

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PATRÍCIA ALLUE DANTAS

**GÉIS SUPERABSORVENTES DE PROPIONATO ACETATO DE CELULOSE E
ACETATO DE CELULOSE: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E LIBERAÇÃO
CONTROLADA DE PESTICIDA.**

Sorocaba

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PATRÍCIA ALLUE DANTAS

**GÉIS SUPERABSORVENTES DE PROPIONATO ACETATO DE CELULOSE E
ACETATO DE CELULOSE: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E LIBERAÇÃO
CONTROLADA DE PESTICIDA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientação: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro.

Co-Orientação: Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto.

Sorocaba
2011

Dantas, Patrícia Allue

D192 g Géis superabsorventes de propionato acetato de celulose e acetato de celulose: síntese, caracterização e liberação controlada de pesticida / Patrícia Allue Dantas. -- Sorocaba, 2011
125 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2012

Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: José Cláudio Caraschi, Walter Ruggeri Waldman

Bibliografia

1. Hidrogéis. 2. Propionato acetato de celulose. 3. Liberação controlada de pesticida. I. Título. II. Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.192



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA

Rodovia João Leme dos Santos, km 110
Bairro Itinga
Telefone: (15) 3229-5941
CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo – Brasil
<http://www.ppgcm.ufscar.br/> : ppgcm@ufscar.br



ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE PATRÍCIA ALLUE DANTAS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA.

Aos dezesseis dias do mês de dezembro de 2011, às 10:00h na Sala de reuniões 1 da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, da Universidade Federal de São Carlos/*campus* Sorocaba, Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman, da Universidade Federal de São Carlos/*campus* Sorocaba, Prof. Dr. José Cláudio Caraschi, da Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho” - Unesp, *campus* Itapeva, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de **PATRÍCIA ALLUE DANTAS**, intitulada: “**Géis Superabsorventes de Propionato Acetato de Celulose e Acetato de Celulose: Síntese, Caracterização e Liberação Controlada de Pesticida**”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO

Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN

Prof. Dr. JOSÉ CLÁUDIO CARASCHI

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus, que foi quem permitiu que eu tivesse forças suficientes para conseguir elaborá-lo e finalizá-lo, à memória de meu avô José Allue Craver, que se orgulharia deste e ao meu pai Francisco Dantas.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente à Deus, que mesmo com todas as adversidades hoje posso concretizar mais uma meta de minha vida, com muitos aprendizados; e a minha família, que fez com que aprendesse que o sucesso ou o fracasso, depende somente e unicamente de eu mesma.

Ao meu orientador Vagner, que confiou em meu potencial e me deu a oportunidade de ser sua orientada, pela disponibilidade, atenção e paciência; além dos auxílios durante todas as novelas que ocorreram durante todo o percurso deste trabalho.

À todos os professores e técnicos da UFSCar campus Sorocaba que sempre me auxiliaram, em especial aos Prof. Antônio Riul (Totó), Fábio Yamaji, Walter, Aparecido Junior e a técnica Juliana. Além do Prof. Antônio Felix (Toni) pelo auxílio com alguns reagentes. À Mônica, que além de técnica tornou-se minha amiga, com auxílio de qualquer item possível no laboratório; também por todas as conversas.

À todos meus amigos do laboratório, que sempre de uma forma ou outra nos ajudávamos; Adriane, Victor, Paulo, Tâmera, Walbert, Tamires, Franciele e Natália, em especial a Alessandra que me auxiliou, aconselhou e deu muitas idéias durante todo este trabalho, obrigada Alê!

Também ao Richard e Helder, que me auxiliaram em vários momentos e em qualquer horário, da forma que eles pudessem e ao movimento escoteiro, que foi minha fonte de inspiração nos últimos meses deste trabalho; já que a 8ª lei escoteira é: o escoteiro é alegre e sorri nas dificuldades (desventuras).

Agradeço especialmente à Selma Luiza, por todo auxílio e compreensão nesta etapa final do trabalho, sempre disposta a me ajudar, além de ser excepcional; ao José Marcelo que sempre me auxiliou quando necessitei, e a todo pessoal do Centro Tecnológico da Marinha (ARAMAR – LABMAT) que me auxiliaram de alguma forma, e também a minha professora Damaris que foi minha inspiração para seguir a carreira de pesquisa e também acadêmica.

Ao Renato Grillo que me auxiliou muito na Unesp, além de toda a paciência e tempo dispensados; e ao meu co-orientador Leonardo por todo o auxílio prestado. Agradeço a CAPES pela bolsa concedida em parte deste mestrado.

E à todos meus amigos que me auxiliaram diretamente ou indiretamente neste trabalho.

O conhecimento é orgulhoso por ter aprendido; a sabedoria é humilde por não saber
mais.

William Cowper

Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse amor...e
ainda tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência..

e não tivesse amor, nada seria.

1 Coríntios. 13: 1-2.

Resumo

DANTAS, Patrícia Allue. *Géis Superabsorventes de Propionato Acetato de Celulose e Acetato de Celulose: Síntese, Caracterização e Liberação Controlada de Pesticida*. 2011. 125 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

Hidrogéis derivados de Propionato Acetato de Celulose (CAP) e Acetato de Celulose (CA) foram sintetizados com os agentes reticuladores PMDA (Dianidrido Piromelítico) e BTDA (Dianidrido 3, 3', 4, 4' Benzofenona Tetracarboxílico), com estequiometrias 3:1 em relação à massa do agente reticulador x massa de hidroxilas disponíveis na cadeia polimérica, com obtenção de géis em formato de filmes e particulados; as matérias-primas foram caracterizadas com Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e em relação ao Grau de Substituição (GS). Os géis sintetizados foram caracterizados utilizando as técnicas de FTIR, para evidenciação da esterificação; TGA e DSC para realização de análise comparativa e estudo das propriedades térmicas entre os reagentes CAP e CA e os géis obtidos; e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizada para observação dos géis sintetizados em relação à geometria das partículas obtidas, observação da porosidade e observação de alterações superficiais; foi realizada a determinação da densidade de ligações cruzadas segundo a Teoria de Flory Rehner; estudo da densidade dos géis, que variaram de 0,4 a 1,51 g/cm³; grau de inchamento que obteve variações entre os diferentes géis de 6,53 à 11,8; e o estudo do melhor solvente para intumescimento dos géis. Nos géis derivados de CAP, foram realizados ensaios de adsorção e liberação controlada do herbicida Paraquat. Para o fenômeno de liberação controlada, foram estudados os fenômenos de transporte e as curvas de liberação; os perfis de liberação foram estudados pelo modelo matemático de Korsmeyer-Peppas; e apresentaram como o gel com maior porcentagem de adsorção e melhor potencial para liberação controlada por longos períodos o gel CAP 3B1.

Palavras-chave: Propionato acetato de celulose. Acetato de celulose. Síntese. Caracterização. Liberação Controlada. Pesticida. Paraquat.

Abstract

Hydrogels Superabsorbents of Cellulose Acetate Propionate and Cellulose Acetate: Synthesis, Characterization and Controlled Release of Pesticide.

Hydrogels derived from cellulose acetate propionate (CAP) and cellulose acetate (CA) were synthesized with the cross-linking agents PMDA (Pyromellitic Dianhydride) and BTDA (Dianhydride 3, 3', 4, 4' Benzophenone Tetracarboxylated) with 3:1 stoichiometry in relation to the mass of the crosslinker agent x mass of available hydroxyls in the polymer chain. The gels were obtained in the form of films and particles, the raw materials were characterized with Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Spectroscopy in Region of Fourier Transform Infrared (FTIR) and in relation to the degree of substitution (GS). The gels synthesized were characterized using FTIR techniques in order to show the esterification, TGA and DSC to perform comparative analysis and study of thermal properties between the CAP and CA reagents and gels, and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used for observation of the gels synthesized and the geometry of the particles obtained, the porosity of observation and observation of surface changes, was performed to determine the crosslinking density of the second theory of Flory Rehner, study the density of the gels, and degree of swelling of the study best solvent for swelling of the gels. Gels derived from CAP were tested in the adsorption studies and controlled release of the herbicide paraquat. For the phenomenon of controlled release, we studied the phenomena of transport and release curves. The release profiles were studied by using the mathematical model published by Korsmeyer-Peppas and the mainly results has showed that model was appropriated for process data analysis of controlled release in long periods.

Keywords: Cellulose Acetate Propionate. Cellulose Acetate. Synthesis. Characterization. Controlled Release. Pesticide. Paraquat.

Índice de Figuras

FIGURA 1.1 Gráfico da evolução da produção brasileira de celulose (Dados obtidos em Conjuntura Bracelpa Agosto 2011- BRACELPA).....	2
FIGURA 1.2 Comparativo de Liberação Controlada e Doses Periódicas em Relação à Concentração do Princípio Ativo x Tempo. Adaptado de Cussler, 2007.....	4
FIGURA 2.1 Unidade de (β) D-glucopirranose.....	7
FIGURA 2.3 Algumas das possíveis ligações de hidrogênio intra e intermoleculares formadas entre as cadeias de celulose.....	8
FIGURA 2.4 Estrutura molecular do Acetato de Celulose.	10
FIGURA 2.5 Estrutura molecular do Propionato Acetato de Celulose.	11
FIGURA 2.6 Formação de uma rede polimérica através da polimerização de grupos terminais.	12
FIGURA 2.7 Formação de uma rede polimérica através da reticulação das cadeias.	12
FIGURA 2.8 Estrutura de hidrogel químico e físico (Adaptado de Aouda, 2009).	14
FIGURA 2.9 Comparativo das curvas de liberação controlada (Adaptado de Lowman e Cussler).	21
FIGURA 2.10 Etapas de liberação de princípios ativos em sistemas matriciais hidrofóbicos: A) penetração do líquido de dissolução nos poros do sistema matricial; B) difusão lenta pelos canalículos do fármaco dissolvido até o exterior (Adaptado de Lopes, 2005).....	24
FIGURA 2.11 Estrutura molecular do Paraquat.....	31
FIGURA 3.1 Fluxograma dos cálculos utilizados para a síntese.	37
FIGURA 3.3: A) e B) Peneiras para Análise Granulométrica; C) Equipamento de Vibração.....	40
FIGURA 4.1 Espectro de FTIR do Gel CAP P2 para a evidenciação da reação de reticulação.....	51
FIGURA 4.2: Fotos dos Géis Secos CAP P3 A); B); C).....	52
FIGURA 4.3 Possível estrutura molecular para o gel CAP P3.....	52
FIGURA 4.4 Fotos do Gel CAP B Secos: A) e B) Fotos do Gel CAP B1 Particulado; C) e D) Fotos do Filme CAP B4; E) e F) Foto do Filme CAP 3B1.	53
FIGURA 4.5 Possível estrutura molecular para o gel CAP B.....	54

FIGURA 4.6 Fotos do Filme seco de CA 3 P 1: A), B) e C).....	55
FIGURA 4.7 Possível estrutura molecular para o gel CA 3 P1.....	55
FIGURA 4.8 Gel CAP seco em estufa após processo de lavagem em água.	56
FIGURA 4.9: A) e B) Géis inoculados em BDA após 24 horas.	57
FIGURA 4.10 FTIR comparativo do Gel CAP P3, PMDA e Propionato Acetato de Celulose.	59
FIGURA 4.11 FTIR comparativo do Gel CAP B4, BTDA e Propionato Acetato de Celulose.	60
FIGURA 4.12 FTIR comparativo do Gel CAP 3B1, BTDA e Propionato Acetato de Celulose.	61
FIGURA 4.13 FTIR comparativo do Gel CA 3P1, PMDA e Acetato de Celulose.	62
FIGURA 4.14 Curva TGA Comparativa dos Agentes Reticuladores.	63
FIGURA 4.15 Derivada de TGA Comparativa dos Agentes Reticuladores.	63
FIGURA 4.16 Estrutura molecular dos Agentes Reticuladores: A) PMDA e B) BTDA.	64
FIGURA 4.17 Curva de TGA Comparativa de todos os Géis de Propionato Acetato de Celulose Obtidos.	65
FIGURA 4.18 Derivadas das Curvas TGA Comparativas de todos os Géis de Propionato Acetato de Celulose Obtidos.....	65
FIGURA 4.19 Curva de TGA Comparativa do Gel de Acetato de Celulose Obtido....	69
FIGURA 4.20 Derivada de TGA Comparativa do Gel de Acetato de Celulose Obtido.	69
FIGURA 4.21 Curva de DSC de CAP.	71
FIGURA 4.22 Curva de DSC do Agente Reticulador BTDA.	72
FIGURA 4.23 Curva de DSC do Agente Reticulador PMDA.	72
FIGURA 4.24 Curva de DSC do Gel Obtido CAP B2.	73
FIGURA 4.25 Curva de DSC do Gel CAP 3 B 1.....	74
FIGURA 4.26 Curva de DSC do Gel CAP P 3.....	75
FIGURA 4.27 Curva de DSC do Acetato de Celulose.....	76
FIGURA 4.28 Curva de DSC do Gel CA 3 P1.....	77
FIGURA 4. 29 e 4.30: Tubos de ensaio com solvente e tubos de ensaio com solvente na caixa de isolante térmico, respectivamente.....	78
FIGURA 4.31 Parâmetro de Solubilidade do Gel CAP B4.	85

FIGURA 4.32 Parâmetro de Solubilidade do Gel CAP P3.....	85
FIGURA 4.33 Parâmetro de Solubilidade do Gel CAP 3 B1.....	86
FIGURA 4.34 Parâmetro de Solubilidade do Gel CA 3 P1.	86
FIGURA 4.35 Cadeia reticulada de CAP + PMDA. A) Com alta densidade de ligações cruzadas, B) Com baixa densidade de ligações cruzadas.	89
FIGURA 4.36 Fotomicrografia de CAP P3: A) e B) partículas do gel ; C) detalhe da partícula.....	90
FIGURA 4.37: A) e B) Fotomicrografia da partícula do gel CAP B2.	91
FIGURA 4.38: A), B) e C) Fotomicrografia de detalhe da partícula CAP B2.....	91
FIGURA 4.39 Fotomicrografias do Filme CAP 3B1: A) Superfície do filme; B) e C) Detalhe do filme; D) Detalhe da imagem superficial e lateral do filme; E) e F) Detalhe do corte lateral do filme.....	93
FIGURA 4.40 Fotomicrografia do filme CA 3P1: A) e B) Superfície do filme; C) e D) Detalhe da imagem superficial e lateral do filme; E) e F) Superfície do filme.	94
FIGURA 4.41 Tubos Falcon recobertos com papel alumínio e identificados, para realização do ensaio de adsorção de Paraquat.....	96
FIGURA 4.42 Curva de Adsorção do Gel CAP B3 e Filme B4.	98
FIGURA 4.43 Curva de Liberação Controlada do Paraquat no Gel CAP B3 e Filme B4.	100
FIGURA 4.44 Curva de liberação para o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas para o estudo de liberação do herbicida Paraquat nas amostras do gel CAP B3 A) Amostra A; B) Amostra B; C) Amostra C, D) Amostra D.....	102
FIGURA 4.45 Curva de Adsorção do Gel CAP P3.	105
FIGURA 4.46 Curva de Liberação Controlada do Paraquat no Gel CAP P3.	107
FIGURA 4.47 Curva de liberação para o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas para o estudo de liberação do herbicida Paraquat nas amostras do gel CAP B3 A) Amostra A; B) Amostra B; C) Amostra C e D) Amostra D.....	108
FIGURA 4.48 Curva de Adsorção do Filme do Gel CAP 3B1.....	111
FIGURA 4.49 Curva de Liberação Controlada do Paraquat no Filme do Gel CAP 3B1.	112
FIGURA 4.50 Curva de liberação para o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas para o estudo de liberação do herbicida Paraquat.	113

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Mecanismos Difusionais de Liberação em Filmes Poliméricos.....	20
Tabela 2. 3 Modelos Matemáticos para Liberação	21
Tabela 2.4 Classificação das Macromoléculas	26
Tabela 2.5 Classificação de Alguns Pesticidas.....	29
Tabela 3. 2 Valores para Síntese dos Géis e Aparência Visual dos Géis	38
Tabela 3.3 Parâmetros de Solubilidade dos Solventes	43
Tabela 4.1 Dados para Propionato Acetato de Celulose para Obtenção de % GA e GS
Tabela 4.2 Dados para Acetato de Celulose para obtenção de % GA e Grau de Substituição	49
Tabela 4.3 Tabela de Solubilidade dos Materiais Obtidos em Diferentes Solventes	58
Tabela 4. 4 Temperatura de Degradação dos Géis Derivados de Propionato Acetato de Celulose e Propionato Acetato de Celulose.....	67
Tabela 4.5 Dados Obtidos pela Teoria de Flory-Rehner	79
Tabela 4.6 Valores de Intumescimento para Diferentes Solventes	80
Tabela 4.7 Fórmulas Estruturais dos Solventes.	83
Tabela 4.8 Classificação dos Solventes em Relação ao Intumescimento dos Géis.	83
Tabela 4.9 Valores Comparativos das Densidades das Ligações Cruzadas de todos os Géis Sintetizados, Massa Molar Média entre Pontos de Entrecruzamento e % de Intumescimento no Equilíbrio.....	87
Tabela 4.10 Valores de Adsorção e Liberação de Paraquat do Gel CAP B3 e B4 .	101
Tabela 4. 11 Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas de Liberação para CAP B	103
Tabela 4.12 Valores de Adsorção e Liberação de Paraquat do Gel CAP P3	107
Tabela 4.13 Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas de Liberação para CAP P3.	110
Tabela 4.14 Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas de Liberação para o Gel CAP 3 B1	113
Tabela 4.15 Quantidade de Pesticida Adsorvida pelos Hidrogéis por Grama de Hidrogel Seco (qt).....	114

Lista de Abreviaturas e Siglas

% GA – Porcentagem de Grupos Acetila.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

BDA – Batata - Dextrose - Ágar.

Bracelpa – Associação Brasileira de Celulose e Papel.

BTDA – Dianidrido 3,3', 4,4' Benzofenona Tetracarboxílico.

CA – Acetato de Celulose.

CAB – Butirato Acetato de Celulose.

CAP – Propionato Acetato de Celulose.

DDSs – Drug Delivery Systems.

DNA – Ácido Desoxirribonucléico.

DS – Degree Substitution (Grau de Substituição).

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura, do inglês Differential Scanning Calorimetry.

DTG – Derivada da Curva de TGA.

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

GS – Grau de Substituição.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MIP – Medidas de Manejo Integrado.

pH – Potencial de Hidrogênio.

PMDA – Dianidrido Pirometílico.

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola.

Td – Temperatura de Degradação.

TG – Termogravimetria.

Tg – Temperatura de Transição Vítrea.

TGA – Análise Termogravimétrica.

UV-Vis – Espectrofotômetro no Ultravioleta Visível.

Lista de Símbolos

ν – Densidade de Ligações Cruzadas.

χ_h – Interação Polímero - Solvente Entálpico.

χ_s – Interação Polímero-Solvente Entrópico.

C_0 – Concentração do Pesticida na Solução Inicial.

C_{eq} – Concentração da Solução de Herbicida no Equilíbrio.

C_t – Concentração do Pesticida na Solução após o Processo de Adsorção.

d – Densidade do Hidrogel.

k – Constante Cinética.

K_F – Constantes de Isotermas de Freundlich.

K_L – Constantes de Isotermas de Langmuir.

m – Massa do Hidrogel.

M_0 – Quantidade de Princípio Ativo no Instante Zero.

M_∞ – Quantidade de Princípio Ativo Liberado em um Tempo Infinito.

M_c – Massa Molar Média entre Pontos de Entrecruzamento.

m_i – Massa do Polímero Inchado.

m_o – Massa do Polímero Seco.

M_t – Quantidade de Princípio Ativo Liberado em Tempo t .

n – Expoente de Liberação.

Q – Coeficiente de Inchamento no Equilíbrio.

q_{eq} – Adsorção Máxima de Herbicida pelo Hidrogel.

Q_{Max} – Coeficiente de Inchamento Máximo.

q_t – Quantidade de Pesticida Adsorvida pelos Hidrogéis por Grama de Hidrogel Seco.

$S\%$ – Intumescimento no Equilíbrio.

T – Temperatura.

t – Tempo.

V – Volume.

V_a – Volume da Fase Aquosa.

V_i – Volume inicial.

V_r – Volume Reduzido.

W – Massa Final do Corpo de Prova.

W_0 – Massa Inicial do Corpo de Prova.

α_L – Constantes de isotermas de Langmuir

β – Beta.

δ_1 – Parâmetro de Solubilidade do Solvente.

δ_2 – Parâmetro de Solubilidade dos Géis.

ε – Épsilon.

λ – Lambda.

ρ – Densidade do Solvente.

ρ_2 – Densidade do Gel.

χ – Parâmetro de Interação Polímero-Solvente.

Índice

1 Introdução	1
1.1 A celulose no Brasil.....	1
1.2 A celulose nos sistemas de liberação controlada.....	2
1.3 Polímeros e Liberação Controlada.....	3
1.4 O Setor de Defensivos Agrícolas no Brasil.....	4
1.5 Objetivos.....	6
1.5.1 Objetivos Gerais.....	6
1.5.2 Objetivos específicos.....	6
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Celulose.....	7
2.2 Ésteres de Celulose.....	8
2.2.1 Acetato de celulose.....	9
2.2.2 Propionato Acetato de Celulose.....	10
2.3 Redes Poliméricas.....	11
2.4 Superabsorventes e Hidrogéis.....	12
2.5 Processos de adsorção dos hidrogéis.....	15
2.5.1 Difusão.....	15
2.5.2 Intumescimento.....	16
2.5.3 Adsorção.....	18
2.5.4 Modelo Matemático para Liberação Controlada.....	19
2.6 Liberação Controlada (Controlled Delivery and Controlled Release).....	21
2.6.1 Liberação Controlada por Sistemas Matriciais.....	23
2.6.2 Propriedades do Material a Serem Consideradas.....	25
2.7 Biodegradabilidade dos Polímeros Usados em Liberação Controlada.....	25
2.8 “Smart Polymers”.....	27
2.9 Agrotóxicos.....	28
2.9.1 Definição.....	28
2.9.2 Pesticida.....	29
2.9.3 Herbicidas.....	29

2.10 Paraquat	31
3 Materiais e Métodos.....	33
3.1 Síntese dos Géis.....	33
3.1.1 Matéria-Prima	33
3.1.2 Purificação dos Reagentes	33
3.1.3 Caracterização da Matéria - Prima: Determinação do Grau de Substituição do Propionato Acetato de Celulose e do Acetato de Celulose.....	34
3.1.4 Síntese dos Géis Derivados	34
3.1.4.1 Roteiro de Síntese	34
3.1.4.1.1 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com PMDA	34
3.1.4.1.2 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com BTDA e Géis de Acetato de Celulose com PMDA.....	35
3.1.4.2 Cálculo para Descobrir a Massa Necessária para Reagir Estequiometricamente com os Grupos OH Disponíveis	36
3.1.5 Lavagem dos géis.....	39
3.2 Granulometria dos Géis	40
3.3 Ensaio Qualitativo para o Comportamento dos Materiais Obtidos em Diferentes Solventes.....	40
3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	42
3.7 Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas de Acordo com a Teoria de Flory Rehner	42
3.7.1 Determinação da Densidade dos Géis	44
3.7.2 Determinação do Volume Inicial	45
3.7.3 Determinação do Volume da Amostra Intumescida	45
3.7.4 Grau de Inchamento no Equilíbrio e Parâmetro de Solubilidade dos Géis	46
3.7.5 Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas	46
3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.9 Adsorção e Liberação do Herbicida	47

3.9.1 Adsorção do Herbicida Paraquat.....	47
3.9.2 Preparação das Amostras para o Ensaio de Liberação	48
3.9.3 Liberação Controlada	48
4. Apresentação e Discussão dos Resultados	49
4.1. Resultados das Caracterizações da Matéria – Prima: Determinação do Grau de Substituição.....	49
4.2. Resultados das Sínteses dos Géis.....	50
4.2.1 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com PMDA.....	50
4.2.2 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com BTDA.....	52
4.2.3 Síntese dos Géis de Acetato de Celulose com PMDA.....	55
4.3 Processo de Lavagem.....	56
4.4 Ensaio Qualitativo para o Comportamento dos Materiais Obtidos em Diferentes Solventes	57
4.5 FTIR Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	58
4.5.1 Gel CAP + PMDA	59
4.5.2 Gel CAP + BTDA.....	60
4.5.3 Gel CAP + BTDA.....	61
4.5.4 Gel CA + PMDA	62
4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	62
4.6.1 TGA dos Agentes Reticuladores	62
4.6.2 TGA dos Géis Derivados de Propionato Acetato de Celulose.....	64
4.6.3 TGA do Gel Derivado de Acetato de Celulose	69
4.7 Calorimetria Diferencial de Varredura	70
4.8 Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas de Acordo com a Teoria de Flory Rehner.....	77
4.8.1 Discussão dos Resultados da Porcentagem de Intumescimento no Equilíbrio (S%) e Grau de Inchamento no Equilíbrio (Q)	80
4.8.2 Discussão dos Resultados de Parâmetro de Solubilidade e Densidade de Ligações Cruzadas.....	84
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura	90

4.10 Estudo dos Processos de Adsorção e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat.....	95
4.10.1 Aspectos Gerais.....	95
4.10.2 Géis CAP B3 e Filme CAP B4	97
4.10.2.1 Estudo do Processo de Adsorção do Paraquat	97
4.10.2.2 Estudo do Perfil de Liberação e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat.....	100
4.10.3 Gel CAP P3	104
4.10.3.1 Estudo do Processo de Adsorção do Paraquat	104
4.10.3.2 Estudo do Perfil de Liberação e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat.....	106
4.10.4 Gel CAP 3B1	110
4.10.4.1 Estudo do Processo de Adsorção do Paraquat	110
4.10.4.2 Estudo do Perfil de Liberação e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat.....	112
4.11 Quantidade de Pesticida Adsorvida pelos Hidrogéis por Grama de Hidrogel Seco (qt).....	114
5. Conclusões	115
6. Sugestões para Futuros Trabalhos.....	117
7. Referências Bibliográficas.....	119

1 Introdução

1.1 A celulose no Brasil

Atualmente a humanidade vem buscando materiais de fontes renováveis e preferencialmente biodegradáveis, isto por que a grande parte dos polímeros atualmente empregados é de origem não-renovável.

Atualmente uma grande demanda por pesquisas que buscam a introdução e o desenvolvimento de polímeros renováveis vem tendo destaque; tendo este aspecto em evidência e levando em consideração que nosso país que possui um clima predominantemente tropical e com vasta área destinada ao cultivo da agricultura e também da silvicultura; gera-se uma grande produção e oferta de celulose, favorecendo as pesquisas nesta área, já que nosso país possui uma boa demanda de matéria-prima renovável.

A celulose é uma das matérias-primas mais abundantes em nosso país, prova disto é que o Brasil é o 4º maior produtor mundial de celulose, e que em 2010 tinha-se 2,2 milhões de hectares de florestas plantadas no território nacional (Associação Brasileira de Celulose e Papel - Bracelpa).

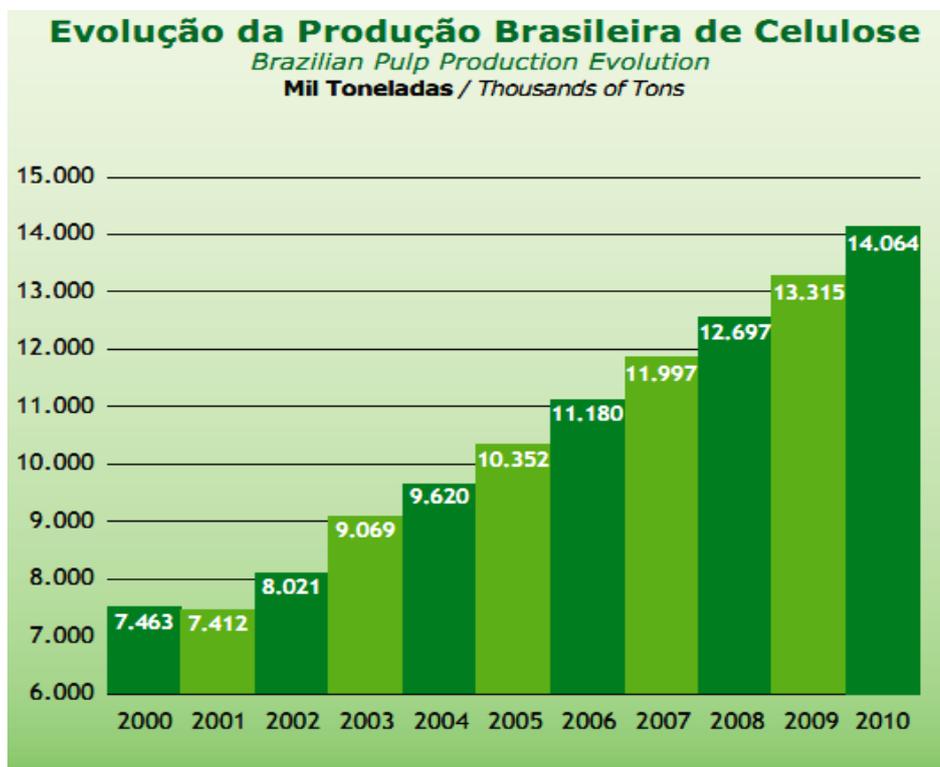
O faturamento anual em 2008 foi de R\$ 8.679.114,00 para a indústria de celulose química e semi-química no Brasil, que vem sempre sofrendo um percentual de aumento ano após ano.

Atualmente existem no Brasil 3 empresas de produção de celulose para dissolução, 1 na Bahia e as outras 2 em São Paulo que tem a capacidade de produzir anualmente 504.800 mil toneladas por ano (Bracelpa).

Evidencia-se assim que o setor de produção de polpa de celulose está em crescimento como pode ser observar na FIG. 1.1; e que existe matéria-prima suficiente para suprir os avanços tecnológicos, pesquisas e uma nova demanda de mercado por produtos recém desenvolvidos.

Neste trabalho estudaram-se polímeros derivados de acetato de celulose.

FIGURA 1.1 Gráfico da evolução da produção brasileira de celulose (Dados obtidos em Conjuntura Bracelpa Agosto 2011- BRACELPA).



Acetato de celulose e seus derivados são ésteres de celulose de fontes renováveis, porém são materiais sintéticos; esses ésteres de celulose mesmo sendo normalmente mais caros que os termoplásticos originados de petróleo, são produzidos em grande escala devido as suas excelentes propriedades.

1.2 A celulose nos sistemas de liberação controlada

A celulose começou a ser estudada para a sua utilização na farmácia, desde 1930, e desde então vários estudos são realizados para utilização de seus derivados em cápsulas, comprimidos ou injeções.

Já existia há muito tempo a necessidade de um material que protegesse o fármaco (droga) de influências externas, como o meio ambiente, ou pelo próprio meio fisiológico para a liberação da droga no local pré-determinado para a sua ação.

Mas não somente para estes fins se utiliza os derivados de celulose e a celulose; estes também são utilizados como meio de transporte de princípios ativos diversos e também como matriz para sistema de liberação controlada.

Quando os ésteres são empregados como matéria-prima para síntese de géis, estes são utilizados normalmente em sistemas de liberação controlada, por difusão ou dissolução do adjuvante durante o processo de liberação.

Segundo Lima e Petrovick, para o revestimento de formas farmacêuticas sólidas com derivados de celulose, há necessidade de aumentar a elasticidade e a resistência dos filmes através da adição de plastificantes.

Mas não somente na farmácia os ésteres de celulose são empregados; desde a década de 80 existem estudos do uso de hidrogéis na agricultura, onde eram principalmente estudados para a utilização como condicionadores de solo, de modo a aumentar e/ou manter a umidade do solo, contribuindo para melhorar o rendimento das culturas (Nimah et al., 1983; Wang e Boogher, 1987).

Neste trabalho apresentaremos a celulose empregada na agricultura de forma semi-sólida, que são no caso os hidrogéis.

1.3 Polímeros e Liberação Controlada

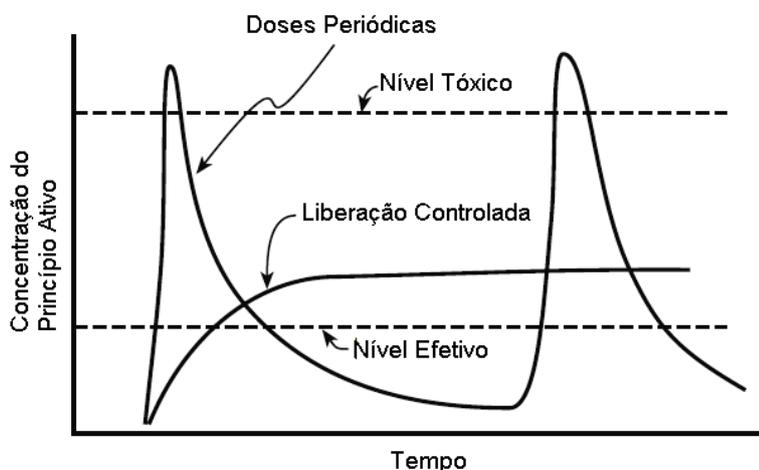
Atualmente muitos polímeros vêm sendo estudados para a aplicação em liberação controlada, tanto polímeros biodegradáveis e não-biodegradáveis; naturais e sintéticos. Para a seleção dos materiais para a aplicação neste sistema, leva-se em consideração propriedades como energia de superfície, hidrofiliabilidade, biocompatibilidade com tecidos e sangue, influência das propriedades físicas como dureza, permeabilidade e degradabilidade.

As propriedades de superfície neste caso são muito importantes pelo fato de se descobrir a capacidade de adsorção de água pelos polímeros, como intumescimento e degradação. Estas propriedades de superfície podem ser melhoradas por via química, física ou biológica de forma a incrementar sua biocompatibilidade.

Assim, é possível enxertar enzimas, drogas, proteínas e anticorpos na superfície dos polímeros, tendo assim um “polímero terapêutico”, no qual o alvo são organismos e células específicas (Brocchini, 1999).

Os polímeros podem ser utilizados como matriz para sistemas de liberação controlada de princípios ativos diversos, desde enzimas até herbicidas. A liberação controlada vem sendo muito empregada também devido à menor toxicidade que esta apresenta quando comparada ao sistema de liberação por doses, como se pode observar na FIG. 1.2.

FIGURA 1.2 Comparativo de Liberação Controlada e Doses Periódicas em Relação à Concentração do Princípio Ativo x Tempo. Adaptado de Cussler, 2007.



1.4 O Setor de Defensivos Agrícolas no Brasil

O Brasil, como já citado, é um país de clima predominante tropical, logo ideal para produção vegetal.

Para um melhor aproveitamento das culturas na agricultura e também na silvicultura, algumas técnicas normalmente são imprescindíveis, e uma destas técnicas é o emprego de defensivos agrícolas; para a existência de um menor percentual de perdas, que ocorrem, por exemplo, provindas de pragas, que causam cerca de 40% de danos à produção vegetal.

Sendo assim, existe a necessidade de se utilizar medidas de manejo integrado (MIP), entre as quais se destaca o uso de defensivos agrícolas – herbicidas, inseticidas, fungicidas, etc., para a sustentabilidade da produção de alimentos, agroenergia, fibras, ornamentais, especiarias e medicinais.

O setor de defensivos agrícolas no Brasil é representado pelas indústrias e canais de distribuição, atualmente existem 84 fabricantes de defensivos no país, cuja representação sindical está a cargo do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, SINDAG (Menten et al., 2010).

Em 2009, foram comercializadas 725 mil toneladas de defensivos agrícolas formulados, onde as principais classes são:

- herbicidas com 59% (429.693 toneladas),
- inseticidas e acaricidas com 21% (150.189 toneladas),
- fungicidas com 12% (89.889 toneladas),
- outros com 8% (55.806 toneladas).

O mercado de defensivos agrícolas no Brasil, em 2009, foi de R\$ 12,9 bilhões, demonstrando assim que o estudo envolvendo herbicidas é rentável e interessante, já que este mercado encontra-se em crescente expansão e com crescente investimento em pesquisas. (SINDAG)

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos Gerais

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo principal, sintetizar e caracterizar géis de Propionato Acetato de Celulose (CAP) e Acetato de Celulose (CA). Obter os géis via reação de reticulação com o Dianidrido Piromelítico (PMDA) e o Dianidrido 3,3', 4,4' Benzofenona Tetracarboxílico (BTDA); seguido do estudo da adsorção do herbicida Paraquat pelos géis derivados de CAP e liberação controlada dos mesmos.

1.5.2 Objetivos específicos

Caracterizar as matérias-primas e os géis sintetizados através das técnicas: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estudar o grau de intumescimento, a relação entre o grau de reticulação e a adsorção e liberação do herbicida.

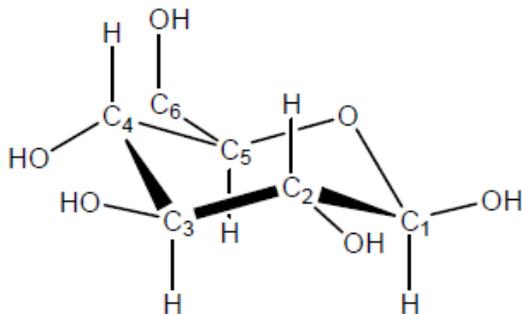
2 Revisão Bibliográfica

2.1 Celulose

A celulose é um homopolímero natural (poli- β (1,4)-D-glucose), linear, fibroso, com configuração sindiotática e insolúvel em água. É o material natural mais abundante do mundo e o principal componente da madeira e das fibras vegetais.

