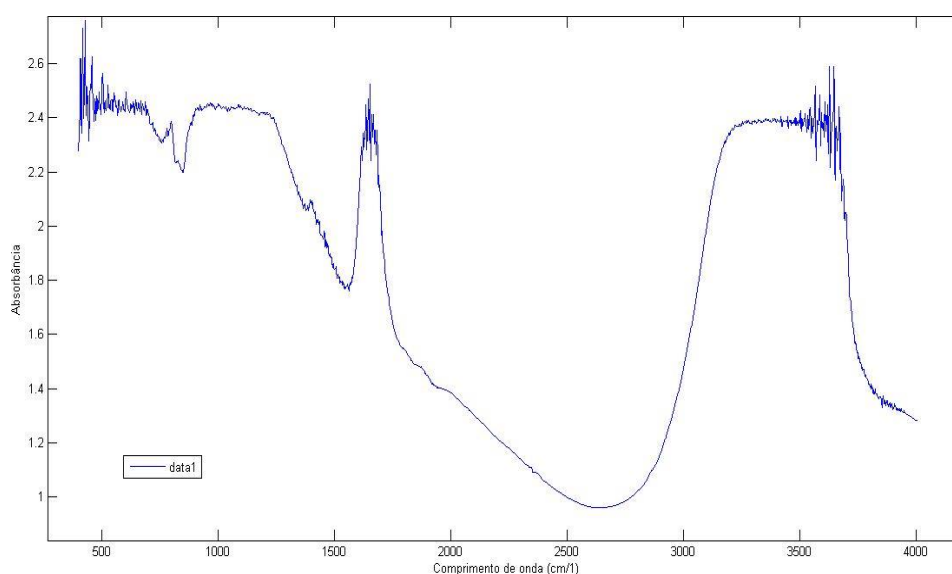


**Tabela 3** – Atribuição espectroscópicas da PAAm e da CMC.

Material	Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
PAAm	3300-3450	Estiramento Vibracional pertencente ao NH <sub>2</sub>
	1466-1667	Deformação pertencente ao C=O
	1057-1114	Estiramentos pertencentes ao C-C
	1350-2925	Estiramento pertencente as ligações H-C-H
	3193-3425	Estiramento pertencente ao N-H
CMC	2995-3750	Estiramento Vibracional pertencente ao HO-
	900-1230	Estiramento pertencente as ligações Beta-glicosídicas

**Fonte:** Autoria Própria.

Os autores citados acima utilizaram argila diferente da utilizada neste trabalho, portanto encontrou-se a necessidade de realizar a análise espectroscópica da argila para melhores comparações. Na Figura 16 tem-se o espectro de MIR da argila.

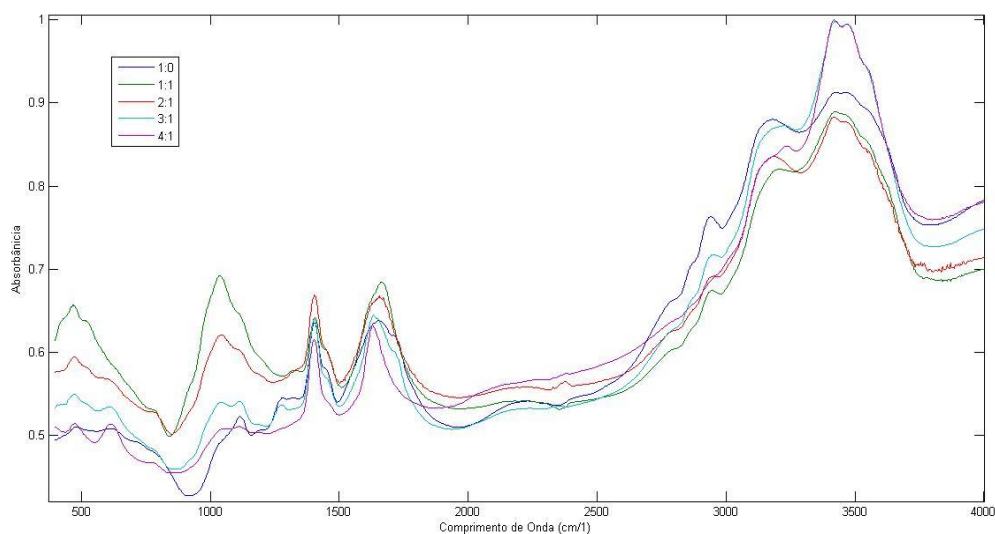
**Figura 16** – Espectros de infravermelho médio da argila.

**Fonte:** Autoria Própria.

No espectro da argila que pode ser visualizado na Figura 16 é possível notar uma deformação por volta de  $900\text{ cm}^{-1}$  que segundo Garcia (2018) e Bortolin (2014) pertence a ligação entre silício e oxigênio. Além disto é possível notar um grande estiramento vibracional pertencente a ligação OH por volta de  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

Na Figura 17 estão apresentados os espectros obtidos por MIR para os hidrogéis não hidrolisados.

**Figura 17** – Espectros de infravermelho médio dos hidrogéis não hidrolisados.

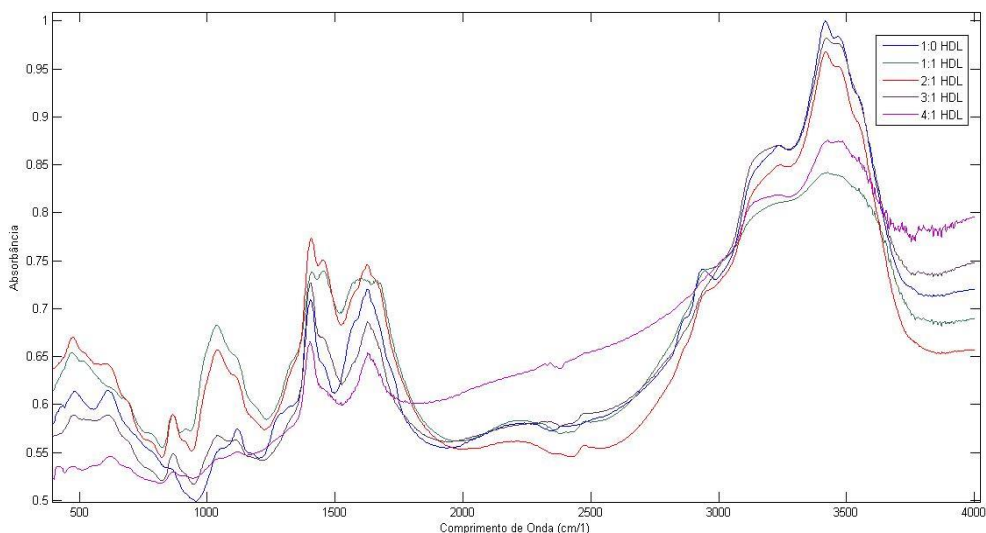


**Fonte:** Autoria Própria.

Nos espectros relacionados na Figura 17 é possível observar a ocorrência de todas as características pertencentes a PAAm e a CMC relacionadas por Garcia (2018), Bortolin(2014) e Aouada (2009). Além disto é possível notar nos hidrogéis com concentrações de argila a ocorrência da deformação característica do silício por volta de  $900\text{ cm}^{-1}$  que não é notada no hidrogél 1:0.

