



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**Hidrogéis e copolímeros de Goma do Cajueiro e
Poliacrilamida**

Durcilene Alves da Silva

Tese de Doutorado



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**Hidrogéis e copolímeros de Goma do Cajueiro e
Poliacrilamida**

Durcilene Alves da Silva

Tese submetida à
coordenação do curso de
Pós-graduação em Química
Inorgânica, como requisito
parcial para obtenção do
grau de Doutor.

FORTALEZA – CEARÁ

Setembro - 2006

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Ana Cristina Azevedo U. Melo CRB-3/572

S579h Silva, Durcilene Alves da

Hidrógeis e copolímeros de goma do cajueiro e poliacilamida / Durcilene Alves da Silva.

158f., il. color. enc.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

Área de Concentração : Polímeros Naturais

Orientadora: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa

Co-orientadora : Profa. Dra. Regina Célia Monteiro de Paula

1. Goma do cajueiro 2. Poliacrilamida 3. Hidrogéis 4. Condicionador de solos 5. Polissacarídeos I. Feitosa, Judith Pessoa de Andrade (orient.) II. Paula, Regina Célia Monteiro de (co-orient.) III. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Química Inorgânica IV. Título

CDD 546

O presente trabalho se desenvolveu sob orientação da professora **Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa**, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Durcilene Alves da Silva

Tese aprovada em: 05/10/2006

Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
(Orientador-UFC)

Dr. Derval dos Santos Rosa
(USF)

Dra. Rosangela Balaban Garcia
(UFRN)

Dra. Regina Célia Monteiro de Paula
(UFC)

Dra. Sandra de Aguiar Soares
(UFC)

À Deus por todas as conquistas.

À meus pais, José e Maria.

À professora Judith Pessoa de Andrade Feitosa pela orientação desse trabalho, pelo carinho, apoio e incentivo desde os tempos de iniciação científica.

À professora Regina Célia Monteiro de Paula pela co-orientação deste trabalho, e por sua amizade, paciência e incentivo deste os tempos de Iniciação Científica e Mestrado e por seu apoio durante todo o curso.

AGRADECIMENTOS

Ao Antonio Sávio, pela intensa colaboração nas discussões do trabalho durante todo o curso de doutorado, pelo companheirismo, criatividade e presteza na solução dos problemas.

As professoras Sandra de Aguiar Soares e Rosângela Regia Lima Vidal pela contribuição nas discussões desse trabalho.

Ao Prof. Derval dos Santos Rosa pela colaboração e ensaios de biodegradação realizados na Universidade de São Francisco.

Ao Prof. Edvani Muniz pelos ensaios mecânicos.

Ao Prof. Ricardo Michel pela acolhida e ensaios de espalhamento de luz no Instituto de Macromoléculas.

Ao Laboratório LACAN pelas Micrografias dos hidrogéis.

Ao Prof. Edilberto Silveira, Jeanny Maciel e Daniel Esdras pelos espectros de RMN fornecidos pelo Cenaurem.

À Tereza pelas curvas de análise térmica.

Em especial a Jeanny Maciel pelo carinho, paciência e amizade sincera durante os últimos anos e por sua presença, apoio e colaboração durante a execução desse trabalho.

À Pablyana Leila pela amizade, incentivo e pelas inúmeras discussões científicas e enriquecedoras compartilhadas durante o curso.

À Ana Cristina pelo carinho e generosidade, desde os tempos de iniciação científica e à Marília de Albuquerque, por todo o apoio e amizade.

À Aliny Abreu, Ana Ellen, Conceição Lucena, Lêonia Gonzaga, Lucy Ono, e Manoel Neto pelo carinho, amizade e companheirismo.

Aos colegas do grupo do Laboratório de Polímeros: Dráulio, Helder, Guilherme, J.Junior, Célio, Junior, Rafael, Maslândia, Janaína, Clara, Elenir, Matheus, Nádia, Alexandra, Roberto, Fabrício e Igor, pela convivência amigável.

Ao coordenador do Curso de Pós-graduação Prof. Luiz Gonzaga por sua dedicação e prestatividade.

Aos Professores e alunos do programa de Pós-graduação que de algum modo contribuíram para a execução desse trabalho.

Ao Orlando pela amizade e atenção.

Ao CNPq e programa CT-HIDRO pela bolsa concedida.

Índice Geral

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de tabelas.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. Poliacrilamida.....	3
1.2 Goma do cajueiro.....	6
1.2.1 Modificação e aplicação.....	10
1.3 Copolimerização.....	12
1.4 Hidrogéis.....	16
1.4.1 Polímeros e hidrogéis superabsorventes.....	20
1.5. Polímeros como condicionadores de solo.....	24
1.5.1 Interação com o solo.....	28
1.6. Poliacrilamida /polissacarídeos.....	32
2. OBJETIVOS.....	35
2.1. Objetivos específicos.....	35
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.1. Material.....	37
3.2. Reação de copolimerização.....	37
3.3. Preparação dos hidrogéis.....	38
3.3.1 Hidrólise dos hidrogéis.....	39
3.4. Espectroscopia de infravermelho.....	39
3.5. Distribuição de massa molar.....	39
3.6. Espalhamento de luz.....	39
3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.8. Análise termogravimétrica.....	40
3.8.1. Ozawa.....	41
3.9. Viscosidade intrínseca e aparente.....	41
3.10. Reologia dinâmica.....	41
3.11. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	41
3.12. Análise elementar.....	42
3.13. Experimentos de intumescimento.....	42
3.13.1 Efeito da força iônica e do tipo de metal.....	42
3.13.2 Efeito do pH.....	42
3.13.3 Efeito da repetição do processo de secagem e intumescimento.....	42
3.13.4 Cinética de retenção de água.....	43
3.15. Ensaio de liberação de nitrato de potássio.....	43
3.16. Medidas mecânicas.....	43
3.17. Ensaio de biodegradação.....	43
4.1. RESULTADOS- COPOLÍMEROS.....	47
4.1.1 FTIR.....	49
4.1.2 Ressonância magnética nuclear.....	52
4.1.3 Estudo reológico.....	55
4.1.4 Estimativa de massa molar.....	58
4.1.5 Análise elementar.....	61
4.1.6 Análise térmica.....	62
4.2. RESULTADOS- HIDROGÉIS.....	68
4.2.1 Análise elementar.....	68

4.2.2	Análise térmica.....	68
4.2.3	Hidrólise dos hidrogéis.....	72
4.2.4	Determinação da percentagem de solúveis.....	73
4.2.5	Cinética de intumescimento.....	76
4.2.5.1	Efeito da presença de polissacarídeo.....	76
4.2.5.2	Efeito do grau de reticulação.....	79
4.2.5.3	Efeito da adição de bicarbonato.....	81
4.2.5.4	Efeito da hidrólise.....	83
4.2.5.5	Efeito da Força iônica.....	88
4.2.5.6	Efeito do pH.....	90
4.2.5.7	Efeito da temperatura.....	93
4.2.6	MEV.....	95
4.2.7	Análise da dinâmica de sorção dos hidrogéis.....	98
4.2.8	Medidas reológicas.....	101
4.2.9	Comportamento mecânico dos hidrogéis.....	107
4.2.10	Cinética de dessorção.....	109
4.2.11	Efeito de ciclos de secagem e intumescimento.....	111
4.2.12	Liberação de nitrato.....	113
4.2.13	Biodegradação.....	116
5.	CONCLUSÃO.....	122
6.	REFERENCIAS.....	124

Resumo

Derivados de poliacrilamida e goma do cajueiro foram sintetizados para o estudo desses sistemas como condicionadores de solo. Hidrogéis do tipo semi IPN e copolímeros do tipo enxertados a base de goma do cajueiro e poliacrilamida foram obtidos a partir da polimerização em solução utilizando um sistema de iniciação redox. Os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do IV, Ressonância magnética nuclear, análise termogravimétrica, análise elementar, reologia e medidas viscosimétricas. Copolímeros com diferentes % de enxertia foram obtidos variando-se a razão Monômero/polissacarídeo durante a síntese. Uma série de hidrogéis foi obtido variando-se, a quantidade de goma (5; 15; 25 e 50 mol% de goma) e a quantidade de reticulante adicionado (0,1; 0,05 e 0,01 mol % de bisacrilamida) ao meio reacional. Os hidrogéis foram caracterizados por análise termogravimétrica, reologia dinâmica, Microscopia eletrônica de varredura, capacidade de absorção em água (W_{eq}) e em meio salino. Os hidrogéis de goma/acrilamida apresentaram baixo valor de W_{eq} (22-80 g água/g gel). Um comportamento Fickiano foi observado para a dinâmica de sorção dos hidrogéis. O valor de W_{eq} de água pelos hidrogéis foi aumentado com a diminuição da concentração de reticulante e maiores valores de W_{eq} foram obtidos através da adição de bicarbonato de potássio durante a síntese do gel. Hidrogéis com características realmente superabsorventes foram obtidos após a hidrólise com NaOH. As condições de hidrólise foram otimizadas e o valor de W_{eq} máximo foi obtido a 50°C, com 1h de hidrólise utilizando NaOH 0,5M. Com a hidrólise o mecanismo de difusão de água para o hidrogel passou de Fickiano para não Fickiano. Os hidrogéis se mostraram sensíveis a variações de pH e presença de sais e um comportamento reversível foi observado. Mesmo submetidos a ciclos de secagem e intumescimento os hidrogéis conservaram suas características superabsorventes. Os dados de reologia e medidas mecânicas permitiram a determinação de parâmetros de rede dos hidrogéis. Aos hidrogéis foi incorporado nitrato de potássio como modelo de agroquímico e testes de liberação foram conduzidos a 25°C. Os resultados preliminares indicam que os hidrogéis têm potencial para utilização em sistemas de liberação controlada.

Abstract

Semi IPN hydrogels and graft copolymers based on acrylamide and cashew gum were prepared and characterized. The polymerization reaction was done in solution, using redox initiation. A series of graft copolymer varying in acrylamide concentration and keeping the concentration of the initiator and polysaccharide constant was prepared. These grafts copolymers were characterised by elemental analysis, infrared and ^{13}C NMR spectroscopy, rheological studies, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyses. Comparisons amongst grafting parameters of various natural polysaccharides reaction with polyacrylamide (PAM) were done. High percentage of acrylamide conversion and grafting efficiency were obtained for cashew gum (CG), even with low acrylamide/gum ratio. All copolymers presented intrinsic viscosity and so the hydrodynamic volume much higher than CG value and closer to the PAM. Grafting of PAM chains onto the polysaccharide enhances its thermal stability.

A series of hydrogels with different amount of gum and cross-linking agent was obtained. Thermogravimetric analysis, dynamic rheology, scanning electron microscopy and elemental analysis were the techniques used for hydrogels characterization. Swelling capacity of IPNs in presence of water and in salt were evaluated. The equilibrium swelling (W_{eq}) of gels was very low (22 - 80 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ gel). However, W_{eq} value could be increased by decreasing cross-linker concentration and adding sodium bicarbonate. Superabsorbent materials were obtained by hydrogels hydrolysis with NaOH. Fickian mechanism of water diffusion was observed for non hydrolyzed gels, different of hydrolyzed material, that presented non Fickian mechanism. Maximum W_{eq} was registered as 986 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ gel. Swelling capacity depends on pH and salt concentration. Rheological study led to characterize the materials as strong gels. Cycles of swelling and dryness decrease the W_{eq} , but not substantially. The hydrogel was loaded with KNO_3 , used as agrochemical model, and the delivery studied. The results indicate that IPN hydrogels of polyacrylamide and cashew gum could be applied as soil conditioner, as water superabsorbent.

Lista de Figuras

Figura 1-Estrutura da poliacrilamida.....	3
Figura 2-Representação esquemática da reação de polimerização e reticulação da acrilamida.....	5
Figura 3-Representação da estrutura do polissacarídeo extraído do exsudato do cajueiro.....	9
Figura 4-Representação da goma do cajueiro modificada por carboximetilação e por reticulação com epiclorigrina (B).....	11
Figura 5-Representação esquemática de copolímeros tipo enxertado.....	12
Figura 6-Esquema de reação de copolimerização por enxertia em polissacarídeos.....	14
Figura 7-Esquema de reação de copolimerização da quitosana.....	15
Figura 8-Formação da rede tridimensional do hidrogel com o processo de intumescimento.....	16
Figura 9-Representação esquemática de hidrogéis.....	18
Figura 10-Representação esquemática de hidrogéis obtidos de PAM e quitosana.....	19
Figura 11-Representação das gerações de hidrogéis superporosos (HSP).....	21
Figura 12-Representação da fotólise da poliacrilamida.....	19
Figura 13-Mecanismo de hidrólise catalisada por amidase de uma amida de baixa massa molar e potencial hidrólise de poliacrilamida.....	30
Figura 14-Espectro de Infravermelho da goma, mistura (PAM + goma) e copolímero.....	49
Figura 15-Espectro de infravermelho da goma, PAM e copolímeros.....	51
Figura 16-Espectro de RMN da goma do cajueiro.....	52
Figura 17-Espectro de RMN de ¹³ C da PAM (A) e GC-g-PAM2 (A).....	53
Figura 18-Espectro de RMN de ¹ H da PAM (A) e GC-g-PAM2 (A).....	54
Figura 19-A) Viscosidade versus Taxa de cisalhamento para os copolímeros. B) Efeito da quantidade de PAM enxertada na goma sobre a η_{abs} da solução a 2,5% e 190s ⁻¹	57
Figura 20-Cromatograma de GPC da goma, PAM e copolímeros.....	58
Figura 21-Representação esquemática de um novelo polimérico.....	59
Figura 22-Diagrama de Zimm obtido para GC-g-PAM1(A), GC-g-PAM2 (B), GC-g-PAM3(C) e GC-g-PAM4(D).....	60
Figura 23-Curva TGA para a PAM, a goma do cajueiro e copolímeros.....	63
Figura 24-DSC da PAM, goma e GC-g-PAM3 em atmosfera de nitrogênio e taxa de 10 °C/min.....	65
Figura 25-Curva TGA dos géis PAM, PAMGC75-25 e goma do cajueiro.....	69
Figura 26-Energia de ativação calculada pelo método de Osawa versus grau de conversão para os hPAM(■), PAMGC75-25 (Δ) e a goma(O).....	70
Figura 27-Curva DSC para os hidrogéis e goma do cajueiro.....	71
Figura 28-a) Reação de hidrólise alcalina de poliacrilamida b)Espectro de infravermelho dos hidrogéis PAM não hidrolisado(A), PAM (B) e PAMGC75-25 (C) hidrolisados por 1h.....	73
Figura 29-Curva de GPC dos produtos de lavagem dos géis PAM(A), PAMGC95-5 (B), PAMGC85-15 (C), PAMGC75-25 (D), PAMGC50-50 (E) e goma (F).....	74
Figura 30-Infravermelho dos produtos de lavagem dos géis PAM e PAMGC75-25.....	75
Figura 31- ¹ H do produto de lavagem do gel PAMGC75-25.....	75
Figura 32-Cinética de intumescimento em água dos hidrogéis com 0,1mol% de MBA.....	77
Figura 33-Efeito da % de PAM na capacidade de absorção dos hidrogéis com 0,1mol% de MBA.....	77
Figura 34-Curva da taxa de intumescimento dos hidrogéis 14% de monômero e 0,1mol% de MBA.....	78
Figura 35-Efeito da concentração de reticulante na cinética de intumescimento em água para os PAMGC75-25 (A) e PAM (B) com 14% monômero.....	80
Figura 36-Cinética de intumescimento em água para o hidrogel PAMGC75-25 com bicarbonato (□) e sem bicarbonato ().....	82
Figura 37-Cinética de absorção em água para o hidrogel PAMGC75-25 com 0,2 mol % de MBA.....	83
Figura 38-Cinética de intumescimento dos hidrogéis hidrolisados por 1h.....	85
Figura 39-Efeito da hidrólise e da quantidade de goma de cajueiro sobre o Weq dos hidrogéis com PAM: não hidrolisado (■) e hidrolisado (O).....	86
Figura 40-Intumescimento em solução de NaCl e CaCl ₂ (I=0,1) para o hidrogel PAMGC75-25H.....	90
Figura 41-Efeito do pH na cinética de intumescimento dos hidrogéis PAMGC.....	92
Figura 42-Efeito do pH na cinética de intumescimento para o hidrogel PAM.....	93
Figura 43-Efeito da temperatura no intumescimento em água do hidrogel PAM e PAMGC 75-25 0,05	

mol% de reticulante (A) e dos hidrogéis hidrolisados (B).	94
Figura 44-Micrografias dos hidrogéis: PAMGC85-15 (A), PAMGC75-25 (B), PAMGC50-50 (C) e PAM (D) com 0,1mol% de MBA.....	96
Figura 45-Micrografias dos hidrogéis: PAMGC7525 com bicarbonato (A) e PAMGC7525 hidrolisado (B) com 0,1% MBA.....	97
Figura 46-Micrografias dos hidrogéis: PAM(A) e PAMGC7525(B) com 0,01% MBA.....	98
Figura 47-Fotografia do hidrogel PAMGC7525 seco (A), intumescido (B) e do hidrogel PAMGC7525hidrolisado (C).....	98
Figura 48-Cinética de intumescimento em água dos hidrogéis cilíndricos PAM e PAMGC 0,1 mol% de reticulante(A) e Hidrogel PAMGC7525 hidrolisado.....	99
Figura 49-Influência da tensão no módulo de armazenamento e de perda a 1Hz de frequência para os hidrogéis de PAM com 0,1mol% de MBA.....	102
Figura 50-Influência da frequência no módulo de armazenamento e de perda para os hidrogéis PAM e PAMGC7525 com 0,1mol % de MBA.....	102
Figura 51-Influência da frequência no módulo de estocagem e de perda para os hidrogéis PAMGC7525 com 0,1 e 0,01 mol% de MBA.....	103
Figura 52-Influência da frequência no módulo de estocagem e de perda para os hidrogéis PAMGC75-25 e PAMGC7525H com 0,1 mol % de MBA.....	106
Figura 53-Influência da temperatura no módulo de estocagem e de perda para os hidrogéis PAM e PAMGC7525 com 0,1mol% de MBA.....	106
Figura 54-Influência da temperatura no módulo de elasticidade para os hidrogéis com diferentes % de MBA.....	108
Figura 55-Cinética de liberação de água para os PAMGC75-25 e PAM (0,05% de MBA) a 40°C.....	109
Figura 56-Cinética de liberação de água à temperatura de 40°C para os hidrogéis hidrolisados por 1h...110	
Figura 57-Efeito do ciclo de secagem e intumescimento na capacidade de absorção de água dos hidrogéis com 0,01 mol% de MBA.	111
Figura 58-Efeito dos ciclos de secagem no valor de Weq para os hidrogéis hidrolisados.....	112
Figura 59-Cinética de liberação de nitrato para PAM e PAMGC7525.	114
Figura 60-Liberação de nitrato para PAMGC7525 com diferente % de MBA.....	115
Figura 61-Cinética de liberação de nitrato para PAMGC7525 e PAMGC7525H.....	115
Figura 62-Massa retida dos hidrogéis de PAM/Goma de cajueiro envelhecidas em solo simulado.....	117
Figura 63-Massa retida dos hidrogéis de submetidas à degradação enzimática.....	118

Lista de Tabelas

Tabela 1-Polissacarídeos modificados por graft-copolimerização com acrilamida.	13
Tabela 2-Polímeros naturais e sintéticos utilizados para a síntese de hidrogéis.....	17
Tabela 3-Hidrogéis e suas aplicações.....	23
Tabela 4-Quantidade de goma para a síntese dos hidrogéis	38
Tabela 5- Parâmetros da reação de copolimerização para diferentes polissacarídeos.....	48
Tabela 6-Viscosidade dos copolímeros e goma do cajueiro.....	55
Tabela 7- Parâmetros moleculares determinados por espalhamento de luz.....	61
Tabela 8-Dados de análise elementar.....	62
Tabela 9-Parâmetros obtidos do TGA para a PAM, goma e copolímeros.....	64
Tabela 10-Análise elementar para os hidrogéis.....	68
Tabela 11-DTG e percentagens de perda de massa para a goma e hidrogéis.....	70
Tabela 12-Transição vítrea determinada por DSC.....	72
Tabela 13-Cinética de intumescimento dos hidrogéis(0,1mol% de reticulante)	79
Tabela 14-Grau de intumescimento W (gH ₂ O/g) em função da concentração de reticulante.	81
Tabela 15-Parâmetros da cinética de intumescimento dos hidrogéis	83
Tabela 16-Efeito das condições de hidrólise no Weq para o hidrogel PAMGC7525.	84
Tabela 17-Cinética de intumescimento dos hidrogéis 0,1mol% de reticulante e hidrolisados com 1h.....	86
Tabela 18-Hidrogéis superabsorventes formulados com polissacarídeos.....	87
Tabela 19-W (gH ₂ O/g) em função da força iônica para hidrogéis.	88
Tabela 20-Grau de intumescimento W (gH ₂ O/g) em função do tipo de metal para I=0,1.	89
Tabela 21-W (gH ₂ O/g) em função do tipo de ânion para I=0,1.	90
Tabela 22-Valores de Weq para os na presença de sais I=0,1.....	90
Tabela 23-Efeito do pH na capacidade de intumescimento dos hidrogéis com 0,05mol% de reticulante.	91
Tabela 24-Efeito do pH na capacidade de absorção de água dos hidrogéis	92
Tabela 25-Parâmetros n e k determinados para os hidrogéis cilíndricos.....	100
Tabela 26 - Parâmetros da reologia dinâmica a 1Hz (0,1mol% de reticulante).	104
Tabela 27- Parâmetros de rede para o hidrogel PAMGC7525.obtido por reologia	105
Tabela 28-Parametros de rede para os hidrogéis a 298K	108
Tabela 29-Valores de W eq para os hidrogéis após ciclos de secagem.....	112
Tabela 30-Sumário de resultados para os hidrogéis	119

1-Introdução



A preparação e aplicação de novos materiais é uma das áreas mais importantes na ciência de polímeros. Materiais poliméricos resultantes da mistura e associação de polímeros distintos, na forma de redes poliméricas interpenetradas, blendas poliméricas, copolímeros em bloco ou copolímeros graftados têm recebido atenção dos pesquisadores nos últimos anos, sobretudo devido à vasta possibilidade de aplicação destes materiais nos setores farmacêutico, médico, tecnológico e na agricultura (Bucholz e Pepas, 1994; Bae e Kim 1993; Xia e col., 2005; Toti e col., 2004; Rokhade, Patil e Aminabhavi, 2006; El-Rehim, Hegazy e El-Mohdy, 2004).

