

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS DE
POLIACRILAMIDA E METILCELULOSE PARA LIBERAÇÃO
CONTROLADA DE PESTICIDAS”**

Fauze Ahmad Aouada *

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

*** Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2009**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A638sc

Aouada, Fauze Ahmad.

Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas / Fauze Ahmad Aouada. -- São Carlos : UFSCar, 2009. 124 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Físico-química. 2. Hidrogéis. 3. Liberação controlada de pesticida. 4. Polímeros biodegradáveis. 5. Metilcelulose. I. Título.

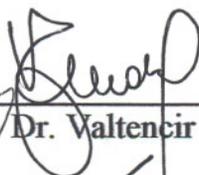
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

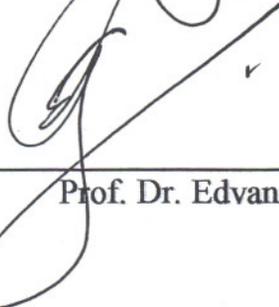
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Fauze Ahmad Aouada realizada em 07 de maio de 2009:



Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



Prof. Dr. Valtencir Zucolotto



Prof. Dr. Edvani Curti Muniz



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

*A minha querida esposa Márcia Regina,
que sempre esteve ao meu lado,
me ajudando a superar todos os momentos
difíceis, com o seu grandioso amor,
carinho e doces palavras.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo milagre da vida, pelo seu inigualável amor e pelos dons da sabedoria, honestidade, simplicidade e discernimento.

Ao Prof. Dr. Luiz Mattoso, pela oportunidade, orientação, amizade, paciência, apoio, ajuda e conselhos.

A Márcia Regina, pela ajuda, apoio, companheirismo, incentivo e cumplicidade.

Aos meus pais, irmãos e irmãs por toda a atenção, amor e carinho.

Ao Prof. Edvani C. Muniz, pela orientação dedicada desde a graduação.

Aos Pesquisadores da USDA-ARS, em especial aos Drs. Bill Orts, Glenn, Zhongli, Bor-Sen, Roberto, Tara, pela amizade, oportunidade e orientação.

Aos Pesquisadores da Embrapa-CNPq, em especial aos Drs. Cauê Ribeiro e José Marconcini, pela enorme paciência, prestatividade, apoio, amizade, e disponibilidade na discussão de resultados.

A todos os professores do Departamento de Química da UFSCar, em especial aos Profs. Gomide, Ernesto Pereira, Ana Rita, Lúcia Mascaro, que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação acadêmica e pessoal.

Aos funcionários da Embrapa-CNPq e da Pós-Graduação em Química-UFSCar.

Aos colegas de sala, pelo auxílio, ajuda, atenção, paciência, desabafos e pelas “provocações” sobre futebol, e conversas descontraídas sobre filmes e cinema.

Aos colegas do Grupo do Prof. Mattoso, pelo auxílio e amizade.

Aos colegas pessoais, do departamento de Química da UFSCar e Embrapa.

Ao órgão de fomento CNPq, pela concessão das bolsas de doutorado e doutorado sanduíche.

A Embrapa-CNPq e ao Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar pela oportunidade da realização do doutorado.

A todos, que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Publicações em Periódicos:

- **AOUADA, Fauze A.;** MUNIZ, Edvani C.; VAZ, Carlos M. P.; MATTOSO, Luiz H. C. “Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose”. *Química Nova*, **aceito**.

- **AOUADA, Fauze A.;** PAN, Zhongli; ORTS, William J.; MATTOSO, Luiz H. C. “Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels”. *Journal of Applied Polymer Science*, **aceito**.

- **AOUADA, Fauze A.;** CHIOU, Bor-Sen; ORTS, William J.; MATTOSO, Luiz H. C. “Physicochemical and Morphological Properties of Poly (acrylamide) and Methylcellulose Hydrogels: Effects of Monomer, Crosslinker and Polysaccharide Compositions”. *Polymer Engineering & Science*, **aceito**.

- **AOUADA, Fauze A.;** MOURA, Márcia R. de; SILVA, Wilson T. L. da; MUNIZ, Edvani Curti; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. “Synthesis and properties of a novel pH- and ionic-strength sensitive polyacrylamide and methylcellulose hydrogels”, *Polymer for Advanced Technologies*, **submetido**.

- **AOUADA, Fauze A.;** MOURA, Márcia R. de; ORTS, William J.; MATTOSO, Luiz H. C. “Controlled release of paraquat from polyacrylamide and methylcellulose hydrogels”, *Journal of Applied Polymer Science*, **a ser submetido**.

Publicações em Anais de Congressos:

- MOURA, M. R. de; **AOUADA, Fauze A.**; CATTELAN, Alexandre J.; MOSCARDI, Flávio; MUNIZ, Edvani C.; VAZ, Carlos M. P.; MATTOSO, Luiz H. C. “Desenvolvimento de nanopartículas e hidrogéis para sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas para a cultura de soja”. IV Congresso Brasileiro de Soja, Londrina-PR, 2006.

- **AOUADA, Fauze A.**; MUNIZ, Edvani C.; MATTOSO, Luiz H. C. “Effects of pH and salt concentrations on the swelling degree of polyacrylamide and methylcellulose hydrogels”. VI SBPMat, Natal-RN, 2007.

- **AOUADA, Fauze A.**; MOURA, M. R. de; MUNIZ, Edvani C.; MATTOSO, Luiz H. C. “Caracterização morfológica e hidrofílica de hidrogéis para aplicação em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas”. 3º Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, Londrina-PR, 2007.

- **AOUADA, Fauze A.**; MOURA, M. R. de; MUNIZ, Edvani C.; MATTOSO, Luiz H. C. “Hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose”. 9º CBPol, Campina Grande-PB, 2007.

- **AOUADA, Fauze A.**; MUNIZ, Edvani C.; VAZ, Carlos M. P.; MATTOSO, Luiz H. C. “Estudo das propriedades cinéticas obtidas para hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose”. 18º CBECIMat, Porto de Galinhas-PE, 2008.

- **AOUADA, Fauze A.**; PAN, Zhongli; ORTS, William J.; MATTOSO, Luiz H. C. “Effect of acrylamide concentration on adsorption of paraquat pesticide onto PAAm-MC hydrogels”. VII SBPMat, Guarujá-SP, 2008.

LISTA DE ABREVIATURAS

λ = deformação relativa

χ = parâmetro de interação de entre solvente/polímero

AAm = acrilamida

(A-R-M) = A é a concentração de AAm em (% m/v), R corresponde à concentração do agente de reticulação MBAAm e M é a concentração de MC (% m/v)

σ_{\max} = tensão máxima de compressão

C_0 = concentração da solução inicial do pesticida paraquat

C_{eq} = concentração de pesticida na solução após o equilíbrio

C_H = concentração de paraquat adsorvida pelo hidrogel

C_S = concentração de paraquat na solução

C_t = concentração de pesticida na solução aquosa após um tempo “t”

C_T = concentração total de paraquat

D = coeficiente de difusão

d_p = densidade do polímero PAAm

E = módulo de elasticidade

f = força para comprimir os hidrogéis

FTIR = Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

GA = grupamentos amidas da PAAm ou MBAAm

GH = grupamentos hidroxilas da MC

k = constante de difusão ou liberação

K_F e n = constantes de Freundlich

K_L e α_L = constantes de Langmuir

LD_{50} = dose letal média

M_{∞} = quantidade total de pesticida carregada no hidrogel

MBAAm = N'-N-metilenobisacrilamida

M_c = massa molar média entre retículos

MC = metilcelulose

M_{eq} = massa do hidrogel intumescido até equilíbrio

MEV = microscopia eletrônica de varredura

M_n = massa molar numérica média

M_o = massa molar da unidade repetitiva

n = expoente difusional

N_A = número de Avogadro

NPK = nitrogênio, fósforo e potássio

PAAm = poliacrilamida

q = densidade de reticulação

Q = grau de intumescimento

$Q_0 = K_L / \alpha_L$

Q_{eq} = grau de intumescimento em equilíbrio

q_{eq} = quantidade total de paraquat adsorvida pelo hidrogel

q_t = quantidade de paraquat adsorvida pelo hidrogel em um tempo “t”

r = raio do hidrogel seco

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

S_o = área do corpo de prova

TEMED = N,N,N',N'- tetrametil-etilenodiamina

VACP-MS = Variable Amplitude Cross Polarization Magic Angle Spinning

V_e = número de cadeias efetivamente elásticas por unidade de volume

V_s = fração de volume do gel intumescido

% (m/v) = percentagem massa volume

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Alguns exemplos de polímeros naturais e monômeros sintéticos utilizados na preparação de hidrogéis (adaptado de DAVIS e ANSETH, 2002).	8
TABELA 1.2: Algumas propriedades físico-químicas do pesticida paraquat.....	26
TABELA 2.1: Concentrações de AAm, MBAAm e MC utilizadas nas soluções de síntese dos hidrogéis de PAAm e MC (A-R-M).....	34
TABELA 3.1: Parâmetros obtidos de cinética de intumescimento dos diferentes hidrogéis em soluções com diferentes valores de pH: 4,0, água destilada e 10,0, a $25,0 \pm 0,1$ °C.....	70
TABELA 3.2: Valores de M_C (10^4 g mol ⁻¹) dos hidrogéis obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de AAm e MC intumescidos em meios com diferentes valores de pH e intensidade iônica.	76
TABELA 3.3: Valores de q (10^{-3} g mol ⁻¹) dos hidrogéis obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de AAm e MC intumescidos em meios com diferentes valores de pH e intensidade iônica.	76
TABELA 3.4: Valores de V_e (10^{19} mol mL ⁻¹) dos hidrogéis obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de AAm e MC intumescidos em meios com diferentes valores de pH e intensidade iônica.	77
TABELA 3.5: Valores de grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}), tensão máxima de compressão (σ_{max}), módulo de elasticidade (E) para diferentes hidrogéis estudados obtidos por medidas de compressão.	82
TABELA 4.1: Valores das constantes obtidas através das análises das isotermas de Langmuir e Freundlich para o estudo de adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis (6,0-8,6-M), $T = 25,0 \pm 0,1$ °C.....	101
TABELA 4.2: Valores das constantes cinéticas n e k obtidas no estudo de liberação controlada do pesticida paraquat a partir de hidrogéis com diferentes formulações: $T = 25,0 \pm 0,1$ °C e $C_0 = 45,7$ mg L ⁻¹	108

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Estrutura química representativa da unidade repetitiva correspondente para a celulose (R = H) ou metilcelulose (R = CH ₃).....	4
FIGURA 1.2: Esquemas representativos das estruturas dos hidrogéis químico e físico.....	7
FIGURA 1.3: Esquemas propostos para retículos de um hidrogel no a) estado seco e b) intumescido.....	7
FIGURA 1.4: Mecanismo de formação de microesferas de goma guar e poli(acrilamida) (adaptado de SOPPIRNATH e AMINABHAVI (2002)).....	11
FIGURA 1.5: Possível Mecanismo proposto para a formação dos hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose utilizando TEMED e persulfato de sódio, como catalisador e iniciador da reação de polimerização e reticulação.....	12
FIGURA 1.6: Concentração de droga no sítio terapêutico de ação após sua liberação através de (a) sistema de liberação controlada e (b) sistemas convencionais (adaptado de BRANNON-PEPPAS, 1997).....	15
FIGURA 1.7: Possíveis mecanismos para hidrólise da poli(acrilamida) (a), processo de purificação utilizando Br ₂ (b) e processo de hidrólise de hidrogéis de poli(acrilamida) após o processo de bromação (c).	21
FIGURA 1.8: Estrutura química do pesticida paraquat.....	26
FIGURA 2.1: Esquema representativo dos moldes utilizados para preparação dos hidrogéis: (a) placa de vidro e (b) espaçador de borracha.....	32
FIGURA 2.2: Fotografia de um hidrogel após o processo de purificação.....	33
FIGURA 2.3: Estruturas representativas das espécies: (a) N,N,N',N'- tetrametil-etilenodiamina (TEMED); (b) N'-N metileno-bis(acrilamida) (MBAAm) e (c) acrilamida.....	33
FIGURA 3.1: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % (m/v) de MC em pH = 4,0, [MBAAm] = 8,6 μmol mL ⁻¹ e T = 25,0 ± 0,1 °C.....	48
FIGURA 3.2: Dependência dos valores de Q _{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm e hidrogéis de PAAm com 0,5 e 1,0 % (m/v) em pH = 4,0, [MBAAm] = 8,6 μmol mL ⁻¹ e T = 25,0 ± 0,1 °C.....	49
FIGURA 3.3: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % (m/v) de MC em água destilada, [MBAAm] = 8,6 μmol mL ⁻¹ , T = 25,0 ± 0,1 °C.....	51
FIGURA 3.4: Dependência dos valores de Q _{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm e hidrogéis de PAAm com 0,5 e 1,0 % (m/v) em água destilada, [MBAAm] = 8,6 μmol mL ⁻¹ , T = 25,0 ± 0,1 °C.....	52
FIGURA 3.5: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % (m/v) de MC em pH = 10,0, [MBAAm] = 8,6 μmol mL ⁻¹ e T = 25,0 ± 0,1 °C.....	53
FIGURA 3.6: Dependência dos valores de Q _{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm e hidrogéis de PAAm com 0,5 e 1,0 % (m/v) em pH = 10,0, [MBAAm] = 8,6 μmol mL ⁻¹ e T = 25,0 ± 0,1 °C.....	54
FIGURA 3.7: Dependência dos valores de Q _{eq} em função da concentração de MBAAm para hidrogéis de PAAm-MC: [AAm] = 6,0 % (m/v); % molar de MBAAm em relação ao monômero AAm = 0,51; 0,76; 1,02; 1,18; 1,52 e 2,03 para [MBAAm] = 4,3; 6,4; 8,6; 10,0; 12,8 e 17,1 μmol mL ⁻¹ ; [MC] = 0,75 % (m/v) e T = 25,0 ± 0,1 °C.....	55
FIGURA 3.8: Dependência dos valores de Q _{eq} em função da intensidade iônica para hidrogéis constituídos apenas de PAAm: [MBAAm] = 8,6 μmol mL ⁻¹ e T = 25,0 ± 0,1 °C.....	56

FIGURA 3.9: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da intensidade iônica para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % de MC (m/v), $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.	57
FIGURA 3.10: Decréscimo dos valores de Q_{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm: (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 % de MC (m/v), $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.	59
FIGURA 3.11: Dependência dos valores de Q_{eq} em função do pH para hidrogéis de PAAm: (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 % de MC (m/v), $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.	61
FIGURA 3.12: Espectros de FTIR da metilcelulose (em azul), hidrogel constituído por 3,6 % de AAm (em vermelho), hidrogel constituído por 3,6 % de AAm e 1,0 % de MC (em preto).	62
FIGURA 3.13: Espectro de ^{13}C VACP-MAS da metilcelulose.	64
FIGURA 3.14: Espectro de ^{13}C VACP-MAS (a) 3,6 % AAm e (b) 3,6 % AAm e 1,0 % MC.	65
FIGURA 3.15: Curvas de grau de intumescimento em função do tempo para os hidrogéis sintetizados a partir de solução contendo as concentrações indicadas de AAm e de MC: $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.	67
FIGURA 3.16: Curva de $\ln F$ vs $\ln(t)$ a partir da qual foram obtidos os valores do expoente difusional (n) e constante de difusão (k) para o hidrogel sintetizado a partir de solução com 21,7 % de AAm e 1,0 % de MC, $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.	69
FIGURA 3.17: Dependência do expoente difusional (n) com a concentração de acrilamida utilizada para preparar os hidrogéis intumescidos em diferentes condições: a) pH = 4,0; b) H_2O e c) pH = 10,0, $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.	73
FIGURA 3.18: Micrografias, obtidas por MEV, dos hidrogéis sintetizados: (a) 3,6 % AAm, 3,6 % AAm com (b) 0,5 % e (c) 1,0 % de MC. Os hidrogéis foram liofilizados após serem intumescidos a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Todas as micrografias possuem ampliação de 200 x.	79
FIGURA 3.19: Micrografias, obtidas por MEV, dos hidrogéis da Fig. 3.18 sintetizados e intumescidos até equilíbrio em solução aquosa de paraquat (C_0): (a) 10,1 e (b) 37,5 mg L^{-1} . Os hidrogéis foram liofilizados após serem intumescidos a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Todas as micrografias possuem ampliação de 1000 X.	80
FIGURA 3.20: Curvas representativas de força-deformação para diferentes hidrogéis utilizando deformação uniaxial: (a) (A-8,6-0,5) onde A = 3,6; 6,0; 9,0 e 21,7 % (m/v); (b) (9,0-8,6-M) onde M = 0; 0,5 e 1,0 % (m/v) e (c) (6,0-R-0,75) onde R = 4,3; 6,4; 8,6; 17,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$.	83
FIGURA 3.21: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão (σ_{max}) e módulo de elasticidade (E) em função do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) para hidrogéis de PAAm-MC sintetizados com diferentes teores de AAm, MBAAm e MC.	84
FIGURA 3.22: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão (a) e módulo de elasticidade (b) em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm-MC sintetizados com diferentes teores de AAm e MC: $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$.	85
FIGURA 3.23: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão (a) e módulo de elasticidade (b) em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC sintetizados com diferentes teores de AAm e MC: $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$.	86
FIGURA 3.24: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão e módulo de elasticidade em função da concentração de agente de reticulação MBAAm para hidrogéis de PAAm-MC: $[AAm] = 6,0 \text{ } \%$ (m/v), $[MC] = 0,75 \text{ } \%$ (m/v).	87
FIGURA 3.25: Micrografias, obtidas por MEV, dos hidrogéis constituídos de PAAm: (a) 3,6 % de AAm com $Q_{eq} = 35,4 \pm 4,3 \text{ g/g}$, $\sigma_{max} = 1,35 \pm 0,14 \text{ kPa}$ e $E = 1,85 \pm 0,08 \text{ kPa}$, (b) 21,7 % de AAm com $Q_{eq} = 12,2 \pm 0,2 \text{ g/g}$, $\sigma_{max} = 21,24 \pm 1,32 \text{ kPa}$, e $E = 27,50 \pm 1,11 \text{ kPa}$. Os	

hidrogéis foram liofilizados após serem intumescidos a $25,0 \pm 0,1$ °C. Todas as micrografias possuem ampliação de 1000 x.	89
FIGURA 4.1: Curva de calibração do pesticida paraquat ($\lambda = 258$ nm, $R^2 = 0,9989$).....	92
FIGURA 4.2: Diminuição da concentração inicial de paraquat na solução de estudo (C_0) para hidrogéis de PAAm-MC (6,0-8,6-M) com concentrações de M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), T = $25,0 \pm 0,1$ °C: (a) $C_0 = 10,1$ e (b) $C_0 = 37,5$ mg L ⁻¹	94
FIGURA 4.3: Esquema ilustrativo da formação dos hidrogéis constituídos por (a) PAAm e (b) PAAm-MC, representando o processo de adsorção do pesticida paraquat.	95
FIGURA 4.4: Dependência da quantidade de paraquat adsorvida (q_t) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC (6,0-8,6-M) contendo M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), $C_0 = 37,5$ mg L ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.....	96
FIGURA 4.5: Dependência da quantidade total de paraquat adsorvida (q_{eq}) em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC para $C_0 = 4,6; 10,1; 16,5; 26,5; 37,5$ e $45,7$ mg L ⁻¹ : [AAm] = 6,0 % (m/v), [MBAAm] = $8,6$ μmol mL ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.	97
FIGURA 4.6: Dependência da quantidade total de paraquat adsorvida (q_{eq}) em função do tempo (a) e em função da concentração de acrilamida para hidrogéis: [MC] = 0,5 % (m/v), [MBAAm] = $8,6$ μmol mL ⁻¹ , $C_0 = 37,5$ mg L ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.....	98
FIGURA 4.7: Curvas de isotermas de Freundlich para o estudo de adsorção do pesticida paraquat para diferentes hidrogéis de PAAm-MC contendo: (a) 6,0 % AAm; (b) 6,0 % AAm e 0,25% MC; (c) 6,0 % AAm e 0,5 % MC; (d) 6,0 % AAm e 0,75% MC e (e) 6,0 % AAm e 1,0 % MC, [MBAAm] = $8,6$ μmol mL ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.	99
FIGURA 4.8: Curvas de isotermas de Langmuir para o estudo de adsorção do pesticida paraquat para diferentes hidrogéis de PAAm-MC contendo: (a) 6,0 % AAm; (b) 6,0 % AAm e 0,25% MC; (c) 6,0 % AAm e 0,5 % MC; (d) 6,0 % AAm e 0,75% MC e (e) 6,0 % AAm e 1,0 % MC, [MBAAm] = $8,6$ μmol mL ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.	100
FIGURA 4.9: Cinética de liberação do pesticida paraquat através do hidrogel de PAAm-MC: [AAm] = 6,0 % (m/v), [MBAAm] = $8,6$ μmol mL ⁻¹ , [MC] = 1,0 % (m/v) e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.	103
FIGURA 4.10: Dependência da quantidade de paraquat liberada em função do tempo para hidrogéis (6,0-8,6-M) com M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), $C_0 = 45,7$ mg L ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.	104
FIGURA 4.11: Dependência da liberação cumulativa em função do tempo (a) e em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC (6,0-8,6-M) contendo M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), $C_0 = 45,7$ mg L ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.....	105
FIGURA 4.12: Dependência da liberação cumulativa em função do tempo para hidrogéis: (a) (A-8,6-0,5) com A = 6,0 e 9,0 % (m/v) e (b) (A-8,6-0,75) com A = 6,0 e 12,0 % (m/v): $C_0 = 45,7$ mg L ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.....	106
FIGURA 4.13: Representação de um hidrogel (a) após o processo de adsorção similarmente descrito na FIGURA 4.3 e (b) no processo de liberação controlada.	107
FIGURA 4.14: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC para $C_0 = 4,6; 10,1; 16,5; 26,5; 37,5$ e $45,7$ mg L ⁻¹ : [AAm] = 6,0 % (m/v), [MBAAm] = $8,6$ μmol mL ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.....	109
FIGURA 4.15: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração inicial de paraquat na solução de intumescimento para hidrogéis (6,0-8,6-M) com M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), [MBAAm] = $8,6$ μmol mL ⁻¹ e T = $25,0 \pm 0,1$ °C.....	110

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS DE POLISSACARÍDEO E POLIACRILAMIDA PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE PESTICIDAS: Nesta tese foram desenvolvidos e caracterizados hidrogéis a partir do polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) suportado mecanicamente em redes do polímero poliácridamida para aplicação em sistemas de liberação controlada de pesticida. Os estudos de liberação controlada do pesticida paraquat foram realizados utilizando medidas espectroscópicas UV-Visível em meio aquoso. Os resultados mostraram que a presença de MC deixou a matriz polimérica mais flexível. Pela variação das concentrações de acrilamida (AAm), agente de reticulação e MC, foi possível obter hidrogéis com propriedades mecânicas e hidrofílicas controladas e otimizadas. Os valores do grau de intumescimento variaram de 10 a 210 g/g. Os valores das propriedades mecânicas (tensão máxima de compressão e módulo de elasticidade) variaram de 0,55 a 22,33 kPa e 1,06 a 27,5 kPa, respectivamente. As propriedades cinéticas e estruturais apresentaram forte dependência com AAm, MC, pH e intensidade iônica da solução externa de intumescimento. O controle cinético de liberação de paraquat (até 30 dias) pode ser realizado pelo controle da absorção de água através da relação entre AAm / MC na solução formadora dos hidrogéis. Este trabalho demonstrou que os hidrogéis compostos por PAAm e MC podem ser considerados como promissores para serem aplicados em diferentes campos na agricultura, destacando a liberação controlada de insumos agrícolas.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METHYLCELLULOSE POLYSACCHARIDE AND POLYACRYLAMIDE HYDROGELS FOR CONTROLLED RELEASE OF PESTICIDES: In this thesis, the preparation and characterization of hydrogels of methylcellulose (MC) mechanically supported in polyacrylamide (PAAm) network for controlled release of pesticide were reported. The controlled release of pesticide paraquat was investigated using UV-Visible spectroscopic technique. The results showed that the presence of MC increased the flexibility of the matrixes. By varying of acrylamide (AAm), cross-linker and MC concentrations, it was possible to obtain hydrogels with mechanical and hydrophilic properties controlled and optimized for some specific application. The swelling degree values varied from 10 to 210 g/g. The mechanical properties values (maximum compressive stress and modulus of elasticity) varied from 0.55 to 22.33 kPa and from 1.06 to 27.50 kPa, respectively. The kinetic and structural properties were strongly influenced by the AAm, MC, pH and ionic strength of swelling medium. The kinetic release control of pesticide (until 30 days) could be adjusted by controlling the water-uptake of the hydrogels through the AAm/MC ratio. Hydrogels based on PAAm and MC polymers could be considered as promising materials for application in agriculture, in special, controlled release of agrochemicals.

SUMÁRIO

Capítulo I: Considerações Iniciais.....	1
1.1. Apresentação da Tese	2
1.2. Metilcelulose	3
1.3. Materiais Poliméricos	4
1.4. Hidrogéis	6
1.4.1. Conceitos e aplicações.....	6
1.4.2. Mecanismos de formação de hidrogéis de poliacrilamida via radical livre	10
1.5. Aplicação de hidrogéis na agricultura	12
1.5.1. Condicionadores de solos	12
1.5.2. Princípios e vantagens de sistemas de liberação controlada.....	14
1.5.2.1. Liberação controlada / prolongada de insumos agrícolas.....	15
1.6. Toxicidade e degradação da poliacrilamida	19
1.7. Classificação dos agrotóxicos.....	22
1.8. Pesticidas	23
1.9. Herbicidas	25
1.9.1. Paraquat	25
1.10. Intoxicações ocasionadas por pesticidas.....	27
1.11. Motivação do trabalho	28
Capítulo II: Parte Experimental.....	30
2.1. Síntese dos hidrogéis constituídos por PAAm e MC	31
2.2. Propriedades hidrofílicas dos hidrogéis.....	34
2.2.1. Grau de Intumescimento (Q)	34
2.3. Propriedades espectroscópicas	36
2.3.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido	36
2.4. Parâmetros cinéticos dos hidrogéis.....	37
2.5. Parâmetros estruturais de redes dos hidrogéis.....	39
2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
2.7. Propriedades Mecânicas	40
2.8. Aplicação dos hidrogéis	41
2.8.1. Remoção do pesticida paraquat em solução aquosa.....	41
2.8.2. Liberação controlada do pesticida paraquat em solução aquosa.....	44
Capítulo III: Caracterizações dos hidrogéis constituídos por PAAm e MC.....	45
3.1. Propriedades Hidrofílicas e Espectroscópicas	46
3.1.1. Objetivos.....	46
3.1.2. Resultados e Discussão.....	46
3.1.2.1. Grau de intumescimento (Q)	46
3.1.2.1.1. Influência da concentração de acrilamida e metilcelulose	47
3.1.2.1.2. Influência da concentração de N'-N-metilenobisacrilamida.....	54
3.1.2.1.3. Influência da presença de sais (intensidade iônica).....	55
3.1.2.1.4. Influência do pH	59
3.1.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	62
3.1.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido.....	63
3.1.3. Conclusões.....	65

3.2. Propriedades cinéticas e estruturais.....	66
3.2.1. Objetivos.....	66
3.2.2. Resultados e Discussão.....	66
3.2.2.1. Cinética de Intumescimento	66
3.2.2.2. Parâmetros associados à cinética de intumescimento.....	68
3.2.2.2.1. Determinação do expoente difusional (n), constante de difusão (k) e do coeficiente de difusão (D).....	68
3.2.2.2.2. Correlação das características estruturais (M_c , q e V_e) com Q_{eq}	74
3.2.3. Conclusões.....	77
3.3. Propriedades morfológicas e mecânicas.....	78
3.3.1. Objetivos.....	78
3.3.2. Resultados e Discussão.....	78
3.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
3.3.2.2. Propriedades Mecânicas dos hidrogéis.....	81
3.3.3. Conclusões.....	89
<i>Capítulo IV: Aplicação dos hidrogéis em sistemas de liberação controlada de pesticida.....</i>	91
4.1. Objetivos.....	92
4.2. Resultados e Discussão.....	92
4.2.1. Curva de calibração do pesticida paraquat	92
4.2.2. Estudos do processo de adsorção do pesticida paraquat	92
4.2.3. Estudos de liberação controlada do paraquat	102
4.2.4. Influência do pesticida paraquat na absorção de água dos hidrogéis	109
4.3. Conclusões.....	111
<i>Capítulo V: Considerações Finais e Perspectivas Futuras.....</i>	112
5.1. Considerações Finais	113
5.2. Perspectivas Futuras	115
<i>Capítulo VI: Referências Bibliográficas.....</i>	116

Capítulo I: Considerações Iniciais

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

1.1. Apresentação da Tese

Apesar de diversas crises econômicas que o país vem atravessando durante os últimos anos, o agronegócio nacional tem se destacado como um dos principais setores da economia, ajudando o país com os excedentes de exportação, no equilíbrio da balança comercial. Hoje o país tem uma agricultura comercial de referência mundial, sendo o único país que tem a oportunidade de cultivar de duas a três safras por ano.

Dentre os diferentes campos das pesquisas voltadas para o agronegócio, uma emergente vertente que vem se destacando é a liberação controlada de insumos agrícolas a partir de veículos biodegradáveis. Um desses veículos biodegradáveis que têm sido utilizados são os hidrogéis, materiais formados por redes de polímeros hidrofílicos que possuem habilidade de absorver grande quantidade de água. Os principais benefícios do sistema de liberação controlada/prolongada são: aumentar a eficiência funcional do insumo sintetizado quimicamente (herbicidas, inseticidas, parasiticidas, etc) ou de natureza biológica (microorganismos com atividade específica contra uma praga alvo); aumentar a segurança no manuseio destes produtos; reduzir riscos de toxidez para o homem e contaminação ambiental. O objetivo principal desse sistema é manter a concentração do substrato (por exemplo, pesticida) em uma faixa considerada ótima, onde acima da qual ela é tóxica (super dosagem) e abaixo é ineficaz, por um tempo prolongado, utilizando-se uma única dosagem (aplicação).

O objetivo principal da tese foi preparar hidrogéis de poliacrilamida contendo o polissacarídeo metilcelulose buscando hidrogéis para aplicação em sistemas carreadores para liberação controlada do pesticida paraquat.

Para uma melhor apresentação e discussão dos resultados, esta tese foi dividida em 6 capítulos:

- Capítulo I: Neste capítulo serão apresentadas informações teóricas sobre poliacrilamida, conceitos e diferentes aplicações de hidrogéis, sendo enfatizado

as aplicações na agricultura. Será também ressaltada a importância do estudo na liberação controlada de pesticida utilizando hidrogéis.

- Capítulo II: Neste capítulo serão apresentados detalhes experimentais sobre a síntese e técnicas utilizadas na caracterização dos hidrogéis constituídos por PAAm e MC.

- Capítulo III: Neste capítulo contém as caracterizações das propriedades hidrofílicas, cinéticas, estruturais, morfológicas e mecânicas dos hidrogéis.

- Capítulo IV: Neste momento será discutida a potencialidade de aplicação dos hidrogéis estudados aqui em sistemas de liberação controlada do pesticida paraquat.

- Capítulo V: Neste capítulo serão expostas as considerações finais mais relevantes sobre o desenvolvimento, caracterização e aplicação de hidrogéis biodegradáveis constituídos por PAAm e MC como veículo carreador para sistemas de liberação controlada de pesticida.

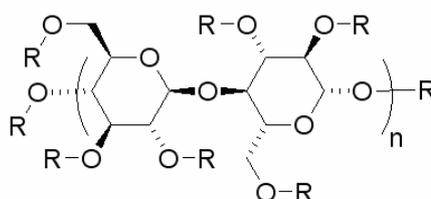
- Capítulo VI: Por último serão listadas as referências bibliográficas utilizadas nessa tese.

1.2. Metilcelulose

Celulose é o polissacarídeo mais abundante, renovável e biodegradável encontrado na natureza. Mesmo tratando-se de um polímero hidrofílico, a celulose é insolúvel em água devido ao denso arranjo de suas cadeias. Tal empacotamento se deve às fortes interações inter - e intramoleculares que ocorrem por meio de ligações de hidrogênio (**ONODA-YAMAMURO, 2007**). A partir de um simples tratamento alcalino, com solução de hidróxido de sódio seguido de uma reação com cloreto de metila (**OTT, 1943**), pode-se substituir uma fração de grupamentos hidroxilas por grupamentos metilas. Essa substituição diminui as interações moleculares e o empacotamento das cadeias. O principal produto desse tratamento é a

metilcelulose (MC), FIGURA 1.1. Os grupamentos metilas presentes na estrutura da MC dificultam o arranjo mais ordenado das cadeias, provocando mudanças significativas nas propriedades físico-químicas em relação à celulose. Por exemplo, a metilcelulose apresenta grande solubilidade em água, enquanto que a celulose é insolúvel em água (HERMANS e WEIDINGER, 1948).

O polissacarídeo metilcelulose (MC) trata-se de um polímero polihidroxilado hidrofílico solúvel em meio aquoso, podendo ser transformado em gel através de reticulação química utilizando di-aldeídos na presença de ácido forte (TOMIHATA e IKADA, 1997; PARK et al. 2001). No entanto, hidrogéis de metilcelulose apresentam pobre resistência mecânica limitando à sua aplicação tecnológica. Assim, a síntese de hidrogéis de metilcelulose suportadas mecanicamente em redes poliméricas constituídas por PAAm reticuladas torna-se uma perspectiva para possibilitar à sua aplicação. Além disso, a metilcelulose foi adicionada na solução de síntese juntamente com a acrilamida com o intuito de obter hidrogéis com maior hidroflicidade, devido à presença de grupamentos hidroxilas presentes na metilcelulose.



R = CH₃ ou H

FIGURA 1.1: Estrutura química representativa da unidade repetitiva correspondente para a celulose (R = H) ou metilcelulose (R = CH₃).

1.3. Materiais Poliméricos

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas *meros*, unidos

por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula que dá origem a uma unidade repetitiva.

Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de *meros* por cadeia e do tipo de ligação covalente, podemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas ou elastômeros e Fibras **(CANEVAROLO Jr. 2002)**:

- Plásticos: são materiais que contêm como componente principal um polímero orgânico sintético e se caracterizam pela capacidade de se tornarem fluídos e assim são capazes de serem moldados, por ação do calor e pressão.
- Borrachas ou elastômeros: são materiais macromoleculares que exibem elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente.
- Fibras: é um corpo que tem uma razão elevada entre o comprimento e as dimensões laterais e é composto por principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente.

Nem todos os compostos de baixa massa molecular geram polímeros. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização. O número de pontos reativos por moléculas é chamado de funcionalidade. Portanto, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade 2 ($f \geq 2$). A bifuncionalidade pode ser obtida com a presença de grupos funcionais reativos e/ou duplas ligações reativas. Já moléculas polifuncionais com $f \geq 3$ produzem uma rede tridimensional **(CANEVAROLO Jr. 2002)**, na qual pode originar-se os hidrogéis.

1.4. Hidrogéis

1.4.1. Conceitos e aplicações

Hidrogéis são polímeros capazes de absorver grande quantidade de água. Estruturalmente são constituídos por uma ou mais redes poliméricas tridimensionalmente estruturadas, formadas por cadeias macromoleculares interligadas por ligações covalentes (reticulações) ou interações físicas (OVIEDO et al. 2008). Devido a essas características, os hidrogéis apresentam alta hidrofiliabilidade e insolubilidade. A hidrofiliabilidade dos hidrogéis pode ser controlada pela natureza dos grupamentos presentes em suas cadeias, tais como: -OH, -COOH, -CONH₂, -NH₂, -SO₃H. A insolubilidade é afetada diretamente pelo grau de entrelaçamento (reticulações ou interações físicas) das cadeias formadoras dos hidrogéis. Dependendo da natureza química dos grupamentos lateralmente ligados às cadeias poliméricas, os hidrogéis podem ser classificados como neutros ou iônicos. As redes poliméricas podem ser formadas por um (homopolímero) ou mais tipos de monômeros (copolímero) (PEPPAS et al. 2000).

Hidrogéis obtidos por reticulações químicas são conhecidos como hidrogéis do tipo químico ou permanente, pois uma vez obtidas, as redes não poderão mais ser dissolvidas. Já hidrogéis temporários ou físicos são formados por interações físicas (por exemplo, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio) e suas redes podem ser dissolvidas através de um determinado estímulo externo, por exemplo, mudanças de pH, temperatura e solução salina. Na FIGURA 1.2 são mostradas estruturas representativas dos hidrogéis do tipo químico e físico.

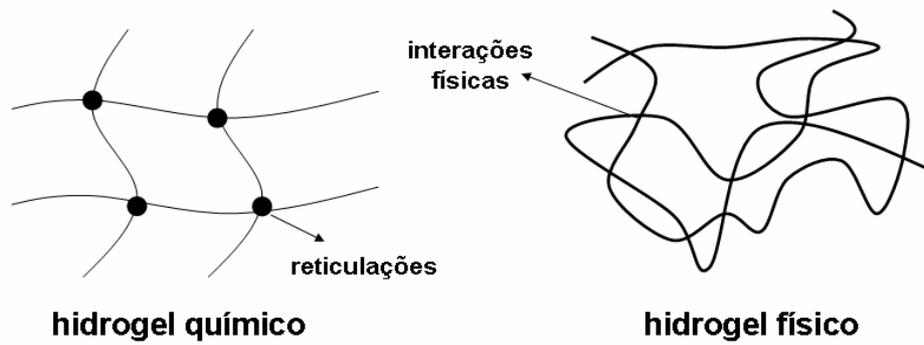


FIGURA 1.2: Esquemas representativos das estruturas dos hidrogéis químico e físico.

Quando um hidrogel é colocado em contato com um determinado meio de intumescimento, seja aquoso ou não, as cadeias poliméricas formadoras dos hidrogéis podem sofrer interações com o meio. Isto provoca uma expansão de suas cadeias, aumentando a distância entre seus retículos e o volume entre as mesmas (FIGURA 1.3). Nesse instante, a força osmótica que assiste a condução do solvente para o interior do hidrogel é contrabalanceada por uma força elástica retrativa, gerada pela mudança conformacional (entrópica) das cadeias poliméricas. Quando as duas forças se contrabalancearem, o hidrogel atingirá o seu estado de equilíbrio de intumescimento (FLORY e REHNER, 1943).

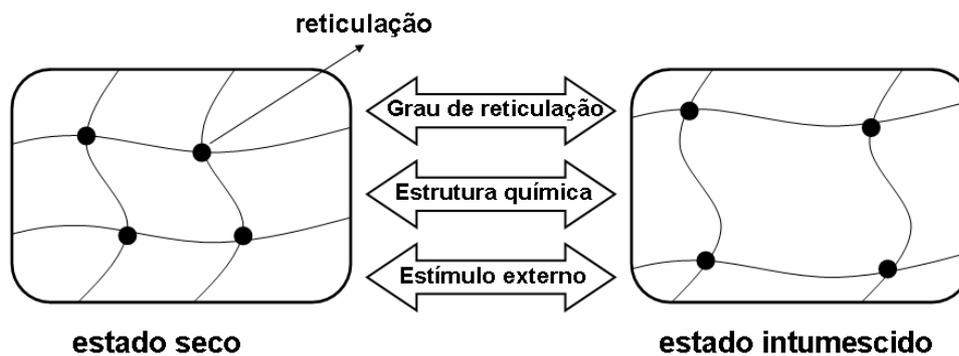


FIGURA 1.3: Esquemas propostos para retículos de um hidrogel no a) estado seco e b) intumescido.

Os hidrogéis podem ser sintetizados a partir de materiais naturais ou sintéticos. Hidrogéis preparados a partir de polímeros naturais podem

apresentar propriedades mecânicas não satisfatórias e podem conter patógenos ou evocar respostas inflamatórias, apesar de apresentar propriedades vantajosas como: biocompatibilidade; biodegradabilidade e reconhecimentos de moléculas biológicas (**LIN e METTERS, 2006**). Por sua vez, grande parte dos hidrogéis sintéticos não apresenta propriedades bioativas, o que diminui o campo de aplicação desses materiais, principalmente nas áreas biomédicas. Por outro lado, hidrogéis sintéticos apresentam excelentes propriedades mecânicas e hidrofílicas (**KIRITOSHI e ISHIHARA, 2004**). Hidrogéis sintetizados a partir de misturas de polímeros sintéticos e naturais tem se tornando uma excelente estratégia para contornar essas dificuldades, ampliando a gama de aplicações tecnológicas dos hidrogéis. Na TABELA 1.1 são apresentados alguns exemplos de materiais utilizados para obtenção de hidrogéis.