Na Figura 18 é possível observar os espectros FTIR dos hidrogéis hidrolisados. Ao comparar os espectros dos hidrogéis nas condições de não hidrolisado e hidrolisado, é possível afirmar que existem diferenças estruturais significativas entre os produtos formados devido a hidrólise especificamente comparando o espectro do hidrogél 1:0 aos demais hidrogéis (1:1, 2:1, 3:1, 4:1) que contem argila, pois em ambas condições é possível observar diferenças entre  $500$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 18** – Espectros de infravermelho médio dos hidrogéis hidrolisados.



**Fonte:** Autoria Própria.

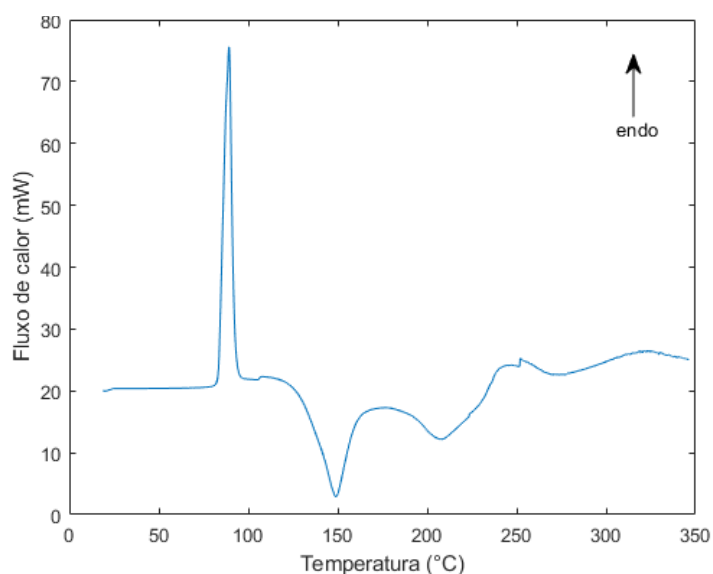
#### 5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O tipo de DSC utilizado nesta análise é o de compensação potência, onde o material analisado foi colocado em um compartimento e uma referência em outro e ambos sofrem as mesmas variações de temperatura resultando em uma curva endotérmica ascendente (ALVES, 2011).

A  $\Delta H$  de cada pico foi determinada pelo equipamento a partir da área do mesmo de acordo com a equação (5.1) onde  $A$  é a área do pico,  $H$  a entalpia, a massa e a constante de célula do equipamento que neste caso é igual a 1.

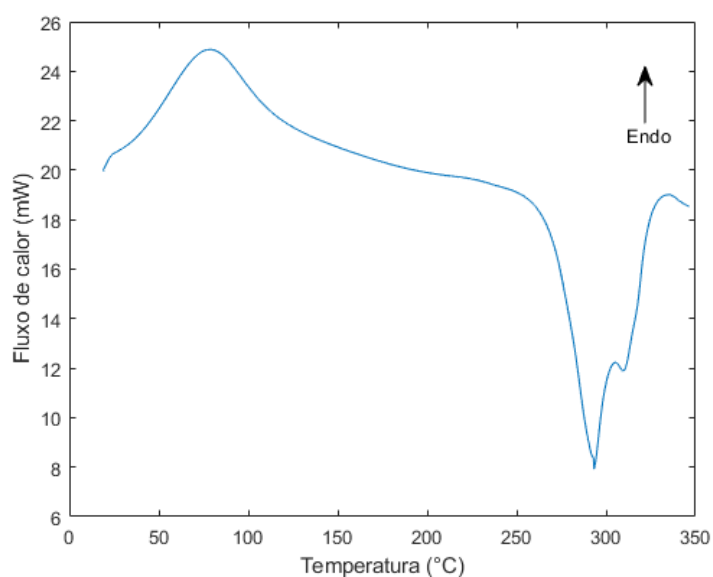
$$A = H \frac{m}{K} \quad (5.1)$$

Na curva de DSC do monômero de AAm (Figura 19) é possível visualizar um pico endotérmico alto e estreito em 89,20 °C com  $\Delta H$  de 211,05 J.g<sup>-1</sup> que segundo Alves (2011) este é um pico característico da fusão de um material. É possível ainda notar um pico exotérmico a 148,73°C com  $\Delta H$  de -176,44 J.g<sup>-1</sup> e um pico endotérmico a 240,31°C com entalpia de 103,04 J.g<sup>-1</sup>. Por fim, nota-se um sinal desregular que começa por volta de 310°C indo até o fim da curva se referindo a temperatura de degradação parcial da AAm. Este resultado está de acordo com os obtidos por Gao (1993) ao estudar a estrutura e propriedades mecânicas dos hidrogéis de poliacrilamida com argila.

**Figura 19** – Curva de DSC da AAm.

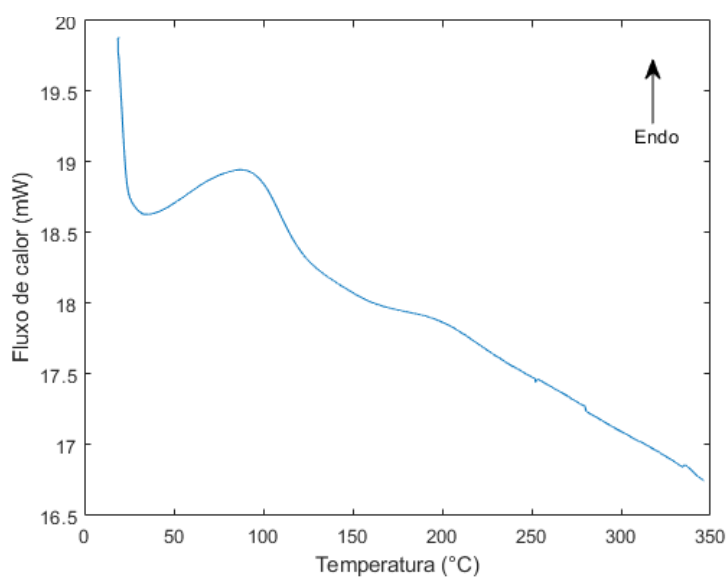
**Fonte:** Autoria Própria.

A curva de DSC da CMC presente na Figura 20 mostra um pico endotérmico em 77,58°C com  $\Delta H$  de 106,08 J.g<sup>-1</sup>. Provavelmente este evento é referente a evaporação da água da amostra já que alguns compostos tendem a resistir ao dessecador. De acordo com Saleen et. al. (2018) existe um evento de transição vítrea por volta de 100 °C que não foi possível ser detectado pelo equipamento. Contudo a curva trabalhada neste ensaio foi próxima a curva encontrada por Franco (2009) e Lopes (2017) em seus estudos sobre a CMC. Um evento exotérmico pode ser notado em 293,27°C com entalpia de -80,85 J.g<sup>-1</sup> logo antes de um pico característico de ponto de fusão em 304°C. Não foi observado nada em relação á degradação da CMC o que significa que ele é maior que 350°C.