Muitos destes sistemas multi polímeros foram obtidos utilizando polímeros sintéticos (Bae e Kim 1993). Entretanto, nos últimos anos tem-se buscado utilizar polímeros naturais em conjunto com sintéticos.

A associação de polissacarídeos com polímeros sintéticos pode reforçar algumas de suas propriedades originais ou mesmo fornecer ao produto final nova funcionalidade, influenciando suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e reológicas. A abundância, o baixo custo, biodegradabilidade, e não toxidez, características de alguns polissacarídeos naturais são fatores favoráveis a sua escolha. Novos materiais têm sido obtidos a base de polissacarídeos naturais modificados, através de interação com polímeros sintéticos como a poliacrilamida, isopropilacrilamida e poliacrilatos.

A fim de aliar as propriedades apresentadas pelo polímero sintético PAM (poliacrilamida), as propriedades características de polissacarídeos naturais em um mesmo produto por meio de reação de copolimerização, a goma do cajueiro, um polímero natural de caráter regional e fácil obtenção, foi escolhida.

A poliacrilamida e/ou poliacrilatos são bastante utilizados para a obtenção de materiais superabsorventes na forma de hidrogéis, e a associação de poliacrilamida a goma do cajueiro pode ser utilizada para a obtenção de hidrogéis com a perspectiva de utilização do mesmo na agricultura como condicionador de solo.

1.1. Poliacrilamida

É um polímero orgânico sintético bastante solúvel em água, de alta massa molar e amorfo. Pode ser sintetizado por reação em cadeia como polímero neutro, aniônico ou catiônico (Figura 1) e a quantidade de carga podem ser variados por hidrólise (Seybold, 1994).

A poliacrilamida é não tóxica para o homem, animais, peixes e plantas. O monômero acrilamida, utilizado na síntese do polímero, é obtido do refino do petróleo. É neurotóxico, provoca irritação na pele e até mesmo pequena quantidade do mesmo representa risco e deve ser evitada. O FDA (Food and Drug Administration-US) regula a quantidade de acrilamida permitida como resíduo de produtos utilizados no processamento de alimentos, a qual não deve exceder 0,05%. Testes em animais têm demonstrado que a exposição ao monômero provoca danos ao sistema nervoso central e periférico (Seybold, 1994).

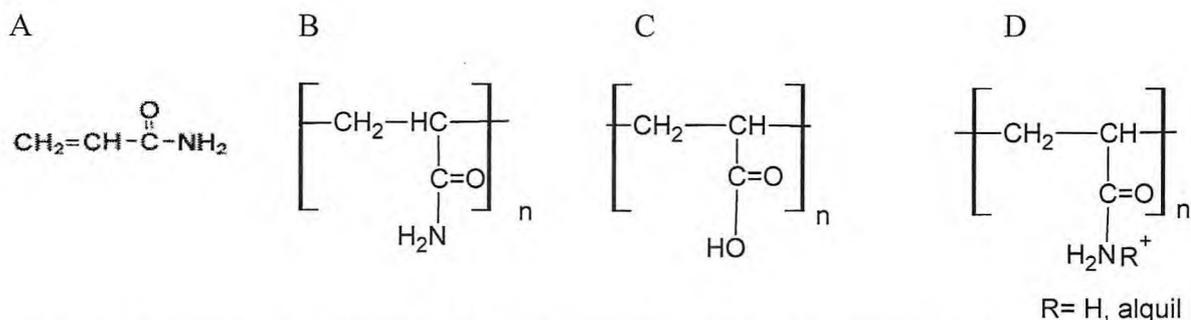


Figura 1-Estrutura da acrilamida (A) poliacrilamida neutra (B), aniônica (C) e catiônica (D).

A polimerização em cadeia acontece através de três etapas: a iniciação, onde há a geração do centro ativo; a propagação, onde a cadeia cresce com a transferência de centro ativo de monômero para monômero e a terminação onde a interrupção da polimerização se dá através do desaparecimento do centro ativo. A iniciação de uma polimerização em cadeia via radicais livres normalmente ocorre através do uso de iniciadores termicamente instáveis. Esses são decompostos termicamente, com a formação de dois centros ativos (radicais). Imediatamente o radical ativo ataca a dupla

ligação de um monômero transferindo o centro ativo e dando início à polimerização.

A cinética de polimerização da acrilamida (PAM) já foi intensamente estudada a fim de aperfeiçoar o processo e melhorar as propriedades do produto final uma vez que esse polímero é muito utilizado industrialmente. A PAM é obtida, geralmente por polimerização em cadeia através do uso de radicais livres. A obtenção de radicais pode ser feita por iniciação térmica (Riggs e Rodriguez, 1967; Caulfield e col., 2003), sistemas de oxído - redução (Lin, 2001; Caulfield e col., 2003), ultra-som (Henglein, 1954) ou micro-ondas (Huacai, Wan e Dengke, 2006).

Os sistemas redox já utilizados para a síntese da poliacrilamida incluem: persulfato de potássio, persulfato/tetrametilenodiamino, persulfato/metabisulfito, persulfato/tiosulfato, ácido acético/Mn (III), permanganato/ácido oxálico, dentre outros. Os sistemas redox são geralmente preferidos em relação a peróxidos sozinhos porque eles iniciam a reação em temperaturas mais baixas e maiores % de conversão são obtidos (Madavian, Abdollahi e Bijanzadeh, 2004).

Os monômeros podem ser polimerizados em solução ou em suspensão inversa. Na polimerização em solução, o monômero é dissolvido em um solvente adequado e polimerizado sob a ação de um iniciador a uma dada temperatura. No método de polimerização em suspensão, o monômero é suspenso em uma fase orgânica juntamente com um surfactante e, então, o iniciador é adicionado. O método em solução é, entretanto, preferido industrialmente por razões econômicas e por sua simplicidade (Omidian e Zahuriaan –Mehr, 2002).

O hidrogel de poliacrilamida pode ser facilmente obtido da reação simultânea de polimerização e reticulação da acrilamida. Na Figura 2 pode-se observar a representação esquemática da reação de polimerização e reticulação da acrilamida (AM). O sistema iniciador redox utilizado é composto de TEMED (tetrametiletlenodiamina), persulfato de potássio (KPS) e o agente reticulante é N'N'-metilenobisacrilamida (MBA).

A PAM é um dos mais amplamente utilizados e tecnicamente importantes polímeros solúveis em água. É utilizada em vários setores, na indústria de papel, na indústria de petróleo, em aplicações têxteis, na eletroforese, como biomaterial e como estabilizante do solo na agricultura. PAM linear de alta massa molar são especialmente utilizadas na recuperação de petróleo como agente espessante, aumentando a eficiência

da extração, e no tratamento de água e efluentes como floculante (Seybold, 1994; Etienne, 2002).

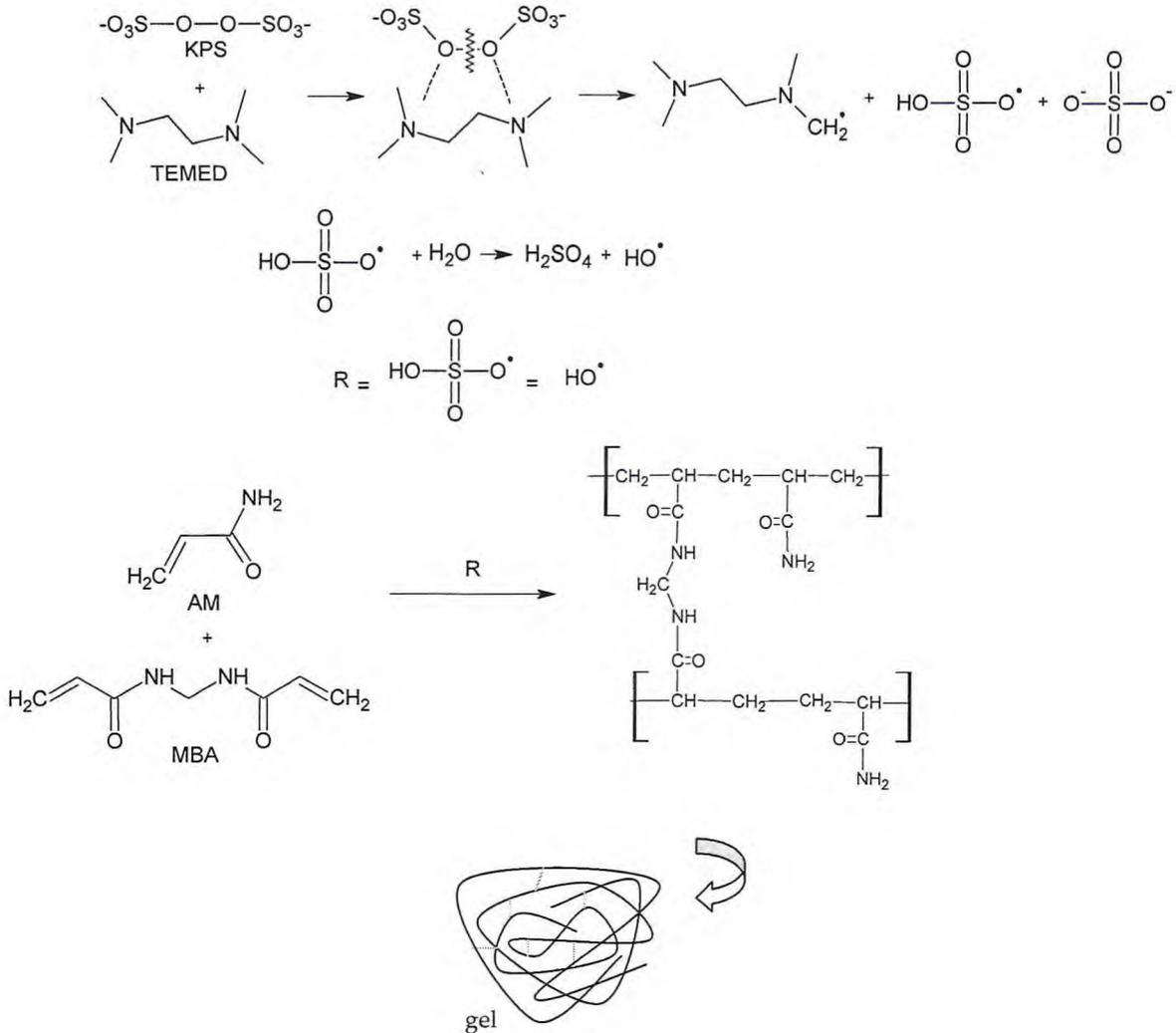


Figura 2-Representação da reação de polimerização e reticulação da acrilamida.

A utilização da poliacrilamida reticulada (3,5% de poliacrilamida, reticulada com metileno bisacrilamida, e pelo menos 95% de água, ou solução salina) na área médica é proposta por Peterson e col. (2002), na forma de recurso de endoprótese injetável ou implantável, onde os hidrogéis poderiam ser utilizados em mamoplastia, correção facial, aumento do lábio, delineamento do corpo e para artrite.

1.2. Goma do cajueiro

O polissacarídeo ou goma extraído do exsudato do cajueiro é matéria prima abundante no nordeste do Brasil, lugar provável em que o cultivo da planta tenha se originado com a tradição de exploração pelas tribos indígenas da região (Barros, 1995).

O cajueiro pode ser considerado planta de porte alto (6 a 12 metros). Foi utilizado como espécie vegetal para florestamentos e existe registro do seu uso como árvore ornamental e para sombreamento. Originário da América Tropical, sua exploração econômica restringe-se à Índia, Brasil, Moçambique, Quênia e Tanzânia. Pertence à família Anacardiaceae, Dicotyledoneae, gênero *Anacardium*, espécies *Anacardium occidentale*, L.

A casca do tronco é adstringente, rica em tanino, própria para o curtume, e contém substância tintorial vermelho-escuro utilizada para tingir roupas, redes. Por exsudação natural ou através de cortes no tronco, observa-se a presença de goma de caráter medicinal (expectorante), de onde é extraído o polissacarídeo, e que é utilizado no preparo da cajuína e da jeropiga (EMBRAPA/CNPAT, 1998).

A cultura do caju no Brasil ocupa uma área de 551.842 ha. Aproximadamente 98% dessa área se encontram na Região Nordeste, abrangendo os estados do Piauí, Ceará e Rio Grande do Norte, graças principalmente às condições climáticas favoráveis, à maior concentração de indústrias de beneficiamento de castanhas e pedúnculos e ao incentivo proporcionado pelo governo federal, através da Sudene (Pessoa, Leite e Pimentel, 1995).

O principal produto de valor comercial para os produtores de caju é sua castanha, mas também são comercializados o líquido da casca da castanha (LCC) e o pedúnculo, apesar de apenas cerca de 5% da produção ser aproveitada pela indústria (Soares, 1986). A extração do exsudato como produto secundário pode representar fonte adicional de lucro para os produtores através de sua comercialização, além de alternativa para o aproveitamento dos cajueiros improdutivos.

A produção de goma depende de fatores como o clima, idade da planta e tipo de solo. Acredita-se que a planta exsuda como mecanismo de defesa contra predadores e como consequência de ferimento. Condições climáticas desfavoráveis e solos pobres podem estimular a produção de goma (Anderson e McDougall, 1987).

A produção média de goma do cajueiro gira em torno de 120 kg por hectare cultivado/ano. Estima-se que, se a área de cajueiro cultivada no estado do Ceará fosse utilizada para exploração de goma, cerca de 50.000 toneladas/ano de goma poderiam ser produzidas. Isto indica a viabilidade da utilização desta goma em termos comerciais (Pessoa e Bandeira, 1993).

As gomas podem ser definidas como polissacarídeos solúveis em água que formam soluções viscosas a baixas concentrações. As extraídas de exsudatos foram as primeiras gomas conhecidas. Rodrigues, de Paula e Costa (1993) e Costa, Rodrigues e de Paula (1996) propuseram um método de isolamento e purificação da goma do cajueiro utilizando várias etapas de dissolução em água e precipitação em álcool. Mais tarde Mothé (2000) associou etapas de centrifugação a esse método para a produção de goma do cajueiro.

O aproveitamento da goma do cajueiro, usando estimulantes químicos para sua extração, teve como precursor Bandeira (1991). O aumento generalizado da produção de goma após a aplicação de estimulantes foi também observado por Lima e col. (2001). Os resultados indicam que é possível a redução dos custos de produção de goma do cajueiro, adotando-se a substituição parcial de estimulantes comerciais por óleos vegetais de baixo custo (cera da carnaúba, óleo de soja), e de fácil aquisição.

As gomas de exsudatos têm importância comercial há décadas, porém apesar de estarem sendo estudadas quimicamente desde 1950, pouca informação tem sido publicada com respeito à produtividade e fatores abióticos ou bióticos que regem o processo de sua formação (Vilela e Ravetta, 2005).

Como é comum a polissacarídeos de exsudato, a goma do cajueiro tem composição heterogênea, sendo classificada como um heteropolissacarídeo. A composição monossacarídica da goma do cajueiro foi inicialmente verificada por Tiomo (1946), utilizando cromatografia em camada fina. O autor mostrou que a goma possuía unidades de galactose, arabinose e resíduo. Outros monossacarídeos como xilose (Machado e Leite, 1953) e ramnose (Rosenthal, 1955) foram posteriormente detectados como integrantes adicionais da composição do polissacarídeo.

Anderson e Bell (1974) caracterizaram estruturalmente o polissacarídeo obtido da Índia e mostraram que a goma era constituída de unidades de β -D-galactose ligadas

1→3 com ramificações de galactose ligadas 1→6 e unidades de glucose, arabinose, ramnose, manose e ácido glucurônico, e 4-O-metil glucurônico.

A composição dos polissacarídeos extraídos de fontes vegetais pode muitas vezes, sofrer pequenas variações em função de fatores naturais como origem da planta, tipo de solo, clima, época do ano, entre outros fatores. Na análise da goma do cajueiro do Nordeste do Brasil (de Paula e Rodrigues, 1995; de Paula, Heatley e Budd, 1998) foi encontrado β-D-galactose (72%), α-D-glucose (14%), arabinose (4,6%), ramnose (3,2%) e ácido glucurônico (4,7%).

Não foi observado o 4-O-metil glucurônico e nem a manose. Os resultados indicaram que a goma é basicamente constituída de uma cadeia principal de galactose (1→3), com ramificação de galactose (1→6), tendo unidades de ramnose, glucurônico e arabinose como grupos terminais (Figura 3).

A caracterização de polissacarídeos em solução é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades e possíveis aplicações. A goma do cajueiro possui baixa viscosidade intrínseca (8,8 mL/g em solução de NaCl 0,1 M), assim como a goma arábica. Soluções diluídas utilizando nasceu 0,1M como solvente apresentam caráter Newtoniano até concentrações de 20 % (m/v) (Silva, 2002).

A distribuição de massa molar obtida por cromatografia de permeação em gel (GPC) indicou que a goma do cajueiro é polidispersa com uma distribuição multimodal com a presença de um complexo polissacarídeo-proteína, representando 6% do material. Cerca de 52% do polissacarídeo apresentam uma massa molar de $1,6 \times 10^4$ g/mol, enquanto 42% do total correspondem a uma massa molar no pico de $3,2 \times 10^4$ g/mol (de Paula e Rodrigues, 1995). Uma distribuição unimodal para a goma do cajueiro, com massa molar de pico de $1,86 \times 10^4$ g/mol, foi observada por Silva (2002).

A relação entre viscosidade intrínseca e a massa molar foi obtida após fracionamento do polissacarídeo e caracterização das frações por espalhamento de luz, viscosimetria e GPC. A relação obtida foi proposta como $[\eta] = 0,052 M^{0,42}$ (de Paula, Heatley e Budd, 1998).

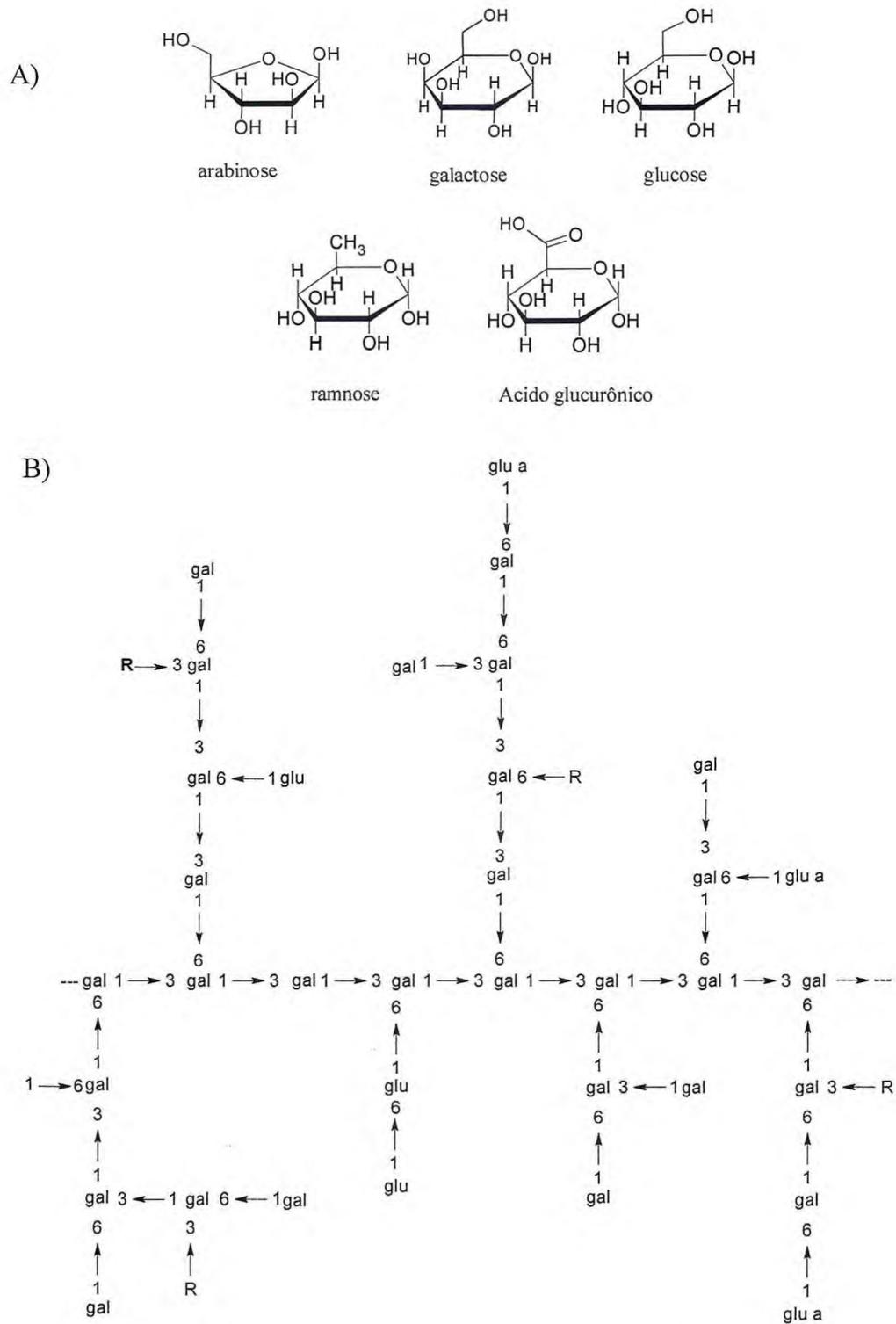


Figura 3 – (A) Unidades monossacarídicas da composição da goma do cajueiro do nordeste. (B) Representação da estrutura do polissacarídeo extraído do exsudato do cajueiro. (R = ramnose, arabinose). (de Paula, Heatley e Budd, 1998)

1.2.1. Modificação e aplicação

A goma de cajueiro apresenta aplicação como espessante para sucos e refrescos, emulsificante para molhos e saladas e suporte para microcápsulas e, ainda, como agente depressor para flotação de minério (Mothé, 2000). Possui características semelhantes às da goma arábica, podendo substituí-la como cola líquida para papel, na indústria farmacêutica, em cosméticos e como aglutinante de cápsulas e comprimidos, e na indústria de alimentos, como estabilizante de sucos, cervejas e sorvetes, bem como clarificante de sucos. Apresenta ação fungicida quando misturada à água, sendo por isso muito usada na encadernação de livros. Também já existem pesquisas para sua utilização na fabricação de tintas e vernizes. Marques (1990) observou que o polissacarídeo apresenta atividade contra o crescimento de fungos e bactérias fitopatogênicas.