TABELA 1.1: Alguns exemplos de polímeros naturais e monômeros sintéticos utilizados na preparação de hidrogéis (adaptado de **DAVIS e ANSETH, 2002**).

Polímeros Naturais	Monômeros Sintéticos
quitosana	metacrilato de hidroxietila (HEMA)
alginato	<i>N</i> -(2-hidroxipropil) metacrilato (HPMA)
carboximetilcelulose	<i>N</i> -vinil-2-pirrolidona (NVP)
metilcelulose	acrilamida (AAm)
colágeno	acetato de vinila (VAc)
gelatina	<i>N</i> -isopropil-acrilamida (NIPAAm)
ácido hialurônico	ácido metacrílico (AMA)

Devido à sua versatilidade e vantagens tecnológicas sobre outros materiais poliméricos, os hidrogéis têm sido aplicados em diferentes campos industriais, desde biomaterial até o agronegócio.

Segundo **MOURA (2005)** os hidrogéis apresentam algumas vantagens que os tornam muito interessantes para aplicações médicas. Dentre

estas se destacam: atoxicidade; capacidade de intumescer em água e fluídos biológicos, o que os assemelha muito aos tecidos vivos; consistência elastomérica, o que minimiza o atrito entre tecidos e o hidrogel; alta permeabilidade, o que permite o fluxo de fluídos corpóreos pelo hidrogel devido à alta porosidade; facilidade de obtenção em diferentes formas; permite a incorporação e liberação controlada de fármacos de diferentes polaridades.

Os hidrogéis também têm sido aplicados em uso tópico no tratamento de queimaduras (**KIYOZUMI et al. 2007**), lentes de contato (**SORBARA et al. 2009**), enchimento de ossos esponjosos (**ZHANG et al. 2009**), substituições de cartilagens (**LEONE et al. 2008**), liberação controlada de fármacos (**HUANG e YANG, 2007**), substrato para cultura de células (**NARITA et al. 2009**), músculos artificiais (**BASSIL et al. 2008**), capacitores (**LEE e Wu, 2008**), baterias (**IWAKURA et al. 2005**), sensores (**YU et al. 2008**), dispositivos ópticos e janelas inteligentes (**AOUADA et al. 2006a**), entre outros.

Para o agronegócio, especialmente em sistemas de liberação controlada de nutrientes e pesticidas, as principais propriedades que credenciam os hidrogéis são: atoxicidade; biodegradabilidade; variação de propriedades em função de estímulos externos (intensidade iônica e pH); alta hidratação em um curto intervalo de tempo; capacidade de liberação prolongada/controlada de água e insumos agrícolas. A rápida absorção de água em um curto intervalo de tempo é muito desejável para hidrogéis aplicados como condicionantes de solo e controle de erosão, principalmente quando adicionados em solos de regiões com chuvas fortes e rápidas.

1.4.2. Mecanismos de formação de hidrogéis de poliacrilamida via radical livre

De acordo com **KARADAG et al. (2005)**, a polimerização de monômeros vinílicos como AAm e MBAAm em presença de persulfato de amônio (PA) e TEMED é primeiramente iniciada pela reação entre PA e TEMED, no qual é gerada uma molécula de TEMED radicalar. A molécula ativada de TEMED pode reagir e transferir um elétron para os monômeros vinílicos gerando também espécies de AAm e/ou MBAAm radicalares. Esses radicais atacam as duplas ligações de AAm e/ou MBAAm e novas formas radicalares são geradas e a combinação dessas espécies inicia a reação de polimerização / reticulação que formarão os hidrogéis.

SOPPIRNATH e AMINABHAVI (2002) propuseram a formação de microesferas de goma guar e poliacrilamida com posterior reticulação com glutaraldeído, mostrado na FIGURA 1.4. A formação ocorreu através da inserção dos grupamentos hidroxilas do polissacarídeo após interações com grupamentos vinílicos da acrilamida.

Baseando nos mecanismos acima, foi proposto um mecanismo para formação dos hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose (MC) desenvolvidos nesse trabalho (FIGURA 1.5). O catalisador TEMED acelera a cisão homolítica do iniciador persulfato em espécies radicalares. Esses radicais atacam as espécies AAm gerando sítios reativos que reagem com moléculas do agente de reticulação MBAAm que possuem funcionalidade 4 (2 ligações C=C) (**SINGH e CHAUHAN, 2009**). Concomitantemente, moléculas de MC (representados na FIGURA como MCOH) são inseridas nos sítios reacionais formados a partir das ligações vinílicas, formando as estruturas tridimensionais dos hidrogéis.

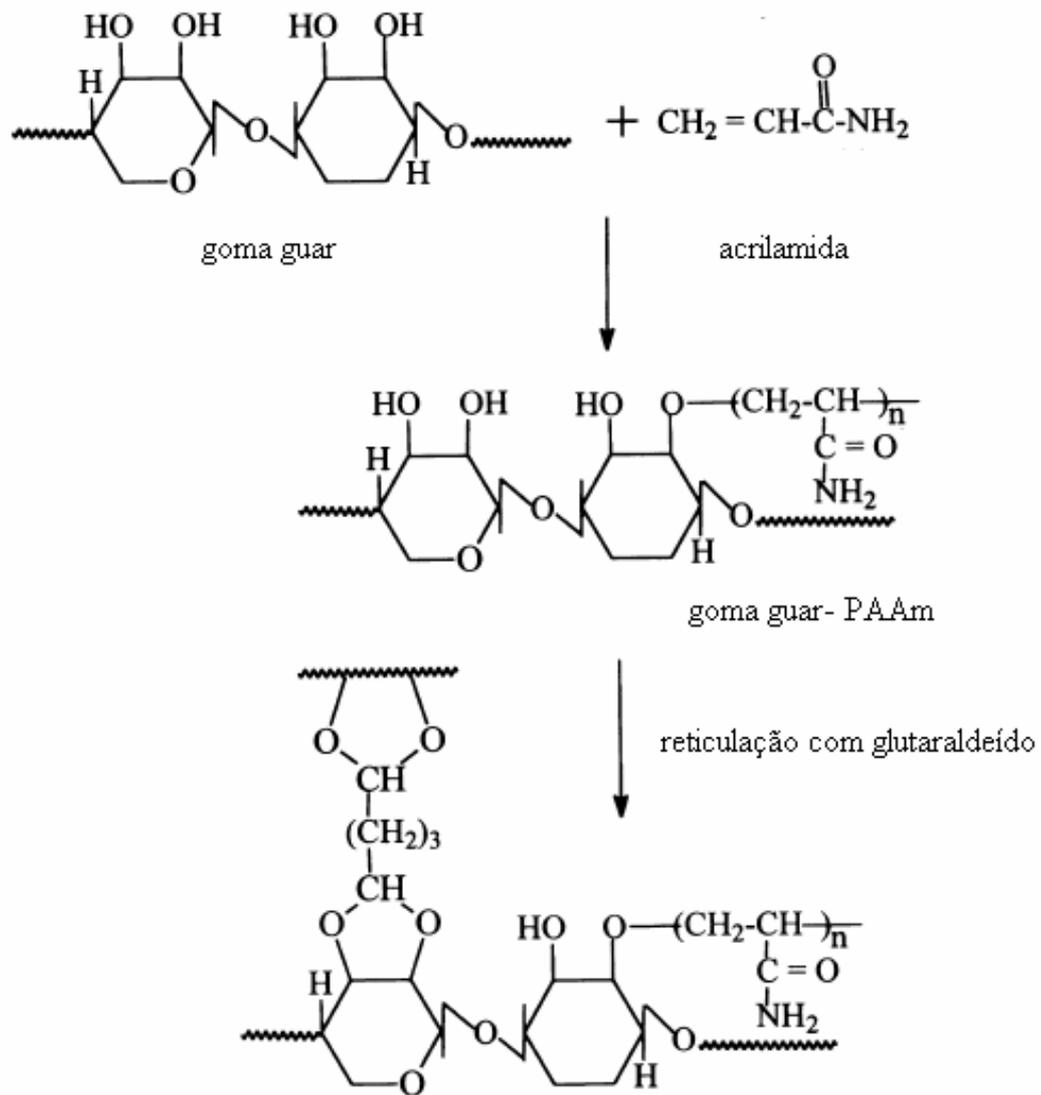


FIGURA 1.4: Mecanismo de formação de microesferas de goma guar e poliacrilamida (adaptado de SOPPIRNATH e AMINABHAVI (2002)).

os polímeros hidroabsorventes que tem atuação direta na retenção de água. Esses polímeros não reagem quimicamente com os constituintes do solo, mas exercem efeito direto, aumentando a retenção de água pelo solo (NIMAH et al. 1983).

Segundo OLIVEIRA et al. (2004), no Brasil, alguns polímeros sintéticos hidroabsorventes têm sido utilizados na produção de frutas, hortaliças e mudas de diversas espécies, bem como na formação de gramados em jardins, campos de futebol e de golfe. No entanto, as informações científicas de seu uso como condicionadores de solo são poucas, sendo necessário conhecer e quantificar a contribuição advinda da aplicação de polímeros hidroabsorventes na disponibilidade de água em diferentes tipos de solos.

O intuito de utilizar hidrogéis (polímeros hidroabsorventes) como condicionadores de solos é elevar a umidade do solo em regiões com déficit de abastecimento de água, como produto que tem a capacidade de reter e disponibilizar água para os cultivos agrícolas. Além disso, a adição de hidrogéis no solo contribui para a disponibilidade de água, reduzindo as perdas por percolação e lixiviação de nutrientes, o que melhora a aeração e drenagem do solo, acelerando o desenvolvimento do sistema radicular e da parte aérea das plantas.

ABEDI-KOUPAI et al. (2008) avaliaram o efeito de hidrogéis PR3005A e Tarawat A100 nas concentrações de 2, 4, 6 e 8 g/kg (grama de hidrogel para cada quilograma de solo) em solos arenosos, argilosos e barrosos através de curvas de retenção de água modelados segundo cálculos computacionais. Os autores observaram aumento nas propriedades de retenção de água no solo e as melhores condições foram obtidas ao utilizar 8 g de hidrogel. Isto indica que quantidade superior a 8 g poderia ser melhor ainda.

YANG et al. (2008) estudaram um novo condicionador de solo baseado em hidrogéis biodegradáveis sintetizados a partir de poli(ácido aspártico) e goma xantana. Os autores observaram aumento na compactação do solo (de 0,175 para 0,612 MPa) e redução no módulo de erosão ao aplicar 1 %

de hidrogel. A adição de hidrogel aumentou a retenção de água no solo e praticamente não influenciou a germinação e crescimento de sementes.

1.5.2. Princípios e vantagens de sistemas de liberação controlada

Sistemas baseados em liberação controlada foram inicialmente estudados e aplicados para avaliar a liberação de fármacos com o objetivo de minimizar os custos e amenizar os efeitos colaterais que doses excessivas provocam no organismo humano. A liberação controlada de fármaco representa uma das áreas mais estudadas na ciência dos biomateriais. Seu funcionamento e comparações com o sistema convencional de administração de fármacos **(BRANNON-PEPPAS, 1997)** são representados esquematicamente na FIGURA 1.6. No interior do corpo a concentração da droga pode atingir três níveis: nível sub-terapêutico, em que a concentração do fármaco está abaixo da necessária; nível terapêutico em que o fármaco tem a função terapêutica; e nível tóxico, em que a concentração do fármaco é excessiva podendo ocasionar graves efeitos colaterais e óbito.

A liberação controlada de um fármaco permite que a concentração do mesmo permaneça dentro da concentração terapêutica desejada por um longo período **(REDDY et al. 1999)**. No caso do sistema convencional, as injeções do fármaco foram realizadas em um curto período de tempo, sendo necessárias doses extras para que a concentração permaneça na faixa considerada terapêutica, decaindo ao nível sub-terapêutico sendo, então, necessária outra injeção.

Os hidrogéis emergiram como uma opção promissora nessa área. Moléculas de diferentes tamanhos podem difundir para dentro e para fora do hidrogel, permitindo sua utilização quando confinadas em redes poliméricas secas ou intumescidas, em sistemas para administração oral, nasal, bucal, ocular, entre outros.

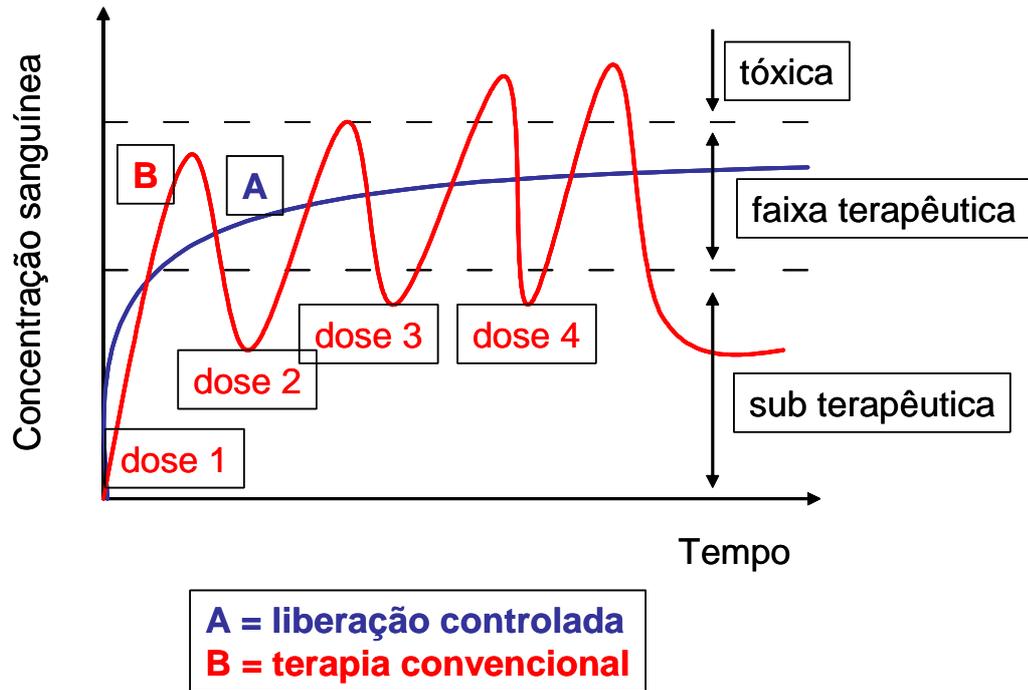


FIGURA 1.6: Concentração de droga no sítio terapêutico de ação após sua liberação através de (a) sistema de liberação controlada e (b) sistemas convencionais (adaptado de BRANNON-PEPPAS, 1997).

1.5.2.1. Liberação controlada / prolongada de insumos agrícolas

Os estudos de liberação controlada, inicialmente desenvolvidos para os estudos de fármacos, foram utilizados também para insumos agrícolas (fertilizantes, nutrientes, herbicidas, etc) baseando-se nos mesmos princípios anteriormente adotados para os fármacos. Neste caso, o hidrogel deve apresentar biodegradabilidade e dimensões bem pequenas (escala milimétrica) para evitar variações significativas de volume do solo, fato muito comum quando hidrogéis convencionais são depositados no solo devido a efeitos de contração/expansão do hidrogel (SHAVIT et al. 1997; LEAD et al. 2003; GUO et al. 2005).

A disponibilidade de água e nutriente disponível no solo é um fator que contribui para o crescimento, aumento de produtividade e qualidade de plantas e cultivares. Segundo WU e LIU (2008), cerca de 40 – 70 % de nitrogênio e 50 – 70 % de potássio em forma de nutrientes são perdidos por

lixiviação; portanto, somente uma pequena quantidade desses é absorvida pelas plantas e cultivares. Para suprir essa carência, é necessária a aplicação de doses extras, o que causa enorme desperdício de fertilizante, aumento no custo da produção, bem como seríssimo problema de poluição ambiental. Uma opção é o uso de hidrogéis como veículos carreadores para liberação controlada, pois estes liberam água e nutrientes gradativamente, prolongando sua presença no solo. Essas características podem ser atribuídas ao fato de que a presença de hidrogel pode modificar propriedades físicas adversas do solo, como baixa capacidade de retenção de água e excessiva permeabilidade. Neste mesmo trabalho, os autores produziram *coatings* de quitosana e poli(ácido acrílico-co-acrilamida) sobre fertilizantes NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) e estudaram a cinética de liberação dos mesmos em solo. Os materiais apresentaram liberação controlada de NPK, sendo que o máximo de liberação foi atingido em 30 dias. Porém, devido a grande interação dos nutrientes NPK com a matriz polimérica, a taxa de liberação não excedeu 75 %.

MIKKELSEN et al. (1993) estudaram o comportamento do hidrogel com relação à perda de nitrogênio por lixiviação realizando dois conjuntos de experimentos. No primeiro, os hidrogéis foram adicionados em solo arenoso e submetidos à regagem semanal durante seis semanas. Os autores observaram que a lixiviação do nitrogênio foi reduzida em 45 %. Para o segundo ensaio, que teve o mesmo procedimento do primeiro, porém com a adição de uma gramínea como planta teste, houve uma perda de nitrogênio por lixiviação em torno de 26; 16 e 7 % da primeira à terceira semana da aplicação do fertilizante, enquanto que o crescimento da gramínea aumentou em 40 % em relação à gramínea plantada nas mesmas condições, porém sem os hidrogéis. Em outro trabalho, **MIKKELSEN et al. (1995)** analisaram o efeito da aplicação do hidrogel juntamente com MnO , $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ e $MnCl_2$ para a cultura de soja, registram um aumento no acúmulo de 89 % de Mn na parte aérea de tal cultura.

KENAWY (1998) estudou através de medidas espectrofotométricas o perfil de liberação controlada do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em diferentes hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) modificados com grupamentos aminas. A taxa de liberação do 2,4-D foi dependente do pH do meio de intumescimento, sendo que o máximo do processo de liberação, obtido para pH = 9,0, foi em torno de 500 mg após 50 dias.

KULKARNI et al. (2000) estudaram o perfil de liberação controlada do pesticida líquido NOS, encapsulados em hidrogéis biodegradáveis formados por reticulação de cadeias de alginato de sódio e glutaraldeído. Os resultados mostraram que a eficiência de adsorção do pesticida nos hidrogéis variou de 10 a 30 %, dependendo do tamanho do diâmetro das partículas dos hidrogéis. O diâmetro das partículas variou entre 1,20-1,40 mm. A taxa de liberação cumulativa alcançou 100 % (em torno de 18 horas) quando as redes dos hidrogéis foram obtidas após 10 minutos de reticulação com glutaraldeído.

O comportamento de liberação controlada do herbicida Paraquat em hidrogéis formados por poli(álcool vinílico) reticulado com glutaraldeído foi estudado por **ALEMZADEH e VOSSOUGH (2002)**. O processo de liberação do herbicida foi fortemente dependente da concentração do agente de reticulação, apresentando pequeno grau de liberação do herbicida quando este se encontra confinado em hidrogéis reticulados com altos valores de glutaraldeído. A cinética de liberação do paraquat atingiu o estado de equilíbrio entre 2 e 3 horas dependendo da formulação estudada.

BAJPAI e GIRI (2003) observaram o potencial de liberação de nutrientes em hidrogéis de poliacrilamida grafitizadas em cadeias de carboximetilcelulose, por meio de medidas de FTIR e por parâmetros estruturais, tais como peso molecular entre as ligações transversais, densidade de reticulação e o número de cadeias poliméricas efetivamente elásticas. Os autores observaram que a liberação é fortemente dependente da estrutura química do hidrogel, do pH e da temperatura de intumescimento.

GUO et al. (2005) observaram o encapsulamento do fertilizante uréia em membranas formadas a partir da reticulação do polissacarídeo amido. A liberação do fertilizante foi analisada a partir da taxa de nitrogênio (presente na uréia) que passa a existir no solo. De acordo com os autores, cerca de 40 a 70 % de nitrogênio presente nos fertilizantes normais são perdidos no ambiente, e o restante pode ser absorvido pelas plantas.

SINGH et al. (2008) investigaram a liberação controlada do fungicida Thiram a partir de hidrogéis de poli(ácido metacrílico) reticulado com MBAAm em presença do polissacarídeo amido. A eficiência de incorporação do pesticida variou entre 53 e 76 % dependendo da flexibilidade das cadeias dos hidrogéis. A taxa de liberação do fungicida variou entre 70 e 90 %, em aproximadamente 60 horas. O mecanismo de difusão ocorre por transporte anômalo (difusão não *Fickiana*), ou seja, o processo de difusão é governado tanto por difusão como por relaxação das cadeias do hidrogel.

O potencial de liberação controlada do fertilizante uréia foi estudado também por **LIANG et al. (2009)**. Nesse trabalho foram estudados compósitos de hidrogéis obtidos por poli(ácido acrílico) e proteína de trigo. Os autores observaram que a cinética de liberação de uréia a partir dos hidrogéis em água foi em torno de 60 minutos. No entanto, ao trocar o meio de estudo de água para solo, foi observado que a cinética de liberação aumentou para 10 dias.

ROY et al. (2009) desenvolveram microesferas de hidrogéis de alginato de cálcio e amido utilizando cloreto de cálcio como agente de reticulação. As microesferas com diferentes formulações foram carregadas com o inseticida Clorpirifos e sua cinética de liberação foi investigada durante 7 dias por meio de espectroscopia UV-Visível, utilizando equações baseadas nas leis de *Fick*. Os resultados indicaram que o mecanismo de transporte que governa a liberação do inseticida é anômalo, sendo que os valores de n variaram entre 0,6 e 0,8. A quantidade liberada de Clorpirifos foi influenciada pela quantidade de pesticida incorporada, pH, temperatura e intensidade iônica. As melhores

condições de liberação, em torno de 80 % em 4-5 dias, foram obtidas para os hidrogéis preparados a partir de 20 % de alginato e 80 % de amido, reticulados através da inserção em solução de cloreto de cálcio a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os efeitos da concentração de N²-N-metilenobisacrilamida (MBAAm), utilizado como agente de reticulação, e do tamanho dos hidrogéis a partir da polimerização do ácido acrílico nas propriedades de adsorção e liberação controlada de uréia foram estudados por **TONG et al. (2009)**. A quantidade de uréia liberada decresceu com o aumento do diâmetro (d) das esferas dos hidrogéis: $0,45 \text{ mg mL}^{-1}$ para $d = 3-6 \text{ mm}$ e $0,08 \text{ mg mL}^{-1}$ para $d = 20 \text{ mm}$. Os resultados indicaram também que o aumento da concentração do agente de reticulação implica no decréscimo da quantidade de uréia liberada devido ao aumento da rigidez da matriz polimérica. Isto implica no aumento da resistência que moléculas de uréia (transferência de massa) encontraram para se difundir do interior do hidrogel para o meio externo.

1.6. Toxicidade e degradação da poliacrilamida

De acordo com trabalho de revisão escrito por **AZEVEDO et al. (2002)**, as poliacrilamidas não são degradadas biologicamente. Por isso, uma vez aplicada ao solo, sofrem paulatina degradação ou dissociação por ação do cultivo, dos raios ultravioletas do sol e um contínuo fracionamento, que gira em torno de 10 %. No entanto, a deterioração do polímero pode ser acelerada ao colocar o mesmo em contato com soluções contendo sais de cálcio, magnésio e ferro e também em solos adubados anualmente com fertilizantes completos. Os produtos finais da dissociação dos hidrogéis são: CO_2 , H_2O e NH_3 , apresentando praticamente nenhuma toxicidade. Grupamentos NH_3 e íons amônio podem apresentar toxicidade quando presentes em grandes quantidades. Ao substituir a acrilamida por metilcelulose, estamos reduzindo os possíveis resíduos formados após o processo de degradação, visto que a metilcelulose não apresenta grupamentos amidas em sua estrutura.

Pode parecer intimidadora a idéia de se utilizar um hidrogel a base de poliacrilamida, uma vez que esse hidrogel é formado por monômeros de acrilamida, que são extremamente tóxicos. No entanto, o crescente aprimoramento das técnicas de síntese, substituições de reagentes e purificações dos hidrogéis, está contribuindo para superar esse problema. Além disso, testes de toxicidade da poliacrilamida foram realizados em várias espécies de animais, onde se concluiu que ela é pouco tóxica quando ingerida. A dose de 1 e 5 % da dieta foi considerada inequivocamente segura em ratos e cães, respectivamente (**MACCOLLISTER, 1964**). Estudos de ^{14}C indicaram que a poliacrilamida possui pouca ou nenhuma habilidade de atravessar membranas do trato gastrointestinal de ratos. Animais de laboratório toleraram de 5 a 10 % de poliacrilamida na dieta sem efeitos nocivos à saúde. A dose letal DL_{50} da poliacrilamida em camundongos é de aproximadamente 107 mg/kg (**HASHIMOTO et al. 1981**).

A estabilidade de poliacrilamidas (PAAm) em escala laboratorial, frente a tratamentos térmicos e irradiações fluorescentes e ultravioletas (UV) foram estudadas por **CAULFIELD et al. (2003a); CAULFIELD et al. (2003b)**. Os estudos revelaram que a PAAm linear se manteve estável após ser exposta a luzes fluorescentes e nenhuma quantidade de acrilamida foi detectada, após tratamento térmico a 95 °C. O tratamento realizado utilizando irradiação UV demonstrou que apenas 50 ppm de monômero acrilamida por unidade polimérica repetitiva foi detectado, indicando uma pequena degradação da PAAm. Esses resultados foram corroborados com uma pequena queda na viscosidade dos materiais. Nos estudos sobre hidrogéis de PAAm foram observados resultados semelhantes. De maneira geral, os hidrogéis se apresentaram estáveis frente a tratamentos realizados sobre irradiações fluorescentes. Soluções aquosas de PAAm quando tratadas a 95 °C liberaram pequenas doses de acrilamida, as quais foram atribuídas às moléculas de agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida que não reagiram totalmente e

encontram-se ainda presente no hidrogel. Sendo que processos acurados de purificações podem eliminar completamente as espécies excedentes da reação, isto é: monômeros, catalisadores, reticulantes, iniciadores, oligômeros e subprodutos.

Possíveis mecanismos de hidrólises, degradações da PAAm e PAAm gelificadas foram propostos por esses autores, sendo representados na FIGURA 1.7.

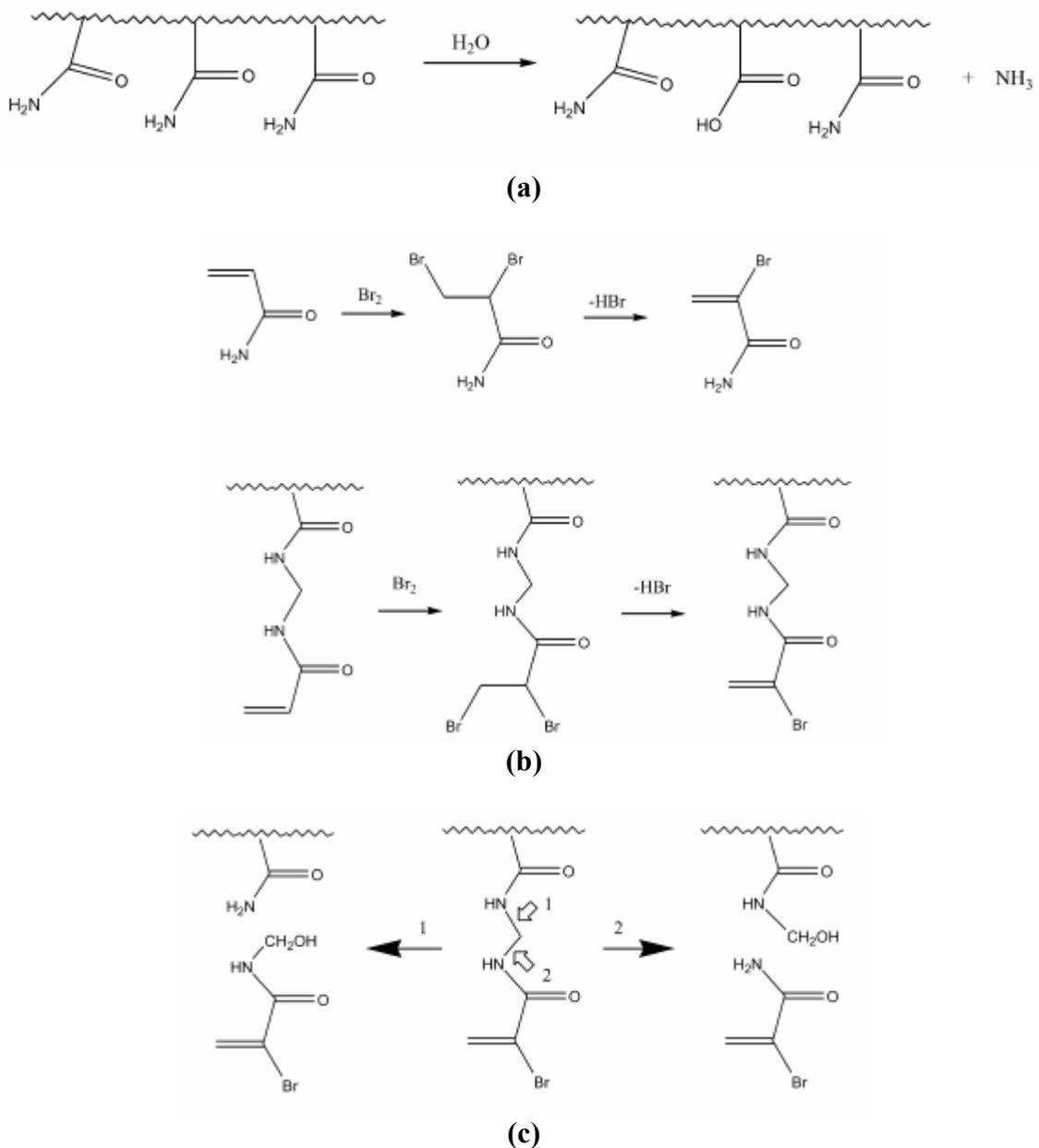


FIGURA 1.7: Possíveis mecanismos para hidrólise da poliacrilamida (a), processo de purificação utilizando Br_2 (b) e processo de hidrólise de hidrogéis de poliacrilamida após o processo de bromação (c).

O procedimento de purificação utilizando Br₂ é utilizado para remover traços de resíduos de AAm nos hidrogéis. Neste método, o Br₂ reage com as duplas ligações da AAm e MBAAm.

Uma contribuição apresentada nesse doutoramento, através da substituição relativa do monômero acrilamida pela metilcelulose (polissacarídeo biodegradável, renovável, mais acessível do ponto de vista econômico), é contribuir no sentido de minimizar a potencial toxicidade que o sistema PAAm-MC possa apresentar quando aplicado ao meio ambiente.

1.7. Classificação dos agrotóxicos

O termo agrotóxico é usado no seu sentido amplo, e qualquer composto que seja manufaturado para ser utilizado na agricultura, visando prevenir ou reduzir efeitos adversos de pragas, está qualificado dentro dessa definição. Os principais produtos usados comercialmente são compostos orgânicos sintéticos com baixo peso molecular, geralmente com baixa solubilidade em água. O termo inclui todos os inseticidas, fungicidas, herbicidas, fumigantes e outros compostos orgânicos, ou ainda, alguma substância destinada para o uso, como regulador de crescimento, desfoliante ou dessecante (**SITTIG, 1980**). São utilizados na agricultura com três principais objetivos: aumentar a produtividade das culturas, produzir culturas de alta qualidade e reduzir o custo de mão-de-obra.

Os agrotóxicos, também conhecidos como pesticidas, abrangem um grande número de moléculas, com diferentes modos de ação e toxicidade, sendo divididos em três grandes classes: inseticidas, fungicidas e herbicidas. Podem ser divididos em dois grupos principais: contato ou não-sistêmicos e sistêmicos. Os agrotóxicos de contato não penetram no tecido vegetal e, conseqüentemente, não são translocados ou transportados dentro do sistema vascular das plantas. Os primeiros agrotóxicos eram desse tipo, e tiveram como principais desvantagens o fato de serem susceptíveis aos efeitos do clima, deixando a planta desprotegida

contra o ataque de pragas. O caráter sistêmico foi introduzido nos agrotóxicos que vieram após 1940. Eles efetivamente penetram na cutícula da planta e movimentam-se pelo seu sistema vascular. Os fungicidas sistêmicos também foram denominados de quimioterápicos de plantas, pois não somente protegem a planta do ataque fúngico e também curam ou inibem a infecção estabelecida. São pouco afetados pelo clima e podem conferir imunidade em todo o crescimento da nova planta (**SILVA E FAY, 2004**).

1.8. Pesticidas

Pesticidas podem ser definidos como substâncias utilizadas para matar, controlar ou inibir (**ART, 1998**) todas as formas de vidas, vegetais ou animais presentes em culturas agrícolas, pecuária, nas casas e jardins, saúde pública, no combate de vetores de doenças transmissíveis, etc.

De acordo com a Lei Federal n.º 7.802, de 11/07/89, em seu artigo 2, inciso I, definiu-se o termo agrotóxico como produtos e componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento.

Estudos mostram que somente 0,1 % dos pesticidas aplicados no combate de pragas são aproveitados e cerca de 99,9 % se dispersam no meio ambiente e conseqüentemente o contato com os seres humanos é potencializado (**PIMENTEL, 1995**). Desta forma, é possível que se produzam efeitos negativos em espécies, comunidades ou no ecossistema, dado que o uso destes compostos pela agricultura leva a exposição aos mesmos por organismos,

recursos naturais ou seres humanos (**SILVA, 2004**). De acordo ainda com **SILVA (2004)**, quando uma molécula de um determinado pesticida é aplicada ao meio ambiente, independentemente da forma com que for realizada essa aplicação, na maioria dos casos, atinge o solo. No solo, a molécula pode seguir diferentes rotas, isto é, pode ser retida pelos colóides minerais e orgânicos e a partir daí, passar para formas indisponíveis, ou ser novamente liberada à solução do solo, processo conhecido como dessorção. A molécula também pode ser transformada em outras, chamadas de produtos de transformação ou metabólitos. O ponto final dessa transformação, para várias moléculas de pesticidas, é CO₂, H₂O e íons minerais, o que se dá, geralmente, via microorganismos. Se a molécula se encontrar na solução do solo, ela pode ser absorvida por raízes de plantas, ou ser lixiviada para camadas sub-superficiais do perfil do solo, ou sofrer escoamento superficial, ou ainda, ser volatilizada.

Segundo **SPADOTTO (2002)**, o consumo de herbicidas somente no ano de 2000 no Brasil foi cerca de 82 mil toneladas de ingredientes-ativos. Pela enorme área plantada, a cultura de soja foi responsável por aproximadamente 40 % de todo herbicida utilizado. As culturas de milho (23,5 %), cana-de-açúcar (12,9 %), café (4,4 %) e arroz irrigado (3,7 %) completam a lista dos cultivares onde se recebem maiores doses de herbicidas. Os herbicidas têm sido mais usados nas regiões Sul (38,9 %), Centro-Oeste (29,9 %) e Sudeste (22,8 %). O consumo de herbicidas na região Norte é, comparativamente, muito pequeno (2,0 %), enquanto na região Nordeste (6,3 %) o uso está principalmente concentrado nas áreas de agricultura irrigada e de cana-de-açúcar. Quanto ao consumo de herbicidas por unidade de área cultivada, a média geral no Brasil foi de 3,8 kg de produto comercial/ha. Estima-se que a cada ano, 2,5 bilhões de toneladas de pesticidas são aplicados em cultivos agrícolas em todo o mundo.

1.9. Herbicidas

De acordo, com **SILVA e FAY (2004)**, os herbicidas são substâncias químicas capazes de selecionar populações de plantas. Dentre as classes dos pesticidas, os herbicidas são os compostos mais estudados podendo ser classificados como:

- Seletivos, quando são utilizados para matar ervas daninhas sem prejudicar o cultivo.
- Não seletivos, quando, dependendo de seu modo de ação, podem ser aplicados nas folhagens ou no solo.

A sincronização da aplicação dos herbicidas com o estágio do cultivo ou desenvolvimento das ervas daninhas também tem a sua classificação. Essa sincronização depende das características químicas do composto e sua persistência, da cultura e sua tolerância ao herbicida, das espécies de ervas daninhas, das práticas culturais, do clima, do tipo e condição de solo. As três categorias de sincronização são: pré-plantio, pré-emergência e pós-emergência.

1.9.1. Paraquat

De acordo com **BÜCKEL (1983)**, paraquat (1,1-dimetil- 4, 4 - bipyridílio) é um herbicida de contato, eliminando plantas sobre as quais é aplicado. Sua aplicação é pós-emergente, sendo aplicado depois do nascimento das ervas daninhas e da planta cultivada. O paraquat é um herbicida não-seletivo, destruindo toda a vegetação sobre o qual é aplicado. Algumas propriedades físico-químicas do pesticida paraquat e sua estrutura química são mostradas na TABELA 1.2 e na FIGURA 1.8, respectivamente.

TABELA 1.2: Algumas propriedades físico-químicas do pesticida paraquat.

MM (g/mol)	Fórmula	PF (°C)	λ (nm)	LD ₅₀ *
257,16	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	175-180	258	57

* é o valor estimado da dose necessária em mg kg⁻¹ de peso corpóreo, que irá causar morte em 50 % dos animais em experimentação.

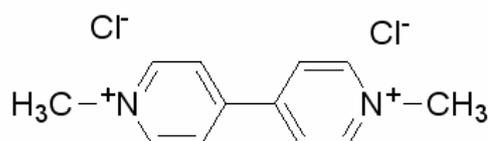


FIGURA 1.8: Estrutura química do pesticida paraquat.

No organismo humano, o paraquat se acumula principalmente nos pulmões, onde é gerado o radical paraquat sofrendo uma redução por um elétron com a flavoenzima NADPH-citocromo P450 reductase. O radical formado juntamente com oxigênio presente nos pulmões, se auto oxida rapidamente, produzindo um ânion radical superóxido que regenera o paraquat. A repetição desses ciclos de redução e re-oxidação produz uma grande quantidade de espécies de oxigênio reativo, gerando o *stress* oxidativo, que pode levar o indivíduo à morte em aproximadamente 30 dias após a ingestão (MELCHIORRI et al. 1996).

Segundo ECOBICHON et al. (1991), em animais, a dose letal média (LD₅₀) varia de 22 a 262 mg/kg, dependendo da espécie. Já em humanos, não existe consenso sobre LD₅₀. A ingestão de 10 a 15 mL de uma solução de 20 % (m/v), concentração na qual o produto normalmente é comercializado, seria suficiente para provocar intoxicações fatais, embora existam relatos de fatalidades provocadas pela ingestão de apenas 1 mL dessa solução (TEARE, 1976).

Apesar de toda a regulamentação existente, o uso abusivo e descontrolado do paraquat pode ocasionar a contaminação dos mananciais de

água devido à sua elevada solubilidade (em torno de 700 g/L). Em geral é pouco absorvido pelo solo. Surge assim, a necessidade de metodologias de análise e quantificação de seus resíduos em amostras de água de abastecimento, superficiais e subterrâneas (SILVA, 2008). Dentre essas determinações, podem ser citadas as técnicas: espectroscópicas, espectrofotométricas, análise em fluxo, cromatografia líquida com detector de massa, polarográfica, imunoenaios, etc.

De acordo com a Portaria 329 do Ministério da Saúde de 02/09/85 o Paraquat só pode ser aplicado por pessoas especializadas, contratadas por firma prestadora de serviços cadastrada no Ministério da Agricultura. No entanto a fiscalização inexistente na prática, por isso, é frequente a aplicação do produto até mesmo por crianças. A Lei 7.802/89, em seu Artigo 13, estabelece que: "a venda de agrotóxicos e afins aos usuários será feita através de receituário próprio, prescrito por profissionais legalmente habilitados". Sem fiscalizações ou mesmo punições, são raras as casas comerciais que obedecem a Lei. O agricultor brasileiro, por uma questão de sobrevivência, adquire agrotóxicos comerciais em qualquer representação comercial, sem necessidade de receituário. Os agrotóxicos mais usados no Brasil são, lamentavelmente, os mais tóxicos: Gramoxone, Paraquat, Mancozeb, Monocrotofos, Folidol, Malation e Decis (www.lead.org.br/article/view/2683).

1.10. Intoxicações ocasionadas por pesticidas

O uso de agrotóxicos na agricultura é exagerado. Vários estudos têm mostrado que o uso indiscriminado de pesticidas traz como consequência seríssimos problemas de intoxicações, especialmente entre trabalhadores rurais. Apesar disso, existe um enorme déficit nos estudos brasileiros de base populacional sobre as características do uso ocupacional ou sobre as intoxicações por agrotóxicos. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS-WHO, 1990) estima-se que ocorra anualmente cerca de 3 milhões de intoxicações agudas, com 200 mil mortes. O Brasil ocupa a posição de terceiro

maior consumidor mundial de agrotóxicos, perdendo apenas para os EUA e Japão (MARQUES et al. 1993).