**Figura 20** – Curva de DSC da carboximetilcelulose.

**Fonte:** Autoria Própria.

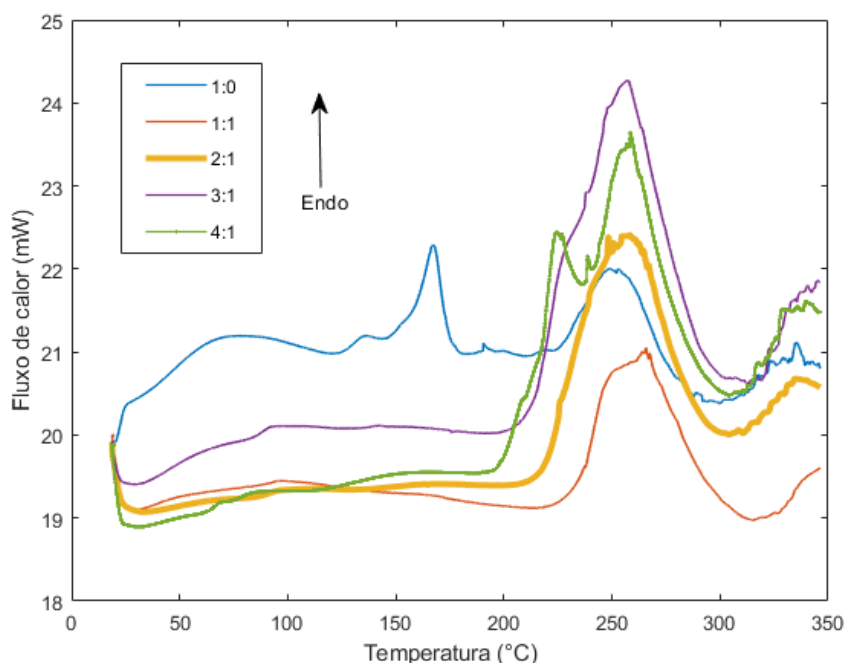
Para a curva da argila (Figura 21) pode-se observar um único pico endotérmico com temperatura de 90,06°C e  $\Delta H$  de 35,70 J.g<sup>-1</sup>. Este pico é característico da evaporação das moléculas de água o que mostra que a argila mineral utilizada na síntese dos hidrogéis tem estabilidade térmica alta.

**Figura 21** – Curva de DSC da argila.

**Fonte:** Autoria Própria.

Avaliar o comportamento térmico dos constituintes dos hidrogéis (AAM, CMC e Argila) é importante pois pode revelar tendências de comportamento térmico semelhantes ao serem comparadas com os hidrogéis. A Figura 22 mostra a curva de DSC para os hidrogéis não hidrolisados com diferentes concentrações de argila. Através da curva do hidrogél 1:0 nota-se um primeiro pico endotérmico em 69,51°C com  $\Delta H$  de 40,39 J.g<sup>-1</sup> que provavelmente se refere a evaporação da água. Outros picos endotérmicos podem ser observados em 167 e 253°C com  $\Delta H$  de 31,95 e 75,49 J.g<sup>-1</sup> respectivamente. Já o hidrogél 1:1 só tem um único pico endotérmico em 265,69°C com entalpia de 119,95 J.g<sup>-1</sup>. O hidrogél 2:1 de forma semelhante ao 1:1 só apresenta um único pico em 248,32°C com entalpia de 205,33 J.g<sup>-1</sup>. O hidrogél 3:1 apresenta um único pico endotérmico assim como os outros hidrogéis mas este em 257,62°C com entalpia de 198,06 J.g<sup>-1</sup>. O hidrogél com concentração de argila 4:1 apresenta dois picos endotérmicos em 224 e 258°C respectivamente com entalpia de 13,27 e 59,9 J.g<sup>-1</sup>. É possível ainda notar um último evento em todos os hidrogéis entre 270 e 350°C com temperatura de início na Tabela 4 que pode estar ligado a temperatura de degradação dos hidrogéis.

**Figura 22** – Curva de DSC dos hidrogéis não hidrolisados.



**Fonte:** Autoria Própria.

**Tabela 4** – Temperatura inicial do possível evento de degradação máxima dos hidrogéis não hidrolisados.

Hidrogél	T <sub>in</sub> do evento (°C)
1:0	297
1:1	319
2:1	308
3:1	307
4:1	304

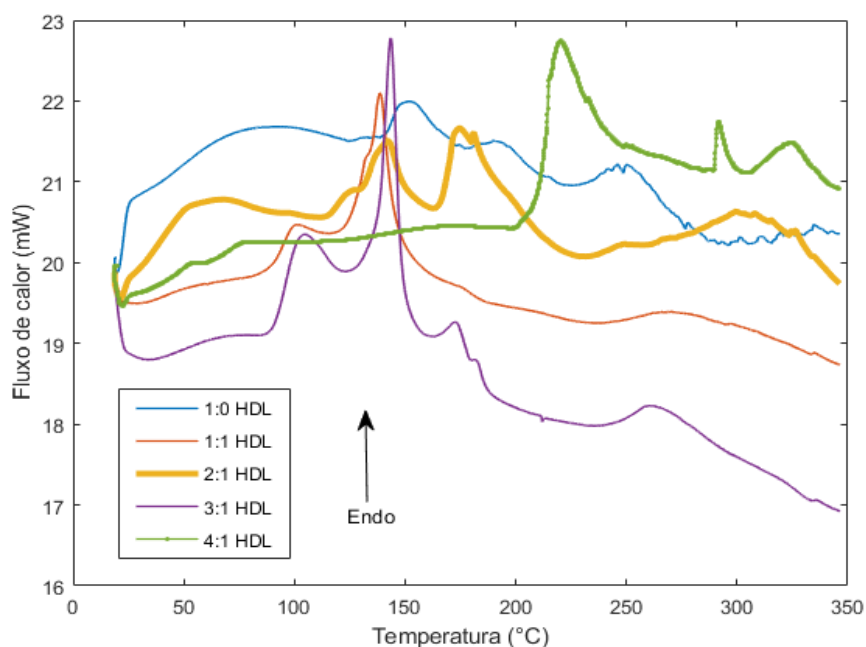
**Fonte:** Autoria Própria.

Ao observar a Tabela 4 é possível notar que a quantidade de argila no hidrogél é capaz de adiar este último evento caracterizado pela curva de DSC o que significa que ao aumentar a quantidade de argila na matriz do hidrogél obtêm-se uma maior estabilidade térmica assim como constatado por Bortolin (2014) em seus testes com a montmorilonita e Araújo et al. (2016) em seus estudos com a zeólita.