A modificação de polissacarídeos quer seja por reações químicas ou por interações físicas, é uma ferramenta muito útil e bastante utilizada para a sua funcionalização e conseqüentemente, obtenção de novos materiais. A goma do cajueiro foi submetida a modificações por introdução de grupos funcionais (carboximetilação e oxidação) para a obtenção de produtos com caráter de polieletrólito (Silva e col., 2004; Maciel, 2005a) e a insolubilização por reação de reticulação para a obtenção de hidrogéis (Figura 4) (Silva e col., 2006).

A reticulação da goma do cajueiro foi realizada com epícloridrina para viabilizar sua utilização como matriz cromatográfica na separação de lectinas. O gel reticulado é capaz de ligar-se a proteínas galactose específica como frutalina, jacalina e lectinas da semente de *Artocarpus* (Lima, 2002).

Hidrogéis de goma do cajueiro com quitosana foram sintetizados por três diferentes rotas: complexação polieletrólítica (onde o policátion e o poliânion utilizados foram respectivamente a quitosana e a goma do cajueiro modificada por carboximetilação), re-acetilação de quitosana e pelo mecanismo de formação de base de Schiff da quitosana e goma do cajueiro oxidada. Seu potencial para aplicação na liberação

controlada de drogas foi avaliado utilizando pilocarpina como modelo de medicamento (Maciel e col. 2005b).

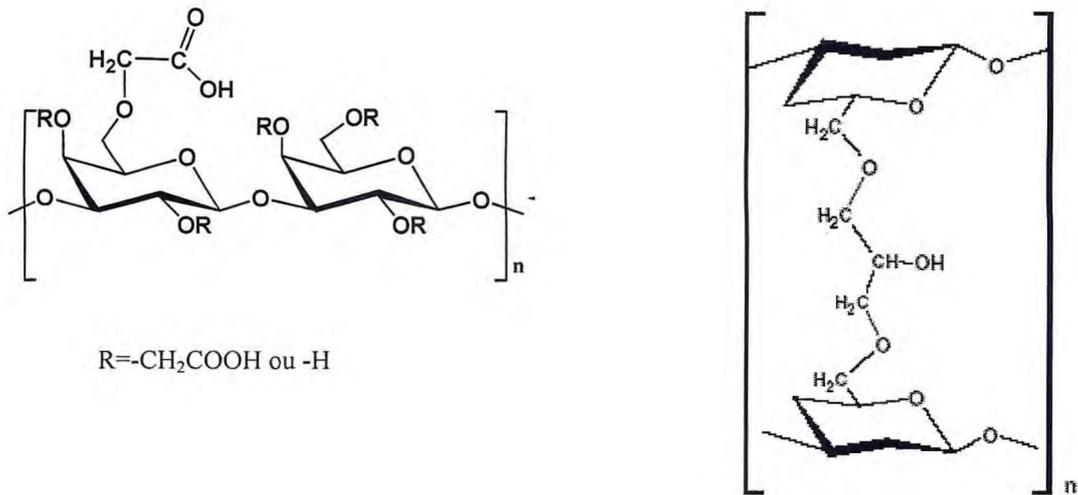


Figura 4- Representação da goma do cajueiro modificada por carboximetilação (A) e por reticulação com epícloridrina (B).

Hidrogéis com caráter superabsorvente foram obtidos por Guilherme e col. (2005) a partir da modificação da goma do cajueiro com metacrilato de glicidila para sua funcionalização e posterior polimerização e reticulação, utilizando acrilamida como monômero e bisacrilamida como reticulante.

1.3. Copolimerização

Um copolímero é um polímero que apresenta mais de um mero diferente na cadeia polimérica. A associação de polímeros diferentes para a obtenção de novos materiais pode ser conseguida através da reação de copolimerização por graftitização. Um copolímero graftizado é obtido quando a cadeia de um polímero é ligada covalentemente à cadeia de outro polímero. O copolímero graftizado ou enxertado pode ser descrito como tendo uma estrutura similar a Figura 5, onde são observadas ramificações do polímero B em diferentes pontos da cadeia do polímero A (Jenkins e Hudson, 2001). A nomenclatura geralmente utilizada para descrever um copolímero A graftizado no polímero B é A graft B ou A-g-B.

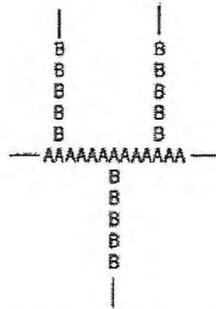


Figura 5-Representação esquemática de copolímeros tipo graftizado.

O interesse na modificação química de polímeros naturais por meio de reação de enxertia tem crescido devido ao ganho nas propriedades físico-químicas dos produtos e as novas possibilidades de aplicação industrial. Essa alternativa tem sido muito utilizada para a modificação de polissacarídeos, uma vez que a incorporação desses grupos influencia as suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e reológicas. Vários polissacarídeos como: goma guar, celulose e alginato têm sido modificados por graftitização de polímeros sintéticos como poliacrilamida, poliisopropilacrilamida e poliácrlatos. Os materiais obtidos normalmente têm sua viscosidade alterada e ganham maior resistência à degradação biológica.

Diferentes polissacarídeos e sistemas de iniciação para a copolimerização por graftitização de poliacrilamida são mostrados na Tabela 1. Os sistemas de iniciação redox comumente escolhido são os que utilizam persulfato ou CAN (nitrato cérico amoniacal).

Tabela 1 – Polissacarídeos modificados por graftização com acrilamida.

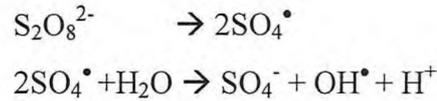
<i>Polissacarídeo</i>	<i>Iniciador</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Referência</i>
alginato	CAN	Floculação	Thipathy e Singh, 1999
CMC	CAN	Floculação	Biswal e Singh 2004a
	KPS	Liberação Controlada	Bajpai e Giri 2003
H-Alginato	CAN	Floculação	Biswal e Singh, 2004 b
goma guar	KPS/AA	-	Singh, 2004
	CAN	Liberação Controlada	Soppimath e col., 2001
	KPS/AA	Tratamento de efluentes	Sanghi, Bhattacharya e Singh, 2006
goma xantana	Fe ²⁺ /BrO ₃ ⁻	-	Behari, 2001
goma acacia	APS	Liberação Controlada	Toti e col., 2004
dextrana	CAN	-	Kutsevol e col., 2006
amido	-	Remoção de metais	Khalil e Farag, 1997

KPS= persulfato de potássio; APS= persulfato de amônia; AA= ascórbico; CAN= nitrato cérico amoniacal; CMC= carboximetilcelulose.

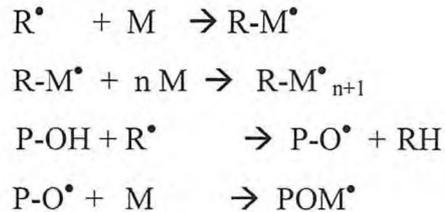
Os copolímeros de polissacarídeos são amplamente utilizados como floculantes (Thipathy e Singh, 1999; Rath e Singh, 1998); como materiais para a preparação de sistemas de liberação controlada para medicamentos (Soppimath, Kulkarni, Aminabhavi, 2001) ou agroquímicos (Bajpai e giri 2003); para a preparação de polímeros superabsorventes (Kiakamjornwong, Lahamsaksakul e Sonsuk, 2000); na preparação de filmes utilizáveis como embalagem de alimentos; na agricultura (Athawale e Lele, 2001) e como aditivos na indústria de papel (Eenam, 1984; Morita e Ito, 1995).

A copolimerização é frequentemente obtida por reação em cadeia. O esquema da reação de copolimerização por enxertia de PAM por iniciador redox para polissacarídeos pode ser observado na Figura 6 (Singh, Tiwari e Sanghi, 2005). O iniciador é decomposto pela ação de aquecimento gerando o radical sulfato. O radical sulfato capta o hidrogênio do grupo hidroxila do polissacarídeo para formar radicais alcóxidos, então esse sistema redox persulfato/polissacarídeo se comporta como centro ativo para iniciar a polimerização da PAM.

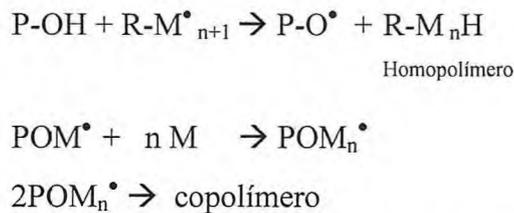
Iniciação



Propagação



Terminação



Onde : R= radicais primários ; P= Polissacarídeo, M= acrilamida

Figura 6-Esquema de reação de copolimerização por enxertia em polissacarídeos.

Uma das mais importantes aplicações da poliacrilamida e seus copolímeros é o seu uso como floculante. Singh (1995) sintetizou copolímeros de acrilamida com goma guar, xantana, amido, carboximetilcelulose e observou que os copolímeros de polissacarídeos exibem melhores características de floculação do que polissacarídeos e polímeros sintéticos convencionais isoladamente. Os polissacarídeos e poliacrilamidas possuem um grande número de grupos hidrofílicos em sua estrutura, a hidrofílicidade desses materiais os torna bons candidatos para a síntese de hidrogéis.

Hidrogéis podem também ser obtidos por meio de copolimerização de polissacarídeos, se algum agente de reticulação é introduzido durante ou após a síntese (Athawale e Mumbai, 1998). Microgéis com características pH-dependentes, ou seja, que respondem a variações de pH do meio foram obtidos a partir da reticulação com glutaraldeído de copolímeros de goma guar-g-poliacrilamida (Soppimath, Kulkarni e Aminabhavim, 2001). Também foram obtidos hidrogéis de copolímeros à base de celulose, quitina e quitosana. A quitosana, com seus grupos NH_2 e OH , foi a melhor

escolha para essa reação. Um esquema típico da reação de quitosana é mostrado na Figura 7 (Kumbar, Soppimath e Aminabhavi, 2003).

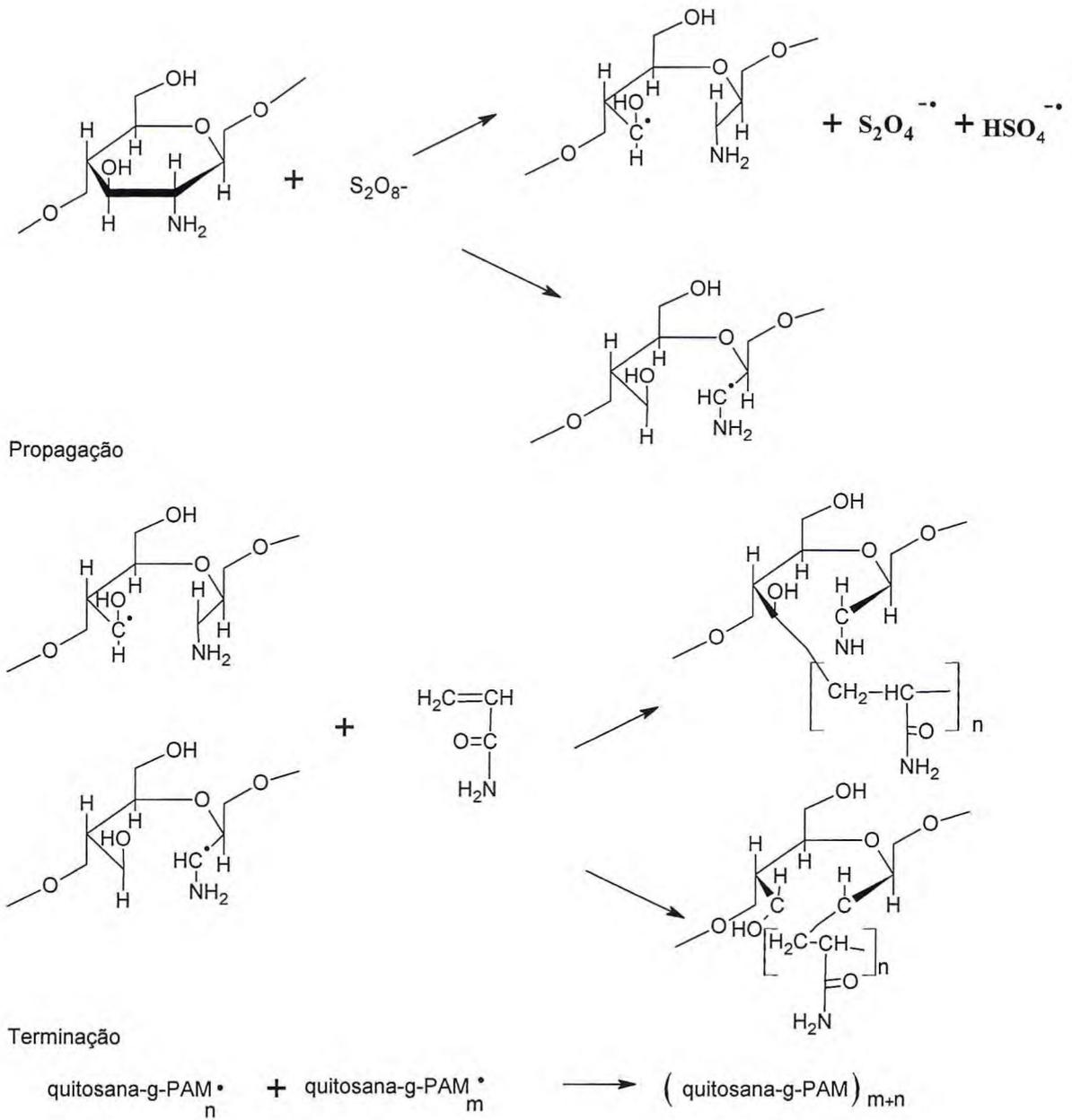


Figura 7-Esquema de reação de copolimerização da quitosana

1.4. Hidrogéis

Hidrogéis são materiais de natureza polimérica capaz de absorver e reter grandes volumes de água em sua estrutura sem se dissolver devido a reticulações físicas ou químicas entre as cadeias individuais do polímero. As características dos hidrogéis são fortemente relacionadas com a sua interação com a água, que ocorre por formação de ligações de hidrogênio (Figura 8). Desde o primeiro hidrogel sintético obtido por Wichterle e Lim em 1954 (Wichterle, 1960), a base de poli(2-hidroxietil metacrilato-PHEMA), muito se tem avançado tanto no que diz respeito a processos de síntese, quanto também as possibilidades de aplicação dos mesmos. Os hidrogéis atualmente tem papel importante em vários setores além da indústria de alimentos, sendo utilizados também como biosensores, como implantes biomédicos, carreadores de fármacos e agroquímicos dentre outras aplicações.

O processo de intumescimento de um hidrogel é governado por fatores físicos e externos. Alguns fatores físicos, como presença de forças de coesão, grupos hidrofílicos, baixa densidade de reticulação, e flexibilidade da cadeia do polímero são favoráveis ao processo de intumescimento (Rudzinski e col. 2002). Por outro lado a presença de grupos hidrofóbicos, maior densidade de reticulação e a presença de íons desfavorecem a absorção do gel. Mudanças de pH, força iônica, temperatura, composição de solvente, aplicação de voltagem são alguns dos fatores externos que interferem no processo de absorção de água pelo gel.

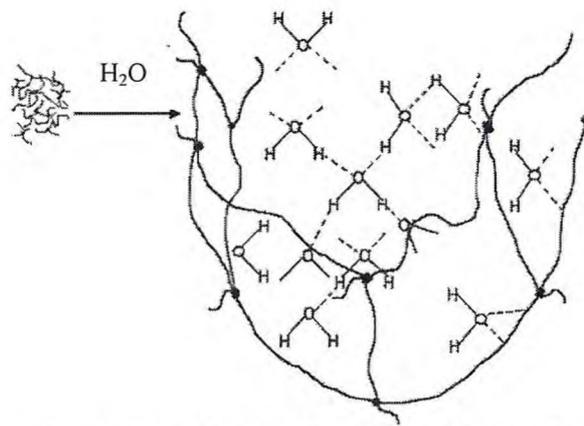


Figura 8-Formação da rede tridimensional do hidrogel com o processo de intumescimento (Rudzinski e col., 2002).

As propriedades físicas exibidas pelos hidrogéis, como a capacidade de reter água, resistência mecânica e sensibilidade a condições ambientais são fatores que favorecem a sua utilização.

A caracterização da sua capacidade de sorção é um dos primeiros passos para o entendimento da nano estrutura da rede do hidrogel. De um modo geral 2 parâmetros são críticos para a descrição da nanoestrutura do hidrogel reticulado: 1) a fração do polímero no estado intumescido ϕ_p , e 2) massa molécula numérica média entre as reticulações, M_c .

Os hidrogéis podem ser obtidos apartir de polímeros sintéticos ou naturais (Tabela 2) e utilizando diversas rotas de síntese tais como: por meio de interações iônicas entre as cadeias de polímeros carregados (formação de complexos poli eletrolíticos - PEC); pela interação de cadeias com íons de baixa massa molar; através de ligações covalentes com moléculas bifuncionais; pela formação de redes interpenetradas (IPN, interpenetrating polymer networks) e como resultado da reticulação de cadeias de um tipo de polímero com cadeias de outro polímero formando uma rede polimérica híbrida (HPN -hybrid polymer networks) sem a necessidade da adição de um agente reticulante (Berger e col., 2004).

Tabela 2-Polímeros naturais e sintéticos utilizados para a síntese de hidrogéis.

<i>Polímero natural</i>	<i>Polímero sintético</i>
Chitosana	Poli(Hidroxietyl metaacrilato) (PHEMA)
alginato	Poli(isopropil acrilamida) (PNIPAAm)
dextrana	Poli (vinil acetato) (PVA)
Goma guar	Poli(ácido metacrilico)
Goma arábica	Poliacrilamida (PAm)
Gelatina	Poli(etilenoglicol metaacrilato) (PEGMA)
Pululana	Poli(etilenoglicol acrilato) (PEGA)
Colágeno	Poli(N-vinil 2-pirrolidone)

No caso de polímeros sintéticos, a reticulação do hidrogel pode ser feita após a polimerização ou pela copolimerização de monômeros em presença de um agente reticulante. Alguns dos principais agentes reticulantes são o glutaraldeído, epícloridrina

e tolueno diisocianato. A reticulação pode também ser feita utilizando divinilmonômeros, isto é, monômeros que contêm dois grupos vinílicos como o etileno glicol dimetilacrilato ou N'N'-metilenobisacrilamida.

Polissacarídeos podem ser reticulados utilizando como agentes reticulantes moléculas bifuncionais, os quais reagem via reação de adição. Divinilsulfóxido, 1,6-hexametilenodiisocianato, 1,6 dibromohexano e epiclorigrina são exemplos de reticulantes bifuncionais.

Redes poliméricas interpenetradas (IPN) podem ser tecnicamente definidas como redes tridimensionais formadas da mistura de dois ou mais polímeros, onde pelo menos um deve ser polimerizado na presença do outro. As redes individuais podem ser formadas simultânea ou seqüencialmente e podem ou não ser quimicamente interconectadas (Figura 9). Se apenas um dos polímeros é reticulado, a rede formada é um semi-IPN.