No ano de 2000, os estudos mostrados por FARIA et al. (2004), baseados nos dados do Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (Fundação Oswaldo Cruz), indicam que os pesticidas de uso agrícola foram responsáveis por 7,0 % das intoxicações e 37,0 % dos óbitos por intoxicações. Ao se agruparem estes casos com aqueles causados por pesticidas de uso doméstico, produtos veterinários e raticidas, os pesticidas se tornam responsáveis por 17,0 % das intoxicações e 57,0 % dos óbitos. De acordo com LARINI (1987) a intoxicação é a manifestação (clínica e/ou laboratorial) de efeitos adversos que se revelaram em um estado patológico ocasionado pela interação de um toxicante, isto é, de um agente químico com o organismo.

Com a crescente demanda ocasionada pelo aumento da produtividade agrícola, os números de intoxicações e mortes nos dias atuais são ainda mais expressivos e preocupantes. Como relatado anteriormente, um dos principais motivos coniventes é a fácil aquisição dos produtos agrotóxicos, pois atualmente no Brasil não existem normas de controle e fiscalização sobre vendas de pesticidas. Segundo GUERRA (1978) o desenvolvimento e o uso de medidas preventivas em relação ao ambiente e à saúde humana contra a contaminação por pesticidas estão relacionados ao nível de informação técnica, à experiência anterior dos usuários e ao risco de incidência atual e futura. A etiologia de acidentes por pesticidas está, principalmente, relacionada ao despreparo do agricultor para usar o veneno tecnicamente indicado, de modo correto, e em condições ambientais também tecnicamente definidas.

1.11. Motivação do trabalho

Estima-se que o consumo de herbicidas no Brasil gire em torno de 100 mil toneladas de ingredientes-ativos anuais. A nível mundial, 2,5 bilhões de toneladas de pesticidas são aplicados em cultivos agrícolas. A elevação na

aplicação de pesticidas pode estar relacionada com a baixa eficiência dos produtos. Estudos mostram que somente uma pequena parcela dos pesticidas aplicados (em torno de 0,1 %) no combate de pragas é utilizada, e o restante, se dispersam no meio ambiente e conseqüentemente o contato com os seres humanos se torna inevitável, produzindo efeitos negativos em espécies, comunidades ou no ecossistema. Para combater isso, se faz necessário a aplicação de doses extras. O que causa terríveis impactos ambientais e também contribui para a elevação do custo da produção agrícola.

O uso de hidrogéis biodegradáveis para aplicação como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada podem contribuir substancialmente para o controle da poluição ambiental e diminuição de custos, devido às propriedades peculiares que os mesmos apresentam. Dentre essas, podem ser destacadas a atoxicidade; alta absorção de água em um curto intervalo de tempo; liberação lenta de água e biodegradabilidade. O principal benefício do sistema de liberação controlada é aumentar a eficiência funcional de insumos agrícolas por tempo prolongado a partir de uma única aplicação, diminuindo custos, aumentando a segurança no manuseio desses produtos, reduzindo riscos de toxidez para o homem, de concentrações elevadas na lavoura e de contaminação ambiental.

Os argumentos relatados nos motivaram a desenvolver e caracterizar um novo hidrogel baseado no polissacarídeo biodegradável metilcelulose suportado mecanicamente em redes poliméricas sintéticas de poliácridamida e testar sua eficiência em sistemas de liberação controlada do herbicida paraquat.

Capítulo II: Parte Experimental

“Eu acho que às vezes a diferença entre vencer e perder, sucesso e fracasso, é esta linha nebulosa entre a vontade, paixão, e autoconfiança que diz, ‘Eu vou fazer isso’”.

Howard Schultz

As propriedades morfológicas, de adsorção e liberação controlada do pesticida paraquat foram desenvolvidas no United States Department of Agriculture – Agricultural Research Service - Western Regional Research Center - Bioproduct Chemistry & Engineering Research Unit – (USDA-ARS - WRRC-BCE) como modalidade Dourado-Sanduiche sob orientação do Pesquisador Dr. William Orts.

As demais caracterizações foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos em parceria com a Embrapa Instrumentação Agropecuária, localizada no mesmo município, sob a orientação do Pesquisador Dr. Luiz H. C. Mattoso.

2.1. Síntese dos hidrogéis constituídos por PAAm e MC

Os hidrogéis constituídos de poliacrilamida (PAAm) e do polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC, $M_n = 40,000 \text{ g mol}^{-1}$, viscosidade 400 cP, com 27,5 - 31,5 % de grupamentos metilas, 68,5 - 72,5 % de grupamentos hidroxilas, dados fornecidos pelo fabricante Aldrich) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm, Fluka) em solução aquosa contendo MC e do agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm, Aldrich). A concentração de N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED, Sigma), utilizado como catalisador, foi mantida constante em $3,21 \mu\text{mol mL}^{-1}$. Depois de preparar a mistura, borbulhou-se N_2 na solução durante 20 minutos para a eliminação de oxigênio. Persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma) ($3,38 \mu\text{mol mL}^{-1}$) foi adicionado com intuito de iniciar a reação de polimerização via radical livre (**AOUADA et al. 2006b; BODUGOZ-SENTURK et al. 2009; SINGH e CHAUHAN, 2009**).

A solução resultante foi inserida entre duas placas de vidro (10 x 10 cm) separadas por um espaçador de borracha (0,5 cm), FIGURA 2.1. O sistema permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas. Após isso, os hidrogéis foram purificados por diálise utilizando água destilada/deionizada por 10 dias,

sendo que a água foi trocada a cada 12 horas. Nesse processo, os reagentes que não polimerizam (AAm, MBAAm) ou não que participaram da reação (TEMED, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, MC) são eliminados dos hidrogéis. Após a purificação, os hidrogéis foram acondicionados em água. Sendo que a condutividade iônica da mesma foi constantemente monitorada (até 2 meses). Não foram observadas mudanças significativas na condutância iônica, indicando que a metilcelulose não foi difundida para fora do hidrogel.

A FIGURA 2.2 mostra uma fotografia de um hidrogel após o processo de purificação. Para caracterização dos hidrogéis foi adotada a notação (A-R-M), onde A é a concentração de AAm em (% m/v), R corresponde à concentração do agente de reticulação MBAAm e M é a concentração de MC (% m/v). As concentrações de AAm, MBAAm e MC utilizadas na síntese estão descritas na TABELA 2.1. As estruturas representativas das espécies utilizadas nesse trabalho são mostradas na FIGURA 2.3.

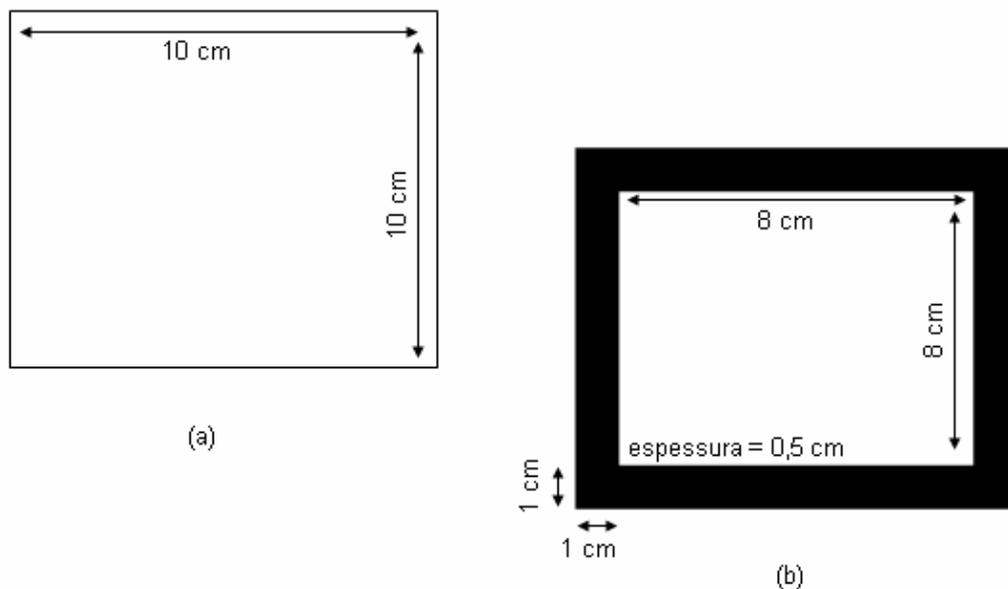
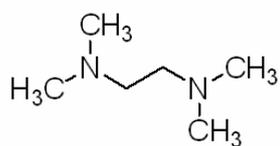


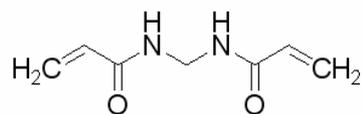
FIGURA 2.1: Esquema representativo dos moldes utilizados para preparação dos hidrogéis: (a) placa de vidro e (b) espaçador de borracha.



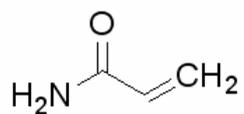
FIGURA 2.2: Fotografia de um hidrogel após o processo de purificação.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 2.3: Estruturas representativas das espécies: (a) N,N,N',N'- tetrametil-etilenodiamina (TEMED); (b) N'-N metileno-bisacrilamida (MBAAm) e (c) acrilamida.

TABELA 2.1: Concentrações de AAm, MBAAm e MC utilizadas nas soluções de síntese dos hidrogéis de PAAm e MC (A-R-M).

Hidrogéis	AAm (% m/v)	MBAAm ($\mu\text{mol mL}^{-1}$)	MC (% m/v)
(3,6-8,6-0)	3,6	8,6	0
(3,6-8,6-0,5)	3,6	8,6	0,5
(3,6-8,6-1,0)	3,6	8,6	1,0
(6,0-8,6-0)	6,0	8,6	0
(6,0-8,6-0,25)	6,0	8,6	0,25
(6,0-8,6-0,5)	6,0	8,6	0,5
(6,0-8,6-0,75)	6,0	8,6	0,75
(6,0-8,6-1,0)	6,0	8,6	1,0
(6,0-4,3-0,75)	6,0	4,3	0,75
(6,0-6,4-0,75)	6,0	6,4	0,75
(6,0-10,0-0,75)	6,0	10,0	0,75
(6,0-12,8-0,75)	6,0	12,8	0,75
(6,0-17,1-0,75)	6,0	17,1	0,75
(7,2-8,6-0)	7,2	8,6	0
(7,2-8,6-0,5)	7,2	8,6	0,5
(7,2-8,6-1,0)	7,2	8,6	1,0
(9,0-8,6-0)	9,0	8,6	0
(9,0-8,6-0,25)	9,0	8,6	0,25
(9,0-8,6-0,5)	9,0	8,6	0,5
(9,0-8,6-0,75)	9,0	8,6	0,75
(9,0-8,6-1,0)	9,0	8,6	1,0
(12,0-8,6-0,25)	12,0	8,6	0,25
(12,0-8,6-0,75)	12,0	8,6	0,75
(14,7-8,6-0)	14,7	8,6	0
(14,7-8,6-0,5)	14,7	8,6	0,5
(14,7-8,6-1,0)	14,7	8,6	1,0
(21,7-8,6-0)	21,7	8,6	0
(21,7-8,6-0,5)	21,7	8,6	0,5
(21,7-8,6-1,0)	21,7	8,6	1,0

2.2. Propriedades hidrofílicas dos hidrogéis

2.2.1. Grau de Intumescimento (Q)

A capacidade de absorção de água pelos hidrogéis foi estudada por medidas de grau de intumescimento (Q) em função do tempo em diferentes

meios externos de intumescimento. Os estudos de intumescimento foram realizados em soluções com diferentes pH [4,0, água destilada ou 10,0] ou em água destilada, mas com intensidade iônica variável [0,025; 0,10 e 0,20 mol L⁻¹]. As soluções foram preparadas de acordo com procedimento descrito por **MORITA e ASSUMPCÃO (2001)**. Para a solução com pH = 4,0: 95,0 mL de solução glicocol 0,10 mol L⁻¹ e 5,0 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹; para a solução com pH = 10,0: 60,0 mL de solução glicocol 0,10 mol L⁻¹ e 40,0 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹. A intensidade iônica no meio de intumescimento foi ajustada utilizando NaCl.

Os hidrogéis depois de purificados foram cortados em forma circular utilizando um molde (diâmetro de 2,6 cm) construído em aço inox e secos em estufa com temperatura controlada de 25,0 ± 0,1 °C. A massa média dos hidrogéis secos utilizados foi aproximadamente 150 mg.

Para determinações de Q, os hidrogéis secos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em 20 mL de meio. A unidade de Q é expressa por g/g (gramas de água por grama de hidrogel). Porém, em muitos trabalhos, os valores de Q são adimensionais. Para cada medida correspondente a um tempo “t”, o hidrogel foi retirado do meio de intumescimento, sendo a superfície seca para remover excesso de água e depois novamente pesado.

Foi investigado também se a presença do pesticida paraquat provoca alterações no grau de intumescimento dos hidrogéis. Para isso, os hidrogéis previamente secos foram imersos em solução conhecida de paraquat e deixados intumescer até atingir o equilíbrio. Após isso, os hidrogéis foram pesados e o grau de intumescido determinado.

Os valores de Q foram obtidos por meio da razão da massa dos hidrogéis intumescidos (M_t) e a massa dos hidrogéis secos (M_s), Equação (2.1) (**NILASAROYA et al. 2008; WANG et al. 2008; ZHANG et al. 2009**). As

medidas foram realizadas em triplicata ($n = 3$) e as barras de erros correspondem ao desvio padrão.

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (2.1)$$

2.3. Propriedades espectroscópicas

2.3.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica espectroscópica de FTIR foi utilizada para identificação e caracterização da MC nos hidrogéis de PAAm. Os espectros dos hidrogéis de PAAm com ou sem MC foram obtidos utilizando um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum, modelo Paragon 1000. Os hidrogéis sintetizados foram liofilizados, triturados, misturados com brometo de potássio (KBr) e prensadas em alta pressão, formando pastilhas (SINGH et al. 2007; TANG et al. 2007). Espectros de FTIR foram obtidos registrando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido

Os espectros de RMN dos hidrogéis estudados e também da MC foram obtidos utilizando um espectrômetro Varian Inova 400 (9.4 T). Os espectros de ^{13}C de sólidos de alta resolução foram adquiridos por meio da técnica VACP-MAS (Variable Amplitude Cross Polarization Magic Angle Spinning) (FORATO et al. 2004, MARTINS et al. 2006; SANTÍN et al. 2008) utilizando os seguintes parâmetros: 4- μs $\pi/2$ pulso; 12,8 ms de tempo de aquisição, 1 ms de tempo de contato. Depois de compactadas em um rotor de zircônia (5,0 mm de diâmetro), as amostras foram giradas com frequência de

rotação de 4.500 Hz. Todos os espectros foram filtrados utilizando função de decaimento exponencial ($lb = 10$).

2.4. Parâmetros cinéticos dos hidrogéis

Parâmetros da cinética de intumescimento foram obtidos por meio de medidas de grau de intumescimento em função do tempo em soluções de diferentes valores de pH. Para cada curva, o expoente difusional (n) e constante de difusão (k) foram calculados utilizando a Equação (2.2) (**REDDY et al. 2006; SRIAMORNSAK et al. 2007**):

$$F = \frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (2.2)$$

onde t é o tempo, k é conhecida como constante de difusão e depende do tipo do hidrogel e do meio de intumescimento. n é o expoente difusional, que fornece informação sobre o tipo de mecanismo de transporte que impulsiona a liberação / adsorção de um dado soluto.

A Equação (2.2) pode ser aplicada desde os estágios iniciais até 60 % da curva de F vs t (**RITGER e PEPPAS, 1987**). O aumento do grau de intumescimento com o tempo é praticamente linear, e após o estágio de 60 %, o intumescimento não segue mais essa tendência, ou seja, praticamente o grau de intumescimento não sofre mais variação com o tempo (atingindo o estado de equilíbrio). É importante ressaltar, que em curvas com coeficiente de regressão linear ($R^2 < 0.9900$), a diferença entre os patamares (lineares e não lineares) são mais acentuados.

Para o cálculo de n e de k faz-se um gráfico de $\ln F$ vs $\ln t$. Sendo que o valor do expoente difusional n é obtido a partir do coeficiente angular e k a partir do coeficiente linear.

Entende-se por difusão o transporte de massas de moléculas individuais por uma barreira ou espaço livre, que ocorre segundo um processo aleatório, e que depende de um gradiente de concentração. Difusão também é conhecida como a tendência que as moléculas apresentam de migrar de uma região de concentração elevada para outra região de concentração baixa e, é uma consequência direta do movimento browniano (movimento ao acaso), seguindo a 2ª Lei da Termodinâmica.

A 1ª Lei de Fick, representada pela Equação (2.3), define que a velocidade de difusão é diretamente proporcional ao gradiente de concentração (ΔC_S) e inversamente à distância (Δx). Assim uma substância irá se difundir mais rápido quando o gradiente de concentração for mais abrupto, ou quando o coeficiente de difusão (D_S) é aumentado.

$$J_S = -D_S \frac{\Delta C_S}{\Delta x} \quad (2.3)$$

onde J_S representa a velocidade de transporte ou densidade de fluxo. É a quantidade de uma substância S que atravessa uma unidade de área, por uma unidade de tempo.

A 2ª Lei de Fick é representada matematicamente pela Equação (2.4), na qual se aplica na difusão não estacionária, ou seja, quando a concentração dentro do volume de difusão muda com o tempo.

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

O estudo de difusão do solvente para o interior dos hidrogéis foi realizado através das análises dos valores do coeficiente de difusão D , derivado

das leis de Fick. Os valores de D foram obtidos através da Equação (2.5) (ÇAYKARA et al. 2006b; KUNDAKCI et al. 2008):

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{1/n} \quad (2.5)$$

onde D é dado em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, r é o raio do hidrogel seco (dado em centímetros) em forma cilíndrica. Para cada ensaio, o valor de r foi medido antes de se iniciarem os experimentos. Os valores de n e k foram obtidos utilizando a Equação (2.2).

2.5. Parâmetros estruturais de redes dos hidrogéis

Normalmente, os parâmetros grau de intumescimento (Q) e massa molar média entre retículos (M_C) são os mais utilizados para caracterizar uma rede polimérica tridimensional. O parâmetro M_C descreve a massa molar numérica entre duas junções consecutivas, que podem ser formadas por retículos químicos, entrelaçamentos físicos, regiões cristalinas e complexos poliméricos. Outros parâmetros, tais como densidade de reticulação (q), que é proporcional à fração molar de agente de reticulação utilizado, e número de cadeias efetivamente elásticas por unidade de volume, simbolizado por V_e (LIN et al. 2007), também são importantes para a caracterização estrutural da rede de um hidrogel.

Neste trabalho, os valores de M_C foram obtidos utilizando-se a Equação (2.6) (BAJPAI e GIRI, 2003):

$$M_C = -V_1 d_p \frac{(V_s^{1/2} - V_{s/2})}{\ln(1 - V_s) + V_s + \chi V_s^2} \quad (2.6)$$

onde V_1 é o volume molar do solvente (água) (mL mol^{-1}), d_p é a densidade do polímero (PAAm) ($\sim 1,10 \text{ g mL}^{-1}$), V_s é a fração de volume do gel intumescido (aproximadamente igual a $1/F$) e χ é o parâmetro de interação entre o solvente e o polímero ($\sim 0,466$) (AMSDEN, 1999).

Os valores de q e V_e foram calculados pelas Equações (2.7) e (2.8):

$$q = \frac{M_0}{M_C} \quad (2.7)$$

onde M_0 representa a massa molar da unidade repetitiva.

$$V_e = \frac{d_p N_A}{M_C} \quad (2.8)$$

onde N_A é o número de Avogadro.

2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Depois de intumescidos até equilíbrio em solução aquosa ou solução de paraquat, os hidrogéis foram retirados e imersos em nitrogênio líquido. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas. Durante esse processo, a temperatura foi mantida em -55°C por aproximadamente 24 horas. As amostras de hidrogéis foram depositadas em um porta amostra e suas superfícies foram recobertas com uma fina camada de ouro (HUANG et al. 2007; ZHOU et al. 2009). Com esse procedimento, a estrutura porosa do hidrogel não é colapsada, assegurando assim que todas as características morfológicas obtidas para os hidrogéis secos podem ser utilizadas para os hidrogéis no estado intumescido (YU e XIAO, 2008).

As micrografias dos hidrogéis foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo Hitachi S-570.

2.7. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos hidrogéis obtidos foram determinadas através do equipamento Instron Universal Testing Machine (Model 4500, Instron, Canton, MA) baseado no procedimento descrito no método ASTM D638M-91a utilizando medidas de compressão (SPILLER et al.

2008; JUNTER e VINET, 2009; LIU e CHAN-PARK, 2009) utilizando os seguintes parâmetros: velocidade do corpo de prova = 12,0 mm min⁻¹; diâmetro do corpo de prova = 12,7 mm e célula de carga = 100 N. Cada conjunto de medida foi realizado em um tempo menor que 2 minutos para minimizar o efeito da perda de água, pois nesse tempo a percentagem de perda de água dos hidrogéis é em torno de 0,15 %.

Os valores de tensão máxima de compressão (σ_{\max}) foram determinados medindo-se a força (f) necessária para comprimir em 3,0 mm os hidrogéis. Valores de f foram obtidos em seis pontos distintos da membrana. Os valores de σ e do módulo de elasticidade (E) de cada hidrogel em uma dada temperatura foram determinados utilizando a Equação (2.9), descrita por **GUTOWSKA et al. (1994)**:

$$\sigma = \frac{f}{S_0} = E(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (2.9)$$

onde E é o módulo de elasticidade, f é o valor da força exercida, S_0 é a área do corpo de prova e λ é a deformação relativa.

2.8. Aplicação dos hidrogéis

2.8.1. Remoção do pesticida paraquat em solução aquosa

O estudo de adsorção do pesticida paraquat nos hidrogéis foi realizado através da inserção de um hidrogel previamente seco em uma dada solução de paraquat com concentração conhecida (C_0). Após um determinado período, a quantidade de pesticida no hidrogel foi quantificada pela diferença entre a concentração inicial da solução de pesticida e a concentração na solução após um tempo “ t ”. As concentrações do paraquat nas soluções foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro UV-Visível baseando-se em uma curva de calibração, previamente construída em um específico comprimento de onda ($\lambda = 258$ nm). A cinética de adsorção do pesticida foi

monitorada até atingir o estado de equilíbrio. A partir desse estado não ocorre mais incorporação do pesticida no hidrogel.

Nesse estudo foi investigado o efeito das concentrações de acrilamida, metilcelulose e pesticida no processo de adsorção dos hidrogéis. A quantidade de pesticida adsorvida foi determinada por meio da Equação (2.10):

$$q_t = \frac{[(C_0 - C_t)] \times V}{m} \quad (2.10)$$

onde q_t é a quantidade de pesticida adsorvida pelos hidrogéis por grama de hidrogel seco (mg g^{-1}), C_0 e C_t (mg L^{-1}) são as concentrações de pesticida na solução inicial e solução aquosa após o processo de adsorção após um tempo “t”, respectivamente, V é o volume da fase aquosa e m é a massa de hidrogel seco adicionado (g).

Isotermas de adsorção são modelos matemáticos que descrevem a distribuição de adsorbatos entre líquidos e adsorventes, baseando-se em um conjunto de dados que principalmente estão relacionados com a homogeneidade/heterogeneidade das superfícies das espécies adsorventes, e a possibilidade de interação entre as espécies adsorbadas (**CHEN et al. 2007**). O processo de adsorção ocorre principalmente como resultado da interação entre duas moléculas, no nosso caso entre moléculas adsorventes (superfície do hidrogel) e moléculas de pesticida, que atua como adsorbato.

Com o intuito de investigar o tipo de adsorção, foram construídos dois modelos matemáticos baseando-se nas isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir é aplicada para adsorção em sistemas homogêneos, onde a adsorção de cada molécula de adsorbato na superfície adsorvida possui a mesma energia de ativação. Supondo que a superfície do hidrogel seja coberta por um grande número de sítios, cada sítio de adsorção passa a ser ocupado por apenas uma molécula de pesticida. Assim, os sítios de adsorção seriam todos

equivalentes e as moléculas adsorvidas não sofrem interação entre si. Além disso, o processo de adsorção se completaria quando todos os sítios fossem ocupados, o que corresponderia a uma monocamada. O modelo de Langmuir pode ser representado pelas equações abaixo:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + \alpha_L C_{eq}} \quad (2.11)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_{eq} \quad (2.12)$$

onde q_{eq} é a adsorção máxima de pesticida pelo hidrogel (mg g^{-1}), C_{eq} é a concentração da solução de pesticida no equilíbrio (mg L^{-1}), K_L (L g^{-1}) e α_L (L mg^{-1}) são constantes das isotermas de Langmuir.

Os dados de adsorção foram analisados a partir da forma linear da Equação (2.12), onde as constantes foram determinadas a partir da inclinação (coeficiente angular) e do intercepto (coeficiente linear) da Equação.

A isoterma de Freundlich assume que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. Em geral, em sistemas que seguem essa isoterma, o processo de adsorção ocorre com a formação de multicamadas. O modelo baseado na isoterma de Freundlich pode ser expresso pelas equações (2.13) e (2.14):

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (2.13)$$

$$\ln q_{eq} = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (2.14)$$

onde k_F (L g^{-1}) e n (mg L^{-1}) são constantes que incorporam todos os fatores que refletem o processo de adsorção (capacidade e intensidade de adsorção). Valores de k_F e n foram calculados a partir do intercepto e inclinação da curva entre $\ln q_{eq}$ e $\ln C_{eq}$.

2.8.2. Liberação controlada do pesticida paraquat em solução aquosa

Posteriormente, foi realizado o estudo de liberação do pesticida paraquat a partir dos hidrogéis em meio aquoso. Para isso, o hidrogel foi retirado da solução de estudo de pesticida paraquat (C_0) e adicionado em um recipiente contendo volume conhecido de água, sendo que alíquotas foram retiradas e quantificadas utilizando curva de calibração previamente construída utilizando o comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda = 258 \text{ nm}$).

Após as medidas em cada tempo, as alíquotas foram recolocadas na solução de origem, para que o volume do sistema não sofresse alteração. Os resultados de liberação foram quantificados em termos de porcentagem de liberação em função do tempo, baseando-se na Equação abaixo:

$$\text{Quantidade liberada (\%)} = (M_t / M_\infty) \times 100 \quad (2.15)$$

onde M_t é a quantidade de pesticida liberada pelo hidrogel no tempo t e M_∞ é a quantidade total de pesticida carregada no hidrogel.

Capítulo III: Caracterizações dos hidrogéis constituídos por PAAm e MC

“Peçam e receberão; procurem e acharão; batam e a porta se abrirá. Porque todos que pedem, recebem; aqueles que procuram, acham e a porta se abre para quem bate.”

Lc 11, 9-10.

3.1. Propriedades Hidrofílicas e Espectroscópicas

3.1.1. Objetivos

- Sintetizar hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) contendo o polissacarídeo metilcelulose (MC), variando a concentração de AAm, MC e do agente de reticulação MBAAm.
- Estudar a absorção de água dos hidrogéis por medidas de grau de intumescimento em função da concentração das espécies formadoras dos hidrogéis e do meio externo de intumescimento (pH e intensidade iônica).
- Caracterizar a inserção da metilcelulose nas redes de poliacrilamida utilizando técnicas espectroscópicas: Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido.

3.1.2. Resultados e Discussão

3.1.2.1. Grau de intumescimento (Q)

O grau de intumescimento é um parâmetro muito importante para várias aplicações dos hidrogéis. O grau de intumescimento dos hidrogéis pode ser alterado por alguns fatores como: concentrações de monômero AAm (GUILHERME et al. 2006; ALONSO et al. 2007; TANG et al. 2008), MC (AOUADA et al. 2009) e MBAAm (TOKUYAMA et al. 2007; CUGGINO et al. 2008; HAZER et al. 2008), variação de pH (GUO e GAO, 2007; GEORGE e ABRAHAM, 2007; SADEGHI e HOSSEINZADEH, 2008), concentração iônica (ZHANG et al. 2005; LIU et al. 2007), dentre outros. Neste trabalho, a influência dos fatores acima na absorção de água dos hidrogéis de PAAm-MC foi avaliada por medidas de grau de intumescimento. Os resultados serão discutidos a seguir.

3.1.2.1.1. Influência da concentração de acrilamida e metilcelulose

Foram sintetizados hidrogéis a partir de quatro diferentes concentrações de acrilamida (% m/v): 3,6; 7,2; 14,7 e 21,7. Para cada concentração de acrilamida foram estudadas duas concentrações de MC (% m/v): 0,5 e 1,0. A absorção de água dos hidrogéis foi analisada por meio de curvas cinéticas de grau de intumescimento (Q) em função de tempo com temperatura controlada de $25,0 \pm 0,1$ °C. Para a obtenção dos valores de Q em equilíbrio (Q_{eq}), foi tomado como base a não variação da massa do hidrogel, por um período de 24 horas.

As dependências de Q em função do tempo para hidrogéis sintetizados com 0,5 e 1,0 (% m/v) em pH = 4,0 são mostradas nas FIGURAS 3.1a e 3.1b. Pode-se observar que o grau de intumescimento diminui com o aumento da concentração de acrilamida. Para hidrogéis compostos somente de PAAm, os valores de Q_{eq} obtidos foram de $31,4 \pm 1,5$; $19,8 \pm 0,8$; $13,4 \pm 0,6$ e $11,5 \pm 0,5$ g/g (gramas de água por grama de hidrogel), para as concentrações de acrilamida iguais a 3,6; 7,2; 14,7 e 21,7 % (m/v), respectivamente. Para hidrogéis de PAAm com 0,5 % de MC, os valores de Q_{eq} obtidos foram de $39,6 \pm 2,2$; $20,5 \pm 1,1$; $13,7 \pm 0,6$; e $12,2 \pm 0,7$ g/g para as respectivas concentrações de AAm citadas acima. Os hidrogéis de PAAm com 1,0 % de MC apresentaram valores de Q_{eq} iguais a $32,1 \pm 1,4$; $19,7 \pm 1,1$; $14,2 \pm 1,3$; e $10,9 \pm 0,9$ g/g, considerando os quatro diferentes teores de AAm. A diminuição de Q_{eq} pelo aumento na concentração de AAm utilizada na síntese, está relacionado com o aumento na rigidez das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, à menor capacidade de absorção de água (AOUADA et al. 2006a).

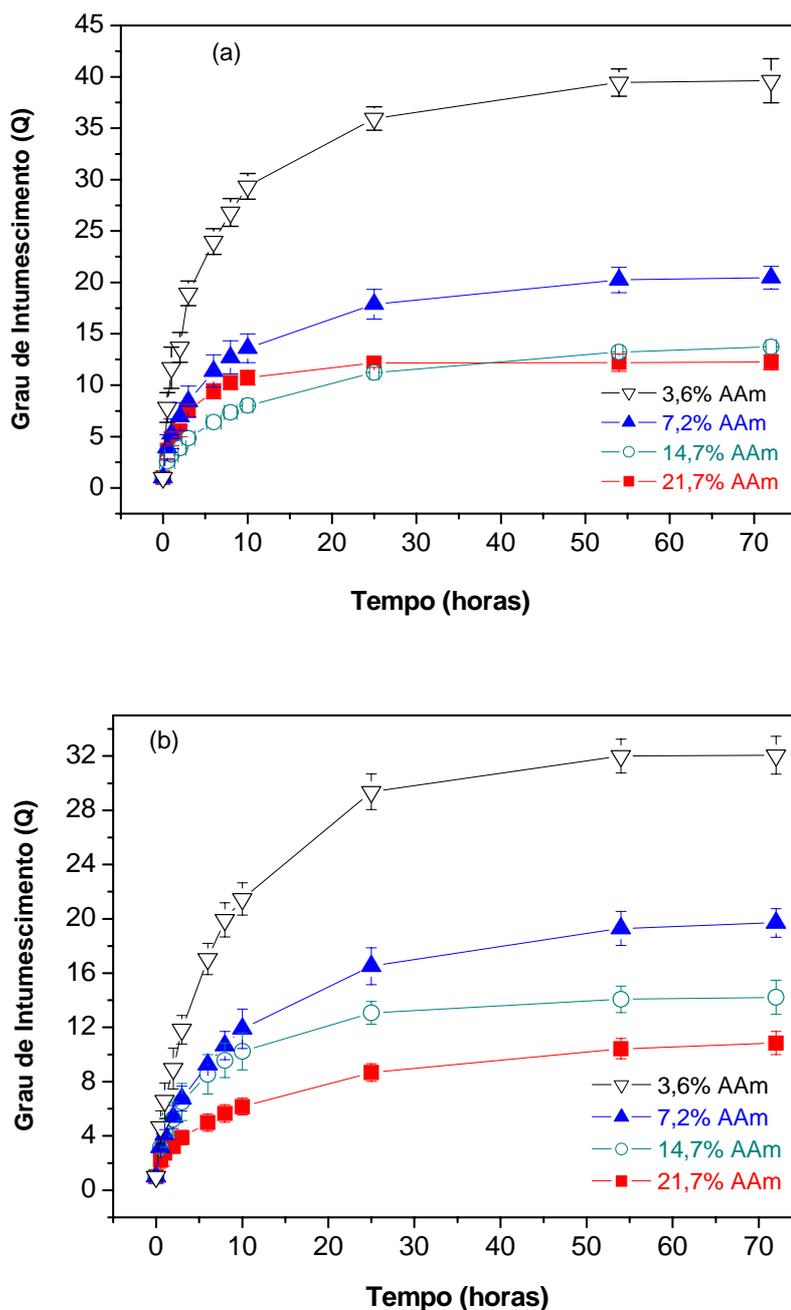


FIGURA 3.1: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % (m/v) de MC em pH = 4,0, [MBAAm] = 8,6 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ e T = 25,0 \pm 0,1 $^{\circ}\text{C}$.

Na FIGURA 3.2 são mostrados os valores de grau de intumescimento em função da concentração de acrilamida para os hidrogéis contendo diferentes teores de metilcelulose. Nesta FIGURA foram incorporados

os valores de Q dos hidrogéis de PAAm sem MC. É interessante ressaltar que esses valores correspondem aos valores de Q em equilíbrio (Q_{eq}). Observa-se que o grau de intumescimento do hidrogel com 3,6 % de AAm e 0,5 % de MC ($Q_{eq} = 39,6 \pm 2,2$ g/g) é maior quando comparado ao hidrogel de PAAm com 3,6 % de AAm sem MC ($Q_{eq} = 31,4 \pm 1,5$ g/g). Essa diferença foi atribuída ao aumento da absorção de água do hidrogel ocasionado pela incorporação de grupamentos hidroxilas provenientes da MC. Esperava-se que ao adicionar mais MC na síntese dos hidrogéis ocorresse um aumento no valor de Q_{eq} , ou seja, esperava-se que o hidrogel com 1,0 % MC apresentasse valor de Q_{eq} superior a 39,6. No entanto observou-se comportamento oposto, devido ao aumento dos entrelaçamentos ocasionado pelo grande número de hidroxilas presentes no hidrogel e facilitado pelo meio ácido do intumescimento (pH = 4,0). Para os demais hidrogéis o mesmo efeito foi observado, porém com menor intensidade.

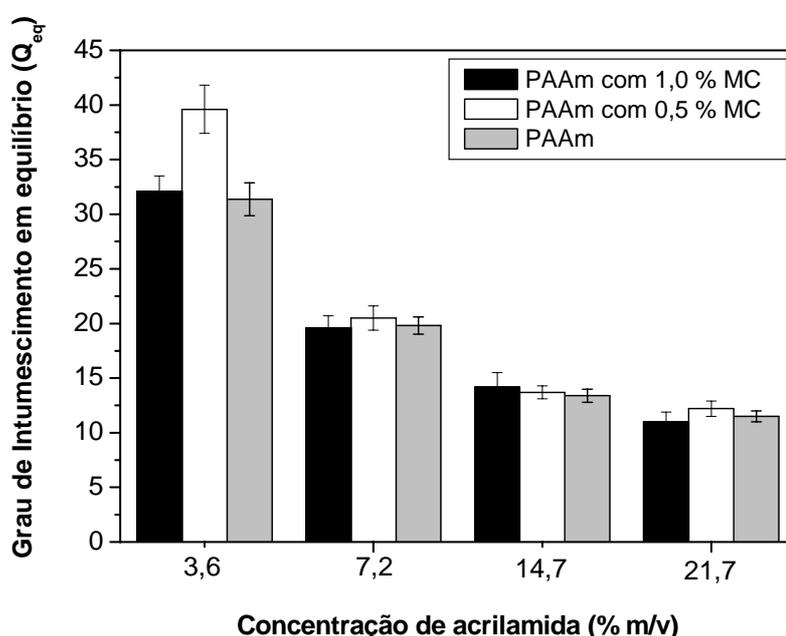


FIGURA 3.2: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm e hidrogéis de PAAm com 0,5 e 1,0 % (m/v) em pH = 4,0, [MBAAm] = 8,6 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1$ °C.

A dependência de Q com o tempo de imersão para hidrogéis sintetizados com 0,5 e 1,0 (% m/v) de MC intumescidos em água destilada são mostrados nas FIGURAS 3.3a e 3.3b, respectivamente. Na FIGURA 3.4 são mostrados os valores de Q_{eq} em função da concentração de AAm para os diferentes tipos de hidrogéis com diferentes teores de metilcelulose.

Foi observado que o valor de Q_{eq} aumenta com o aumento da concentração de MC. Esta diminuição é mais evidenciado em baixas concentrações de AAm, por exemplo 3,6 e 7,2 % (m/v). **RODRÍGUES et al. (2006)** observaram comportamento similar ao estudar o processo de intumescimento de hidrogéis sintetizados a partir de PAAm e poli(ácido γ -glutâmico) (γ -PGA). Os autores atribuíram este fato ao aumento da hidroflicidade do hidrogel ocasionado pela incorporação de grupamentos hidroxilas provenientes do γ -PGA. **ZHAO et al. (2006)** observaram o aumento da absorção de água dos hidrogéis de poli(vinil pirrolidona) (PVP) com a inserção do polissacarídeo quitosana carboximetilada.

Em água destilada, principalmente os grupos hidroxilas da MC estão ionizados e provocam repulsão entre os segmentos das cadeias de MC o que proporciona maior grau de intumescimento se comparado ao pH = 4,0, similarmente ao comportamento observado por **BAJPAI e GIRI (2002)** para hidrogéis constituídos de PAAm e CMC. Isto é corroborado pelo aumento no valor do tamanho médio de poros, como observado nas micrografias obtidas por MEV (ver seção 3.3.3.1). Poros maiores permitem a entrada de maiores quantidades de água com uma maior difusão.