Os testes dos hidrogéis hidrolisados seguiram os mesmos padrões dos hidrogéis sem hidrolisar. As curvas de DSC dos hidrogéis hidrolisados se encontra na Figura 23. Desta maneira para o hidrogél 1:0 HDL obteve-se 3 picos endotérmicos relevantes sendo eles em 77,67, 152,23 e 194,01 °C com entalpias de 42,27, 14,50 e 6,35 J.g<sup>-1</sup> respectivamente. O hidrogél 1:1 HDL apresentou em sua curva dois picos endotérmicos um em 99,86°C com  $\Delta H$  de 8,30 J.g<sup>-1</sup> que deve ser assim como nos outros relacionado a evaporação da água e outro em 138,67°C com 38,68 J.g<sup>-1</sup> de entalpia. O hidrogél 2:1 HDL tem um pico endotérmico por volta de 60 °C com  $\Delta H$  de 18,36 J.g<sup>-1</sup>, outro em 142°C com  $\Delta H$  de 8,37 J.g<sup>-1</sup> e por último um em 172,33°C com  $\Delta H$  de 4,06 J.h<sup>-1</sup>. Para este hidrogél estimasse que o pico em 60°C esteja relacionado a evaporação da água. A diminuição direta da quantidade de argila no hidrogél citado anteriormente hidrogél 3:1 HDL apresenta 3 picos endotérmicos significativos em 103°C ( possivelmente relacionado a evaporação da água) com entalpia de 28,13 J.g<sup>-1</sup>, em 143,48°C com  $\Delta H$  de 39,62 J.g<sup>-1</sup> e em 173,06°C com  $\Delta H$  de 5,54 J.g<sup>-1</sup>. O hidrogél 4:1 HDL com a menor quantidade de argila entre os hidrolisados obteve 3 eventos endotérmicos caracterizados pelo DSC onde o primeiro se encontra em 219,48°C com  $\Delta H$  de 58,77 J.g<sup>-1</sup>, o segundo em 291,7°C com  $\Delta H$  de 4,39 J.g<sup>-1</sup> e o terceiro é em 324°C, mas o mesmo é caracterizado pela inconsistência desta maneira acreditasse que este evento possa estar ligado a degradação parcial do hidrogél já que o hidrogél

1:0 HDL apresentou algo parecido. A Tabela 5 apresenta temperaturas dos prováveis inícios dos eventos de degradação dos hidrogéis hidrolisados.

**Figura 23** – Curvas de DSC dos hidrogéis hidrolisados.



**Fonte:** Autoria Própria.

**Tabela 5** – Temperatura inicial do possível evento de degradação máxima dos hidrogéis hidrolisados.

Hidrogél	Inicial do evento (°C)
1:0 HDL	289,8
1:1 HDL	Não observado
2:1 HDL	Não observado
3:1 HDL	Não observado
4:1 HDL	Não observado

**Fonte:** Autoria Própria.

Ao realizar análise das curvas de DSC é possível notar um último evento característico da degradação dos materiais no hidrogel 1:0 HDL. Sendo possível afirmar que a quantidade de argila é capaz de aumentar a temperatura deste evento, mas que isto não se aplica ao hidrogel 1:0. Outro ponto ao se analisar a partir da comparação entre as curvas de DSC dos hidrogéis hidrolisados e não hidrolisados é

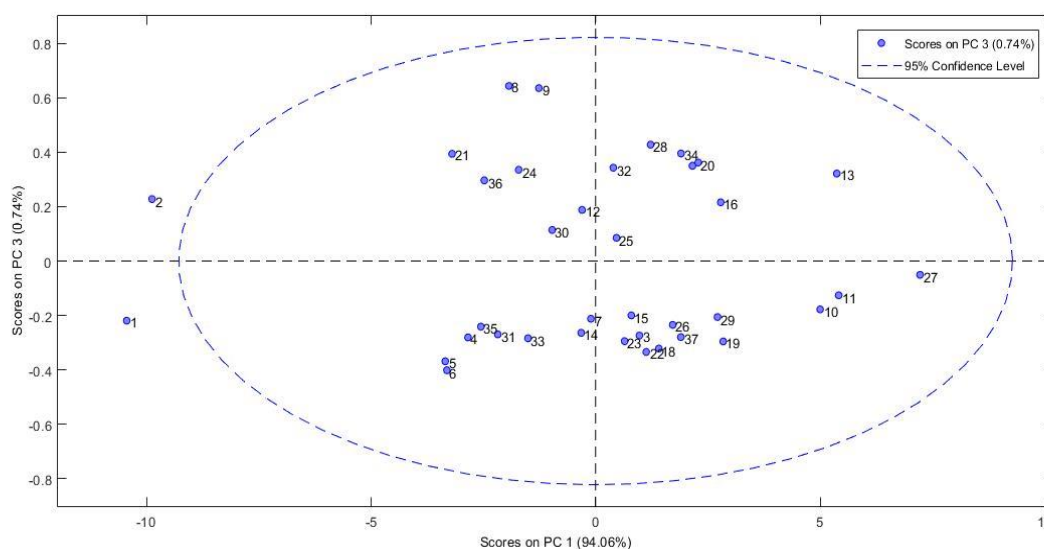


que a hidrólise diminui a estabilidade térmica. Isto pois, por mais que o evento de degradação máxima não possa ser notado é possível notar eventos de reação da molécula do hidrogél ao calor em temperaturas menores.

## 5.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A PCA foi aplicada com o objetivo de verificar quais são as principais diferenças entre os hidrogéis produzidos. Os resultados sugerem que a capacidade de intumescimento de um hidrogél hidrolisado é maior que a de um hidrogél regular. Além disso, estudos sobre o intumescimento dos hidrogéis (LEME et al, 2019) revelaram que ao repetir o processo de secagem/intumescimento por mais de uma vez, provoca diminuição na capacidade de intumescimento (apresenta um valor de Q menor). Desta maneira torna-se necessário a avaliação estrutural dos hidrogéis em diferentes níveis de preparação para observar uma possível degradação graças a repetição do processo de secagem e reutilização. A aplicação de PCA nos espectros obtidos na região NIR possibilitou a projeção dos scores apresentados na Figura 24. A amostra 1 corresponde a argila e a amostra 2 corresponde a carboximetilcelulose. As amostras de 3 a 7 são amostras obtidas antes do intumescimento (secas após a purificação). As amostras 8 a 27 e 28 a 37 correspondem aos hidrogéis secos duas vezes, sendo uma após a purificação e outra após o intumescimento. Desta maneira foram avaliados hidrogéis que passaram pela reação de hidrólise representados no gráfico pelas amostras (8, 9, 28 (1:0 HDL), 12, 13, 30 (1:1 HDL), 16, 17, 32 (2:1 HDL), 20, 21, 34 (3:1 HDL), 24, 25, 36 (4:1 HDL)) e os hidrogéis não hidrolisados, representados pelas amostras (10, 11, 29 (1:0), 14, 15, 31 (1:1), 18, 19, 33 (2:1), 22, 23, 35 (3:1), 26, 27, 37 (4:1)).