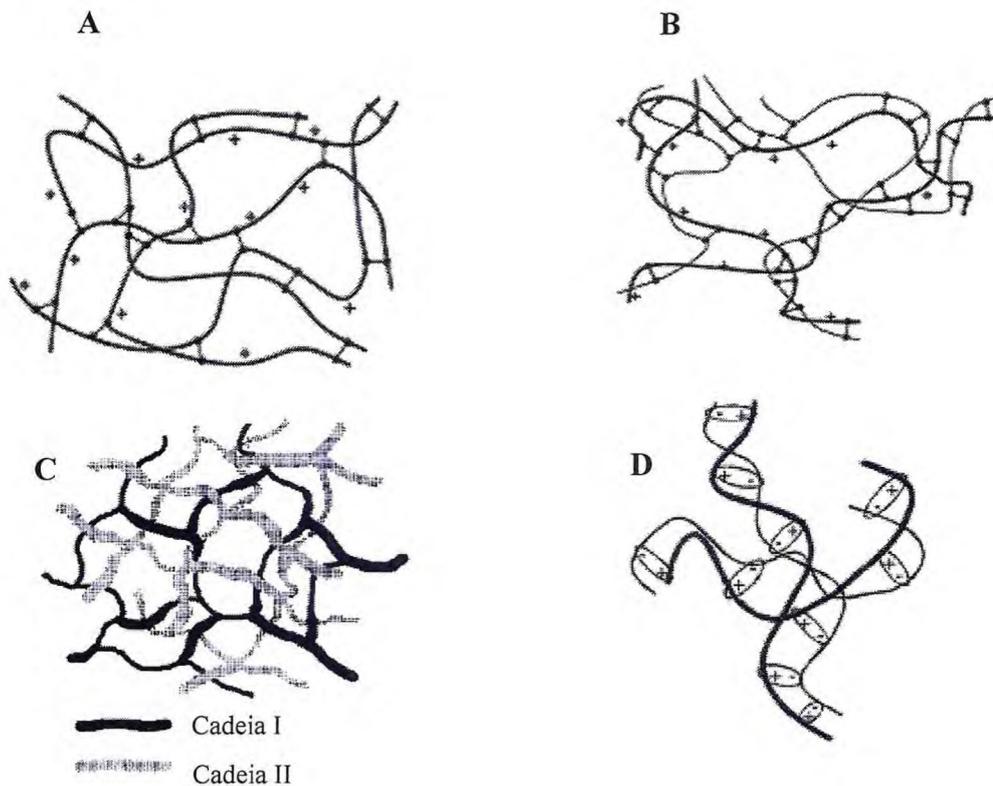


Figura 9—Representação esquemática de hidrogéis tipo (A) Polímero reticulado com um agente reticulante de baixa massa molar; (B) hidrogel do tipo HPN; (C) Hidrogel do tipo IPN. e (D) hidrogel do tipo PEC (Bae e Kim, 1993).

Os materiais formados compartilham as características de cada polímero individual (Kosmala, Henthorn e Pepas, 2000) e as propriedades do produto dependem da proporção dos dois componentes. Este tipo de material tem sido bastante pesquisado devido as suas propriedades mecânicas e de absorção (Bajpai, Bajpai e Shukla, 2001). Hidrogéis de poliacrilamida apresentaram melhora em suas propriedades mecânicas com a presença de poliuretano (Kaur e Chaterji, 1990).

IPNs de polímeros sintéticos e naturais podem ser utilizados para várias aplicações biotecnológicas e biomédicas. Demirel e col. (2005) obtiveram novas matrizes para imobilização de enzimas (glucose isomerase) utilizando hidrogéis de poliacrilamida e semi-IPNs de PAM/alginato e PAM/ K-carragenana. Hidrogéis do tipo IPN e semi-IPN foram propostos para utilização na agricultura por Bonina, Petrova e Manolova (2004). Os autores obtiveram três tipos de hidrogéis à base de quitosana e poliacrilamida. Um semi IPN contendo poliacrilamida reticulada com bisacrilamida (Figura 10A); um outro composto de PAM não reticulada e quitosana reticulada com glutaraldeído (Figura 10B); e uma rede do tipo IPN com quitosana e poliacrilamida reticuladas. (Figura 10C).

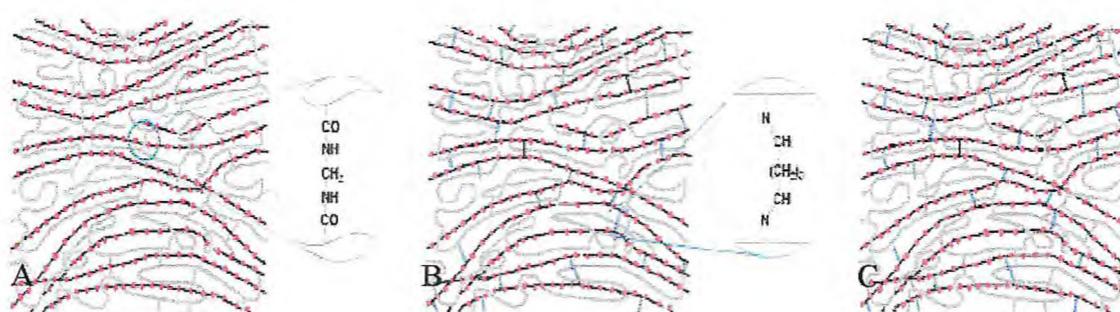


Figura 10–Representação esquemática de hidrogéis obtidos de PAM e quitosana (Bonina e col., 2004).

A característica principal de um hidrogel é sua capacidade de absorver água. Para algumas aplicações é desejável que o hidrogel absorva muita água, enquanto para outras grandes variações de volume não são desejadas. Quanto a essa propriedade, os hidrogéis podem ser divididos em dois grandes grupos: Os convencionais e os superabsorventes.

1.4.1. Hidrogéis Superabsorventes

Os superabsorventes (SAP) são geralmente polímeros hidrofílicos reticulados que têm a capacidade de absorver considerável quantidade de água (pelo menos 100 vezes o seu peso em água) em período relativamente curto de tempo, onde a taxa de absorção varia de minutos a horas e é dependente do processo e dos materiais utilizados para a síntese do polímero (Omidian, Rocca e Park, 2005). Materiais poliméricos superabsorventes são sintetizados, em geral, a partir de poliacrilatos.

Os primeiros materiais superabsorventes se originaram nos Estados Unidos para serem usados na agricultura. Nos anos 70, materiais superabsorventes foram desenvolvidos no Japão como produtos de higiene e cuidado pessoal (fraldas descartáveis, guardanapos, etc). Dentre as várias aplicações encontradas para esses materiais, pode-se citar a sua atuação como condicionador de solo, solo artificial para a hidropônia, agentes para liberação controlada de agroquímicos e de medicamentos, neve artificial para áreas de esqui (Bucholz e Peppas, 1994).

A capacidade de absorção de um hidrogel pode ser melhorada também pela criação de poros na estrutura do gel. Para isso alguns métodos são utilizados. Dentre eles, a técnica de separação de fase, a adição de substâncias para a criação de poros, como polietileno glicol ou sacarose, e um terceiro método mais eficiente que consiste na utilização de dois agentes (combinados ou não): compostos carbonatados (ex: bicarbonato de sódio, carbonato de potássio) e solventes orgânicos como pentano, hexano e acetona para a formação de poros (Kabiri e Zohuriaan-Mehr, 2004). Os hidrogéis assim sintetizados são chamados de superporosos (SPH).

No método de separação de fase o hidrogel é sintetizado em temperaturas maiores que sua LCST (low critical solution temperature). Hidrogéis porosos de poli(isopropilacrilamida) são obtidos dessa forma. Utilizando o segundo método, poli(propileno glicol) ou sacarose são dispersos na mistura de polimerização e, subsequentemente, removidos por ação de um solvente adequado. No terceiro método, a formação do gel é induzida na presença de CO₂ gerado pela decomposição de NaHCO₃ (Omidian, Rocca e Park, 2005).

Partindo da mesma solução de monômero, podem-se produzir diferentes tipos

de redes de polímeros, como rede não porosa, rede porosa e super porosa, dependendo do processo de síntese.

As principais características desejáveis em hidrogéis superabsorventes são: a elevada capacidade de absorção de água, a alta taxa de absorção e boas propriedades mecânicas. Entretanto, é difícil encontrar um material que reúna todas essas características e várias rotas de síntese são propostas para a obtenção de materiais superabsorventes.

Na tentativa de melhorar as propriedades mecânicas e de intumescimento várias formulações têm sido testadas. A primeira geração de SPH é composta de hidrogéis à base de acrilamida, acrilatos e sulfopropilacrilato. Na segunda geração de SPH tem-se a presença de um agente compósito, na presença do qual a reação de polimerização ocorre. SPH com melhores propriedades mecânicas foram obtidos na terceira geração (Figura 11). A terceira geração de SPH consiste de hidrogéis obtidos da adição de um agente híbrido, como por exemplo, um polissacarídeo (similar à formação de IPN). Um exemplo dessa geração é o hidrogel obtido da síntese de poliacrilamida em presença de alginato, seguida da reticulação com íons Ca^{2+} (Omidian , Rocca e Park , 2005).

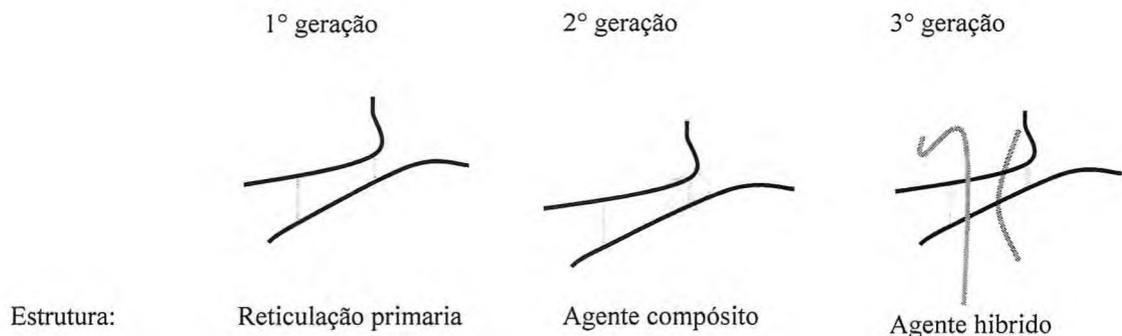


Figura 11–Representação das gerações de hidrogéis superporosos (HSP).

Hidrogel superporoso do tipo IPN à base de PAM-co-PAA /polietilenoamina foi sintetizado e caracterizado quanto às suas propriedades mecânicas e de intumescimento (Kim e Park, 2004).

Materiais inorgânicos, como alguns tipos de argila, têm sido utilizados na síntese de compósitos superabsorventes. Entretanto, os produtos apresentam desvantagens como a redução da capacidade de absorção de água.

O amido foi um dos primeiros polissacarídeos a ser misturado à poliacrilamida. Wu e col (2003) sintetizaram um compósito (superabsorvente), constituído de amido de batata com poliacrilamida e argila, cuja capacidade de absorção de água atingiu níveis de 4000 g de água por grama do compósito. Géis copoliméricos à base de poli(acrilamida-co-acrilato) e amido sintetizados por Kiathamjornwong e col. (2000), através da técnica de irradiação, apresentaram capacidade de absorver água da ordem de 1142 g de água/g de copolímero. Os autores verificaram que o copolímero composto apenas de amido/acrilamida ou amido/acrilato possui a menor capacidade de absorver água.

Cao e col. (2002) utilizaram amido carboximetilado (CMA) e acrilamida como base para a síntese de um material superabsorvente. Hidrogéis superabsorventes foram também preparados por Mahdavinia e col. (2004), baseados na associação de poli(acrilato de sódio) e quitosana.

Carragenana, um polissacarídeo sulfatado extraído de certas espécies de algas vermelhas, foi utilizado para a obtenção de um novo hidrogel superabsorvente através de polimerização e reticulação utilizando como monômero o ácido acrílico. As variáveis de síntese e capacidade de absorção de água foram estudadas e o valor máximo obtido foi de 789 g H₂O/g de absorvente. As vantagens de um hidrogel à base desse polissacarídeo incluem a presença de grupos sulfato altamente ionizável e a alta viscosidade de suas soluções aquosas, fato que diminui a difusão de oxigênio na mistura reacional e pode dispensar a utilização de atmosfera inerte durante a reação de polimerização (Pourjavadi, Harzandi e Hosseinzadeh, 2004).

Um apanhado de formulações de hidrogéis e suas aplicações podem ser visto na Tabela 3.

Tabela 3-Hidrogéis e suas aplicações.

<i>Matriz</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Referência</i>
Alginate/CMC	Superabsorvente	Pourjavadi e col., 2006
Alginate /PAA	Superabsorvente	Yuk e col., 1996
Amido/PAA	Biomédica	Kuraray, 1982
amido/poliacrilonitrila	Materiais superabsorvente	Yamaguchi e Sakamoto, 1987
Amido/PAM/attapulgita	Materiais superabsorventes	Li, Liu e Wang, 2005
Amido/PAM/argila	Materiais superabsorventes	Wu e col., 2003
Alginato reticulado	Liberação de pesticida	Kulkarmi e col. 2000
Cellulose /PAM-PAA	Pervaporação	Buyanov e col., 2001
CMC/PEG/PAM	Liberação de agroquímicos	Bajpai e Giri 2002b
Carragenana/alginate/PAM	Materiais superabsorventes	Pourjavadi e col. , 2004
Carragenana/PAA	Materiais superabsorventes	Francis, Kumar, Varshney, 2004
CMQT/PAA	Materiais superabsorvente	Yu e Hui-Min, 2006
Dextrana/PAM	Liberação controlada	Rokhade, Patil e Aminabhavi, 2006
Goma do cajueiro/PAM	Materiais superabsorventes	Guilherme e col., 2005
PAM/ maleico	Adsorção de tintas	Karadag e col., 2002
PAA/gelatina	Liberação controlada	Changez, Koul e Dinda 2005
PAM/PVA/CMC	Liberação de agroquímicos	Bajpai e Giri, 2002a
PAM	Biosensor	Pérez e col., 2006
PAM/PAANa	Remoção de metais	Bajpai e Johnson, 2005
Quitosana/PVA	Liberação controlada	Rao e col., 2006
Quitosana/PAM	Biosensor	Xia e col., 2005

CMQT= carboximetil quitosana; PVA=poli(álcool vinílico); PAM=poliacrilamida; PAA=poli(ácido acrílico); CMC=carboximetilcelulose; PEG=polietilenoglicol; PAANa=poli(acrilato de sódio).

1.5. Polímeros como condicionadores de solo

Um condicionador de solo é definido como todo material orgânico, sintético, natural ou quimicamente modificado que, adicionado ao solo, altera favoravelmente suas propriedades físicas e estruturais (Aslam, 1990).

Segundo o ministério da agricultura brasileiro (Instrução normativa Nº 4, 2004) um condicionador de solo deve apresentar as seguintes especificações mínimas:

- I. capacidade de retenção de água (CRA) - mínimo de 60% ;
- II. capacidade de troca catiônica (CTC) -mínimo de 200 mmol c/dm³.

Os polímeros na agricultura são preferencialmente usados para mudas, flores e cultivo de vegetais, visando melhorar condições de disponibilidade de água. Dois diferentes tipos de polímeros têm sido estudados e considerados para uso na agricultura: polímeros solúveis em água e polímeros na forma de hidrogéis.

O interesse no uso de hidrogéis com características superabsorventes como condicionadores de solo teve início com o desenvolvimento do “Krilium” (um polímero sintético aniônico à base de poliacrilonitrila), o qual produziu significativo aumento na resistência à erosão e infiltração de alguns solos (Kijne, 1967).

Os polímeros solúveis em água foram os primeiros a serem desenvolvidos, sendo inicialmente utilizados na construção de estradas durante tempos de guerra (Wilson, e Crisp 1975). Sua aplicação foi estendida à agricultura nos anos 50, entretanto, os materiais e alto custo de aplicação limitaram o seu uso por algum tempo. O interesse em condicionadores de solo foi renovado nos anos 70, porém o custo ainda não os tornava economicamente viável.

Poli (etileno glicol), poli (álcool vinílico), poliacrilatos e poliacrilamida são alguns exemplos de polímeros utilizados como condicionadores de solo. A principal característica desses materiais é sua alta massa molar (Azam, 1980). Outros polímeros como polieletrólitos à base de copolímeros de acrilamida/acrilato, têm se mostrado mais eficientes em melhorar as propriedades físico-químicas do solo.

Os hidrogéis superabsorventes sintetizados inicialmente para a agricultura foram: 1-amido-g-poliacrilonitrila, 2- poliacrilatos reticulados, 3-poliacrilamida reticulada, e 4- copolímeros de acrilato-acrilamida.

Condicionadores de solo sintéticos melhoram as propriedades estruturais do solo na medida em que aumentam a capacidade de retenção de água, melhoram a permeabilidade do solo e taxas de infiltração, reduzem a erosão causada pela água e os ventos e contribuem para o uso eficiente da água e do crescimento de plantas.

A erosão do solo é um problema que ameaça a qualidade da água e a produtividade da agricultura. A perda de solo ocorre especialmente durante a irrigação. A poliacrilamida linear é usada como aditivo na irrigação em pequena quantidade, em virtude do seu papel anti erosão, e isso tem ajudado a prevenir a selagem de superfície, um processo que pode ocorrer como resultado do impacto das gotas de chuva ou de água da irrigação, e que leva as maiores taxas de erosão do solo.

Terry e Nelson (1986) observaram uma melhora em termos percentuais de 80% na estabilidade do solo após a adição de poliacrilamida aniônica (20% hidrólise). Shainberg e col. (1990) aplicaram PAM à água de irrigação a diferentes taxas e observaram que a taxa mais eficiente foi a de 20 kg/ha para o aumento da infiltração em solo arenoso e argiloso. A estabilização do solo é devida a interações físicas da PAM com o solo via formação de complexos (Lentz e col. 1992).

Lentz e Sojka (1996) após vários anos de testes de campo comparando varias estratégias de aplicação da PAM concluíram que o tratamento mais eficiente é a aplicação do polímero durante a irrigação por aspiração. Em estudos mais recentes, foi verificado que a adição de PAM reduziu a sedimentação na irrigação por sulcos em 94% (Entry, 2002). A estrutura e estabilidade de agregado do solo são fatores que influenciam a infiltração da água e a erosão. O tipo de poliacrilamida mais efetiva geralmente tem maior massa molar e uma configuração linear e aniônica.

Os produtos comerciais de PAM utilizados para controle de erosão são geralmente de dois tipos principais: na forma granular (pó fino) e na forma de emulsões líquidas. Esse último geralmente é produto da polimerização em emulsão, contendo um surfactante para ajudar a dispersar a PAM quando misturada à água. Os produtos de emulsão são geralmente mais empregados na irrigação por aspiração do que na irrigação por sulcos (Entry, 2002).

A utilização de PAM no controle de erosão de solo é amplamente difundida nos Estados Unidos. Em 1995 o serviço de conservação de recursos naturais dos EUA considerou o uso desse polímero como pratica de conservação padrão. Em 1999, 40.000

ha no país foi tratado com poliacrilamida.

A PAM em solução pode ser usada também como substrato para mudas se nutrientes estão presentes. O tratamento com PAM reticulada provocou impacto significativo sobre o crescimento e rendimento da colheita, nas taxas de aparecimento de broto e aumento da quantidade de matéria seca em culturas de tomate, algodão e alface (Wallace e Wallace 1986).

O uso de hidrogéis na agricultura aumenta a quantidade de umidade disponível na região da raiz, fazendo com que a necessidade de irrigações passe a ser menos freqüente, promove o aumento da germinação de sementes, reduz a perda de água e nutrientes, diminuindo os custos com irrigação e manejo do solo. Além disso, a combinação de agroquímicos a materiais poliméricos emergiu como uma das várias possibilidades de formulação com característica de liberação controlada. Hidrogéis de acrilamida e seus derivados já são utilizados como carreadores de agroquímicos (Shavit e col., 1997).

A adição de hidrogel ao solo arenoso pode prolongar a sobrevivência de mudas sujeitas à seca. Hutermann, Zommoro e Reise (1999) testaram a aplicação de um hidrogel comercial (Stockosorb K 400), à base de poliacrilamida altamente reticulada e com 40% de hidrólise, ao solo, e observou que a retenção de água aumentou exponencialmente com o aumento da quantidade de hidrogel adicionado e que as mudas tratadas com 0,4% de hidrogel sobreviveram duas vezes mais do que as não tratadas com o gel.

O desempenho do gel como condicionador depende bastante do modo como é aplicado ao solo. Algumas pesquisas têm demonstrado que o gel pulverizado na forma de grânulos secos na região da raiz da planta não é tão eficiente. Melhores resultados parecem ser obtidos quando o gel é espalhado em camadas, preferencialmente, a alguns centímetros abaixo da superfície do solo (Flanery e Blusscher, 1982).

Idealmente, um sistema de liberação deve funcionar de forma a liberar o material bioativo na taxa requerida pela sua vizinhança. No caso de agroquímicos, isso significa fornecer nutrientes na taxa requerida pela planta. No caso de herbicidas ou pesticidas, na taxa necessária para matar as ervas daninhas ou a praga que estiver atacando a planta (Teixeira e col., 1990).

A liberação de herbicida foi testada por Kenawy (1998), utilizando matriz de

hidrogel de poliacrilamida. Novos hidrogéis à base de copolímeros de acrilamida e ácido itacônico foram propostos para a liberação de agroquímicos, utilizando o 2,2 dicloropropionato (herbicida) e nitrato de amônia, potássio e sulfato de amônia (fertilizante). Esses fertilizantes funcionam como fonte de K, N e amônia. Os autores observaram que o processo de liberação dessas substâncias através do hidrogel é controlado pelo seu processo de intumescimento (Saradin, Karadag e Guven, 2000).

Várias formulações têm sido propostas motivadas pelo desejo em produzir e utilizar fertilizantes de modo a satisfazer as necessidades da planta e ao mesmo tempo minimizar as perdas por lixiviação. Em áreas de terra seca, por exemplo, quantidade significativa de urea é perdida devido à decomposição sob luz e calor o que poderia ser evitado se a uréia fosse encapsulada (Rudzinski, 2002).

O pesticida deve ser liberado do produto encapsulado, geralmente, por processo de difusão através das paredes da matriz e/ou pela destruição da barreira do material por hidrólise, biodegradação ou degradação térmica. O processo de liberação pode ser controlado por tamanho de partícula do material, grau de reticulação, presença de aditivos, bem como quantidade do material empregado. O processo de liberação é resultado da combinação desses fatores, sendo muito importante à otimização dos mesmos (Rudzinski e col., 2002).