Ele é composto de unidades de (β) D-glucopiranosose (FIG. 2.1), unidas através de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4. Na cadeia de celulose cada mero de (β)-D-glucopiranosose se encontra girado 180° em relação à próxima unidade (OSullivan, 1997; Hon, 1994; Lehninger et al., 2006; Boyd e Morrison, 1983).

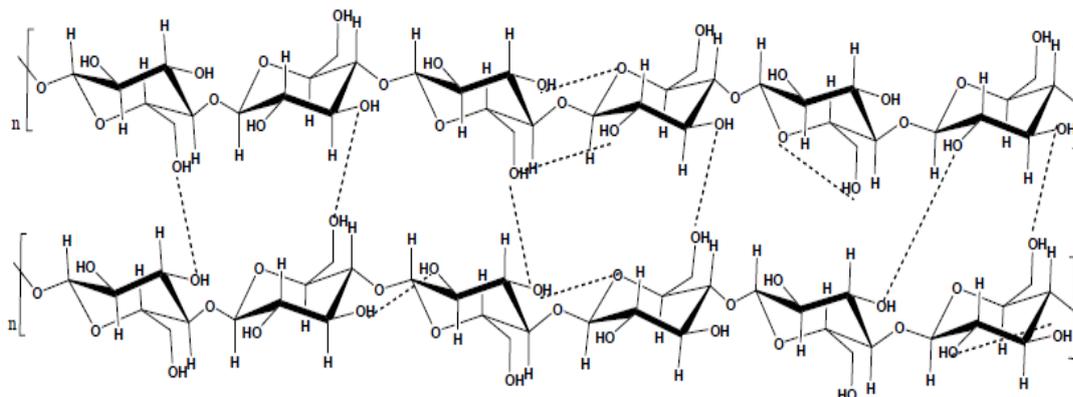
FIGURA 2.1 Unidade de (β) D-glucopiranosose.



A celulose possui diferentes formas cristalinas (polimorfismo), que foram constatadas por ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do infravermelho e estudos de difração. (OSullivan, 1997 e Hon, 1994).

Esta possui uma estrutura altamente semi-cristalina e organizada, devido ao posicionamento dos grupos hidroxilas, que ficam a mostra nas cadeias poliméricas lineares e formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, como pode ser observado na FIG. 2.2.

FIGURA 2.2 Algumas das possíveis ligações de hidrogênio intra e intermoleculares formadas entre as cadeias de celulose.



O grau de cristalinidade da celulose varia de 50 a 90%, em alguns casos até 95 % segundo Hon (1994), esta proporção varia devido às técnicas empregadas para a verificação da cristalinidade, origem da amostra, processo de purificação, entre outros fatores.

Devido a essa alta cristalinidade natural, a celulose não é solúvel em solventes convencionais e a solubilidade das fibras de celulose vem apenas de seus segmentos amorfos (Boluk, 2005 e Ass et al., 2006).

Apesar de seu alto grau de cristalinidade, a celulose apresenta também regiões amorfas, normalmente situadas na superfície das microfibrilas. As microfibrilas são formadas pelo empacotamento das fibrilas e as fibrilas são feixes de cristalitos de celulose.

As microfibrilas, por sua vez, formam as macrofibrilas. As micro e macrofibrilas são as unidades de construção das fibras de celulose (OSullivan, 1997 e Boluk, 2005).

Existem poucas informações estruturais das regiões amorfas da celulose, quando essas são comparadas com o grande número de informações provindas da caracterização de sua estrutura cristalina.

2.2 Ésteres de Celulose

O desenvolvimento das pesquisas para conversão da celulose em ésteres de celulose se deu por dois motivos: (i) a celulose decompõe abaixo do seu ponto de fusão, tornando impossível o processamento no estado fundido e (ii) a celulose é

insolúvel em água e em muitos outros solventes por conta das ligações de hidrogênio formadas na molécula. Com a conversão da celulose em ésteres de celulose é possível produzir materiais que podem ser processados no estado fundido ou podem ser solubilizados (Mark, 1986). Estes foram os primeiros derivados de celulose sintetizados em laboratório e produzidos em escala industrial.

Existem vários ésteres de celulose, porém três possuem uma maior importância comercial; são o acetato de celulose (CA) e os ésteres mistos, propionato acetato de celulose (CAP) e o butirato acetato de celulose (CAB) (Heinze, 2000).

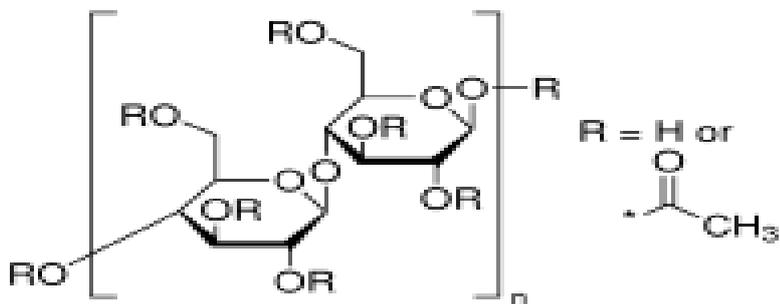
A formação dos ésteres ocorre quando os grupos hidroxilas das unidades monoméricas da celulose são substituídas por grupos acila. A diminuição da quantidade de grupos –OH na cadeia de celulose, leva a formação de derivados, normalmente mais solúveis em solventes convencionais, passando-se a trabalhar com materiais menos cristalinos devido à diminuição das possibilidades de ligação de hidrogênio intra e intermolecular.

A natureza do grupo substituinte, e a extensão em que os grupos hidroxilas são substituídos por esses grupos, levam há diferentes propriedades térmicas, mecânicas e físico químicas. Para saber a extensão da substituição das hidroxilas por grupos acilas (GA) em um determinado éster de celulose, usa-se o termo Grau de Substituição (GS), provindo do inglês *degree substitution* (DS); que corresponde ao número médio de grupos substituintes por unidade de anidrogucose. Os valores do grau de substituição podem variar de valores próximos a 0 até o valor máximo de substituição 3 (Oliveira Jr., 2002).

2.2.1 Acetato de celulose

É o mais comum éster orgânico de celulose, sintetizado a partir de celulose e ácido sulfúrico, com anidrido acético.

FIGURA 2.3 Estrutura molecular do Acetato de Celulose.



As aplicações de acetato de celulose são variadas:

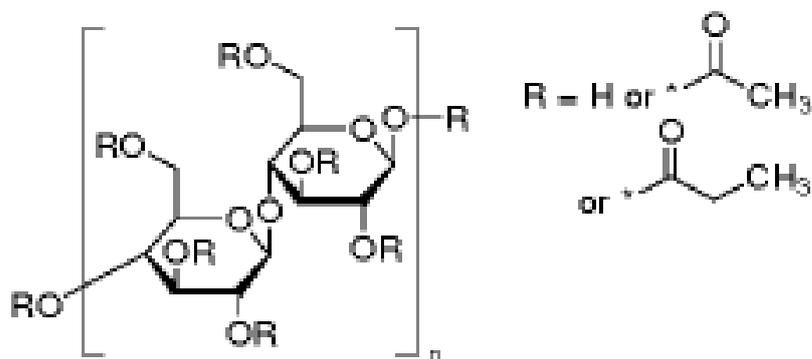
- Membranas em processos de separação.
- Membranas para processo de filtração, incluindo diálise, hemodiálise e osmose reversa, visando estudar o processo de permeabilidade a diferentes íons.
- Revestimentos resistentes a solventes.
- Revestimento para produtos plásticos, etc.

O acetato de celulose é resistente ao intemperismo e estável à radiação ultravioleta (Kosaka, 2007).

2.2.2 Propionato Acetato de Celulose

Propionato Acetato de celulose é um éster misto de celulose, que possui características diferentes do acetato de celulose, é sintetizado a partir de anidrido propiônico e um catalisador ácido (Mark, 1986; Ullmann, 1993).

FIGURA 2.4 Estrutura molecular do Propionato Acetato de Celulose.



2.3 Redes Poliméricas

As redes poliméricas são redes moleculares, formadas por ligações covalentes e ou interações físicas entre macromoléculas. Essas interações entre as macromoléculas recebem o nome de ponto de junção. É importante ressaltar que, em redes poliméricas, pontos adjacentes de junção são separados por subcadeias normalmente lineares, formadas por muitas ligações covalentes.

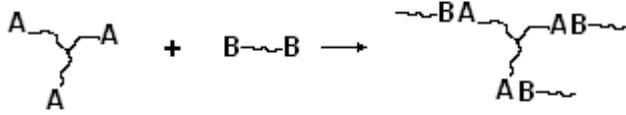
As propriedades de uma rede polimérica são determinadas pela estrutura e pelo comprimento das sub-redes entre os pontos de junção, pela estrutura e comprimento das cadeias que formam os pontos de junção e pelo tipo de interação entre as macromoléculas (Oliveira, 2008).

Na reação de polimerização, o número de grupos reativos de uma macromolécula cresce com o aumento do número de ramificações, levando à formação de redes complexas. A ramificação da estrutura pode ser precisamente controlada e o crescimento da rede é limitado apenas pelo volume do meio reacional (Stepito, 1998).

Existem dois processos que levam a formação da rede polimérica, o entrecruzamento ou reticulação (crosslinking) e a polimerização de grupos terminais (endlinking).

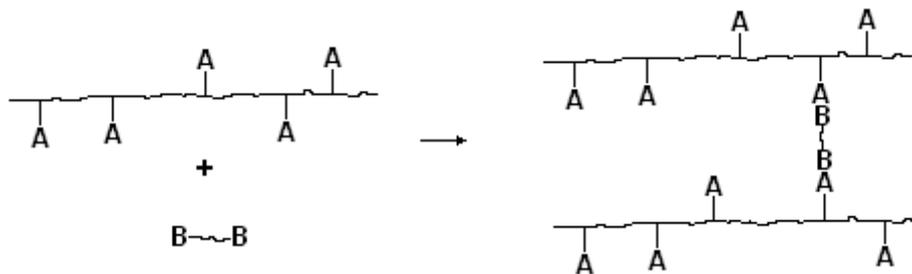
A formação da rede através da polimerização de grupos terminais ocorre quando grupos reativos estão no final da cadeia ou subcadeia.

FIGURA 2.5 Formação de uma rede polimérica através da polimerização de grupos terminais.



A formação da rede polimérica através da ramificação e eventual ligação da cadeia polimérica ramificada em outra recebe o nome de entrecruzamento ou reticulação.

FIGURA 2.6 Formação de uma rede polimérica através da reticulação das cadeias.



Quando o crescimento das cadeias é tridimensional, a partir de certo ponto de conversão em ausência de solvente, ocorre a geleificação do meio reacional. Esse ponto é bem definido durante a polimerização e é chamado ponto de gel. Nesse ponto, o meio reacional passa do estado de líquido viscoso para um gel elástico, que se torna um sólido insolúvel e infusível (Akcelrud, 2007).

2.4 Superabsorventes e Hidrogéis

Baseado na agarose e pectina que são polímeros superabsorventes encontrados na natureza, a engenharia de materiais desenvolveu materiais que também possuem esta propriedade (Young; 2002).

As pesquisas com materiais superabsorventes se iniciou em 1960, e continua até os dias atuais; divide-se em dois grupos: (i) polímeros naturais modificados e (ii) polímeros de poli(acrilamida) e poli(acrilato) (Buchholz e Peppas, 1994; Holst e Makro, 1979 [apud Chatterjee e Gupta, 2002]; Holst e Papier, 1978 [apud Gupta e

Chatterjee, 2002]; Goldstein, 1981 [apud Chatterjee e Gupta, 2002]; Kubota e Kogyo, 1979 [apud Chatterjee e Gupta, 2002] e Chatterjee e Gupta, 2002).

A estabilidade química e mecânica são os dois principais fatores que exemplificam a habilidade do hidrogel ser considerado como um biomaterial, as propriedades de volume e massa tornam o material muito atrativo para imobilização; que é o “aprisionamento” de uma molécula, microorganismo ou princípio ativo em uma matriz. Além deste normalmente ser atóxico, relativamente inerte e sem interferência na função celular, sendo assim muito indicado para utilização na área médica (Goosen, 1993).

Os processos de entrecruzamento e grafitização são utilizados para melhorar as propriedades de polissacarídeos, formando redes poliméricas tridimensionais que incham rapidamente, absorvendo uma grande quantidade de água, segundo Mostafa & Morsy, 2004 (apud Baljit S. et al., 2007).

Hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluídos biológicos, sem dissolver, como resultado de uma reticulação química ou física. Alguns géis podem absorver proporções extremamente altas de água e são chamados de géis “superabsorventes” (Karadag et al., 2006).

A aplicabilidade desses materiais depende principalmente da sua capacidade de absorver água ou fluído, a capacidade de inchamento vem da presença de grupos hidrofílicos como $-OH$, $-CONH-$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-CONH_2$ em sua rede polimérica. Os hidrogéis podem ser classificados como iônicos ou neutros, dependendo da natureza dos grupos que formam a rede polimérica, baseado na estrutura física da rede, os hidrogéis podem ser classificados como amorfos, semicristalinos ou reticulados por ligações de hidrogênio, por estruturas supramoleculares ou agregados hidrocoloidais (Peppas e Khare, 1993).

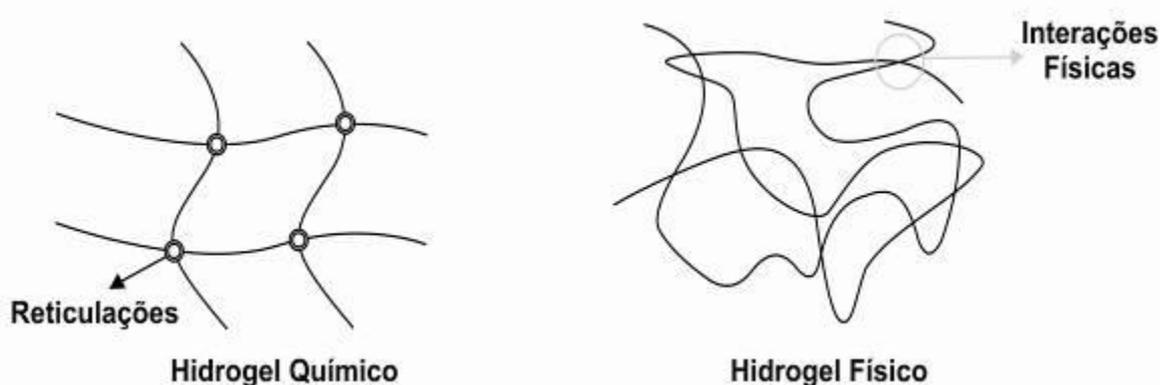
A síntese dos hidrogéis pode ser realizada pelos mesmos métodos utilizados para a síntese de materiais poliméricos em geral. As reações de reticulação são feitas introduzindo um ou mais monômeros multifuncionais (agente reticulante) durante o crescimento das cadeias poliméricas ou entre duas ou mais cadeias poliméricas já sintetizadas anteriormente. A reação de polimerização pode ser iniciada utilizando radicais livres gerados por aquecimento, ionização, radiação e/ou por agentes redutores ou oxidantes (Ali et al., 2007; Singh et al., 2006; Peniche et al., 1997;

Karadag et al., 2004; Jabbari e Nozari, 2000; Chen et al., 2005; Serra et al., 2007; Peppas e Khare, 1993; Benamer et al., 2006).

Durante a síntese a presença de solvente no meio reacional, bem como o tipo de solvente no meio, influência diretamente nas propriedades do gel. Se a quantidade de água presente durante a polimerização é maior do que a capacidade de absorção do gel no equilíbrio, uma separação de fase durante a formação da rede ocorre e uma rede polimérica heterogênea é formada, consistindo de domínios altamente reticulados (microgéis) conectados por cadeias pouco reticuladas. Esse fenômeno é conhecido como microsinerese. A quantidade de solvente no meio reacional é tão importante que um hidrogel sem poros pode se tornar poroso variando apenas essa condição reacional (Peppas e Khare, 1993).

É importante ressaltar que, hidrogéis podem ser obtidos não apenas por ligações covalentes entre as cadeias lineares, mas também por junções devido a interações hidrofóbicas ou outras interações específicas, embaraço das cadeias poliméricas, complexos carregados ou cristalitos podem levar também a formação de hidrogéis; estes tipos de junções dão origem aos hidrogéis físicos. Hidrogéis formados através de ligações covalentes, ou seja, a reticulação das cadeias poliméricas; a síntese é realizada através de ligações interatômicas, e são chamados de hidrogéis químicos (Peppas e Khare, 1993; Benamer et al., 2006).

FIGURA 2.7 Estrutura de hidrogel químico e físico (Adaptado de Aouda, 2009).



A maneira como o hidrogel é sintetizado tem grande interferência no comportamento deste no processo de intumescimento; após ter sido intumescido até o equilíbrio e posteriormente seco; o mecanismo, a cinética de inchamento e até mesmo a estrutura do hidrogel podem mudar. Uma explicação para esse fenômeno é feita

baseado na separação das cadeias que se encontravam emboladas antes do processo de inchamento (Peppas e Khare, 1993).

O gel tem determinado desempenho devido a sua estrutura. Uma caracterização quantitativa e mais detalhada da rede polimérica entrecruzada ainda permanece um problema, apesar de terem sido realizados avanços na explicação estrutural de polímeros lineares solúveis. A insolubilidade da rede e suas complexidades espaciais e topológicas são as principais razões para a dificuldade na sua caracterização (Kioussis e Kofinas, 2005).

O grau de reticulação na rede polimérica, que é uma medida da quantidade de cadeias entrecruzantes presentes no material, é estudado sob vários aspectos, entre eles em propriedades como influência na transição de fase a diferentes pH e temperaturas (Trong-Ming Don, Hann-Ru Chen, et al., 2005 citado por Oliveira, 2008) e influência na estrutura tridimensional da rede e no percentual de inchamento (Singh et al., 2006).

A quantidade de agente reticulador afeta a densidade de reticulação do hidrogel. A densidade de reticulação é fator importante na determinação das propriedades dos géis (Kioussis e Kofinas, 2005).

2.5 Processos de adsorção dos hidrogéis

2.5.1 Difusão

A difusão é o sistema de transporte de massa dos materiais, que ocorre pelo movimento dos átomos.

De uma perspectiva atômica, a difusão é simplesmente a migração passo a passo dos átomos de um sítio para outro sítio na rede cristalina. Os átomos nos materiais sólidos estão em constante movimento, mudando rapidamente de posição; para um átomo realizar este movimento duas condições devem ser atendidas: (i) deve existir um sítio adjacente vazio e (ii) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas com seus átomos vizinhos e, então, causar alguma distorção na rede durante o seu deslocamento.

Essa energia é de natureza vibracional, a uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de se movimentar por difusão; em função

das magnitudes das suas energias vibracionais, essa fração aumenta com o incremento de temperatura.

O fenômeno da difusão pode ocorrer por lacunas ou por interstícios na rede cristalina do material (Callister, 2008).

O processo de difusão em diferentes solventes e solutos referentes a derivados de celulose, dependem do grau de substituição, espessura do filme, estrutura, condição de polimerização e orientação macromolecular (Reid, 1959; Losndale et al., 1965; Bender et al., 1978; Bender et al., 1975; Saltonstall et al., 1968; Sanopoulou et al., 1995; Sanopoulou et al., 1982 [apud Valente et al., 2005]).

2.5.2 Intumescimento

O intumescimento pode causar o aumento de 10 a 100 vezes o volume do material no caso de materiais superabsorventes. O intumescimento é um fenômeno de difusão impulsionado pela afinidade das moléculas do material com as moléculas do fluido de contato (Hermans, 1949; Beebe et al., 1966; Marchessault, 1978 apud Chatterjee e Gupta, 2002).

As cadeias poliméricas sofrem interação com o fluido que pode ser, por exemplo, um solvente; desta forma existe uma expansão das cadeias, aumentando as distâncias entre os retículos e então aumentando o seu volume.

Porém o processo de inchamento de um hidrogel não é descrito unicamente por processos difusionais, a cinética e o mecanismo de inchamento de um hidrogel depende de fatores estruturais como a composição química e a geometria da matriz. Segundo Oliveira e Jen (2008, 1996), para se descrever o processo de inchamento, é importante considerar vários fatores, como por exemplo:

- A geometria exata do hidrogel,
- O transporte de matéria,
- A variação no coeficiente de difusão da matriz de acordo com o seu inchamento,
- O aumento nas dimensões do sistema,
- A solubilidade das cadeias poliméricas,
- Densidade da cadeia polimérica,
- A presença ou não de poros na matriz,

- Fatores estruturais da rede polimérica como tamanho das cadeias, grau de reticulação, grau de substituição, etc.,
- Quantidade do agente reticulador,
- Degradação da rede.

A descrição matemática do processo de inchamento não é muito simples, observando-se as variáveis já citadas, pode-se perceber que não existe um mecanismo válido para todos os tipos de hidrogéis. Assim o mecanismo que controla o inchamento de uma rede polimérica varia de hidrogel para hidrogel e o modelo adotado para a descrição desse mecanismo pode ser proposto empiricamente ou através de modelos matemáticos.

Sendo assim, durante a proposta de um modelamento matemático para inchamento de um determinado hidrogel, devemos identificar o fenômeno de transporte mais importante e desconsiderar os outros para que o modelo matemático não se torne muito complexo.

O equilíbrio de inchamento depende da entropia da diluição, o calor de dilatação e a entropia das redes do polímero; o equilíbrio de inchamento para um sistema de polímero-solvente é a função da densidade do entrecruzamento (Chatterjee e Gupta, 2002).

O intumescimento possui uma teoria que foi desenvolvida por Flory e Rehner em 1943, que consideraram que o fenômeno de intumescimento é controlado basicamente por três forças:

- A variação de entropia pela mistura solvente-polímero;
- A variação de entropia conformacional causada pela redução no número de conformações das cadeias, em consequência de seu estiramento;
- A entalpia de mistura do solvente e polímero.

Assim, o intumescimento de um dado polímero é dependente do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, que pode ser relacionado com o parâmetro de interação solvente/polímero, χ (Flory e Rehner, 1943).

2.5.3 Adsorção

A adsorção ocorre pelo contato de diferentes componentes por meio de suas superfícies, tendo o agente adsorvente a espécie que adsorve e a espécie adsorvida.

A adsorção está intimamente ligada à tensão superficial e a intensidade deste fenômeno varia conforme a temperatura, a concentração do adsorvato, a natureza e o estado de agregação do adsorvente. (Ruthven e Raghavan, 1984 [apud Paulino, 2008]; Figueiredo, Boaventura e Loueriro, 2000). A adsorção pode ter caráter físico ou químico.

O caráter físico (Adsorção de Van der Waals) ocorre quando o processo possui uma baixa energia de ativação sendo caracterizada por uma pequena liberação de calor; quando a adsorção possui caráter químico (Quimisorção), o processo possui uma alta energia de ativação e é liberada uma grande quantidade de calor. Deste modo o fenômeno de adsorção é mais favorecido para temperaturas mais baixas. (Ruthven e Raghavan, 1984 [apud Paulino, 2008]).

Os polissacarídeos são materiais complexos que exibem algumas características específicas; como por exemplo, a presença de vários grupos químicos ativos na molécula. Estas moléculas possuem mecanismos complexos podendo existir vários tipos de interações na adsorção, entre elas a troca iônica, complexação, ligações de hidrogênio e adsorção física. (Varma et al. 2004).

Modelos matemáticos também são empregados para descrever o fenômeno de adsorção, que ocorre como resultado da interação entre duas moléculas, no caso deste trabalho as moléculas adsorventes são os géis sintetizados e o adsorbato são as moléculas do herbicida paraquat. (Aouada et al., 2009).

Quando são construídas Isotermas de Langmuir, estas são aplicadas para fenômenos de adsorção em sistemas homogêneos, onde é considerado que cada molécula do herbicida possui a mesma energia de ativação na superfície dos géis, descrevendo a adsorção que ocorre em monocamadas. Considera-se que na superfície do gel exista um grande número de sítios e que cada sítio de adsorção passa a ser ocupado por apenas uma molécula de herbicida; deste modo todos os sítios de adsorção seriam equivalentes e as moléculas de herbicida não sofreriam interação entre si. (Aouada, 2009 e Paulino, 2008).

O modelo de Freundlich é uma aproximação das Isotermas de Langmuir, porém empregada para superfícies amorfas, onde as quantidades adsorvidas são a soma de todos os sítios e cada sítio possui uma energia característica; a adsorção é reversível e não é restrita a formação de monocamada. (Paulino, 2008).

2.5.4 Modelo Matemático para Liberação Controlada

O modelo matemático para a liberação de herbicidas, fármacos ou outra substância, varia conforme a matriz e o princípio ativo em questão; ao se tratar de materiais superabsorventes estes fatores determinam o incremento ou decréscimo das taxas de liberação.

Quando as macromoléculas sofrem um aumento na mobilidade de suas cadeias, consecutivamente aumenta-se a taxa de adsorção do princípio ativo logo, aumenta-se o percentual da liberação deste. A matriz em contato com solventes como a água intumescce e aumenta a sua mobilidade, este fenômeno de mobilidade da cadeia oriunda da presença de solventes é conhecido como “relaxamento das cadeias poliméricas” (Siepmann e Siepmann, 2008).

A cinética de Ordem Zero é utilizada para liberações lentas de princípios ativos, assumindo que a área do material não será alterada e condições de equilíbrio não são obtidas (Costa e Lobo, 2001).

A cinética de Primeira Ordem é o modelo proposto para adsorção/eliminação de princípios ativos que tem dificuldade em obter um mecanismo experimental juntamente com bases teóricas.

Um modelo que é usual quando não é bem conhecido o fenômeno do mecanismo envolvido ou quando mais de um mecanismo está presente, é o modelo proposto por Korsmeyer-Peppas.

O modelo matemático é semi-empírico, e para casos mais genéricos se utiliza a Equação 2.1; para a obtenção desta equação simplificada vários cálculos são realizados e foge do escopo deste trabalho citá-las, a obtenção de dados experimentais é obtida também através do gráfico da relação de $\ln M_t / M_\infty$ versus tempo.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1, conhecida também como equação de Peppas; M_t é a quantidade de princípio ativo liberado em um tempo t , M_∞ é a quantidade de princípio ativo liberado em um tempo infinito, k é a constante cinética de velocidade e n é o expoente de liberação. O valor de n determina o mecanismo de liberação (Korsmeyer et al.; 1983).

A interpretação do mecanismo difusional de liberação para filmes poliméricos, pode ser explicada conforme os dados presentes na Tabela 2.1 (Peppas, 1985; Siepmann e Siepmann, 2008).

Tabela 2.1 Mecanismos Difusionais de Liberação em Filmes Poliméricos

Expoente de Liberação (n)	Expoente conforme a Geometria da Amostra		Mecanismo de Transporte	Taxa como Função de Tempo
	Cilíndrico	Esfera		
0,5	0,45	0,43	Fickiano	$t^{-0,5}$
$0,5 < n < 1,0$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$	Transporte Anômalo	t^{n-1}
1,0	0,89	0,85	Transporte Tipo Caso II	Ordem Zero
Maior que 1,0	-	-	Transporte Tipo Super Caso II	t^{n-1}

Para as amostras de formas geométricas que se diferenciam de esferas ou formas cilíndricas, utilizam-se os valores da 1ª coluna; onde o valor de $n = 1,0$ indica mecanismo de liberação por relaxação das cadeias poliméricas; chamado de fenômeno de transporte tipo Caso II; os valores entre 0,5 e 1,0 indicam comportamentos de liberação anômalos; ou seja, processos de cinética de liberação

não Fickniano (envolvendo a combinação de comportamentos entre difusão e relaxação das cadeias poliméricas) (Costa e Lobo, 2001).

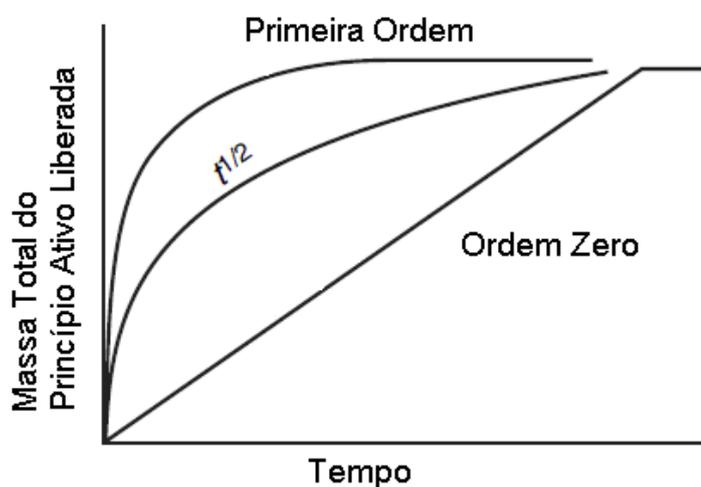
Os modelos matemáticos são escolhidos conforme as curvas de dissolução do princípio ativo; observando-se a linearidade destas curvas; na Tabela 2.2 são apresentados os 3 modelos matemáticos citados para descrever as curvas de liberação.

Tabela 2. 2 Modelos Matemáticos para Liberação

Modelos Matemáticos	
Ordem Zero	$M_t = M_0 + Kt$
Primeira Ordem	$\ln M_t = \ln M_0 + Kt$
Korsmeyer-Peppas	$M_t/M_\infty = Kt^n$

Na FIG. 2.8 são apresentadas as curvas para os possíveis modelos matemáticos.

FIGURA 2.8 Comparativo das curvas de liberação controlada (Adaptado de Lowman e Cussler).



2.6 Liberação Controlada (Controlled Delivery and Controlled Release)

Alguns materiais possuem um mecanismo específico, de eliminação de um princípio ativo; para reduzir a atividade de concentração excedente ao longo do tempo,

emprega-se a liberação controlada, inicialmente estudada para aplicação com fármacos e que hoje também é estudada para insumos agrícolas.

Os ésteres de celulose têm recebido mais atenção pela indústria farmacêutica em relação aos sistemas de liberação, adicionando ou controlando a liberação de drogas; e também na indústria de insumos agrícolas para liberação de herbicidas, pesticidas e também como o uso de condicionador para o solo.

Existem dois termos utilizados para liberação controlada o “controlled release” e o “controlled delivery”.

Controlled delivery é um sistema desenvolvido para liberar a quantia total do princípio ativo ou da droga, no lugar certo, e no tempo determinado com um valor terapêutico máximo e com consentimento do paciente, para minimizar o potencial dos efeitos colaterais para o bem-estar deste.

Controlled release é o tempo de curso da liberação em atividade, mas no geral tem essencialmente a mesma função do controlled delivery (Edgar et al., 2001).

O material obtido será empregado para o estudo em controlled delivery, para um possível uso em drug-delivery. Drug Delivery System tem a sigla DDS.

Muitos efeitos farmacêuticos estão comercialmente avaliáveis para tratamento de doenças em humanos, a atividade de liberação para um receptor apropriado em quantidade terapêuticamente suficiente e em uma concentração muito menor do que aquela a qual se tem um risco de efeitos tóxicos. Para o uso na agricultura têm-se um objetivo similar, onde a liberação do princípio ativo é empregada na quantidade suficiente para se evitar a contaminação do indivíduo responsável pela aplicação do pesticida, e também visando um menor impacto ambiental com o uso de uma menor quantidade da substância tóxica.

O principal problema atualmente na indústria farmacêutica, é em relação às formas de dosagem como cápsulas, tabletes e injeções, em relação a manter uma taxa constante de concentração ou uma constante dosagem nos tecidos e no plasma sanguíneo (Patwarhan, 1983), sendo assim controlled delivery também é uma ferramenta para liberação de materiais de atividade biológica.

A maioria dos ésteres de celulose age pela formação de barreira viscosa, obedecendo, neste caso, a Lei de Fick.

Segundo Edgar, 2007 os ésteres de celulose são bem empregados para o uso em sistemas de liberação controlada, já que possuem baixa toxicidade, boa

estabilidade, elevada permeação à água, elevada temperatura de transição vítrea (Tg), produção de filmes resistentes, além de compatibilidade com uma série de agentes ativos.

2.6.1 Liberação Controlada por Sistemas Matriciais

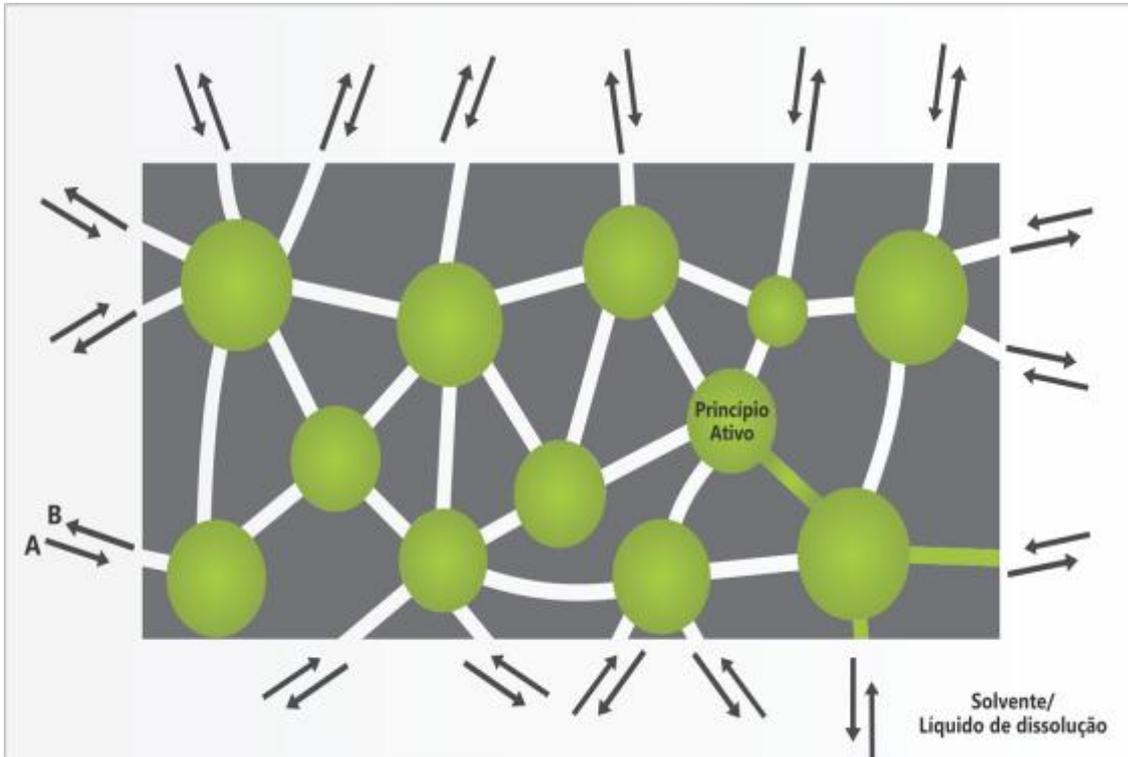
O uso de sistemas matriciais constituídos por diversos tipos de polímeros é uma opção interessante no sistema de liberação controlada, sendo uma das estratégias mais empregadas quando do desenvolvimento de uma formulação, isto devido às vantagens inerentes a estes sistemas: versatilidade, eficácia, baixo custo e produção que recorre a equipamentos e técnicas convencionais.

Segundo Lopes et al. (2005), os sistemas matriciais permitem a incorporação de quantidades relativamente elevadas de princípios ativos, sendo assim do ponto de vista tecnológico, um sistema matricial pode ser definido como sistema que controla a liberação da(s) substância(s) ativa(s), molecularmente dispersa(s) ou dissolvida(s) num suporte resistente à desintegração (polímero ou agente formador da matriz). A classificação dos sistemas matriciais (Buri, 1980) leva em consideração diversos critérios, especificamente a estrutura da matriz, a cinética de liberação, os mecanismos para controlar a liberação (erosão, difusão, intumescimento), a natureza química e as propriedades dos materiais utilizados.

A erosão, a difusão e o intumescimento das matrizes são os mecanismos pelos quais os sistemas matriciais podem controlar a liberação das substâncias ativas. A predominância de um destes mecanismos depende invariavelmente das propriedades do polímero empregado no sistema. De um modo geral, quando as estruturas matriciais entram em contato com o meio de dissolução (ou fluido biológico) podem manter a sua estrutura mais ou menos constante ao longo de todo o processo de dissolução ou podem sofrer um fenômeno de intumescimento ("swelling") e, posteriormente, de erosão (Lopes et al., 2005).

Nas matrizes hidrofóbicas ou lipídicas o controle da liberação da substância ativa ocorre essencialmente por mecanismos de difusão através dos poros ou por erosão, prevalecendo um ou outro mecanismo de acordo com as propriedades do fármaco e do excipiente utilizado.

FIGURA 2.9 Etapas de liberação de princípios ativos em sistemas matriciais hidrofóbicos: A) penetração do líquido de dissolução nos poros do sistema matricial; B) difusão lenta pelos canalículos do fármaco dissolvido até o exterior (Adaptado de Lopes, 2005).



Segundo Edgar et al.(2001), a liberação controlada de agrotóxicos pode ajudar a reduzir a contaminação do solo, já que uma menor quantidade do princípio ativo será liberada por um determinado tempo, do mesmo modo que ocorre com a liberação controlada de fármacos; quando o polímero tem a função de carreador do princípio ativo, em uma menor concentração e que com uma razão de tempo pré-estabelecida; este é excretado ao meio apresentando uma menor toxicidade quando comparado aos sistemas de liberação imediatos.