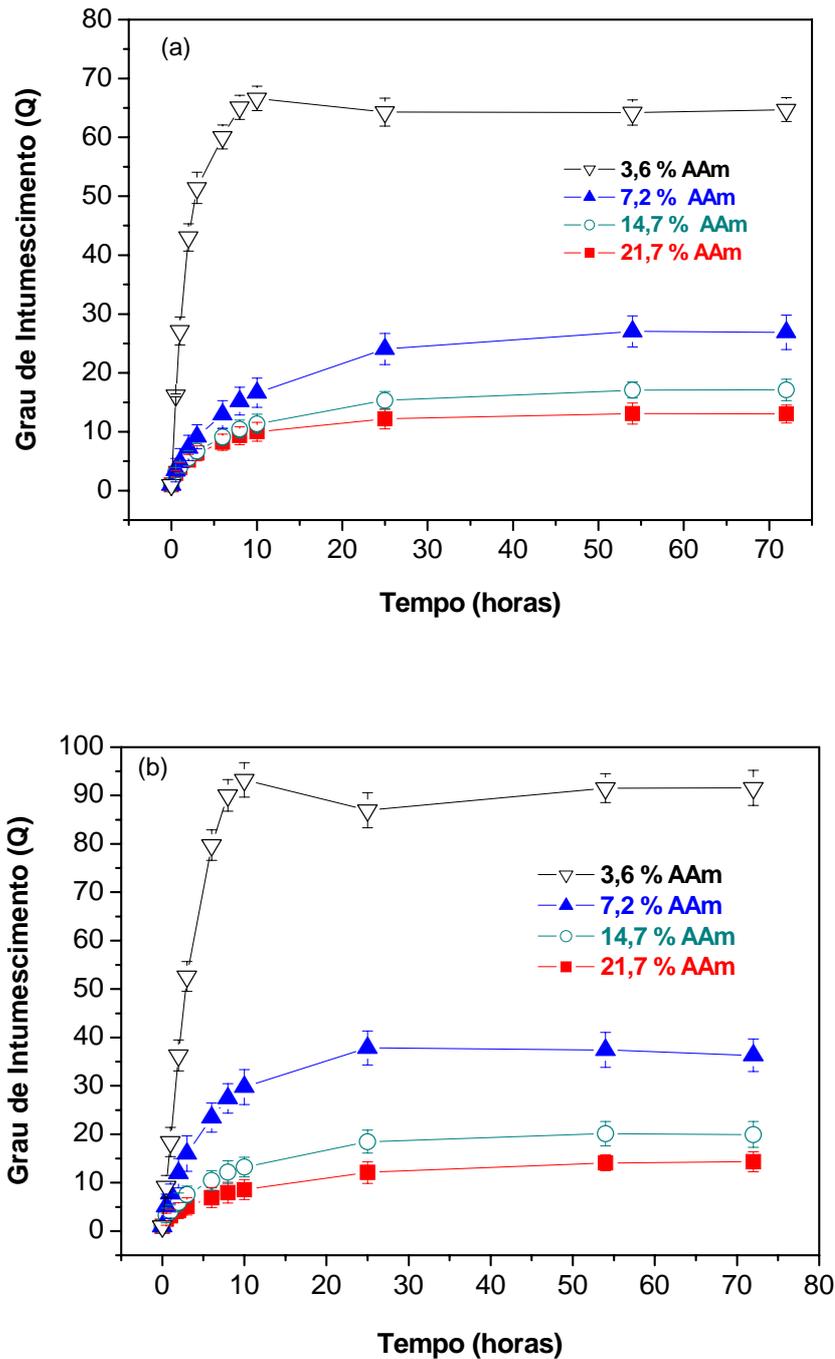


FIGURA 3.3: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % (m/v) de MC em água destilada, $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

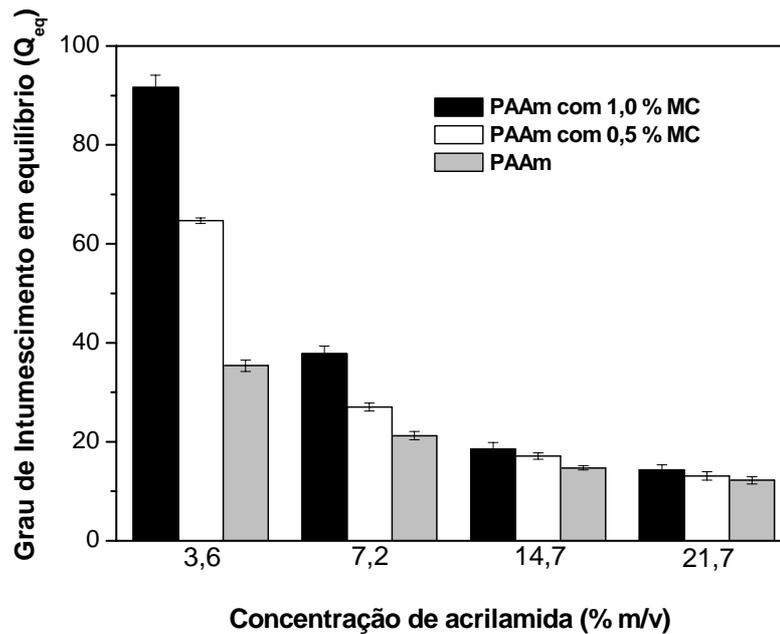


FIGURA 3.4: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm e hidrogéis de PAAm com 0,5 e 1,0 % (m/v) em água destilada, $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Foi também analisada a variação do grau de intumescimento em pH alcalino ($\text{pH} = 10,0$) em função da concentração de AAm para hidrogéis de PAAm, hidrogéis de PAAm com 0,5 e 1,0 % (m/v), sendo os resultados mostrados nas FIGURAS 3.5 e 3.6. Pode-se notar que os valores de grau de intumescimento obtidos para hidrogéis sintetizados a partir de soluções contendo 14,7 ou 21,7 % de AAm são similares aos valores obtidos para o estudo realizado em $\text{pH} = 4,0$. Nessas concentrações de AAm, pequenas quantidades de MC provocam aumento na absorção de água dos hidrogéis. No entanto, ao elevar a quantidade de MC para 1,0 %, a contribuição dos entrelaçamentos tende a diminuir os valores de Q_{eq} .

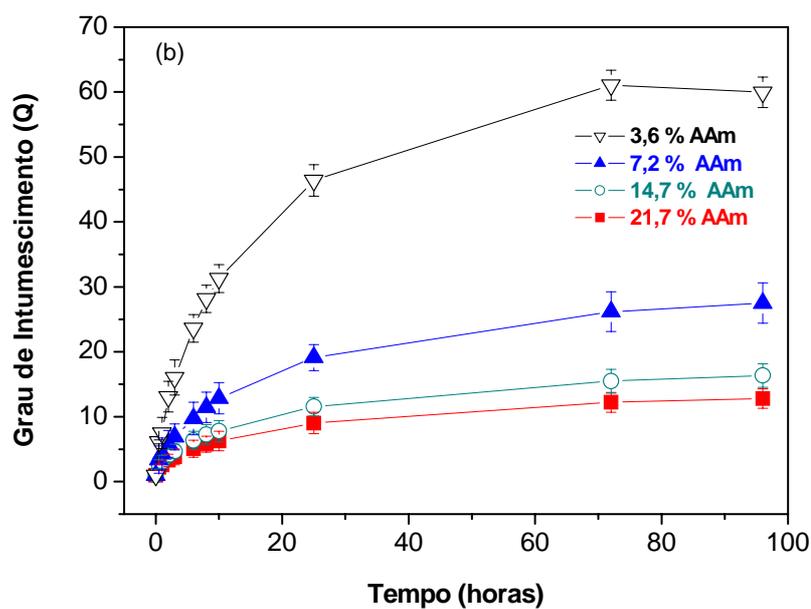
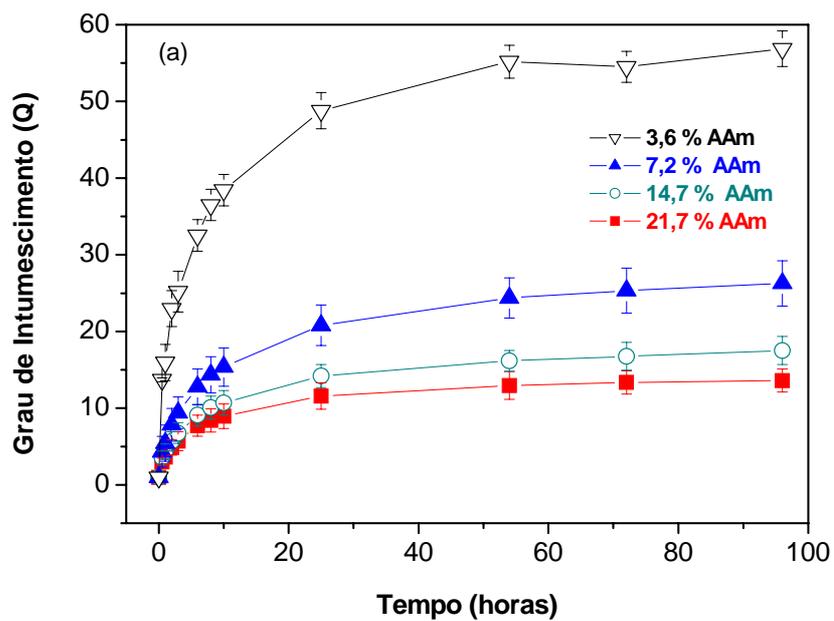


FIGURA 3.5: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % (m/v) de MC em pH = 10,0, [MBAAm] = 8,6 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ e T = 25,0 \pm 0,1 $^{\circ}\text{C}$.

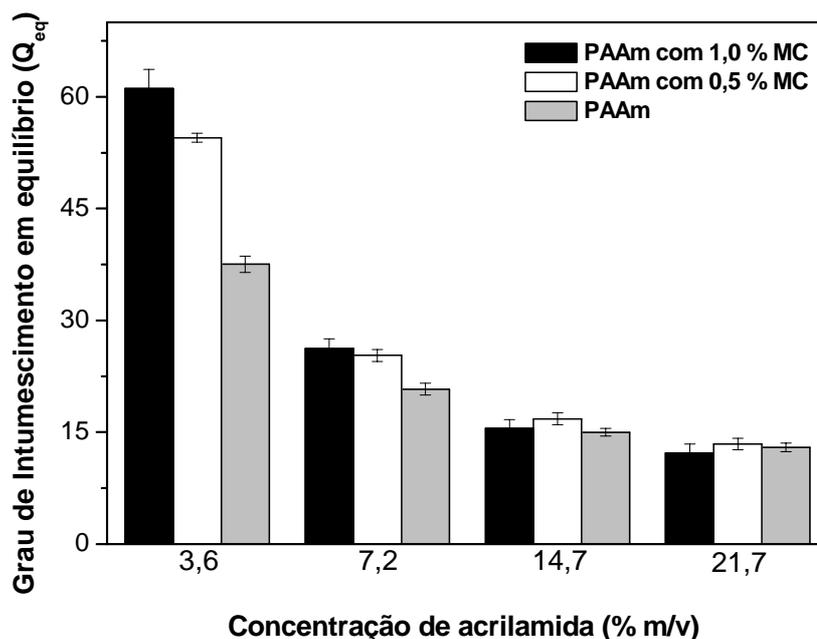


FIGURA 3.6: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm e hidrogéis de PAAm com 0,5 e 1,0 % (m/v) em pH = 10,0, [MBAAm] = $8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3.1.2.1.2. Influência da concentração de N'-N-metilenobisacrilamida

Foram sintetizados hidrogéis com diferentes concentrações do agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm), mantendo as concentrações de acrilamida e metilcelulose em 6,0 % e 0,75 % (m/v), respectivamente. A faixa de concentração de MBAAm estudada foi de 4,3 a $17,1 \mu\text{mol mL}^{-1}$. A dependência de Q_{eq} em função da concentração de MBAAm é mostrada na FIGURA 3.7 onde pode ser observado claramente que o aumento da concentração do agente de reticulação MBAAm provocou um pronunciado decréscimo na absorção de água dos hidrogéis de PAAm e MC.

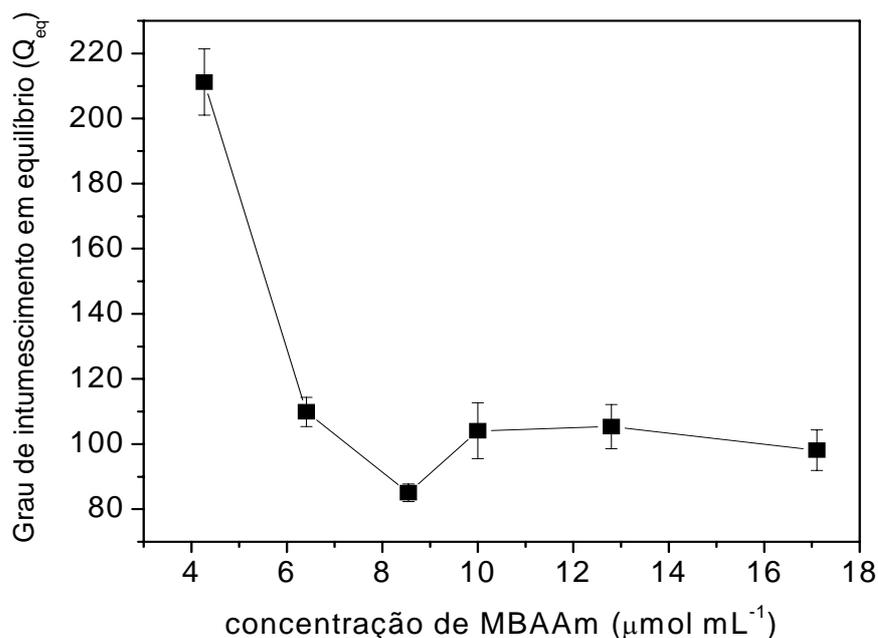


FIGURA 3.7: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração de MBAAm para hidrogéis de PAAm-MC: [AAm] = 6,0 % (m/v); % molar de MBAAm em relação ao monômero AAm = 0,51; 0,76; 1,02; 1,18; 1,52 e 2,03 para [MBAAm] = 4,3; 6,4; 8,6; 10,0; 12,8 e 17,1 $\mu\text{mol mL}^{-1}$; [MC] = 0,75 % (m/v) e $T = 25,0 \pm 0,1$ °C.

De maneira geral, redes poliméricas formadas com alta concentração de MBAAm são mais fortemente reticuladas e isso reflete em uma menor expansão e o volume de água que difunde para o interior da matriz é menor (AOUADA et al. 2006b). Os hidrogéis estudados por POURJAVADI et al. (2007) apresentaram comportamento similar e o aumento da concentração de MBAAm resultou em redes poliméricas altamente reticuladas, resultando no decréscimo de Q_{eq} .

3.1.2.1.3. Influência da presença de sais (intensidade iônica)

Foi analisada a dependência da absorção de água dos hidrogéis em função da intensidade iônica do meio de intumescimento. Para isso, foi utilizado

como meio de intumescimento o sal cloreto de sódio em três diferentes concentrações: 0,025; 0,10 e 0,20 mol L⁻¹.

Na FIGURA 3.8 é mostrada a dependência de Q_{eq} em função da intensidade iônica para hidrogéis constituídos somente por PAAm. Pode-se notar que os valores de Q_{eq} dos hidrogéis de PAAm não são afetados pela intensidade iônica, ou seja, a presença de sais na solução de intumescimento não provoca alterações significativas na absorção de água desses hidrogéis, mesmo com a alteração da pressão osmótica do meio (a pressão osmótica é um dos principais fatores que pode atuar no mecanismo de intumescimento). Devido à pequena fração de grupamentos amidas ionizáveis em pH próximo da neutralidade, a presença do sal cloreto de sódio no meio de intumescimento não contribuiu significativamente para interferir na contração/repulsão das cadeias poliméricas.

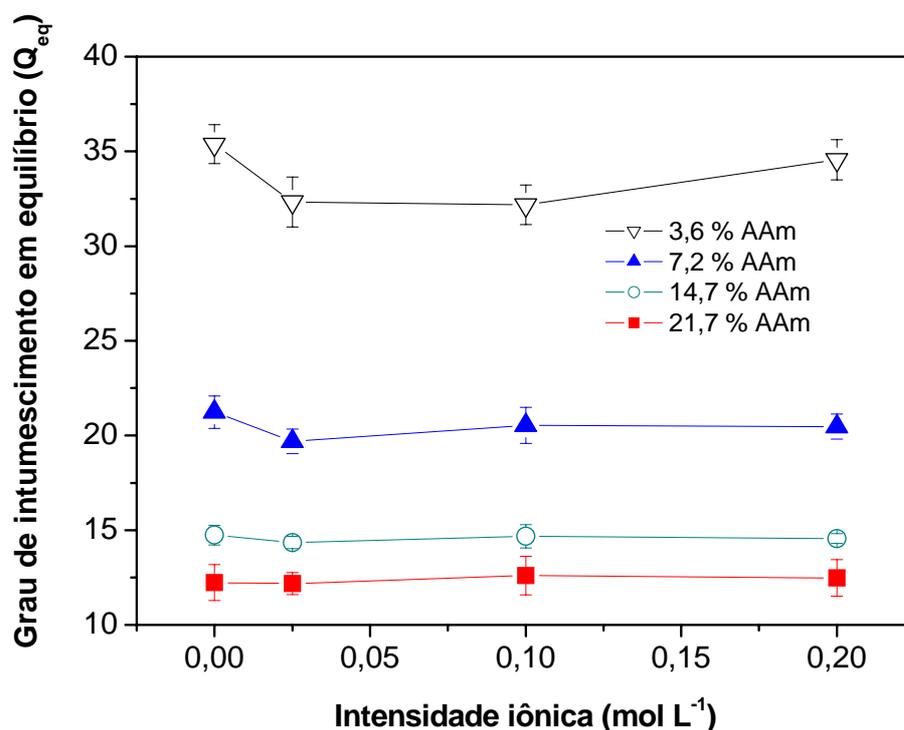


FIGURA 3.8: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da intensidade iônica para hidrogéis constituídos apenas de PAAm: $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por outro lado, é possível observar na FIGURA 3.9 que os valores de Q_{eq} dos hidrogéis contendo MC são fortemente dependentes da intensidade iônica. Isto indica que esses hidrogéis são sais-responsivos.

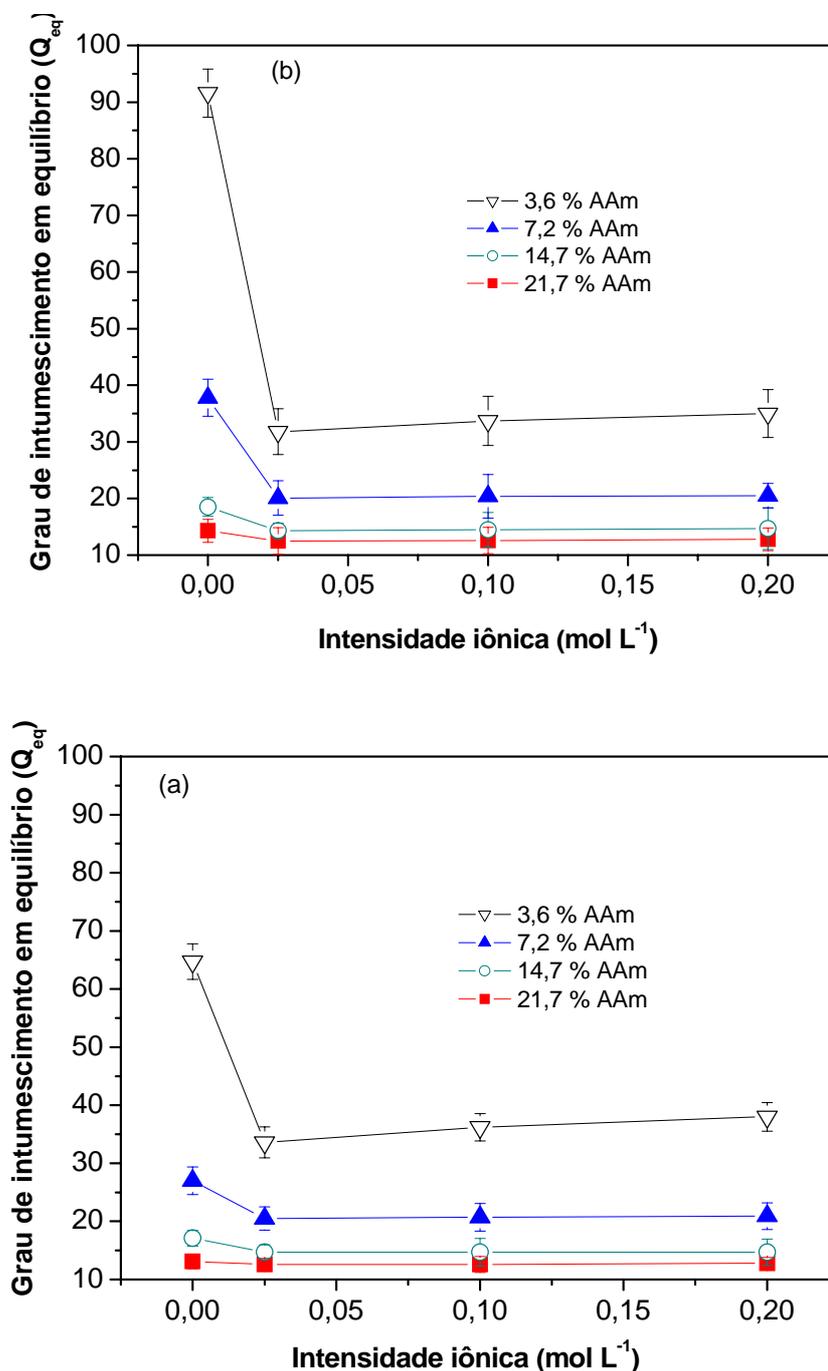


FIGURA 3.9: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da intensidade iônica para hidrogéis de PAAm-MC com diferentes teores de AAm: (a) 0,5 e (b) 1,0 % de MC (m/v), $[\text{MBAAm}] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Pode-se observar diminuição significativa nos valores de Q_{eq} (quando comparado os valores obtidos para água destilada em relação aos valores obtidos para a intensidade iônica de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$), principalmente nos hidrogéis com 3,6 e 7,2 % de AAm. Essa diminuição se deve a diminuição das repulsões causadas pela presença de sal NaCl no meio de intumescimento. Quando o hidrogel é imerso em uma solução contendo íons positivos (provenientes de Na^+), a repulsão entre as hidroxilas (oriundas da MC) contidas no gel é minimizada, dificultando a expansão de suas redes (**MOLLOY et al. 2000**). Além disso, a presença de maior concentração de sal no meio de intumescimento faz com que a contribuição da pressão osmótica seja mais pronunciada (**CHIU et al. 2004**). Assim, forma-se um gradiente de concentração, sendo que no interior do hidrogel a água apresenta maior potencial químico se comparado ao meio externo. A água presente no interior do hidrogel tende a passar para um meio de potencial químico menor, até que o equilíbrio químico seja atingido. Em concentrações superiores a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, os valores de Q_{eq} para todos os hidrogéis permaneceram praticamente constantes, indicando que o mecanismo de intumescimento dos hidrogéis não responde proporcionalmente com o aumento da intensidade iônica. Devido à alta compactação dos hidrogéis obtidos a partir de soluções com 14,7 e 21,7 % de AAm, não foi observada mudança significativa de Q_{eq} ao variar a intensidade iônica do meio.

A explicação dada acima pode ser melhor visualizada observando a FIGURA 3.10, onde a diminuição de Q_{eq} foi calculada pela razão $[(Q_{eq} 0,2 \% \text{ de NaCl}} \times 100) / Q_{eq} 0 \% \text{ de NaCl}]$. Observa-se que as diminuições mais significantes em Q_{eq} foram obtidas para hidrogéis constituídos de 1,0 % de metilcelulose. Em adição, o hidrogel sintetizado a partir de solução com 3,6 % de AAm e 1,0 % de MC apresentou diminuição de 65 % no valor de Q_{eq} . Isto está relacionado com o fato das redes desse hidrogel apresentarem maior mobilidade e, portanto, maior sensibilidade à mudança na intensidade iônica. Também, deve ser enfatizado

que o efeito da metilcelulose só é eficiente se a mesma tiver mobilidade nas cadeias de PAAm.

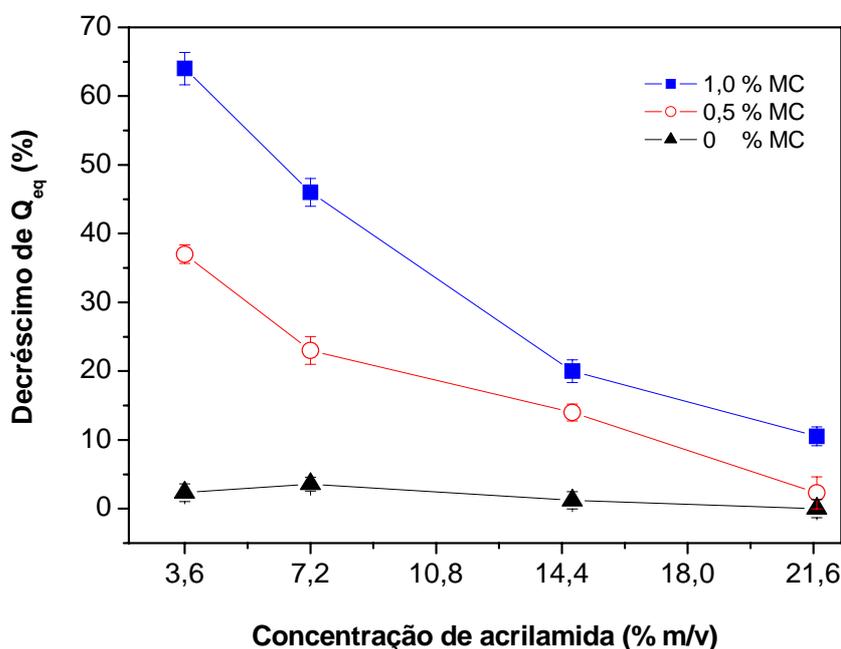
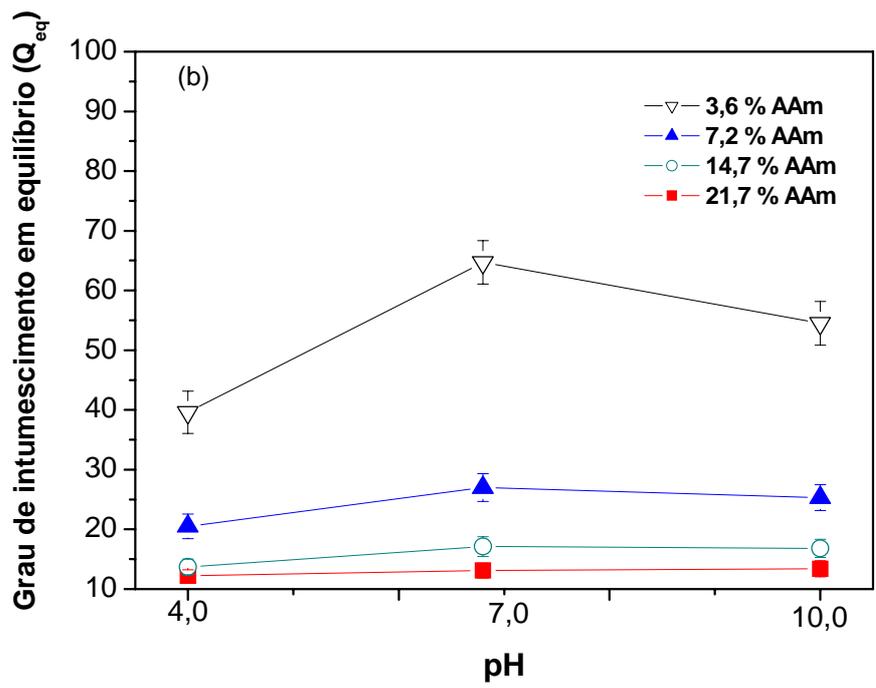
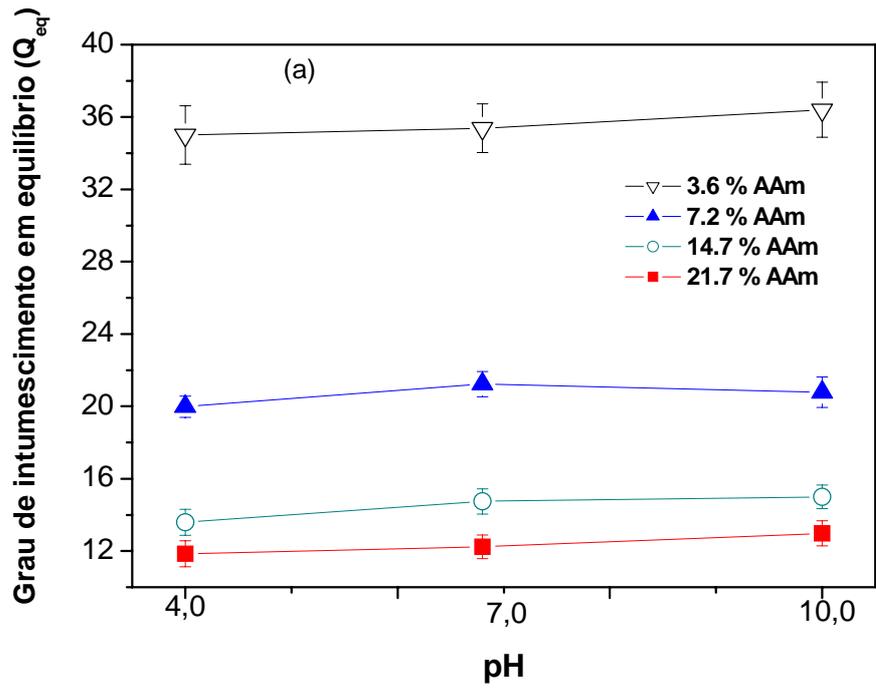


FIGURA 3.10: Decréscimo dos valores de Q_{eq} em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm: (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 % de MC (m/v), $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.2.1.4. Influência do pH

A influência do pH nos valores de grau de intumescimento para hidrogéis com e sem MC é mostrada na FIGURA 3.11. Pode-se observar na FIGURA 3.11a que a capacidade de absorção de água pelos hidrogéis de PAAm, em todas as concentrações de AAm estudadas, praticamente não foi afetada com a variação do pH da solução externa de intumescimento, indicando que apenas uma pequena fração de grupamentos amidas presentes nas cadeias de AAm e MBAAm se ioniza. Isto pouco contribui para a expansão/contração das cadeias formadoras dos hidrogéis, e conseqüentemente o volume de água absorvida pelo hidrogel é bastante similar para essa faixa de pH.



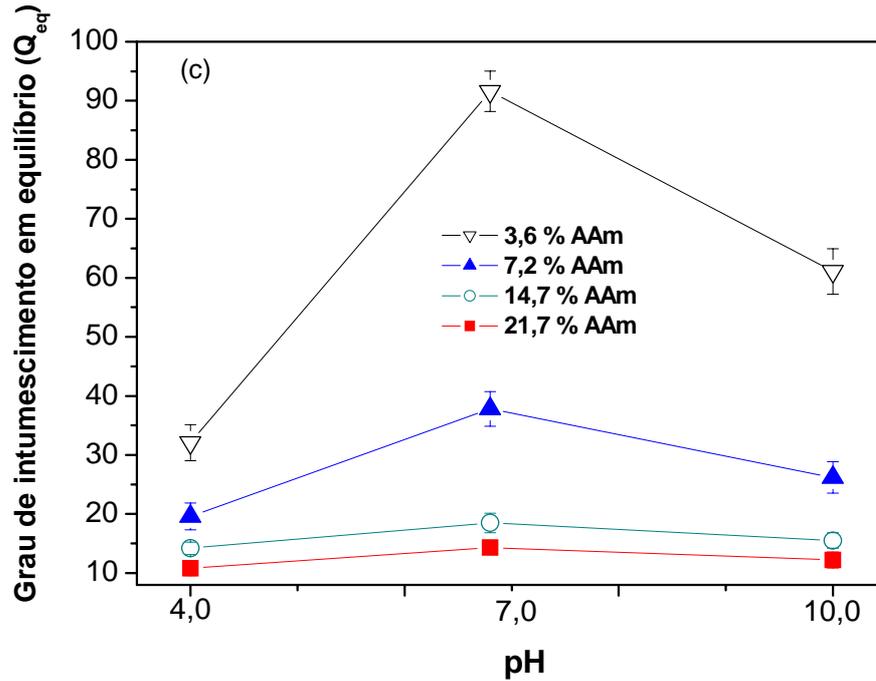


FIGURA 3.11: Dependência dos valores de Q_{eq} em função do pH para hidrogéis de PAAm: (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 % de MC (m/v), $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Por outro lado, a presença de MC entre as cadeias de PAAm (FIGURAS 3.11b e 3.11c) afeta fortemente a absorção de água desses hidrogéis nos diferentes pHs em que o mesmo é intumescido, indicando que esses hidrogéis são pH-responsivos. Sendo que a dependência de Q_{eq} com o a variação de pH torna-se bem mais acentuada para hidrogéis formados por cadeias poliméricas menos rígidas, por exemplo, hidrogéis sintetizados com 3,6 e 7,2 % de AAm. Isto está diretamente relacionado com a maior mobilidade que as cadeias de metilcelulose possuem quando confinadas nesses ambientes, quando comparado a ambientes com cadeias poliméricas mais rígidas.

De maneira geral, ao aumentar o pH do meio externo de intumescimento, o grau de ionização dos grupamentos hidroxilas também aumenta. Com isso, a repulsão entre os mesmos acarreta em expansão das redes poliméricas, e conseqüentemente as redes possuem maior capacidade de absorção de água (incremento de Q_{eq}), tendência observada ao aumentar o pH de

4,0 para 6,7. Agora, ao aumentar o pH do meio de 6,7 para 10,0, um pequeno decréscimo de Q_{eq} foi observado, devido ao aumento da intensidade iônica do meio ocasionado pelo aumento do número de íons presente na solução de intumescimento. Este comportamento foi descrito nos trabalhos de **BAJPAI e GIRI (2002); BAJPAI e GIRI (2003)** ao estudarem hidrogéis compostos por carboximetilcelulose, poli(vinil álcool) e poliacrilamida.

3.1.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os hidrogéis compostos por PAAm e MC foram caracterizados por espectroscopia FTIR e seus espectros são mostrados na FIGURA 3.12.

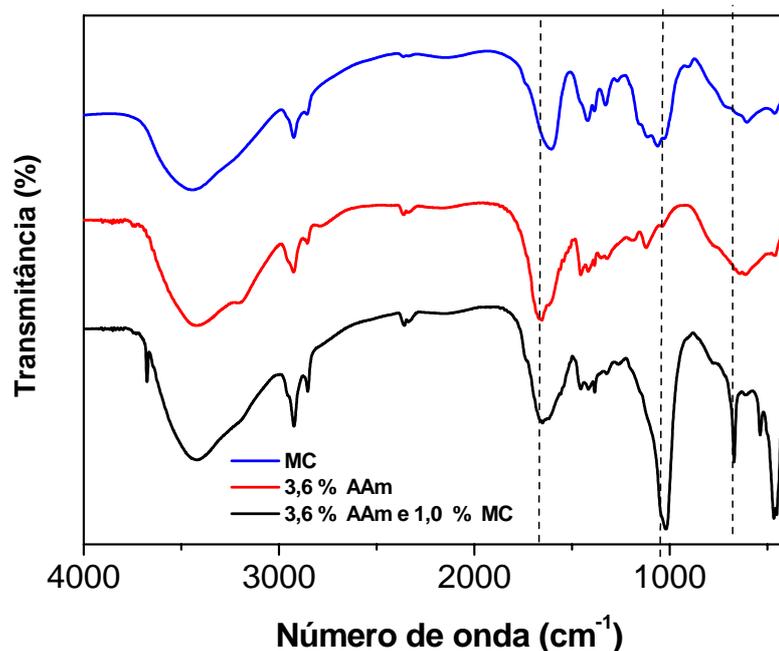


FIGURA 3.12: Espectros de FTIR da metilcelulose (em azul), hidrogel constituído por 3,6 % de AAm (em vermelho), hidrogel constituído por 3,6 % de AAm e 1,0 % de MC (em preto).

Analisando o espectro referente ao hidrogel constituído por PAAm, observa-se a presença de bandas específicas e bem definidas (**VALENTE et al.**

2006; AOUADA et al. 2008). As bandas em 3425-3193 cm^{-1} (deformação axial), 1606 cm^{-1} (deformação angular) e 800-664 cm^{-1} (deformações angulares simétricas fora do plano) foram atribuídas ao grupamento ao NH do grupo amida. Foram observadas bandas relativas ao grupamento CH_2 em 1375 cm^{-1} e 825 cm^{-1} . As bandas em 2925-2860 cm^{-1} são referentes a estiramentos assimétricos e simétricos desse mesmo grupamento. Nas regiões entre 1120-1030 cm^{-1} (estiramentos simétricos e assimétricos) e 466 cm^{-1} (deformação axial) se referem aos modos vibracionais da ligação C-C. Observa-se, ainda, em 1668 cm^{-1} e 1466 cm^{-1} deformações axiais relativas à carbonila e à ligação C-N, respectivamente.

No espectro referente à MC (**PRONIEWICZ et al. 2001; OH et al. 2005**), observa-se na região entre 3760-2990 cm^{-1} uma banda alargada que foi atribuída ao grupamento hidroxila. As bandas em 1814 e 1614 cm^{-1} são referentes a vibrações de moléculas de água adsorvidas (água de hidratação). A banda em 1426 cm^{-1} refere-se à deformação planar de grupamentos H-C-H e O-C-H. A região entre 1230-900 cm^{-1} indica as ligações β -glicosídicas entre as unidades monossacarídicas da MC. Por último, em 620 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao anel pironisídico.

No espectro referente à hidrogéis constituídos por PAAm e MC observa-se a intensificação das bandas na região de 1030 e de 680 cm^{-1} , quando comparadas ao espectro da MC. Ainda, observa-se em 1680 cm^{-1} a deformação axial da carbonila do grupamento amida presente na estrutura da PAAm, consistente com a formação do hidrogel PAAm-MC.

3.1.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido

O espectro de ^{13}C VACP-MAS do estado sólido da MC, mostrado na FIGURA 3.13, apresenta sinais intensos de carbonos presentes na MC entre 64 e 108 ppm. Os sinais em 64 e 77 ppm são referentes, respectivamente, aos

carbonos C6, C7, C8 e C2, C3, C5. Os sinais dos carbonos C4 e C1 apresentam deslocamento químico (δ) iguais a 86 e 107 ppm, respectivamente.

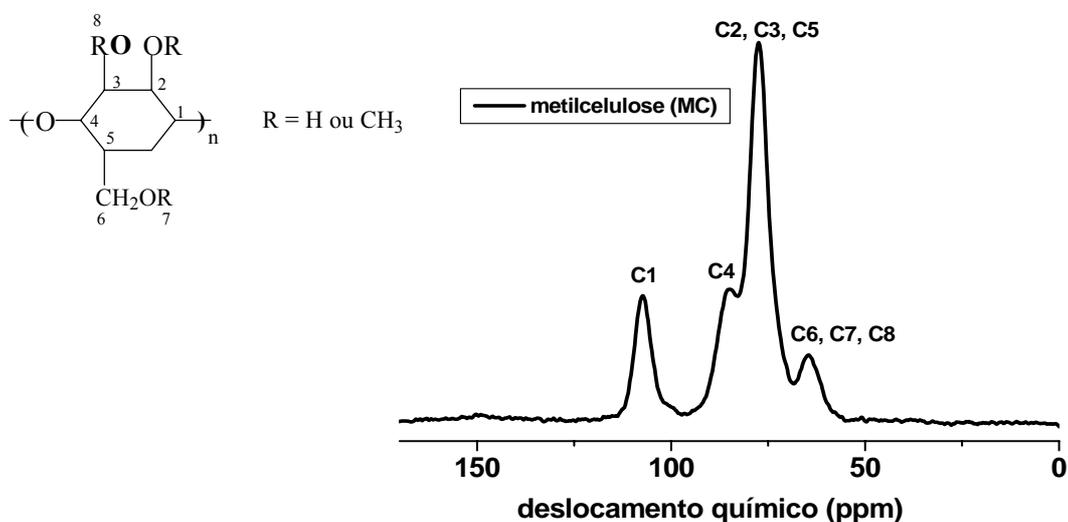


FIGURA 3.13: Espectro de ^{13}C VACP-MAS da metilcelulose.

Na FIGURA 3.14 é mostrado o espectro de ^{13}C VACP-MAS do hidrogel com 3,6 % de AAm contendo ou não 1,0 % de MC. No espectro referente ao hidrogel constituído apenas por PAAm, observa-se 2 sinais bem intensos com δ de 41,3 e 180,5 ppm, que são atribuídos aos carbonos C1, C2 e C3, C5. Observa-se, ainda, um pequeno sinal referente ao carbono C4 ($\delta = 89$ ppm).

Analisando o espectro referente ao hidrogel com MC, podem ser visualizadas mudanças espectrais em regiões de deslocamentos químicos referentes à maior frequência: sinal do C1 e C2 desloca-se de 41,3 para 44,3 ppm; C4 desloca-se 89 para 94 ppm; C3 e C5 de 180,5 para 183,4 ppm. Isto é um forte indicativo que está ocorrendo alteração na estrutura e conjugação (ligações C=C dos carbonos C1 e C2) das redes formadoras dos hidrogéis. Este fato é corroborado pela grande mudança espectral em 680 e 1000 cm^{-1} observada pela espectroscopia FTIR, mostrada na FIGURA 3.12. Além disso, pela presença dos sinais em $\delta = 64, 77$ e 107 ppm, não observadas no espectro

do hidrogel de PAAm, confirma que a MC está presente nas redes tridimensionais formadoras dos hidrogéis.