Várias patentes baseadas em polímeros para a agricultura foram desenvolvidas desde os anos 70. No Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, encontra-se um produto chamado 'super-slurper', um polímero superabsorvente à base de amido e poliacrilonitrila (HSPAN). Esse hidrogel é utilizado em microirrigação, cultura de plantas, etc. (Weaver e col 1979). Sumicagel, um produto da Sumitomo Chemical Company, no Japão, foi preparado por polimerização de acetato de vinila e metilacrilamida (Fugita, 1980). Vários produtos comerciais estão disponíveis no mercado, dentre eles o Gelguard da Dow Chemical (Bashaw e Harper, 1966), o Viterra da Union Carbide (Assoun e King 1976) e o DWAl da Dow Chemical Company (Erikson, 1978). The National Starch and Chemical Company produziram o Permasorb absorbent (Ganslaw, 1978), enquanto que a Kurary Company introduziu no mercado a Kigel, uma polianilina reticulada (Myiasak, 1983). Outros hidrogéis degradáveis por enzimas a partir da albumina e quitosana têm sido sintetizados (Park, 1988). Um

hidrogel a base de amido-g-ácido acrílico (Sanwet IM 1000) é utilizado para melhorar a germinação e crescimento da planta (Nitani e Takahashi, 1991).

Um aditivo para o solo à base de um copolímero reticulado de acrilamida (30% a 40%), ácido acrílico (4% a 6%), poliacrilato de amônia (4% a 6%) e poli(acrilato de Potássio) (40% a 50%) foi desenvolvido por Montes e Montes (2003). Um hidrogel de estrutura semi IPN à base de 2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfônico e ácido acrílico foi recentemente proposto por Osada e Gong (2005) para utilização como condicionador de solo.

1.5.1. Interação com o solo

A eficiência da PAM varia drasticamente com o tipo de solo. Os polímeros, em sua maior parte, quando em contato com o solo interagem com a fração de argila. O grau de interação depende das propriedades do solo e do polímero. No caso dos polímeros, os fatores relevantes são: tipo e quantidade de grupos carregados, configuração do polímero, massa molar. No caso do solo, são o tipo e a quantidade de argila, tipo de íons no solo e pH. Polímeros não iônicos interagem com o solo através de adsorção sobre argila por de forças de van der Waals. Polímeros carregados positivamente são eletrostaticamente adsorvidos por constituintes negativamente carregados presentes no solo (argila e matéria orgânica). A adsorção de polímeros negativamente carregados ocorre através da formação de “pontes” entre o polímero e grupos aniônicos do solo (Seybold, 1994).

A poliacrilamida sofre degradação a taxas menores que 10% ao ano via deaminação e cisão da cadeia (Barvenik, 1994). Uma das principais desvantagens associadas à sua utilização consiste na dificuldade de degradação no solo (Stahl, Cameron e Haselbach, 2000).

A dessorção da poliacrilamida após adição ao solo raramente ocorre, e após processos de secagem, o polímero fica irreversivelmente ligado ao solo. No solo, é degradada como resultado de processos físicos (pelo cultivo), químicos, biológicos e fotoquímicos (exposição à luz solar). A luz solar pode quebrar ligações químicas e portanto degradar polímeros. A poliacrilamida é composta de ligações C-C, C-H e C-N cujas energias de ligação são aproximadamente iguais a 340, 420, e 414 kJ/mol

respectivamente. Essas ligações podem ser quebradas por radiação de comprimento de onda de 325, 250 e 288nm. Como a camada de ozônio absorve toda a radiação abaixo de 286-300 nm a luz solar é capaz de quebrar as ligações C-C mas tem efeito mínimo ou nenhum sobre as ligações C-H e C-N. (Crosby, 1976)

Na Figura 12 tem-se a representação do possível mecanismo de degradação da poliacrilamida por meio da ação de radiação e conseqüente liberação de unidades de monômero acrilamida.

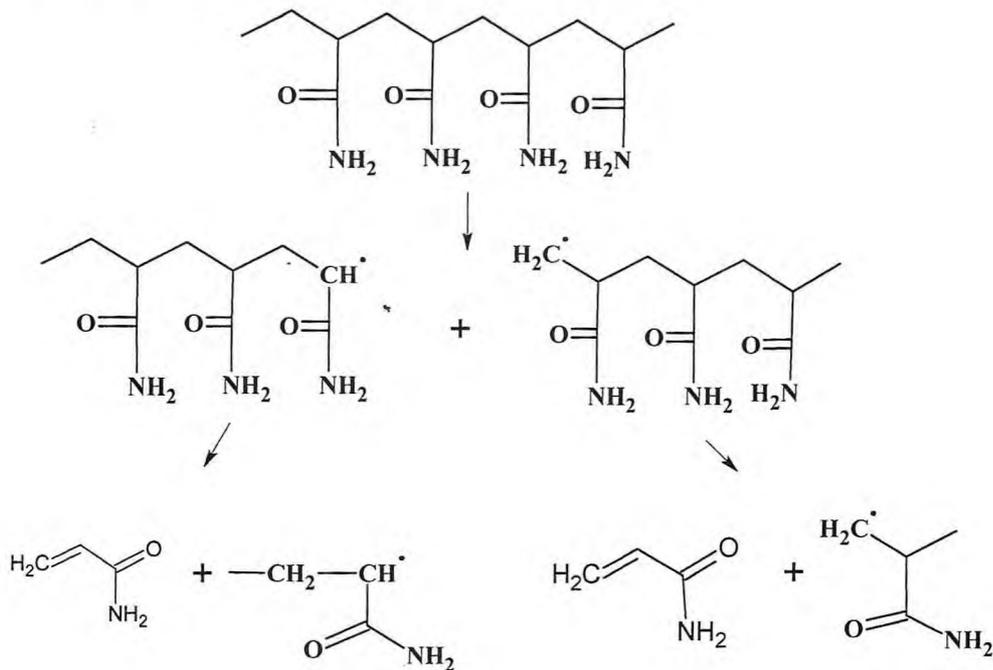


Figura 12 - Representação da fotólise da poliacrilamida (Smith, Prues e Oehme, 1997)

Já o seu monômero, a acrilamida, é biodegradável e não cumulativa no solo, sendo degradada em poucos dias a CO₂, NH₄ e H₂O (Lande, Bosch e Howard, 1979). O mecanismo de degradação da acrilamida no solo está ligado à ação da enzima amidase (Figura 13). À temperatura ambiente, o intervalo de meia vida é de 18 à 45 h. Ela hidrolisa no solo produzindo NH₃, que é oxidada a NO₂ e NO₃, sob condições anaeróbicas.

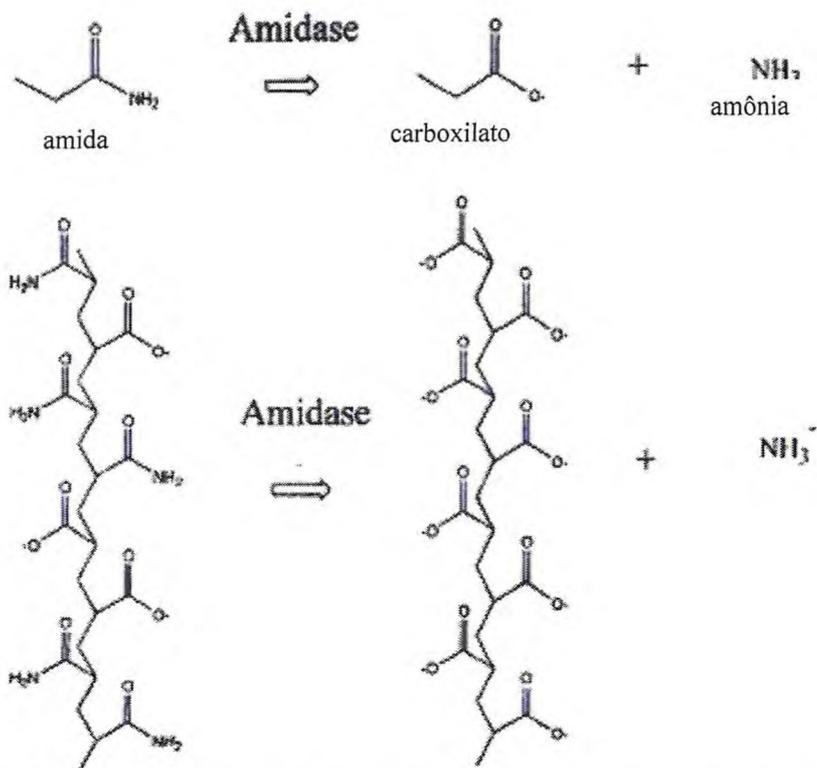


Figura 13-Mecanismo de hidrólise catalisada por amidase de uma amida de baixa massa molar e potencial hidrólise de poliacrilamida.

A poliacrilamida não reticulada foi adicionada a diferentes tipos de solo e os solos foram analisados para determinar o seu efeito na contagem de bactérias, concentração de nitrogênio inorgânico e biotransformação. Os resultados mostraram que ela pode ser usada como fonte de N para as culturas de bactérias, mas não como fonte de C. Os monômeros funcionam como fonte de C e N. A PAM pode ser convertida a longas cadeias de poliácridatos pela ação da amidase bacteriana, o qual pode ser degradado por mecanismos físicos e biológicos ou ser incorporado à matéria orgânica (Lentz, 1998). Bologna e col. (1999) mostraram que a acrilamida não é absorvida pelos tecidos da planta e decompõe-se rapidamente até mesmo quando injetada diretamente.

Acreditava-se que a poliacrilamida em solução não é sujeita à ataque microbiano. Smith, Prues e Oehme (1997) analisaram o efeito da exposição ao ambiente (temperatura = 20-33°C e Tempo de exposição a luz solar por dia =14,1-14,6 h) na degradação de poliacrilamida e os resultados mostraram que em condições

ambientais o nível de acrilamida em soluções de PAM aumentou. Amostras de água de *varias fontes contendo o polímero* foram expostas ao ambiente por 6 semanas. A concentração de acrilamida, amônia, pH, e população de bactéria e fungos foram medidas e os resultados indicaram que a poliacrilamida pode sim degradar à acrilamida nas condições ambientais, entretanto não foi observada nenhuma relação direta entre pH e concentração de amônia ou a presença de bactérias e fungos.

Existem poucos trabalhos sobre a biodegradação da poliacrilamida reticulada. Grula e Huang (1981) sugeriram que a poliacrilamida reticulada é resistente ao ataque microbiano. Segundo Lentz e col., 1992 a quantidade de acrilamida liberada nos ensaios de laboratório e de campo não foi significativa nas condições estudadas, com exceção dos géis submetidos a altas temperaturas

Os resultados obtidos por Holliman e col. (2005) mostraram que, apesar do monômero ser encontrado nos géis, ao fim da síntese, o mesmo está presente em concentrações abaixo do limite permitido (< 0,5g/kg: legislação dos EUA; < 0,25g/kg: legislação da Europa).

1.6. Poliacrilamida /polissacarídeos

No intuito de utilizar materiais que degradem via rotas não poluentes, Orts, Sojka e Glenn (2000) sugerem a substituição da poliacrilamida por biopolímeros como celulose, quitosana e amido para aplicação na agricultura. As incertezas associadas ao uso da PAM podem ser aliviadas pelo uso de biopolímeros.

Polissacarídeos naturais foram selecionados devido as suas potenciais vantagens ambientais e características similares a PAM (alta massa molar, afinidade com o solo, fácil dispersão em água). Os polissacarídeos naturais são biodegradáveis. Entretanto, esta qualidade pode muitas vezes restringir a sua utilização, sendo necessário controlá-la. Dessa forma, algum esforço tem sido feito no sentido de reunir as melhores propriedades dos dois polímeros no lugar de substituir um pelo outro.

Orts e col (2000) testaram a aplicação de uma série de biopolímeros, celulose, quitosana, amido, quanto a sua eficiência na redução da erosão. Entretanto, nenhum deles mostrou eficiência superior à da PAM. Apesar disso, os resultados indicam que eles podem reduzir a erosão especialmente se suas propriedades forem otimizadas.

Polímeros degradáveis são especialmente desejados para novas formulações ecologicamente seguras para a agricultura. Uma nova tendência é o uso de agentes de biocontrole (biopesticidas) em que se substitui os tradicionais pesticidas sintéticos por microorganismos do solo. Para tanto, se tem buscado novas matrizes poliméricas como veículo de liberação.

A síntese de hidrogéis do tipo IPN pode ser uma alternativa e tem sido amplamente testada para a obtenção de materiais com características mais versáteis. Materiais superabsorventes foram também preparados por co-polimerização, por grafitação, reticulação e outros processos de insolubilização.

Muitas variáveis no processo de síntese fazem com que o produto a ser desenvolvido tenha características próprias e inovadoras. Dentre estas variáveis, pode-se destacar o tipo de polissacarídeo a ser utilizado juntamente com a acrilamida, a relação acrilamida/polissacarídeo, o agente reticulador, o teor de reticulação do gel e tipo de reação de polimerização.

A goma guar, um polissacarídeo natural (galactomanana) extraído do endosperma de sementes de leguminosa, e acrilamida foram utilizados para a obtenção de um polímero superabsorvente e testado como aditivo para o solo (Lokhand e Varadajan,

1992). Carboximetilcelulose e acrilamida foram utilizados por Bajpai e Giri (2003) para a obtenção de um hidrogel para a liberação controlada de agroquímicos utilizando nitrato de potássio como modelo. A dinâmica de intumescimento e potencial para liberação de agroquímicos de outra matriz hidrofílica à base de CMC, acrilamida e PVA foi estudada também por Bajpai e Giri (2002)a.

Nos dias atuais o Brasil pouco utiliza hidrogéis, como condicionadores de solo na agricultura em razão do alto custo deste material e da pouca disponibilidade no mercado nacional. A possibilidade de utilização de matéria prima abundante no nordeste brasileiro pode contribuir para viabilizar o uso dessa tecnologia em nível nacional.

Grande parte do território cearense tem características de semi-árido, onde o regime pluviométrico é muito irregular com uma média pluvial baixa, apresentando alto escoamento superficial, com baixa capacidade de infiltração e problemas de armazenamento de água (Suassuna, 1994). Com isto, é importante que novas práticas agrícolas, que conduzam a uma melhoria no manejo conservacionista do solo, sejam pesquisadas e adotadas de modo a inibir a continuação dos processos erosivos e a conseqüente desertificação. Nesse contexto, a pesquisa de hidrogéis para a agricultura se constitui em uma alternativa promissora.

2-Objetivos

2.OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização de derivados de poliacrilamida e goma do cajueiro com interesse no estudo desses sistemas como condicionadores de solo.

2.1. Objetivos específicos

- ▶ Sintetizar hidrogéis do tipo semi IPN, por polimerização em solução, baseados em acrilamida (AM) e goma do cajueiro reticulados com N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), variando a concentração de reticulante, proporção acrilamida/goma do cajueiro.
- ▶ Estudar a cinética de intumescimento, verificando o efeito das variáveis de síntese na capacidade de absorção de água.
- ▶ Estudar o efeito de cátions metálicos, força iônica, temperatura e pH no poder de intumescimento do hidrogel.
- ▶ Sintetizar copolímeros de poliacrilamida e goma do cajueiro por reação de copolimerização de enxertia
- ▶ Realizar a caracterização estrutural dos géis e copolímeros a partir das técnicas de espectrofotometria de infravermelho, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Testes mecânicos e reologia oscilatória.
- ▶ Realizar testes de liberação utilizando nitrato de potássio como modelo de agroquímico.

3-Procedimento experimental

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Acrilamida (AM), o acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametilenodiamino (TEMED) e o iniciador persulfato de potássio (K₂S₂O₈), foram fornecidos pela MERCK. O reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) foi oriundo da PHARMACIA BIOTECH.

A goma do cajueiro foi fornecida pela COOPAM (Cooperativa de Produção Agropecuária Nova Santa Rita), Beberibe, Ceará, em 2000.

3.2. Reação de copolimerização

Os copolímeros de goma de cajueiro e acrilamida foram sintetizados com base no trabalho de Singh e col. (2004) e Toti e col (2004). A reação foi conduzida sob fluxo contínuo de gás de nitrogênio, utilizando K₂S₂O₈ (KPS) como iniciador. Uma grama de goma foi dissolvido em 30 mL de água destilada. KPS (0,1g) foi adicionado e a mistura aquecida a 60°C, por 20 min. Então, o monômero foi adicionado e o sistema mantido sob agitação por 3 h. O produto da reação foi precipitado em acetona e, a seguir, lavado com uma mistura 30% metanol/água para remover o homopolímero de acrilamida. O produto (GC-g-PAM) foi seco a 40°C até massa constante. A quantidade de monômero (AM) foi variada ente 0,3 e 1,5 g.

A polimerização de acrilamida (PAM) foi realizada utilizando-se as mesmas condições da reação de enxertia (concentração de monômero de 0,14 mol/L e 0,10 g de persulfato de potássio). As porcentagens de enxertia (%G), de eficiência (%E) e conversão (%C) foram calculadas de acordo com Toti e Aminabhavi (2004)

$$\%G = \frac{\text{massa de acrilamida no copolímero}}{\text{massa da goma original}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$\%E = \frac{\text{massa do copolímero}}{\text{massa da (goma + acrilamida)}} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

$$\%C = \frac{\text{massa de acrilamida no copolímero}}{\text{massa de acrilamida}} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde a massa de acrilamida no copolímero foi calculada como a massa do copolímero menos a massa de goma utilizada.

3.3. Preparação dos Hidrogéis

A goma do cajueiro foi dissolvida em 30 mL de água. Sob agitação e borbulhamento de gás nitrogênio para diminuir o efeito de inibição do oxigênio na reação de polimerização radicalar, foram adicionados o monômero (acrilamida), e em seguida, o agente de reticulação MBA. Após 5 min de borbulhamento de nitrogênio, adicionou-se o iniciador e o acelerador. O sistema foi fechado e mantido sob agitação até atingir o ponto de gel. O gel assim obtido (PAMGC) foi lavado, triturado, e posto para secar à 100°C em estufa, até massa constante. A massa de goma é listada na Tabela 4. Foram mantidas constantes as massas de acrilamida (4,3 g), K₂S₂O₈ (0,16 g), 0,1 mL TEMED (0,47mol/L) e Bisacrilamida (9 mg). Para o calculo do numero de mols de polissacarídeo foi considerado a massa molar de galactose.

Tabela 4– Quantidade de goma para a síntese dos hidrogéis .

Razão molar Am/GC	Goma (g)
PAM100	-
PAMGC95-5	0,50
PAMGC 85-15	1,62
PAMGC75-25	2,00
PAMGC 50-50	3,00

Para a composição do hidrogel PAMGC7525 foi verificado o efeito da adição de bicarbonato de potássio (100 mg). O bicarbonato foi adicionado após a adição do reticulante. O efeito do grau de reticulação foi testado variando a quantidade de reticulante de 0,1 a 0,01mol % em relação a quantidade de monômero. Hidrogéis na forma cilíndrica foram também preparados como mencionado anteriormente, entretanto, a reação foi conduzida em tubo de ensaio e após o fim da reação o hidrogel foi cortado em discos de 2,25 a 2,45 mm de espessura, lavado para a remoção de solúveis e secos a 60°C.

3.3.1 Hidrólise dos hidrogéis

Os géis sintetizados (1g) foram submetidos à reação de hidrólise alcalina com NaOH para a conversão de seus grupos amida a carboxilato. A fim de otimizar a reação foram testados para o hidrogel PAMGC75-25 o tempo de hidrólise entre 0,5 e 2 h, temperatura de reação entre 25°C e 70°C e concentração de base de 0,2 a 1M. As melhores condições foram utilizadas para os demais géis da série.

3.4. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção na região de Infravermelho da goma do cajueiro e de seus derivados foram obtidos em equipamento Shimadzu FT IR-8500, em pastilha de KBr.

3.5. Distribuição de massa molar

A distribuição de massa molar foi analisada através de cromatografia de permeação em gel utilizando um equipamento Shimadzu acoplado a um detector de índice de refração, coluna Ultrahydrogel linear de 7,8 x 3000 mm com fase móvel NaNO₃ 0,1 M e fluxo de 0,5 mL/min. As amostras foram filtradas através de membrana acetato de celulose com tamanho de poro de 0,45 µm da marca Cole-Parmer. A curva de calibração foi construída utilizando padrões de pululana (Shodex P -82, da Shawa Denko) com massas molares no intervalo de 10³ a 10⁶ g/mol.

3.6. Espalhamento de luz estático

Experimentos de espalhamento de luz estático foram realizados utilizando um fotômetro a laser multiângulo MALLS DAWN DS-F Wyatt Technology com fonte de laser de He-Ne de $\lambda=632,8$ nm, e detectores para os ângulos de espalhamento no intervalo de $\theta =45-150^\circ$. As amostras foram dissolvidas em solução de NaNO₃ 0,1 M (concentrações de $2,0 \times 10^{-4}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ para cada amostra) e as medidas realizadas após 24 h de agitação para garantir a completa dissolução. Todas as soluções e solventes foram filtrados diretamente nos “vials” utilizando membranas de acetato de celulose 0,45 e 0,2 µm. Os resultados foram analisados em termos da razão de Rayleigh R_θ , sendo possível obter os valores de massa molar ponderal média M_w , raio de giração (R_g) e segundo coeficiente virial (A_2). Utilizando a Equação 4 foi obtido um diagrama

de Zimm clássico grafando $Kc / \Delta R_\theta$ contra $\text{sen}^2(\theta/2)$.

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \left[1 + \frac{16\pi^2 \langle S^2 \rangle \text{sen}^2(\theta/2)}{3\lambda_0^2} \right] + 2A_2c \quad \text{Equação (4)}$$

Onde K corresponde a um conjunto de parâmetros do equipamento e da solução, c é a concentração, θ é o ângulo de espalhamento, R_θ é a razão de Rayleigh, e $\langle S^2 \rangle$ é o raio de giração quadrático médio.

Da interseção com o eixo Kc/R_θ pode-se obter o valor de M_w . Quando se extrapola para concentração zero, da inclinação da reta é obtido o raio de giração (R_g) e Extrapolando para ângulo zero, a inclinação da reta nos fornece o segundo coeficiente virial (A_2). Os valores de dn/dc para a goma de cajueiro e PAM foram obtidos da literatura (de Paula, Heatley e Budd, 1998; Feng e col. 2002).