O acetato de celulose e o propionato acetato de celulose vêm sendo empregados em cromatografia e como carreadores de fragrâncias, corantes, herbicidas e fármacos. (Valente et al., 2005; Yi, J.Z.; Zhang, L. M.(2008) e Şolpan, D.; Kölge, Z. (2006) [apud Aouda, 2009]).

Wu, Liu e Aouda citam os materiais superabsorventes como sistemas carreadores de herbicidas para liberação controlada e sistema de retenção de água; ficando evidenciado os avanços e estudos destes materiais.

2.6.2 Propriedades do Material a Serem Consideradas

Propriedades de volume precisam ser consideradas para controlled delivery systems, incluindo a massa molar, adesão, solubilidade baseada no mecanismo de liberação (difusão ou dissolução controlada), e localização da ação a ser realizada.

As propriedades estruturais da matriz, como micromorfologia e tamanho do poro são muito importantes em razão da massa de transporte (água) dentro e fora do polímero (princípio ativo). Para matrizes não-biodegradáveis, a liberação da droga em muitos casos é por difusão controlada e drogas peptídicas com baixa permeabilidade podem somente ter a liberação completa em poros e canais criados para dissolver a fase do princípio ativo (Mao, et al., 1999).

Para polímeros biodegradáveis, é essencial ter a percepção que a degradação é um processo químico, enquanto a erosão é um fenômeno físico dependente do processo de dissolução e difusão.

Erosão de superfície ocorre quando a taxa de erosão excede a taxa de permeação da água, no volume do polímero, e isto é desejável pela erosão cinética e pela taxa de liberação da droga (Ordem zero), sendo altamente reproduzíveis.

Erosão de volume ocorre quando as moléculas de água permeiam no volume da matriz tão rápido quanto à taxa de erosão, assim exibindo uma complexa degradação / erosão cinética.

O processo de erosão pode ser manipulado modificando a área de superfície do DDS ou incluindo unidades de monômeros hidrofóbicos no polímero (Uhrich, et al., 1999).

2.7 Biodegradabilidade dos Polímeros Usados em Liberação Controlada

A biodegradabilidade dos materiais vêm sendo estudadas continuamente, sendo assim ainda existem divergências em relação a determinados materiais, onde alguns autores citam que um material é biodegradável, enquanto outros citam como não biodegradável.

Vários polímeros podem ser utilizados para o sistema de drug delivery, como na Tabela 2.3 abaixo:

Tabela 2.3 Classificação das Macromoléculas

Classificação dos Polímeros	
Polímeros Naturais	
Polímeros de base protéica	Colágeno, albumina.
Polissacarídeos	Agarose, alginato, carragena, ácido hialurônico, dextrano, quitosana, ciclodextrinas.
Polímeros Sintéticos	
Biodegradáveis	
Poliésteres	Poli (ácido láctico), poli (ácido glicólico), poli (hidroxi butirato), poli (ϵ -caprolactona), poli (β -ácido málico), poli (dioxanonas).
Polianidridos	Poli (ácido sebácico), poli (ácido adípico), e vários copolímeros.
Poliamidas	Poli (imino carbonatos), ácidos poliaminos.
Polímeros de base fósforo	Polifosfatos, poli fosfanato, poli fosfatase.
Outros	Poli (ciano acrilato), poliuretanos, poliacetais, poli orto-éster.
Não Biodegradáveis	
Derivados de celulose	Carboximetil celulose, etil celulose, acetato de celulose, propionato acetato de celulose, metilcelulose hidroxipropil.
Silicones	Polidimetilsiloxano, sílica coloidal.
Polímeros acrílicos	Polimetacrilato, poli (metil metacrilato), poli hidro (etilmetacrilato).
Outros	Polivinilpirrolidona, etil vinil acetato, poloxâmeros, poloxaminas.

A biodegradação dos polímeros pode ser enzimática, química ou de origem microbiológica, e estas são operações simultâneas e podem afetar outros fatores do polímero.

Segundo Pillai e Panchagnula (2001), vários fatores influenciam a biodegradação dos polímeros como:

- Composição e estrutura química,
- Fatores físico-químicos (pH, força iônica),
- Fatores físicos (tamanho, defeitos, forma),
- Morfologia (amorfo, semicristalino, cristalino),
- Mecanismo de degradação (enzimático, hidrólise, microbiano),
- Distribuição da massa molar,
- Condições de processo e esterilização,
- Histórico de estocagem,
- Rota de administração e local de ação.

Pillai e Panchagnula (2001) consideram os derivados de celulose como não biodegradáveis, enquanto Aouada (2011); Sannino, Demitri e Madaghiele (2009) consideram estes como biodegradáveis; sendo assim pode-se considerar que os derivados de celulose são relativamente biodegradáveis, isto enquanto novos resultados não são publicados no meio científico para a determinação ou não da biodegradabilidade destes.

2.8 Smart Polymers

O conceito de “Smart Polymers” originou-se na habilidade de certos polímeros sintéticos (hidrogéis) imitarem as respostas não lineares dos biopolímeros com DNA e proteínas, devido à interação cooperativa entre os monômeros (Galaew, 1999).

Devido às características dos hidrogéis possuírem a capacidade de absorção de fluídos ou água, os hidrogéis possuem características semelhantes aos tecidos naturais, como nenhum outro material possui. A permeabilidade e o intumescimento são características dos hidrogéis como já foi citado, e estas habilidades estruturais

variam em resposta a variações físicas, químicas ou simulações biológicas, dando-lhes um conceito de DDSs “inteligente” ou sensível a estímulos (Kost, 1991).

Existem vários estímulos que induzem a liberação controlada do princípio ativo a partir de hidrogéis como:

- pH : O pH causa a mudança do intumescimento e liberação do princípio ativo,
- Força iônica: Mudança na concentração de íons que compõem o gel, causando intumescimento e liberação do princípio ativo,
- Químico: Formação de transferência de cargas do complexo causa intumescimento e liberação do princípio ativo,
- Substrato enzimático: Produto de conversão enzimática causa intumescimento e liberação do princípio ativo,
- Magnético: Campo magnético aplicado no gel causando intumescimento seguido de liberação do princípio ativo,
- Térmico: Mudança na interação de polímero-polímero e polímero-água causa intumescimento e liberação do princípio ativo,
- Elétrico: Mudança na distribuição da carga causa intumescimento e liberação do princípio ativo,
- Radiação de ultra-som: Incremento na temperatura causa a liberação do princípio ativo.

2.9 Agrotóxicos

2.9.1 Definição

Agrotóxico pode ser definido como todo o composto manufaturado, utilizado na agricultura, que tem por objetivo prevenir ou reduzir os efeitos adversos provocados por qualquer tipo de pragas; este termo deste modo inclui todos os inseticidas, fungicidas, herbicidas e fumigantes (Sittig,1980 apud Aouada, 2009).

Estes são utilizados objetivando uma maior e melhor produtividade das culturas, com diminuição de perdas devido às pragas diversas e também um acréscimo na qualidade das culturas.

Segundo a Lei nº 7.082 de 11 de julho de 1989, agrotóxico e os componentes deste são definidos como:

- Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- Substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento;
- Componentes: os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias-primas, os ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins.

2.9.2 Pesticida

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), pesticida é qualquer substância usada para controlar, prevenir ou destruir pestes.

Alguns tipos pesticidas são listados abaixo:

Tabela 2.4 Classificação de Alguns Pesticidas

Classe	Organismo
Algicida	Algas
Avicida	Aves
Bactericida	Bactérias
Desfolhante	Para a queda de folhas
Fungicida	Fungos
Herbicida	Erva daninha
Inseticida	Insetos
Miticida	Ácaros e carrapatos
Raticida	Camundongos, rato e outros roedores

2.9.3 Herbicidas

Herbicida é um tipo de pesticida, o qual objetiva a erradicação de plantas daninhas; que são plantas as quais não possuem vantagem para o homem em seu cultivo e/ou que interferem no rendimento cultivo.

As plantas daninhas reduzem a produção da cultura, já que estas competem com a cultura em razão a nutrientes e água, além de causar alterações de umidade, fertilidade e pH no solo.

Os herbicidas podem ser classificados quanto ao mecanismo de ação e a forma a qual serão empregados na cultura. Segundo Marchi et al. (2008) podem ser classificados como:

- **Aplicados ao solo:** A movimentação do princípio ativo é realizada através das raízes chegando às folhas. Sendo aplicado no solo este se move até a superfície das raízes por fluxo de massa. Sendo transportados via xilema; que é um tecido morto o qual a planta move a água e nutrientes absorvidos pela raiz para a parte aérea (Peterson et al., 2001 apud Marchi et al., 2008).

- **Aplicados às folhas (Contato):** O princípio ativo reage rapidamente no ponto de contato e não se move nos sistemas internos das plantas. Não sendo translocados. São preferidos aos sistêmicos já que exterminam as plantas daninhas em menor espaço de tempo, seu método de ação é a destruição das membranas celulares. Necessita de uma boa cobertura na planta do herbicida.

- **Aplicados às folhas (Sistêmicos):** O princípio ativo movimenta-se das folhas para os pontos de crescimento das plantas. Translocados via floema; que transporta fotoassimilados que são produzidos nas folhas para as raízes e para as áreas de crescimento novo (Peterson et al. 2001 apud Marchi et al., 2008).

O princípio ativo se move para o sistema radicalar e parte aérea, bloqueando assim o crescimento de raízes e rizomas, bem como da parte aérea; diferentemente dos herbicidas de contato, não necessita de uma boa cobertura do jato do herbicida já que se transporte ocorre na parte interna da planta (Gwynne; Murray, 1985 apud Marchi, 2008).

Dependendo do momento da aplicação do herbicida ele pode ser classificado como:

- **Pré-plantação:** O herbicida é aplicado após a preparação do solo, mas antes da plantação das sementes.

- **Pré-emergente:** O herbicida é aplicado antes da germinação das sementes das plantas daninhas.

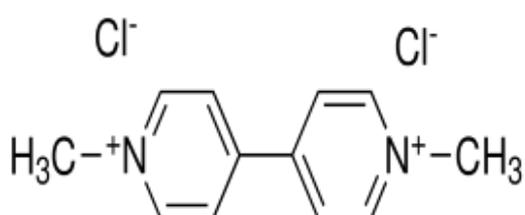
- **Pós-emergente:** O herbicida é aplicado após o nascimento das plantas daninhas e da planta cultivada.

2.10 Paraquat

O paraquat é um pesticida da classe dos herbicidas, seu grupo químico é o Bipyridílio, possui toxicidade segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) de nível I, o qual significa que possui extrema toxicidade.

Possui alta solubilidade em água ($620.000 \text{ mg.L}^{-1}$), o que implica em maior probabilidade de ser carregado pela chuva, ou água de irrigação e então atingir os corpos d'água, contaminando-os; porém mesmo com esta alta solubilidade, o paraquat é um herbicida que possui baixa mobilidade devido à sua elevada capacidade de retenção no solo. Por este motivo é de grande valia o estudo de sistemas de liberação controlada para este pesticida. (Milhome et al., 2009).

FIGURA 2.10 Estrutura molecular do Paraquat.



É um herbicida de contato, catiônico bivalente (2+), massa molecular de 257,2 g/mol, com tempo de vida no solo de 644 dias (Moure, 2010), a estrutura molecular do Paraquat foi apresentada na FIG. 2.10.

Sua propriedade como herbicida só foi descoberta em 1959, porém a partir de 1962 teve seu uso difundido, devido a sua baixa ação residual e a possibilidade de utilização em uma grande gama de culturas (BRASIL, 2000).

As culturas as quais o paraquat pode ser utilizado são: abacate, abacaxi, algodão, arroz, aspargo, banana, batata, beterraba, cacau, café, cana-de-açúcar, coco,

couve, feijão, maçã, milho, pastagens, pêsego, seringueiras, soja, trigo, uva
(Bromilow, 2003 e ANVISA, 2003)

3 Materiais e Métodos

3.1 Síntese dos Géis

3.1.1 Matéria-Prima

Foi utilizado um Acetato de Celulose (CA) com 39,7 % em massa de grupos acetil e um Propionato Acetato de Celulose (CAP) com 2,6 % em massa de grupos de hidroxila disponível, todos fornecidos pela SIGMA-ALDRICH®.

Como agente de entrecruzamento foi utilizado o Dianidrido PMDA (Dianidrido Pirometílico) com 97% de pureza e o Dianidrido BTDA (Dianidrido 3,3', 4,4' Benzofenona Tetracarboxílico) com 96% de pureza, fornecidos também pela SIGMA-ALDRICH®.

O solvente foi Acetona (Propanona) com 99% de pureza e o catalisador foi a Trietilamina com pureza mínima de 99%.

O herbicida foi o Dicloreto de Paraquat Hidratado Pestanal®, Lote 8163X, fornecido pela Fluka SIGMA-ALDRICH®.

3.1.2 Purificação dos Reagentes

O CA e o CAP foram colocados na Estufa a Vácuo (Quimis modelo 0819V2) sob vácuo de 625 mm Hg, por 1 hora a 100°C para eliminação de qualquer traço de água, e em seguida resfriados em dessecador, para eliminar qualquer umidade existente.

Os dianidridos foram levados à estufa por 1 hora e 30 minutos à 150° C; e depois colocados em dessecador até atingir a temperatura ambiente; garantindo deste modo a ausência de água no material, já que a reação deve ser realizada em meio anidro. A ausência total de água reacional é extremamente importante porque dianidridos reagem rapidamente com a água e se transformam em seus respectivos ácidos, inibindo a reação com grupos hidroxílicos do substrato. A acetona e a trietilamina foram utilizadas conforme recebidas.

3.1.3 Caracterização da Matéria - Prima: Determinação do Grau de Substituição do Propionato Acetato de Celulose e do Acetato de Celulose

Exatamente 0,500 g dos acetatos foram adicionados em erlenmeyers juntamente com 20 mL de solução de etanol/água 75/25 v/v respectivamente. Os frascos foram lacrados e aquecidos por 30 minutos a 60°C, e em seguida, adicionou-se 25 mL de solução de NaOH (0,5 mol/L), previamente padronizada. O meio reacional foi aquecido, novamente, por 15 minutos, a 60 °C e em seguida aguardou-se o término da reação por 72 horas, à temperatura ambiente. O excesso de NaOH foi titulado com solução padronizada de HCl (0,5mol/L) utilizando fenolftaleína como indicador. O % GA é a porcentagem dos grupos acila, que é calculada para a determinação do GS (Grau de Substituição); foi calculado usando as equações 3.1 e 3.2 para o %GA e o GS, respectivamente:

$$\%GA = \frac{\{[(V_{NaOH} \times A) - (V_{HCl} \times B)] - [(V'_{NaOH} \times A) - (V'_{HCl} \times B)]\} \times 43 \times 100}{w} \quad (3.1)$$

$$GS = \frac{3.86 \times (\% Acetil)}{102.4 - (\% Acetil)} \quad (3.2)$$

Onde % GA é a porcentagem de grupos acetila na amostra, A é a concentração da solução de NaOH em mol/L; B é a concentração da solução de HCl em mol/L; V_{NaOH} e V'_{NaOH} são os volumes da solução de NaOH adicionados nas amostras e no branco, respectivamente, V_{HCl} e V'_{HCl} são os volumes de HCl adicionados nas amostras e no branco, respectivamente e w é a massa da amostra em gramas (Freire, et al., 2005; Oliveira, 2008).

3.1.4 Síntese dos Géis Derivados

3.1.4.1 Roteiro de Síntese

3.1.4.1.1 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com PMDA

Todas as vidrarias utilizadas foram levadas à estufa previamente para toda e qualquer eliminação de água presente, já que a reação de síntese deve ocorrer em meio anidro. As sínteses foram realizadas com estequiometria 1:1 em relação à quantidade em massa do dianidrido e OH disponíveis.

O propionato acetato foi purificado e em seguida, uma solução foi preparada adicionando-se a acetona na proporção de 1,0000 grama/10 mL do solvente; sob vigorosa agitação. Posteriormente adicionou-se o anidrido purificado também sob agitação, em sistema de refluxo fechado, a 76 °C. Finalmente foi adicionado o catalisador na proporção de 6,25% em massa em relação ao derivado de celulose; valor que foi obtido experimentalmente, como a quantidade ideal após várias sínteses. A reação chegou ao final após formação de um sólido visível no meio reacional. O gel sintetizado foi colocado em placa de petri e seco em estufa a 60 ° C por 96 horas.

3.1.4.1.2 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com BTDA e Géis de Acetato de Celulose com PMDA

Todas as vidrarias utilizadas foram levadas à estufa previamente para toda e qualquer eliminação de água presente. As sínteses dos géis foram realizadas com estequiometrias diferentes:

- Estequiometria 1:1 para propionato acetato de celulose;
- Estequiometria 3:1 para propionato acetato de celulose;
- Estequiometria de 3:1 para acetato de celulose;

Todas as estequiometrias são em relação à quantidade em massa do dianidrido e grupos OH disponíveis.

Os acetatos foram purificados e em seguida solubilizados em acetona na proporção de 1,0000 grama/10 mL do solvente, sob agitação vigorosa. Logo após a dissolução adicionou-se o dianidrido seco e purificado também sob agitação, em temperatura ambiente, em vidrarias fechadas e livres de umidade.

Em seguida foi adicionado o catalisador na proporção de 6,5% em massa em relação ao derivado de celulose. A reação atingiu seu ponto final quando apresentou o ponto de gel, caracterizado com o aumento visual da viscosidade do meio.

Para os géis em grânulos, o material sintetizado foi colocado em placas de petri e secas em estufa a 60°C por 96 horas.

Para os géis em forma de filme, o material foi espalhado com o auxílio de uma espátula em uma placa de vidro e em seguida colocado em estufa a 60°C por 96 horas.

3.1.4.2 Cálculo para Descobrir a Massa Necessária para Reagir Estequiometricamente com os Grupos OH Disponíveis

Para cada derivado de celulose empregado foram realizados os cálculos conforme o fluxograma da FIG. 3.1 e os dados obtidos são apresentados em seguida na Tabela 3.1:

FIGURA 3.1 Fluxograma dos cálculos utilizados para a síntese.

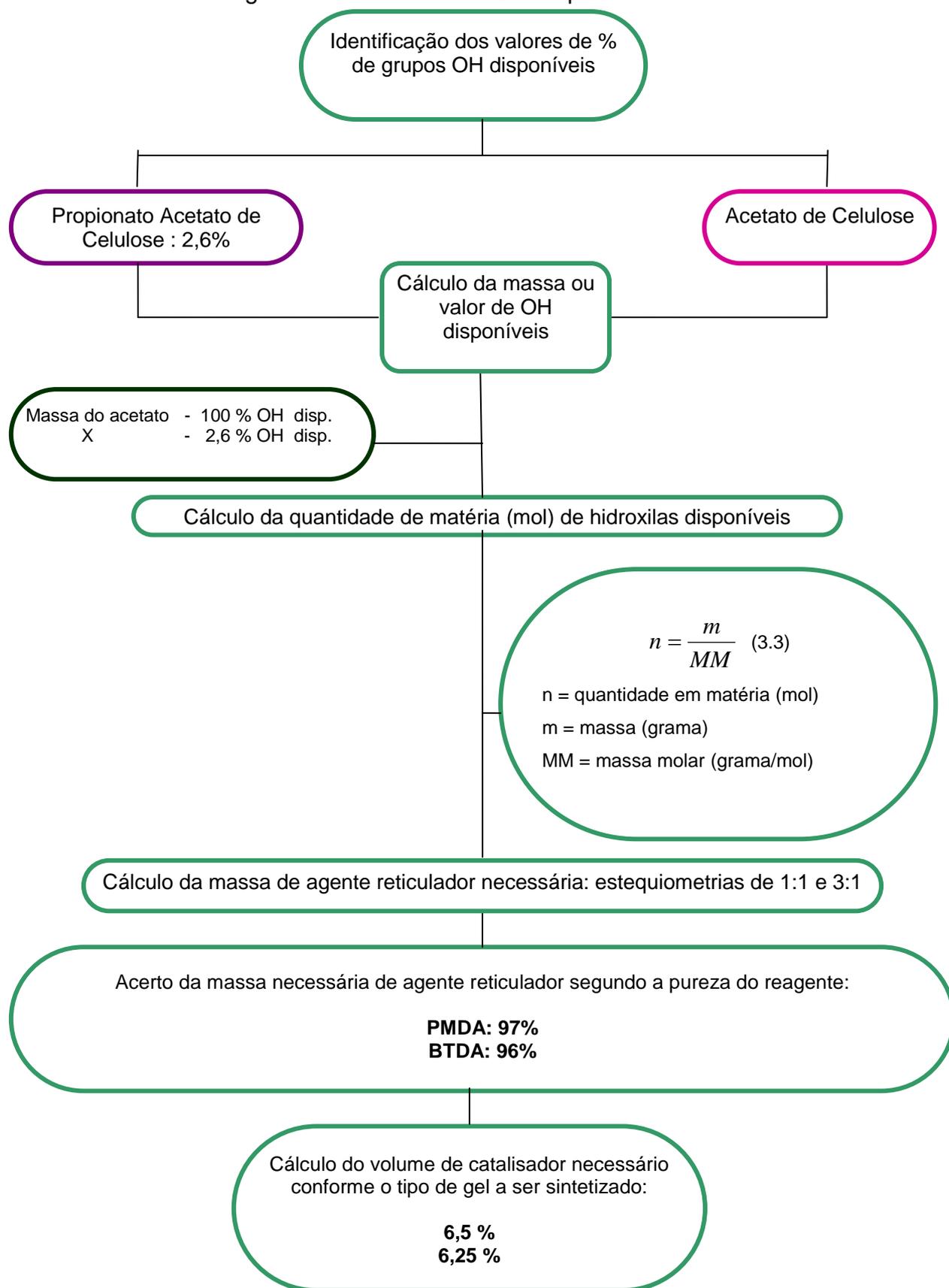


Tabela 3. 1 Valores para Síntese dos Géis e Aparência Visual dos Géis

Agente Reticulador: PMDA							
Código da Amostra	Éster de Celulose	Massa do Éster de Celulose (gramas)	Temperatura da Reação	Quantidade de matéria de OH disponíveis	Estequiometria	Massa do Agente Reticulador (gramas)	Aparência Visual do Gel
CAP P2	CAP	3,9866	78° C	$6,09 \times 10^{-3}$	1:1	1,3710	Branco
CAP P3	CAP	6,2579	78° C	$9,57 \times 10^{-3}$	1:1	2,1520	Branco
CA 3 P1	CA	3,9988	25° C	$7,48 \times 10^{-3}$	3:1	5,0484	Translúcido
Agente Reticulador: BTDA							
CAP B1	CAP	1,2212	25° C	$1,87 \times 10^{-3}$	1:1	0,6269	Branco
CAP B2	CAP	1,2285	25° C	$1,88 \times 10^{-3}$	1:1	0,6307	Branco
CAP B3	CAP	6,0763	25° C	$9,29 \times 10^{-3}$	1:1	3,1192	Branco
CAP B4	CAP	6,0490	25° C	$9,25 \times 10^{-3}$	1:1	3,1052	Branco
CAP 3 B1	CAP	4,0000	25° C	$6,11 \times 10^{-3}$	3:1	6,1603	Translúcido

3.1.5 Lavagem dos géis

Todos os géis passaram por um processo de lavagem para a eliminação do reagente excedente. Cada gel passou por uma técnica de lavagem diferente, já que os géis sintetizados a partir de propionato acetato de celulose, quando lavados em água apresentaram a proliferação de fungos de coloração avermelhada, sendo necessária a lavagem em soxhlet em sistema de refluxo.

Deste modo, os processos de lavagem ocorreram de forma diferenciada dependendo do gel em questão, todos os géis foram submersos totalmente nos solventes selecionados.

- Gel CAP P2, CAP P3, CAP B1, CAP B2 e CAP B3:

Lavados em Soxhlet com acetona em 45 horas com refluxo, após 18 dias em álcool 80% em temperatura ambiente; após a lavagem os géis, estes foram colocados em estufa para secagem, por 48 horas a 50 ° C.

- Gel CAP B4, CAP 3 B1:

Lavados em acetona 10 dias, em álcool 80 % por 15 dias e 48 horas em água desmineralizada em temperatura ambiente, após a lavagem os géis foram colocados em estufa para secagem, por 48 horas à 50 ° C.

- Gel CA 3 P1:

Lavado 10 dias em álcool 80 % e 20 dias em água desmineralizada em temperatura ambiente, após a lavagem os géis foram colocados em estufa para secagem, por 48 horas à 50 ° C.

Os géis foram considerados lavados e isentos de reagentes excedentes após a análise em UV- Vis dos extratos e comprovação da ausência de bandas típicas dos mesmos nos espectros.

O Espectrofotômetro utilizado foi o UV Genesys 10 UV Scanning (Thermo Scientific) com faixa de 190 nm a 1000 nm.

3.2 Granulometria dos Géis

Após a lavagem, os géis derivados CAP foram submetidos à granulometria, já que possuíam tamanhos variados de grânulos.

Foram submetidos à impactos contra uma superfície rígida com um pistilo, para a obtenção de grânulos com granulometria uniforme.

A granulometria foi possível a partir de método mecânico de moagem do gel, obtendo-se assim:

- Partículas > 1,41 mm,
- Partículas entre 1,41 e 0,841 mm,
- Partículas entre 0,841 e 0,5 mm,
- Partículas < de 0,5 mm.

A análise granulométrica foi realizada com peneiras da Bertel Indústria Metalúrgica, com peneiras para análise granulométrica segundo a ISO 3310/1 e com a utilização do equipamento de vibração Marconi.

FIGURA 3.2: A) e B) Peneiras para Análise Granulométrica; C) Equipamento de Vibração.



3.3 Ensaio Qualitativo para o Comportamento dos Materiais Obtidos em Diferentes Solventes

Amostras de cerca de 1 grama dos géis e dos reagentes foram adicionadas em tubos de ensaio de 10 mL. Vários solventes (5 mL) com diferentes parâmetros de Hildebrand/Hansen foram adicionados individualmente em cada tubo. Os testes

foram realizados em temperatura ambiente com agitação esporádica do meio. Os solventes empregados foram: Hexano, Heptano, Diclorometano, Tolueno e Ácido Acético.

O objetivo principal desse teste foi verificar a solubilidade de produtos e reagentes dos géis derivados.

3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR emite radiação eletromagnética na amostra como forma de energia, sendo esta energia absorvida e suficiente apenas para alterar as vibrações entre os átomos da amostra; e desta forma analisar as frequências de vibração presentes.

Cada molécula possui uma frequência característica, desta forma com a análise de FTIR foi possível identificar os grupos funcionais e caracterizar os géis obtidos.

O acetato de celulose, propionato acetato de celulose, PMDA, BTDA e os géis obtidos foram analisados.

A análise de FTIR foi realizada no equipamento Nicolet IR200 (Thermo Scientific), com varredura de 500 – 4000 cm^{-1} . As pastilhas foram preparadas homogeneizando-se 10 partes de KBr e 1 parte da amostra dos géis ou dos reagentes em um almofariz de ágata. Depois de homogeneizada, a mistura foi prensada e os espectros de transmissão das pastilhas foram então obtidos.

3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG (Termogravimetria) para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea, ambas abreviaturas são aceitas pela IUPAC. (Wendhausen)

Na termogravimetria, a massa da amostra (m), é continuamente registrada como função da temperatura (T) ou tempo (t).

Nas curvas os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra; a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) (Ionashiro, 2004).

Assim foram obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TGA, nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pelo gel, sendo possível observar as curvas de adsorção e o estudo da desidratação dos géis.

As análises foram realizadas na UFSCar campus de São Carlos, no equipamento TGA Q50; nas condições de 20°C / minuto, porta amostra de platina e gás de purga de nitrogênio, com 12 miligramas de amostra.

3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

DSC é a técnica que mede temperatura e fluxo de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura. A curva obtida é o registro do fluxo de calor dH/dt como função da temperatura (Ionashiro, 2004).

As análises foram realizadas no equipamento DSC Q20, dpUnion, em porta amostra de alumínio com fluxo de gás nitrogênio, nas condições de 10°C/minuto até 300 °C.

3.7 Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas de Acordo com a Teoria de Flory Rehner

O ensaio foi realizado com todos os géis sintetizados, sendo eles os grânulos e filmes secos, após todo o processo de lavagem, variando a análise conforme a geometria da amostra.

Preparação da amostra:

- Géis particulados: foram pesadas 0,0400 gramas do gel, que foi inserido em tubo de ensaio de vidro tampado com rolha. Após a identificação das amostras em duplicata, foram inseridos os solventes com seus respectivos valores de parâmetro de solubilidade conforme Tabela 3.2.

- Géis em filme: foram cortados os filmes na forma geométrica de um quadrado de 1 x 1 cm, e em seguida pesados, obtendo-se assim em média 0,0600 gramas do gel; que foi inserido em tubo de ensaio de vidro tampado com rolha. Após a identificação das amostras em duplicata, foram inseridos os solventes com seus respectivos valores de parâmetro de solubilidade conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros de Solubilidade dos Solventes

Parâmetros de Solubilidade	
Solvente	δ (cal/cm³)^{1/2}
Éter Etilico	7,4
Acetato de Etila	9,05
Benzeno	9,2
Acetona	9,9
Etanol	26,2
Água	23,4

O ensaio foi realizado na ausência total de luz até atingir o equilíbrio, de acordo com as normas ASTM 471 e ASTM 1239-55, permanecendo assim em uma caixa de isopor lacrada por 15 dias.

A porcentagem de intumescimento no equilíbrio é determinada pela Equação 3.4:

$$S\% = [(W - W_0) / W_0] \times 100 \quad (3.4)$$

Sendo S% o intumescimento no equilíbrio; W a massa final do corpo de prova e W₀ a massa inicial.

O grau de inchamento no equilíbrio que é expresso pelo parâmetro Q, é também chamado de Coeficiente de Inchamento no Equilíbrio e é determinado experimentalmente pela Equação 3.5 :

$$Q = (m_i - m_o) / m_o \times \rho \quad (3.5)$$

Sendo assim m_o é a massa do polímero seco, m_i a massa do polímero inchado e ρ a densidade do solvente (Santos et al., 2000).

3.7.1 Determinação da Densidade dos Géis

A determinação da densidade foi realizada através da técnica de picnometria.

O picnômetro foi adotado neste método para eliminar a interferência das bolhas formadas no interior do material, e se obter uma menor margem de erro.

A determinação da densidade dos hidrogéis em meio aquoso foi realizada com a seguinte metodologia:

- A temperatura da água desmineralizada foi medida e controlada em 25°C;
- Uma Placa de Petri foi colocada na balança analítica;
- Completou-se o picnômetro com capacidade de 10 mL com água desmineralizada, as paredes externas do picnômetro foram secas com papel absorvente, em seguida o picnômetro foi colocado sobre a Placa de Petri na balança e tarou-se a mesma;
- Pesou-se o picnômetro com água destilada e anotou-se a massa, esta massa foi adotada como m_1 . Em seguida, adicionou-se a amostra na Placa de Petri e adotou-se como m_2 ;
- A amostra foi então inserida no picnômetro, e em seguida o picnômetro foi novamente pesado, para a massa obtida, adotou-se m_3 ;
- Para cada amostra, o método foi feito em triplicata.
- A densidade das amostras foi calculada através da Equação 3.6 :

$$\rho_{\text{sólido}} = m_{\text{sólido}}/m_{\text{água}} \quad (3.6)$$

Sendo:

$m_{\text{sólido}} = m_2 - m_1$ é a massa do sólido (que possui volume V), e

$m_{\text{água}} = m_2 - m_3$, é a massa da água destilada que ocupa o mesmo volume V da amostra de sólido.

Observação: O método foi executado em triplicata e foi realizada a média dos valores obtidos.

3.7.2 Determinação do Volume Inicial

A determinação do volume inicial das amostras foi obtida através de cálculos matemáticos.

Com o valor da massa dos géis, foi possível obter o valor do volume através da Equação 3.7:

$$d = m / V \quad (3.7)$$

d = a densidade do hidrogel.

m = massa do hidrogel.

V = volume.

3.7.3 Determinação do Volume da Amostra Intumescida

O volume da amostra intumescida foi determinado através do deslocamento do volume de solvente.

O referido método foi realizado com a seguinte metodologia:

- Conhecendo-se o solvente em que a amostra sofreu maior coeficiente de inchamento (Q), utilizou-se uma proveta de 5 mL com graduação de 0,1 mL; em seguida adicionou-se 5mL do referido solvente;
- A proveta foi tampada para evitar a evaporação do solvente. Esse volume foi adotado como V_i , volume inicial;
- Foi pesado 0,0500 gramas do gel particulado seco, ou 0,0500 gramas do filme cortado em quadrados seco, e transferiu-se para a proveta, que foi vedada novamente;
- Após 14 dias e atingido o ponto de equilíbrio, foi realizada uma nova leitura do volume da proveta. Para este volume, foi adotado o volume final, (V_f);
- Após o término do procedimento, calculou-se o volume da amostra intumescida segundo a Equação 3.8.

$$V_{\text{amostra inchada}} = V_f - V_i \quad (3.8)$$

Observações: Este procedimento foi utilizado para obter o volume da amostra inchada, utilizado para calcular o volume reduzido V_r (volume da amostra seca / volume da amostra intumescida) necessário para calcular a densidade de ligações cruzadas. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

3.7.4 Grau de Inchamento no Equilíbrio e Parâmetro de Solubilidade dos Géis

O grau de inchamento no equilíbrio é expresso pelo parâmetro Q , que também é chamado de coeficiente de inchamento no equilíbrio e é determinado experimentalmente pela relação / equação (Gee, 1942 [apud Santos, et al., 2000]):

$$Q = \frac{(m - m_0)}{(m_0 \cdot \rho)} \quad (3.5)$$

Onde:

m_0 = massa do polímero seco.

m_i = a massa do polímero inchado.

ρ = densidade do solvente.

O parâmetro de solubilidade dos géis (δ_2) será igual ao valor de parâmetro de solubilidade do solvente (δ_1) correspondente a $Q_{\text{máx}}$

3.7.5 Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas

Após a obtenção dos dados experimentais foi possível determinar a densidade de ligações cruzadas nos hidrogéis aplicando-se a Equação 3.10:

$$\nu = - [\ln (1-V_r) + V_r + \chi V_r^2] / \rho V_1 (V_r^{1/3} - V_r / 2) \quad (3.9)$$

Nesta equação, ν é a densidade de ligações cruzadas que corresponde ao número de cadeias efetivo por unidade de volume, e é igual a ρ / M_c sendo ρ a densidade do polímero e M_c a massa molar média entre pontos de entrecruzamento (Santos, et al., 2000).

3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises das modificações superficiais nas estruturas dos géis secos foram realizadas no MEV.

As amostras dos géis foram completamente secas em estufa, após foi realizado o recobrimento com ouro em Sputtering com Argônio, no equipamento SCD 050 Sputter Coater da Bal-Tec.

A análise foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo XL30 Philips.

3.9 Adsorção e Liberação do Herbicida

3.9.1 Adsorção do Herbicida Paraquat

Para o ensaio de adsorção foram colocadas amostras de 0,20 mg dos géis em tubos Falcon de 10 mL, recobertos com papel alumínio.

O gel foi colocado em contato com 5 mL da solução 25 μ molar do herbicida Paraquat em tubos Falcon fechados. Os tubos permaneceram sob repouso, em temperatura controlada na Câmara climática Cienlab na temperatura de 24,5°C, umidade de 64,5% e protegidos da luz.

Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas do meio de imersão de tempos em tempos e analisadas no Espectrofotômetro Quimis UV-Vis de Varredura (modelo 9798UXUS), no comprimento de onda $\lambda = 254,9$ nm, a fim de verificar a diminuição da concentração do Paraquat na solução. Foi utilizada cubeta de quartzo e os ensaios foram realizados em triplicata.

3.9.2 Preparação das Amostras para o Ensaio de Liberação

Após o término do ensaio de adsorção que foi findado, após se alcançar o equilíbrio da adsorção, os tubos Falcon foram colocados na Centrífuga Centribio, por 15 minutos à 3200 rpm/ minuto; para retirada da solução de paraquat sobrenadante com pipeta de Pasteur.

Após a retirada da solução, os géis foram colocados e identificados em placas de petri para secagem, a secagem foi realizada em estufa à 26°C por 48 horas.

3.9.3 Liberação Controlada

Os géis secos foram novamente colocados em tubos Falcon recobertos com papel alumínio, e em seguida foram adicionados 5 mL de água desmineralizada.

Os tubos permaneceram sob repouso, em temperatura controlada na Câmara Climática Cienlab na temperatura de 24,5 °C, umidade de 64,5% e protegidos da luz. Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas do meio de imersão de tempos em tempos e analisadas em UV-Vis, no comprimento de onda de $\lambda = 254,9$ nm, a fim de verificar o aumento da concentração do Paraquat na solução.

Os ensaios foram realizados com cubeta de quartzo e em triplicata para todas as amostras.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1. Resultados das Caracterizações da Matéria – Prima: Determinação do Grau de Substituição

A determinação do Grau de Substituição (GS) por desesterificação dos grupos acetato confirmou os valores apresentados pelos fornecedores dos acetatos.

Os valores são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2 para cada uma das amostras analisadas, bem como os valores encontrados para a porcentagem de grupos acetil.