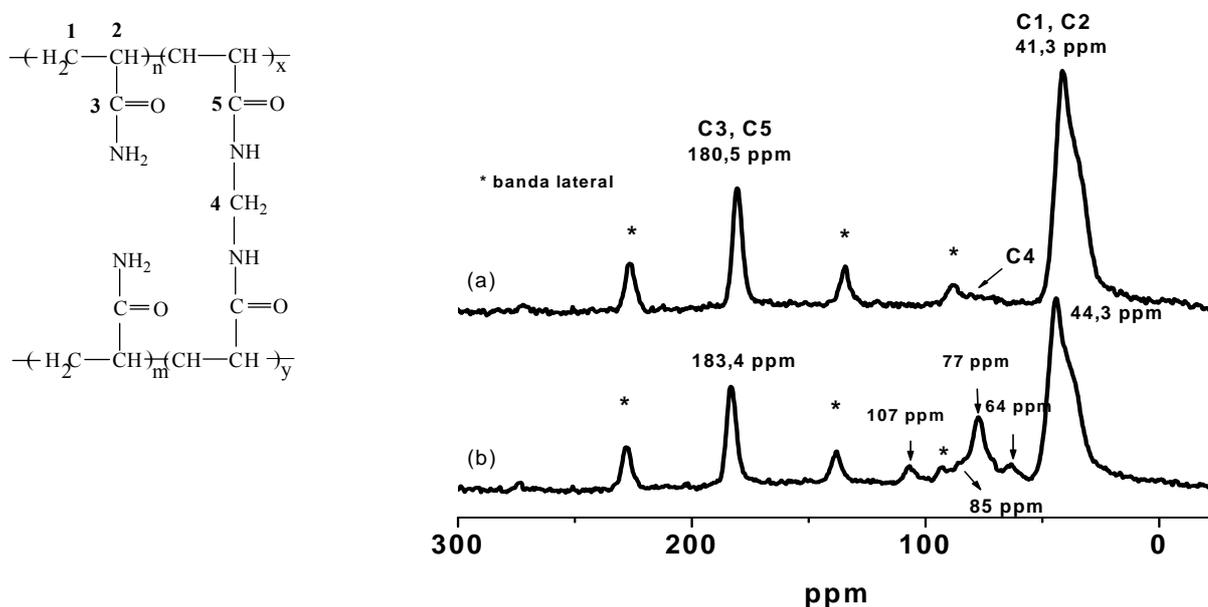


FIGURA 3.14: Espectro de ¹³C VACP-MAS (a) 3,6 % AAm e (b) 3,6 % AAm e 1,0 % MC.

3.1.3. Conclusões

Foi possível obter hidrogéis a partir da polimerização/reticulação de AAm em solução contendo o polissacarídeo biodegradável MC em diferentes combinações de AAm e MC. Análises obtidas por medidas espectroscópicas FTIR e ¹³C VACP-MAS confirmaram que a MC está presente nas redes tridimensionais formadoras dos hidrogéis.

Os resultados experimentais demonstraram que os valores do grau de intumescimento (que está diretamente relacionado à hidrofiliicidade) dos hidrogéis variaram de 10 a 210. Este parâmetro foi fortemente influenciado pelos fatores: pH (pH-responsivo), intensidade iônica (sal-responsivo), concentrações de AAm e MC. A presença de MC deixa a matriz polimérica mais flexível levando a maior absorção de água. O aumento da concentração de

acrilamida diminui a capacidade de absorção de água devido à diminuição da flexibilidade das cadeias poliméricas. A variação na intensidade iônica e pH nas soluções de intumescimento ocasiona diminuição do grau de intumescimentos dos hidrogéis de PAAm-MC devido a diminuição das repulsões dos grupamentos hidroxilas. Dessa forma, o aumento do grau de intumescimento, aliado à rápida absorção de água e o controle dessa propriedade demonstram que esses hidrogéis, principalmente aqueles sintetizados a partir de soluções contendo pequena quantidade de monômeros AAm e MBAAm e grande quantidade de MC, são potencialmente viáveis para aplicação em sistemas carreadores para liberação controlada e/ou prolongada de espécies agroquímicas, entre outras.

3.2. Propriedades cinéticas e estruturais

3.2.1. Objetivos

- Entender o efeito da variação das concentrações de AAm, MC e de ambientes externos (pH e intensidade iônica) nas propriedades cinéticas [expoente difusional (n), constante de difusão (k) e coeficiente de difusão (D)] e estruturais [massa molar média entre retículos (M_C), densidade de reticulação (q) e número de cadeias efetivamente elásticas por unidade de volume (Ve)].

- Correlacionar às propriedades supracitadas com as propriedades hidrofílicas dos hidrogéis.

3.2.2. Resultados e Discussão

3.2.2.1. Cinética de Intumescimento

A teoria básica do intumescimento foi desenvolvida por **FLORY e REHNER (1943)**, onde o fenômeno de intumescimento é controlado basicamente por três forças: i) variação de entropia pela mistura solvente-polímero; ii) variação de entropia conformacional causada pela redução no

número de conformações das cadeias, em consequência de seu estiramento e iii) 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 .

Na FIGURA 3.15 é apresentada a dependência do grau de intumescimento com o tempo de imersão para três diferentes hidrogéis, intumescidos em água destilada, a $25,0 \pm 0,1$ °C.

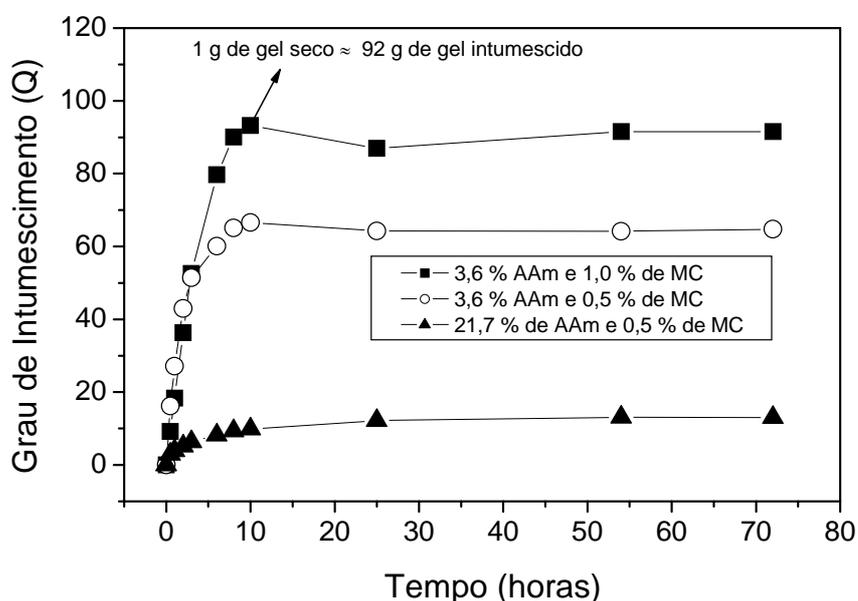


FIGURA 3.15: Curvas de grau de intumescimento em função do tempo para os hidrogéis sintetizados a partir de solução contendo as concentrações indicadas de AAm e de MC: $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1$ °C.

Pode-se observar que os hidrogéis atingem equilíbrio em aproximadamente 10 horas. As curvas de Q vs t apresentam dois comportamentos distintos característicos de hidrogéis: no início o processo de intumescimento ocorre rapidamente. Mas o intumescimento passa a ser mais lento em um tempo de imersão próximo de atingir o equilíbrio. O hidrogel constituído por 3,6 % de AAm e 1,0 % de MC apresenta valor Q de 20 g/g em apenas 1 hora após ser imerso em água destilada e após 10 horas de imersão

neste mesmo meio o valor de Q é 92 g/g. Todos os valores de Q_{eq} obtidos nas diferentes condições experimentais estudadas serão mostrados na TABELA 3.1, no próximo item.

3.2.2.2. Parâmetros associados à cinética de intumescimento

Os parâmetros associados à cinética de intumescimento são importantes no entendimento mecanístico do processo de difusão da água para o interior dos hidrogéis. A partir das curvas de F vs t obtidas para hidrogéis com diferentes teores de AAm e MC e em diferentes meios de intumescimento (diferentes pH) foi possível obter, para cada curva, os valores de n e de k (Equação 2.2) e do coeficiente de difusão (D) (Equação 2.5). A determinação dos valores de n , k , D e a correlação destes com os respectivos valores de Q_{eq} são discutidas detalhadamente a seguir.

3.2.2.2.1. Determinação do expoente difusional (n), constante de difusão (k) e do coeficiente de difusão (D)

De acordo com RITGER e PEPPAS (1987), em se tratando de hidrogéis em formato cilíndrico, valores de n entre 0,45 e 0,50 correspondem à difusão *Fickiana*. Valores de n fora deste intervalo indicam que a difusão é do tipo *não Fickiana*. Um valor de $n \approx 1,0$ indica que a difusão do solvente para o interior do hidrogel ocorre por relaxamento das cadeias que compõem a rede. Para $0,5 < n < 1,0$ a difusão ocorre por transporte anômalo. Nesse caso, o processo de difusão é governado, ao mesmo tempo, por difusão e pela relaxação das cadeias do hidrogel (LYNCH e DAWSON, 2004; SERRA et al. 2006).

Na FIGURA 3.16 é mostrada a curva de $\ln F$ vs $\ln t$ em água destilada utilizada para obtenções do expoente difusional (n), constante de difusão (k), e a partir destes, o coeficiente de difusão (D), para o hidrogel preparado a partir de solução contendo 21,7 % de AAm e 1,0 % de MC. Curvas similares à apresentada na FIGURA 3.16 foram obtidas para intumescimento

deste hidrogel em $\text{pH} = 4,0$ e $10,0$. Da mesma forma, curvas análogas foram obtidas para os demais hidrogéis nos três diferentes meios de intumescimento. Cabe ressaltar que os valores de n e de k foram obtidos, respectivamente, através dos coeficientes angulares e lineares de curvas similares à apresentada na FIGURA 3.16.

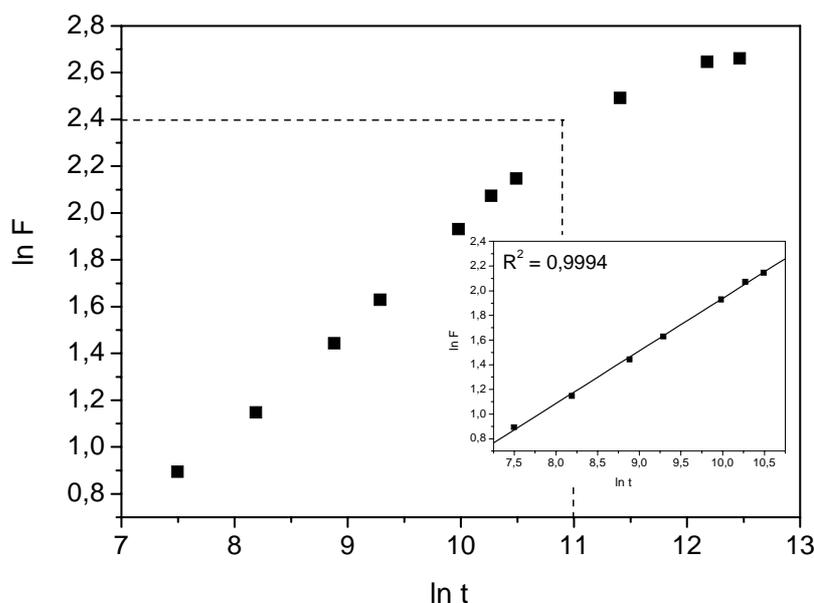


FIGURA 3.16: Curva de $\ln F$ vs $\ln(t)$ a partir da qual foram obtidos os valores do expoente difusional (n) e constante de difusão (k) para o hidrogel sintetizado a partir de solução com 21,7 % de AAm e 1,0 % de MC, $[\text{MBAAm}] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Na TABELA 3.1 são apresentados os valores de n , k , D e grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) obtidos a partir de curvas de cinética de intumescimento para hidrogéis com diferentes teores de AAm e MC intumescidos em diferentes meios. Pode-se perceber que para hidrogéis com um teor fixo de MC o aumento da concentração de AAm na solução formadora do hidrogel provoca diminuição significativa dos valores de n . Por outro lado, quando se fixa a concentração de AAm, os hidrogéis contendo maiores teores de MC apresentam valores maiores de n . Pode-se inferir que o parâmetro n é diretamente proporcional ao grau de intumescimento dos hidrogéis. Maiores valores de n são observados para hidrogéis com os mais altos valores de Q_{eq} , i.e.,

os hidrogéis sintetizados a partir de solução contendo 3,6 % em AAm e 0,5 ou 1,0 % em MC.

TABELA 3.1: Parâmetros obtidos de cinética de intumescimento dos diferentes hidrogéis em soluções com diferentes valores de pH: 4,0, água destilada e 10,0, a $25,0 \pm 0,1$ °C.

pH = 4,0					
	Q_{eq} (g/g)	n	D (10^{-5} cm ² s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	R^2
3,6 % AAm e 0,5 % MC	39	0,44 *	4,46 *	0,315 *	0,9839 *
7,2 % AAm e 0,5 % MC	20	0,42	1,73	0,169	0,9996
14,7 % AAm e 0,5 % MC	13	0,39	1,20	0,137	0,9969
21,7 % AAm e 0,5 % MC	12	0,38	1,92	0,215	0,9931
3,6 % AAm e 1,0 % MC	32	0,52	2,78	0,092	0,9989
7,2 % AAm e 1,0 % MC	20	0,45	2,79	0,106	0,9984
14,7 % AAm e 1,0 % MC	14	0,40	2,60	0,159	0,9989
21,7 % AAm e 1,0 % MC	11	0,36	0,86	0,147	0,9971
água destilada					
	Q_{eq} (g/g)	n	D (10^{-5} cm ² s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	R^2
3,6 % AAm e 0,5 % MC	64	0,60 *	53,30 *	0,616 *	0,9681 *
7,2 % AAm e 0,5 % MC	27	0,53	1,38	0,063	0,9995
14,7 % AAm e 0,5 % MC	17	0,45	2,32	0,104	0,9994
21,7 % AAm e 0,5 % MC	13	0,41	1,73	0,132	0,9994
3,6 % AAm e 1,0 % MC	92	0,78 *	23,30 *	0,030 *	0,9775 *
7,2 % AAm e 1,0 % MC	36	0,60	9,03	0,058	0,9988
14,7 % AAm e 1,0 % MC	20	0,49	2,31	0,078	0,9980
21,7 % AAm e 1,0 % MC	14	0,43	2,75	0,097	0,9994
pH = 10,0					
	Q_{eq} (g/g)	n	D (10^{-5} cm ² s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	R^2
3,6 % AAm e 0,5 % MC	55	0,36 *	12,60 *	0,905 *	0,9858 *
7,2 % AAm e 0,5 % MC	25	0,44	2,91	0,156	0,9986
14,7 % AAm e 0,5 % MC	17	0,38	2,90	0,192	0,9981
21,7 % AAm e 0,5 % MC	13	0,38	0,60	0,165	0,9981
3,6 % AAm e 1,0 % MC	61	0,55	0,77	0,063	0,9954
7,2 % AAm e 1,0 % MC	26	0,45	2,60	0,110	0,9971
14,7 % AAm e 1,0 % MC	16	0,39	2,53	0,135	0,9959
21,7 % AAm e 1,0 % MC	12	0,37	0,83	0,127	0,9963

* os valores dos parâmetros podem não condizer com os valores reais, pois $R^2 < 0.9900$.

Os valores do coeficiente de difusão D seguem a mesma tendência dos valores de n . Por exemplo, se compararmos os diferentes hidrogéis com 0,5 % de MC intumescidos em água destilada, observa-se que o valor de D dos hidrogéis sintetizados com solução 3,6 % em AAm ($D = 53,30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é em torno de 31 vezes maior que para os hidrogéis sintetizados com 21,7 % em AAm ($D = 1,73 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Nos hidrogéis com 1,0 % de MC os valores de D variam 8 vezes [de $23,30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (3,6 % em AAm) para $2,75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (21,7 % em AAm)]. De maneira geral, a difusão do solvente para o interior dos hidrogéis com 1,0 % de MC é mais rápida que nos hidrogéis com 0,5 % de MC, devido à maior quantidade de grupamentos hidroxilas existentes nas cadeias de MC. Alguns dos valores de D obtidos para água destilada são menores que o valor de $D_{\text{H}_2\text{O}}$ a 25 °C ($= 2,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (AOUADA et al. 2009). É importante ressaltar que ao passarem por sucessivos processos de intumescimento/secagem esses hidrogéis não perdem sua forma e nem sua estabilidade, apesar do hidrogel intumescido ser constituído por aproximadamente 90-95 % de água. Assim, quando o hidrogel é colocado em contato com o meio de intumescimento, suas cadeias são rapidamente solvatadas formando uma primeira camada constituída por moléculas de água. Dessa forma, as moléculas de água no interior do hidrogel terão valores de energia e entropia diferenciados, de acordo com o local que se encontrar. Isto explica os baixos valores de D observados para o intumescimento dos hidrogéis. No entanto, os hidrogéis sintetizados com 3,6 % de AAm e 0,5 % de MC ($n = 0,60$); 3,6 % de AAm e 1,0 % de MC ($n = 0,78$); e 7,2 % de AAm e 1,0 % de MC ($n = 0,60$) apresentaram valores de $D \gg D_{\text{H}_2\text{O}}$. Esse comportamento pode estar relacionado com o tipo de transporte apresentado por esses hidrogéis (transporte anômalo). Assim, o intumescimento nestes hidrogéis depende da relaxação da cadeia polimérica, o que aumenta significativamente o valor do coeficiente de difusão. Outro fator que deve ser considerado é que as medidas de D correspondem às medidas de coeficiente de difusão aparente.

Se analisarmos os valores de D e de n para um mesmo tipo de hidrogel, porém em diferentes meios de intumescimento, nota-se que de maneira geral, em pH = 4,0 e/ou pH = 10,0 os valores são menores do que os obtidos em água destilada. Tal consequência pode estar relacionado à variação da quantidade de grupamentos hidroxilas ionizáveis da metilcelulose, aliado a alteração na pressão osmótica do meio de intumescimento provocada pela presença de íons provenientes das soluções tampão. Foi verificado que este efeito é mais pronunciado em hidrogéis sintetizados a partir de solução com baixa concentração de AAm (3,6 %), devido à alta elasticidade das redes tridimensionais dos hidrogéis.

Não foi observada nenhuma tendência pronunciada da constante de difusão (k) com as concentrações de AAm e de MC. De maneira geral, o aumento da concentração de metilcelulose provoca diminuição do valor de k e o aumento de AAm ocasiona incremento na constante cinética k . No entanto, os resultados de D mostraram comportamento antagônico. É importante ressaltar que o cálculo de D (Equação 2.5) é realizado com base nos valores de n e k . Enquanto k é obtido diretamente pelo coeficiente linear de $\ln F$ vs $\ln t$ (Equação 2.2), sem levar em consideração o tipo de mecanismo de difusão, representado por n . Isto mostra que o estudo da difusão da água, ocorrido através do processo de intumescimento desses hidrogéis, é melhor representado matematicamente se for analisada através do parâmetro D . Ainda se analisarmos a Equação 2.5, podemos perceber que D é proporcional ao exponencial do inverso de n e diretamente proporcional a k . Assim, os valores de D são muito mais sensíveis à variação de n do que a variação de k , o que dificulta a análise dos resultados e a possível correlação entre tais parâmetros cinéticos.

Nas FIGURAS 3.17a-c são mostradas as dependências dos valores do expoente difusional (n) obtidos para os três meios diferentes de intumescimento com a concentração de AAm usada para a síntese dos diferentes hidrogéis de PAAm/MC.

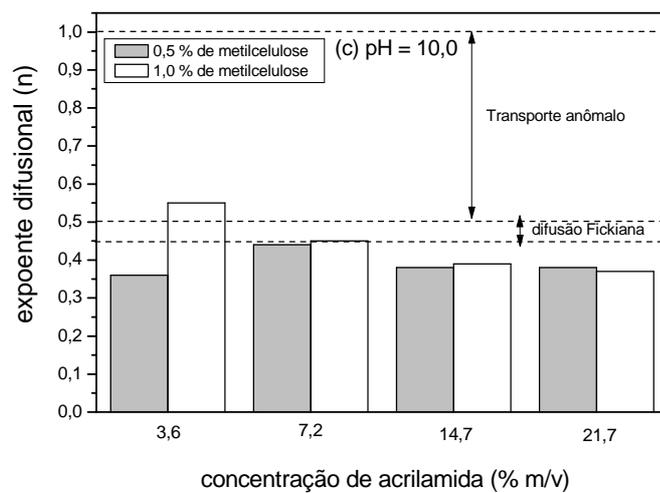
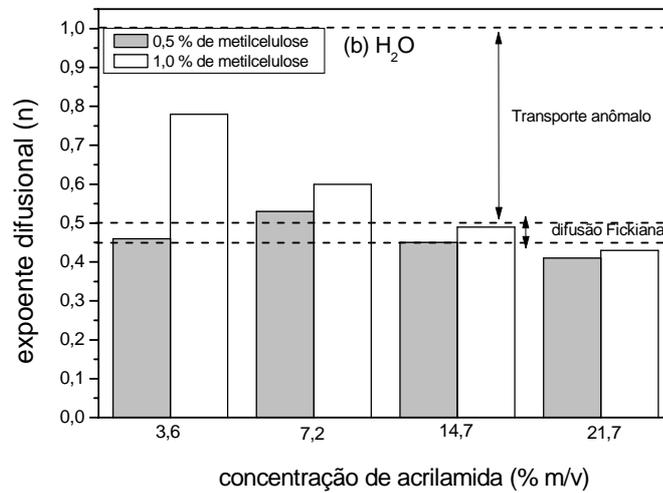
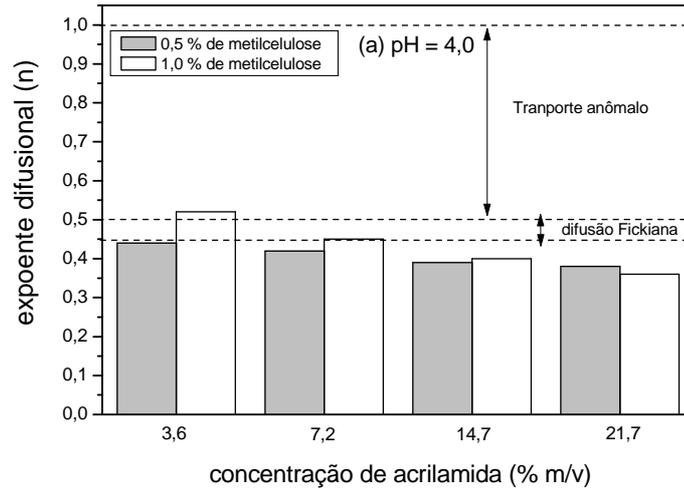


FIGURA 3.17: Dependência do expoente difusional (n) com a concentração de acrilamida utilizada para preparar os hidrogéis intumescidos em diferentes condições: a) pH = 4,0; b) H₂O e c) pH = 10,0, [MBAAm] = 8,6 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ e T = 25,0 \pm 0,1 $^{\circ}\text{C}$.

Nessas FIGURAS são sinalizadas as regiões onde ocorrem os diferentes mecanismos de difusão (*Fickiana* e transporte anômalo). Em todos os meios de intumescimentos investigados foi possível observar que os valores de n diminuem com o aumento da concentração de AAm. Em ambientes de intumescimentos iônicos (pHs 4,0 e 10,0) e em altas concentrações de AAm (independente do pH) a difusão segue o modelo *Fickiano*. Já em baixas concentrações de AAm, o mecanismo que melhor representa o processo difusional do solvente é o de transporte anômalo.

3.2.2.2.2. Correlação das características estruturais (M_C , q e V_e) com Q_{eq}

Os estudos dos parâmetros estruturais de redes dos hidrogéis foram realizados analisando-se três propriedades importantes: massa molar média entre retículos (M_C), densidade de reticulação (q), e número de cadeias efetivamente elásticas por unidade de volume (V_e). Os valores de cada uma dessas propriedades são mostrados nas TABELAS 3.2-4.

Pode-se observar na TABELA 3.2, que para os hidrogéis obtidos em uma dada concentração de AAm e intumescidos em água destilada, os respectivos valores de M_C aumentam bruscamente com o aumento do teor de MC no hidrogel. Como esperado, os valores de M_C estão bem correlacionados com os valores obtidos de Q_{eq} , ou seja, as redes que apresentam maiores valores de M_C são mais flexíveis. Por outro lado, para um dado teor de MC, observa-se diminuição significativa nos valores de M_C quando é aumentada a concentração de AAm na solução formadora do hidrogel. Por exemplo, para MC = 1,0 % (m/v), os valores de M_C (10^4 g mol⁻¹) são: 43,70; 9,83; 3,07 e 1,59 quando as concentrações de AAm são 3,6; 7,2; 14,7 e 21,7 % (m/v), respectivamente.

A dependência de M_C com o teor de MC torna-se menos pronunciada, se for utilizada alta concentração de AAm para preparar o

hidrogel. Como discutido anteriormente, as redes de hidrogéis formadas a partir da solução com concentração de AAm em 21,7 % são pouco flexíveis, o que dificulta a expansão e/ou contração dos retículos e, conseqüentemente, a alteração nos valores de M_C .

Quando intumescidos em pH = 10,0, os valores de M_C praticamente seguem a mesma tendência observada quando intumescidos em água destilada, porém com menores valores de M_C . Já em pH = 4,0, os valores de M_C praticamente não são influenciados pela mudança na concentração de metilcelulose.

Pode-se observar ainda a existência de uma forte dependência de M_C com a intensidade iônica do meio de intumescimento para os hidrogéis constituídos de PAAm e MC, desenvolvidos neste trabalho. Por exemplo, os valores de M_C (10^4 g mol^{-1}) decrescem de 43,70 para 8,58 quando a intensidade iônica é aumentada de 0 para $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Isto demonstra que a quantidade de água desses hidrogéis responde à mudança da intensidade iônica do meio de intumescimento, ou seja, os hidrogéis são sais-responsivos, além de serem pH-responsivos, como discutido anteriormente. Essas propriedades, somadas à alta velocidade de intumescimento (grandes valores de k e D), credenciam esses hidrogéis para serem aplicados em diversos campos da agricultura, por exemplo, na liberação controlada de água e insumos agrícolas.

Pelas análises das TABELAS 3.3 e 3.4, observa-se que os valores de q e V_e seguem perfis antagônicos aos valores de M_C , ou seja, para uma dada concentração de AAm, maiores valores de M_C conduzem a menores valores de q e V_e . Isso já era esperado, pois as Equações 2.4-6 mostram que M_C é inversamente proporcional a q e a V_e , e que q é diretamente proporcional a V_e e vice-versa. De maneira geral, hidrogéis de PAAm com maiores teores de metilcelulose apresentam maiores valores de Q_{eq} e M_C e menores valores para os parâmetros q e V_e .

TABELA 3.2: Valores de M_C (10^4 g mol⁻¹) dos hidrogéis obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de AAm e MC intumescidos em meios com diferentes valores de pH e intensidade iônica.

Hidrogéis	pH			intensidade iônica (mol L ⁻¹)		
	4,0	H ₂ O	10,0	0,025	0,10	0,20
3,6 % AAm	7,58	8,75	9,71	7,45	7,39	8,39
3,6 % AAm e 0,5 % MC	10,7	24,60	18,50	7,98	9,11	11,2
3,6 % AAm e 1,0 % MC	7,36	43,70	22,30	7,23	8,02	8,58
7,2 % AAm	3,06	3,43	3,30	2,97	3,23	3,20
7,2 % AAm e 0,5 % MC	3,21	5,38	4,77	3,21	3,27	3,33
7,2 % AAm e 1,0 % MC	2,95	9,83	5,09	3,09	3,18	3,21
14,7 % AAm	1,43	1,69	1,74	1,60	1,68	1,64
14,7 % AAm e 0,5 % MC	1,45	2,26	2,19	1,68	1,68	1,68
14,7 % AAm e 1,0 % MC	1,56	3,07	1,86	1,59	1,63	1,68
21,7 % AAm	1,08	1,15	1,30	1,14	1,22	1,20
21,7 % AAm e 0,5 % MC	1,15	1,33	1,39	1,22	1,22	1,23
21,7 % AAm e 1,0 % MC	0,88	1,59	1,15	1,20	1,22	1,26

TABELA 3.3: Valores de q (10^{-3} g mol⁻¹) dos hidrogéis obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de AAm e MC intumescidos em meios com diferentes valores de pH e intensidade iônica.

Hidrogéis	pH			intensidade iônica (mol L ⁻¹)		
	4,0	H ₂ O	10,0	0,025	0,10	0,20
3,6 % AAm	0,94	0,81	0,73	0,96	0,96	0,85
3,6 % AAm e 0,5 % MC	0,67	0,29	0,39	0,89	0,78	0,63
3,6 % AAm e 1,0 % MC	0,97	0,16	0,32	0,98	0,89	0,83
7,2 % AAm	2,32	2,07	2,16	2,39	2,20	2,22
7,2 % AAm e 0,5 % MC	2,21	1,32	1,49	2,21	2,17	2,13
7,2 % AAm e 1,0 % MC	2,41	0,72	1,40	2,30	2,23	2,21
14,7 % AAm	4,97	4,22	4,08	4,45	4,24	4,32
14,7 % AAm e 0,5 % MC	4,89	1,32	3,25	4,24	4,24	4,24
14,7 % AAm e 1,0 % MC	4,55	2,32	3,81	4,48	4,36	4,24
21,7 % AAm	6,59	6,17	5,46	6,23	5,81	5,92
21,7 % AAm e 0,5 % MC	6,21	5,36	5,12	5,81	5,81	5,62
21,7 % AAm e 1,0 % MC	8,01	4,48	6,21	5,90	5,81	5,62

TABELA 3.4: Valores de V_e (10^{19} mol mL⁻¹) dos hidrogéis obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de AAm e MC intumescidos em meios com diferentes valores de pH e intensidade iônica.

Hidrogéis	pH			intensidade iônica (mol L ⁻¹)		
	4,0	H ₂ O	10,0	0,025	0,10	0,20
3,6 % AAm	0,87	0,76	0,68	0,89	0,90	0,79
3,6 % AAm e 0,5 % MC	0,62	0,27	0,36	0,83	0,73	0,59
3,6 % AAm e 1,0 % MC	0,90	0,15	0,30	0,92	0,83	0,77
7,2 % AAm	2,17	1,93	2,00	2,23	2,05	2,07
7,2 % AAm e 0,5 % MC	2,06	1,23	1,39	2,06	2,02	1,99
7,2 % AAm e 1,0 % MC	2,25	0,67	1,30	2,14	2,08	2,07
14,7 % AAm	4,63	3,93	3,80	4,15	3,95	4,03
14,7 % AAm e 0,5 % MC	4,56	2,93	3,03	3,95	3,95	3,95
14,7 % AAm e 1,0 % MC	4,24	2,16	3,55	4,18	4,06	3,95
21,7 % AAm	6,14	5,75	5,09	5,80	5,41	5,52
21,7 % AAm e 0,5 % MC	5,78	4,99	4,77	5,41	5,41	5,24
21,7 % AAm e 1,0 % MC	7,47	4,18	5,78	5,50	5,41	5,24

3.2.3. Conclusões

A partir de curvas de cinéticas de intumescimento (feitas a $25,0 \pm 0,1$ °C) dos diferentes hidrogéis estudados foram determinados os valores do expoente difusional (n), constante de difusão (k) e do coeficiente de difusão (D). O transporte do solvente para o interior do hidrogel foi fortemente influenciado pelas concentrações de AAm e MC usadas na síntese do hidrogel. Tanto n , quanto D são diretamente proporcionais ao grau de intumescimento (Q_{eq}) dos hidrogéis.

As propriedades estruturais [massa molar média entre retículos (M_c), densidade de reticulação (q), e número de cadeias efetivamente elásticas por unidade de volume (V_e)] podem ser controladas pelo ajuste da concentração de AAm, MC e pH da solução externa de intumescimento.

3.3. Propriedades morfológicas e mecânicas

3.3.1. Objetivos

- Analisar a morfologia dos hidrogéis por microscopia eletrônica de varredura.
- Estudar a influência das concentrações de AAm, agente de reticulação N'-N metileno-bisacrilamida e MC nas propriedades mecânicas dos hidrogéis, através de medidas de compressão.

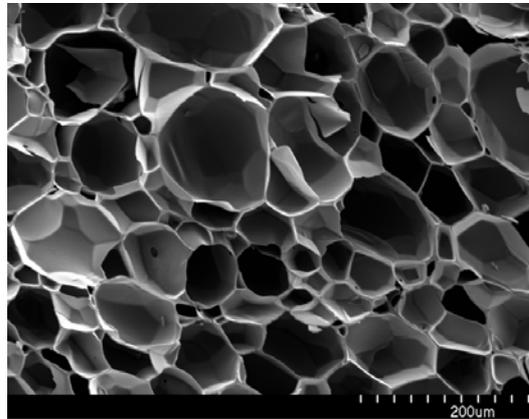
3.3.2. Resultados e Discussão

3.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

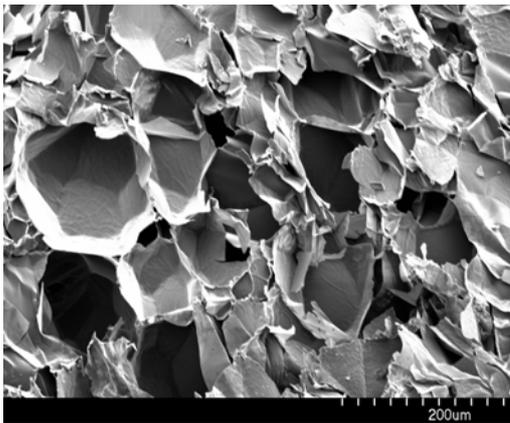
A investigação morfológica dos hidrogéis constituídos por PAAm e MC foi realizada por medidas de microscopia eletrônica de varredura. Na FIGURA 3.18a é apresentada a micrografia eletrônica de varredura do hidrogel constituído apenas por AAm (3,6 %), portanto sem metilcelulose. As micrografias eletrônicas dos hidrogéis com 0,5 e 1,0 % de metilcelulose incorporada são mostradas nas FIGURAS 3.18b e 3.18c, respectivamente. O tamanho médio dos poros foi calculado selecionando diversas áreas da FIGURA, tomando em média, valores de 20 poros (TANG et al. 2008).

O tamanho médio de poros calculado para o hidrogel apresentado na FIGURA 3.18a foi 90 (\pm 20) μm . O hidrogel é extremamente poroso possuindo formas bem definidas, mas com uma certa distribuição de tamanho de poros. O tamanho médio de poros calculado para hidrogéis de PAAm com 0,5 % de MC (FIGURA 3.18b) foi 142 (\pm 26) μm . Com a inserção de MC nas cadeias de PAAm, observa-se um significativo aumento no tamanho médio de poros e também percebe-se que a distribuição dos mesmos torna-se bastante irregular com formato foliáceo. Hidrogéis sintetizados com maior quantidade de MC (1,0 %), FIGURA 3.18c, apresentam estruturas bastante foliáceas heterogeneamente distribuídas. Por essa razão, não foi possível estimar com precisão o tamanho médio dos poros para esse hidrogel utilizando a técnica de MEV. No entanto, é

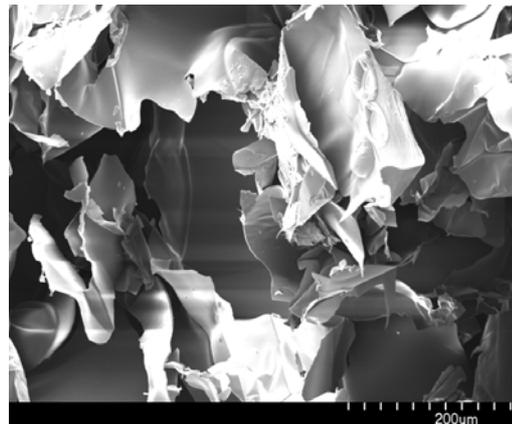
bastante visível o aumento no tamanho médio dos poros e também a perda do formato e distribuição características do hidrogel de PAAm, mostrado na FIGURA 3.18a.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3.18: Micrografias, obtidas por MEV, dos hidrogéis sintetizados: (a) 3,6 % AAm, 3,6 % AAm com (b) 0,5 % e (c) 1,0 % de MC. Os hidrogéis foram liofilizados após serem intumescidos a $25,0 \pm 0,1$ °C. Todas as micrografias possuem ampliação de 200 x.

A estrutura foliácea observada nas morfologias de hidrogéis com MC é resultante da mobilidade das cadeias de MC no interior do hidrogel que podem se associar formando tal estrutura, possivelmente por interações específicas entre grupos presentes na MC (ligações de hidrogênio e forças de van der Waals). Hidrogéis constituídos de polissacarídeos possuem formato foliáceos bastante semelhantes aos obtidos para hidrogéis de PAAm com MC.

Por exemplo, **MOURA et al. (2005)** obtiveram imagens de MEV com morfologias foliáceas para hidrogéis sintetizados a partir do polissacarídeo biodegradável alginato de cálcio semelhantes às obtidas neste trabalho. Estudando hidrogéis de sulfato de condroitina reticulada com éter de diglicidila, **WANG et al. (2007)** obtiveram morfologia semelhante e com tamanho de poros na faixa de 50 a 200 μm , dependendo da composição dos hidrogéis.

Através da técnica de MEV foi possível observar que a incorporação do pesticida paraquat ocasiona consideráveis mudanças morfológicas nos hidrogéis visualizadas nas FIGURAS 3.19a e 3.19b.

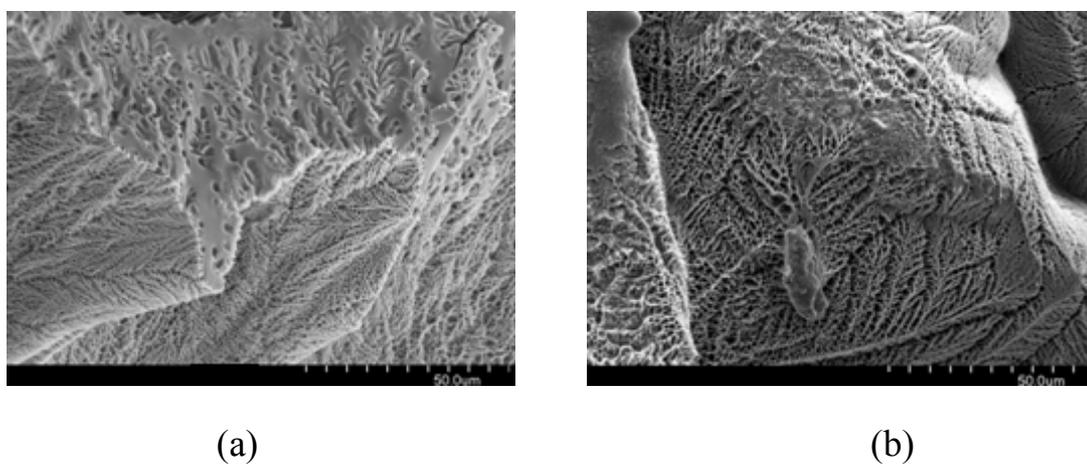


FIGURA 3.19: Micrografias, obtidas por MEV, dos hidrogéis da Fig. 3.18 sintetizados e intumescidos até equilíbrio em solução aquosa de paraquat (C_0): (a) 10,1 e (b) 37,5 mg L^{-1} . Os hidrogéis foram liofilizados após serem intumescidos a $25,0 \pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$. Todas as micrografias possuem ampliação de 1000 X.

Pode-se observar decréscimo significativo no tamanho médio dos poros que constituem os hidrogéis devido à diminuição no número relativo de grupamentos hidroxilas que permanecem livres após o processo de adsorção. Isto contribui para diminuição da repulsão entre os grupamentos hidroxilas levando à menor expansão da rede polimérica e conseqüentemente menor tamanho de poro. Isto é um indício que houve interação do pesticida paraquat pelas cadeias de PAAm e MC dos hidrogéis. Outros fatores podem estar associados a esse efeito: 1) possível cristalização de moléculas de pesticidas no

interior dos hidrogéis devido ao rápido processo de preparação para a amostra; 2) a região analisada na Fig. 3.19 poderia corresponder às estruturas foliáceas representadas principalmente na Fig. 3.18c, onde as essas poderiam ser formadas por poros na ordem de nano e micro-escalas. Devido a essas alterações, provavelmente as propriedades hidrofílicas e físico-químicas dos hidrogéis também serão alteradas. No próximo capítulo será discutida a influência da adsorção de pesticidas nas propriedades hidrofílicas (capacidade de absorção de água) dos hidrogéis.

3.3.2.2. Propriedades Mecânicas dos hidrogéis

A avaliação das propriedades mecânicas dos hidrogéis constituídos por PAAm e MC foi realizada determinando os valores de tensão máxima de compressão (σ_{\max}) e módulo de elasticidade (E) para diferentes concentrações de AAm, MC e do agente de reticulação, MBAAm. Os valores de σ_{\max} e E para os diferentes hidrogéis estudados estão listados na TABELA 3.5.