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo morfológico dos hidrogéis foi realizado através de um equipamento de microscopia eletrônica de varredura da Phillips XL 30, acoplado ao sistema de ligação 3.34 séries 300 com detector Si (Li). As amostras foram montadas com fita de carbono em suporte de cobre e recobertos com carbono em pó.

3.8. Análise termogravimétrica

O comportamento térmico das amostras foi analisado em equipamento da Shimadzu TGA-50 com fluxo de ar de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 10 mg. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em equipamento Shimadzu DSC-50, sob atmosfera de N_2 . Para a determinação da transição vítrea (T_g), as amostras foram inicialmente submetidas ao seguinte programa: aquecimento de 25 a 115°C com taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, isoterma durante 20 min para a remoção de água, resfriamento seguido de aquecimento até 500°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os experimentos de DSC foram realizados utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e 5 mg de amostra. Para determinar os parâmetros cinéticos da degradação térmica dos polímeros utilizou-se o

D₂O em um espectrômetro Bruker Modelo Avance DRX500.

3.12. Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos copolímeros foi executada utilizando um microanalisador Carlo ERBA EA 1108.

3.13. Experimentos de intumescimento

Um procedimento gravimétrico convencional foi utilizado para estudar os parâmetros da cinética de intumescimento dos hidrogéis. Amostras dos géis foram pesadas inicialmente secas e, depois intumescidas, após vários intervalos de tempo de imersão em água e aplicada a Equação 5.

$$W = \frac{m}{m_0} - 1 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde W é o ganho de massa de água por grama de gel, m é a massa do material intumescido e m₀ é a massa do material seco. A granulometria dos géis permaneceu no intervalo de 9-24 mesh.

3.13.1 O efeito da força iônica e do tipo de metal

Os hidrogéis foram imersos em soluções de NaCl 0,01 M, 0,05 M e 0,10 M e a absorção de água determinada de acordo com o método anteriormente descrito. Para o estudo do efeito do tipo de ânion, foram utilizadas soluções de NaCl, NaNO₃ e NaHCO₃, todos na mesma força iônica (I = 0,1). Para verificar o efeito do tipo de metal, foram utilizados soluções de NaCl e CaCl₂, também na mesma força iônica.

3.13.2 Efeito do pH

O efeito do pH também foi verificado utilizando solução de pH 1,2 e soluções tampão de pH 10,2 e 6,8 (tampão fosfato), mantendo a força iônica igual a 0,1.

3.13.3 Efeito da repetição do processo de secagem e intumescimento

O efeito da repetição do processo de secagem e intumescimento foi verificado para o hidrogel em meio aquoso. O hidrogel foi imerso em água e a absorção

determinada como previamente descrito. O material foi então seco a 70°C, durante 16 h, e novamente submetido ao processo de intumescimento. Esse ciclo foi repetido por 5 vezes.

3.13.4 Cinética de retenção de água

Os hidrogéis foram intumescidos em água até o equilíbrio. Em seguida, os géis foram retirados da água e mantidos em estufa na temperatura de 40 °C e a variação de massa foram acompanhadas por gravimetria. Os valores referentes à retenção de água foram obtidos da Equação 6.

$$\% \text{ retenção} = \frac{m_{\text{eq}} - m_0}{m_{\text{eq}}} \times 100 \quad \text{Equação (6)}$$

onde: m_{eq} é a massa de gel no equilíbrio e m_0 é a massa de gel seco.

3.15. Ensaio de liberação de nitrato de potássio

Os hidrogéis secos foram adicionados à solução de nitrato de potássio 1% até o equilíbrio de intumescimento ser alcançado. A seguir, os hidrogéis foram secos a 40°C por 24 h e estocados em dessecador. A percentagem de incorporação foi calculada pela Equação 7.

$$\% \text{ KNO}_3 = \frac{\text{massa do nitrato liberado}}{\text{massa do hidrogel seco}} \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

A massa de nitrato incorporada ao hidrogel foi determinada por gravimetria. O hidrogel foi colocado em 50 mL de água destilada e a quantidade de nitrato liberada foi estimada por medida de condutividade através de uma curva de calibração.

3.16. Medidas mecânicas

O módulo elástico (E) do hidrogel foi determinado por medidas de compressão-deformação. As medidas de compressão foram realizadas utilizando um equipamento Texture analyser (TATXT2 stable micro system) Antes dos ensaios os hidrogéis foram cortados em cubos de 1cm e foram mantidos em água nas temperatura de 25, 30, 35 e 40°C, para a remoção de monômeros e para que o equilíbrio de intumescimento fosse

atingido. As informações obtidas do ensaio foram convertidas em E a partir das Equações 8 e 9.

$$\sigma = f/S_0 = E (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Equação (8)}$$

$$\sigma = RT(\phi_0/\phi_p)^{2/3} \phi_0 v_e (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Equação (9)}$$

Onde: σ é a tensão aplicada; f é o valor da força medida; S é a área e λ é a deformação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura; ϕ_0 é a fração do polímero no estado inicial; ϕ_p é a fração do polímero no estado intumescido e v_e é a densidade aparente de reticulação.

3.17. Ensaio de biodegradação

3.17.1 Biodegradação em Solo Simulado

O solo simulado utilizado no ensaio de biodegradação foi preparado misturando-se 23% de terra, 23% de areia e 31% de água. As amostras, em triplicata, foram enterradas separadamente em recipientes contendo o solo simulado previamente preparado. Em seguida foram pesados e armazenados em local isolado de luz e à temperatura ambiente.

As medições de massa das amostras foram realizadas quinzenalmente. Para tanto, as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e deixadas em repouso, à temperatura ambiente, a fim de serem completamente secas. Em seguida, as amostras foram pesadas numa balança analítica e novamente enterradas. A relação utilizada para a determinação da massa retida é apresentada na Equação 10.

$$M_r = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação (10)}$$

Onde: M_r =massa residual (%); m_f = massa final e M_i = massa inicial.

3.17.2 Degradação Enzimática

Para a realização do ensaio de degradação enzimática, foi utilizada a enzima amidase, obtida pela Sigma-Aldrich Brasil. O método de preparação da solução com a enzima seguiu o protocolo fornecido pela empresa.

Para cada formulação preparada, as amostras com área superficial de 1cm^2 ($1\text{cm} \times 1\text{cm}$), foram imersas em béqueres de 50mL, contendo a solução com a enzima amidase, em triplicata. Os controles foram preparados somente com a solução-tampão fosfato pH 7,2. Em seguida, os sistemas foram mantidos à temperatura de 30°C em banho-maria. As medições foram realizadas a cada 48 horas, visando a determinação da perda de massa de cada amostra no decorrer do tempo. Em cada retirada, as amostras foram deixadas em repouso, à temperatura ambiente, a fim de serem completamente secas. As amostras foram pesadas numa balança analítica e, novamente imersas em soluções substituídas por outras recém-preparadas. A massa retida foi determinada pela Equação 10.

4.1-Resultados- Copolímeros

Copolímeros (GC-g-PAM) formados por enxertia de cadeias de poliacrilamida na goma de cajueiro foram obtidos através de polimerização radicalar usando KPS como iniciador. Uma série de copolímeros, variando a concentração de monômero para a mesma relação [iniciador]/[polissacarídeo] foi sintetizada.

Os parâmetros de síntese são mostrados na Tabela 4, em comparação com outros copolímeros de polissacarídeos. A temperatura e o tempo de reação parecem ser os fatores mais importantes para a obtenção de maiores percentagem de conversão (%C). Para os copolímeros sintetizados a 30 ou 35 °C, a %C foi de 25 a 50 %, independente do iniciador utilizado (BrO_3^- , KPS ou CAN). A percentagem de eficiência (%E) é também menor nessa temperatura.

Uma exceção é observada para o copolímero obtido de poliacrilamida com alginato de sódio, a 27°C, que apresentou valores bem maiores de %C (92.4%) e de %E (94.1%). A %C e %E dos copolímeros de goma do cajueiro apresentaram valores próximos aos obtidos para copolímeros preparados com outros polissacarídeos a 70°C. Os valores de %C e %E para os copolímero de goma do cajueiro foram maiores que os obtidos com outros polissacarídeos preparados a mesma temperatura e com o mesmo iniciador.

Não há relação clara entre a %C e %E com a razão acrilamida/polissacarídeo (AM/G). Esses parâmetros aumentam com a razão AM/G para copolímeros de goma guar (Toti e Aminabhavi, 2004), mas um decréscimo é observado para a goma xantana (Behari e col. 2001). Nenhuma relação foi observada para a CG-g-PAM (Tabela 5).

Com o aumento da concentração do monômero, a percentagem de enxertia %G aumentam continuamente. Este comportamento poderia ser explicado pelo fato de um aumento na concentração de monômero conduzir ao acúmulo de moléculas do mesmo em proximidade da cadeia do polissacarídeo existindo, assim, uma maior disponibilidade de sítios de reação (Behari e col 2001).

Tabela 5-Parâmetros da reação de copolimerização para diferentes polissacarídeos.

<i>polissacarídeo</i>	<i>Condição de reação</i>				%G	%E	%C	<i>Referrências</i>
	<i>AM/P</i>	<i>iniciador</i>	<i>T (°C)</i>	<i>tempo</i>				
Goma do cajueiro	0.3	KPS	60	3 h	25.2	84.0	96.2	Esse trabalho
	0.5	KPS	60	3 h	39.9	79.8	93.3	Esse trabalho
	1.0	KPS	60	3 h	67.6	67.6	83.8	Esse trabalho
	1.5	KPS	60	3 h	144.4	96.3	97.8	Esse trabalho
Goma guar	2.84	microondas	63	20 s	120	57.3	42.1	Singh e col. 2004
	2.84	KPS/AA./AgNO ₃	60	80 min	140	62.5	49.1	Toti e Aminabhavi 2004.
	2.84	microondas/ KPS/AA./AgNO ₃	60	13 s	190	75.5	66.7	Toti e Aminabhavi 2004.
	2.0	CAN	70	5 h	160	61.5	82	Toti e Aminabhavi 2004.
	3.5	CAN	70	5 h	304	75.3	87	Toti e Aminabhavi 2004.
	5.0	CAN	70	5 h	480	82.7	96	Toti e Aminabhavi 2004.
	5.0	CAN	30	24 h	350	58.3	50	Deshmukh e Singh, 1987
Goma xantana	1.1	BrO ₃ ⁻ /Fe ²⁺	35	2 h	50.2	70.4	46	Behari e col. 2001
	2.2	BrO ₃ ⁻ /Fe ²⁺	35	2 h	81.5	57.0	37	Toti e col. 2004
Goma acacia	1.0	APS	70	2 h	94.5	47.2	94.5	Toti e col. 2004
	3.0	APS	70	2 h	278	73.6	92.8	Toti e col. 2004
	5.0	APS	70	2 h	459	73.5	91.8	Toti e col. 2004
Goma Cassia tora	1.2	CAN/HNO ₃	30	5 h	111	58	25	Sharma, Kumar e Soni, 2002
Alginato	3.4	CAN	27	24 h	785	94.1	92.4	Tripathy e Singh 2001
Quitosana	2.84	Microondas	-	70 s	269	96.1	94.7	Singh e col. 2006
	2.84	KPS/AA	35	1 h	82	47.4	28.8	Singh e col. 2006

Am/P = razão em massa de acrilamida/polissacarídeo KPS = persulfato de potássio, APS = persulfato de amônio; CAN = nitrato cérico amoniacal; AA = ascórbico.

4.1.1 FTIR

A reação de enxertia dos copolímeros foi confirmada por espectroscopia de infravermelho e por gravimetria (Athawale e Lele, 1998). O considerável ganho de massa do produto após a remoção do homopolímero fornece forte evidência de copolimerização. O infravermelho da goma pura, PAM e copolímero (GC-g-PAM) são mostrados na Figura 14.

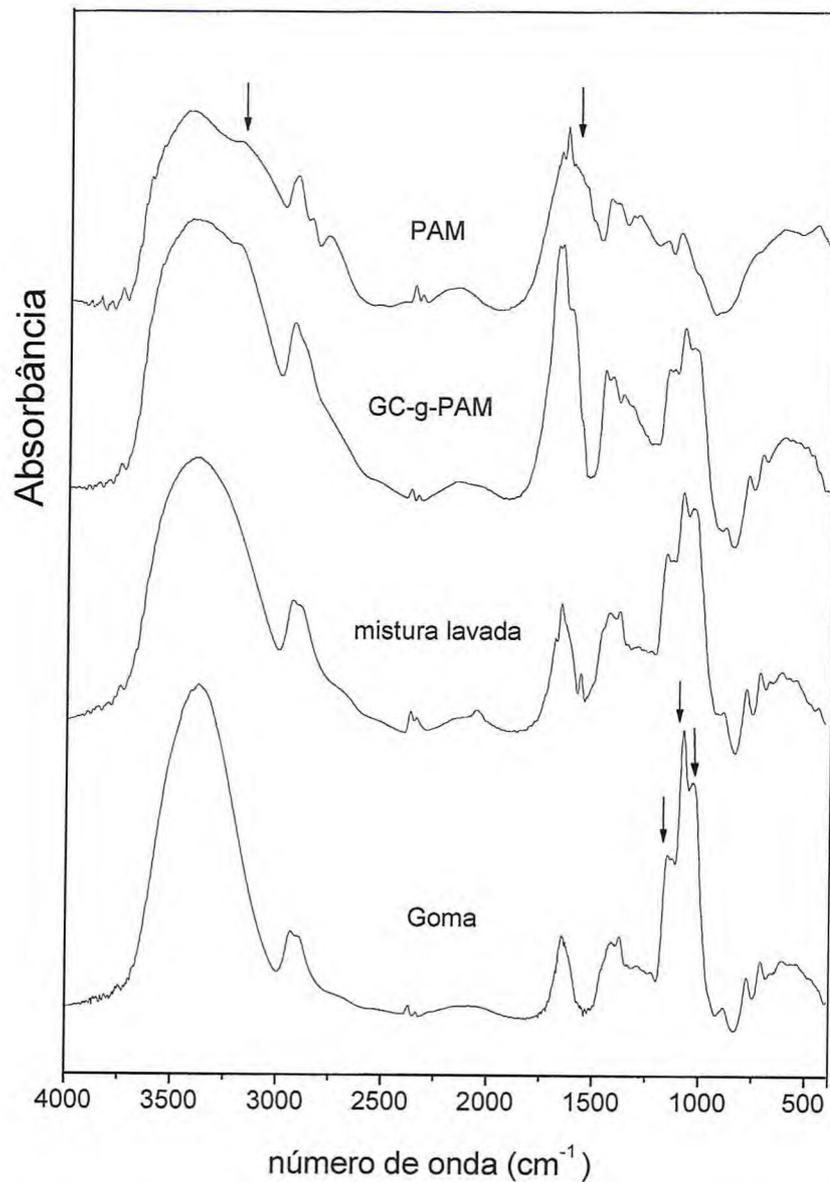


Figura 14-Espectro de Infravermelho da goma, mistura (PAM + goma) e copolímero.

A goma apresenta bandas características em 3379, 2933 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos estiramentos de -OH, -CH, e absorção em 1649 cm^{-1} , devido a vibração de O-H de moléculas de água ligada (Bueno, 1990). As bandas em 1150, 1080 and 1030 cm^{-1} são devido à deformação de C-O-C da ligação glicosídica e estiramentos de O-H de álcool (Figura 12).

Em relação à PAM, são observadas frequências característica em 3435 (estiramento de N-H), 1683, 1653 cm^{-1} atribuídas a amida-I (estiramento C=O) e amida-II (δ_{NH}) respectivamente. A existência de um ombro em 1562 e 1414 cm^{-1} pode ser indicativo de hidrólise da poliacrilamida.

Algumas diferenças podem ser observadas no espectro do copolímero comparado a da goma. O aparecimento de um ombro em 3200-3224 cm^{-1} , além das bandas a 1680, 1598 e 1454 cm^{-1} , correspondentes aos grupos C=O, NH, e C-N.

A evidência da reação foi obtida de modo similar a Singh (2004). Uma mistura física foi preparada (1g de goma para 0,5 g de PAM). Os dois polímeros foram misturados em solução e a seguir liofilizados. A mistura de polímeros foi submetida a sucessivas lavagens com uma mistura metanol/água 70:30 (para a remoção de poliacrilamida), o produto insolúvel foi seco a 40°C e então caracterizado por infravermelho.

O espectro da mistura lavada não apresentou a presença de bandas em 1598 e 3224 cm^{-1} , confirmando a remoção do homopolímero por lavagem com metanol/água. O espectro de GC-g-PAM não se refere, portanto a uma mistura, considerando que na obtenção do copolímero foi feita a remoção do homopolímero de PAM que não havia participado da reação de enxertia.

O efeito da razão acrilamida/goma pode ser observado na Figura 15. Com o aumento da quantidade de acrilamida, é verificada a diminuição da intensidade das bandas em 1080, 1030 and 1150 cm^{-1} . A intensificação da banda em 1673-1684 cm^{-1} , referentes à amida I da PAM também é observada. O ombro em 3435 cm^{-1} é gradualmente deslocado para frequência maior com o aumento da quantidade de acrilamida.

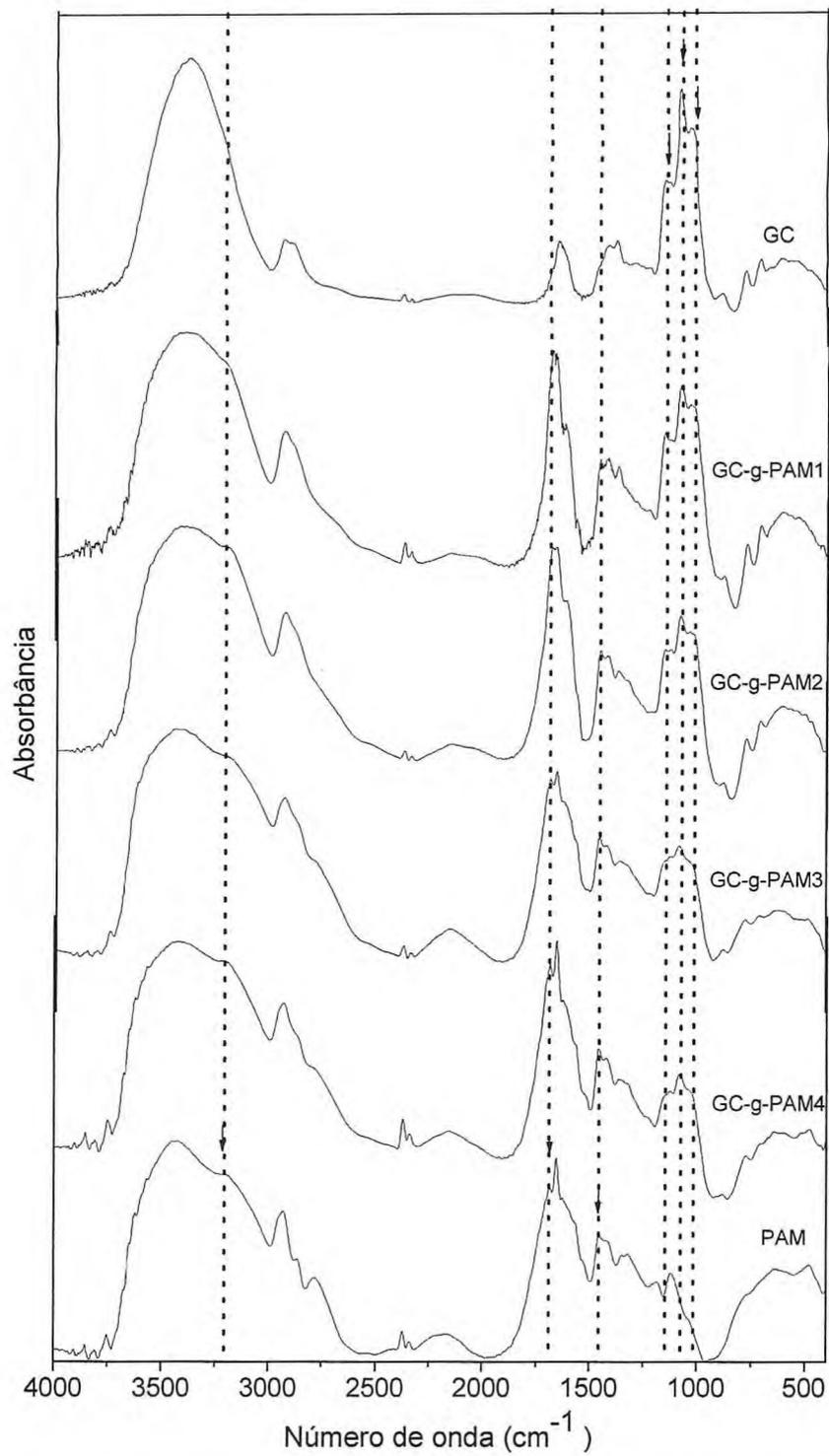


Figura 15- Espectro de infravermelho da goma, PAM e copolímeros.

4.1.2 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da goma é mostrado na Figura 16. O espectro da goma é similar ao obtido por de Paula e col. (1998). 5 sinais de carbono anomérico podem ser observados na região de 100-105 ppm. No espectro do copolímero GC-g-PAM2 (Figura 17) observa-se picos devido à presença de cadeia de PAM, um pico muito intenso em 179 ppm, devido ao grupo carbonila, e dois picos adicionais atribuídos aos grupos metilênicos em 35 ppm e ao carbono ligado ao grupo carbonila a 41 ppm. O espectro de RMN de ^1H (Figura 18) do copolímero, comparado ao da goma mostra dois picos adicionais a 1,25-1,80 ppm e 2,21-2,30 ppm. É observado o deslocamento nos sinais atribuídos a prótons anoméricos (5,10 ppm e 4,84 ppm) para 4,95 e 4,69 ppm provavelmente, devido aos prótons da cadeia de PAM enxertada à cadeia de polissacarídeo.