Tabela 4.1 Dados para Propionato Acetato de Celulose para Obtenção de % GA e GS

Propionato Acetato de Celulose			
Amostra	Massa em gramas	% GA	GS
Amostra 1	0,5012	31,44	1,71
Amostra 2	0,5003	33,68	1,89
Amostra 3	0,5002	31,06	1,68
Média		32,06	1,76

Como se observou a média do Grau de Substituição foi de 1,76; o desvio padrão foi de 0,11.

Abaixo na Tabela 4.2, temos os dados obtidos para o Acetato de Celulose:

Tabela 4.2 Dados para Acetato de Celulose para obtenção de % GA e Grau de Substituição

Acetato de Celulose			
Amostra	Massa	% GA	GS
Amostra 1	0,5013	38,86	2,36
Amostra 2	0,5051	41,60	2,64
Amostra 3	0,5073	36,24	2,11
Média		38,90	2,37

Como se observou a média do Grau de Substituição foi de 2,37; o desvio padrão foi de 0,26.

Segundo dados do fabricante o acetato de celulose possui 39,7% GA e o propionato acetato de celulose como de se esperar possui um valor inferior ao do CA.

Os valores obtidos foram próximos dos citados pelo fabricante, porém inferiores como se pode observar, porém dentro dos valores aceitáveis destes materiais, assim sendo, percebe-se que o material possui um teor de pureza inferior ao que o fabricante alega.

4.2. Resultados das Sínteses dos Géis

4.2.1 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com PMDA

Os géis obtidos da síntese entre CAP e PMDA sob refluxo obtiveram seu término somente após o material ser levado à estufa; este comportamento foi comprovado a partir do ensaio qualitativo da inserção do gel em seu solvente inicial, a acetona; se o material apresenta-se insolúvel existe a formação do gel.

O material foi solubilizado em acetona quando não levado à estufa, e após ser levado à estufa demonstrou-se insolúvel, evidenciando a formação do gel.

A síntese durou cerca de 3 horas e 15 minutos, quando visualmente havia se esgotado o solvente.

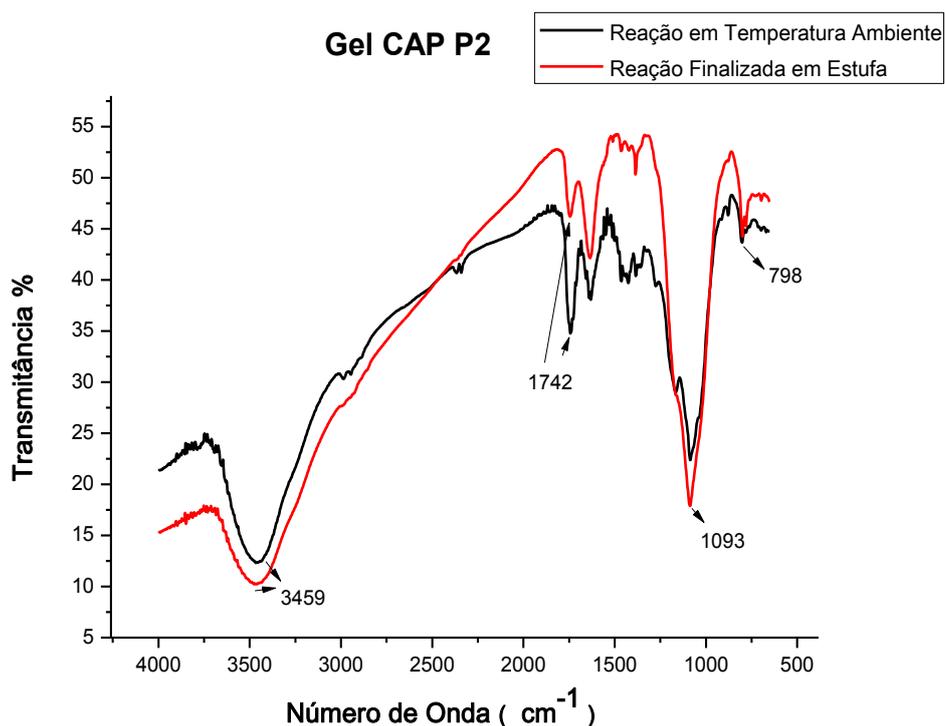
A FIG. 4.1 mostra os espectros de FTIR para o gel CAP P2 à temperatura ambiente e após totalmente seco em estufa.

Foi possível observar modificações importantes no espectro de FTIR do gel após levado à estufa, quando comparado com o gel analisado logo após o aumento da viscosidade do material.

Bandas de carbonilas mais intensas em 1740 cm^{-1} presentes no dianidrido, referentes a deformação axial de carbonila de dianidridos cíclicos, são consumidas após o gel ser levado à estufa, o que indica reação pós-cura devido ao aquecimento; a banda intensa de adsorção de carbonila do PMDA é mostrada na FIG. 4.20. A banda de 1093 cm^{-1} típica de deformação axial simétrica de éter, encontra-se mais pronunciada pós cura.

De forma adicional, o aumento da intensidade da banda de 798 cm^{-1} após aquecimento, evidencia a inclusão de anéis aromáticos na estrutura do gel; a banda de 798 cm^{-1} é atribuída às vibrações angulares fora do plano das ligações C-H do anel aromático.

FIGURA 4.1 Espectro de FTIR do Gel CAP P2 para a evidência da reação de reticulação.



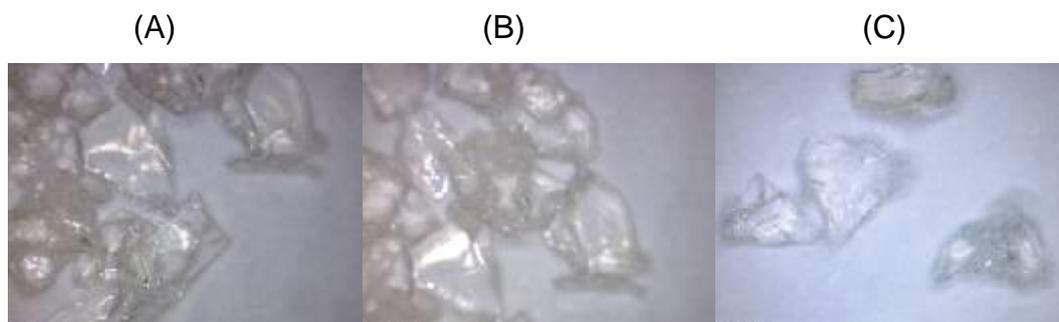
O gel possui coloração transparente e foi obtido em grânulos, devido ao seu processo de síntese.

A granulometria foi possível a partir de método mecânico de moagem do gel, obtendo-se assim:

- Partículas > 1,41 mm,
- Partículas entre 1,41 e 0,841 mm,
- Partículas entre 0,841 e 0,5 mm,
- Partículas < de 0,5 mm.

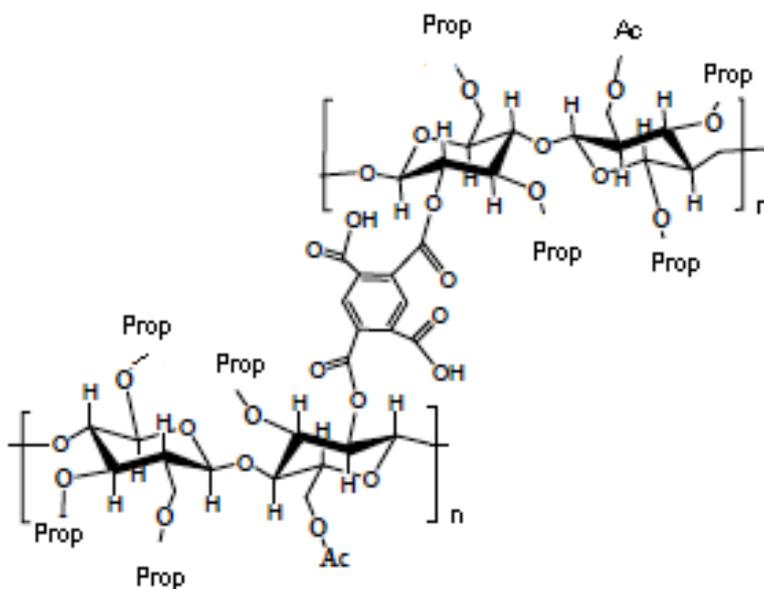
Fotos dos géis secos foram retiradas do microscópio digital Dino-Lite, com aumento de 150 vezes e são mostradas nas FIG. 4.2 A), B) e C).

FIGURA 4.2: Fotos dos Géis Secos CAP P3 A); B); C).



Uma possível estrutura para o gel obtido é apresentada na FIG. 4.5.

FIGURA 4.3 Possível estrutura molecular para o gel CAP P3.



4.2.2 Síntese dos Géis de Propionato Acetato de Celulose com BTDA

A síntese ocorreu em cerca de 2 horas, qualitativamente, observou-se a formação do gel, quando o meio reacional tornou-se viscoso. Para se comprovar o término da reação, uma fração do meio reacional foi retirada e rapidamente adicionada em acetona; a não solubilização do material indicou a formação do gel. O material foi

sintetizado em forma de filme e grânulos e possui coloração levemente amarelada, devido à coloração característica do BTDA.

Para a síntese de filmes, quando o material atingiu o ponto de gel, este foi distribuído com o auxílio de uma espátula sob uma superfície de vidro e então levado à estufa.

Para a síntese de grânulos, quando o material atinge o ponto de gel, é retirado do béquer, inserido em placas de petri e levado à estufa, após este processo o material é moído através do método mecânico de moagem, obtendo-se assim:

- Partículas > 1,41 mm,
- Partículas entre 1,41 e 0,841 mm,
- Partículas entre 0,841 e 0,5 mm,
- Partículas < de 0,5 mm.

A análise granulométrica foi realizada com peneiras granulométricas.

Fotos dos géis foram retiradas do microscópio digital Dino-Lite, com aumento de 150 vezes e 200 vezes, e são apresentadas nas FIG. 4.4: A) à F).

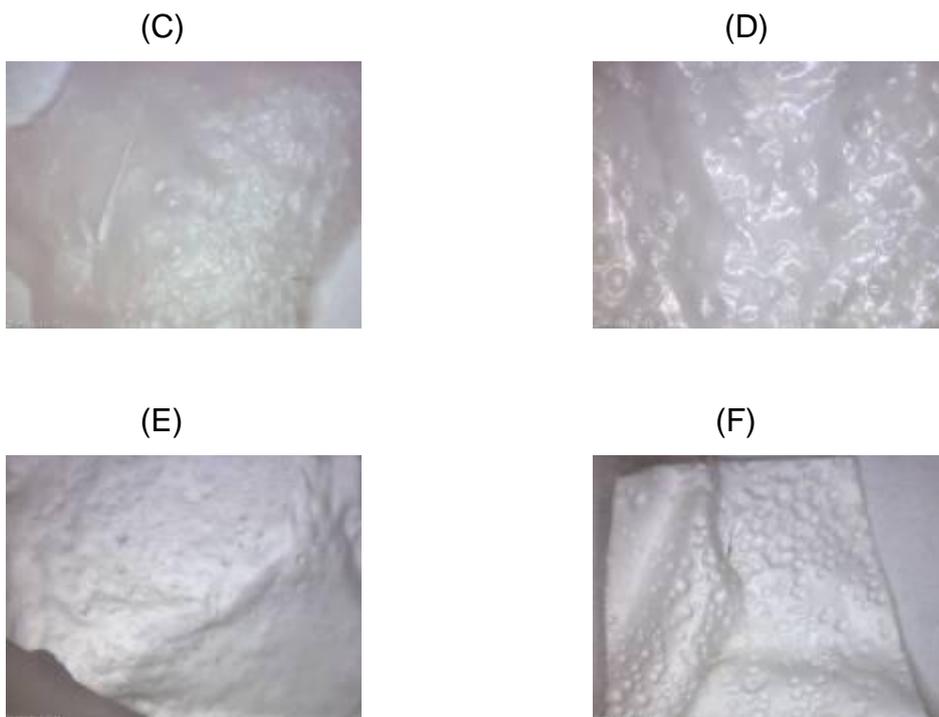
FIGURA 4.4 Fotos do Gel CAP B Secos: A) e B) Fotos do Gel CAP B1 Particulado; C) e D) Fotos do Filme CAP B4; E) e F) Foto do Filme CAP 3B1.

(A)



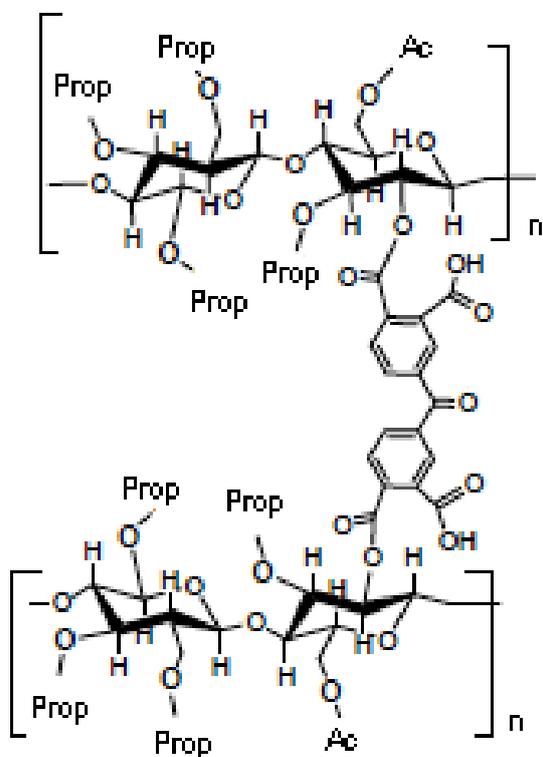
(B)





Uma possível estrutura para o gel obtido é apresentada na FIG. 4.5.

FIGURA 4.5 Possível estrutura molecular para o gel CAP B.



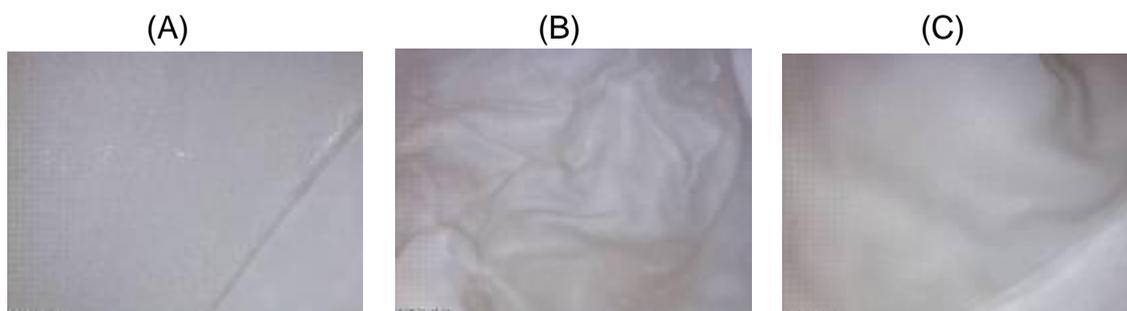
4.2.3 Síntese dos Géis de Acetato de Celulose com PMDA

A síntese ocorreu em cerca de 6 horas, qualitativamente, observou-se a formação do gel, quando o meio reacional tornou-se viscoso.

O material foi sintetizado em forma de filme, tendo aspecto visual translúcido e praticamente sem bolhas quando comparado ao filme de CAP + BTDA.

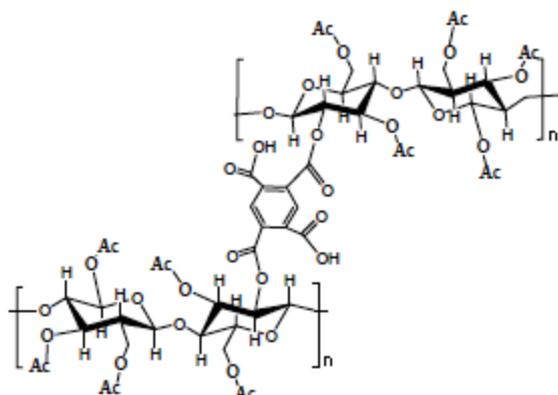
Fotos dos géis foram retiradas do microscópio digital Dino-Lite, com aumento de 150 vezes e 200 vezes; sendo estas apresentadas nas FIG. 4.6: A) à C).

FIGURA 4.6 Fotos do Filme seco de CA 3 P 1: A), B) e C).



Uma possível estrutura para o gel obtido é apresentada na FIG. 4.7.

FIGURA 4.7 Possível estrutura molecular para o gel CA 3 P1.



4.3 Processo de Lavagem

Usualmente géis derivados de celulose, têm o seu processo de lavagem em água destilada ou desmineralizada, os géis sintetizados a partir de propionato acetato de celulose, diferentemente dos demais géis encontrados na literatura, não podem ser lavados para a eliminação dos reagentes excedentes em água, podendo se tornar um possível meio de cultura para fungos, como se observa na FIG. 4.8; onde o gel após lavagem apresenta coloração avermelhada, adquirida no processo de lavagem. Esta afirmação foi confirmada, com a inserção destes géis em meio de cultura, como se observa nas FIG. 4.9 A) e B).

FIGURA 4.8 Gel CAP seco em estufa após processo de lavagem em água.



Os géis foram inoculados em meio de cultura do tipo BDA (Batata - Dextrose - Ágar); em placas de petri esterilizadas em autoclave por 20 minutos a 121° C, sob pressão de 1,1 Kgf/cm². Foram adicionados 20 mL de BDA na placa de petri e então o gel foi retirado da vidraria em que estava sendo lavado, e após eliminar o excesso de água foi colocado delicadamente no meio de cultura preparado, e mantidos em temperatura ambiente por 24 horas para a observação da proliferação dos fungos. Os ensaios foram realizados em duplicata.

É evidente que a proliferação de fungos ocorreu no gel; fungos do tipo bolor com colônias vermelhas e brancas; além da presença de filamentos em todos os meios de cultura do gel; o que indica que o gel pode ser estudado como um material alternativo para meio de cultura de fungos específicos.

FIGURA 4 9: A) e B) Géis inoculados em BDA após 24 horas.



4.4 Ensaio Qualitativo para o Comportamento dos Materiais Obtidos em Diferentes Solventes

O objetivo principal desse ensaio foi a determinação de um solvente apropriado para a purificação dos géis e o comportamento deste em diferentes solventes.

Com o término da reação de reticulação, é de extrema importância a eliminação dos reagentes excedentes do material; o solvente ideal é aquele que solubiliza os reagentes e que não degrada ou solubiliza os derivados de celulose modificados.

Pode-se observar que os produtos obtidos das reações de síntese levaram a formação de um gel derivado; já que estes são insolúveis nos solventes polares e apolares testados. Um teste qualitativo para se observar a ocorrência da reação de reticulação, é o teste de solubilidade destes géis em acetona, que é solvente utilizado na síntese, e também nos demais solventes testados; a não solubilização do material caracteriza qualitativamente a formação dos géis superabsorventes.

Através do teste de solubilidade e pelo processo de lavagem, também foi possível a observação visual do intumescimento do material em acetona, álcool etílico e ácido acético, nos demais solventes não foi observado significativo intumescimento visual.

Este ensaio foi realizado para a definição de solventes alternativos, que seriam determinados quando os reagentes fossem solúveis no solvente e os géis insolúveis neste. Observando-se a Tabela 4.3 conclui-se que solventes alternativos são diclorometano e ácido acético; estes solventes não foram utilizados nas lavagens já

que possuem um maior potencial tóxico ao meio ambiente, quando comparado aos solventes empregados na lavagem já citados.

Tabela 4.3 Tabela de Solubilidade dos Materiais Obtidos em Diferentes Solventes

Solventes Apolares						Solventes Polares			
Hexano		Heptano		Tolueno		Diclorometano		Ácido Acético	
CA		CA		CA		CA	S	CA	S
CAP		CAP		CAP	S	CAP	S	CAP	S
CAP+		CAP+		CAP+		CAP+		CAP+	
PMDA		PMDA		PMDA		PMDA		PMDA	
CAP +		CAP +		CAP +		CAP +		CAP +	
BTDA		BTDA		BTDA		BTDA		BTDA	
CA+		CA+		CA+		CA+		CA+	
PMDA		PMDA		PMDA		PMDA		PMDA	

S = Solúvel / | = Insolúvel
 CAP + PMDA = CAP P
 CAP + BTDA = CAP B
 CA + PMDA = CA 3P1

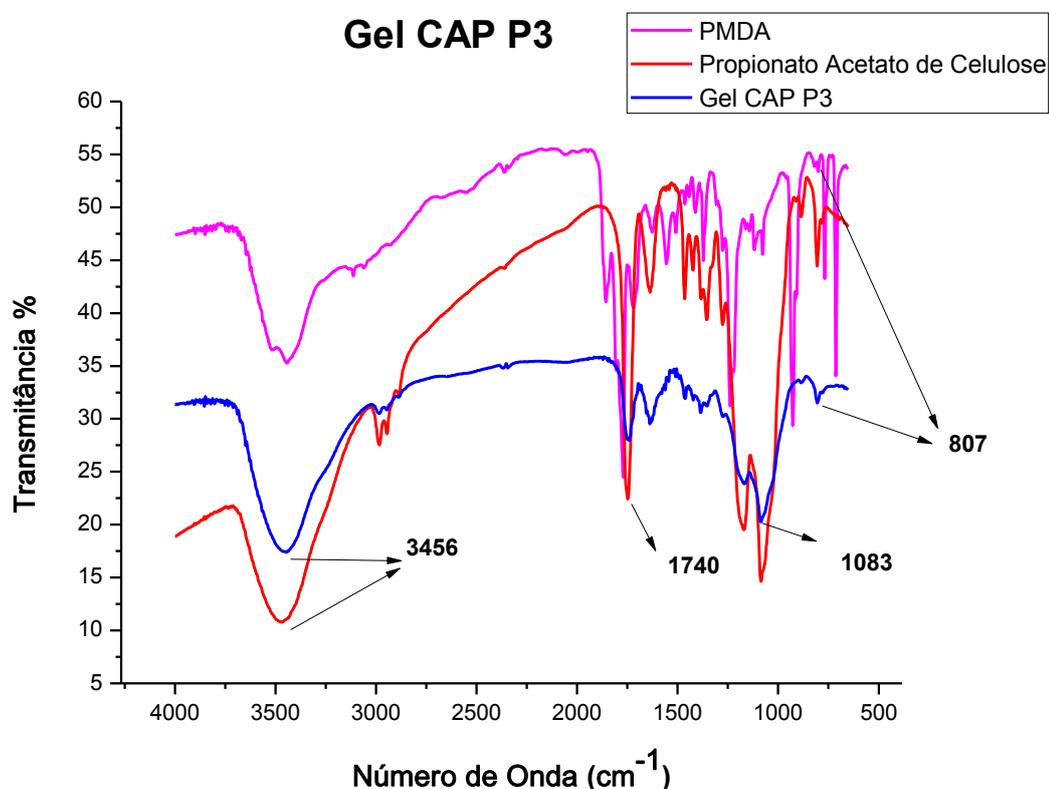
4.5 FTIR Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR obtidos demonstram o surgimento de novas bandas e evidenciam a formação de novos materiais, com formação de produtos que são compostos de uma rede polimérica formada por ligações covalentes. Os espectros apresentados são dos géis lavados e secos.

4.5.1 Gel CAP + PMDA

Na FIG. 4.10 temos os espectros de FTIR do Gel CAP P3, sendo algumas bandas tipicamente importantes do ponto de vista comparativo: as bandas de 807 cm^{-1} são atribuídas às vibrações angulares fora do plano das ligações C-H do anel aromático. As bandas presentes em 1083 cm^{-1} são típicas de deformação axial simétrica de C-O-C de éter, em 1740 cm^{-1} são atribuídas a deformação axial de C=O de ésteres e, onde temos uma diminuição da intensidade desta banda no gel, que é bem pronunciada no CAP, identificando assim a alteração química da cadeia por consequente incorporação de carbonilas do PMDA; em 3456 cm^{-1} aparece a deformação axial de O-H, larga, determinando ligação de hidrogênio intermolecular, que se apresenta menos intensa no gel devido as reações que ocorreram nas hidroxilas anteriormente disponíveis.

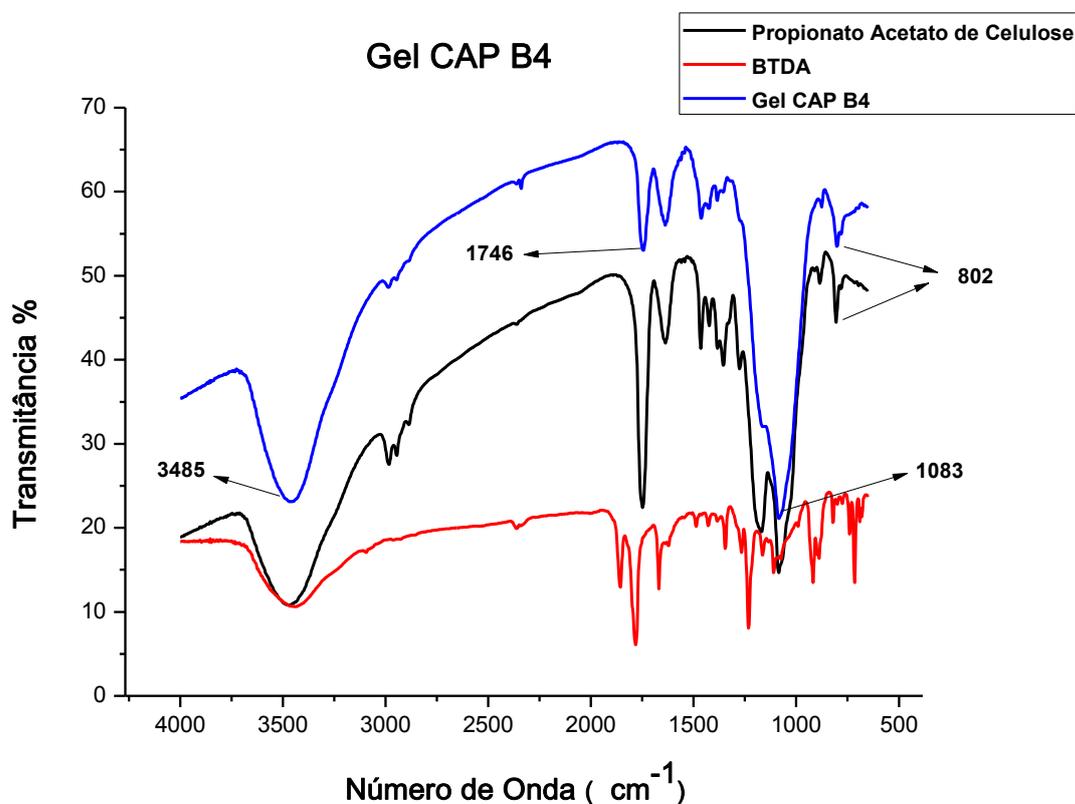
FIGURA 4.10 FTIR comparativo do Gel CAP P3, PMDA e Propionato Acetato de Celulose.



4.5.2 Gel CAP + BTDA

Na FIG. 4.11 pode ser observado os espectros comparativos de FTIR do gel CAP B4, que apresenta bandas em 3485 cm^{-1} evidenciando a deformação axial de O–H, larga, determinando ligação de hidrogênio intermolecular, que se apresenta menos intensa no gel devido as reações que ocorreram nas hidroxilas; em 1746 cm^{-1} são atribuídas a deformação axial de C = O de ésteres e, onde temos uma diminuição da intensidade desta banda no gel, que é bem pronunciada no CAP, identificando assim a alteração química da cadeia por conseqüente incorporação de carbonilas do BTDA e bandas 1083 cm^{-1} típica de deformação axial simétrica de C-O-C de éter; bandas de as bandas de 802 cm^{-1} são atribuídas às vibrações angulares fora do plano das ligações C-H do anel aromático.

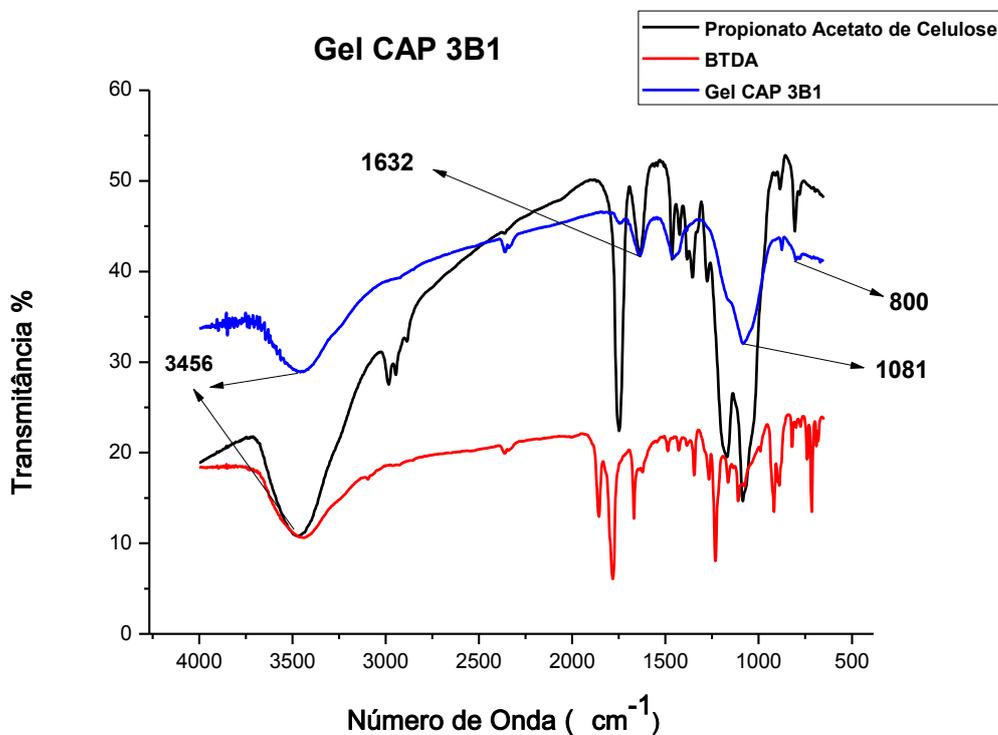
FIGURA 4.11 FTIR comparativo do Gel CAP B4, BTDA e Propionato Acetato de Celulose.



4.5.3 Gel CAP + BTDA

Na FIG. 4.12 temos os espectros de FTIR do Gel CAP 3B1, do BTDA e do Propionato Acetato de Celulose, onde podemos observar as bandas de 1632 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C = O de ésteres e, onde temos uma diminuição da intensidade desta banda no gel, que é bem pronunciada no CAP, identificando assim a alteração química da cadeia por conseqüente incorporação de carbonilas do BTDA, 1081 cm^{-1} deformação axial simétrica de C-O-C de éter; bandas de 800 cm^{-1} atribuídas às vibrações angulares fora do plano das ligações C-H do anel que são presentes no gel e ausentes no substrato de partida, em 3456 cm^{-1} aparece a deformação axial de O-H, larga, determinando ligação de hidrogênio intermolecular, que se apresenta menos intensa no gel devido as reações que ocorreram nas hidroxilas.

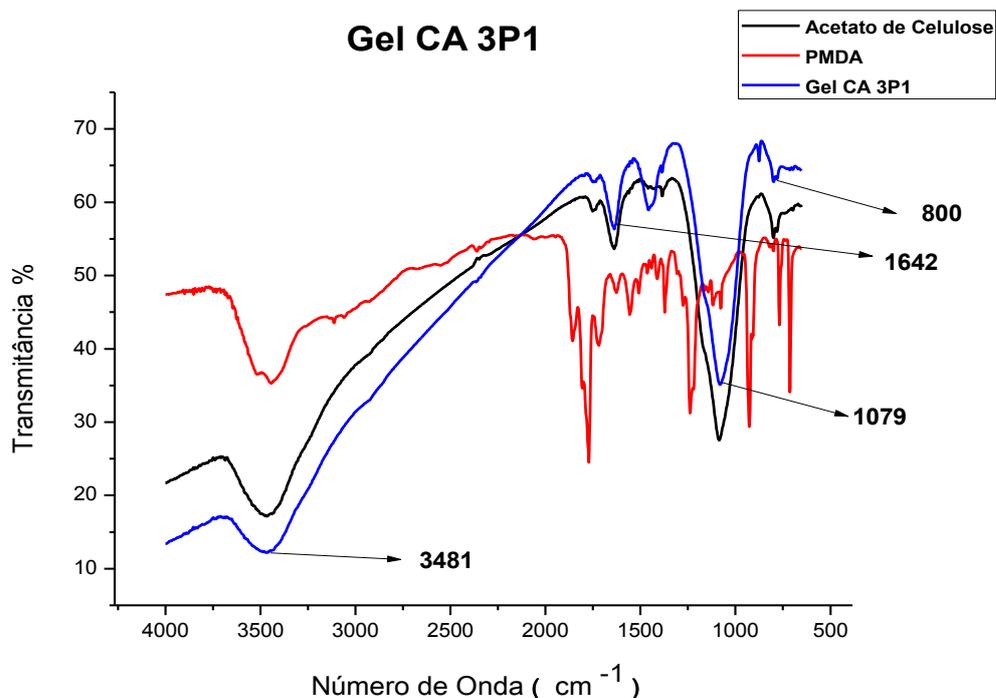
FIGURA 4.12 FTIR comparativo do Gel CAP 3B1, BTDA e Propionato Acetato de Celulose.



4.5.4 Gel CA + PMDA

Na FIG. 4.13 temos o comparativo com os espectros de FTIR do gel CA 3P1, que apresenta bandas em 3481 cm^{-1} atribuídas à deformação axial de O–H, larga, determinando ligação de hidrogênio intermoleculares, 1642 cm^{-1} deformação axial de C = O de ésteres e, onde temos uma diminuição da intensidade desta banda no gel, que é bem pronunciada no CA, identificando assim a alteração química da cadeia por conseqüente incorporação de carbonilas do PMDA, 1079 cm^{-1} de deformação axial simétrica de C-O-C e 800 cm^{-1} são atribuídas às vibrações angulares fora do plano das ligações C-H do anel aromático.

FIGURA 4.13 FTIR comparativo do Gel CA 3P1, PMDA e Acetato de Celulose.



4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

4.6.1 TGA dos Agentes Reticuladores

Foi possível obter os dados das curvas e suas derivadas pertinentes para o estudo das propriedades dos diferentes géis, comparando-as com os dos agentes

reticuladores, deste modo foram obtidas as curvas TGA e suas respectivas derivadas como se segue nas FIG. 4. 14 e 4.15 para os agentes reticuladores.

FIGURA 4.14 Curva TGA Comparativa dos Agentes Reticuladores.

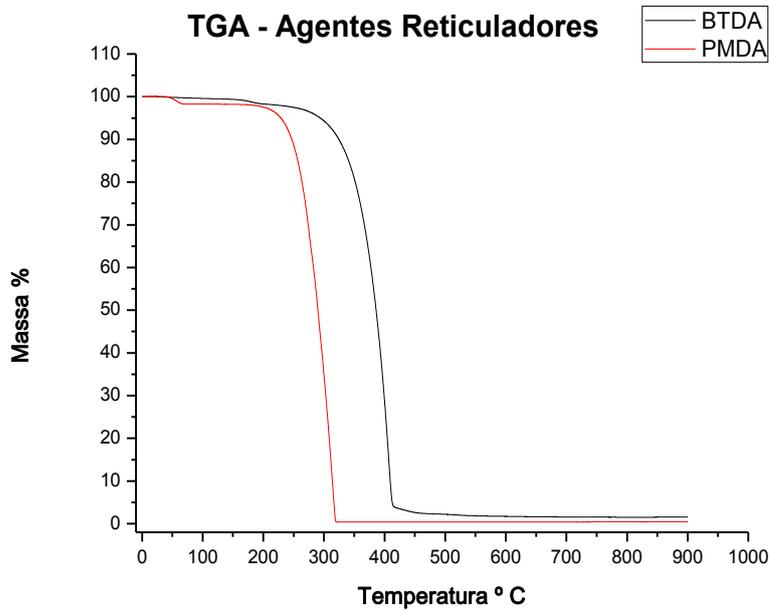
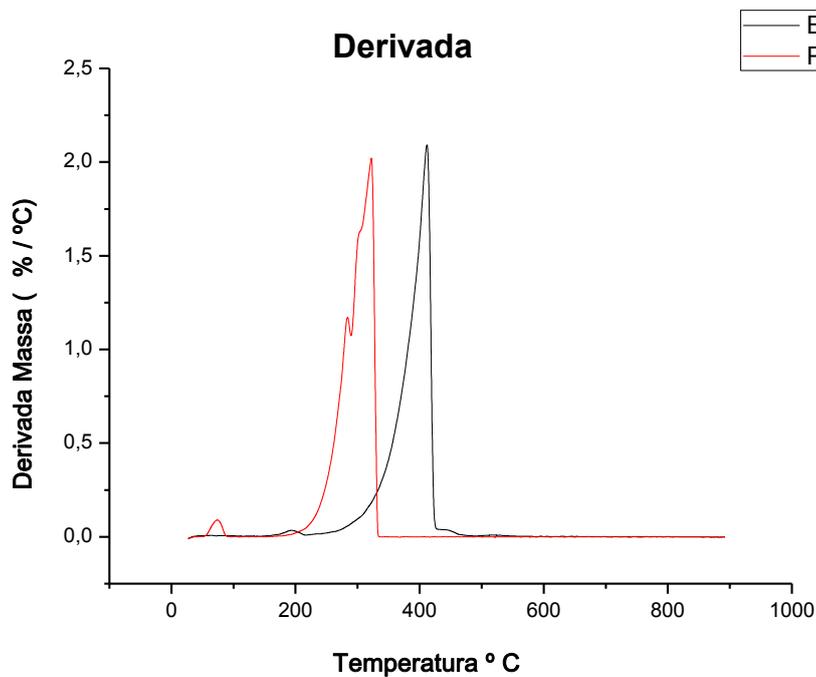


FIGURA 4.15 Derivada de TGA Comparativa dos Agentes Reticuladores.