Curvas representativas de força-deformação para diferentes hidrogéis utilizando deformação uniaxial são mostradas na FIGURA 3.20, onde se pode observar uma boa linearidade entre as propriedades. Isso mostra que a deformação do hidrogel é elástica, ou seja, o hidrogel retorna a sua conformação inicial quando a força é removida. Na forma mais elementar, quando uma dada força aplicada para comprimir o hidrogel, as cadeias poliméricas são rearranjadas para acomodar tal deformação. Ao mesmo tempo, forças elásticas retrativas atuam na contribuição para que o hidrogel retorne na sua formação original (BUCHHOLZ e GRAHAM, 1997; CALLISTER, 1999). Pode ser observado ainda que o aumento das concentrações de AAm e/ou MBAAm diminui a região elástica das propriedades mecânicas.

TABELA 3.5: Valores de grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}), tensão máxima de compressão (σ_{max}), módulo de elasticidade (E) para diferentes hidrogéis estudados obtidos por medidas de compressão.

Hidrogéis	Q_{eq} (g/g)	σ_{max} (kPa)	E (kPa)
(3,6-8,6-0)	$35,4 \pm 4,3$	$1,35 \pm 0,14$	$1,85 \pm 0,08$
(3,6-8,6-0,5)	$64,0 \pm 2,3$	$0,89 \pm 0,05$	$1,43 \pm 0,06$
(3,6-8,6-1,0)	$92,0 \pm 3,1$	$0,55 \pm 0,09$	$1,06 \pm 0,15$
(6,0-8,6-0)	$25,7 \pm 0,7$	$5,65 \pm 0,16$	$5,44 \pm 0,19$
(6,0-8,6-0,25)	$30,3 \pm 1,9$	$6,23 \pm 0,11$	$6,12 \pm 0,22$
(6,0-8,6-0,5)	$42,0 \pm 3,7$	$4,37 \pm 0,08$	$5,82 \pm 0,04$
(6,0-8,6-0,75)	$85,0 \pm 2,7$	$3,74 \pm 0,13$	$4,79 \pm 0,11$
(6,0-8,6-1,0)	$98,1 \pm 2,4$	$2,68 \pm 0,12$	$3,61 \pm 0,14$
(6,0-4,3-0,75)	$211,2 \pm 10,2$	$0,79 \pm 0,03$	$1,48 \pm 0,03$
(6,0-6,4-0,75)	$109,9 \pm 4,50$	$1,45 \pm 0,05$	$2,54 \pm 0,05$
(6,0-8,6-0,75)	$85,0 \pm 2,7$	$3,74 \pm 0,13$	$4,79 \pm 0,11$
(6,0-10,0-0,75)	$104,1 \pm 8,57$	$2,37 \pm 0,04$	$4,07 \pm 0,11$
(6,0-12,8-0,75)	$105,4 \pm 6,77$	$2,70 \pm 0,09$	$3,64 \pm 0,12$
(6,0-17,1-0,75)	$98,1 \pm 6,24$	$2,98 \pm 0,09$	$3,85 \pm 0,19$
(9,0-8,6-0)	$18,8 \pm 0,5$	$12,80 \pm 0,39$	$13,48 \pm 0,32$
(9,0-8,6-0,25)	$26,9 \pm 0,5$	$8,99 \pm 0,59$	$11,24 \pm 0,52$
(9,0-8,6-0,5)	$29,7 \pm 1,8$	$9,96 \pm 0,18$	$10,16 \pm 0,38$
(9,0-8,6-0,75)	$49,5 \pm 4,5$	$6,39 \pm 0,22$	$7,89 \pm 0,33$
(9,0-8,6-1,0)	$57,8 \pm 2,4$	$5,49 \pm 0,22$	$7,43 \pm 0,32$
(12,0-8,6-0,25)	$21,0 \pm 0,5$	$13,71 \pm 0,17$	$16,15 \pm 0,20$
(12,0-8,6-0,75)	$33,7 \pm 0,9$	$10,32 \pm 0,07$	$14,02 \pm 0,16$
(21,7-8,6-0)	$12,2 \pm 0,2$	$21,25 \pm 1,32$	$27,50 \pm 1,11$
(21,7-8,6-0,5)	$13,0 \pm 0,1$	$22,34 \pm 1,46$	$24,60 \pm 1,00$
(21,7-8,6-1,0)	$14,0 \pm 0,2$	$17,50 \pm 0,36$	$20,53 \pm 1,05$

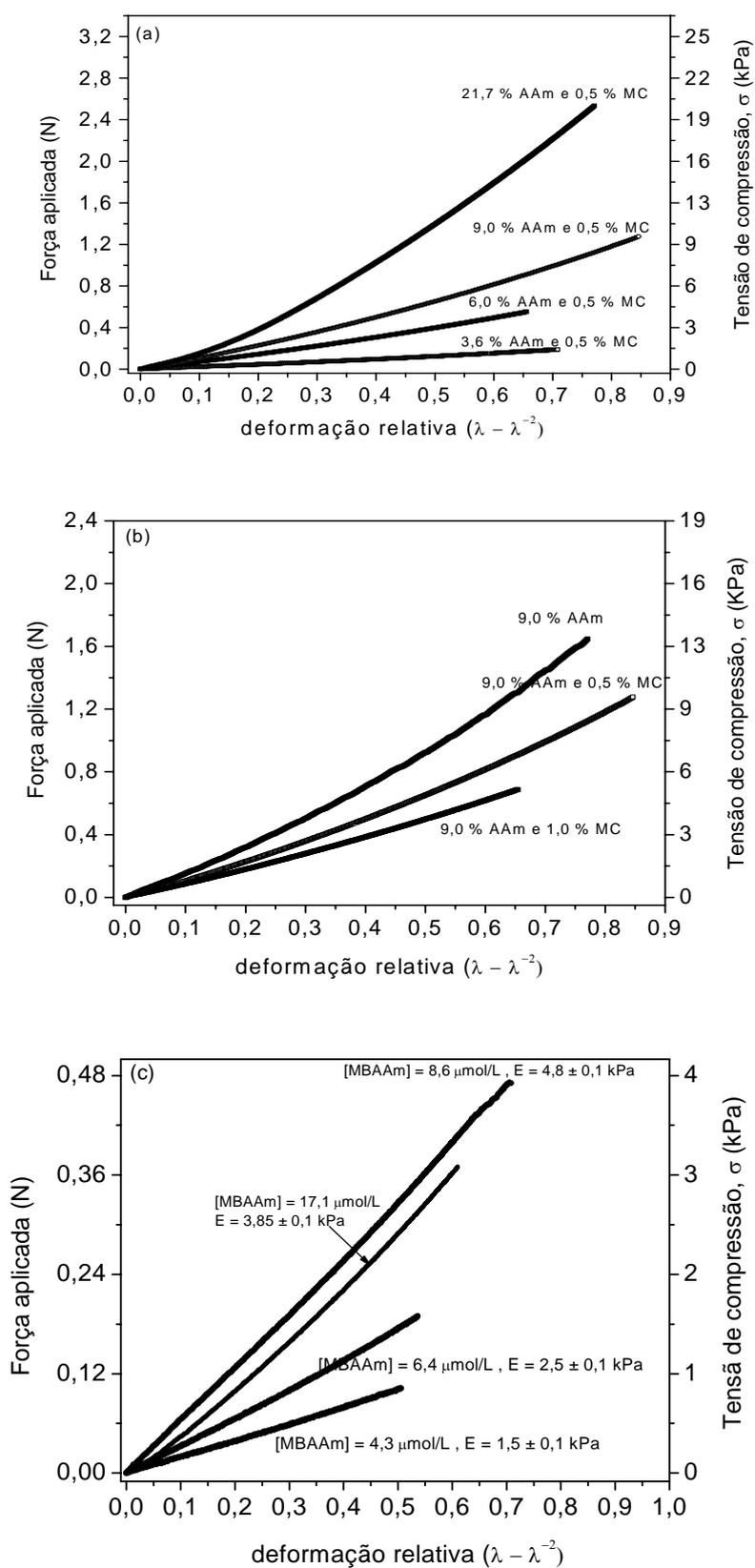


FIGURA 3.20: Curvas representativas de força-deformação para diferentes hidrogéis utilizando deformação uniaxial: (a) (A-8,6-0,5) onde A = 3,6; 6,0; 9,0 e 21,7 % (m/v); (b) (9,0-8,6-M) onde M = 0; 0,5 e 1,0 % (m/v) e (c) (6,0-R-0,75) onde R = 4,3; 6,4; 8,6; 17,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Na FIGURA 3.21 é mostrada a dependência das propriedades mecânicas σ_{\max} e E em função do grau de intumescimento. Pode-se observar que os maiores valores para os parâmetros associados a propriedades mecânicas foram obtidos para hidrogéis com baixos valores de grau de intumescimento. Isto está relacionado com a flexibilidade das redes poliméricas, o que é diretamente relacionado com a quantidade de água adsorvida pelo hidrogel. A rigidez das cadeias que formam os hidrogéis contribui para o decréscimo na capacidade de adsorção de água dos hidrogéis. Hidrogéis com alto grau de intumescimento possuem baixos valores de σ_{\max} e E .

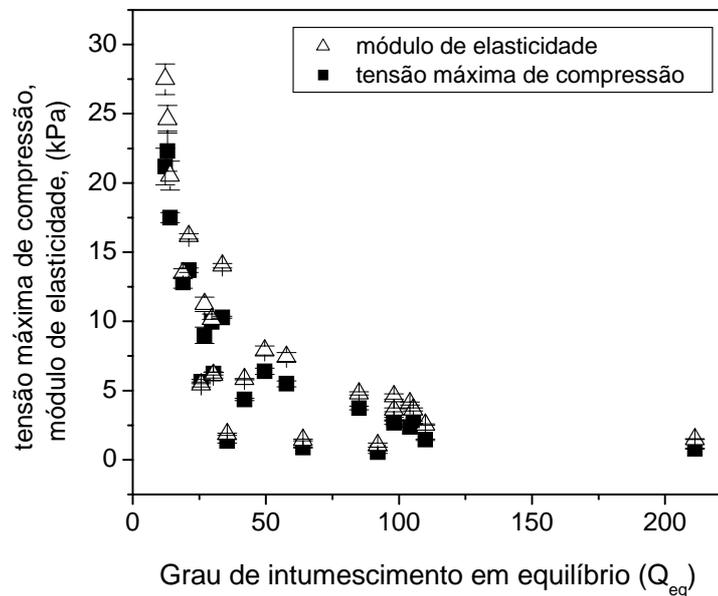


FIGURA 3.21: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão (σ_{\max}) e módulo de elasticidade (E) em função do grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) para hidrogéis de PAAm-MC sintetizados com diferentes teores de AAm, MBAAm e MC.

A dependência dos valores de σ_{\max} e E com a concentração de acrilamida nos hidrogéis com diferentes teores de metilcelulose é mostrada nas FIGURAS 3.22a e 3.22b, respectivamente. O aumento da concentração de acrilamida provoca aumento nos valores de propriedades mecânicas. Estes resultados corroboram com os resultados apresentados anteriormente, visto que o aumento da concentração de AAm diminui a absorção de água.

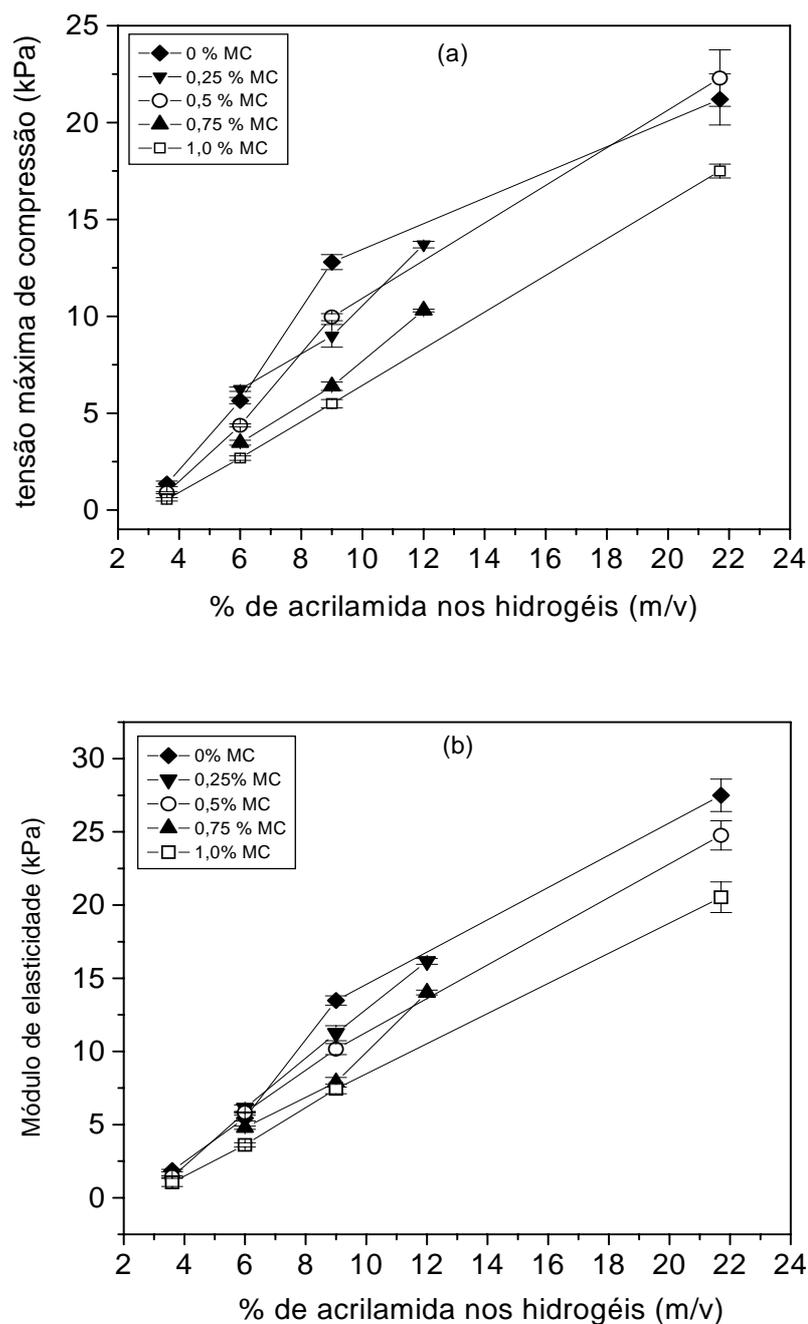


FIGURA 3.22: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão (a) e módulo de elasticidade (b) em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm-MC sintetizados com diferentes teores de AAm e MC: $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$.

A influência da concentração de metilcelulose nas propriedades mecânicas dos hidrogéis de PAAm e PAAm-MC sintetizados com diferentes

concentrações de AAm foi também estudada e seus resultados estão representados nas FIGURAS 3.23a e 3.23b.

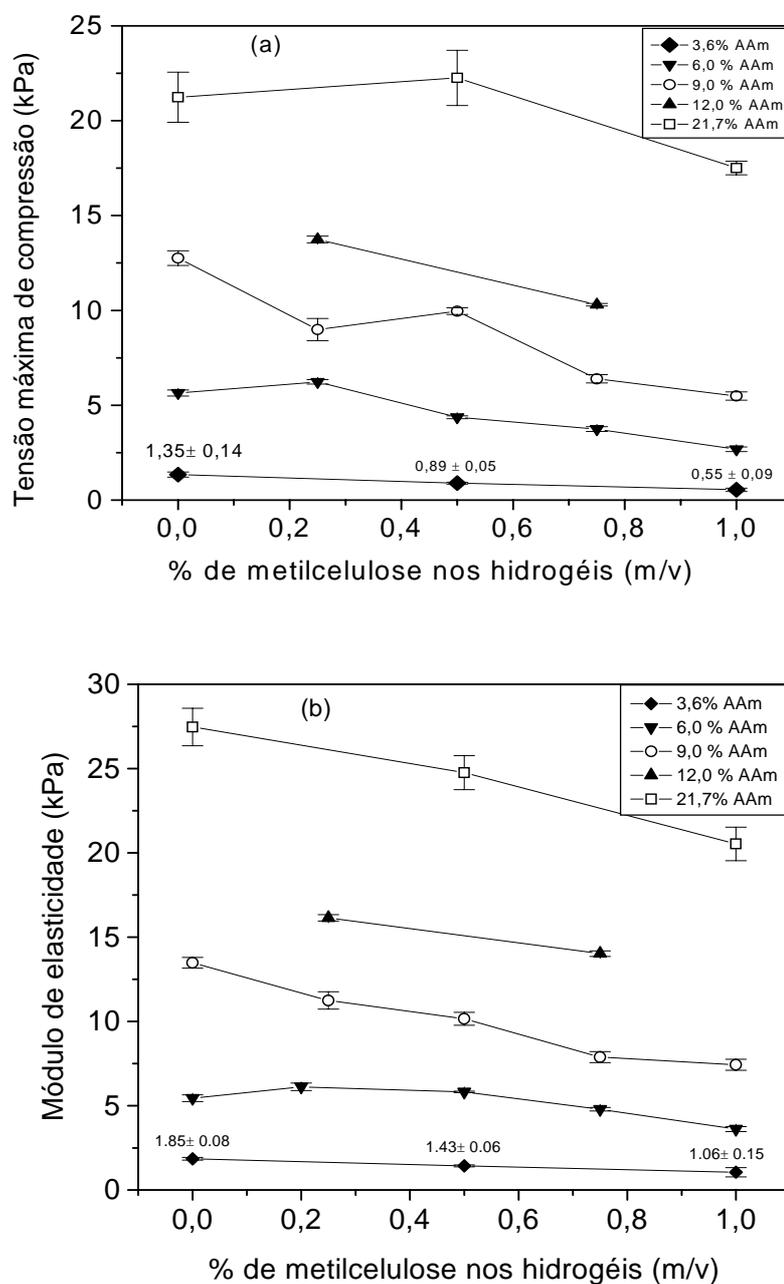


FIGURA 3.23: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão (a) e módulo de elasticidade (b) em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC sintetizados com diferentes teores de AAm e MC: $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$.

Os valores de σ_{max} para hidrogéis tipo (3,6-8,6-M), onde M é a concentração de metilcelulose, foram $1,35 \pm 0,14$, $0,89 \pm 0,05$ e $0,55 \pm 0,09$ kPa

para $M = 0, 0,5$ e $1,0$ (% em m/v). Para os mesmos hidrogéis, os valores de E foram iguais a $1,85 \pm 0,08$, $1,43 \pm 0,06$ e $1,06 \pm 0,15$ kPa. A diminuição nos valores de σ_{\max} e E foi atribuído ao aumento da quantidade de grupamentos hidroxilas provenientes da MC entrelaçadas nas cadeias de PAAm. Ainda, quando a concentração de MC foi aumentada de 0 para 1,0 %, observou que o decréscimo nos valores de σ_{\max} e E foi mais pronunciado nos hidrogéis com baixa concentração de AAm. Este fato é mais um indício que a absorção de água (derivada principalmente da interação com grupamentos hidrofílicos presentes na MC) é fortemente dependente da flexibilidade das cadeias de PAAm. Por exemplo, os valores de σ_{\max} reduziram de $1,35 \pm 0,14$ para $0,55 \pm 0,09$ kPa (~ 60 %) para o hidrogel (3,6-8,6-M); de $12,80 \pm 0,39$ para $5,49 \pm 0,22$ kPa (~ 43 %) para o hidrogel (9,0-8,6-M); e de $21,24 \pm 1,32$ para $17,50 \pm 0,36$ kPa (~ 17 %) para o hidrogel com a formulação (21,7-8,6-M).

A dependência de σ_{\max} e E em função da concentração do agente de reticulação MBAAm para hidrogéis constituídos por 6,0 % de AAm e 0,75 % de MC, portanto (6,0-R-0,75), é mostrada na FIGURA 3.24.

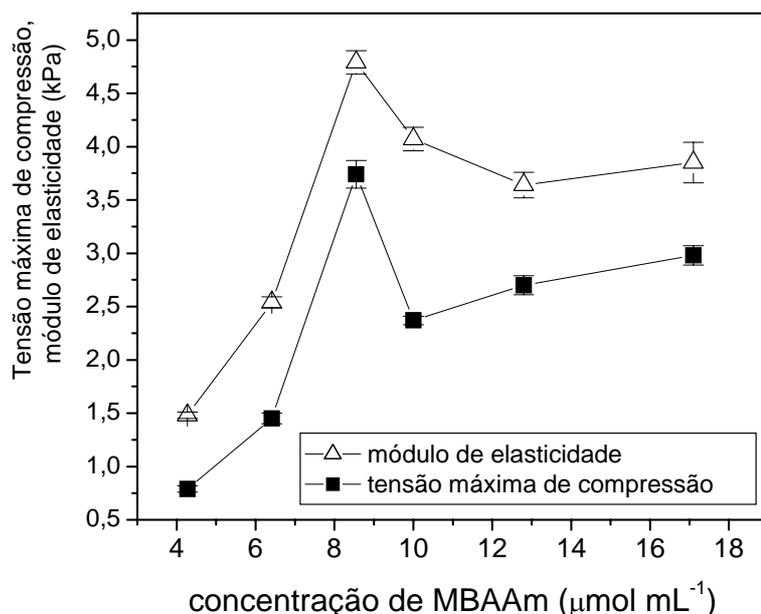


FIGURA 3.24: Dependência das propriedades mecânicas tensão máxima de compressão e módulo de elasticidade em função da concentração de agente de reticulação MBAAm para hidrogéis de PAAm-MC: $[AAm] = 6,0$ % (m/v), $[MC] = 0,75$ % (m/v).

Notam-se dois distintos comportamentos: 1) Até a concentração de MBAAm = $8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, ambas as propriedades aumentam com o aumento da concentração de MBAAm. Quando a concentração de agente de reticulação é aumentada, a capacidade de absorção de água é dificultada, o que leva ao aumento da rigidez dos hidrogéis formados. É importante salientar, que o aumento da concentração do monômero acrilamida também leva ao aumento da densidade e rigidez das cadeias poliméricas, conseqüentemente das propriedades mecânicas. Este efeito também foi observado por **JOHNSON et al. (2004)**; 2) Decréscimo nos valores de σ_{max} e E para hidrogéis sintetizados com concentrações de MBAAm $> 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$. Acima dessa concentração, redes poliméricas adicionais constituídas basicamente por moléculas de MBAAm também poderão ser formadas e entrelaçadas às cadeias formadoras dos hidrogéis. Por serem altamente hidrofílicas, estas possuem menor desempenho mecânico se comparadas às redes tridimensionais formadas por PAAm e PAAm-MC. **JEON et al. (2007)** observaram comportamento similar nas propriedades mecânicas de hidrogéis sintetizados a partir de ácido hialurônico reticulado com poli(etileno glicol) diamina.

A correlação entre as propriedades físico-químicas (hidrofilicidade e propriedades mecânicas) e morfológicas dos hidrogéis pode ser mais bem entendida através das análises das FIGURAS 3.25a e 3.25b. FIGURA 3.25a corresponde a um hidrogel constituído por 3,6 % de AAm com valores de $Q_{\text{eq}} = 35,4 \pm 4,3 \text{ g/g}$, $\sigma_{\text{max}} = 1,35 \pm 0,14 \text{ kPa}$ e $E = 1,85 \pm 0,08 \text{ kPa}$. Já o hidrogel representado na micrografia apresentada na FIGURA 3.25b contendo 21,7 % de AAm possui as seguintes propriedades: $Q_{\text{eq}} = 12,2 \pm 0,2 \text{ g/g}$, $\sigma_{\text{max}} = 21,24 \pm 1,32 \text{ kPa}$ e $E = 27,50 \pm 1,11 \text{ kPa}$.

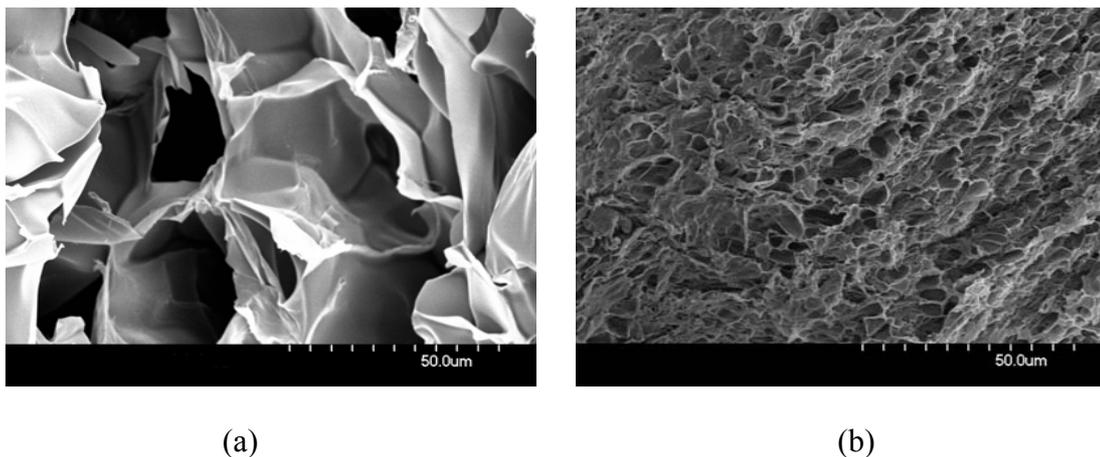


FIGURA 3.25: Micrografias, obtidas por MEV, dos hidrogéis constituídos de PAAm: (a) 3,6 % de AAm com $Q_{eq} = 35,4 \pm 4,3$ g/g, $\sigma_{max} = 1,35 \pm 0,14$ kPa e $E = 1,85 \pm 0,08$ kPa, (b) 21,7 % de AAm com $Q_{eq} = 12,2 \pm 0,2$ g/g, $\sigma_{max} = 21,24 \pm 1,32$ kPa, e $E = 27,50 \pm 1,11$ kPa. Os hidrogéis foram liofilizados após serem intumescidos a $25,0 \pm 0,1$ °C. Todas as micrografias possuem ampliação de 1000 x.

Pode ser observada forte relação entre as propriedades analisadas. Naturalmente, hidrogéis com poros grandes tem forte interação com água, proporcionando a este hidrogel maior adsorção de água. Em contraste, hidrogéis sintetizados com grande concentração de AAm/MBAAm ou baixa quantidade de MC possuem poros pequenos. Assim, uma menor área superficial média por poro estará em contato com água, conseqüentemente este hidrogel possui baixa hidroflicidade, mas propriedade mecânica melhor.

3.3.3. Conclusões

A presença de metilcelulose deixa a matriz polimérica mais hidrofílica, conduzindo ao aumento do grau de intumescimento e tamanho de poros. Hidrogéis com poros grandes tem forte interação com água, proporcionando a este hidrogel maior adsorção de água. Em contraste, hidrogéis

sintetizados com grande concentração de AAm/MBAAm ou baixa quantidade de MC apresenta poros pequenos e baixa absorção de água.

A adsorção do pesticida paraquat provocou alterações significativas nas propriedades morfológicas dos hidrogéis de PAAm e MC. Com a incorporação do pesticida observa-se diminuição significativa no tamanho médio de poros devido à diminuição no número relativo de grupamentos hidroxilas livres após o processo de adsorção.

Resultados de propriedades mecânicas demonstraram que os maiores valores de tensão máxima de compressão e módulo de elasticidade foram obtidos para hidrogéis com baixos valores de grau de intumescimento. Isto pode estar relacionado com a flexibilidade das redes poliméricas, o que está diretamente relacionado com a quantidade de água adsorvida pelo hidrogel.

Capítulo IV: Aplicação dos hidrogéis em sistemas de liberação controlada de pesticida

“Existem homens que lutam um dia e são bons; existem outros que lutam um ano e são melhores; existem aqueles que lutam muitos anos e são muito bons. Porém, existem os que lutam toda a vida. Estes são os imprescindíveis”.

Bertolt Brecht

4.1. Objetivos

- Investigar os processos de adsorção e liberação controlada do pesticida paraquat por meio de medidas de espectroscopia UV-Visível, utilizando hidrogéis de PAAM e MC preparados em diferentes condições experimentais.
- Estudar a influência do pesticida paraquat nas propriedades hidrofílicas dos hidrogéis por medidas de grau de intumescimento.

4.2. Resultados e Discussão

4.2.1. Curva de calibração do pesticida paraquat

A curva de calibração do pesticida paraquat mostrada na FIGURA 4.1 foi construída tomando os valores de absorção máxima na região UV ($\lambda = 258 \text{ nm}$) para cada concentração de pesticida analisado.

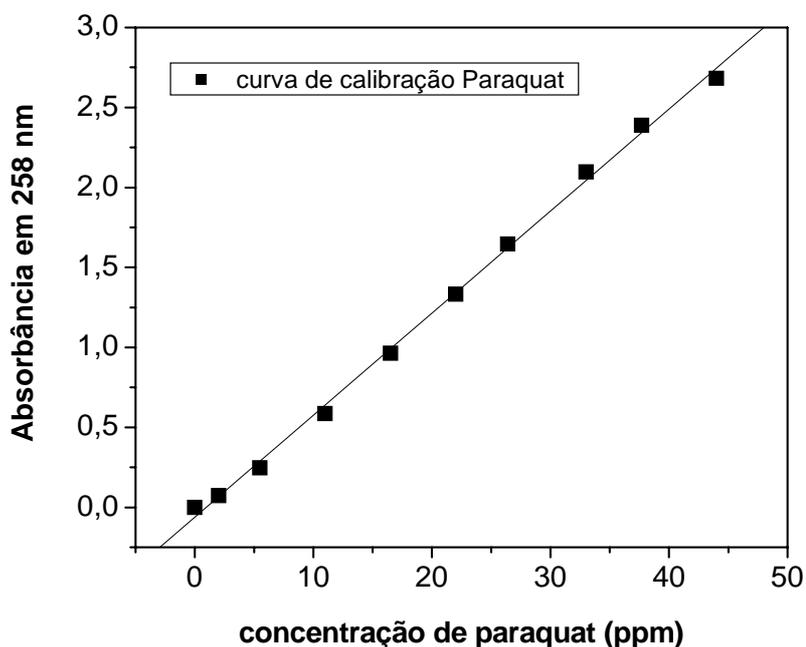


FIGURA 4.1: Curva de calibração do pesticida paraquat ($\lambda = 258 \text{ nm}$, $R^2 = 0,9989$).

4.2.2. Estudos do processo de adsorção do pesticida paraquat

O estudo de adsorção do pesticida paraquat nos hidrogéis foi realizado através da inserção de uma amostra de hidrogel (previamente seco

com massa conhecida) em uma dada solução de pesticida com concentração conhecida (C_0). Após um determinado período, a quantidade de pesticida no hidrogel foi quantificada pela diferença entre a concentração inicial da solução de pesticida e a concentração na solução remanescente após um tempo “ t ”. A quantidade de pesticida adsorvida por grama de hidrogel adicionado foi determinada através da Equação (2.10).

As análises de adsorção foram realizadas a partir de solução aquosa com diferentes concentrações de paraquat e diferentes formulações de AAm e MC. As condições do estudo foram: [paraquat] = 4,6 – 45,7 mg L⁻¹ (1 mg L⁻¹ = 1 ppm), [AAm] = 3,6 – 12,0 % (m/v) e [MC] = 0 – 1,0 % (m/v). A cinética de adsorção foi acompanhada até o estado de equilíbrio, com temperatura controlada de 25,0 ± 0,1 °C.

A concentração de paraquat (em um dado tempo “ t ”) foi calculada a partir da Equação (4.1):

$$C_T = C_H + C_S \quad (4.1)$$

onde C_T é a concentração total de paraquat, C_H é a concentração de paraquat adsorvida pelo hidrogel em um tempo “ t ” e C_S é a concentração de paraquat na solução. A concentração adsorvida de paraquat pelo hidrogel foi obtida utilizando a curva de calibração ($R^2 = 0,9989$), apresentada na FIGURA 4.1.

A adsorção do pesticida paraquat em função do tempo para diferentes hidrogéis utilizando solução aquosa de paraquat com concentrações de 10,1 e 37,5 mg L⁻¹ pode ser visualizada nas FIGURAS 4.2a e 4.2b, respectivamente.

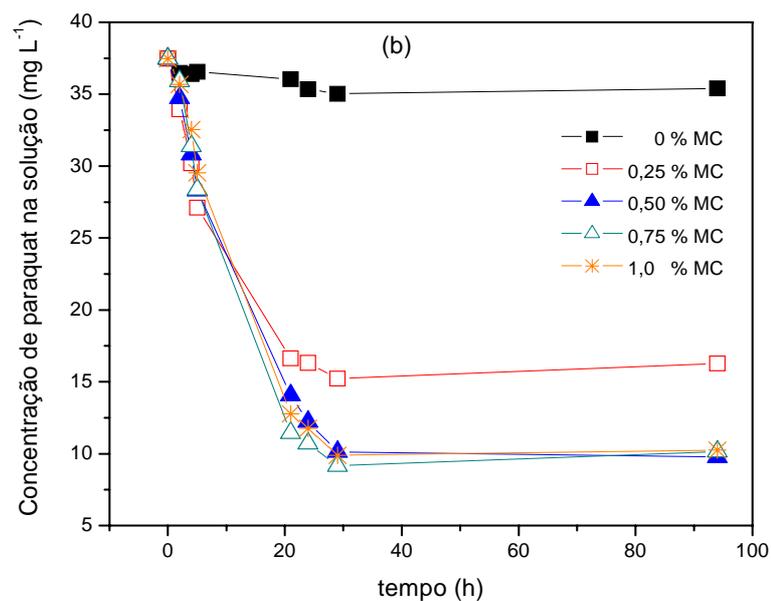
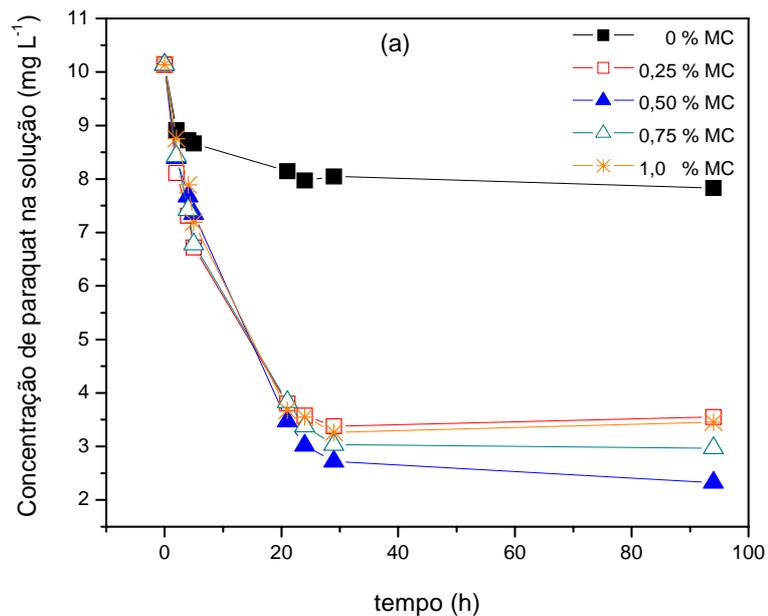


FIGURA 4.2: Diminuição da concentração inicial de paraquat na solução de estudo (C_0) para hidrogéis de PAAm-MC (6,0-8,6-M) com concentrações de M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), $T = 25,0 \pm 0,1$ °C: (a) $C_0 = 10,1$ e (b) $C_0 = 37,5$ mg L⁻¹.

Em ambos os casos observa-se diminuição da concentração de paraquat na solução com o tempo, indicando a adsorção do pesticida pelo hidrogel. A adsorção nos hidrogéis sintetizados sem MC foi menor quando

comparada com a adsorção nos hidrogéis com MC. As concentrações das soluções de paraquat, onde os hidrogéis de PAAm foram inseridos, diminuíram cerca de 22,5 % (de 10,1 para 7,83 mg L⁻¹) e 5,6 % (de 37,5 para 35,4 mg L⁻¹).

É importante ressaltar que quando cadeias de metilcelulose foram incorporadas nas cadeias de PAAm observou-se um aumento significativo na adsorção do pesticida, o que é muito desejável. A concentração inicial de paraquat decresceu em torno de 65-77 %, após o processo de adsorção. Isto é um forte indício que a adsorção do pesticida paraquat ocorre por interações com grupamentos hidrofílicos presentes na MC, visto que o pesticida paraquat é carregado positivamente. No caso da adsorção dos hidrogéis constituídos apenas por PAAm, a adsorção ocorre preferencialmente por interações hidrofóbicas (pesticida – grupos amidas), FIGURA 4.3. Observa-se ainda que a adsorção atinge equilíbrio após 30 horas.

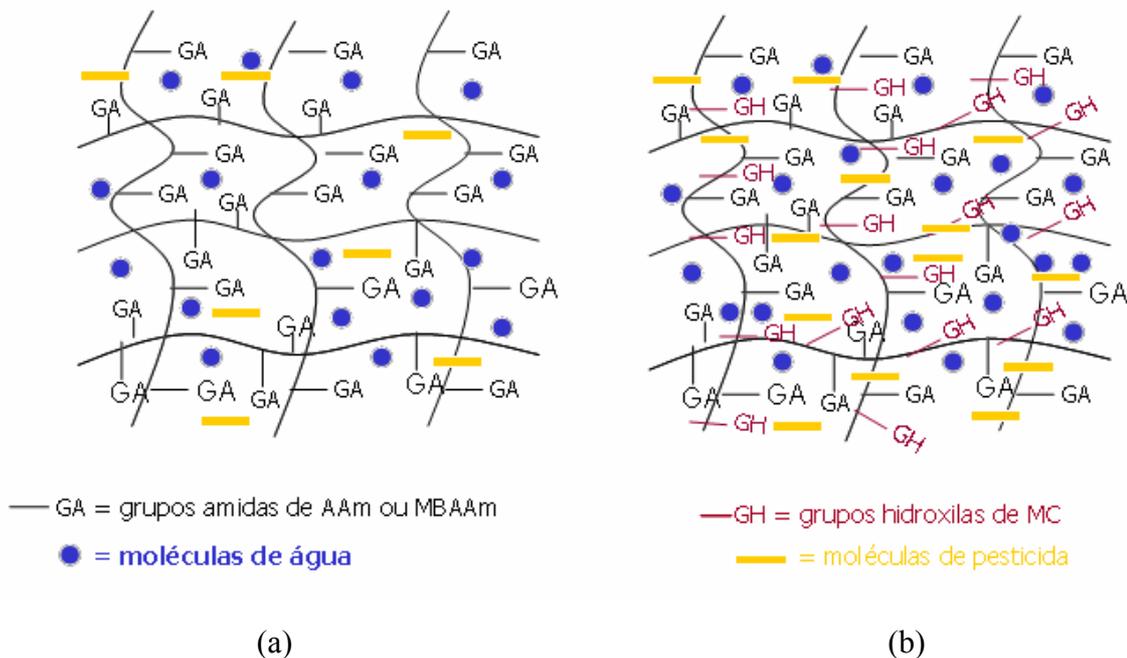


FIGURA 4.3: Esquema ilustrativo da formação dos hidrogéis constituídos por (a) PAAm e (b) PAAm-MC, representando o processo de adsorção do pesticida paraquat.

A capacidade de adsorção de um determinado material adsorvente depende da concentração do pesticida, juntamente com outros parâmetros

inerentes ao sistema (KAŞGÖZ, 2005). Pensando nisso, foi estudada a dependência da quantidade de paraquat adsorvida (q_t) com o tempo para hidrogéis sintetizados com diferentes teores de MC e seus resultados são mostrados na FIGURA 4.4. O comportamento geral mostra um aumento nos valores de q_{eq} com o aumento da concentração de metilcelulose, o que é desejado. Isto pode ser explicado pelo aumento do número de hidroxilas. Como explicado anteriormente, a adsorção do paraquat ocorre majoritariamente por interações com grupamentos hidroxilas presentes na MC. Os valores máximos de q_{eq} obtidos para hidrogéis constituídos por 6,0 % AAm e 1,0 % MC nessas condições foi $9,5 \text{ mg g}^{-1}$.