**Figura 24** – Disposição dos scores dos espectros de NIR dos hidrogéis.



**Fonte:** Autoria Própria.

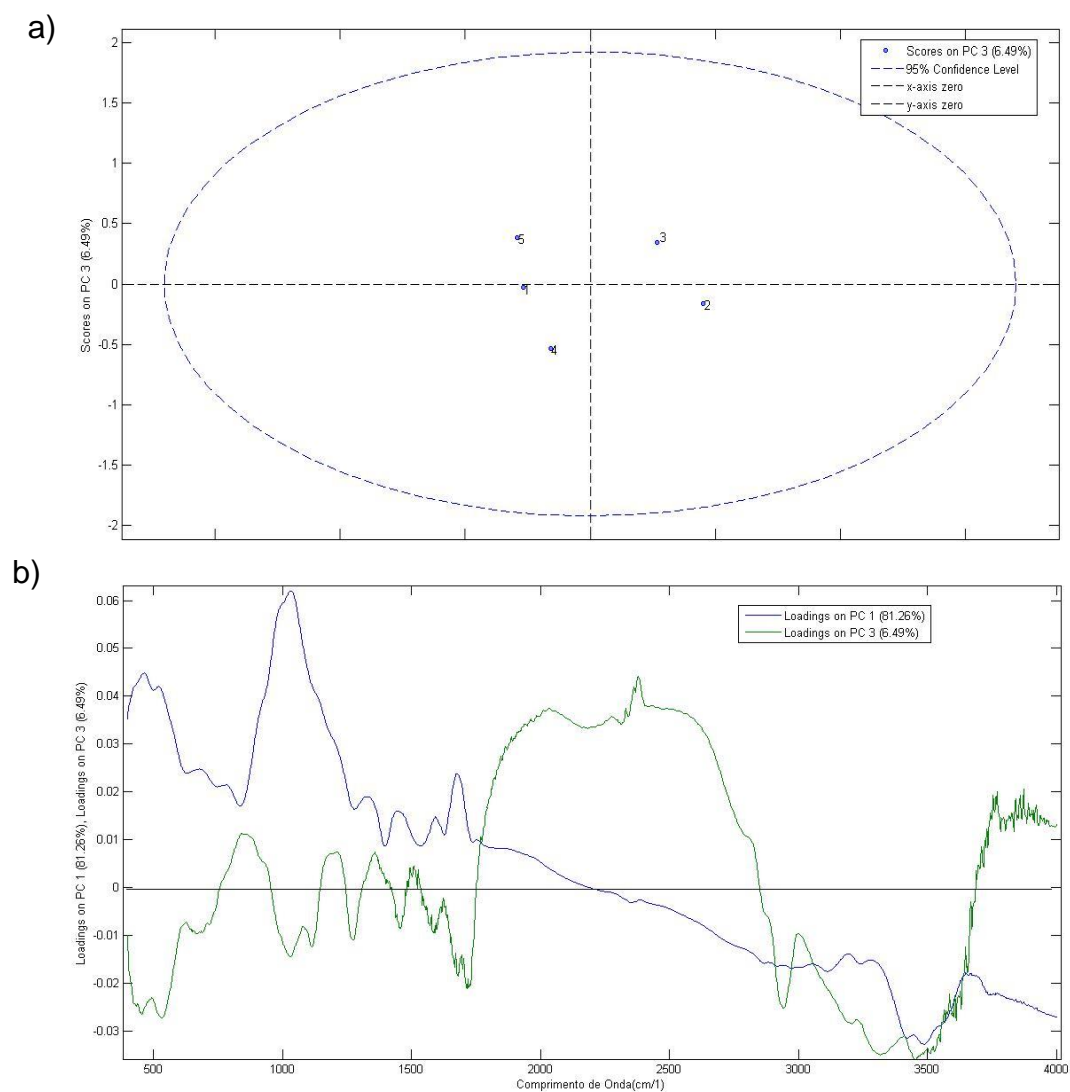
Todos os hidrogéis que não sofreram a reação de hidrólise estão localizados em valores de PC 3 negativo. A amostra de argila (1), que também se encontra em PC 3 negativo/PC 1 negativo fora do intervalo de confiança de 95%. No entanto, sugere-se que a argila apresenta mais semelhanças com os hidrogéis não hidrolisados do que com os hidrogéis hidrolisados. A amostra de CMC se encontra em PC 3 positivo/PC 1 negativo e fora do intervalo de confiança. Logo, os hidrogéis secos após hidrólise e intumescimento tem maior similaridade com a CMC que com a argila. Os hidrogéis secos após a purificação estão localizados em valores de PC 3 negativo, onde a amostra 3 (1:0) é a única em PC 1 positivo e os hidrogéis 4, 5, 6, 7 estão projetados em valores de PC 1 negativo.

As amostras que estão relativamente mais próximas das amostras de argila e CMC são 6, 21, 35 e 36. Destas, as amostras 6, 21 e 35 são hidrogéis com proporção de PAAm/CMC para argila de 3:1.

Aplicou-se ainda a PCA aos espectros de FT-MIR, sendo os resultados apresentados nas Figuras 25 e 26. Estas análises foram realizadas com os hidrogéis secos após o intumescimento, ou seja, os hidrogéis não hidrolisados apresentados na Figura 25 e os hidrogéis hidrolisados na Figura 26, onde 1 corresponde a amostra de hidrogél com concentração de argila de 1:0, 2 a 1:1, 3 a 2:1, 4 a 3:1 e 5 a 4:1. Os loadings (parte b da Figura 25 e parte b da Figura 26) nestes gráficos foram utilizados

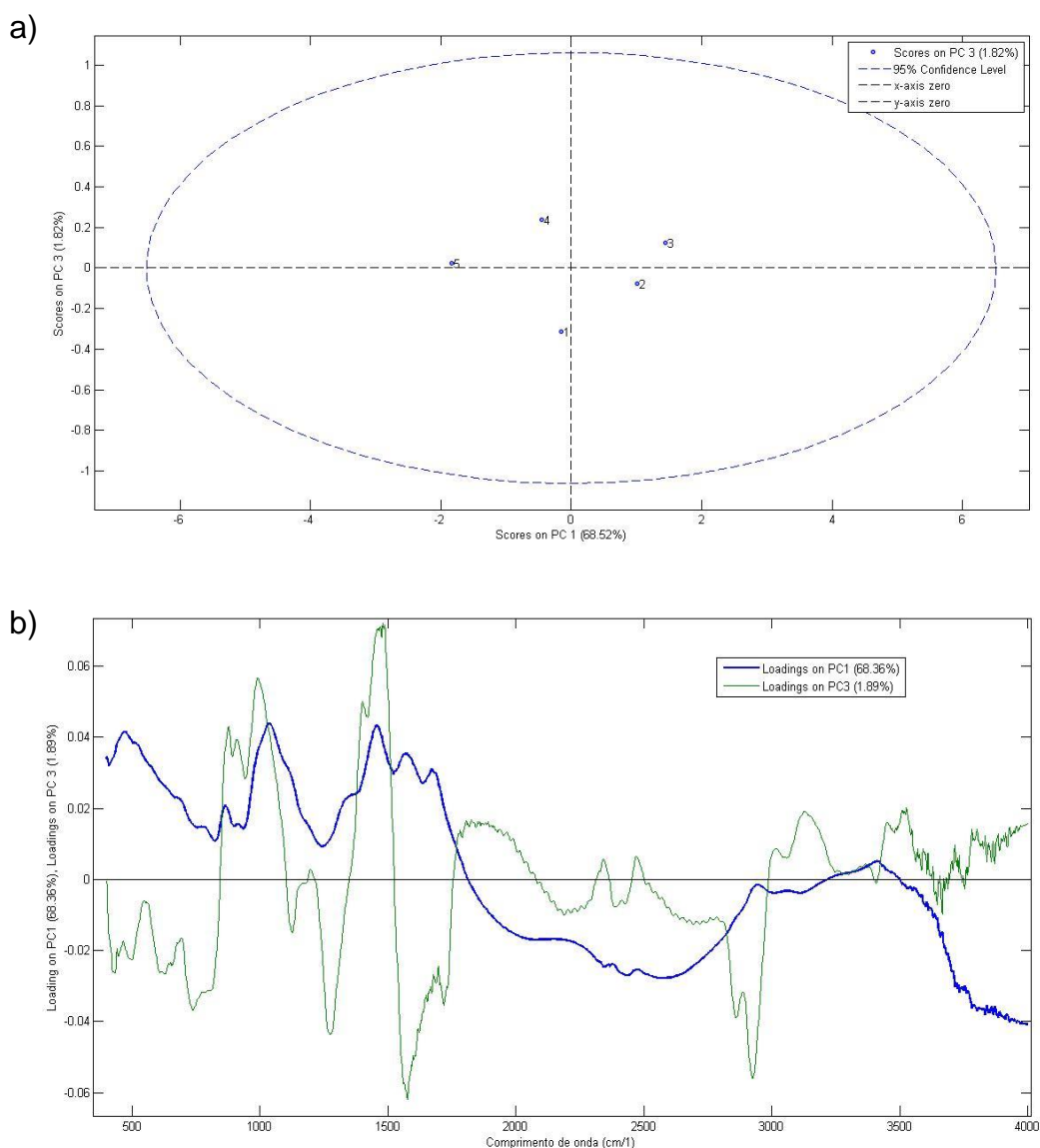
com uma das variáveis sendo as curvas de PC (PC 1 e PC 3) e outra sendo o comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Isto facilita a identificação de regiões de diferenciação entre as amostras.