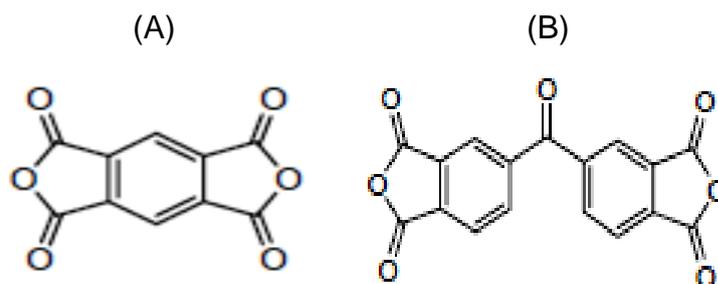


Observam-se eventos para a DTG de PMDA, em 60°C observa-se a primeira perda de massa que pode ser atribuída à perda de massa de água em aproximadamente 2%, em seguida um evento em 270°C que é atribuído à desidratação do ácido carboxílico e após evento que se inicia em 278,1°C com a fusão do material, estendendo-se a 325,6°C quando o PMDA é degradado, com perda de 97,85% em massa e geração de 0,40% residual.

Para os eventos do BTDA, temos a desidratação em 100°C, seguida da desidratação do ácido e sua fusão em 200°C, degradação iniciando-se em 364,5 °C e findada em 418,9°C, com perda de 97,01% em massa e formação de carvão com massa residual em 2,196%.

A diferença entre as temperaturas de degradação se deve a estrutura molecular dos agentes reticuladores; a maior estabilidade da molécula de BTDA é evidenciada com o maior valor de temperatura necessária para o início da degradação; isto se deve à carbonila da cetona que permite que a molécula apresente um número maior de freqüências vibracionais quando esta é comparada com a molécula de PMDA, que é uma estrutura plana e rígida. A maior estabilidade do BTDA também se deve à estabilização gerada pela ressonância entre a carbonila de cetona e o anel aromático, além de sua cadeia apresentar-se mais volumosa.

FIGURA 4.16 Estrutura molecular dos Agentes Reticuladores: A) PMDA e B) BTDA.



4.6.2 TGA dos Géis Derivados de Propionato Acetato de Celulose

As FIG. 4.17 e 4.18 apresentam as curvas de TGA e de DTG dos géis derivados de CAP e de CAP.

FIGURA 4.17 Curva de TGA Comparativa de todos os Géis de Propionato Acetato de Celulose Obtidos.

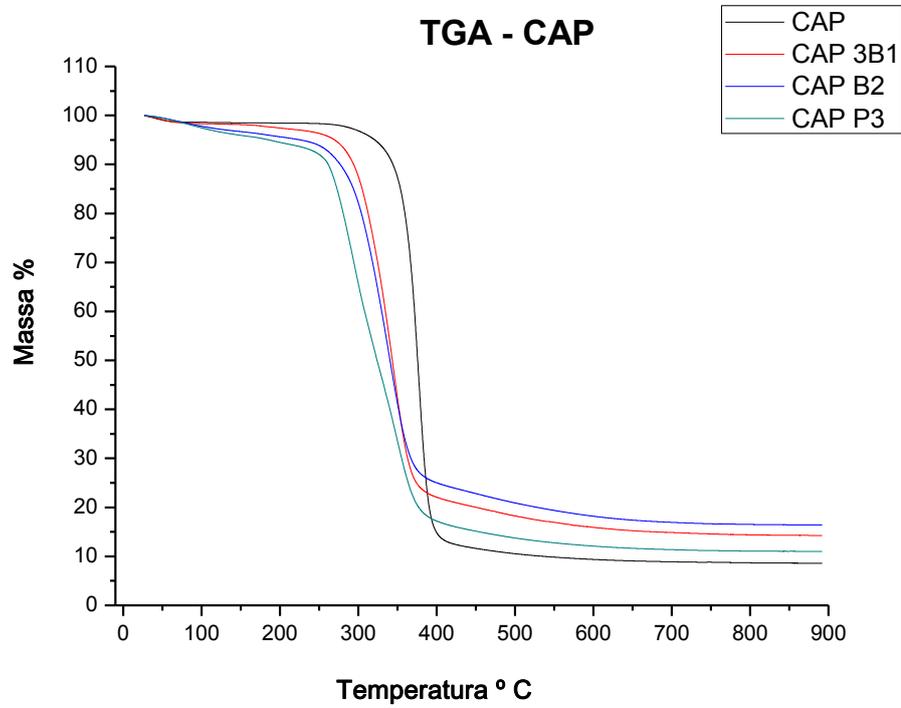
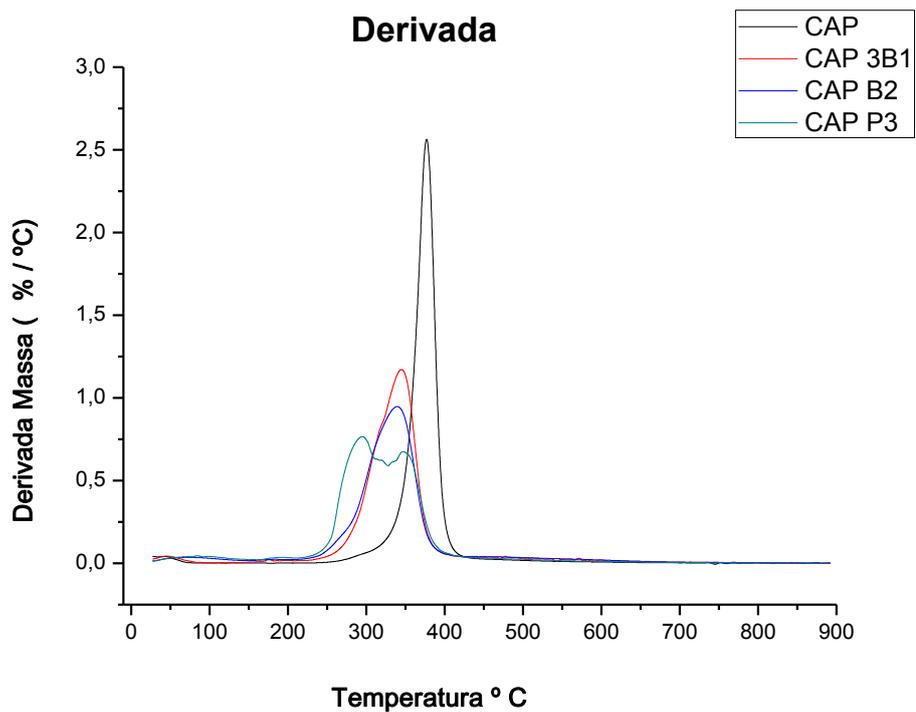


FIGURA 4.18 Derivadas das Curvas TGA Comparativas de todos os Géis de Propionato Acetato de Celulose Obtidos.



Analisando-se o TGA e DTG, foi possível observar:

- CAP: Desidratação em 60°C, com perda de água em aproximadamente 5% em massa, degradação inicia-se em 357,6°C com término em 389,3°C com perda de massa em 85,45% e formação residual (carvão) de 12,18%.

- CAP 3 B1: Desidratação em 60°C, com perda de água em aproximadamente 5% em massa, em 160°C degradação do dianidrido, degradação da cadeia com início em 305,4°C e término em 366,1°C, com perda mássica de 77,26% e formação residual de 19,13%.

- CAP B2: Desidratação em 60°C, com perda de água em aproximadamente 8% em massa, em 160°C degradação do dianidrido, degradação da cadeia com início em 295,9°C e término em 365,39°C, com perda mássica de 71,29% e formação residual de 23,31%.

- CAP P3: Desidratação em 80°C, com perda de água em aproximadamente 8% em massa, em 170°C degradação do dianidrido, o primeiro evento ocorreu em 265,53 °C com perda mássica de 45,86% com seu ponto final em 361,80°C. O segundo evento ocorreu com início nesta temperatura e término em aproximadamente 400°C, com perda de 32,22% em massa e após obtenção de resíduo em 15,54% em massa em relação ao material de partida.

As curvas de TGA dos géis de CAP + BTDA mostram dois eventos de perda de massa, o primeiro evento foi atribuído à degradação dos substituintes da cadeia de celulose e o segundo evento foi atribuído, principalmente, à degradação da cadeia polimérica do propionato acetato de celulose (OLIVEIRA, 2008).

Conforme a redução da Td e da temperatura onde a perda de massa tem início sugere-se que, parte da degradação inicial é devido à degradação do BTDA.

Foi evidenciada também a importância da necessidade da purificação dos reagentes antes da reação, já que as reações devem ser somente em meio anidro e o Propionato Acetato de Celulose apresentou perda de 5% em massa, constatando a presença de água no reagente.

Observa-se também que a obtenção de resíduos para os géis de CAP reagidos com BTDA, são superiores aos resíduos do CAP, sendo assim característica dos géis estas cinzas, devido ao agente reticulador BTDA, que apresenta 2 anéis aromáticos como fontes importantes de carbono.

Para análise do gel de CAP entrecruzado com PMDA, pode-se observar a presença de 2 eventos bem visíveis; isto pode ser explicado em razão do dianidrido PMDA, que possui uma temperatura de fusão e degradação inferior ao do BTDA, desta forma no primeiro evento evidencia-se a degradação do PMDA na cadeia, e em seguida a degradação da cadeia polimérica.

O teor de cinzas é inferior quando comparado ao dos géis de CAP + BTDA, isto é explicado devido à característica do agente reticulante, já que o PMDA quase não gera cinzas quando comparado ao BTDA; desta forma o gel entrecruzado com PMDA também possui esta característica.

A partir das curvas de TGA e DTG pode-se concluir que o entrecruzamento das cadeias de propionato acetato de celulose por qualquer um dos dianidridos leva a uma redução na temperatura de degradação (Td) quando comparadas aos polímeros; como pode ser observado na Tabela 4. 4; este aspecto já havia sido observado em outro trabalho do grupo, realizado por Oliveira (2008):

Tabela 4. 4 Temperatura de Degradação dos Géis Derivados de Propionato Acetato de Celulose e Propionato Acetato de Celulose

Temperatura de Degradação dos Géis Derivados de Propionato Acetato de Celulose e Propionato Acetato de Celulose	
Material	Temperatura (° C)
CAP	357,58
CAP 3B1	305,38
CAP B2	295,92
CAP P3	265,53

Após a análise das temperaturas de degradação foi possível concluir que, géis entrecruzados apresentam uma menor temperatura de degradação devido à presença de grupos aromáticos e as reticulações presentes no material.

O gel CAP 3B1 possui uma temperatura de degradação ligeiramente superior em relação ao gel CAP B4, o CAP 3B1 possui um M_c superior ao do CAP B4, como pode se observar na Tabela 4.5.

Pode-se considerar então que as temperaturas são bem próximas, porém a densidade de ligações cruzadas é bem diferente, o que permitiria evidenciar que CAP 3B1 deveria ter uma temperatura de degradação inferior ao gel CAP B2, já que ambos possuem os mesmos reagentes e o que os diferencia é a condição de síntese; quando temos o emprego de excesso de reagente e então uma maior densidade de ligações cruzadas, que possui uma maior quantidade de ligações éster que são menos estáveis que as ligações de carbono, mais presentes em CAP B2, já que seu M_c é de 2596 enquanto o de CAP 3B1 é de 1064.

Sendo assim um menor M_c indicaria uma T_d menor, o que não ocorreu nesta análise, isto pode ser explicado como uma pequena variação na temperatura quando comparados os dois materiais; o que não permite argumentos a respeito de uma grande variação de temperatura, que evidenciaria a diminuição da estabilidade térmica do material devido às suas ligações químicas predominantes; ou ocorreu durante a análise a existência de algum valor equivocado, ficando então evidenciada a necessidade de um estudo mais aprofundado das propriedades térmicas do material. Para os géis derivados de BTDA conclui-se que possuem T_d semelhantes, e que quando comparadas ao polímero de partida CAP, possuem valores inferiores determinando a existência da adição de grupos funcionais ésteres na cadeia, que ocasionam uma instabilidade térmica devido à natureza desta ligação química, determinando a reticulação das cadeias.

Para o gel CAP P3, existe uma grande diferença em relação à T_d quando comparada ao polímero de partida CAP, e também aos outros géis; isto é possível devido ao valor da densidade de entrecruzamento e também do valor de M_c que no caso é de 589, como mostrado na Tabela 4.5.

Conclui-se que conforme o material é mais entrecruzado, maior é sua instabilidade térmica, aqui se evidencia mais claramente a obtenção de um novo material, já que os valores obtidos mostram-se bem diferentes dos do polímero de partida que apresenta T_d de 357,58°C, e após entrecruzamento apresenta T_d de 265,53°C.

4.6.3 TGA do Gel Derivado de Acetato de Celulose

As FIG. 4.19 e 4.20 apresentam as curva de TGA e as de DTG de CA e CA 3P1.

FIGURA 4.19 Curva de TGA Comparativa do Gel de Acetato de Celulose Obtido.

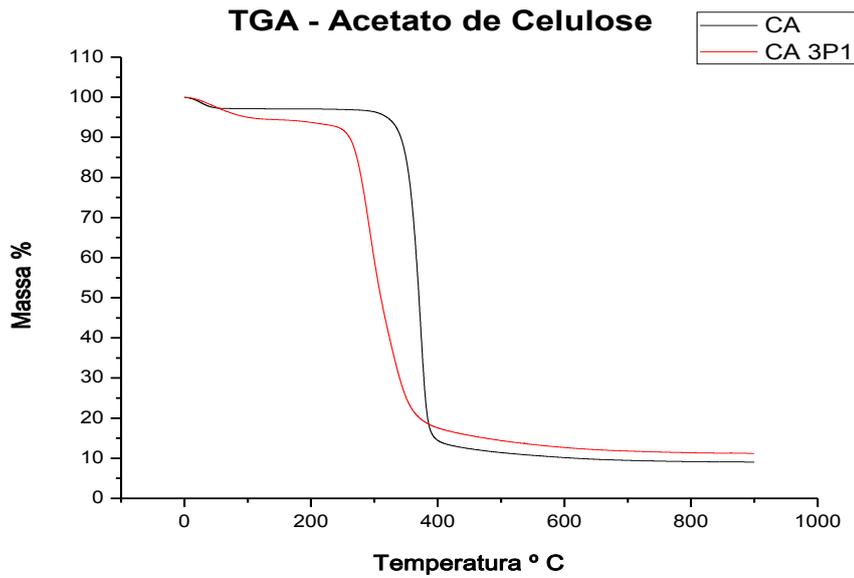
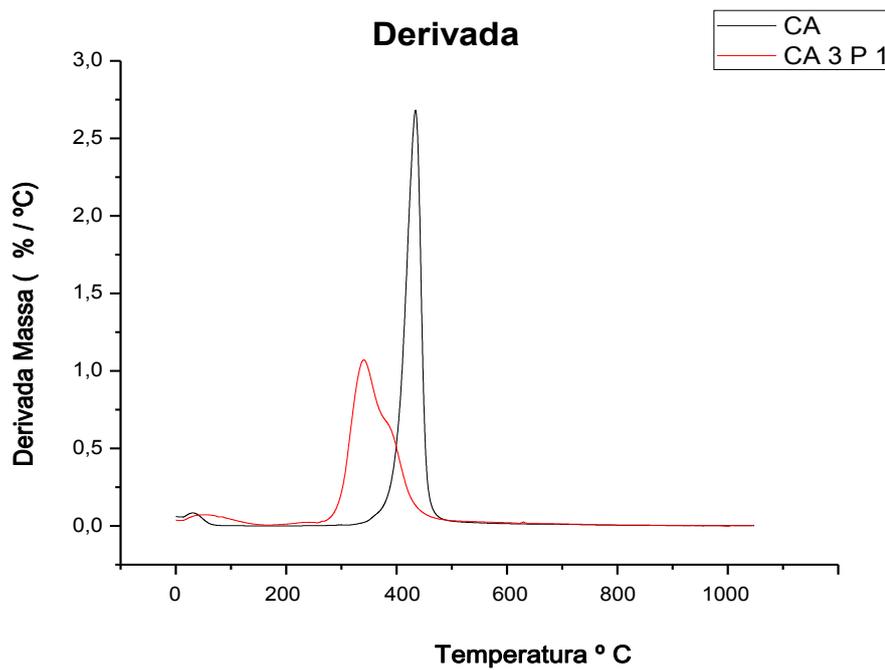


FIGURA 4.20 Derivada de TGA Comparativa do Gel de Acetato de Celulose Obtido.



Analisando-se o TGA e DTG, foi possível observar:

- CA: Desidratação em 60°C, com perda de água em aproximadamente 6% em massa, degradação inicia-se em 361,5°C com término em 390,5°C com perda de massa em 82,96% e formação residual (carvão) de 11,73%.

- CA 3 P1: Desidratação em 75°C, com perda de água em aproximadamente 8% em massa, em 200°C degradação do dianidrido, degradação da cadeia com início em 279,1°C e término em 348,4°C, com perda mássica de 78,93% e formação residual de 13,18%.

As curvas de TGA e DTG do gel mostram dois eventos de perda de massa, o primeiro evento foi atribuído à degradação dos substituintes da cadeia de celulose e o segundo evento foi atribuído, principalmente, à degradação da cadeia polimérica do acetato de celulose. A Td para o gel foi inferior ao do CA, sendo 279,1°C e 361,5°C respectivamente, o que evidencia o agregamento de grupos funcionais ésteres na cadeia, que possuem uma menor estabilidade quando comparadas às ligações de carbono.

Conforme a redução da Td e da temperatura onde a perda de massa tem início sugere-se que, parte da degradação inicial é devido à degradação do PMDA.

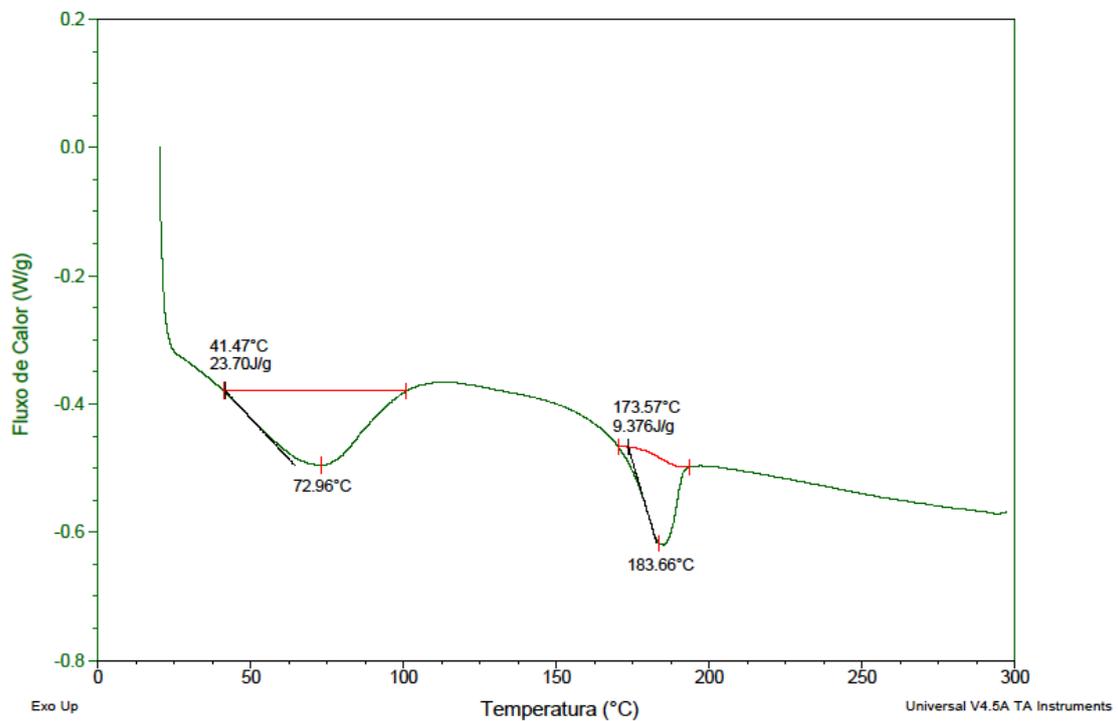
Foi evidenciada também a importância da necessidade da purificação dos reagentes antes da reação como já comentado anteriormente devido a porcentagem de água presente no CA.

O teor de resíduos do gel foi superior ao do acetato de celulose devido ao incremento das características do agente reticulador utilizado para síntese do gel.

4.7 Calorimetria Diferencial de Varredura

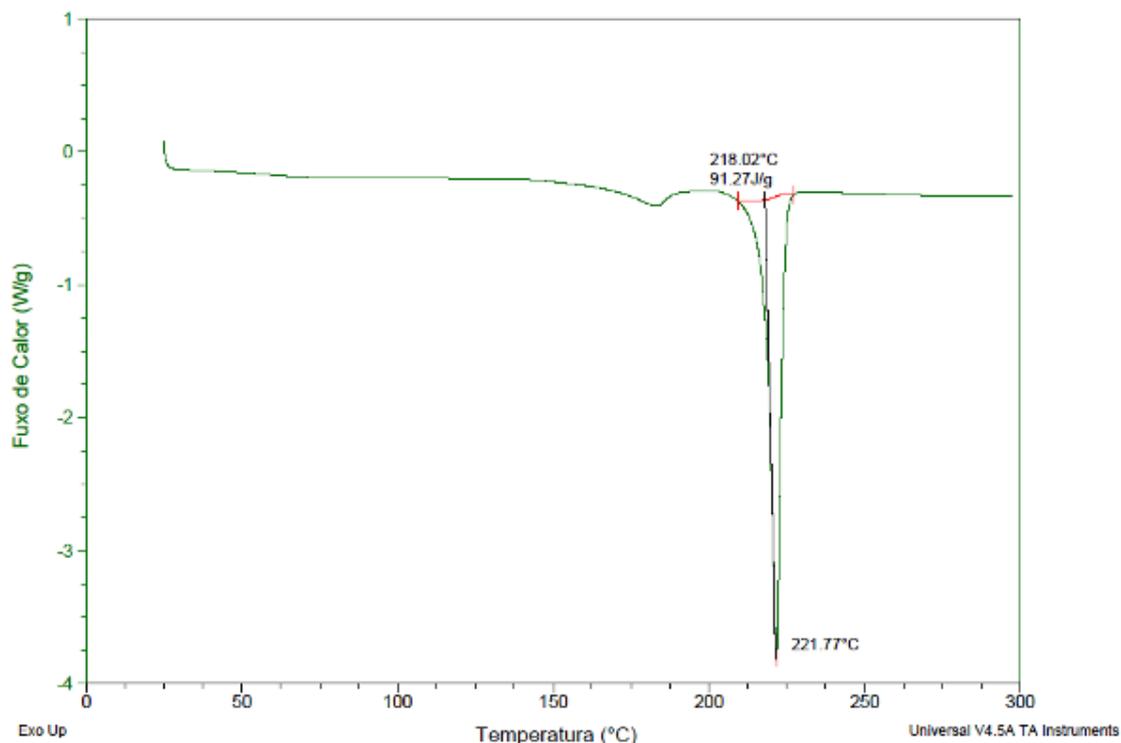
Foram realizadas análises de DSC dos agentes reticuladores, da matéria-prima (acetatos) e dos géis, para a análise das curvas obtidas.

FIGURA 4.21 Curva de DSC de CAP.



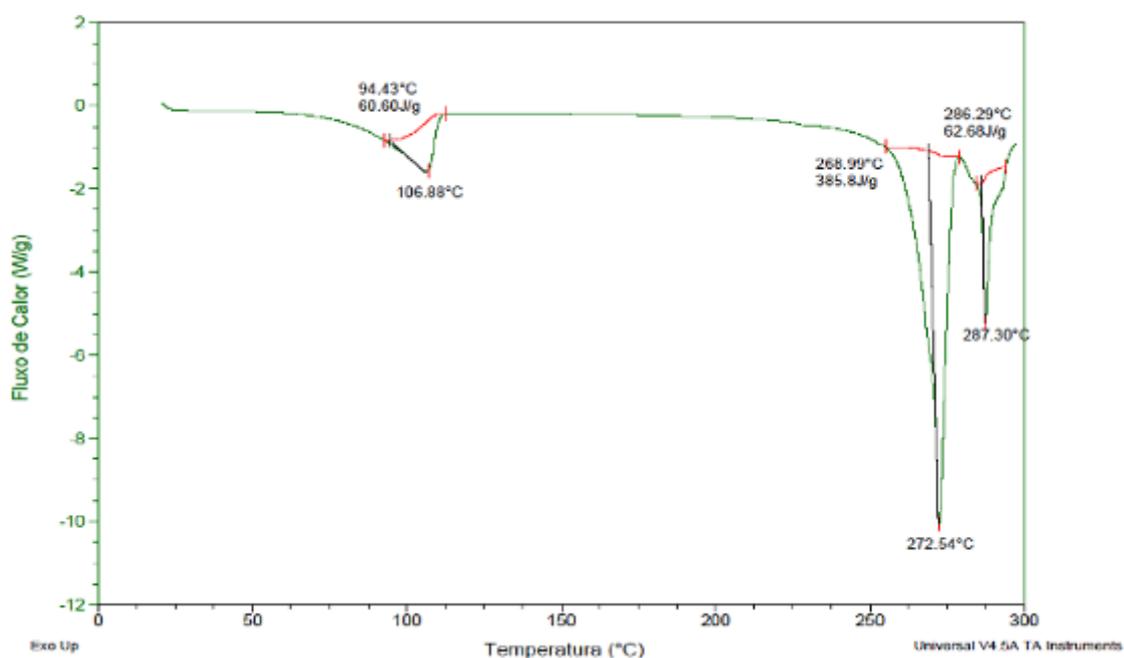
Para a curva de DSC de CAP apresentada na FIG. 4.21 temos em 41,47°C até 72,96°C pico endotérmico de desidratação ou eliminação de algum solvente, já evidenciada no TGA e DTG; em 183,66°C apresentou novamente mais um pico endotérmico evidenciando a temperatura de fusão do material comprovando os valores da literatura; a temperatura de fusão característica do material é de 188-210°C (SIGMA-ALDRICH).

FIGURA 4.22 Curva de DSC do Agente Reticulador BTDA.



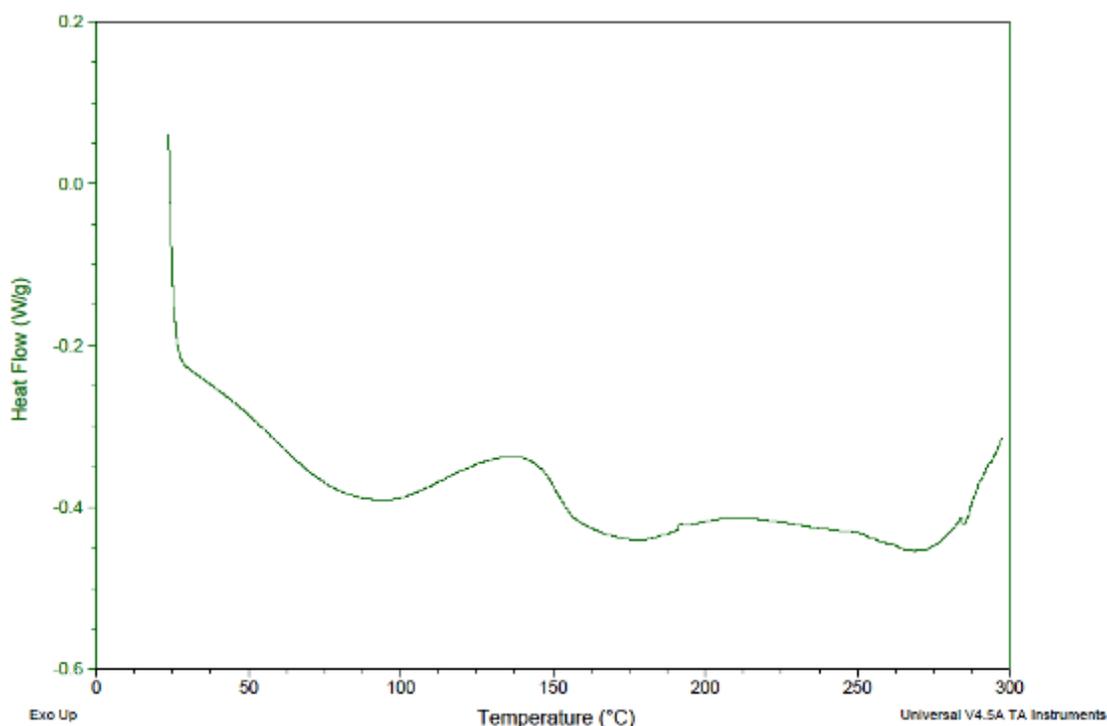
Para a curva de DSC de BTDA, na FIG. 4.22 temos em 221,77°C a evidência de um pico endotérmico, constatando aqui a temperatura de fusão do material, a temperatura de fusão característica do material é de 218-222°C (SIGMA-ALDRICH).

FIGURA 4.23 Curva de DSC do Agente Reticulador PMDA.



A curva de DSC de PMDA na FIG. 4.23 aponta que em 106,88°C temos uma evidência endotérmica, caracterizando desidratação, após um pico endotérmico em 272,54°C proveniente da desidratação do ácido carboxílico, e em 287,30°C temos o ponto de fusão do material, a temperatura de fusão característica do material é de 283-286°C (SIGMA-ALDRICH).

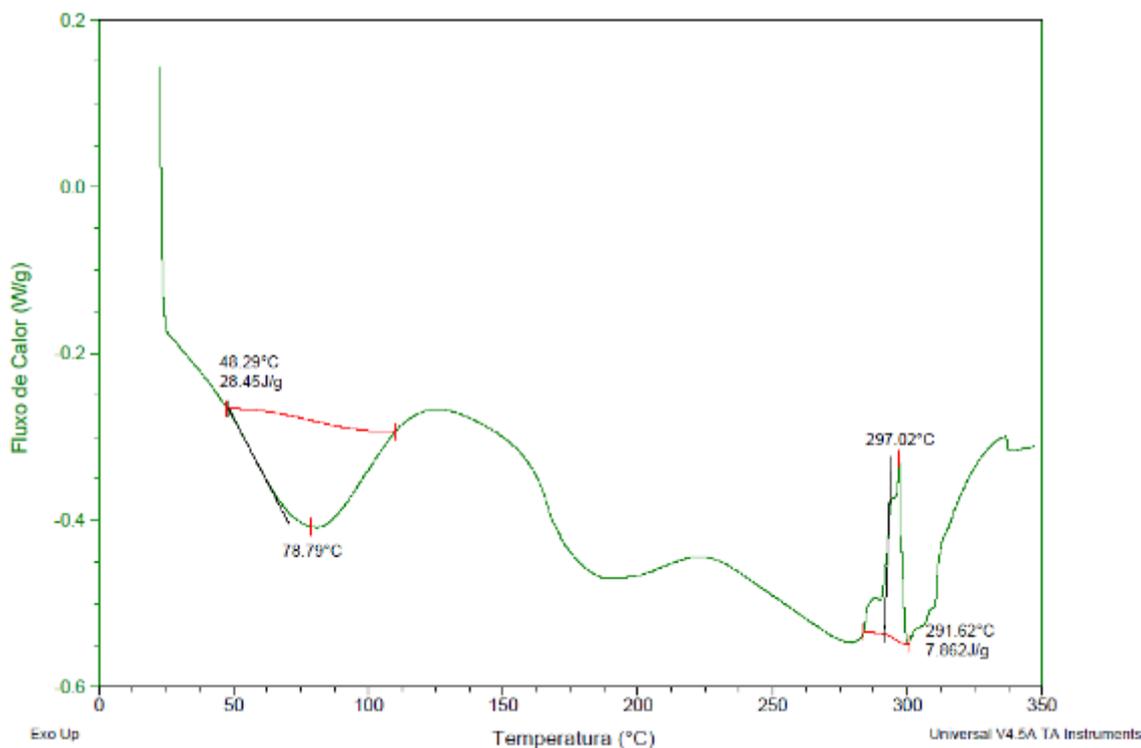
FIGURA 4.24 Curva de DSC do Gel Obtido CAP B2.



Segundo a FIG. 4.24, temos a curva de DSC do gel CAP B2, com pico endotérmico em aproximadamente 100°C evidenciando a desidratação do material, em 145 °C um pico exotérmico, com transição vítrea, temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica, como o possível escorregamento das cadeias; em 280°C início de degradação do material (Matos, Machado; 2004).

Percebe-se que o pico presente no polímero de partida (CAP) para o ponto de fusão em 183,66°C bem enunciado desaparece, e que o pico também de ponto de fusão para o BTDA em 221,77°C também está ausente. A degradação do gel ocorre em aproximadamente 300°C, como já visto nas curvas de TGA e DTG anteriormente.

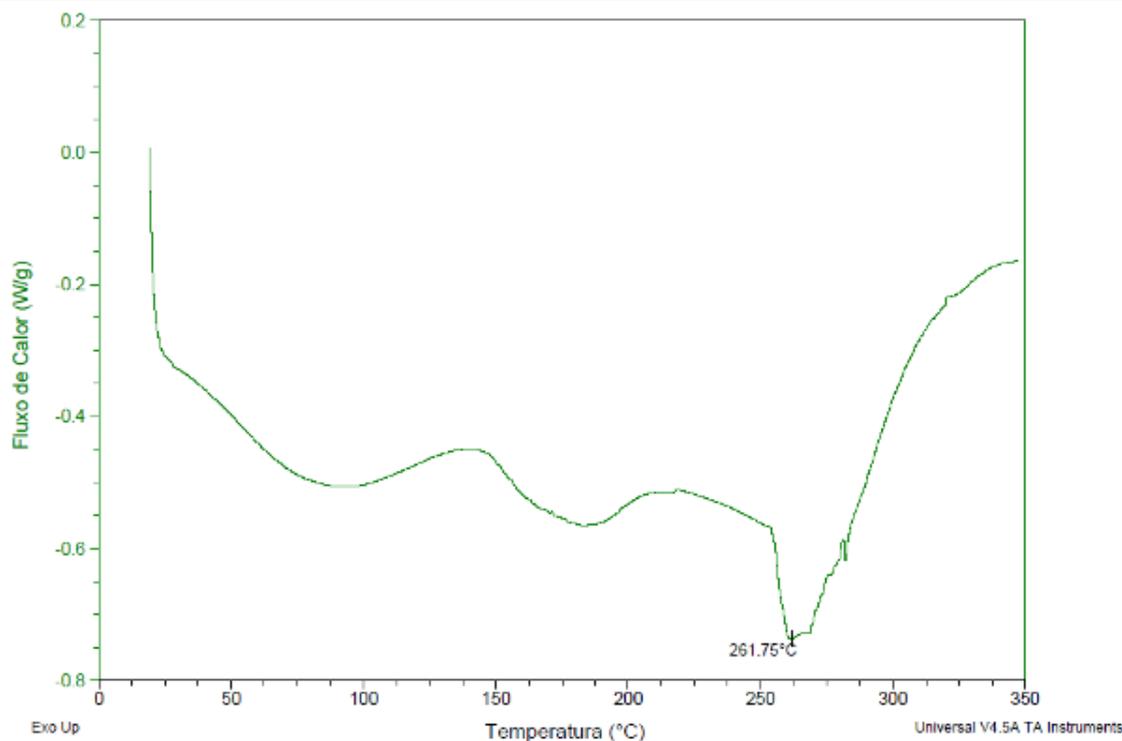
FIGURA 4.25 Curva de DSC do Gel CAP 3 B 1.



De acordo com a FIG. 4.25, a curva de DSC do Gel CAP 3B1, apresenta em 78,79°C um pico endotérmico de desidratação, em 130°C um pico exotérmico com possível cristalização; seguido de uma transição de segunda ordem com deslocamento da linha base, evidenciando a transição vítrea em 100 – 170°C, presença de pico exotérmico com início em 291,62°C e final em 297,02°C, caracterizando uma cristalização e sua decomposição em aproximadamente 300°C como já citado nas curvas de TGA e DTG.

Percebe-se que o pico presente no polímero de partida (CAP) para o ponto de fusão em 183,66°C bem enunciado desaparece, e que o pico também de ponto de fusão para o BTDA em 221,77°C também está ausente. A degradação do gel ocorre em aproximadamente 300°C, como já visto nas curvas de TGA e DTG anteriormente.