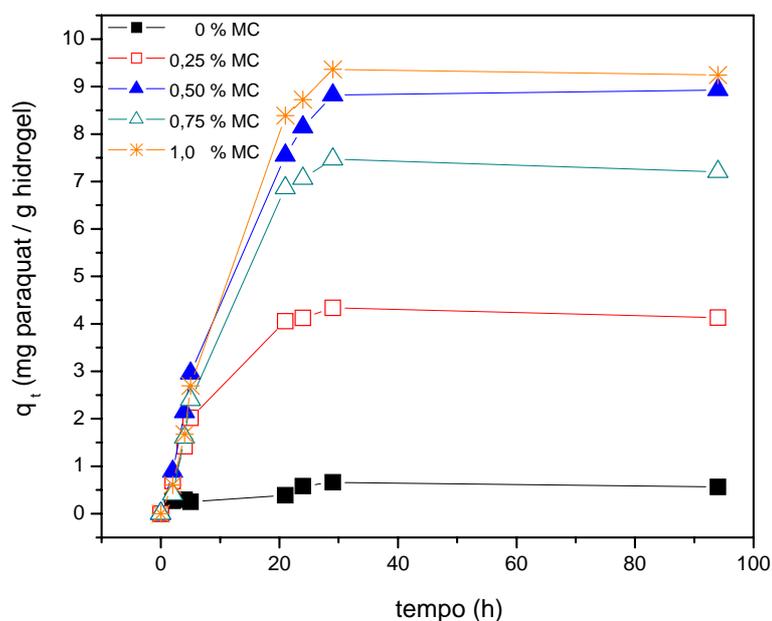


FIGURA 4.4: Dependência da quantidade de paraquat adsorvida (q_t) em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC (6,0-8,6-M) contendo M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), $C_0 = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

A influência da concentração de paraquat (C_0) no processo de adsorção dos hidrogéis sintetizados com diferentes quantidades de MC e AAm é mostrada na FIGURA 4.5. A adsorção máxima de paraquat para o hidrogel constituído apenas por PAAm foi apenas $1,0 \text{ mg g}^{-1}$. A baixa adsorção pode ser atribuída a ausência de grupamentos hidroxilas, ocorrendo adsorção

principalmente por interações com grupamentos amidas presentes na PAAm reticulada. Os valores máximos de q_{eq} ($C_0 = 45,7 \text{ mg L}^{-1}$) para hidrogéis de PAAm-MC foram de 5,8; 13,7; 14,3 e 13,9 mg g^{-1} para concentrações de MC iguais a 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 %, respectivamente. Para uma dada concentração de paraquat (C_0), pode ser observado que os valores de q_{eq} são bastante similares para $MC \geq 0,5 \%$, indicando provável saturação dos grupamentos hidroxilas.

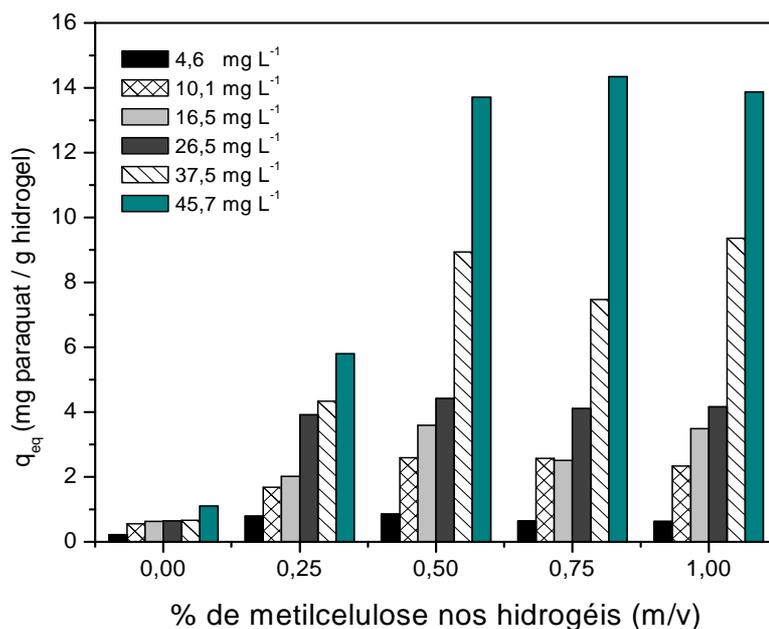


FIGURA 4.5: Dependência da quantidade total de paraquat adsorvida (q_{eq}) em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC para $C_0 = 4,6; 10,1; 16,5; 26,5; 37,5$ e $45,7 \text{ mg L}^{-1}$: $[AAm] = 6,0 \%$ (m/v), $[MBAAm] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

A FIGURA 4.6a mostra a influência da concentração de acrilamida no processo de adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis sintetizados a partir de soluções com 0,5 % de MC. A faixa de concentração de AAm utilizada foi de 3,6 – 9,0 % (m/v). Evidentemente, a concentração de AAm influenciou o processo de adsorção. Os resultados de q_{eq} (FIGURA 4.6b) diminuíram com o aumento da concentração de acrilamida. Na condição específica de $C_0 = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$, os valores de q_{eq} foram de 13,1; 8,9 e 6,7 mg g^{-1} para AAm igual a 3,6; 6,0 e 9,0 %. As possíveis razões que podem estar relacionadas com esse fato são: 1)

aumento da compactação da matriz polimérica, 2) perda da mobilidade das cadeias da metilcelulose e 3) menor exposição ou mudança da conformação dos grupamentos hidroxilas.

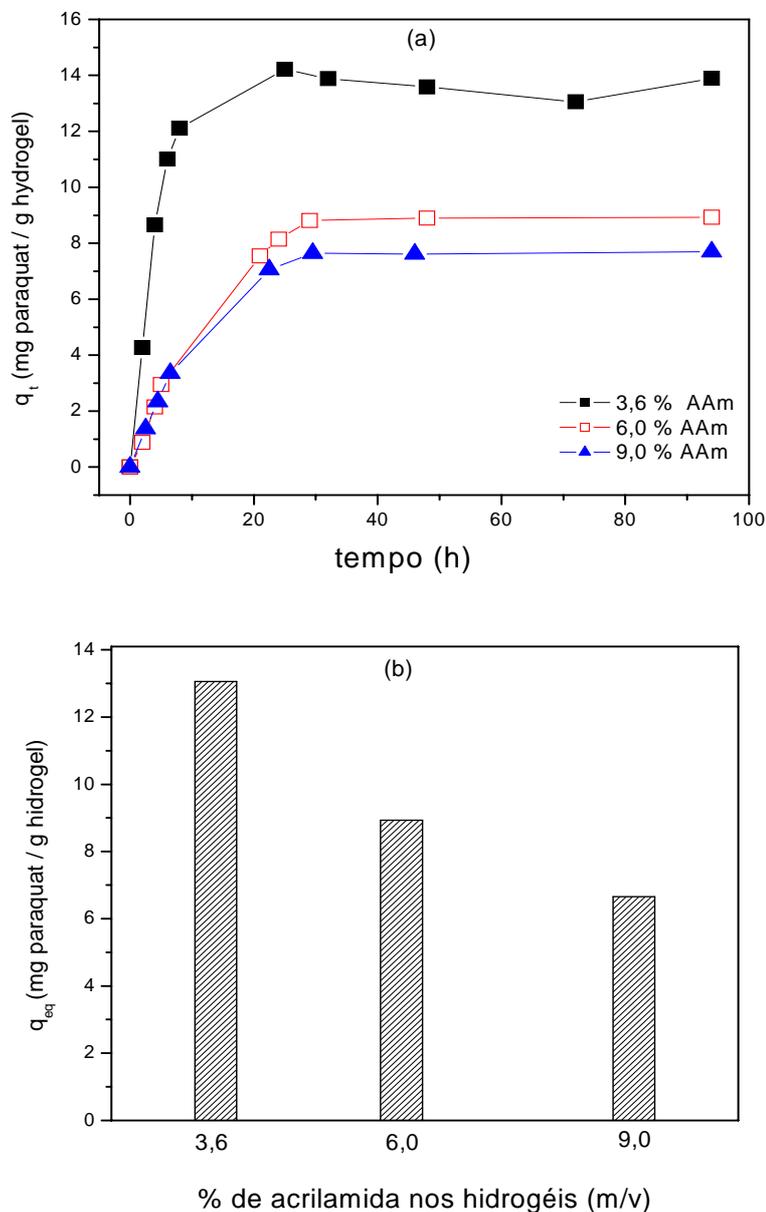


FIGURA 4.6: Dependência da quantidade total de paraquat adsorvida (q_{eq}) em função do tempo (a) e em função da concentração de acrilamida para hidrogéis: [MC] = 0,5 % (m/v), [MBAAm] = 8,6 $\mu\text{mol mL}^{-1}$, $C_0 = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com o intuito de investigar o tipo de adsorção foram analisados dois modelos baseando-se nas isotermas de Freundlich (COLES e YONG,

2006; GE et al. 2006) e Langmuir (BAYRAK, 2006; MAZZOTTI, 2006), mostrados nas FIGURAS 4.7 e 4.8.

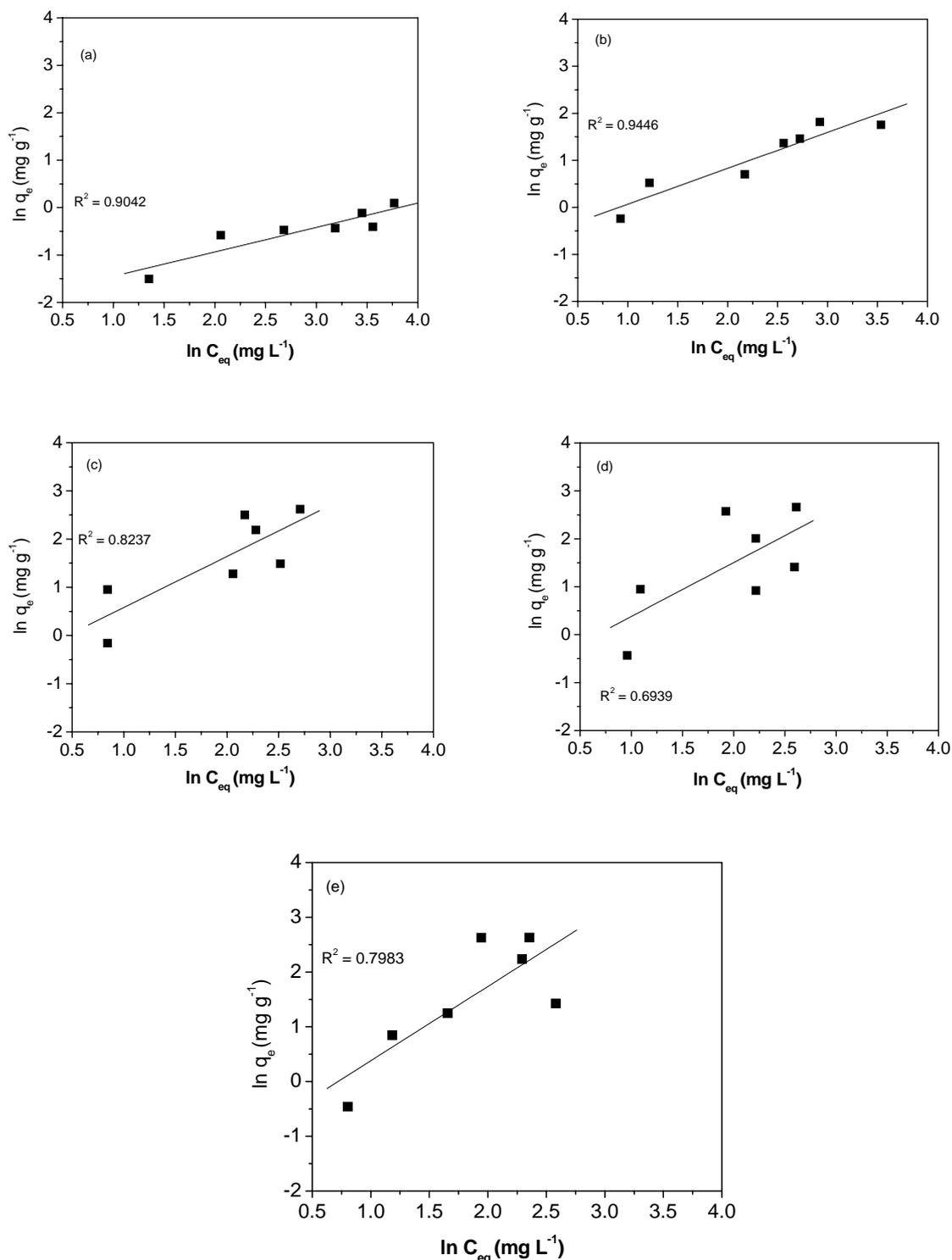


FIGURA 4.7: Curvas de isotermas de Freundlich para o estudo de adsorção do pesticida paraquat para diferentes hidrogéis de PAAm-MC contendo: (a) 6,0 % AAm; (b) 6,0 % AAm e 0,25% MC; (c) 6,0 % AAm e 0,5 % MC; (d) 6,0 % AAm e 0,75% MC e (e) 6,0 % AAm e 1,0 % MC, [MBAAm] = 8,6 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1$ °C.

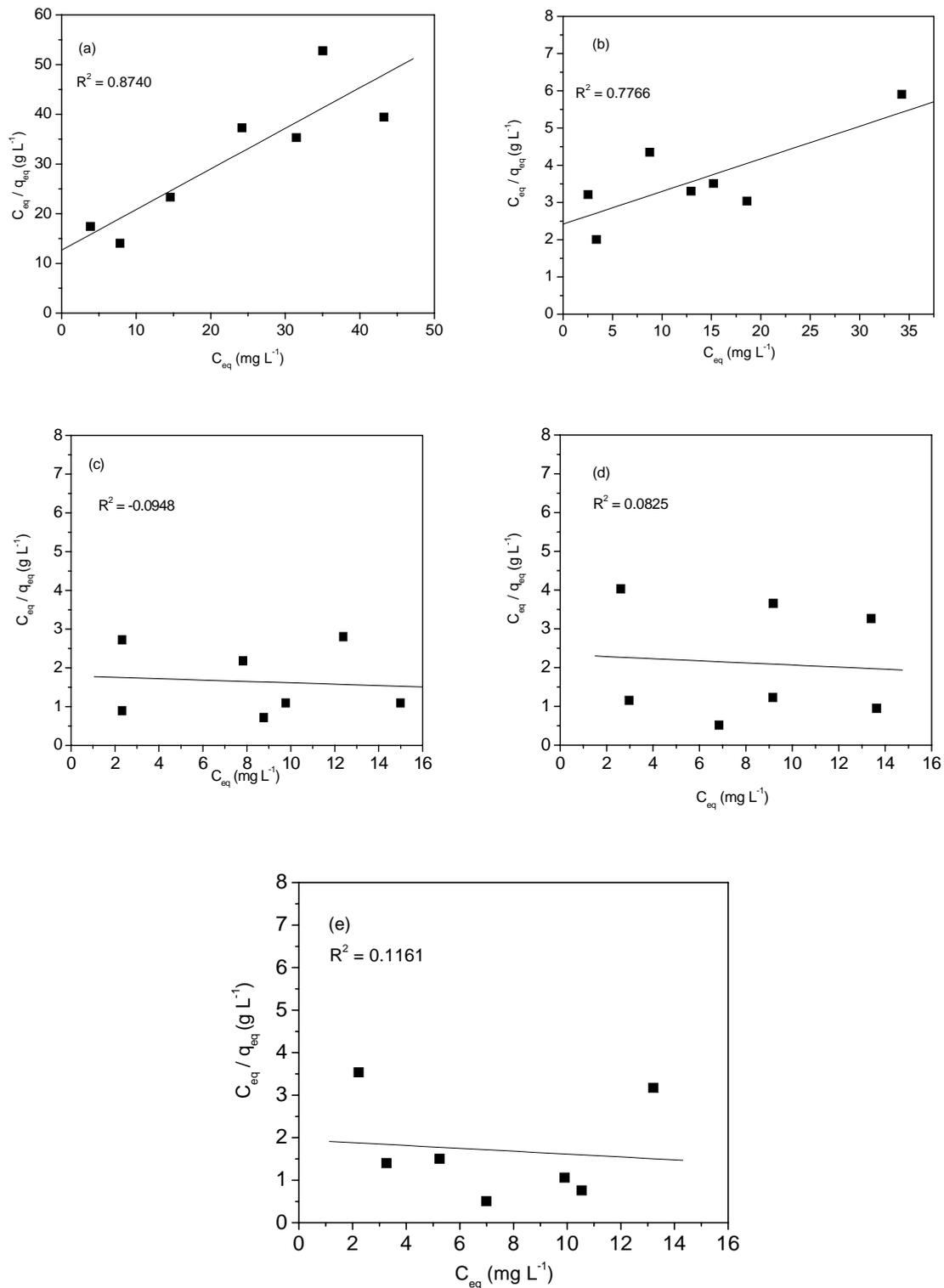


FIGURA 4.8: Curvas de isotermas de Langmuir para o estudo de adsorção do pesticida paraquat para diferentes hidrogéis de PAAm-MC contendo: (a) 6,0 % AAm; (b) 6,0 % AAm e 0,25% MC; (c) 6,0 % AAm e 0,5 % MC; (d) 6,0 % AAm e 0,75% MC e (e) 6,0 % AAm e 1,0 % MC, $[\text{MBAAm}] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Os valores das constantes e do coeficiente de regressão linear (R^2) obtidos para cada modelo estão listados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1: Valores das constantes obtidas através das análises das isotermas de Langmuir e Freundlich para o estudo de adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis (6,0-8,6-M), $T = 25,0 \pm 0,1$ °C.

	Constantes de Langmuir				Constantes de Freundlich			
	K_L (L g ⁻¹)	α_L (L g ⁻¹)	Q_0 (mgg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	n (mg L ⁻¹)	1/n (L mg ⁻¹)	R^2
6,0 % AAm	0,079	0,0644	1,225	0,8740	0,140	1,939	0,516	0,9042
6,0% AAm e 0,25 % MC	0,413	0,0362	11,417	0,7766	0,498	1,309	0,764	0,9446
6,0% AAm e 0,5 % MC	0,558	-0,0099	-56,107	0,0948	0,619	0,943	1,060	0,8231
6,0% AAm e 0,75 % MC	0,427	-0,0117	-36,690	0,0825	0,475	0,889	1,125	0,6939
6,0% AAm e 1,0 % MC	0,512	-0,01734	-29,521	0,1161	0,377	0,737	1,357	0,7983

* $Q_0 = K_L / \alpha_L$

Baseando nos valores de R^2 , a adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis constituídos por PAAm e MC seguiu o modelo de Freundlich. Os coeficientes indicaram que quanto maior a concentração de metilcelulose, mais os sistemas desviam de um comportamento simples de adsorção. Também, provavelmente esses desvios possam indicar que o paraquat adsorve em sítios preferenciais da metilcelulose.

O parâmetro K_F é uma constante do sistema e está diretamente relacionada com a energia de ligação, que geralmente é definida como sendo um coeficiente de adsorção ou distribuição. Tal constante nos informa sobre a quantidade de paraquat adsorvido nos hidrogéis. O parâmetro 1/n também é uma medida da intensidade de adsorção em superfícies heterogêneas (TSAI et al. 2004). Segundo AYGUN et al. (2003) quanto mais o valor de 1/n se aproximar de zero, maior afinidade o adsorbato terá pelo adsorvente. Além disso, valores de $n > 1$ indicam que a adsorção está acontecendo em multicamadas.

Os valores de K_F aumentam com o aumento da concentração de metilcelulose na solução de síntese atingindo um valor máximo em MC = 0,5 % ($K_F = 0,619 \text{ L g}^{-1}$). Acima dessa concentração, pode ser observado um decréscimo em K_F . Isto é mais um indício que ocorre saturação dos grupamentos hidroxilas pela interação com paraquat para MC > 0,5 %.

Adicionalmente, os valores de $1/n$ mostraram que o processo de adsorção é mais favorável para hidrogéis com concentração de metilcelulose menor que 0,5 %. Onde o máximo do processo de adsorção ocorre para $1/n \approx 1$, hidrogéis constituídos por 6,0 % AAm e 0,5 % MC.

Baseado nos resultados discutidos, os hidrogéis que apresentaram melhores propriedades adsorptivas do paraquat foram os hidrogéis sintetizados utilizando 0,5 % de MC; 3,6 e 6,0 % de AAm, em torno de 14 mg por grama de hidrogel. Do ponto de vista econômico, os hidrogéis constituídos por 3,6 % AAm e 0,5 % MC são mais viáveis. No entanto, esses hidrogéis apresentam propriedades mecânicas não satisfatórias, dificultando até o manuseamento dos mesmos. Contudo, dependendo dos moldes industriais esse empecilho não inviabilizaria sua aplicação. Por outro lado, as propriedades mecânicas dos hidrogéis contendo 6,0 % de AAm são bem satisfatórias e portanto seu uso industrial poderia se tornar mais interessante.

4.2.3. Estudos de liberação controlada do paraquat

A potencialidade de liberação controlada do pesticida paraquat a partir de hidrogéis de PAAm e MC foi investigada utilizando a técnica espectroscópica UV-Vis. Após a total adsorção dos pesticidas pelos hidrogéis, os mesmos foram retirados e colocados em um recipiente contendo volume de água e as alíquotas foram quantificadas baseadas na curva de calibração mostrada na FIGURA 4.1.

Na FIGURA 4.9 é mostrada a variação espectral de absorção do pesticida paraquat em toda a região ultravioleta e o processo cinético de

liberação do paraquat no comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda = 258$ nm) do hidrogel constituído por 6,0 % de AAm e 1,0 % de MC.

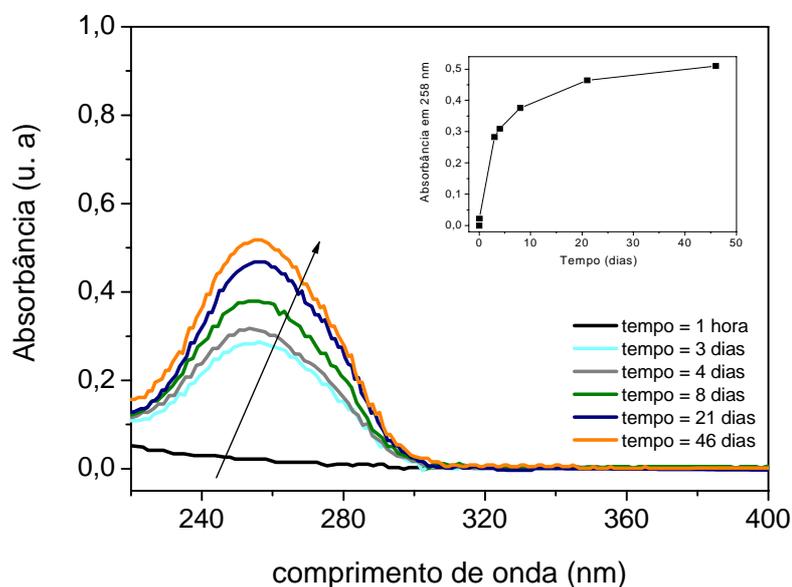


FIGURA 4.9: Cinética de liberação do pesticida paraquat através do hidrogel de PAAm-MC: [AAm] = 6,0 % (m/v), [MBAAm] = $8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$, [MC] = 1,0 % (m/v) e $T = 25,0 \pm 0,1$ °C.

Na FIGURA 4.10 é mostrada a dependência da quantidade de paraquat liberada em função do tempo para hidrogéis com 6,0 % de AAm e diferentes teores de MC. Pode-se observar que a menor quantidade de paraquat liberada (em torno de 3 a 4 ppm) foi obtida para os hidrogéis constituídos apenas por PAAm devido a pouca adsorção de paraquat apresentada pelo hidrogel. À medida que a concentração de MC é aumentada observa-se aumento na quantidade de paraquat liberada, o que é desejável. Isto se deve ao aumento da quantidade de paraquat adsorvida com o aumento da concentração de MC. O hidrogel com 0,5 % de MC apresentou o máximo de liberação de paraquat, em torno de 23 mg L^{-1} . Esses resultados corroboram com os resultados de adsorção discutidos anteriormente. Ainda é observada que a cinética atinge o estado de equilíbrio em torno de 15-20 dias.

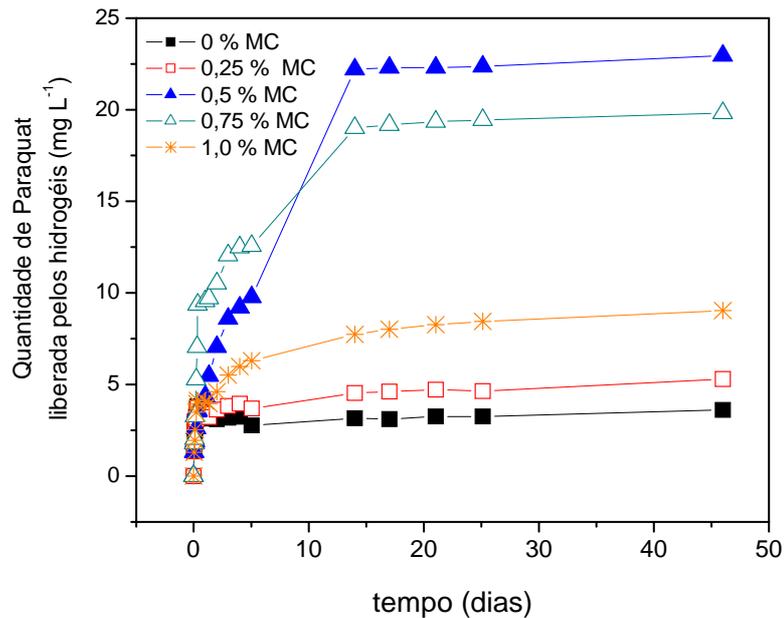


FIGURA 4.10: Dependência da quantidade de paraquat liberada em função do tempo para hidrogéis (6,0-8,6-M) com M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), $C_0 = 45,7 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

As percentagens de liberação cumulativa em função do tempo (FIGURA 4.11a) e em função da percentagem de MC (FIGURA 4.11b) são mostradas a seguir. Para a obtenção da liberação cumulativa dos hidrogéis foi tomada a razão da quantidade liberada pela quantidade total carregada como mostrada na Equação (2.15). O hidrogel contendo 6,0 % de AAm libera praticamente todo o paraquat adsorvido em apenas 1 dia, devido a pequena interação que sua matriz possui com o pesticida, visto que esses hidrogéis não apresentam grupamentos aniônicos em sua estrutura. Já os valores de liberação para hidrogéis de PAAm-MC contendo 6,0 % de AAm foram 41; 73; 60 e 24 % para 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % de MC, respectivamente.

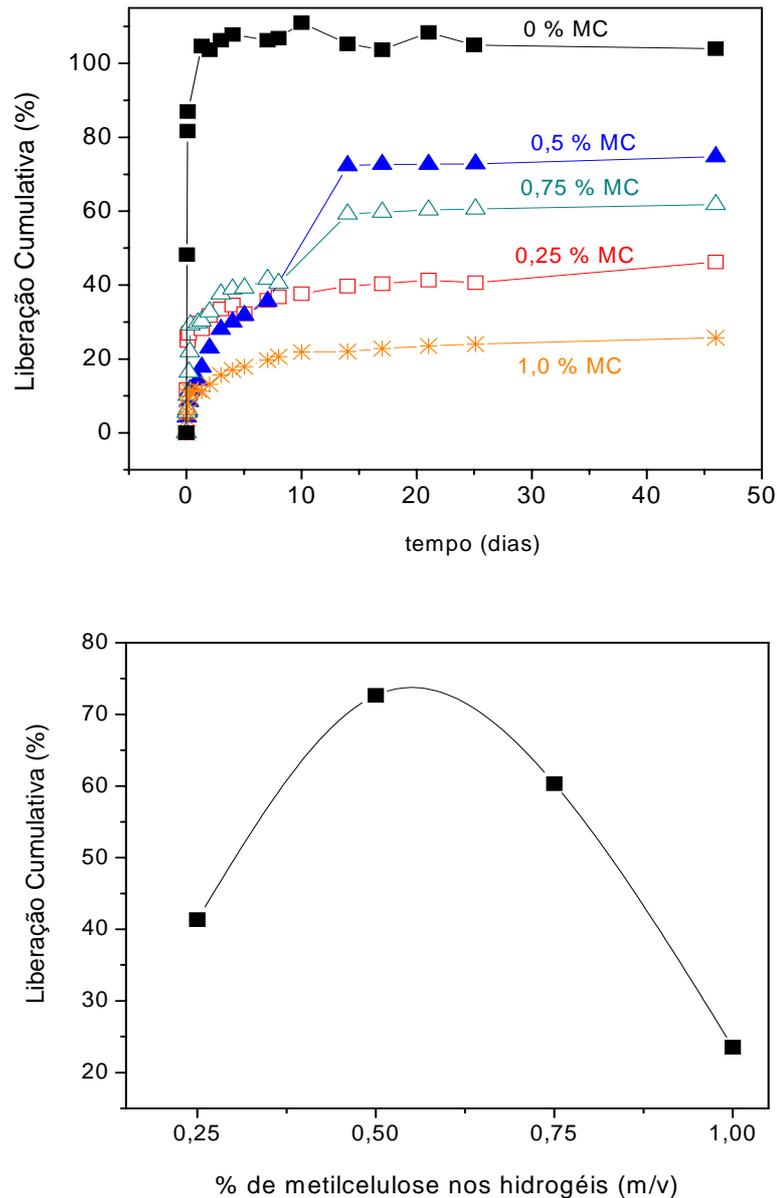


FIGURA 4.11: Dependência da liberação cumulativa em função do tempo (a) e em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC (6,0-8,6-M) contendo M = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/v), $C_0 = 45,7 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foi investigada também a influência da concentração de acrilamida no processo de liberação controlada do pesticida paraquat e seus resultados estão mostrados na FIGURA 4.12.

O aumento da concentração de AAm, e conseqüentemente aumento da rigidez da matriz polimérica (PAAm + MC), provoca diminuição considerável na percentagem de pesticida liberada. Isto indica que a interação

pesticida-matriz é mais forte nessas condições. Também, outro fator que contribui para esse efeito é o menor grau de intumescimento.

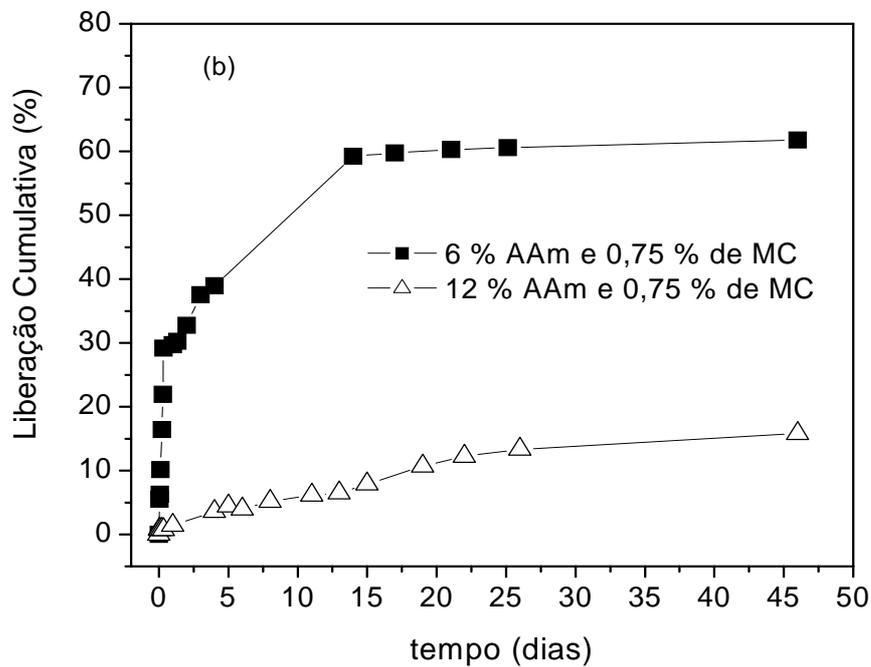
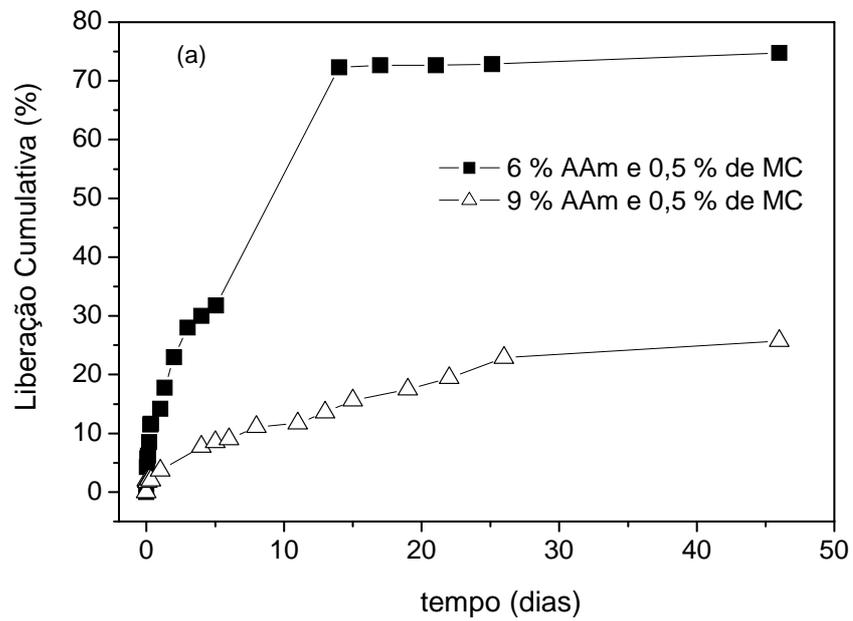


FIGURA 4.12: Dependência da liberação cumulativa em função do tempo para hidrogéis: (a) (A-8,6-0,5) com A = 6,0 e 9,0 % (m/v) e (b) (A-8,6-0,75) com A = 6,0 e 12,0 % (m/v): $C_0 = 45,7 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quando o hidrogel carregado com pesticida é colocado em contato com água, por diferença de potencial químico (espontaneidade química), moléculas de água tendem a difundir para dentro da matriz através da interação com grupamentos hidroxilas. Passando assim a existir competição química entre pesticida/água com a matriz, como consequencia, moléculas de pesticidas são difundidas para fora da matriz (meio aquoso), concretizando a liberação controlada/prolongada, FIGURA 4.13.

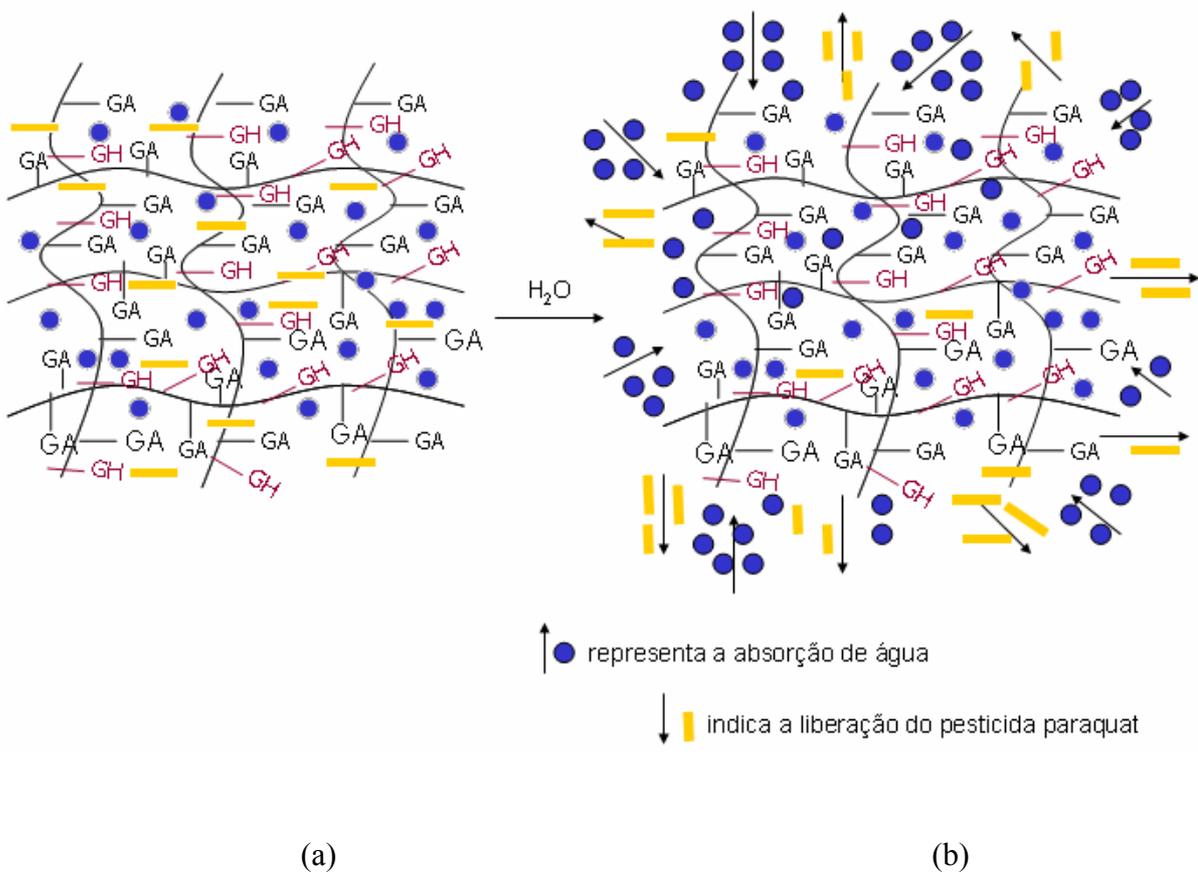


FIGURA 4.13: Representação de um hidrogel (a) após o processo de adsorção semelhante descrito na FIGURA 4.3 e (b) no processo de liberação controlada.

Na TABELA 4.2 são mostrados os valores de n e k para diferentes hidrogéis estudados. Pelas análises do parâmetro cinético n dos hidrogéis pode-se observar que para altas concentrações de MC, a difusão do pesticida paraquat seguiu o modelo de difusão por transporte anômalo. Já em baixas concentrações

de MC (até 0,5 %), o modelo que melhor representa o processo difusional do paraquat é o modelo de transporte *Fickiano*. Pode-se perceber ainda, que de maneira geral, o aumento das concentrações de AAm e MC provoca diminuições significativas nos valores de k , indicando que a liberação do pesticida paraquat torna-se mais prolongada à medida que se aumentam os grupamentos hidroxilas e a rigidez da cadeia polimérica.

Dentre os hidrogéis sintetizados contendo 6,0 % de AAm, o hidrogel contendo 1,0 % de MC apresentou a constante cinética k ligeiramente menor que hidrogéis contendo 0,5 % de MC. No entanto, pelos resultados demonstrados na FIGURA 4.11 nota-se que a taxa de liberação cumulativa de paraquat dos hidrogéis com 0,5 % é praticamente três vezes superior à taxa do hidrogel contendo 1,0 % de MC, no mesmo intervalo de tempo. Este mesmo raciocínio pode ser estendido para os demais hidrogéis sintetizados com 9,0 % e 12,0 % de AAm. Pensando em produto final, os hidrogéis compostos por 6,0 % AAm e 0,5 % MC são os mais promissores.

TABELA 4.2: Valores das constantes cinéticas n e k obtidas no estudo de liberação controlada do pesticida paraquat a partir de hidrogéis com diferentes formulações: $T = 25,0 \pm 0,1$ °C e $C_0 = 45,7$ mg L⁻¹.

Hidrogel	n	k (hora ⁻¹)
6,0 % AAm	0,44	0,529
6,0 % AAm e 0,25 % MC	0,44	0,0678
6,0 % AAm e 0,5 % MC	0,50	0,0404
6,0 % AAm e 0,75 % MC	0,63	0,0541
6,0 % AAm e 1,0 % MC	0,58	0,0375
9,0 % AAm e 0,5 % MC	0,31	0,0147
12,0 % AAm e 0,75 % MC	0,38	0,00533

4.2.4. Influência do pesticida paraquat na absorção de água dos hidrogéis

A dependência do grau de intumescimento em função da concentração de metilcelulose nos hidrogéis preparados a partir de soluções com 6,0 % de acrilamida intumescidos em diferentes soluções aquosas de paraquat é mostrada na FIGURA 4.14. Pode-se notar que os valores de Q_{eq} aumentam bruscamente com o aumento da concentração de metilcelulose. Como discutido anteriormente, para $C_0 = 0 \text{ mg L}^{-1}$ (água pura), os valores de Q_{eq} aumentam de $25,7 \pm 0,7$ para $98,1 \pm 2,4 \text{ g/g}$, quando a concentração de MC foi aumentada de 0 para 1,0 %. Para as demais soluções C_0 de paraquat foram observadas as mesmas tendências. O aumento da hidrofiliicidade de hidrogéis ocasionado pela incorporação e/ou aumento da quantidade de grupamentos hidrofílicos foi reportado em outros trabalhos descritos na literatura (ŞEN et al. 1999; ÇAYKARA e AKÇAKAYA, 2006a).