**Figura 25** – Disposição dos scores a) e loadings b) dos espectros de FT-MIR dos hidrogéis não hidrolisados.



**Fonte:** Autoria Própria.

**Figura 26** – Disposição dos scores a) e loadings b) dos espectros de FT-MIR dos hidrogéis hidrolisados.



**Fonte:** Autoria Própria.

Ao analisar os scores da Figura 25 é possível notar que a amostra 1 (1:0) se encontra negativa tanto para PC 3 quanto para PC 1. Isto significa que a parte gráfica dos loadings que representa o porquê a mesma está localizada neste é a faixa de comprimento de onda em que ambas as curvas de loadings (PC 1 e PC 3) se encontram negativas. Desta maneira isto resulta na faixa de comprimento de onda entre 2900 e 3700 ( $\text{cm}^{-1}$ ). Já 2 (1:1) se encontra em positivo para PC 1 e negativo para PC 3, o que significa que nos gráficos de loadings as áreas que justificam esta localização se encontram: de 480 a 700, de 970 a 1100 e de 1600 a 1680  $\text{cm}^{-1}$ . A

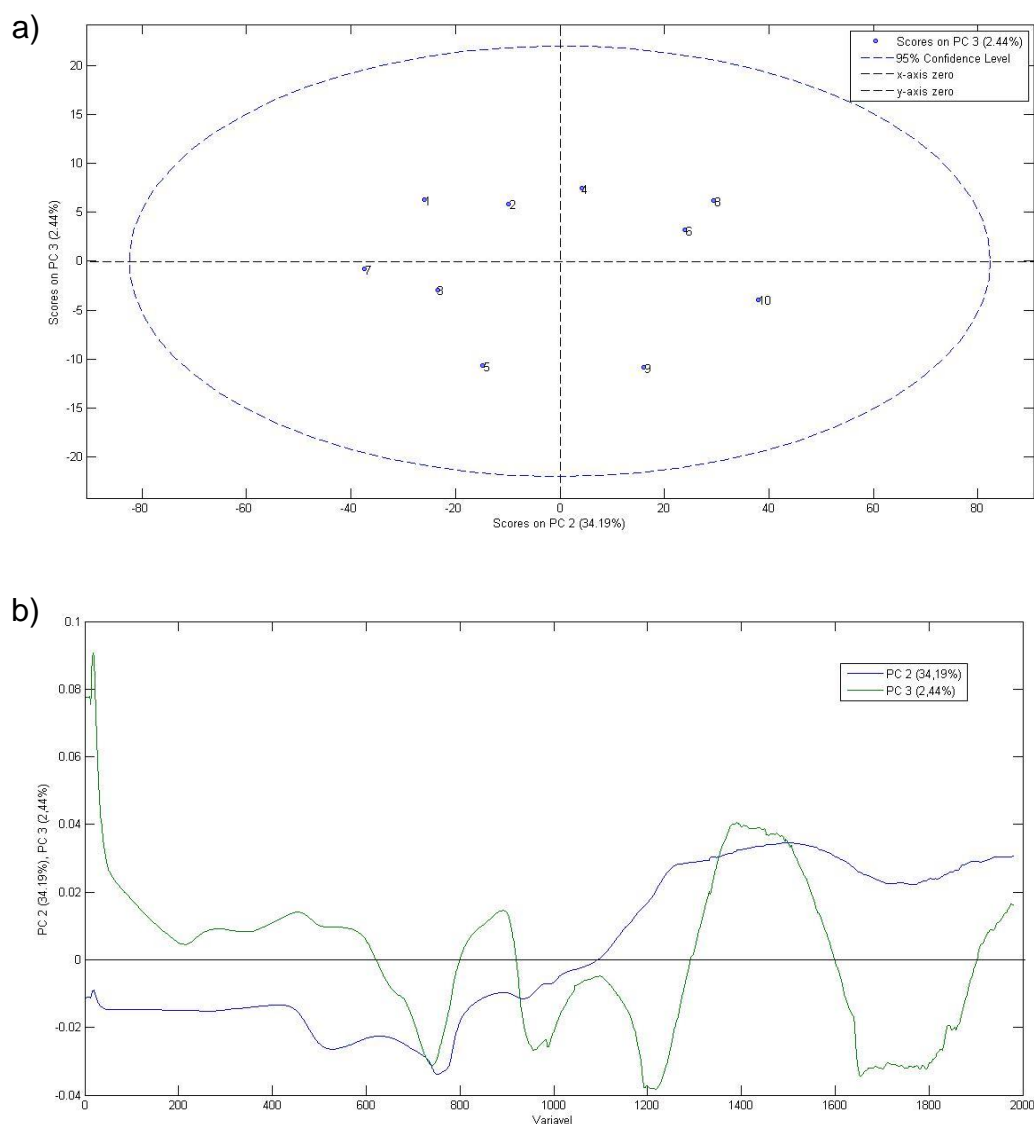
amostra 3 (2:1) se encontra positiva em PC 1 e positiva em PC 3 com áreas que justificam esta localização estando entre: 800 e 980, 1200 e 1270, 1780 e 2060  $\text{cm}^{-1}$ . Além disto é possível notar ainda alguns picos de variação entre 1000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  que também contribuem para esta localização e que podem ser verificados no gráfico. A amostra 4 (3:1) se encontra se encontra negativa tanto para PC 3 quanto para PC 1. Desta maneira as áreas que justificam esta localização são os mesmos da amostra 1. A amostra 5 (4:1) se encontra negativa para PC 1, mas positiva para PC 3 o que significa que localização da mesma se justifica pelas faixas entre: 2300 e 2900, 3750 e 4500  $\text{cm}^{-1}$ .

As amostras 1 e 4 da Figura 25 encontram a mesma explicação para sua localização, mas se localizam em pontos diferentes.