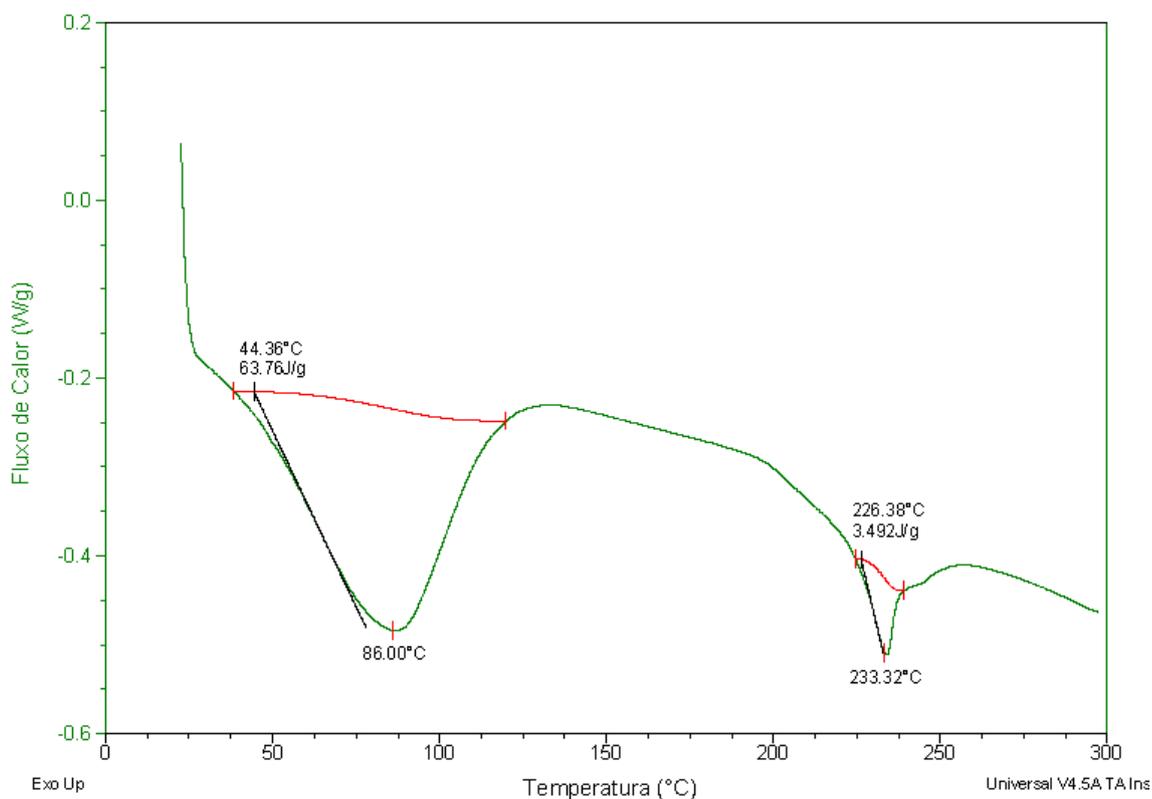
FIGURA 4.26 Curva de DSC do Gel CAP P 3.



Conforme a FIG. 4.26, a curva de DSC do Gel CAP P3 apresenta, pico endotérmico em aproximadamente 75 a 100°C, evidenciando a desidratação, pico exotérmico em 130°C, com possível cristalização; seguido de uma transição de segunda ordem com deslocamento da linha base, evidenciando a transição vítrea em 130 – 175°C, um pico endotérmico bem pronunciado em 261,75°C sendo o ponto fusão do gel, e logo após o início da degradação do material.

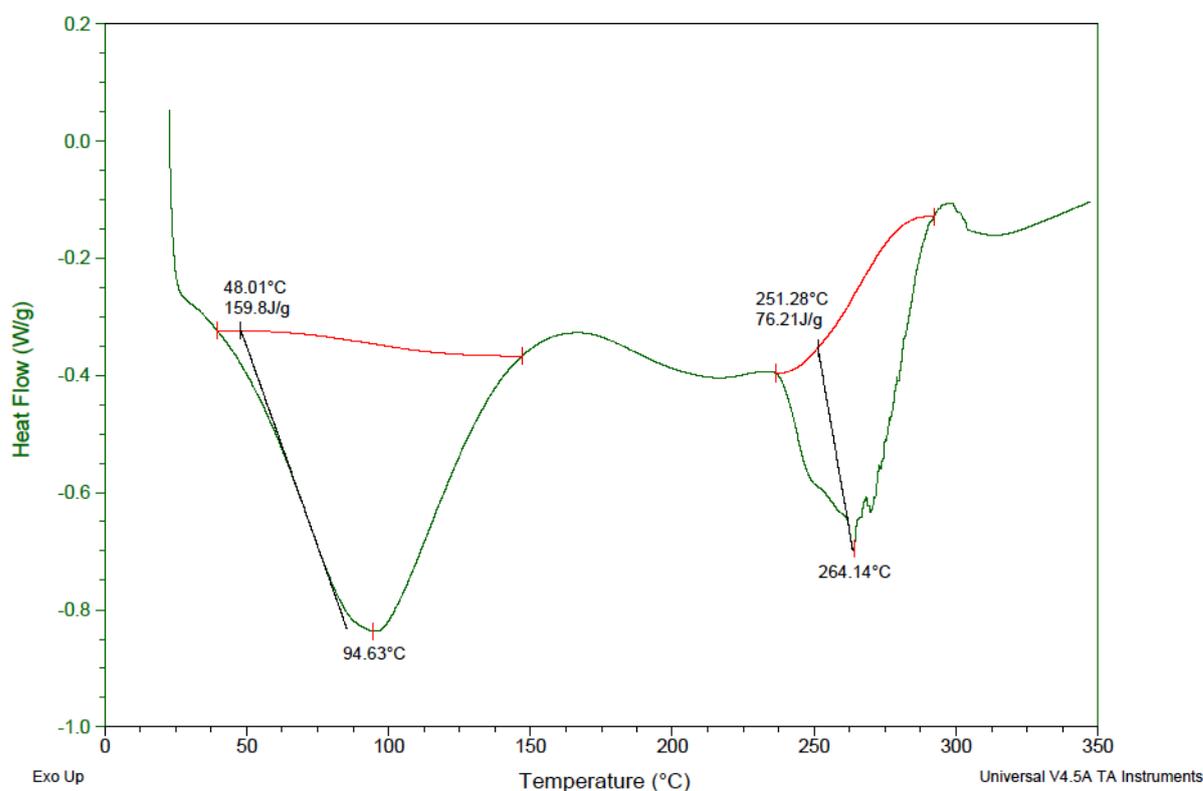
Percebe-se que o pico presente no polímero de partida (CAP) para o ponto de fusão em 183,66°C bem enunciado desaparece, e que o pico também de ponto de fusão para o PMDA em 272,54°C também está ausente. A degradação do gel ocorre com início em 270°C, valor bem próximo do relatado nas curvas de TGA e DTG anteriormente discutidas.

FIGURA 4.27 Curva de DSC do Acetato de Celulose.



A curva de DSC para o acetato de celulose é apresentada na FIG. 4.27, com um pico endotérmico em 86°C, determinando desidratação, um pico em 233,32°C evidencia o ponto de fusão do material, a temperatura de fusão característica do material é de 230-250°C (Ash, 2004).

FIGURA 4.28 Curva de DSC do Gel CA 3 P1.



Para a curva de DSC do Gel CA 3 P1, temos a FIG. 4.28, que evidencia o pico de desidratação endotérmico em 94,63°C, a transição vítrea ocorre entre 178°C e 190°C; a fusão do gel ocorre em 264,14°C em um pico endotérmico. A degradação do material ocorre com início em aproximadamente 280°C, valor já apontado em análise de TGA e DTG.

Percebe-se que existiu a reticulação da cadeia já que o pico do ponto de fusão de CA em 233,32°C, e do pico do ponto de fusão do PMDA em 272,54°C estão ausentes e o material possui um ponto de fusão com valor intermediário.

4.8 Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas de Acordo com a Teoria de Flory Rehner

Os ensaios foram realizados conforme a metodologia anteriormente descrita, as FIG. 4.29 e 4.30 ilustram o ensaio para determinação de porcentagem de intumescimento, com os tubos de ensaio devidamente identificados, lacrados e

dentro da caixa de isolante térmico, que posteriormente foi coberta com papel alumínio e lacrada para evitar a presença de luz.

O tempo de permanência dos géis em solvente para alcançar o equilíbrio foi de 15 dias.

FIGURA 4. 29 e 4.30: Tubos de ensaio com solvente e tubos de ensaio com solvente na caixa de isolante térmico, respectivamente.



Conforme os ensaios realizados foi possível obter os dados da Tabela 4.5:

Tabela 4.5 Dados Obtidos pela Teoria de Flory-Rehner

Dados Obtidos pela Teoria de Flory-Rehner				
Gel	CAP B4	CAP P3	CAP 3 B 1	CA 3 P 1
Porcentagem de Intumescimento no Equilíbrio (%S)	587,90	1062,22	827,93	487,68
Coefficiente de inchamento máximo, Q_{Max} (cm ³ /g)	6,53	9,56	9,20	3,46
Volume reduzido, V_r	0,2	0,14	0,2	0,25
Densidade do gel, ρ_2 (g/cm ³)	1,51	1,09	0,40	1,4
Grau de Inchamento no Equilíbrio (Q)	6,53	11,8	9,2	10,13
Parâmetro de solubilidade do gel, δ_2 (cal/cm ³) ^{1/2}	6,53	9,56	7,41	3,46
Parâmetro de interação polímero-solvente, χ	0,34	0,34	0,34	0,34
Densidade de ligações cruzadas, ν (g/cm ³)	$5,82 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$5,32 \times 10^{-3}$
Massa Molar Média entre pontos de entrecruzamento, M_c	2596	589	1064	75

4.8.1 Discussão dos Resultados da Porcentagem de Intumescimento no Equilíbrio (S%) e Coeficiente de Inchamento Máximo (Q_{max})

Foram inseridos na tabela os valores máximos de intumescimento obtidos para todos os géis; foram utilizados 6 solventes distintos nos quais os géis apresentaram também comportamentos distintos.

Em relação à polaridade os solventes podem ser classificados como:

Benzeno < Éter < Acetona < Acetato de Etila < Etanol < Água.

Pode-se observar na Tabela 4.6 os valores de intumescimento para os diferentes solventes.

Tabela 4.6 Valores de Intumescimento para Diferentes Solventes

	Solventes					
	Éter etílico	Acetato de etila	Benzeno	Acetona	Etanol	Água 25 °C
CAP B4						
S%	340,04	587,90	164,37	324,70	283,31	187,77
Q_{max}	4,85	6,24	2,50	3,98	3,48	1,89
CA 3 P 1						
S%	487,68	95,29	32,43	149,31	189,72	235,45
Q_{max}	3,46	0,86	0,29	1,18	1,54	2,35
CAP P3						
S%	458,40	1062,22	396,84	626,29	827,46	661,34
Q_{max}	3,25	9,56	3,49	4,95	6,70	6,59
CAP 3 B 1						
S%	404,80	827,93	289,33	618,72	575,10	303,64
Q_{max}	5,70	9,20	3,29	7,83	7,10	3,05

Como foi possível observar para os géis CAP B4, CAP P3 e CAP 3B1 o valor máximo de intumescimento obtido foi no solvente acetato de etila; isto devido à polaridade deste solvente, que não possui uma alta polaridade quando comparado à água e o etanol, mas é polar devido à carbonila e o oxigênio presentes; além de ser relativamente semelhante à cadeia do gel, incluindo-se na regra de um bom solvente; quando semelhante dissolve semelhante.

O acetato de etila assim quanto o gel não é totalmente polar, o gel possui também um caráter hidrofóbico já que apresenta uma longa cadeia, com predominância de ligações de carbono, o que lhe confere esta propriedade.

Sendo assim o intumescimento é explicado como a afinidade entre a cadeia do hidrogel e a do solvente em questão, as cadeias dos solventes estudados são apresentadas na Tabela 4.7.

Para o gel CA 3P1, o melhor solvente foi o éter etílico, este comportamento pode ser explicado em relação à cadeia do gel, que é mais entrecruzada, logo mais volumosa, com maior impedimento estérico; como se pode observar pelo valor de M_c , então a cadeia está com a predominância hidrofílica; logo sendo mais compatível com um solvente mais polar como a água, porém experimentalmente não foi este o resultado obtido, o éter tem caráter muito menos polar do que a água.

Como o M_c de CA 3P1 evidencia que o gel é muito entrecruzado, o espaço entre as cadeias de CA é relativamente pequeno, logo um solvente de cadeia linear acomoda-se de maneira mais eficiente entre as cadeias do que o solvente de uma cadeia angular, mesmo com este apresentando uma cadeia menor. O fato também de a água não ser o primeiro melhor solvente para intumescimento, aponta a característica hidrofóbica do material.

Sendo assim o gel CA 3P1 é predominantemente hidrofílico, ao se observar o seu comportamento em relação aos solventes, mas também possui caráter hidrofóbico.

Observando estas características em relação ao solvente, pode-se concluir experimentalmente que as cadeias dos géis são hidrofílicas, mas também possuem seguimentos hidrofóbicos, devido ao grau de intumescimento variar em diferentes solventes.

Em relação aos demais solventes podemos dizer que variam conforme o M_c apresentado por cada gel.

O gel CAP B4, após o acetato de etila apresenta o éter como melhor solvente, isto é devido ao valor de M_c , que é o maior valor de M_c , evidenciando assim a predominância das cadeias de CAP e não de BTDA, já que o material é menos reticulado quando comparado as demais. O gel apresenta uma cadeia com maior característica hidrofóbica, já que a presença de grupos polarizáveis é menor em relação aos demais géis, e a maior incidência dos grupos polarizáveis da molécula seria proveniente do BTDA. O gel CAP 3B1 apresenta comportamento similar ao do CAP B4, isto devido ao agente reticulador ser o mesmo, sintetizando uma cadeia similar.

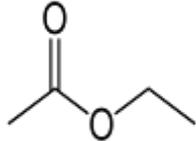
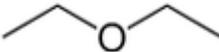
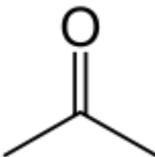
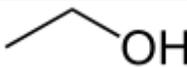
A diferença é em relação ao grau de entrecruzamento na cadeia, já que o M_c de CAP de 3B1 é menor em relação ao de CAP B4, evidenciando que quanto menor o M_c , mais entrecruzada é a cadeia, logo maior será a característica hidrofílica deste gel, já que existirão mais grupos polarizáveis.

A característica de um gel neste caso ser mais hidrofílico é resultante da cadeia de BTDA; a qual foi reticulada na cadeia do CAP; o BTDA possui várias carbonilas em sua cadeia, sendo assim polarizável e quando reticulado confere esta característica ao hidrogel.

Sendo assim se pode concluir que os géis provenientes de reticulação de CAP e BTDA têm caráter hidrofílico predominante, mas também possui característica hidrofóbica.

Dentre os géis o que se destaca é o CAP P3, que possui quando comparado aos demais um M_c mediano, logo apresentando um grau de reticulação ideal; seu melhor solvente é o acetato de etila, um solvente com caráter menos polar do que a água, mas também com forte caráter polar; evidenciando assim um gel com caráter predominantemente hidrofílico, e que não apresenta problemas para acomodar nas suas cadeias solventes volumosos.

Tabela 4.7 Fórmulas Estruturais dos Solventes.

Fórmula Estrutural do Acetato de Etila.	
Fórmula Estrutural do Éter Etílico	
Fórmula Estrutural do Benzeno	
Fórmula Estrutural da Acetona	
Fórmula Estrutural do Etanol	
Fórmula Estrutural da Água	

Um breve resumo sobre os melhores solventes para intumescimento dos géis é apresentado abaixo na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Classificação dos Solventes em Relação ao Intumescimento dos Géis.

	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Gel						
CAP B4	Acetato de Etila	Éter	Acetona	Etanol	Benzeno	Água
CAP 3B1	Acetato de Etila	Acetona	Etanol	Éter	Benzeno	Água
CAP P3	Acetato de Etila	Etanol	Água	Acetona	Benzeno	Éter
CA 3P1	Éter	Água	Etanol	Acetona	Acetato de Etila	Benzeno

Dentre os géis é possível concluir que o melhor dentre todos para a utilização em meio aquoso é o gel CA 3P1, seguido pelo gel CAP P3; os demais géis possuem melhores resultados em solventes orgânicos, então para o uso destes em agricultura é necessário o intumescimento com o princípio ativo e após total evaporação desses solventes; para os 2 primeiros casos citados o gel pode ser empregado na agricultura intumescido com a água e o princípio ativo.

O gel que apresentou o maior percentual de intumescimento foi o gel CAP P3, com o intumescimento em acetato de etila o gel intumescceu 1062,22% em relação ao seu volume seco, no momento do inchamento (adsorção de solvente) as cadeias que por ventura estivessem emboladas ou emaranhadas são alinhadas; após o intumescimento o gel pode ser seco para intumescer posteriormente.

CA 3P1 foi o gel que apresentou o menor percentual de intumescimento, sendo 487,69% em relação ao seu volume seco.

4.8.2 Discussão dos Resultados de Parâmetro de Solubilidade e Densidade de Ligações Cruzadas

Os parâmetros de solubilidade dos géis forma obtidos pela construção dos gráficos, como pode ser observado abaixo:

FIGURA 4.31 Parâmetro de Solubilidade do Gel CAP B4.

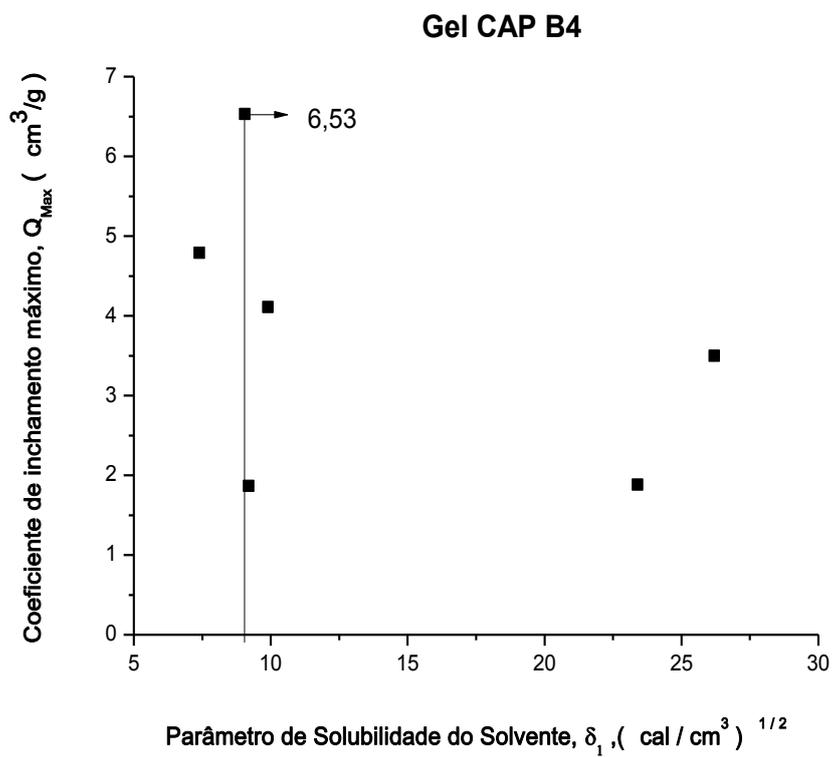


FIGURA 4.32 Parâmetro de Solubilidade do Gel CAP P3.

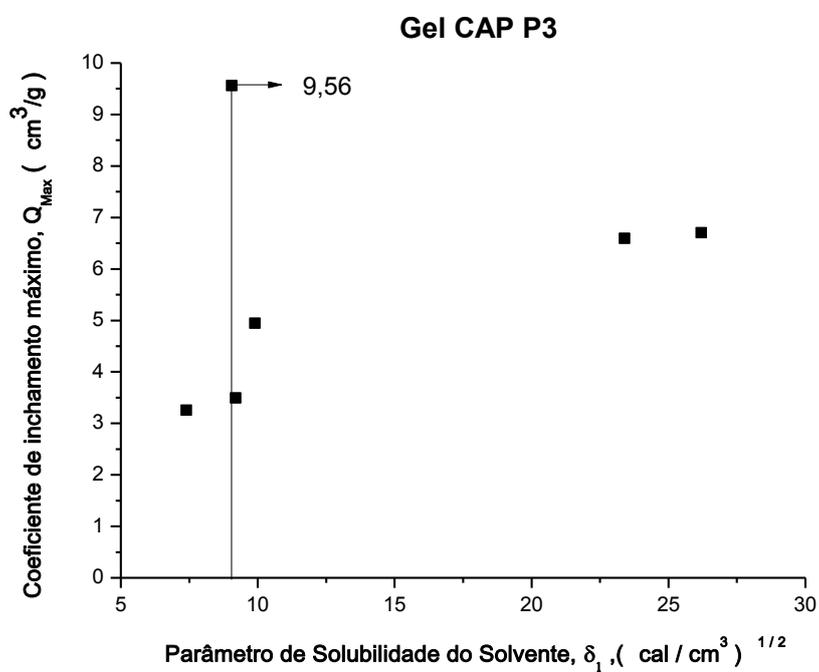


FIGURA 4.33 Parâmetro de Solubilidade do Gel CAP 3 B1.

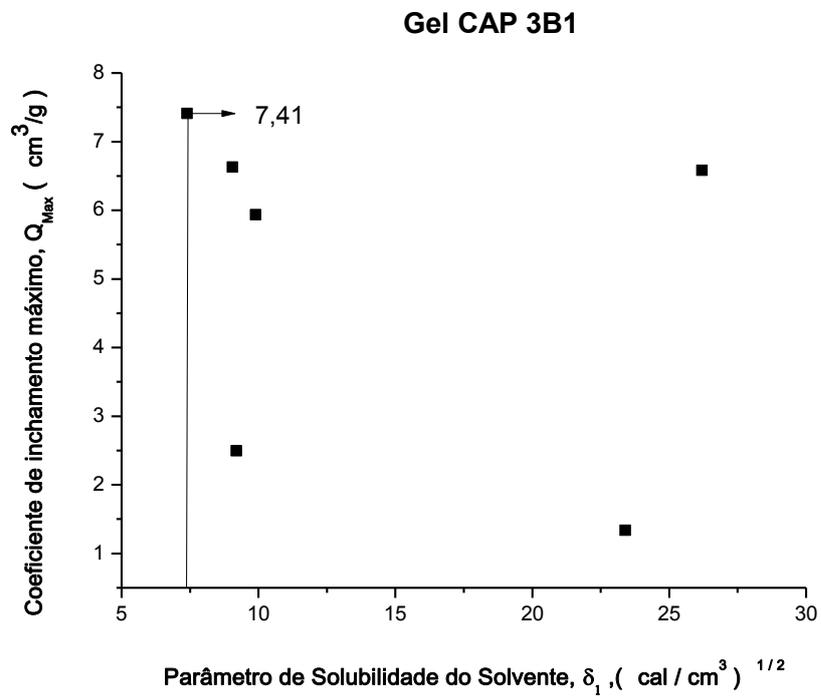
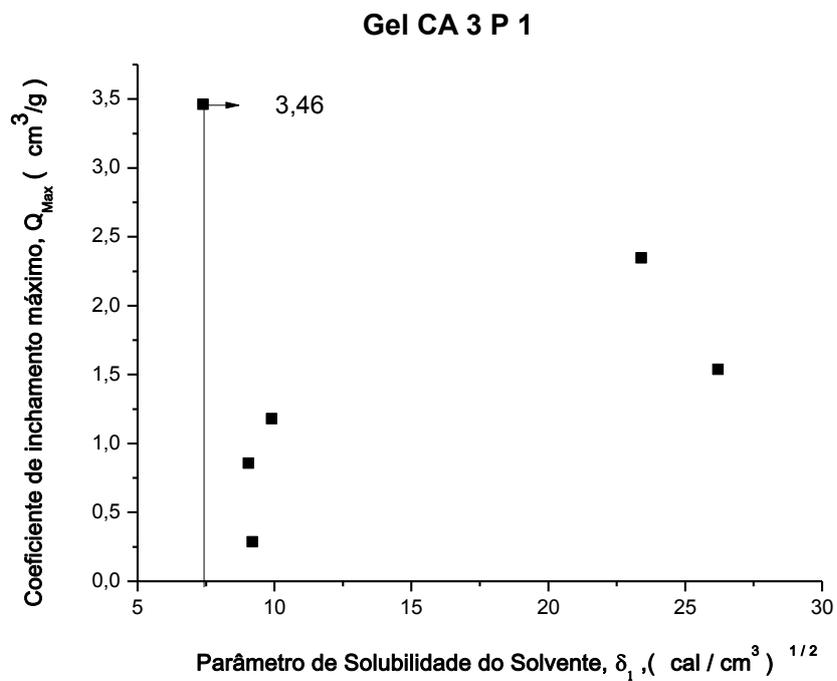


FIGURA 4.34 Parâmetro de Solubilidade do Gel CA 3 P1.



Segundo Santos et al., o parâmetro de interação polímero-solvente, χ , pode ser decomposto em seus componentes entrópico (χ_s) e entálpico (χ_h), por serem parâmetros de energia livre; conforme a Equação 4.1::

$$\chi = \chi_h + \chi_s \quad (4.1)$$

Nas condições de inchamento máximo, a contribuição de χ_h é mínima e o valor do parâmetro de interação é, praticamente igual à contribuição entrópica. A literatura tem usado o valor de 0,34 para χ_s (Dudek, 1964; Blanks, 1964 e Marco, 1986 apud Santos et al., 2000).

O parâmetro de solubilidade é uma grandeza que caracteriza a miscibilidade de um sistema sob o aspecto qualitativo.

Para a determinação da densidade de ligações cruzadas, foi utilizada a equação já citada anteriormente e obtiveram-se os dados apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Valores Comparativos das Densidades das Ligações Cruzadas de todos os Géis Sintetizados, Massa Molar Média entre Pontos de Entrecruzamento e % de Intumescimento no Equilíbrio

Dados Comparativos Obtidos dos Géis				
Amostra	CAP B4	CAP 3B1	CAP P3	CA 3 P1
ν	$5,82 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$5,32 \times 10^{-3}$
Mc	2596	1064	589	75
% S	587,90	827,93	1062,22	487,68

Segundo a teoria do intumescimento que foi desenvolvida por Flory e Rehner em 1943, consideraram que o fenômeno de intumescimento é controlado basicamente por três forças:

- a variação de entropia pela mistura solvente-polímero;
- a variação de entropia conformacional causada pela redução no número de conformações das cadeias, em conseqüência de seu estiramento;
- a entalpia de mistura do solvente e polímero (Flory, Rhener; 1943).

Assim, o intumescimento de um dado polímero é dependente do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, que pode ser relacionado com o parâmetro de interação solvente/polímero, χ .

O valor de M_c , que é o valor referente à massa molar entre pontos de entrecruzamento nos revela o quanto o gel é entrecruzado, ou seja, quanto menor for o valor de M_c mais reticulada é a cadeia do gel, sendo assim o gel mais reticulado como pode ser visualizado na Tabela 4.5 é o gel CA 3 P1, que também é o gel que possui o menor percentual de intumescimento dentre os géis sintetizados. Comparando também os géis CAP B4 e CAP 3B1 que se diferem entre si, em relação ao excedente de BTDA utilizado no momento da síntese, o gel que possui um valor menor de M_c , ou seja, gel é o mais reticulado porque existe excedente do agente reticulador, quando da síntese utilizando cálculos estequiométricos; apresenta maior percentual de intumescimento.

O gel CAP P3 que possui um valor de M_c inferior aos demais géis derivados de CAP, é o que apresenta maior percentual de intumescimento.

Pode-se concluir então que para géis derivados de propionato acetato de celulose, quanto menor for o valor de M_c , o que equivale a maior densidade de ligações cruzadas, maior será o percentual de intumescimento, ou seja, quanto mais reticulado for o gel sintetizado maior será a sua capacidade de adsorção de solvente.

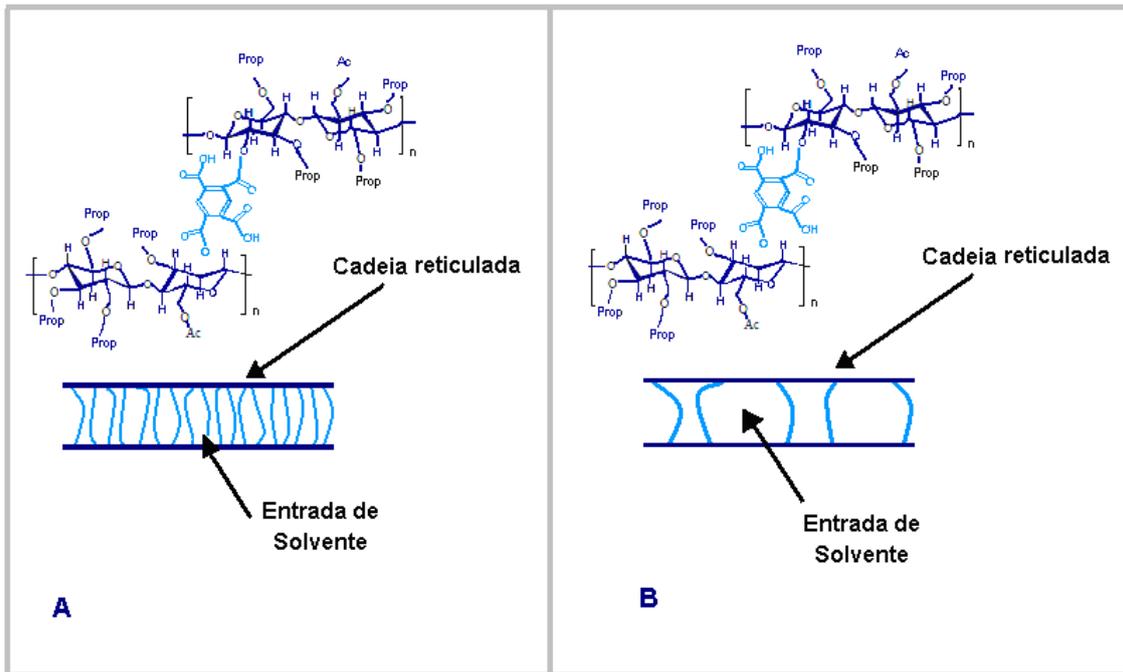
Para os géis derivados de acetato de celulose conforme resultados anteriores do grupo de pesquisa, quanto mais reticulado menor o seu percentual de intumescimento.

Pode-se explicar este fenômeno em relação à cadeia do polímero de partida o acetato de celulose e o propionato acetato de celulose.

O CAP possui um menor percentual de hidroxilas disponíveis, logo a densidade de ligações cruzadas deverá ser menor e o M_c será maior quando comparado ao M_c dos géis derivados de CA; sendo assim o espaçamento entre as cadeias nos géis de CAP será maior, o que facilitará a inserção da molécula de solvente na cadeia do gel; já que este espaço será maior quando comparado ao dos géis de CA, que possuem maior percentual de hidroxilas disponíveis e então propiciam a uma maior densidade de ligações cruzadas e um menor M_c ; o que gerará um menor espaço

entre as cadeias e consecutivamente um menor espaço para a acomodação da molécula do solvente.

FIGURA 4.35 Cadeia reticulada de CAP + PMDA. A) Com alta densidade de ligações cruzadas, B) Com baixa densidade de ligações cruzadas.



Conforme apresentado na FIG. 4.35, A, um gel com M_c de baixo valor consecutivamente terá uma cadeia mais reticulada; isto pode ser observado na figura acima; a cadeia de cor azul marinho é a cadeia de CAP, enquanto a mais clara é a do agente reticulador, no caso o PMDA.

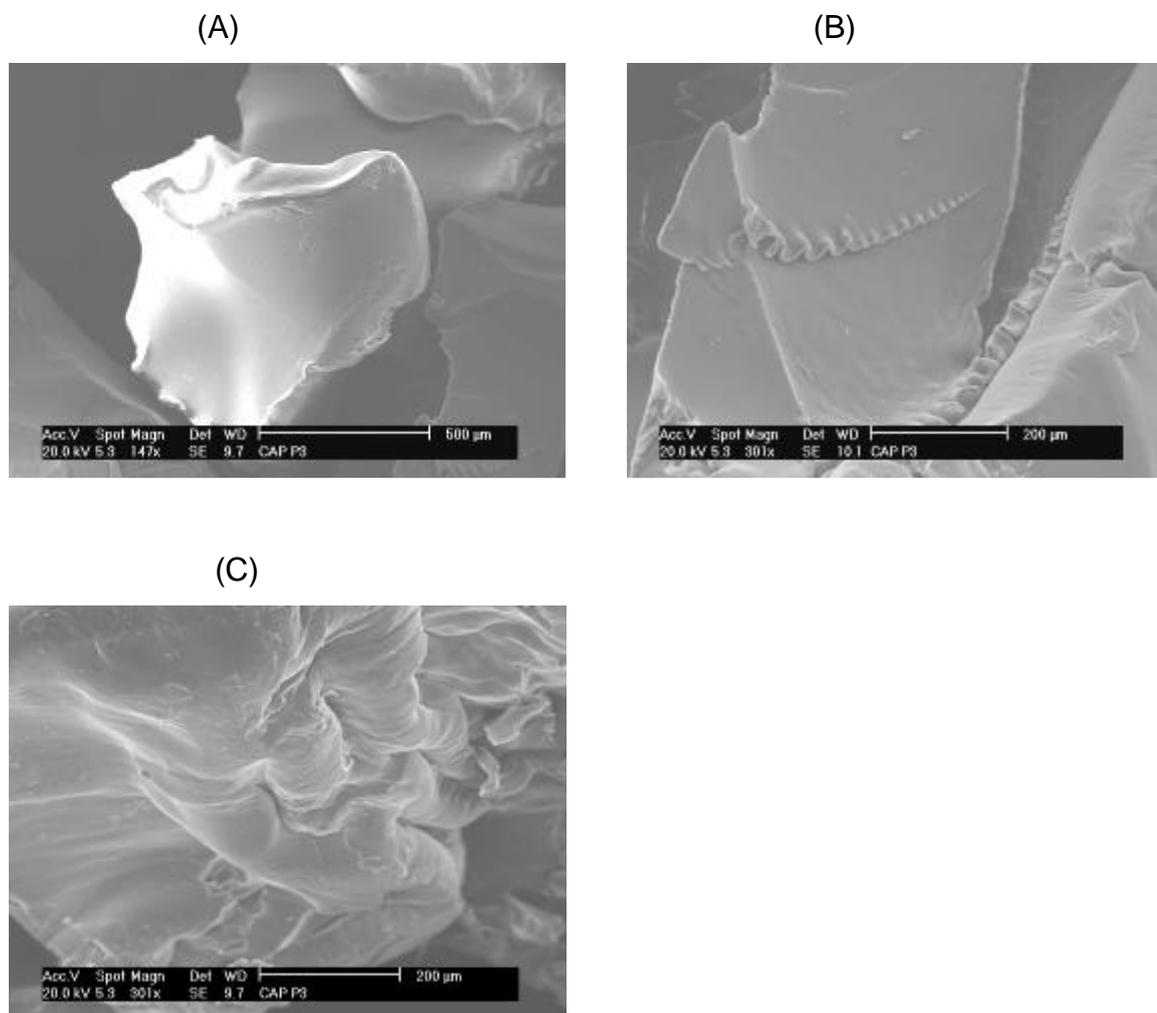
Na FIG. 4.35 B, temos uma cadeia com um M_c elevado, logo com menor quantidade de reticulações, assim a quantidade de cadeias de PMDA que são de cor azul claro estão em menor quantidade quando comparada ao da FIG. 4.35 A, que possui um M_c menor. Evidencia-se também que conforme menor o M_c menor é o espaço entre as cadeias, logo menor é a área na cadeia para acomodar a molécula de solvente.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados de microscopia eletrônica mostram as modificações superficiais ocorridas após a reação de reticulação.

Para o gel na forma de partículas CAP P3 temos as fotomicrografias apresentadas nas FIG. 4.36: A) à C).

FIGURA 4.36 Fotomicrografia de CAP P3: A) e B) partículas do gel ; C) detalhe da partícula.



Observando-se as fotomicrografias conclui-se que o gel CAP P3:

- Não possui contornos bem definidos,
- Não possui forma geométrica preferencial,
- Não possui uma superfície homogênea,

- Possui diversas fraturas em seu contorno e também em sua superfície, provenientes do processo de obtenção de grãos,
- Porosidades raras na superfície,
- Presença de ondulação na superfície.

Para as próximas sínteses aconselha-se que a obtenção de grânulos não seja realizada com o material seco, para se evitar irregularidades, lascas e fraturas no material.

O gel CAP B2 também particulado apresenta-se nas FIG. 4.37 A) e B) e 4.38 A) à C).

FIGURA 4.37: A) e B) Fotomicrografia da partícula do gel CAP B2.