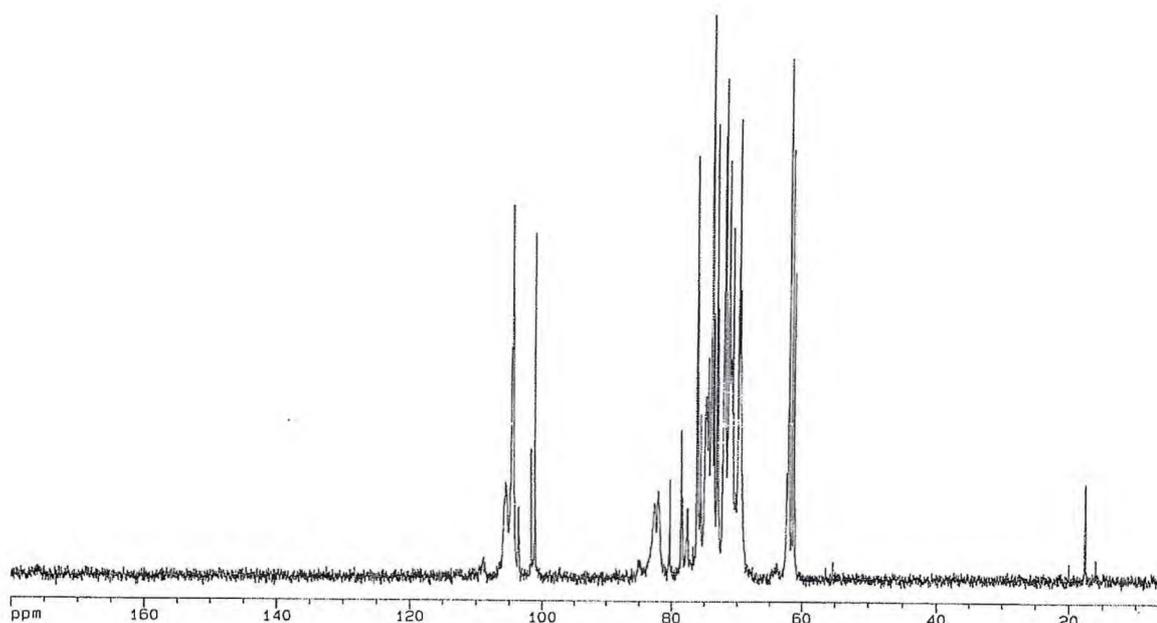


Figura 16-Espectro de RMN da goma do Cajueiro

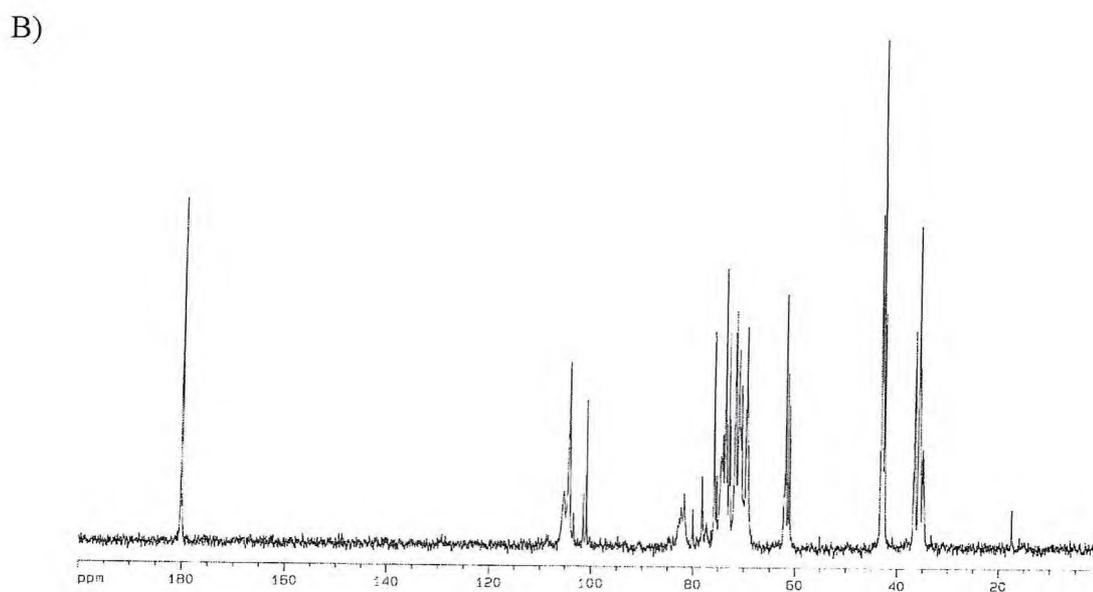
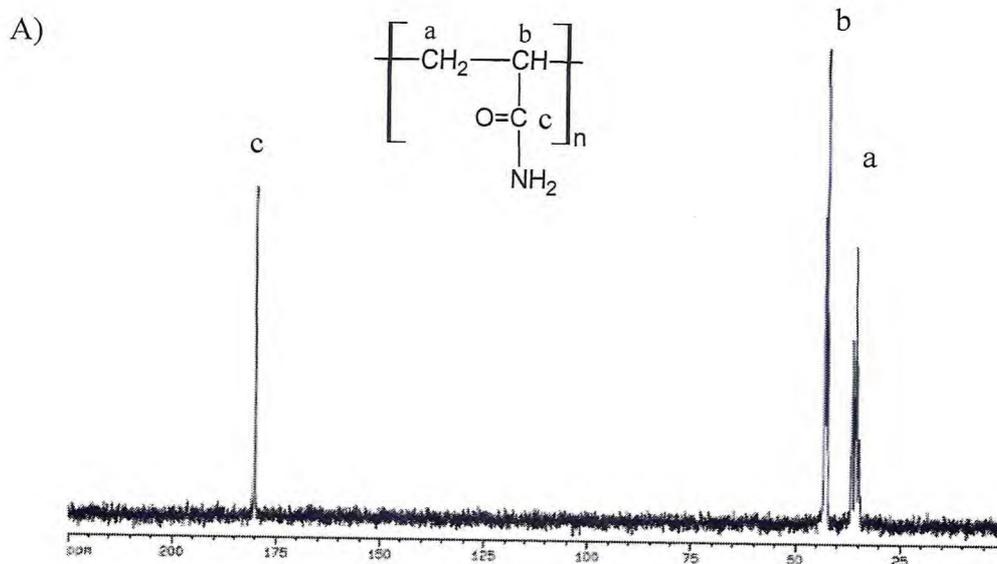


Figura 17-Espectro de RMN da PAM (A) e GC-g-PAM2 (A).

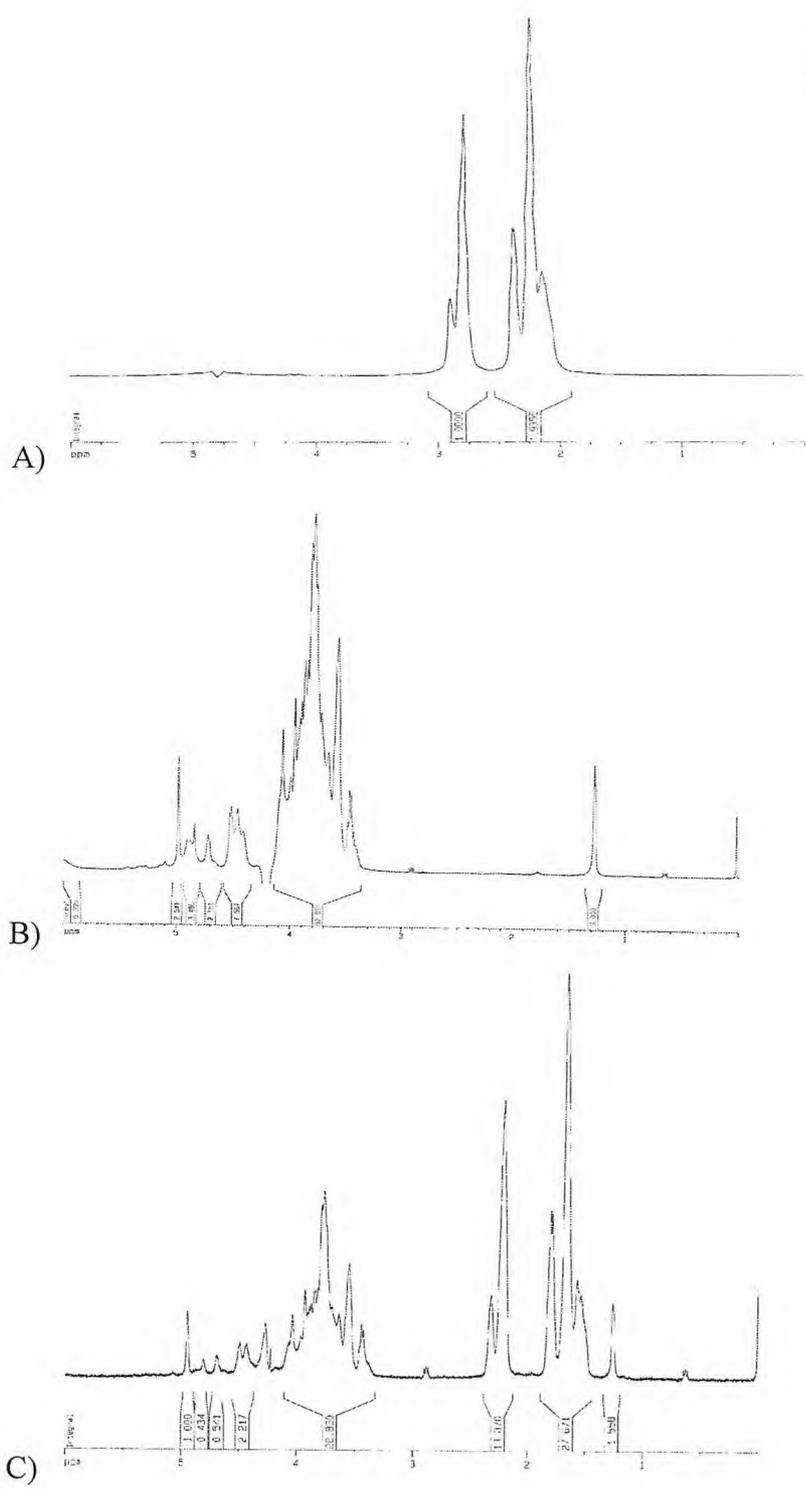


Figura 18-Espectro de RMN da PAM (A) e GC-g-PAM2 (A).

4.1.3 Estudo reológico

A viscosidade intrínseca de um polímero está diretamente relacionada ao seu volume hidrodinâmico. Logo a $[\eta]$ de um polímero depende de sua massa molar, da natureza da interação entre os segmentos do polímero, da natureza do solvente e da temperatura do meio. A $[\eta]$ da PAM sintetizada foi de 1,90 dL/g e da goma isolada foi de 0,084 dL/g. A PAM é um polímero linear e a goma do cajueiro é altamente ramificado (Cunha e col, 2006).

O número de sítios de copolimerização por molécula de polissacarídeo depende da razão iniciador/polissacarídeo (Rath e Singh, 1998; Deshmukh e Singh, 1987; Tripathy e Singh 2001). O comprimento da cadeia de PAM depende da relação entre concentração de monomero e iniciador. (Deshmukh e Singh, 1987). Quando essa razão diminui o comprimento da cadeia de PAM também diminui. Espera-se que a $[\eta]$ e o comprimento da cadeia de Pam sejam maiores utilizando-se menores concentrações de iniciador e maiores concentrações de monômero (Tripathy e Singh, 2001).

Na série de copolímeros estudada, a viscosidade intrínseca aumentou com o aumento da razão acrilamida/goma para uma mesma razão iniciador/goma (Tabela 6) até o copolímero 3, o que indica que o comprimento das cadeias aumenta do copolímero 1 ao 3.

Tabela 6 - Viscosidade dos copolímeros, goma do cajueiro e PAM

<i>Amostra</i>	$[\eta]$ dL/g	k_H	$\eta_{absoluta}$ (mPa.s) a 2,5% e $190s^{-1}$
Goma	0,084	1,62	1,43
PAM	1,90	1,23	15,55
GC-g-PAM1	0,47	0,42	2,26
GC-g-PAM2	0,77	0,43	3,61
GC-g-PAM3	2,29	0,47	24,45
GC-g-PAM4	2,06	0,71	34,87

A viscosidade intrínseca dos copolímeros foi sempre maior do que a da goma e próximas da PAM, o que sugere que as cadeias de poli(acrilamida) contribuem mais para

a conformação do graft em solução do que a goma, devido a presença de longas cadeias de PAM enxertadas.

Utilizando a equação de Huggins para soluções diluídas pode-se obter k_H :

$$\eta_{\text{esp}}/c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad \text{Equação (11)}$$

A constante de Huggins (k_H) é considerada um índice que mede as interações polímero-solvente e polímero-polímero. Para valores de k_H maiores que 1, é atribuído a existência de interação entre as macromoléculas, formação de agregados ou utilização de maus solventes. Normalmente, k_H varia entre 0,3 a 0,7 para bons solventes (Tager, 1978). Foi observado que a k_H dos copolímeros é menor em relação aos polímeros isolados e aumenta com o aumento da razão GC/PAM, indicando que as moléculas dos copolímeros interagem mais com o solvente do que uns com outros. Foi observado um pequeno decréscimo na viscosidade intrínseca do GC-g-PAM 4, acompanhado de aumento da constante de Huggins.

De um modo geral, a copolimerização aumenta a viscosidade intrínseca do polissacarídeo. Isso é observado para o amido, carboximetilcelulose e goma guar. (Wunderlich e col 2000). Efeito oposto é observado para xantana (Adhikary e Singh 2004) e alginato de sódio (Wunderlich e col. 2000).

Esse aumento pode ser estimado pela razão entre a viscosidade intrínseca do copolímero pela viscosidade intrínseca do polissacarídeo ($[\eta]_g/[\eta]_p$). A viscosidade intrínseca do copolímero de goma do cajueiro aumenta 27 vezes até mesmo para a menor quantidade de PAM enxertada. O estudo reológico dos copolímeros foi realizado a concentração de 2,5 % em solução aquosa. A relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento pode ser observada na Figura 19. Os copolímeros GC-g-PAM1 e 2 apresentaram comportamento Newtoniano com viscosidade em 190 s^{-1} de 2,26 e 3,61 mPa.s, respectivamente, maior do que a observada para a goma (1,43 mPa.s). Entretanto, para o GC-g-PAM3 e o GC-g-PAM4, um comportamento pseudoplástico foi observado com maiores valores de viscosidade absoluta 24,45 mPa.s e 34,87 mPa.s, respectivamente. A PAM mostrou comportamento Newtoniano com viscosidade absoluta de 15,42 mPa.s, em 190 s^{-1} .

O efeito da quantidade de poliacrilamida nos copolímeros foi observado através de

medidas de viscosidade absoluta (valores retirados da Figura 19). A relação entre viscosidade absoluta e percentual de poliacrilamida pode ser visto na Figura 18. O valor máximo de viscosidade esperado ficaria em torno de 70% PAM (linha cheia). Um copolímero (CG-g-PAM 5) foi preparado usando 1.0 g of CG e 2.5 g of AM, mantendo todas as outras condições constantes. A viscosidade do copolímero 5 foi de 51.5 mPa.s. Tomando esse valor uma outra curva foi traçada e foi observado que as duas curvas são muito similares com valor máximo em torno de 70%.

Esse aumento de viscosidade é atribuído ao aumento na massa molar do polímero e ao possível entrelaçamento adicional das cadeias do polissacarídeo e polímero enxertado, atuando como um reticulante temporário (Toti e col., 2004). O entrelaçamento e interações intermoleculares são sugeridos pela constante de Huggins do GC-g-PAM4.

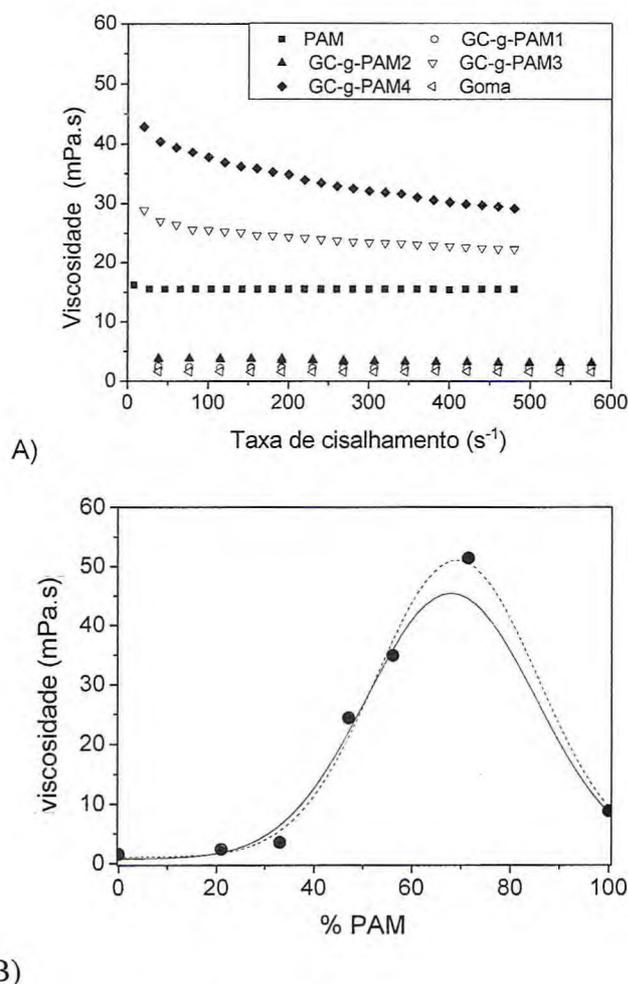


Figura 19- A) Viscosidade *versus* Taxa de cisalhamento para os copolímeros. B) Efeito da quantidade de PAM enxertada na goma sobre a η_{abs} da solução a 2,5% e $190s^{-1}$.

4.1.4 Estimativa de massa molar

A distribuição de massa molar da goma do cajueiro e copolímeros é mostrada na Figura 20. O polissacarídeo apresenta distribuição de massa unimodal com massa molar de pico de $3,4 \times 10^4$ g/mol. A PAM sintetizada é mais polidispersa que o polissacarídeo e apresenta massa molar de pico de $6,1 \times 10^5$ g/mol. Pode-se observar para os copolímeros um deslocamento para tempos de eluição menores em relação ao polissacarídeo. Entretanto, os copolímeros se mostraram mais polidispersos e com distribuição de massa bimodal.

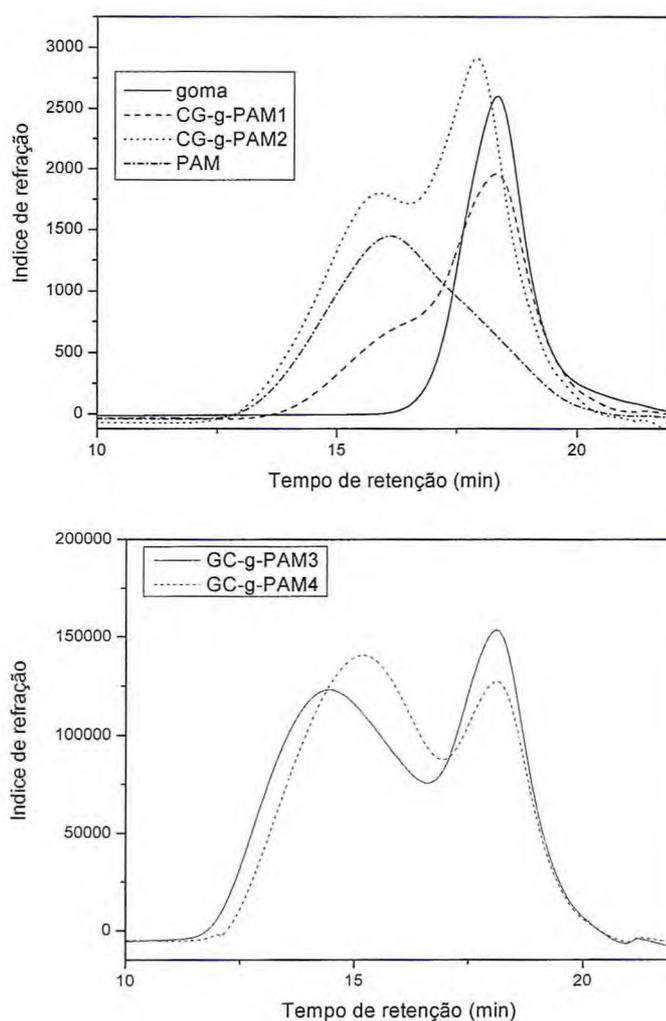


Figura 20- Cromatograma de GPC da goma, PAM e copolímeros.

Observa-se o aumento de massa molar de pico com o aumento da percentagem de enxertia. O GC-g-PAM1 apresentou uma distribuição de massa com valores de

$M_{pk1} = 3,6 \times 10^4$ g/mol e $M_{pk2} = 6,1 \times 10^5$ g/mol, enquanto que para o GC-g-PAM2, $M_{pk1} = 6,2 \times 10^4$ g/mol e $M_{pk2} = 9,7 \times 10^5$ g/mol. A massa molar de pico observada para o GC-g-PAM3 foi de $M_{pk1} = 4,5 \times 10^4$ g/mol e $M_{pk2} = 6,3 \times 10^6$ g/mol para o GC-g-PAM4 foi observado $M_{pk1} = 4,8 \times 10^4$ g/mol e $M_{pk2} = 2,1 \times 10^6$ g/mol

Quando um polímero é colocado em solução, assume uma forma enovelada, onde as dimensões deste novelo dependem substancialmente das interações entre polímero e solvente. Se polímero e solvente interagem bem, as moléculas de solvente penetram facilmente no novelo polimérico, expandindo-o, acarretando um aumento em seu volume.