Já na Figura 26 pode-se observar os hidrogéis HDL onde 1 corresponde a amostra de hidrogél com concentração de argila de 1:0, 2 a 1:1, 3 a 2:1, 4 a 3:1 e 5 a 4:1. Nesta imagem vê-se que a amostra 1 (1:0 HDL) se encontra negativa em PC 1 e em PC 3, isto significa que a faixa entre 2080 e 2900  $\text{cm}^{-1}$  justifica esta localização dela. Ao comparar a amostra 1:0 a amostra 1:0 HDL é possível notar que seus respectivos scores se encontram em PC 1 negativo e PC 3. Desta forma ao comparar as amostras 2 (1:1 e 1:1 HDL) ambas também tem localização próxima. Assim como ao comparar as amostra 3 e 5. A única diferença observável e que a amostra 4 (3:1 HDL) não se encontra em uma localização parecida, sendo negativa para PC 1 e positiva para PC 3 para a amostra 3:1 HDL e para a amostra 3:1 negativa em PC 1 e negativa em PC 3.

Aplicou-se ainda PCA as curvas de DSC e os resultados estão dispostos na Figura 27. Nesta aplicação foram utilizados todos os hidrogéis não hidrolisados e hidrogéis hidrolisados nas concentrações (1:0, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1). As curvas de DSC se referem a como a amostra analisada reage ao calor fornecido pelo equipamento, ou seja, a partir dela pode-se encontrar temperaturas em que ocorrem variação estrutural nas amostras.

**Figura 27** – Disposição dos scores a) e loadings b) das curvas de DSC dos hidrogéis.



**Fonte:** Autoria Própria.

Ao aplicar PCA as amostras de DSC buscou-se averiguar a localização das amostras em seus scores e com isto a diferenciação entre o modo com que as amostras reagem ao calor.

A amostra 1 referente ao hidrogél 1:0 HDL e a 2 se refere ao hidrogél 1:0. Ambas estão localizadas em negativo tanto para PC 2 e positivo para PC 3. Desta maneira ambas reagem de forma muito próxima ao calor.

A amostra 3 se refere ao hidrogél 1:1 HDL que está localizado em negativo para PC 2 e para PC 3 juntamente com as amostras 5 (2:1 HDL) e 7 (3:1 HDL). Isto mostra que a hidrólise aproxima as três amostras com quantidade de argila superior a 20%

de sua composição. Além disto é possível observar ainda que as versões não hidrolisadas (4 (1:1), 6(2:1) e 8(3:1)) destes mesmos hidrogéis estão localizadas em positivo tanto para PC 2 quanto para PC 3, ou seja, a hidrólise faz com que os hidrogéis 1:1, 2:1, 3:1 se desloquem para PC 3 negativo e se aproximem dos hidrogéis com menor quantidade de argila.

As amostras 9 (4:1 HDL) e 10 (4:1) se referem aos hidrogéis com menor quantidade de argila analisados. Estes estão localizados em positivo para PC 2 e negativo em PC 3. Isto mostra que a quantidade de argila na mesma não é suficiente para aproximá-los mais das amostras de 3:1 e o fato da argila em sua matriz os distância das amostras 1:0. (1 e 2).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para este trabalho levou-se em consideração a síntese de hidrogéis com a capacidade de realizar absorção/ liberação controlada de soluções e água a partir da PAAm e da CMC com a adição de argila a matriz polimérica.

A partir da síntese de hidrogéis e da análise de seu intumescimento foi possível observar que o hidrogél com maior grau de intumescimento foi o 1:0 e que ele também foi o hidrogél que demorou mais tempo chegar ao seu grau intumescimento máximo. Ainda em relação ao intumescimento máximo o hidrogél 1:0 foi seguido dos hidrogéis 4:1, 3:1, 2:1, 1:1. Isto significa que a adição de argila a matriz fez com que os hidrogéis diminuíssem o seu grau de intumescimento.

Em relação aos parâmetros cinéticos a adição de argila aumentou a velocidade de intumescimento dos hidrogéis e os valores do expoente difusional, sendo que o hidrogél 2:1 obteve o maior valor em ambos. O que é válido ressaltar é que a quantidade de 50 % de argila do hidrogél 1:1 fez com que o mesmo obtivesse valor de velocidade e de expoente difusional próximo ao do hidrogél 3:1, desta maneira observou-se que o hidrogél 1:1 tem velocidade de intumescimento menor e além disto grau de intumescimento menor que os outros hidrogéis hidrolisados.

Nas análises espectroscópicas de MIR foi possível observar que os hidrogéis apresentam características espectroscópicas referentes aos seus componentes (PAAm, CMC) e que é possível verificar a ocorrência da argila em comprimentos de onda menores que  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Pelas curvas de DSC foi possível constatar que a adição de argila aliada a hidrólise aumenta a estabilidade térmica do hidrogél, mas não foi possível verificar todas as temperaturas de degradação dos hidrogéis. Para melhor avaliação da temperatura de degradação dos hidrogéis é necessária a utilização da análise termogravimétrica não realizada neste trabalho.

A partir das análises de PCA foi possível diferenciar os hidrogéis estruturalmente com as análises de MIR e NIR, além de verificar os padrões de reação do hidrogél ao receber calor pelo equipamento de DSC. Desta maneira a partir do PCA dos espectros de NIR foi possível observar que os hidrogéis quando hidrolisados tendem a se aproximar da CMC enquanto os hidrogéis não hidrolisados tendem a se aproximar da argila. Já pela análise do PCA de MIR foi possível observar que os



hidrogéis hidrolisados e não hidrolisados apresentam muitas similaridades, pois os mesmos apresentaram scores muito parecidos.

## REFERÊNCIAS

AKHTAR, H. M. S. et al. Production and characterization of CMC-based antioxidant and antimicrobial films enriched with chickpea hull polysaccharides. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 118, p.469-477, out. 2018. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.06.090.

ALMEIDA NETO, M.P. **Hidrogéis de poliacrilamida e bentonita: síntese, caracterização e aplicação na agricultura**. 129 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2010.

ALVES, T.V.G. et al. Estudo Termoanalítico de Hidrogél de PAAm-CO-MC e dos Monômeros AAm e MC. In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. 7, 2010, São Pedro – SP, Brasil, **Anais do VII congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**. p. 1-4. Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/29470/1/hidrogel.pdf>>.

AOUADA, F.A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 124 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

AOUADA, F.A.; MOURA, M.R.; MENEZES, E de A.; NOGUEIRA, A.R de N & MATTOSO.L.H.C. Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** [ONLINE]. Viçosa. V.32, n.4, p.1643-1649, jul/ago. 2008. DOI: 10.1590/S0100-06832008000400029.

AOUADA, F.A.; MUNIZ, E.C. VAZ, C.M.P & MATTOSO, L.H.C. Correlação Entre Parâmetros da Cinética de Intumescimento com Características Estruturais e Hidrofílicas de Hidrogéis de Poliacrilamida e Metilcelulose. **Química Nova** [ONLINE]. v.32, n.6, p.1482-1490, 04 ago. 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000600023.

ARAÚJO, H.A.G.B.; BORTOLIN, A.; DE MOURA, M.R.; AOUADA, F.A. Influência do teor de zeólita na estabilidade térmica de nanocompósitos avaliada por análise termogravimétrica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal-RN, Brasil. **Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. p.9423-9431. Disponível em: < [www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/413-020.pdf](http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/413-020.pdf)>.

AZEVEDO, T.L de F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A.C.A. Uso de hidrogél na agricultura. **Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.1,n.1,p.23-31, 07 out. 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S & BRUNS, R.E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova** [ONLINE]. v.29, n.6, p.1401-1406, 11 ago. 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000600042.