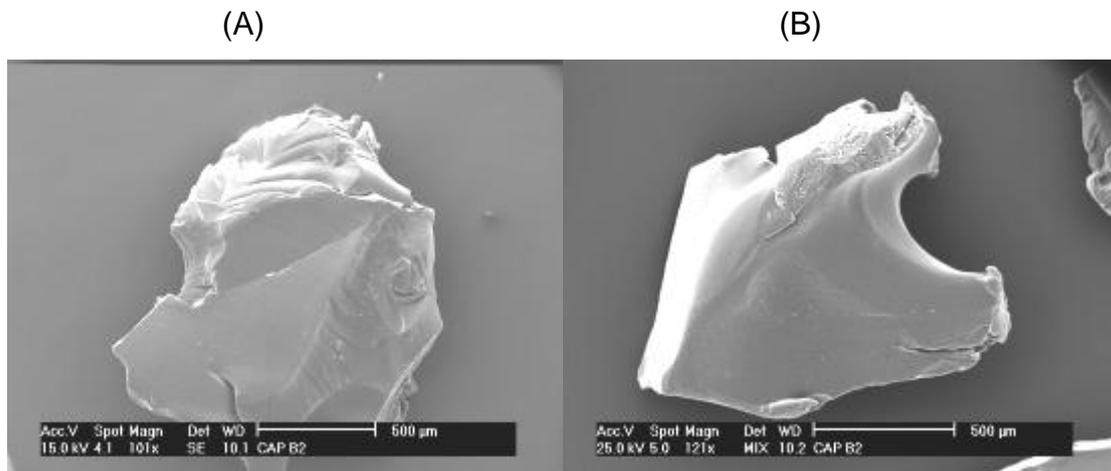
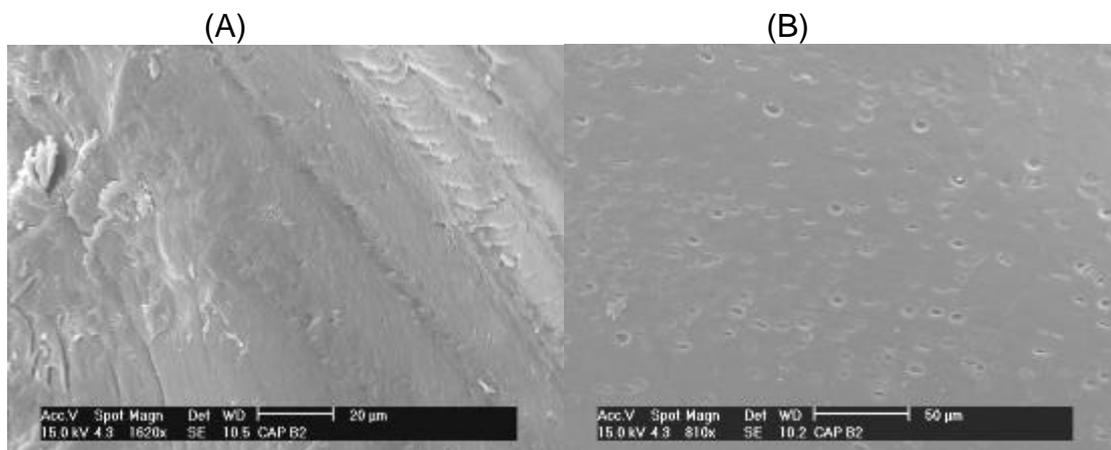


FIGURA 4.38: A), B) e C) Fotomicrografia de detalhe da partícula CAP B2.



(C)



Observando-se as fotomicrografias conclui-se que o gel CAP B2:

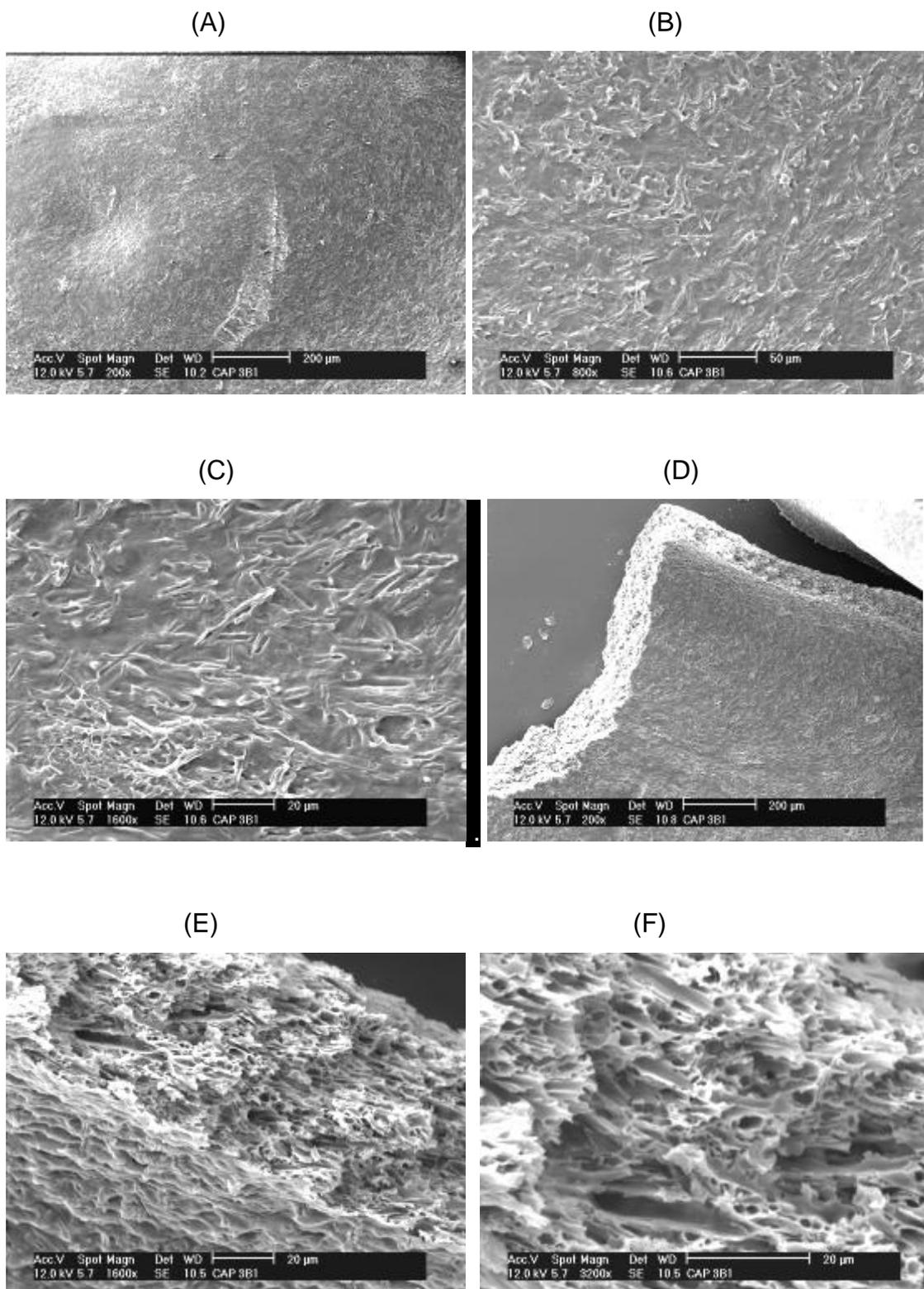
- Não possui contornos definidos,
- Não possui forma geométrica preferencial,
- Não possui uma superfície homogênea,
- Possui diversas fraturas em seu contorno e também em sua superfície, provenientes do processo de obtenção de grãos,
- Possui inúmeras lascas em seu contorno,
- Material poroso.

O material possui conforme a FIG. 4.38 C), superfície não homogênea e o contorno lateral do grão onde a fratura ocorreu, aspecto fibroso.

Para as próximas sínteses aconselha-se que a obtenção de grânulos não seja realizada com o material seco, para se evitar irregulares, lascas e fraturas no material.

Para o filme de gel CAP 3B1 obteve-se as seguintes fotomicrografias ilustradas nas FIG. 4.39: (A) à (F).

FIGURA 4.39 Fotomicrografias do Filme CAP 3B1: A) Superfície do filme; B) e C) Detalhe do filme; D) Detalhe da imagem superficial e lateral do filme; E) e F) Detalhe do corte lateral do filme.



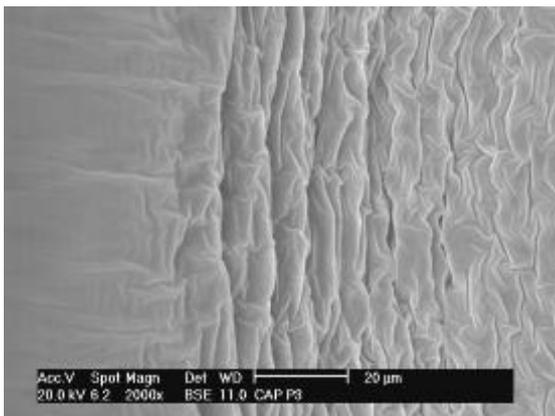
Observando-se as fotomicrografias conclui-se que o gel em filme CAP 3B1:

- Possui uma superfície homogênea com aspecto fibroso,
- Material extremamente poroso.
- A superfície do material é diferente da parte interna do material, como se pode perceber nas FIG. 4.39 E) e F). A superfície tem aspecto fibroso e a lateral do material é totalmente porosa.

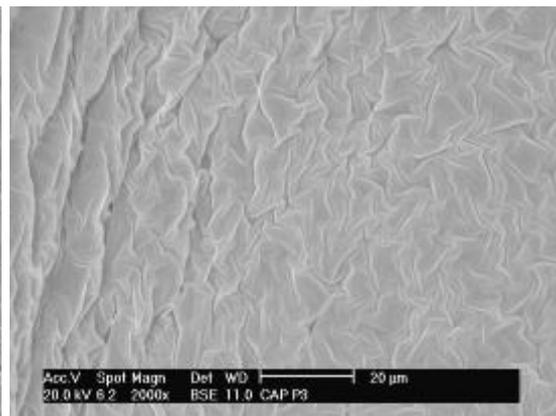
Para o filme de gel CA 3P1 obteve-se as seguintes fotomicrografias ilustradas nas FIG. 4.40: A) à F).

FIGURA 4.40 Fotomicrografia do filme CA 3P1: A) e B) Superfície do filme; C) e D) Detalhe da imagem superficial e lateral do filme; E) e F) Superfície do filme.

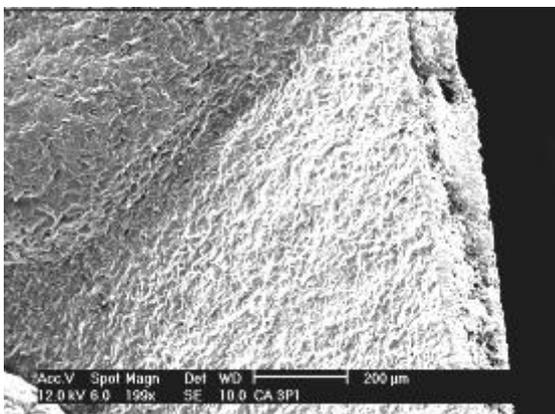
(A)



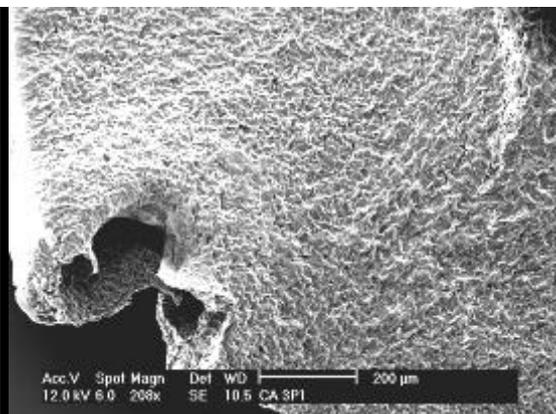
(B)

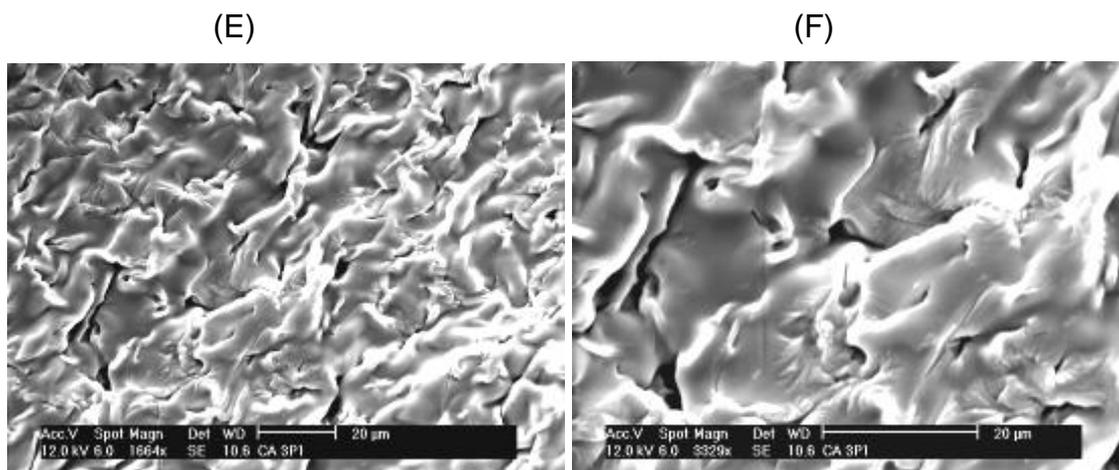


(C)



(D)





Observando-se as fotomicrografias conclui-se que o gel em filme CA 3P1:

- Possui uma superfície com aspecto rugoso sem homogeneidade,
- Material extremamente poroso.
- A superfície do material é diferente da parte interna do material, como se pode perceber nas FIG. 4.40 C) e E), superfície com aspecto rugoso e parte interior do material (exposto por corte na lateral direita) totalmente poroso.

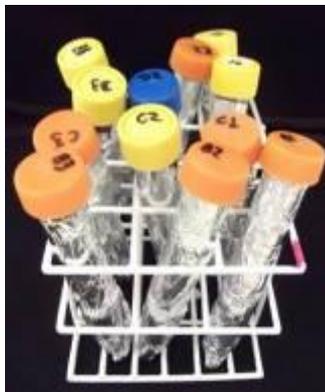
4.10 Estudo dos Processos de Adsorção e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat

4.10.1 Aspectos Gerais

O estudo de adsorção do herbicida paraquat nos géis foi realizado com a inserção destes secos em soluções de concentração 25 µmolar, após isto foi possível o estudo da quantidade de pesticida adsorvida pelos hidrogéis por grama de hidrogel a partir do emprego da Equação 4.2, onde q_t é a quantidade de pesticida adsorvida pelos hidrogéis por grama de hidrogel seco ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 concentração do pesticida na solução inicial e C_t concentração do pesticida na solução após o processo de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V_a é o volume da fase aquosa e m é a massa do hidrogel seco a ser adicionado (g).

$$q_t = \frac{[(C_0 - C_t)] \cdot V_a}{m} \quad (4.2)$$

FIGURA 4.41 Tubos Falcon recobertos com papel alumínio e identificados, para realização do ensaio de adsorção de Paraquat.



Muitos problemas foram identificados durante o ensaio de adsorção como:

- O comprimento de onda de adsorção do paraquat era o mesmo comprimento de onda, dos reagentes, ou seja, quando o gel ainda apresentava resquícios de reagentes em excesso, a análise não poderia ser considerada; parando esta então, e iniciando-se um novo processo de lavagem;

- Inicialmente utilizou-se amostras de 0,2 mg dos géis, que obtiveram então adsorção quase nula; optando após então para uma maior quantidade de amostra, para a construção das curvas;

- Os géis de CA 3P1, apresentaram uma grande dificuldade para eliminação total dos reagentes em excesso, além de que, durante os ensaios apresentavam valores anômalos e irreprodutíveis.

Para o ensaio de liberação controlada, todos os géis foram secos em estufa com temperatura controlada, para não existir a proliferação de fungos no material, já que este possui esta pré-disposição.

Os géis depois de colocados na solução com paraquat demonstraram um período de estabilização, e após este período de tempo é que estes iniciaram o processo de adsorção, comportamento semelhante aos géis obtidos por Aouada; que apresentavam valores de adsorção e liberação após algumas horas ou minutos quando colocados em soluções com princípios ativos ou soluções para ensaio de

liberação; diferentemente de outros materiais também encontrados na literatura que apontam adsorção e/ou liberação imediata do princípio ativo.

4.10.2 Géis CAP B3 e Filme CAP B4

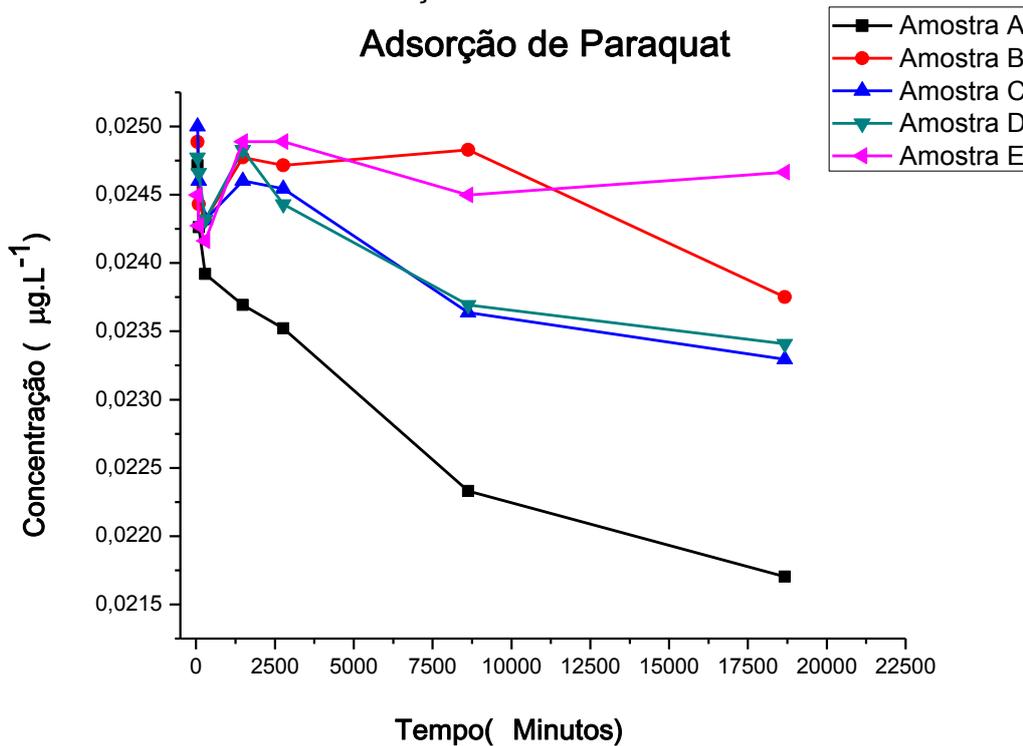
4.10.2.1 Estudo do Processo de Adsorção do Paraquat

Os ensaios foram realizados com os géis de todas as granulometrias obtidas e do filme do gel; foi observado que cada material apresentou diferentes valores que serão discutidos. O valor de massa do gel empregado no experimento foi o mesmo para todas as amostras, diferindo somente as granulometrias.

As amostras foram divididas em A, B, C, D e E, e foram nomeadas como se descreve abaixo. As curvas de adsorção de paraquat são apresentadas na FIG. 4.42.

- A partículas > 1,41 mm,
- B partículas entre 1,41 e 0,841 mm,
- C partículas entre 0,841 e 0,5 mm ,
- D partículas < de 0,5 mm,
- E filme de B4.

FIGURA 4.42 Curva de Adsorção do Gel CAP B3 e Filme B4.



Como se pode observar, o gel de maior granulometria que é a amostra A, obteve o maior percentual de adsorção do princípio ativo (herbicida), seguida da amostra C, D, B e E.

A adsorção do pesticida no gel de amostra A, foi a mais eficiente. A porcentagem de adsorção do herbicida foi de:

- A: 13,77 %.
- B: 5,64%.
- C: 7,45%.
- D: 7%.
- E: 0,22%.

O percentual obtido demonstra que houve adsorção do herbicida no gel, a porcentagem obtida não pode ser considerada muito relevante, já que o maior percentual obtido foi de 13,77%.

Com a análise das fotomicrografias das amostras nas FIG. 4.37 e 4.38, pode-se perceber que o gel particulado é poroso, fato que contribuiu para o processo de adsorção; porém não possui um contorno homogêneo; isto devido ao processo

mecânico empregado para obtenção das partículas; desta maneira o material apresenta muitas fraturas (Tapanes e Cruz et al., 2011).

A cadeia do gel provavelmente pode ter sido danificada devido a este processo mecânico, impreterivelmente a porcentagem de absorção do material sofre um decréscimo.

Analisando-se a porcentagem de adsorção do herbicida nas diferentes amostras pode-se concluir que, as amostras de maior granulometria possuem maior quantidade de poros; estes poros facilitam a acessibilidade das moléculas de paraquat na estrutura do gel como cita Tapanes e Cruz et al.; sendo assim, o resultado obtido foi o resultado esperado.

A granulometria interferiu na porcentagem de adsorção do princípio ativo; determinando que a partícula com dimensões superiores que 1,41 mm, apresentassem uma maior adsorção, isto devido à quantidade de poros presentes no material e menor percentual de cadeias danificadas x área total da partícula.

A segunda adsorção mais satisfatória para este gel foi a de partículas com dimensões entre 0,841 mm e 0,5 mm e em seguida das partículas menores que 0,5 mm.

Conforme a granulometria da partícula decresce, existe um maior percentual de cadeias danificadas, logo um menor percentual de adsorção; além de obviamente um menor percentual de poros, logo uma baixa área superficial que dificulta o processo de adsorção do adsorbato.

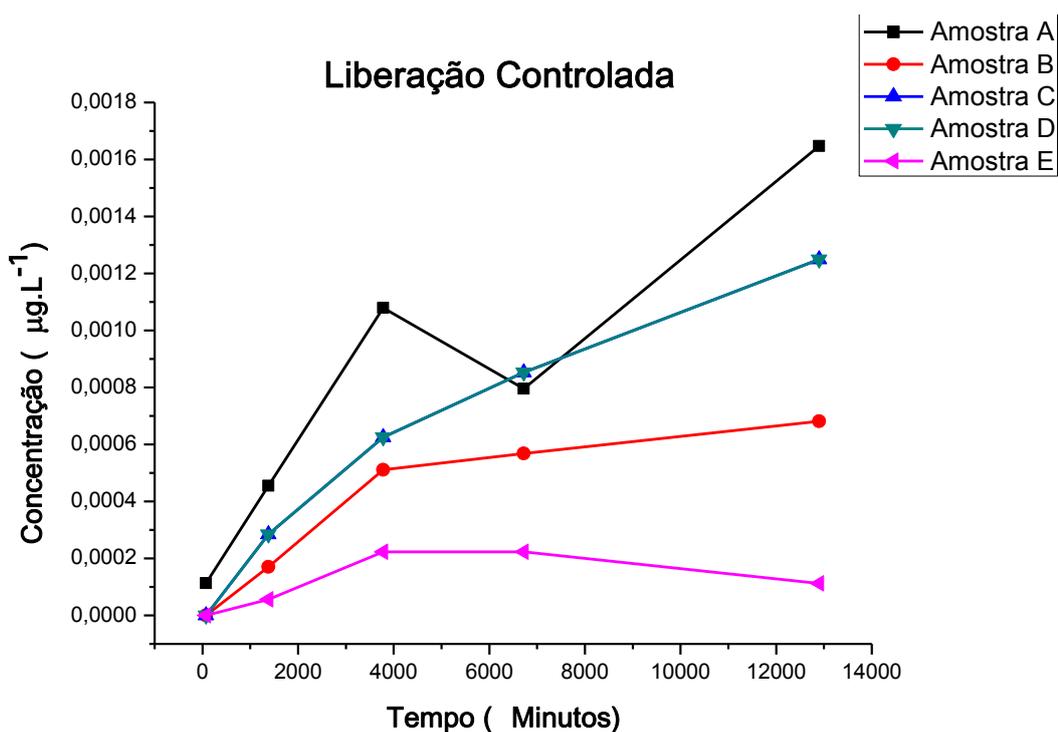
Para o filme que possui 1x1 cm de área, a adsorção foi a que apresentou menores valores sendo apenas 0,22%; o filme também apresentou porosidades, porém em um percentual muito inferior; o que gera uma grande dificuldade no processo de adsorção da molécula de paraquat na cadeia reticulada do gel. A adsorção de apenas 0,22% pode ser considerada como o percentual de erro de leitura do equipamento utilizado (UV-VIS), ou erro operacional; assim assume-se que o filme não adsorveu o herbicida.

O baixo percentual de adsorção do paraquat no gel também pode ser explicado pela porcentagem de intumescimento do gel (%S) em água, conforme apresentado na Tabela 4.6, que foi de apenas 187,77% um valor considerado pequeno quando comparado aos demais géis obtidos. Analisando-se o valor de M_c , por ser um gel com densidade de ligações cruzadas relativamente baixo, a cadeia acomodaria a

molécula de paraquat mais facilmente; devido a este aspecto. Evidencia-se aqui que a escolha do solvente do princípio ativo é de extrema importância, já que a adsorção ocorre mais facilmente em solventes que o gel apresenta maior percentual de intumescimento.

4.10.2.2 Estudo do Perfil de Liberação e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat

FIGURA 4.43 Curva de Liberação Controlada do Paraquat no Gel CAP B3 e Filme B4.



Para os resultados de liberação, foram obtidos os valores esperados para A, C, D, B e E; que quanto mais o herbicida seria adsorvido, mais seria liberado.

Referente à porcentagem de princípio ativo que foi adsorvida, considerou-se esta 100% para os valores de seus respectivos géis; e calculou-se a porcentagem de paraquat liberada; estes valores estão abaixo na Tabela 4.10:

Tabela 4.10 Valores de Adsorção e Liberação de Paraquat do Gel CAP B3 e B4

Gel	Adsorção	Liberação
A	13,77 %	50,94%
B	5,64 %	60,00%
C	7,45 %	73,33%
D	7 %	62,55%
E	0,22 %	0 %

O gel de maior granulometria, o gel A, liberou 50,94% de todo o princípio ativo que foi absorvido pelo gel, liberando a maior quantidade de princípio ativo para o meio externo quando comparado aos demais géis, porém comparando-se a porcentagem em relação ao adsorvido, foi o gel que liberou uma menor quantidade, podendo assim ser considerado excelente para liberação controlada, já que mesmo após um longo período de ensaio, este ainda continuava com o potencial de liberação.

O gel B, em relação ao adsorvido liberou 60%, um valor apreciável também, o gel D, obteve um valor semelhante, 62,50%; já o gel de granulometria C liberou 73,33%, o que determina que este possa ser empregado como agente carreador para liberações controladas com um prazo mais curto do que o gel de granulometria A.

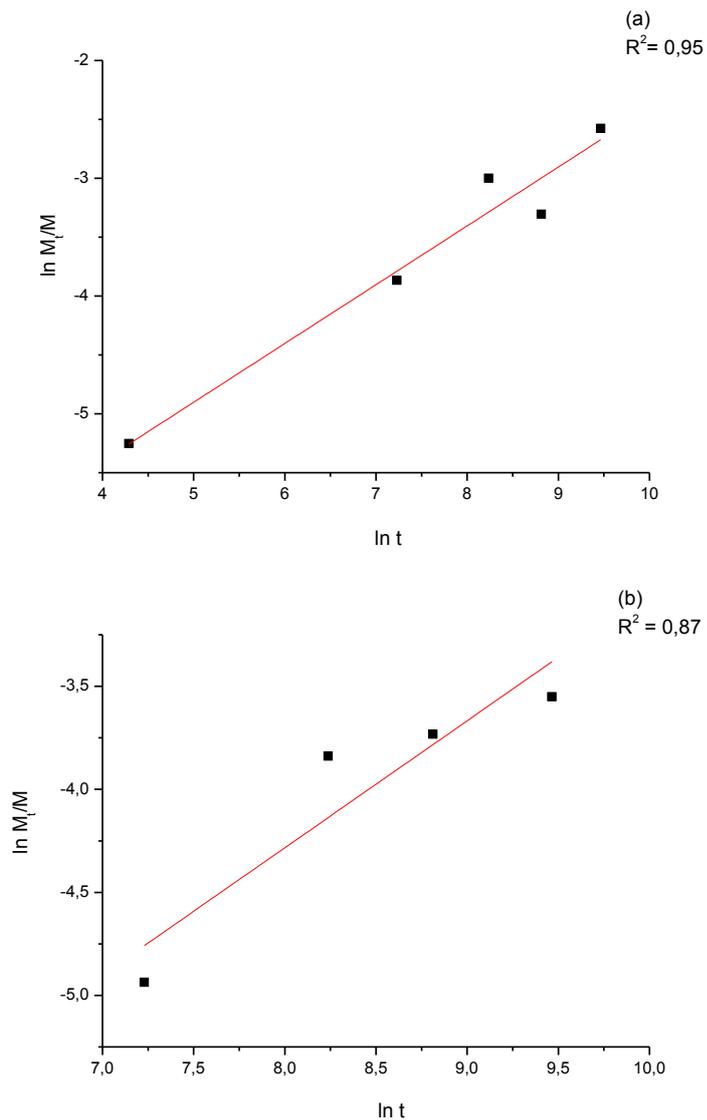
Os valores de liberação de B,C e D podem ser explicados em relação ao processo de adsorção; já que a adsorção do herbicida pode ter sido predominante na superfície do material, diferentemente da granulometria A; que com um percentual superior de adsorção, a adsorção ocorreu possivelmente na superfície, nos poros e também em seu interior, desta forma a liberação do herbicida ocorre de forma mais lenta, já que a molécula de paraquat encontrará uma maior dificuldade para se desprender da rede, quando comparada às demais granulometrias que apresentaram um menor percentual de adsorção.

Deste modo para géis de propionato acetato de celulose, reticulados com BTDA, a melhor forma de síntese são em grânulos maiores de 1,41 mm, que apresentam resultados ótimos tanto de adsorção, quanto para liberação de princípios ativos.

Para um melhor entendimento de como o herbicida paraquat é liberado foi utilizado o modelo matemático de liberação semi empírico proposto por Korsmeyer-Peppas, no qual para o cálculo de n e de k faz-se um gráfico de $\ln M_t / M_\infty \times \ln t$. Sendo que o

valor do expoente difusional n é o coeficiente angular da curva e o coeficiente linear é $\ln k$.

FIGURA 4.44 Curva de liberação para o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas para o estudo de liberação do herbicida Paraquat nas amostras do gel CAP B3 A) Amostra A; B) Amostra B; C) Amostra C, D) Amostra D.



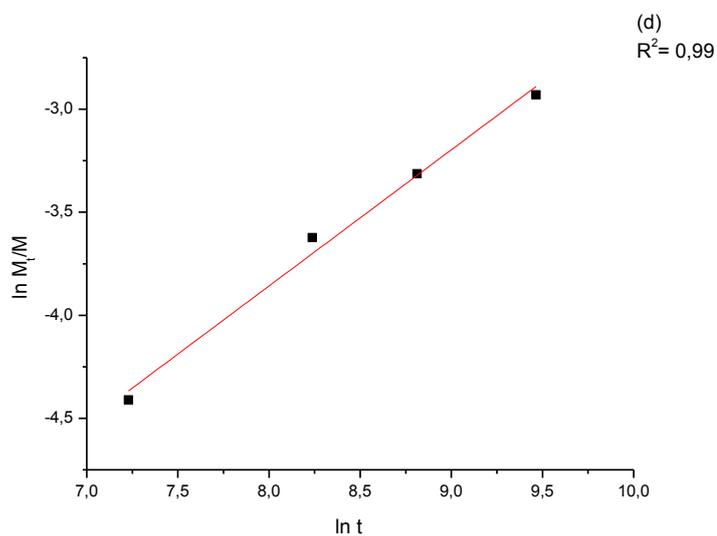
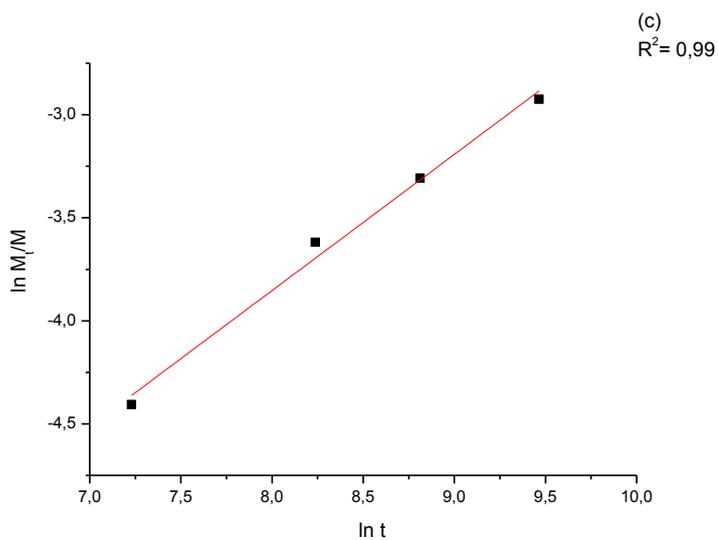


Tabela 4. 11Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas de Liberação para CAP B

Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas			
Amostras	R^2	N	K
A	0,95	0,50	-7,4
B	0,87	0,62	-9,2
C	0,99	0,66	-9,1
D	0,99	0,66	-9,1

Com estes valores obtidos, observa-se a linearidade da curva em R^2 , o que evidencia que o modelo matemático se adequa para o processo de liberação. O valor de n é a comprovação da ordem de liberação, que está entre 0,50 e 0,66 e é o expoente de liberação, com os valores obtidos concluiu-se que a cinética do mecanismo de liberação é não Fickiano; indica comportamentos anômalos, ou seja, envolvendo comportamentos mistos entre difusão e relaxação das cadeias poliméricas, k é a constante cinética, e observando-se os valores de k , conclui-se que a liberação mais rápida é a de A, sendo uma taxa com um valor maior; as demais assim como já observado na FIG. 4.43 na curva de liberação, possuem liberações mais lentas.

4.10.3 Gel CAP P3

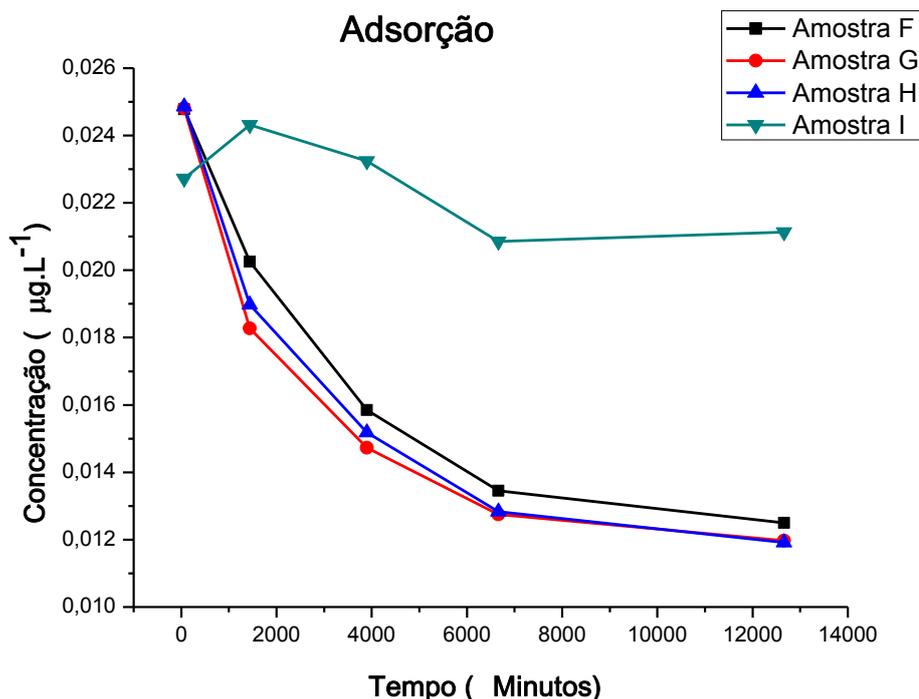
4.10.3.1 Estudo do Processo de Adsorção do Paraquat

Os ensaios foram realizados com todas as granulometrias obtidas do gel; foi observado que cada granulometria apresentou diferentes valores que serão discutidos. O valor de massa do gel empregado no experimento foi o mesmo para todas as amostras, diferindo somente as granulometrias.

As amostras foram divididas em F, G, H e I e foram nomeadas como se descreve abaixo. As curvas de adsorção são apresentadas na FIG. 4.45.

- F partículas > 1,41 mm,
- G partículas entre 1,41 e 0,841 mm,
- H partículas entre 0,841 e 0,5 mm ,
- I partículas < de 0,5 mm,

FIGURA 4.45 Curva de Adsorção do Gel CAP P3.



Como se pode observar o gel de granulometria da amostra H obteve o maior percentual de adsorção do princípio ativo, seguido da amostra G, F e I.

A adsorção do gel de amostra H foi a mais eficiente, porém os valores de F e G são bem próximos destes.

A porcentagem de adsorção do herbicida foi de:

- F: 50,00%.
- G: 52,01%.
- H: 52,23%.
- I: 16,03%.

A porcentagem de adsorção obtida apresentou-se muito satisfatória, onde a maior adsorção foi de 52,23% e a menor de 16,03 %, a menor taxa de adsorção é superior à taxa de adsorção máxima do Gel CAP B, que foi de apenas 13,77%.

A taxa de adsorção de 52,23% foi excelente em um tempo de 12660 minutos.

Observando-se as FIG. 4.36 A) à D), observa-se que o material não possui contorno definido e assim como o gel CAP B, possui fraturas provenientes do processo mecânico de obtenção de partículas, e presença de raros poros.

A porosidade como já foi citada é excelente para o processo de adsorção do herbicida, no caso deste gel a porosidade não tem caráter predominante no processo de adsorção.