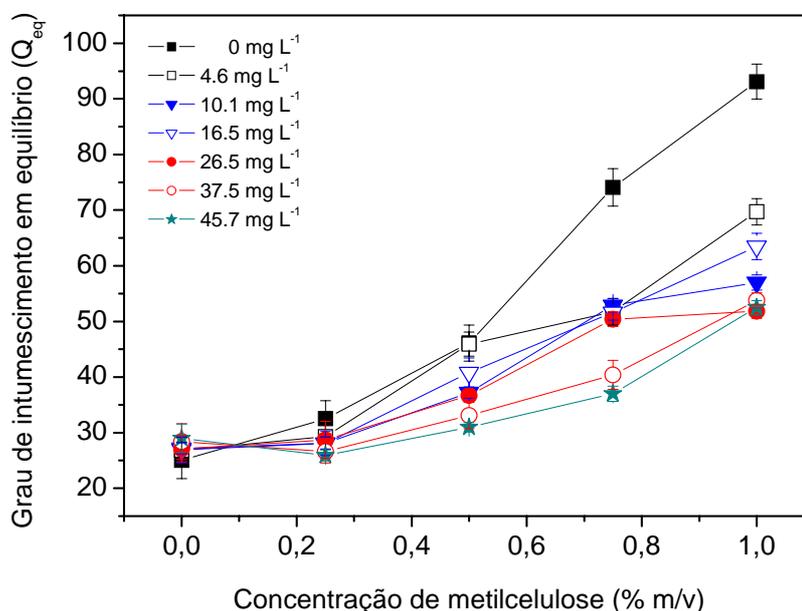


FIGURA 4.14: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração de metilcelulose para hidrogéis de PAAm-MC para $C_0 = 4,6; 10,1; 16,5; 26,5; 37,5$ e $45,7 \text{ mg L}^{-1}$: $[AAm] = 6,0 \text{ \% (m/v)}$, $[MBAAm] = 8,6 \text{ } \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Na FIGURA 4.15 é mostrada a dependência de Q_{eq} com a concentração de paraquat na solução externa de intumescimento, onde se pode observar que os valores de Q_{eq} decrescem bruscamente com o aumento da concentração de paraquat. Quando os hidrogéis de PAAm e MC são colocados em contato com a solução contendo uma dada concentração de paraquat, ocorrem interações moleculares entre grupamentos catiônicos (provenientes do paraquat) e grupamentos negativamente carregados (proveniente da MC), ocorrendo adsorção do pesticida pelos hidrogéis. Por outro lado, ao iniciar o processo de adsorção, o número relativo de grupamentos hidroxilas que permanecem livres após o processo de adsorção decresce e conseqüentemente a capacidade de adsorção do hidrogel pela água também diminui.

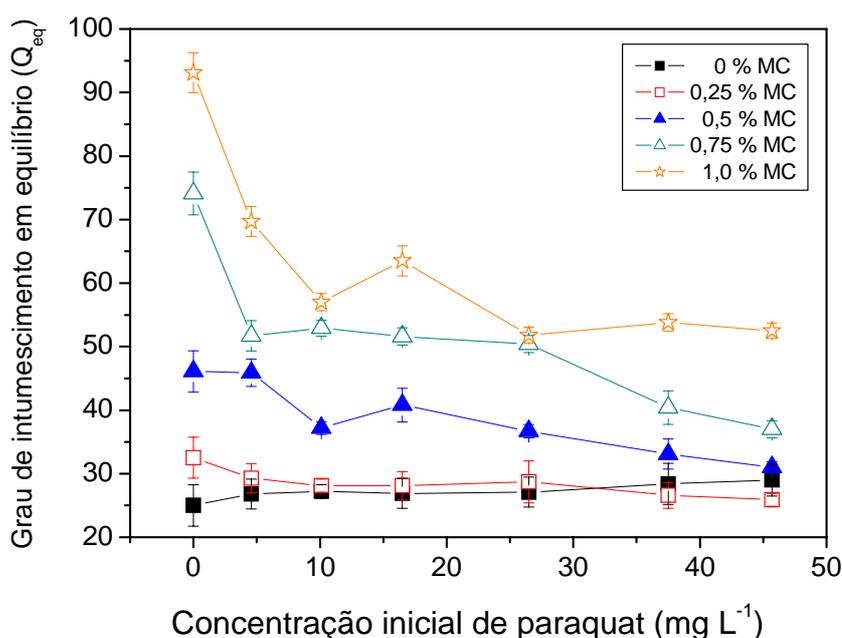


FIGURA 4.15: Dependência dos valores de Q_{eq} em função da concentração inicial de paraquat na solução de intumescimento para hidrogéis (6,0-8,6-M) com $M = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0 \%$ (m/v), $[\text{MBAAm}] = 8,6 \mu\text{mol mL}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

4.3. Conclusões

O tipo de adsorção do paraquat foi melhor descrito pelo modelo baseado nas isotermas de Freundlich. Os resultados mostraram que os valores de K_F dos hidrogéis aumentam com o aumento da concentração de metilcelulose na solução de síntese atingindo um valor máximo em MC = 0,5 % ($K_F = 0,619 \text{ L g}^{-1}$). Adicionalmente, os valores de $1/n$ mostraram que o processo de adsorção é mais favorável para hidrogéis com concentração de metilcelulose menor que 0,5 %. Sendo que o máximo do processo de adsorção ocorre para $1/n \approx 1$, hidrogéis constituídos por 3,6 % AAm e 0,5 % MC e 6,0 % de AAm e 0,5 % MC, em torno de 14 mg por grama de hidrogel. Do ponto de vista econômico, os hidrogéis constituídos por 3,6 % AAm e 0,5 % MC são mais viáveis, apesar de suas propriedades mecânicas não satisfatórias. O uso dos hidrogéis contendo 6,0 % de AAm, propriedades mecânicas satisfatórias, poderia se tornar uma outra alternativa.

A adsorção do pesticida paraquat provoca diminuição significativa nas propriedades hidrofílicas dos hidrogéis de PAAm e MC, devido à diminuição no número relativo de grupamentos hidroxilas que permanecem livres após o processo de adsorção.

Os resultados de liberação controlada do pesticida paraquat a partir de hidrogéis de PAAm indicaram que o processo é fortemente dependente das concentrações de AAm, MC e paraquat. A liberação do pesticida paraquat torna-se mais prolongada à medida que se aumentam os grupamentos hidroxilas e a rigidez da cadeia polimérica.

Isto nos leva a concluir que esses novos hidrogéis, especialmente os hidrogéis compostos por 6,0 % AAm e 0,5 % devido à elevada taxa de adsorção e liberação prolongada de paraquat, são promissores para serem utilizados para aplicação em sistemas carreadores para liberação controlada e/ou prolongada de espécies agroquímicas em diferentes cultivares.

*Capítulo V: Considerações Finais e Perspectivas
Futuras*

*“Aprendi que um homem só tem o direito de olhar um
outro de cima para baixo para ajudá-lo a levantar-se”.*

Gabriel Garcia Marquez

5.1. Considerações Finais

Este trabalho teve como objetivo estudar a preparação de hidrogéis a partir do polissacarídeo biodegradável metilcelulose suportado mecanicamente em redes tridimensionais do polímero sintético poli(acrilamida) para aplicação como veículos carreadores para liberação controlada do pesticida paraquat.

O efeito das concentrações de monômeros, incluindo o agente de reticulação, metilcelulose, meio externo de intumescimento (pH e intensidade iônica) nas propriedades hidrofílicas, espectroscópicas, cinéticas, estruturais, morfológicas e mecânicas foi detalhadamente estudado.

A presença do polissacarídeo metilcelulose deixou a matriz polimérica mais flexível, sendo que a absorção de água e as propriedades mecânicas dos hidrogéis puderam ser controladas. Por exemplo, o grau de intumescimento dos hidrogéis variou entre 10 e 210 g/g. Isto mostra que em condições selecionadas, os hidrogéis podem adsorver até 210 gramas de água para cada grama de hidrogel seco.

As cinéticas de adsorção e liberação do pesticida paraquat a partir de hidrogéis sintetizados com diferentes combinações de AAm e MC foram monitoradas utilizando espectroscopia UV-Visível. Sendo que os processos mostraram forte dependência com as concentrações de AAm, MC e paraquat.

A cinética de adsorção do pesticida paraquat atingiu o estado de equilíbrio em 30 horas, sendo que a quantidade máxima de paraquat adsorvida foi igual a 14 mg g^{-1} .

O hidrogel constituído de 6,0 % de AAm libera praticamente todo o paraquat adsorvido (em torno de 3 a 4 ppm) em apenas 1 dia, devido à pequena interação que sua matriz possui com o pesticida, visto que esses hidrogéis não apresentam grupamentos aniônicos em sua estrutura. À medida que a concentração de MC é aumentada observa-se um aumento na quantidade de paraquat liberada, o que é altamente desejável. O hidrogel constituído por 6,0 % de AAm e 0,5 % de MC apresentou o máximo de liberação de paraquat, em

torno de 23 ppm em um tempo mais prolongado (aproximadamente 20 dias de investigação). O aumento da concentração de AAm, aumento da rigidez da matriz polimérica, provoca diminuição considerável na percentagem de pesticida liberado. Isto indica que a interação pesticida-matriz é mais favorável nessas condições. Outro fator que contribui para esse efeito é o menor grau de intumescimento.

Os materiais que apresentaram melhores propriedades de adsorção e liberação do pesticida foram os hidrogéis sintetizados utilizando 0,5 % de MC e 3,6 ou 6,0 % de AAm. Do ponto de vista econômico, os hidrogéis constituídos por 3,6 % AAm e 0,5 % MC são os mais viáveis. No entanto, esses hidrogéis apresentam propriedades mecânicas não satisfatórias, dificultando até o manuseamento dos mesmos. Contudo, dependendo dos moldes industriais esse empecilho não inviabilizaria sua aplicação. Por outro lado, as propriedades mecânicas dos hidrogéis contendo 6,0 % de AAm são bem satisfatórias e, portanto seu uso industrial poderia se tornar mais interessante.

O estudo destes materiais possibilitou a otimização do controle da cinética de liberação do paraquat (até 30 dias) por meio do controle da hidrofiliabilidade dos mesmos através da variação entre a relação acrilamida / metilcelulose na solução formadora dos hidrogéis. Por tudo apresentado e pela alta absorção de água dos hidrogéis, o que permite rápida absorção de água, estes materiais podem ser considerados como promissores para serem aplicados em diferentes campos na agricultura, destacando a liberação controlada de insumos agrícolas.

5.2. Perspectivas Futuras

Os estudos apresentados mostraram que é bastante promissora a aplicação desses hidrogéis em sistemas de liberação controlada de pesticidas, principalmente para pesticidas catiônicos.

Algumas etapas podem ser sugeridas para dar continuidade à linha de pesquisa:

- estudar o processo de liberação do pesticida paraquat em solos;
- avaliar o processo de degradação dos hidrogéis contendo ou não pesticida;
- investigar a potencialidade de novos hidrogéis e também hidrogéis já reportados na literatura para outras aplicações;
- analisar o comportamento de outros pesticidas;
- estudar o processo de liberação de nutrientes a base de nitrogênio, fósforo e potássio (conhecidos como NPK) a partir dos hidrogéis de PAAM-MC e também de outros hidrogéis.

Capítulo VI: Referências Bibliográficas

“O mal de quase todos nós é que preferimos ser arruinados pelo elogio a ser salvos pela crítica”.

Norman Vincent

- ABEDI-KOUPAI, J.; SOHRAB, F. & SWARBRICK, G. "Evaluation of hydrogel application on soil water retention characteristics". *J. Plant Nutr.*, **31**: 317, 2008.
- ALEMZADEH, I. & VOSSOUGH M. "Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel". *Chem. Eng. Process*, **41**: 707, 2002.
- ALONSO, G.; RIVER, J. L.; MENDOZA, A. M. & MENDEZ, M. L. "Effect of temperature and pH on swelling behavior of hydroxyethyl cellulose-acrylamide hydrogel". *E-polymers*, artigo 150, 2007.
- AMSDEN, B. "An obstruction-scaling model for diffusion in homogeneous hydrogels". *Macromolecules*, **32**: 874, 1999.
- Annual Book of ASTM Standards, 1992, 8.01.
- AOUADA, F. A.; GUILHERME, M. R.; CAMPESE, G. M.; GIROTTO, E. M.; RUBIRA, A. F. & MUNIZ, E. C. "Electrochemical and mechanical properties of hydrogels based on conductive poly(3,4-ethylene dioxythiophene) / poly(styrenesulfonate) and PAAm". *Polym. Test.*, **25**: 158, 2006a.
- AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; FERNANDES, P. R. G.; MUKAI, H.; SILVEIRA, A. C. F. da; ITRI, R.; RUBIRA, A. F. & MUNIZ, E. C. "Birefringent hydrogels based on PAAm and lyotropic liquid crystal: Optical, morphological and hydrophilic characterization". *Eur. Polym. J.*, **42**: 2781, 2006b.
- AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; MENEZES, E. D.; NOGUEIRA, A. R. A. & MATTOSO, L. H. C. "Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **32**: 1643, 2008.
- AOUADA, F. A.; MUNIZ, E. C.; VAZ, C. M. P. & MATTOSO, L. C. M. "Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose". *Quím. Nova*, aceito, 2009.
- ART, H. W. *Dicionário de ecologia e Ciências ambientais*. São Paulo. Companhia Melhoramentos, 1998.
- AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S. & DUMAN, I. "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties". *Microporous Mesoporous Mater.*, **66**: 189, 2003.
- AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A. & GONÇALVES, A. C. A. "Uso de hidrogéis na agricultura". *Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais*, **1**: 23, 2002.
- BAJPAI, A. K. & GIRI, A. "Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals". *React. Funct. Polym.*, **53**: 125, 2002.
- BAJPAI, A. K. & GIRI, A. "Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical". *Carbohydr. Polym.*, **53**: 271, 2003.
- BASSIL, M.; DAVENAS, J. & EL TAHCHI, M. "Electrochemical properties and actuation mechanisms of polyacrylamide hydrogel for artificial muscle application". *Sens. Actuators, B.*, **134**: 196, 2008.
- BAYRAK, Y. "Application of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption". *Microporous Mesoporous Mater.*, **87**: 203, 2006.
- BODUGOZ-SENTURK, H.; MACIAS, C. E.; KUNG, J. H. & MURATOGLU, O. K. "Poly(vinyl alcohol)-acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute". *Biomaterials*, **30**: 589, 2009.
- BRANNON-PEPPAS, L. "Polymers in Controlled Drug Delivery", 1997. Disponível em <<http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html>>, acessado em 18/02/2009.
- BRUNS, R. E.; NETO B. B. & SCARMÍNIO, I. S. "Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria". Editora da Unicamp: Campinas, 2001.
- BUCHHOLZ, F. L. & GRAHAM, A. T. *Modern Superabsorbent Polymer Technology*, Wiley-VCH, New York, 1997.

- BÜCKEL, K. H. "Chemistry of Pesticides": New York: John Wiley and Sons, 1983.
- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, fifth ed., Wiley, New York, 1999.
- CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros* – São Paulo, SP: Artliber Editora, 2002.
- CAULFIELD, M. J.; HAO, X.; QIAO, G. G. & SOLOMON, D. H. "Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide". *Polymer*, **44**: 1331, 2003.
- CAULFIELD, M. J.; HAO, X.; QIAO, G. G. & SOLOMON, D. H. "Degradation on polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide gels". *Polymer*, **44**: 3817, 2003.
- ÇAYKARA, T. & AKÇAKAYA, I. "Synthesis and network structure of ionic poly(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Comparison of swelling degree with theory". *Eur. Polym. J.*, **42**: 1437, 2006a.
- ÇAYKARA, T.; KIPER, S. & DEMIREL, G. "Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants". *Eur. Polym. J.*, **42**: 348, 2006b.
- CHEN, C.; LI, X.; ZHA, D.; TAN, X. & WANG, X. "Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes". *Colloids Surf., A*, **302**: 449, 2007.
- CHIU, H. C.; HSIUE, T. & CHEN, W. Y. "FTIR ATR measurements of the ionization extent of acrylic acid within copolymerized methacrylated dextran/acrylic acid networks and its relation with pH/salt concentration induced equilibrium swelling". *Polymer*, **45**: 1627, 2004.
- COLES, C. A. & YONG, R. N. "Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments". *Eng. Geo.*, **85**: 19, 2006.
- CUGGINO, J. C.; IGARZABAL, C. I. A.; RUEDA, J. C.; QUINZANI, L. M.; KOMBER, H. & STRUMIA, M. C. "Synthesis and characterization of new hydrogels through copolymerization of N-acryloyl-tris-(hydroxymethyl)aminomethane and different crosslinking agents". *Eur. Polym. J.*, **44**: 3548, 2008.
- ECOBICHON, D. J. "Toxic effects of pesticides". In: AMDUR, M. O.; DOULL, J.; KLAASE, C. D. (Ed.). *Casarett and Doull's toxicology: the basic science and poisons*. 4. ed. New York: Mc Graw Hill, 1991.
- FARIA, N. M. X.; FACCHINI, L. A.; FASSA, A. G. & TOMASI, E. "Trabalho rural e intoxicações por agrotóxicos". *Cad. Saúde Pública*, **20**: 1298, 2004.
- FENG, X. D.; GUO, X. Q. & QIU, K. Y. "Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine". *Makromol. Chem.*, **189**: 77, 1988.
- FLORY, P. J. & REHNER, J. J. "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II: Swelling". *J. Chem. Phys.*, **11**: 521, 1943.
- FORATO, L. A.; YUSHMANOV, V. E. & COLNAGO, L. A. "Interaction of two prolamins with oleic acid by ¹³C NMR". *Biochemistry*, **43**: 7121, 2004.
- GE, D.; SHI, W.; REN, L.; ZHANG, F.; ZHANG, G.; ZHANG, X. & ZHANG, Q. "Variation analysis of affinity-membrane model based on Freundlich adsorption". *J. Chromatogr., A*, **1114**: 40, 2006.
- GEORGE, M. & ABRAHAM, T. E. "pH sensitive alginate-guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs". *Int. J. Pharm.*, **335**: 123, 2007.
- GUERRA, M. de S. "O receituário agrônômico como medida preventiva de acidentes e intoxicações pela exposição e ou manipulação de defensivos agrícolas". In.: Centro de Estudos Toxicológicos /RS. *Fundamentos do Receituário Agrônômico*. Pelotas: CET-RS. EMBRATER, 1978.

- GUILHERME, M. R.; CAMPESE, G. M.; RADOVANOVIC, E.; RUBIRA, A. F.; TAMBOURGI, E. B. & MUNIZ, E. C. "Thermo-responsive sandwiched-like membranes of IPN-PNIPAAm/PAAm hydrogels". *J. Membr. Sci.*, **275**: 187, 2006.
- GUILHERME, M. R.; SILVA, R. da; RUBIRA, A. F.; GEUSKENS, G. & MUNIZ, E. C. "Thermo-sensitive hydrogels membranes from PAAm networks and entangled PNIPAAm: effect of temperature, cross-linking and PNIPAAm contents on the water uptake and permeability." *React. Funct. Polym.*, **61**: 233, 2004.
- GUO, B. L. & QING-YU, G. "Preparation and properties of a pH / temperature - responsive carboxymethyl chitosan / poly(N-isopropylacrylamide) semi-IPN hydrogel for oral delivery of drugs". *Carbohydr. Res.*, **342**: 2416, 2007.
- GUO, M.; LIU, M.; ZHAN, F. & WU, L. "Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**: 4206, 2005.
- GUTOWSKA, A.; BAE, Y. H.; JACOBS, H.; FEIJEN, J. & KIM, S. W. "Thermosensitive Interpenetrating Polymer Networks: Synthesis, characterization, and macromolecular release". *Macromolecules*, **27**: 4167, 1994.
- HASHIMOTO, K.; SAKAMOTO, J. & TANII, H. "Neurotoxicity of acrylamide and related compounds and their effects on male gonads in mice". *Arch. Toxicol.*, **47**: 179, 1984.
- HAZER, O.; SOYKAN, C. & KARTAL, S. "Synthesis and swelling behavior analysis of poly(acrylamidoxime-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) hydrogels". *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **45**: 45, 2008.
- HERMANS, P. H. & WEIDINGER, A. "Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers: A background analysis". *J. Appl. Phys.*, **19**: 491, 1948.
- HUANG, L.-Y.; YANG, M.-C. "Behaviors of controlled drug release of magnetic-gelatin hydrogel coated stainless steel for drug-eluting-stents application". *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**: 2874, 2007.
- HUANG, Y.; YU, H. & XIAO, C. "pH-sensitive cationic guar gum/poly (acrylic acid) polyelectrolyte hydrogels: Swelling and in vitro drug release". *Carbohydr. Polym.*, **69**: 774, 2007.
- IWAKURA, C.; MURAKAMI, H.; NOHARA, S.; FURUKAWA, N. & INOUE, H. "Charge-discharge characteristics of nickel/zinc battery with polymer hydrogel electrolyte". *J. Power Sources*, **152**: 291, 2005.
- JEON, O.; SONG, S. J.; LEE, K. J.; PARK, M. H.; LEE, S. H.; HAHN, S. K.; KIM, S. & KIM, B. S. "Mechanical properties and degradation behaviors of hyaluronic acid hydrogels cross-linked at various cross-linking densities". *Carbohydr. Polym.*, **70**: 251, 2007.
- JOHNSON, B. D.; BEEBE, D. J. & CRONE, W. C. "Effects of swelling on the mechanical properties of a pH-sensitive hydrogel for use in microfluidic devices". *Mater. Sci. Eng., C*, **24**: 575, 2004.
- JUNTER, G. -A. & VINET, F. "Compressive properties of yeast cell-loaded Ca-alginate hydrogel layers: Comparison with alginate-CaCO₃ microparticle composite gel structures". *Chem. Eng. J.*, **145**: 514, 2009.
- KARADAG, E.; UZUM, O. B. & SARAYDIN, D. "Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels". *Mater. Design*, **26**: 265, 2005.
- KAŞGÖZ, H. "Aminofunctionalized acrylamide-maleic acid hydrogels: Adsorption of indigo carmine". *Colloids Surf., A*, **266**: 44, 2005.
- KENAWY, E. R. "Biologically active polymers: controlled-release formulations based on crosslinked acrylamide gel derivatives". *React. Funct. Polym.*, **36**: 31, 1998.
- KIRITOSHI, Y. & ISHIHARA, K. "Synthesis of hydrophilic cross-linker having phosphorylcholine-like linkage for improvement of hydrogel properties". *Polymer*, **45**: 7499, 2004.

- KIYOZUMI, T.; KANATANI, Y.; ISHIHARA, M.; SAITOH, D.; SHIMIZU, J.; YURA, H.; SUZUKI, S.; OKADA, Y. & KIKUCHI, M. "The effect of chitosan hydrogel containing DMEM/F12 medium on full-thickness skin defects after deep dermal burn". *Burns*, **33**: 642, 2007.
- KULKARNI, A. R.; SOPPIMATH, K. S.; AMINABHAVI, T. M.; DAVE, A. M. & MEHTA, M. H. "Glutaraldehyde crosslinked sodium alginate beads containing liquid pesticide for soil application". *J. Controlled Release*, **63**: 97, 2000.
- KUNDAKCI, S.; UZUM, O. B. & KARADAG, E. "Swelling and dye sorption studies of acrylamide / 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels". *React. Funct. Polym.*, **68**: 458, 2008.
- LARINI, L. Toxicologia. 2. edição. São Paulo: Manole 1987.
- LEAD, J. R.; STARCHEV, K. & WILKINSON, K. J. "Diffusion coefficients of humic substances in agarose gel and in water". *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 482, 2003.
- LEE, K.-T.; WU, N.-L. "Manganese oxide electrochemical capacitor with potassium poly(acrylate) hydrogel electrolyte". *J. Power Sources*, **179**: 430, 2008.
- LEONE, G.; DELFINI, M.; DI COCCO, M. R.; BORIONI, A. & BARBUCCI, R. "The applicability of an amidated polysaccharide hydrogel as a cartilage substitute: structural and rheological characterization". *Carbohydr. Res.*, **343**: 317, 2008.
- LIANG, R.; YUAN, H.; XI, G. & ZHOU, Q. "Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it". *Carbohydr. Polym.*, In press, 2009.
- LIN, C. C. & METTERS, A. T. "Metal-chelating affinity hydrogels for sustained protein release". *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **83**: 954, 2007.
- LIN, Z.; WU, W.; WANG, J. & JIN, X. "Studies on swelling behaviors, mechanical properties, network parameters and thermodynamic interaction of water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/novolac epoxy vinyl ester resin copolymeric hydrogels". *React. Funct. Polym.*, **67**: 789, 2007.
- LIU, H. Q.; ZHEN, M. & WU, R. H. "Ionic-strength- and pH-responsive poly[acrylamide-co-(maleic acid)] hydrogel nanofibers". *Macromol. Chem. Phys.*, **208**: 874, 2007.
- LIU, Y. & CHAN-PARK, M. B. "Hydrogel based on interpenetrating polymer networks of dextran and gelatin for vascular tissue engineering". *Biomaterials*, **30**: 196, 2009.
- LYNCH, I. & DAWSON, K. A. "Release of model compounds from "plum-pudding"-type gels composed of microgel particles randomly dispersed in a gel matrix". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 10893, 2004.
- MARQUES, M. B.; BORTOLETTO, M. E.; FREITAS, C. M.; BEZERRA, M. C. & SANTANA, R. A. L. "Intoxicações e envenenamentos acidentais no Brasil: análise epidemiológica dos casos registrados pelo Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas". *SINITOX. Inf Epidemiol SUS*, **4**: 59, 1993.
- MARTINS, M. A.; FORATO, L. A.; MATTOSO, L. H. C. & COLNAGO, L. A. "A solid state ¹³C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers". *Carbohydr. Polym.*, **64**: 127, 2006.
- MAZZOTTI, M. "Equilibrium theory based design of simulated moving bed process for a generalized Langmuir isotherm". *J. Chromatogr., A*, **1126**: 311, 2006.
- MCCOLLISTER, D.; OYEN, F. & ROWE, V. "Toxicology of acrylamide". *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **6**: 172, 1964.
- MELCHIORR, D.; REITER, R. J.; SEWERYNEK, E. HARA, M.; CHEN, L. & NISTICO, G. "Paraquat toxicity and oxidative damage". *Biochem. Pharmacol.*, **51**: 1095, 1996.
- MIKKELSEN, R. L. "Using hydrophilic polymers to improve uptake of manganese fertilizers by soybeans". *Fertil. Res.*, **41**: 87, 1995.
- MIKKELSEN, R. L.; BEHEL, A. D. & WILLIAMS, H. M. "Addition of gel-forming hydrophilic polymers to nitrogen-fertilizer solutions". *Fertil. Res.*, **36**: 55, 1993.

- MOLLOY, P. J.; SMITH, M. J.; COWLING, M. J. "The effects of salinity and temperature on the behaviour of polyacrylamide gels". *Mater. Design*, **21**: 169, 2000.
- MONTGOMERY, D. C. "*Design and Analysis of Experiments*", John-Wiley & Sons, New York, 1997.
- MORITA, T. & ASSUMPÇÃO, R.M.V. "*Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*". Editora Edgard Blucher, São Paulo, 2001.
- MOURA, M. R. de. *Caracterização de Matriz Polimérica de Hidrogel Termossensível Sintetizada a Partir de Alginato-Ca²⁺ e Poli(N-isopropil acrilamida), do Tipo IPN e Semi-IPN*. Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química – UEM, 2005. Dissertação de Mestrado, 97 p.
- MOURA, M. R. de; GUILHERME, M. R.; CAMPESE, G. M.; RADOVANOVIC, E.; RUBIRA, A. F. & MUNIZ, E. C. "Porous alginate-Ca²⁺ hydrogels interpenetrated with PNIPAAm networks: Interrelationship between compressive stress and pore morphology". *Eur. Polym. J.*, **41**: 2845, 2005.
- NARITA, A.; TAKAHARA, M.; OGINO, T.; FUKUSHIMA, S.; KIMURA, Y. & TABATA, Y. "Effect of gelatin hydrogel incorporating fibroblast growth factor 2 on human meniscal cells in an organ culture model". *The Knee*, **In Press**, 2009.
- NILASAROYA, A.; POOLE-WARREN, L. A.; WHITELOCK, J. M. & MARTENS, P. J. "Structural and functional characterisation of poly(vinyl alcohol) and heparin hydrogels". *Biomaterials*, **29**: 4658, 2008.
- NIMAH, N. M.; RYAN, J. & CHAUDHRY, M. A. "Effect of synthetic conditioners on soil water retention, hydraulic conductivity, porosity, and aggregation". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**: 742, 1983.
- OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHIN, Y. & SEO, G. "FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide". *Carbohydr. Res.*, **340**: 417, 2005.
- OLIVEIRA, R. A. DE; REZENDE, L. S.; MARTINEZ, M. A. & MIRANDA, G. V. "Influência de um polímero hidroabsorvente sobre a retenção de água no solo". *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **1**: 160, 2004.
- ONODA-YAMAMURO, N.; YAMAMURO, O.; INAMURA, Y. & NOMURA, H. "QENS study on thermal gelation in aqueous solution of methylcellulose". *Phys. B*, **393**: 158, 2007.
- OTT, E. "*High polymers – cellulose and cellulose derivatives*", Interscience Publishers Inc: New York, 1943.
- OVIDO, I. R.; MENDEZ, N. A. N.; GOMEZ, M. P. G.; RODRIGUEZ, H. C. & MARTINEZ, A. R. "Design of a physical and nontoxic crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel". *Int. J. Polym. Mater.*, **57**: 1095, 2008.
- PARK, J. S.; PARK, J. W. & RUCKENSTEIN, E. "Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels". *Polymer*, **42**: 4271, 2001.
- PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W. & ICHIKAWA, H. "Hydrogels in pharmaceutical formulations". *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **50**: 27, 2000.
- PIMENTEL, D. "Amounts of pesticides reaching target pest: environmental impacts and ethics". *J. Agr. Environ. Ethic.*, **8**: 17, 1995.
- POURJAVADI, A.; BARZEGAR, SH. & ZEIDABADI, F. "Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of κ -carrageenan grafted acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems". *React. Funct. Polym.*, **67**: 644, 2007.
- PRONIEWICZ, L. M.; PALUSZKIEWICZ, C.; WESELUCHA-BIRCZYNSKA, A.; MAJCHERCZYK, H.; BARANSKI, A. & KONIECZNA, A. "FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose". *J. Mol. Struct.*, **596**: 163, 2001.

- REDDY, S. M.; SINHA, V. R. & REDDY, D. S. “Novel oral colon-specific drug delivery systems for pharmacotherapy of peptide and nonpeptide drugs”. *Drug Today*, **35**: 537, 1999.
- REDDY, T. T.; LAVENANT, L.; LEFEBVRE, J. & RENARD, D. “Swelling behavior and controlled release of theophylline and sulfamethoxazole drugs in β -Lactoglobulin protein gels obtained by phase separation in water/ethanol mixture”. *Biomacromolecules*, **7**: 323, 2006.
- RITGER, P. L. & PEPPAS, N. A. “A simple equation for description of solute release II: Fickian and anomalous release from swellable devices”. *J. Controlled Release*, **5**: 37, 1987.
- RODRÍGUEZ, D. E.; ROMERO GARCIA, J.; RAMÍREZ VARGAS, E.; LEDEZMA PÉREZ, A. S. & ARÍAS MARÍN, E. “Synthesis and swelling characteristics of semi interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(acrylamide) and poly(γ glutamic acid)”. *Mater. Lett.*, **60**: 1390, 2006.
- ROY, A.; BAJPAI, J. & BAJPAI, A. K. “Dynamics of controlled release of chlorpyrifos from swelling and eroding biopolymeric microspheres of calcium alginate and starch”. *Carbohydr. Polym.*, **76**: 222, 2009.
- SADEGHI, M. & HOSSEINZADEH, H. „Synthesis of starch-poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt and pH-Responsiveness properties as a drug delivery system”. *J. Bioact. Compat. Pol.*, **23**: 381, 2008.
- SANTÍN, C.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; OTERO, X. L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. & ALVAREZ, M. Á. “Characterization of humic substances in salt marsh soils under sea rush (*Juncus maritimus*)”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **79**: 541, 2008.
- ŞEN, M.; KANTOĞLU, O. & GÜVEN, O. “The effect of external stimuli on the equilibrium swelling properties of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) poly-electrolyte hydrogels”. *Polymer*, **40**: 913, 1999.
- SERRA, L.; DOMÉNECH, J. & PEPPAS, N. A. “Drug transport mechanisms and release kinetics from molecularly designed poly(acrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels”. *Biomaterials*, **27**: 5440, 2006.
- SHAVIT, U.; SHAVIV, A.; SHALIT, G. & ZASLAVSKY, D. “Release characteristics of a new controlled release fertilizer”. *J. Controlled Release*, **43**: 131, 1997.
- SIITIG, M. *Pesticide manufacturing and toxic materials control encyclopedia* – Park Ridge: Noyes Data, 1980.
- SILVA, C. L. da. *Análise da Vulnerabilidade Ambiental aos Principais Pesticidas Recomendados Para os Sistemas de Produção de Algodão, Arroz, Café, Cana-de-Açúcar, Citros, Milho e Soja*. Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, 2004. Tese de Doutorado, 116 p.
- SILVA, C. M. S. & FAY, E. F. *Agrotóxicos & Ambientes* – Brasília, DF: Embrapa Informação tecnológica, 2004.
- SILVA, O. B. da. *Estudo Estatístico do Desempenho Analítico das Técnicas Eletroquímicas VPD, VOQ e MVOQ para a Redução do Herbicida Paraquat em UME-Au e Sua Quantificação em Águas Puras e Naturais*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – USP, 2008. Dissertação de Mestrado, 87 p.
- SINGH, B. & CHAUHAN, N. “Modification of psyllium polysaccharides for use in oral insulin delivery”. *Food Hydrocolloids*, **23**: 928, 2009.
- SINGH, B.; SHARMA, D. K. & GUPTA, A. “In vitro release dynamics of thiram fungicide from starch and poly(methacrylic acid)-based hydrogels”. *J. Hazard. Mater.*, **154**: 278, 2008.
- SINGH, B.; SHARMA, N. & CHAUHAN, N. “Synthesis, characterization and swelling studies of pH responsive psyllium and methacrylamide based hydrogels for the use in colon specific drug delivery”. *Carbohydr. Polym.*, **69**: 631, 2007.

- SOPPIRNATH, K. S. & AMINABHAVI, T. M. "Water transport and drug release study from cross-linked polyacrylamide grafted guar gum hydrogel microspheres for the controlled release application". *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **53**: 87, 2002.
- SORBARA, L.; JONES, L. & WILLIAMS-LYN, D. "Contact lens induced papillary conjunctivitis with silicone hydrogel lenses". *Contact Lens and Anterior Eye*, **32**: 93, 2009.
- SPADOTTO, C. A. Uso de Herbicidas no Brasil. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002. [online] Disponível: <http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/>, acessado em 18/02/2009.
- SPILLER, K. L.; LAURENCIN, S. J.; CHARLTON, D.; MAHER, S. A. & LOWMAN, A. M. "Superporous hydrogels for cartilage repair: Evaluation of the morphological and mechanical properties". *Acta Biomaterialia*, **4**: 17, 2008.
- SRIAMORNSAK, P.; THIRAWONG, N.; WEERAPOL, Y.; NUNTHANID, J. & SUNGTHONGJEEN, S. "Swelling and erosion of pectin matrix tablets and their impact on drug release behavior". *Eur. J. Pharm. Sci.*, **67**: 211, 2007.
- TANG, C.; YE, S. & LIU, H. "Electrospinning of poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA) and water swelling behavior of crosslinked/hydrolyzed SMA hydrogel nanofibers". *Polymer*, **48**: 4482, 2008.
- TANG, Q. W.; WU, J. H.; SUN, H.; FAN, S.; HU, D. & LIN, J. M. "Superabsorbent conducting hydrogel from poly(acrylamide-aniline) with thermo-sensitivity and release properties". *Carbohydr. Polym.*, **73**: 473, 2008.
- TANG, Y. -F.; DU, Y. -M.; HU, X. -W.; SHI, X. -W. & KENNEDY, J. F. "Rheological characterisation of a novel thermosensitive chitosan/poly(vinyl alcohol) blend hydrogel". *Carbohydr. Polym.*, **67**: 491, 2007.
- TEARE, R. D. "Poisoning by paraquat". *Med. Sci. Law*, **16**: 9, 1976.
- TOKUYAMA, H.; ISHIHARA, N. & SAKOHARA, S. "Effects of synthesis-solvent on swelling and elastic properties of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels". *Eur. Polym. J.*, **43**: 4975, 2007.
- TOMIHATA, K. & IKADA, Y. "Crosslinking of hyaluronic acid with glutaraldehyde". *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**: 3553, 1997.
- TONG, Z.; YUHAI, L.; SHIHUO, Y. S. & ZHONGYI, H. "Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled-release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate". *Biosyst. Eng.*, **102**: 44, 2009.
- TSAI, W. T.; LAI, C. W. & HSIEN, K. J. "Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth". *Chemosphere*, **55**: 829, 2004.
- VALENTE, A. J. M.; SOBRAL, A. J. F. N.; JIMÉNEZ, A.; PATACHIA, S.; OLIVEIRA, A. R. C. B. & LOBO, V. M. M. "Effect of different electrolytes on the swelling properties of calyx[4]pyrrole containing polyacrylamide membranes". *Eur. Polym. J.*, **42**: 2059, 2006.
- WANG, M.; XU, L.; JU, X.; PENG, J.; ZHAI, M.; LI, J. & WEI, G. "Enhanced radiation crosslinking of carboxymethylated chitosan in the presence of acids or polyfunctional monomers". *Polym. Degrad. Stab.*, **93**: 1807, 2008.
- WANG, Q.; OGAWA, K.; TOMA, K. & TAMIAKI, K. "Smart pH sensitive luminescent hydrogel based on Eu (III) β -diketonate complex and its enhanced photostability". *J. Photochem. Photobiol., A*, **201**: 87, 2009.
- WANG, S. C.; CHEN, B. H.; WANG, L. F. & CHEN, J. S. "Characterization of chondroitin sulfate and its interpenetrating polymer network hydrogels for sustained-drug release". *Int. J. Pharm.*, **329**: 103, 2007.
- WANG, Y. T. & BOOGHER, C. A. "Effect of a medium-incorporated hydrogel on plant growth and water use of two foliage species". *J. Environ. Horticulture*, **5**: 125, 1987.
- WU, L. & LIU, M. "Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention". *Carbohydr. Polym.*, **72**: 240, 2008.

- YANG, J.; WANG, F. & TAN, T. W. "Synthesis and characterization of a novel soil stabilizer based on biodegradable poly(aspartic acid) hydrogel". *Korean J. Clin. Eng.*, **25**: 1076, 2008.
- YU, B.; WANG, C.; JU, Y. M.; WEST, L.; HARMON, J.; MOUSSY, Y. & MOUSSY, F. "Use of hydrogel coating to improve the performance of implanted glucose sensors". *Biosens. Bioelectron.*, **23**: 1278, 2008.
- YU, H. & XIAO, C. "Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan crosslinked gelatin for in vitro drug delivery". *Carbohydr. Polym.*, **72**: 479, 2008.
- ZHANG, H. T.; BHAT, R. & JANDT, K. D. "Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties". *Acta Biomater.*, **5**: 488, 2009.
- ZHANG, L.; RAKOTONDRADANY, F.; MYLES, A. J.; FENNIRI, H. & WEBSTER, T. J. "Arginine-glycine-aspartic acid modified rosette nanotube-hydrogel composites for bone tissue engineering". *Biomaterials*, **30**: 1309, 2009.
- ZHANG, R.; TANG, M.; BOWYER, A.; EISENTHAL, R. & HUBBLE, J. "A novel pH- and ionic-strength-sensitive carboxy methyl dextran hydrogel". *Biomaterials*, **26**: 4677, 2005.
- ZHAO, L.; XU, L.; MITOMO, H. & YOSHII, F. "Synthesis of pH-sensitive PVP/CM-chitosan hydrogels with improved surface property by irradiation". *Carbohydr. Polym.*, **64**: 473, 2006.
- ZHOU, Y.; YANG, D.; GAO, X.; CHEN, X.; XU, Q.; LU, F. & NIE, J. "Semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on water-soluble N-carboxylethyl chitosan and photopolymerized poly (2-hydroxyethyl methacrylate)". *Carbohydr. Polym.*, **75**: 293, 2009.
- www.lead.org.br/article/view/2683, acessado em 20/02/09.