BORTOLIN, A. **Desenvolvimento de nanocompósitos baseados em hidrogéis aplicados à liberação de nutrientes agrícolas**. 90 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F.A.; MATTOSO, L.H.C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/Methyl Cellulose/Montmorillonite hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Release of Fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v.61, n.31, p.7431-7439, 26 jul.2013. American Chemical Society (ACS). DOI:10.1021/j401273n.

CANEVAROLO, JR.; SEBASTIÃO, V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber. Editora, 2002.

CARNEIRO, H.S.P. **Determinação de Adulteração de Etanol Combustível com Metanol Através de Análise Multivariada no FT-MIR e FT-NIR**. Dissertação (Mestrado) – p. 66. Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília , DF, 2008.

FERREIRA, I.L.M.; COSTA, M.P.M. Estudo da influência da adição de argila MMT na preparação de biohidrogél a base de polímeros naturais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21,2014, Cuiabá-MT, Brasil. **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. p.7627-7635. Disponível em: <[www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/413-019.pdf](http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/413-019.pdf)>.

FRANCO, A.P. **Caracterização Estrutural e Adsorção de Íons Metálicos por Carboximetilcelulose e Quitosana *in natura* e Impregnada com Zeólita**. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

FRANK, I.E.; KOWALSKI, B. R. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 54, n. 5, p.232-243, abr. 1982. American Chemical Society (ACS). DOI:10.1021/ac00242a023.

FREITAS, J.S. **Fotodegradação de hidrogél de poliacrilamida na presença de íon para uso na agricultura**. 78 p. Dissertação (Mestrado) – Área de concentração em Saneamento Ambiental, Universidade federal de Lavras, Lavras, 2016.

GAO, D.; HEIMANN, R.B. Structure and Mechanical Properties of Superabsorbent Poly(acrylamide) – Montmorillonite Composite Hydrogels. v.1, p. 225 – 246, 1993.

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 agrícola paraquat**. 121 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2018.

HIEMEZ, P.C.; LODGE, T.P. **Polymer Chemistry**. 2 ed. p.cm.1939. ISBN-10:1-57444-779-3.

HUANG, L.Y., YANG, M.C. **Behaviors of controlled drug release of magnetic-gelatin hydrogel coated stainless steel for drug-eluting-stents application**. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials - J MAGN. MAGN MATER**. 2007. v. 310. p. 2874-2876. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.11.151.

- IBRAHIM, M. M. et al. Evaluation of cellulose and carboxymethyl cellulose/poly(vinyl alcohol) membranes. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 95, n. 1, p.414-420, jun. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.012.
- IWAKURA, C., MURAKAMI, H., NOHARA, S., FURUKAWA, N., INOUE, H. **Charge-discharge characteristics of nickel/zinc battery with polymer hydrogel electrolyte**. Journal of Power Source. v. 152. p. 291-294. 2008. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.175.
- JUNIOR, C.R.F. **Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e hidrogél para uso agrícola**. 2015. p. 83, Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, SP, 2015.
- KIYOZUMI, T., KANATANI Y., ISHIHARA M., SAITOH D., SHIMIZU J., YURA H., SUZUKI S., OKADA Y., KIKUCHI M. **The effect of chitosan hydrogel containing DMEM/F12 medium on full-thickness skin defects after deep dermal burn**. Burns. 2007; 33:642–648. DOI: 10.1016/j.burns.2006.09.010.
- KOWALSKI, B. R. Chemometrics: Views and Propositions. **Journal Of Chemical Information And Modeling**, [s.l.], v. 15, n. 4, p.201-203, nov. 1975. American Chemical Society (ACS). DOI:10.1021/ci60004a002.
- LEME, L. M. et al. Fast non-invasive screening to detect fraud in oil capsules. **Lwt – Food Science and Technology**, [s.l.], v. 109, p.179-185, jul. 2019. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.03.088.
- LEME, L.M. **Metodologia para avaliação rápida de cápsulas de óleo**. Qualificação (Mestrado). Pós-Graduação em Tecnologia de alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná campos campo mourão – UTFPR-CM. Campo Mourão, 2017.
- LEONE, G., DELFINI, M., & Di, E. **The applicability of an amidated polysaccharide hydrogel as a cartilage substitute: structural and rheological characterization**. v. 343, ed.2, p.317–327.2008. DOI: 10.1016/j.carres.2007.10.017.
- MAGRI, R. **Formação de Hidrogél: Interação Polímero-Surfactante-Argila**. p.122, Tese (Mestrado) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2010.
- MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. rev. e ampl. São Paulo:Bluncher,1999. ISBN:978-85-212-0247-9.
- MARIN, E.P. **Espectroscopia de Infravermelho e suas Aplicações**. p. 73. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel - Física) – Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, SP, 2013.
- NASCIMENTO, W, S.; MATTOSO, L, H, C.; MOURA, M, R.; AOUADA, F, A. Efeito de adição de argila na capacidade de absorção de água em hidrogéis híbridos nanoestruturados. In: Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 9,2017, São Carlos – SP, Brasil, **Anais do IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**. 535-538 p. Disponível em: < www.embrapa.br/busca-de-

publicacoes/-/publicacao/1081548/efeito-de-adicao-de-argila-na-capacidade-de-  
absorcao-de-agua-em-hidrogéis-híbridos-nanoestruturados>.

NETO, M.P de A.; BEZERRA, M.N.; FEITOSA, J.P. de A. Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes de poli(acrilamida e bentonita). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9, 2007, Campina Grande-PB, Brasil. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Disponível em: <  
<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/502.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2018.

RITGER, P.L; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**. v. 5, p. 37- 42, 1987.

ROCHA, J.T.C. **Aplicação de espectroscopia no infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR) associada a métodos quimiométricos, para avaliação de parâmetros físico-químicos em frações de petróleo**. p.108. Tese (Doutorado) – Programa de Pós graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2016.

RODRIGUES, P.O.; CARDOSO, T.F.M.; SILVA, M.A.S & MATOS, J do R. Aplicação de Técnicas termoanalíticas na Caracterização, Determinação da pureza e Cinética de Degradação da Zidovudina. **Acta Farm Bonaerense**. Vol.24, n.3, p. 383-387, 10 abr.2005. ISSN: 0326-2383.

SANTOS, A. F. et al. Monitoring and Control of Polymerization Reactors Using NIR Spectroscopy. **Polymer-plastics Technology and Engineering**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.1-61, jan. 2005. Informa UK Limited. DOI: 10.1080/pte-200046030.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; trad. Ignez Caracelli...[et.al]. **Princípios de análise instrumental**.5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOARES, L. F. et al. Avaliação de espectrômetro NIR portátil e PLS-DA para a discriminação de seis espécies similares de madeira amazônicas. **Química Nova**, [s.l.], p.419-426, 10 fev. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: 10.21577/0100-4042.20170014.

SORBARA, L., JONES, L. **Contact lens induced papillary conjunctivitis with silicone hydrogel lenses**. Contact lens and Anterior Eye. v. 32, ed. 2, p. 93–96. 2009. DOI: 10.1016/j.clae.2008.07.005.

YONEZAWA, U.G. **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça**. p. 98. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2016.