O gel conforme a Tabela 4.6, apresenta excelentes valores de percentual de intumescimento (%S), o intumescimento em água é de 661,34, deste modo com a absorção do solvente dissolvido em água e com o intumescimento das cadeias; este gel apresenta melhores resultados de adsorção, já que as moléculas de paraquat ficam alocadas na cadeia do gel. A densidade de ligações cruzadas apresenta-se com um valor mediano quando comparada aos demais géis objetos deste estudo; evidenciando assim que existe mobilidade da cadeia; quando intumescida a cadeia possui espaçamento suficiente entre os pontos de entrecruzamento para acomodar a molécula do paraquat, já que seu M_c é de 589.

Em relação à adsorção em granulometrias diferentes, observa-se que os percentuais são muito próximos variando entre as amostras F, G e H 2,23%; diferindo apenas na granulometria da amostra I, que é o gel de menor granulometria apresentada, sendo menor de 0,5 mm; este valor pode ser devido ao fato de que como o material foi particulado manualmente e a dimensão desta partícula ser abaixo de 0,5 mm; pode ter havido a quebra das cadeias nas extremidades da partícula e nas fraturas, consecutivamente existindo decréscimo do percentual de adsorção do gel, já que a cadeia foi destruída e não intumescerá nestes pontos; por este motivo o percentual é menor quando comparado com as demais partículas.

O percentual de adsorção pode ser melhorado com o uso de um solvente o qual o gel apresente maior valor de %S.

4.10.3.2 Estudo do Perfil de Liberação e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat

Para os resultados de liberação, os resultados para os géis de melhor desempenho foram G, F, H e I, conforme a FIG. 4.46.

Referente à porcentagem de princípio ativo que foi adsorvida, considerado esta 100% para os valores de seus respectivos géis; os valores abaixo demonstram a porcentagem que foi liberada:

FIGURA 4.46 Curva de Liberação Controlada do Paraquat no Gel CAP P3.

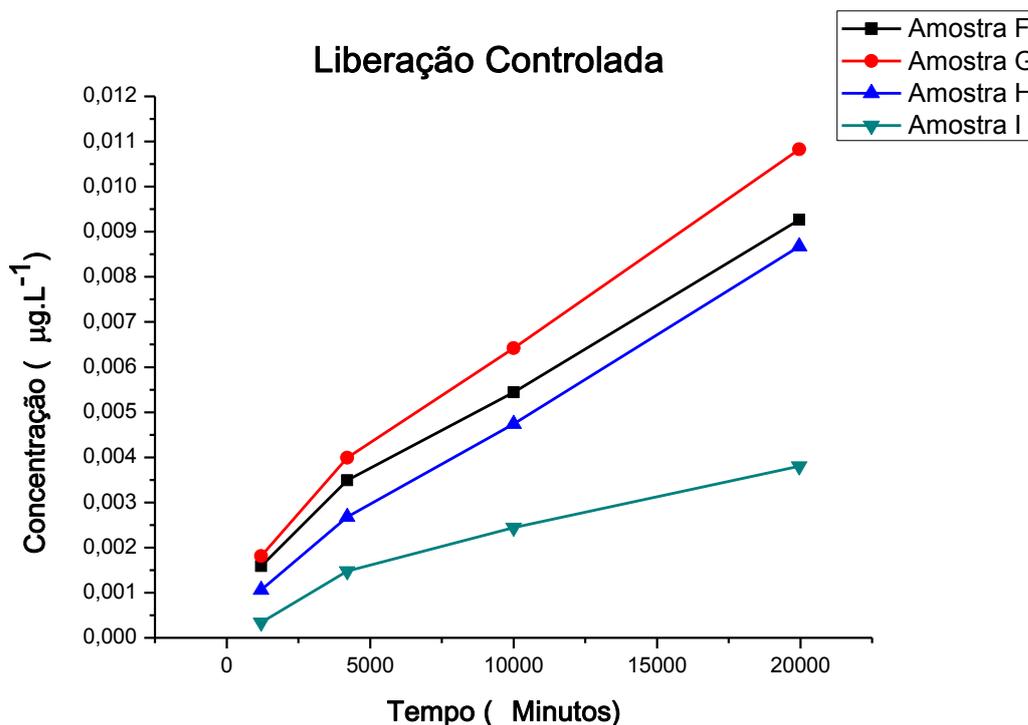


Tabela 4.12 Valores de Adsorção e Liberação de Paraquat do Gel CAP P3

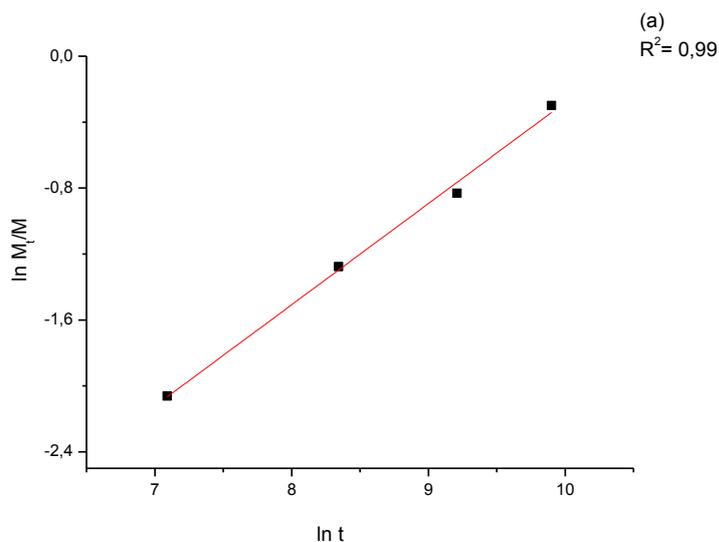
Gel	Adsorção	Liberação
F	50,00 %	62,73%
G	52,01 %	70,43%
H	52,23 %	59,05%
I	16,03 %	90%

O gel G liberou 70,43% de todo o princípio ativo que foi absorvido pelo gel, liberando a maior quantidade de princípio ativo para o meio externo quando comparado aos demais géis, o gel H liberou 59,05% do princípio ativo absorvido, podendo assim ser considerado excelente para liberação controlada, já que mesmo após um longo período de ensaio, continuava com o potencial de liberação, 59,05% é um valor inferior ao do gel G que foi 70,43%, sendo assim pode-se utilizar G para liberações com um menor tempo e, F para um tempo intermediário e H para tempos mais longos.

O gel I apresentou a liberação de aproximadamente 90% do princípio ativo absorvido, sendo o gel que liberou maior quantidade do herbicida, porém dentre os géis de CAP P, foi o que menos adsorveu, sendo assim este pode ser empregado para liberações controladas com um tempo máximo de 12660 minutos aproximadamente, enquanto os demais géis continuarão a liberação controlada; também pode ser concluído que a adsorção por se tratar de um pequeno percentual, e com liberação relativamente rápida; a adsorção pode ter ocorrido somente na superfície do gel.

Foi estudada a curva de liberação segundo o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas.

FIGURA 4.47 Curva de liberação para o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas para o estudo de liberação do herbicida Paraquat nas amostras do gel CAP B3 A) Amostra A; B) Amostra B; C) Amostra C e D) Amostra D.



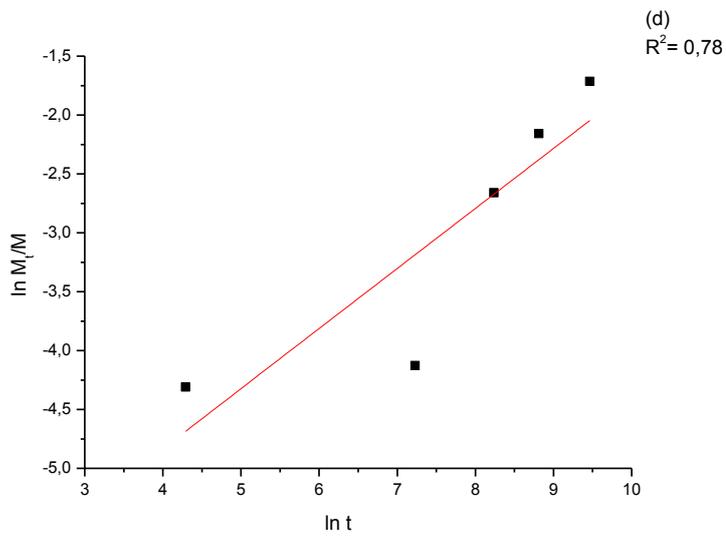
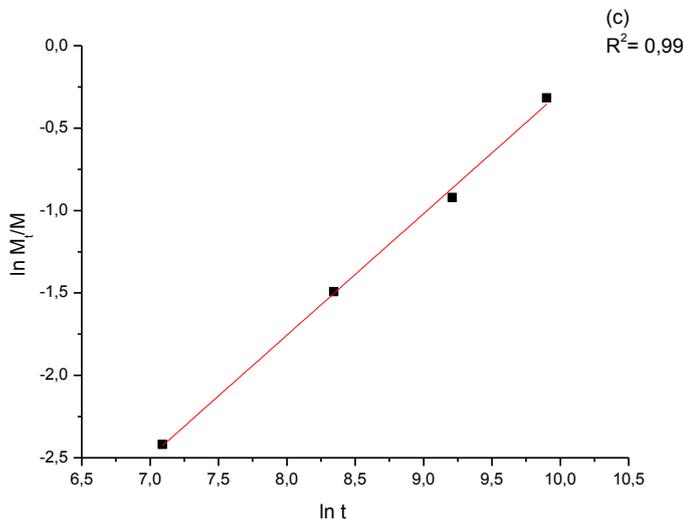
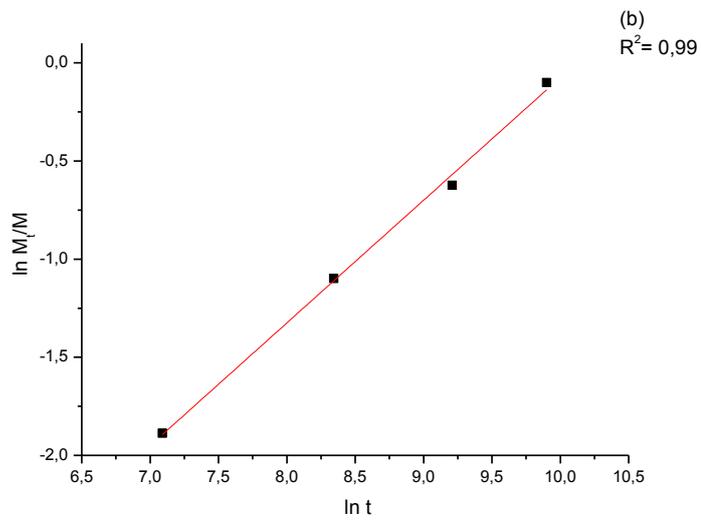


Tabela 4.13 Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas de Liberação para CAP P3.

Valores das Constantes Obtidas pelas			
Curvas			
Amostras	R²	N	K
F	0,99	0,61	-6,4
G	0,99	0,62	-6,3
H	0,99	0,74	-7,6
I	0,78	0,51	-6,9

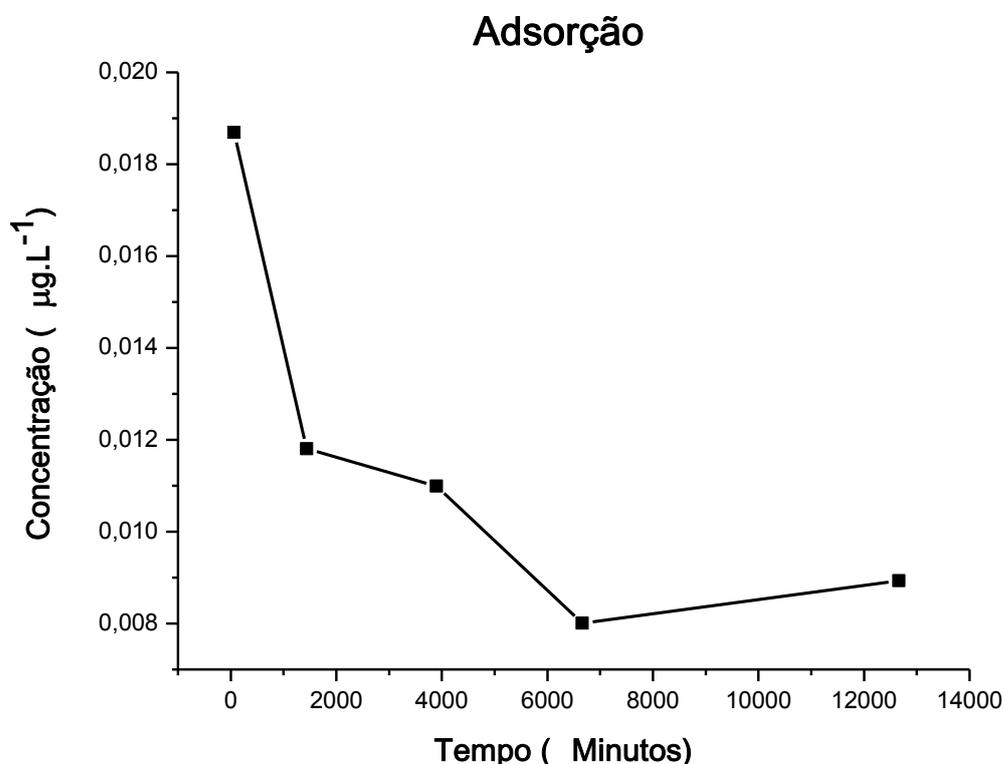
Com os valores obtidos conclui-se que o modelo matemático é adequado devido a linearidade apresentada com R², com o valor de n entre 0,51 e 0,74 conclui-se que a cinética de liberação é não Fickiano, sendo uma liberação anômala que é realizada por difusão e relaxação das cadeias poliméricas, o valor da constante k, confirma os dados já apresentados, que a velocidade de liberação é maior nas amostras F, G e I valor também explicado na Tabela 4.12 com o percentual de liberação total de paraquat nas diferentes amostras.

4.10.4 Gel CAP 3B1

4.10.4.1 Estudo do Processo de Adsorção do Paraquat

O gel apresentou um bom resultado de adsorção, o gel adsorveu 64,29 % do princípio ativo, foi o melhor resultado de adsorção dentre os géis sintetizados, no tempo de 12660 minutos de ensaio; como se observa na FIG. 4.48.

FIGURA 4.48 Curva de Adsorção do Filme do Gel CAP 3B1.



A adsorção pode ser explicada pelo fato de que como se pode observar nas FIG. 4.38 A) à F), o gel é extremamente poroso, como já citado a porosidade facilita o fenômeno de adsorção já que existe uma maior área superficial para adsorção do herbicida; o material é homogêneo e apresenta aspecto fibroso o que também auxilia no fenômeno de adsorção.

Em relação à densidade de ligações cruzadas, o gel possui Mc superior ao do gel CAP P3, o que explica o fato deste adsorver mais herbicida em água quando comparado ao CAP P3; isto é ocorre porque as cadeias do gel CAP 3B1 tem mais mobilidade do que as do CAP P3 já que possui menos reticulações, e logo mais espaço para acomodar as moléculas de paraquat em sua matriz, porém o seu percentual de intumescimento no equilíbrio em água é de 303,64%, praticamente metade do percentual de intumescimento de CAP P3, evidenciando assim que a adsorção está ligada tanto à Mc quanto à %S.

4.10.4.2 Estudo do Perfil de Liberação e Liberação Controlada do Herbicida Paraquat

A liberação do gel também obteve um resultado satisfatório, o ensaio foi realizado da mesma maneira da dos demais géis e obteve um percentual de 34,29 % de liberação do princípio ativo, demonstrando, que é excelente para liberações que tem por objetivo longos períodos.

FIGURA 4.49 Curva de Liberação Controlada do Paraquat no Filme do Gel CAP 3B1.

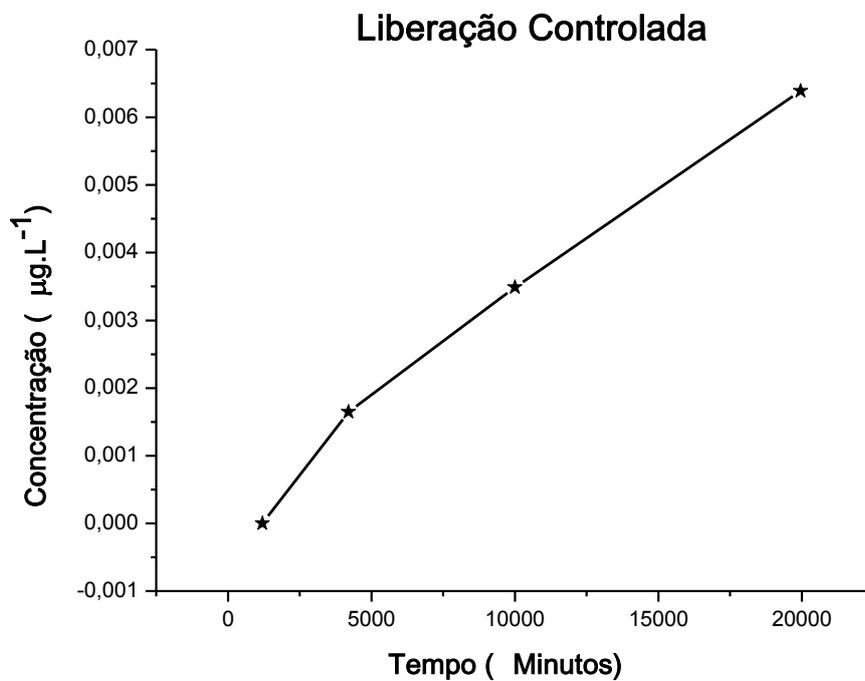


FIGURA 4.50 Curva de liberação para o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas para o estudo de liberação do herbicida Paraquat.

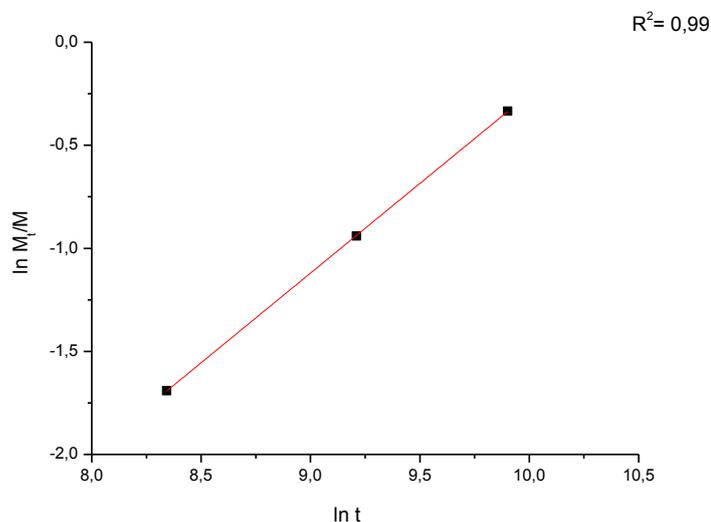


Tabela 4.14 Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas de Liberação para o Gel CAP 3 B1

Valores das Constantes Obtidas pelas Curvas			
	R ²	n	k
Amostras	1	0,87	-8,9

Com os valores obtidos observa-se que a linearidade está ótima em R², a constante de liberação obteve um valor intermediário em relação aos demais géis, o que se conclui é que um material excelente para liberações controladas para longos períodos, já que a velocidade de liberação e a taxa de liberação apresentam-se por vários dias.

O valor de n sendo 0,87, apresenta-se como transporte não Fickiano, como apresentado na Tabela 2.1, sendo a cinética de liberação realizada por processos difusionais e de relaxação da cadeia polimérica.

4.11 Quantidade de Pesticida Adsorvida pelos Hidrogéis por Grama de Hidrogel Seco (qt)

Este parâmetro foi estudado para todos os géis que apresentaram adsorção, e suas respectivas granulometrias; para este estudo foi utilizada a Equação 4.2.

Tabela 4.15 Quantidade de Pesticida Adsorvida pelos Hidrogéis por Grama de Hidrogel Seco (qt)

Quantidade de Pesticida Adsorvida pelos Hidrogéis por Grama de Hidrogel Seco (qt)	
Amostra	qt (mg.g ⁻¹)
A	8,25. 10 ⁻⁴
B	3,09. 10 ⁻⁴
C	4,21. 10 ⁻⁴
D	3,88. 10 ⁻⁴
F	1,56. 10 ⁻³
G	1,64. 10 ⁻³
H	1,60. 10 ⁻³
I	9,51. 10 ⁻⁴
K	7,69. 10 ⁻⁴

Observa-se na Tabela 4.15, que o gel que apresenta maior quantidade de herbicida adsorvido são géis de CAP P3, com as amostras F,G e H, seguidas das amostras A, do gel CAP B3, I de CAP P3 e K derivada de CAP 3 B1.

5. Conclusões

Foi possível sintetizar géis derivados do acetato de celulose e do acetato propionato de celulose por intermédio de reações de entrecruzamento com dianidridos.

Pelos espectros obtidos de FTIR, foi possível observar a modificação química ocorrida, principalmente pela aparição de novas bandas típicas éster ligados a grupos aromáticos devido as reações de entrecruzamento, diminuição da banda de hidroxila, o que evidencia o consumo destas hidroxilas anteriormente disponíveis e a presença de bandas de anéis aromáticos nos géis.

O processo de lavagem dos géis derivados de propionato acetato de celulose, não deve ser realizado em água, já que este processo de lavagem favorece a proliferação de fungos tipo bolor, o que torna o gel inutilizável para processos de adsorção e liberação de princípios ativos; já o gel derivado de acetato de celulose pode ser lavado em água, porém observou-se que é necessário um tempo maior de lavagem para eliminação total dos reagentes em excesso, o que foi possível observar devido ao UV-Vis, deste modo deve-se estudar um novo processo de lavagem para géis derivados de CA para o emprego deste em liberação controlada.

O processo mecânico utilizado para obtenção das partículas reduziu a eficiência da adsorção e também do intumescimento, já que foi comprovada através das fotomicrografias que houve fratura das partículas e os contornos das partículas apresentaram-se todos irregulares. A evidência de que as fraturas contribuíram para o decréscimo de %S, foi evidente nas curvas de adsorção de paraquat das partículas de menores granulometrias; pode-se concluir assim que alguns pontos de entrecruzamentos foram destruídos; logo o percentual adsorção sofreu um decréscimo, como observado.

A partir do TGA dos géis obtidos foi possível concluir que conforme o material é mais entrecruzado, maior é sua instabilidade térmica, isto devido às cadeias do PMDA e do BTDA, que foram agregadas e possuem grupos éster com menos estabilidade térmica do que as ligações de carbono, a geração de cinzas está intimamente ligada ao agente reticulador, variando-se o agente reticulador a porcentagem de cinzas varia, já que o PMDA gera 0,4 % de cinzas enquanto o BTDA gera 2,2%.

Com as curvas de DSC, foi possível observar as temperaturas onde os hidrogéis se cristalizam e as temperaturas de transição vítrea, sendo a temperatura de

cristalização dos géis derivados de CAP variando de 130 e 145°C, já no gel derivado de CA foi de 178°C no gel CAP B 145°C, isto devido às diferenças das temperaturas de fusão dos polímeros de partida.

Dentre os géis é possível concluir que o melhor dentre todos para a utilização em meio aquoso é o gel CA 3P1, seguido pelo gel CAP P3; os demais géis possuem melhores resultados em solventes orgânicos, então para o uso destes em agricultura é necessário, o intumescimento com o princípio ativo e após total evaporação desses solventes a aplicação; para os dois primeiros casos citados o gel pode ser empregado na agricultura intumescido com a água e o princípio ativo.

Para géis derivados de propionato acetato de celulose, quanto menor for o valor de M_c , o que equivale à maior densidade de ligações cruzadas, maior será o percentual de intumescimento, ou seja, quanto mais reticulado for o gel sintetizado maior será a sua capacidade de adsorção de solvente. O CAP possui um menor percentual de hidroxilas disponíveis, logo a densidade de ligações cruzadas deverá ser menor e o M_c será maior quando comparado ao M_c dos géis derivados de CA; sendo assim o espaçamento entre as cadeias nos géis de CAP será maior, o que facilitará a inserção da molécula de solvente na cadeia do gel; já que este espaço será maior quando comparado ao dos géis de CA, que possuem maior percentual de hidroxilas disponíveis e então propiciam a uma maior densidade de ligações cruzadas e um menor M_c ; o que gerará um menor espaço entre as cadeias e consecutivamente um menor espaço para a acomodação da molécula do solvente.

Em relação ao estudo do processo de adsorção dos géis foi possível concluir que este está diretamente relacionado à microestrutura; em relação à porosidade, e ao percentual de intumescimento no equilíbrio do solvente onde o princípio ativo está dissolvido, já que quanto maior for este percentual, maior será a absorção do gel e maior será a adsorção do herbicida. A densidade de ligações cruzadas e a massa molar entre os pontos de entrecruzamento também são fatores importantes, já que afetam a mobilidade da matriz e o M_c em relação à acomodação da molécula do herbicida entre as reticulações.

Para a liberação controlada, o perfil foi estudado a partir do modelo matemático de Korsmeyer-Peppas, pelo qual se pode concluir que o mecanismo de liberação é não-Fickiano, com comportamentos anômalos, ou seja, envolvendo comportamentos mistos entre difusão e relaxação das cadeias poliméricas. O percentual de adsorção

do princípio ativo pode ser melhorado com o uso de um solvente, o qual o gel apresenta um valor elevado de %S, já que quanto mais o gel intumescer, maior a facilidade do transporte da molécula do princípio ativo para a matriz, existindo assim um maior percentual de adsorção.

A adsorção e a liberação controlada estão ligadas aos fatores de porosidade, Mc e %S, já que a densidade de ligações cruzadas também influencia a mobilidade das cadeias e a característica de acomodação de uma molécula entre as cadeias; além do aspecto do intumescimento do gel variar em diversos solventes, pode facilitar ou dificultar o transporte do pesticida. O hidrogel mais eficiente foi o CAP 3B1, seguido de CAP P.

Os géis obtidos podem ser utilizados para adsorção ou absorção de princípios ativos, ou substâncias específicas; seguido de liberação controlada dos mesmos; podendo também ser utilizado para remoção de herbicidas em cursos d'água ou remoção de substâncias em solventes.

Uma possível utilização dos géis CAP também; é estes serem estudados para o emprego como um meio de cultura alternativo para fungos específicos.

6. Sugestões para Futuros Trabalhos

Estudos mais aprofundados sobre as características térmicas dos géis, novos métodos de lavagem para os géis, testes de liberação controlada com a dissolução do princípio ativo em diversos solventes, testes com concentrações diferenciadas de Paraquat para a construção de Isotermas de Langmuir e Freundlich.

De forma igualmente importante, variar o agente de entrecruzamento, utilizando-se novos dianidridos com tamanhos de cadeias diferentes dos empregados nesse estudo.

7. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Manual de procedimentos para análise toxicológica de produtos agrotóxicos, seus componentes e afins, Anexo III.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/manual/axexo_03.htm>. Acesso em: 12 maio 2009.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** Barueri: Manole, 2007. p. 13.

ALI, A. El-Hag et al. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 12, p. 2337-2344, 2003.

ALMEIDA, R. M. de. **Desenvolvimento e aplicação das análises toxicológicas no diagnóstico e prognóstico da intoxicação aguda por paraquat e diquat.** São Paulo, 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2007.

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

AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. Biodegradable hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of pesticide. In: STOYTICHEVA, M. (Ed.). **Pesticides: formulations, effects, fate.** [S.l]: Tech, 2011. p. 81-102. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/articles/show/title/biodegradable-hydrogel-as-delivery-vehicle-for-the-controlled-release-of-pesticide>> . Acesso em: 2 nov. 2011.

AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. **Química Nova**, v. 32, n. 6. p. 1482-1490, 2009.

ASH, M.; ASH, I. **Handbook of green chemicals.** Synapse Information Resources Inc. 2004. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=pKrBNbkE2c0C&printsec=frontcover&dq=Handbook+of+green+chemicals&hl=pt-BR&ei=SvCvTqCsMMWSgQenu8jGAQ&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CC4Q6AEwAA#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 5 nov. 2011.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 1, p. 19-29, 2006.

BENAMER, S. et al. Synthesis and characterization of hydrogels based on poly (vinyl pyrrolidone). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 248, n. 2, p. 284-290, 2006.

BOLUK, Y. Acid-base interactions and swelling of cellulose fibers in organic liquids. **Cellulose**, v. 12, n.6, p. 577-593, 2005.

BOYD, R.; MORRISON, R. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983. p. 1301-1321.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Monografias uso agrícola e domissanitário: portarias e resoluções do ministério da Saúde**. São Paulo: ILSI, 2000.

BRASIL. Presidência da República. **Lei nº 7.082 de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. Brasília, 1989.

BROCCHINI, S.; DUNCAN, R. Pendant drugs, release from polymers. In: MATHOWITZ, E. **Encyclopaedia of controlled drug delivery**. New York: John Wiley and Sons, 1999. v. 2, p. 786-816.

BROMILOW, R. H. Paraquat and sustainable agriculture. **Pest Management Science**. v. 60, p. 340-349, 2003.

BUCHHOLZ, F. L.; PEPPAS, N. A. **Superabsorbent polymers: science and technology**. Washington: American Chemical Society, 1994. (ACS Symposium Series n. 573).

BURI, P.; DOELKER, E. Formulation des comprimés à libération prolongée II. Matrices hydrophiles. **Pharm. Acta Helv.**, v. 55, n. 7-8, p. 189-197, 1980.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução** Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p. 82-85.

CHATTERJEE, P. K.; GUPTA, B. S. **Absorbent technology**. Amsterdam: Elsevier, 2002. (Textile Science and Technology, 13).

CHEN, Ko-Shao et al. Preparation and characterization of pH sensitive poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 484-489, 2005.

COLTHRUST, M. J. Biomaterials used in the posterior segment of the eye. **Biomaterials**, v. 21, p. 649-665, 2000.

COSTA, P.; LOBO, J. M. S. Modeling and comparison of dissolution profiles. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 13, p. 123-133, 2001.

CRUZ, A. C. da et AL. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 385-389, 2011.

CUSSLER, E. L. **Diffusion**: mass transfer in fluid systems. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. p. 549-566.

EDGAR, K. J. Cellulose esters in drug delivery. **Cellulose**, v. 14, p. 49-64, 2007.

EDGAR, K. J. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1605 -1688, 2001.

EL SEOUD, O. A.; HEINZE, T. Organic Esters of Cellulose: new perspectives for old polymers special volume on polysaccharides. **Advances in Polymer Sciences**, v. 186, p. 103-149, 2005.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUERIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v. 20. p. 129-141, 2000.

FLORY, P. J.; REHNER, J. J.; Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II: swelling. **Journal of Chemical Physics**, v. 11, p. 521-526, 1943.

FREIRE, C. S. R. et al. An efficient method for determination of the degree of substitution of cellulose esters of long chain aliphatic acids. **Cellulose**, v. 12, p. 449-458, 2005.

GALAEW, I. Y.; MATHIASSEN, B. 'Smart' polymer and what they could do in biotechnology and medicine. **Trends Biotechnology**, v. 17, p. 335-339, 1999.

GOOSEN, M. F. A. Toxicity, biocompatibility, and mass transfer effects in immobilized cell systems. In: SOBRENOME, NOME. **Fundamentals of animal cell encapsulation and immobilization**. Boca Raton: CRC Press, 1993. p. 43-54.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Chemical Characteristics of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 208. p. 167-237, 2004.

HON, D. N. S. Cellulose: a random-walk along Its historical path. **Cellulose**, v. 1, p. 1-25, 1994.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da termogravimetria/ análise térmica diferencial/ calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz Editorial. 2004.

JABBARI, E; NOZARI, S. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 2685-2692, 2000.

JEN, Anna C.; WAKE, M. Conley; MIKOS, Antonios G. Review: hydrogels for cell immobilization. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 50, p. 357-364, 1996.

KARADAG, E.; SARAYDIN, D.; GÜVEN, O. Water absorbency studies of yradiation crosslinked poly(acrylamide-co-2,3-dihydroxybutanedioic acid) hydrogels. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 225, p. 489-496, 2004.

KIOUSSIS, D. R.; KOFINAS, P. Characterization of network morphology in anion binding hydrogels used for wastewater remediation. **Polymer**, v. 46, p. 10167-10172, 2005.

KORSMEYER, R. W. et al. Mechanism of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal Pharmaceutics**, v. 15, p. 25-35, 1983.

KOSAKA, P. M. **Aplicações e caracterização de ésteres de celulose**. 2007. 118 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

KOST, J.; LANGER, R. Responsive polymeric delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 6, p.19-50, 1991.

LOWMAN, A. M. **Smart Pharmaceuticals**. Disponível em: <<http://www.gatewaycoalition.org/files/NewEh/htmls/lowman.pdf>>. Acesso em: 2 nov. 2011.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 2006.

LIMA NETO, S. A.; PETROVICK, P. R. A Celulose na Farmácia. **Caderno de Farmácia**, v. 13, n. 1, p. 19-23 1997.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas= Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, n. 2, p.143-154, abril/jun., 2005.

MAO, H. Q. et al. Biodegradable polymers: poly (phosphoester)s. In: MATHOWITZ, E. **Encyclopaedia of controlled drug delivery**. New York: John Wiley and Sons, 1999. v.2, p. 45-60.

MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S.; GUIMARÃES, T. G. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2008. (Embrapa Cerrados, 227).

MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: Willey, 1986.

MATOS, J. do R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica: termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 209-228.

MENTEN, J. O. M. et al. **SINDAG**: o setor de defensivos agrícolas no Brasil. Piracicaba: USP/ESALQ/LFN, 2010. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/>>. Acesso em: 1 set. 2011.

MILHOME, M. A. L. et AL. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 3, jul./set., p. 363-372, 2009.

MOURE, M. P.; ESTÉVEZA, M. Arias; GÁNDARAB, J. Simal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 194-201, 2010.

NIMAH, N. M.; RYAN, J.; CHAUDHRY, M. A. Effect of synthetic conditioners on soil water retention, hydraulic conductivity, porosity and aggregation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, p. 742-745, July 1983.

OLIVEIRA Jr., Adair Rangel de. **Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com organossilano**. 2002. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

OLIVEIRA, V. de A. **Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose reticulados com dianidrido piromelítico e dianidrido do ácido 3,3',4,4' benzofenona tetracarboxílico**. 137 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

OSULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.

PATWARDHAN, S. A.; DAS, K. G. In: DAS, K. G. (Ed.). **Controlled release technology: bioengineering aspects**. New York: Willey, 1983. p. 1-14.

PAULINO, A. T. **Produção de adsorventes não-convencionais e aplicação na remediação de águas de efluentes industriais**. 2008. 152 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de Maringá, Maringá, 2008.

PENICHE, C. et al. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrilate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. **Polymer**, v. 38, p. 5977-5982, 1997.

PEPPAS, N. A. Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers. **Pharmaceutic Acta Helvetiae**, v. 60, p. 110-111, 1985.

PEPPAS, N. A.; KHARE, A. R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 11, p. 1-35, 1993.

PILLAI, O.; PANCHAGNULA, R. Polymers in drug delivery. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 5, p. 447-451, 2001.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANINO, A.; DEMITRI, C.; MADAGHIELE, M. Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications. **Materials**, n. 2, p. 353-373, 2009.

SANTOS, E. M. et al. Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 64-69, 2000.

SERRA, L.; DOMÉNECH, J.; PEPPAS, N. A. Drug transport mechanisms and release kinetics from molecularly designed poly(acrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels. **Biomaterials**, v. 27, p. 5440-5451, 2006.

SIEPMANN, J.; SIEPMANN, F. Mathematical modeling of drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 364, p. 328-343, 2008.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em:
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>>. Acesso em: 15 set. 2010.

SINDAG Disponível em:
<<http://www.sindag.com.br/upload/OSetordeDefensivosagricolasnoBrasil.doc>>. Acesso em: 15 set. 2011.

SINGH, B. et al. Synthesis, characterization and swelling responses of pH sensitive psyllium and polyacrylamide based hydrogels for the use in drug delivery (I). **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 22, p. 190-200, 2007.

STEPTO, R. F. T. **Polymer networks principles of their formation structure and properties**. London: Kluwer Academic Publishers, 1998

TAPANES, N. O.; CRUZ, Y. R. Catalisadores: caracterização e avaliação. In: CURSOS de técnicas para avaliação e caracterização de catalisadores: laboratório de tecnologias verdes. Disponível em:
<http://www.eq.ufrj.br/docentes/donato_web/arquivos/absorcao_metodos_termicos.pt>. Acesso: 11 nov. 2011.

UHRICH K. E. et al. Polymeric systems for controlled drug release. **Chemical Reviews**, p. 3181-3198, 1999.

ULLMANN, F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 5th ed. Weinheim: VCH.1993.

VALENTE, A. J. M. et al. Permeation of water as a tool for characterizing the effect of solvent, film thickness and water solubility in cellulose acetate membranes. **European Polymer Journal**, v. 41. p. 275-281, 2005.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 77-93, 2004.

WANG, Y.T.; BOOGHER, C. A. Effect of a medium-incorporated hydrogel on plant growth and water use of two foliage species. **Journal of Environmental Horticulture**, v. 5, 1987.

WENDHAUSEN, P. A. P. **Análises térmicas**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011. (Apostila de Caracterização de materiais III). Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2011.

WU, L.; LIU, M. Preparation and characterization of cellulose acetate-coated compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Polymers for Advanced Technol.** 19. 2008. p. 785-792.

YOUNG, R. A. Cross-linked cellulose and cellulose derivatives. In: CHATTERJEE, P. K.; GUPTA, B. S. **Absorbent Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2002. Cap. 7. (Textile Science and Technology, 13).