Por outro lado, se as interações entre as moléculas do solvente e as do polímero não forem muito eficientes, o novelo polimérico tende a ficar menor, porque a tendência das moléculas do solvente em penetrar no novelo é menor.

As massas molares dos copolímeros foram obtidas também por espalhamento de luz. Os parâmetros moleculares obtidos por espalhamento de luz são mostrados na Tabela 6. Dentre eles temos o raio de giração (R_g) que pode ser definido como sendo a distância média de todos os pontos de massa no novelo polimérico a partir do seu centro de gravidade (Figura 21).

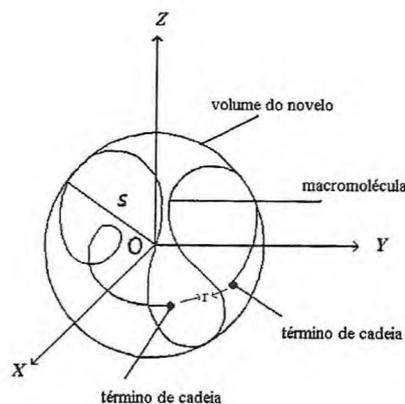


Figura 21- Representação esquemática de um novelo polimérico.

O R_g é fortemente influenciado pelas interações polímero-solvente, quando existe boa interação entre polímero e solvente as moléculas do solvente podem penetrar mais facilmente no novelo polimérico, o que faz com que as cadeias se expandam, quando não há boa interação entre polímero e solvente o novelo polimérico tende a se encolher.

Um típico gráfico de Zimm é mostrado na Figura 22. As análises de espalhamento de luz são realizadas em regime diluído para assegurar o estado não associado da macromolécula. É possível detectar a presença de associação macromolecular ou formação de agregados através do perfil da curva de Zimm. De modo geral, o diagrama de Zimm é caracterizado por várias retas paralelas que são extrapoladas para ângulo e concentração zero. Quando o diagrama se apresenta na forma de curvas pode ser indicativo de que há a formação de agregados, entretanto, vale ressaltar que outros fatores das condições de análise como poeiras, luz externa em excesso, podem contribuir para modificar o perfil do gráfico de Zimm.

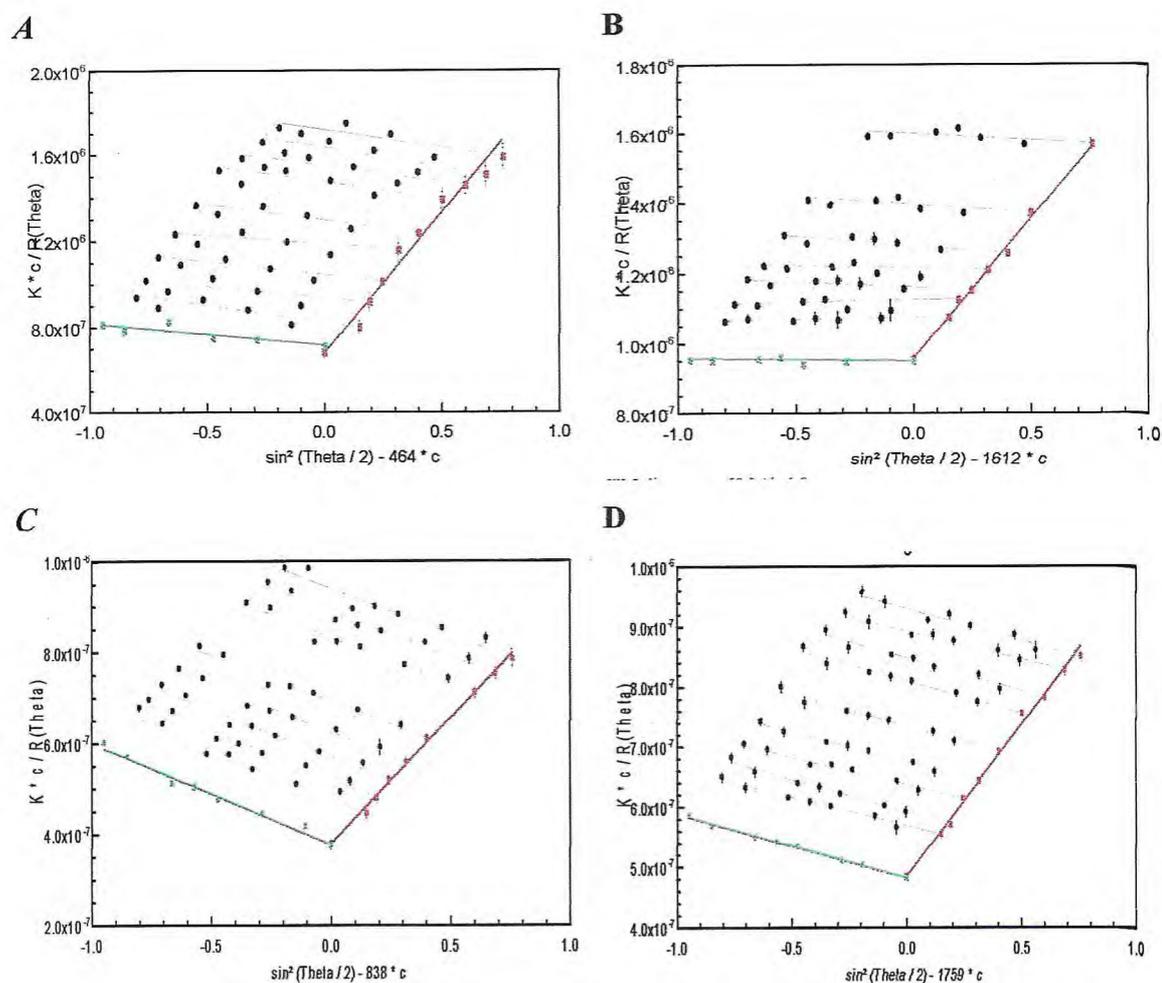


Figura 22-Diagrama de Zimm obtido para GC-g-PAM1(A), GC-g-PAM2 (B), GC-g-PAM3(C) e GC-g-PAM4(D).

Como pode ser visto, os valores de M_w obtidos por espalhamento são superiores

aos obtidos por cromatografia de permeação em gel (Tabela 7), o que pode ser devido ao uso de padrões não muito adequados ao material em análise.

Os valores de raio de giração (R_g) dos copolímeros foram menores do que o obtido para o polissacarídeo e maiores que os obtidos para a poliácridamida. A interação entre os segmentos de cadeia dos polímeros tem bastante influencia sobre o raio de giração da molécula.

Os resultados sugerem que as cadeias de copolímeros em solução estão menos estendidas quando comparadas as da goma. O perfil do gráfico de Zimm para os copolímeros sugere a existência de associação macromolecular.

O segundo coeficiente virial (A_2) foi positivo para todos os copolímeros, o que indica que solução aquosa de nitrato de sódio é um bom solvente para esses materiais. Ao analisarmos os diferentes copolímeros observamos que o R_g diminui inicialmente com o aumento da percentagem de enxertia em relação ao polissacarídeo inicial.

Tabela 7- Parâmetros moleculares determinados por espalhamento de luz.

<i>Amostra</i>	<i>M_w (g/mol)</i>	<i>R_g (nm)</i>	<i>A₂ (mL/g)</i>
Goma	1,80x10 ⁵	91,9	7,9x10 ⁻⁴
PAM	1,64x10 ⁶	42,3	2,9x10 ⁻⁴
GC-g-PAM1	1,45x10 ⁶	89,4	2,4x10 ⁻⁵
GC-g-PAM2	1,05x10 ⁶	55,9	4,6x10 ⁻⁵
GC-g-PAM3	2,64x10 ⁶	78,7	6,3x10 ⁻⁵
GC-g-PAM4	2,07x10 ⁶	66,8	9,3x10 ⁻⁵

4.1.5 Análise elementar

Os dados de análise elementar são mostrados na Tabela 8. A goma do cajueiro não apresentou nenhuma presença significativa de N. A reduzida quantidade obtida é, provavelmente, devido a traços de proteína presente. Os valores medidos para a poliácridamida são menores do que os teóricos, o que pode ter ocorrido devido à perda de grupos amina durante a reação de polimerização (Sun e col., 1999), provocada pela hidrólise de parte dos grupos $-\text{CONH}_2$ a $-\text{COO}^-$.

Existe uma considerável quantidade de N nos copolímeros sintetizados. O

aumento de N com o aumento da concentração de acrilamida são concordantes com os resultados de infravermelho. Os valores experimentais ficaram bem próximos do valor teórico calculado, a diferença entre eles foi próxima de 8%. A quantidade de PAM nos copolímeros foi calculada baseada na % de nitrogênio. CG-g-PAM 1, 2, 3 e 4 contêm 21, 33, 47 e 56 % de PAM, respectivamente.

Tabela 8-Dados de análise elementar para a goma e copolímeros.

<i>Amostra</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>Valor teórico de N (%)</i>
Goma	37,47	6,32	0,12	-
GC-g-PAM1	41,68	6,69	4,15	4,72
GC-g-PAM2	40,25	6,83	6,41	6,60
GC-g-PAM3	41,08	6,67	9,31	9,98
GC-g-PAM4	43,10	6,79	11,00	11,88
PAM	42,40	7,22	16,26	19,71

4.1.6 Análise térmica

As curvas termogravimétricas da goma do cajueiro, poliacrilamida e copolímeros GC-g-PAM1, 2, 3 e 4 obtidas sob atmosfera de nitrogênio estão mostradas na Figura 23. A poliacrilamida apresenta 4 estágios de decomposição segundo Silva e col (2000). Amônia e água são os principais produtos voláteis abaixo de 340 °C. Munske e col. (1974) mostraram que a poliacrilamida seca é estável até 285 °C e se decompõe acima dessa temperatura com liberação de amônia e formação de grupos imida.

De um modo geral, a decomposição de polissacarídeos inicia-se a temperatura superior a 200°C. A goma do cajueiro apresentou 3 eventos de perda de massa em atmosfera de nitrogênio. O primeiro evento na curva termogravimétrica a 40-79 °C é atribuído à saída de água. A decomposição da goma do cajueiro tem início na mesma faixa de temperatura que outros polissacarídeos como a goma guar (235°C) (Patel, Patel e Patel 1998) e quitosana (230°C) (Penich-Covas, Arguelles Monal e Roman, 1999). A decomposição da goma ocorre em dois estágios, sendo o primeiro a 280-300°C e o segundo a 300-450 °C, provavelmente devido à depolimerização com a formação de água, CO e CH₄ (Zohuriaan e Shokrolahi, 2004)

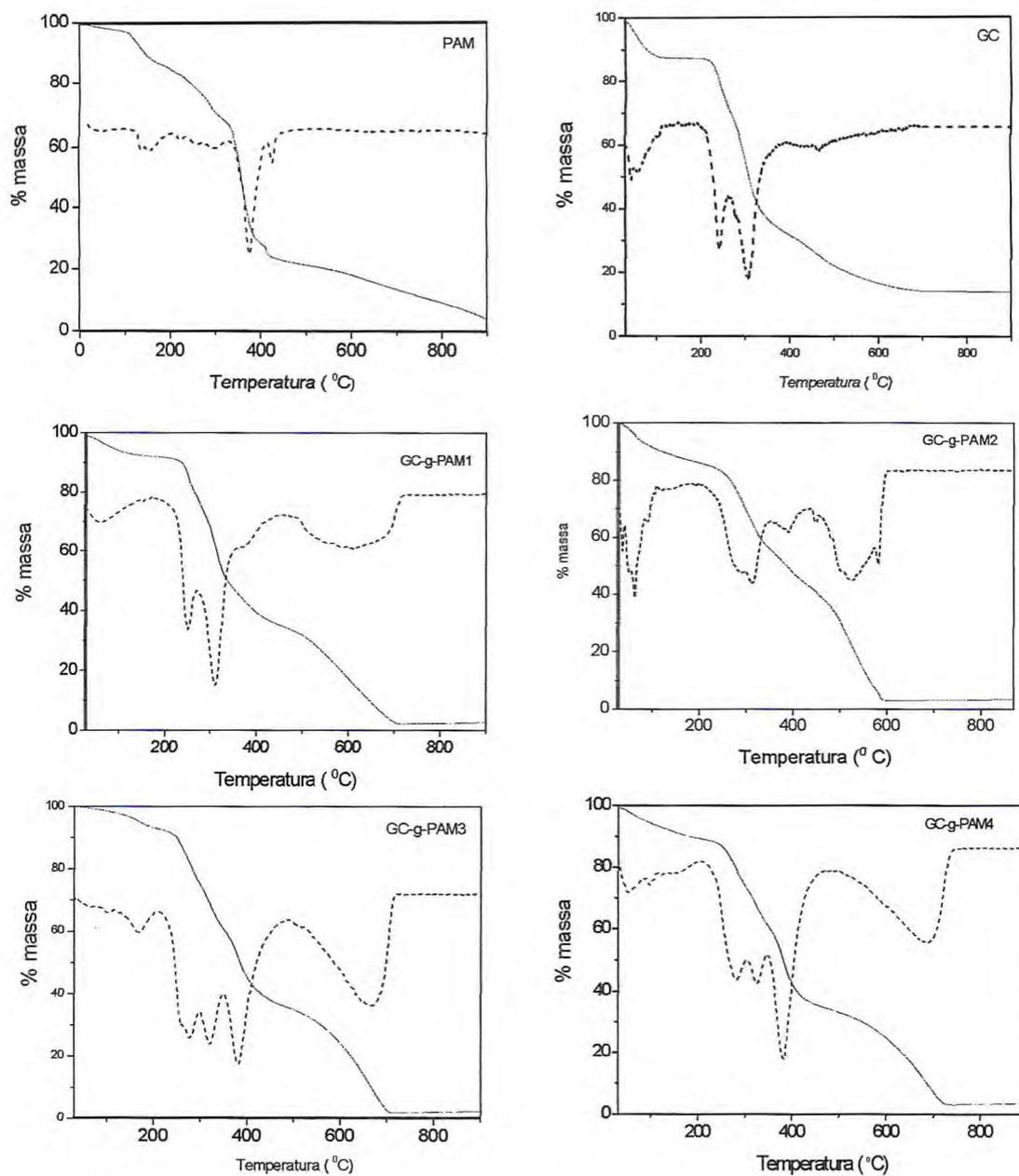


Figura 23-Curva TGA para a PAM, a goma do cajueiro e copolímeros em atmosfera de Nitrogênio.

O comportamento térmico dos copolímeros é diferente do observado para a goma e PAM, sendo observado pelo menos 5 etapas de decomposição. Para o copolímero 3 foram observados os valores de $T_{m\acute{a}x}$ 278, 321, 378 and 666 °C (Tabela9). Os três primeiros eventos acontecem a temperaturas maiores do que as da goma e da PAM (241, 307, 372 °C). O evento em 666 °C não é observado nos materiais de partida.

Um novo evento é observado para todos os copolímeros no intervalo de 600-670 °C. A presença de PAM reduz o % de resíduo a 850°C de 17,5% (CG) para 2,2-4,0% (copolímeros). Redução maior é observada para copolímero de alginato de sodio e PAM (Tripathy e Singh 2001).

Para o GC-g-PAM1, a decomposição acontece em 4 etapas de modo similar a da poliácridamida. Entretanto, até 350 °C seu comportamento térmico é bastante similar ao da goma do cajueiro. Aproximadamente 60% da perda de massa acontecem até 330°C para a goma. A mesma % de decomposição é alcançada pelos demais copolímeros em 381, 392, 407 e 430 °C, respectivamente, para GC-g-PAM 1, 2, 3 e 4.

Tabela 9-Parâmetros obtidos do TGA para a PAM, goma e copolímeros.

<i>Amostra</i>	$T_{peak\ 1}$ (°C)	$T_{peak\ 2}$ (°C)	$T_{peak\ 3}$ (°C)	$T_{peak\ 4}$ (°C)	<i>IPDT</i> (°C)
PAM	50	160	252	306	288
GC-g-PAM1	76	250	307	378	300
GC-g-PAM2	62	281	317	400	315
GC-g-PAM3	167	278	321	378	351
GC-g-PAM4	60	279	325	381	335
Goma	57	241	307	-	350

IPDT-(Integral procedural decomposition temperature)

O valor de IPDT que é definido como a temperatura de decomposição próxima de 50% do total de perda de massa até 900°C, para a goma (350 °C) está na mesma faixa de outros polissacarídeos. O IPDT de todos os copolímeros foi superior ao obtido para a poliácridamida (288 °C), mas na mesma faixa da goma. Então a enxertia de cadeias de PAM não muda significativamente a estabilidade térmica da goma, mas melhora a resistência em relação a poliácridamida.

As curvas de DSC para a segunda corrida de GC, PAM and GC-g-PAM 3 são mostradas na Figura 24 a PAM apresenta 3 eventos endotérmicos. O evento em 70 °C, devido a saída de água, não é observado, pois a mesma foi eliminada na primeira corrida. O evento a 205 °C é atribuído à fusão.

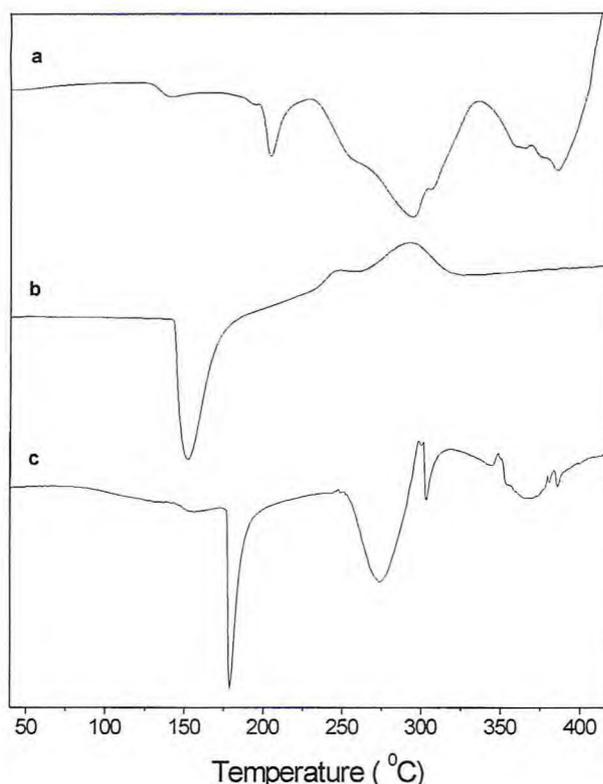


Figura 24-DSC da PAM (A), goma (b) e GC-g-PAM3 (c) em atmosfera de nitrogênio e taxa de 10 °C/min.

Biswal e Singh (2004) observaram esse evento a 203 °C. O ombro a 258 °C é provavelmente devido à perda de amônia. O evento a 297 °C é devido à formação de grupos imida via ciclização. O último evento (384 C) é devido à decomposição dos grupos imida. A transição vítrea (T_g) ocorreu a 193 °C. O valor obtido da literatura foi de 195-199 °C (Silva e col , 2000)

Um evento endotérmico (152 °C) e dois exotérmicos (246 e 301 °C) são observados para a goma (Figura. 24b). Os eventos exotérmicos são provavelmente devido a depolimerização com formação de água, CO, and CH₄ similarmente ao observado nas curvas de TGA. O copolímero mostra 4 eventos endotérmicos em 178, 274, 302 e 369 °C. A transição a 148 °C pode ser devido à T_g das cadeias de PAM. O copolímero GC-

g-PAM 3 provavelmente possui cadeias mais longas de PAM do que os copolímeros 1 and 2. Para esses dois copolímeros, não foi observada T_g. A T_g para GC-g-PAM 4 é observada a 65 °C. As cadeias de PAM no graft 4, de acordo com os resultados de reologia, parecem ser menores que as enxertadas no copolímero 3.

4.2-Resultados- Hidrogéis

Hidrogéis de composição variada foram obtidos a partir da formação de IPNs entre a goma do cajueiro e poli(acrilamida). A acrilamida foi polimerizada e reticulada na presença da goma do cajueiro de modo a que uma rede tridimensional fosse formada pelos dois polímeros: a goma do cajueiro e a poli(acrilamida) reticulada. Por definição, quando apenas um dos polímeros constituintes é reticulado tem-se um semi-IPN. Entretanto, durante a reação existe a possibilidade de que ocorra também a enxertia de cadeias de PAM no polissacarídeo.

Os hidrogéis sintetizados foram caracterizados por análise elementar e análise termogravimétrica.

4.2.1. Análise elementar

Os resultados para os géis de acrilamida e goma do cajueiro são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10-Análise elementar para os hidrogéis.

<i>Amostra</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>
Goma	37,47	6,32	0,12
PAM	42,52	8,18	16,23
PAMGC95-5	41,60	8,42	16,12
PAMGC85-15	42,21	8,12	15,78
PAMGC75-25	41,34	7,65	15,61
PAMGC50-50	41,44	6,46	13,20

Observa-se a diminuição da percentagem de N com o aumento da quantidade de goma na composição do hidrogel até composição 50-50.

4.2.2. Análise térmica

O estudo de decomposição térmica dos hidrogéis PAM e PAMGC75-25 foi conduzido em ar sintético. A curva termogravimétrica é mostrada na Figura 25. A goma do cajueiro apresenta 3 eventos de decomposição. O primeiro é atribuído à saída de água em torno de 70°C. O segundo e terceiro ocorrem a 300 e 414 °C,

respectivamente. Para os hidrogéis PAMGC75-25 e PAM três eventos de decomposição são observados. Na PAM, o processo de decomposição inicia a 180°C, enquanto no hidrogel PAMGC a 220°C

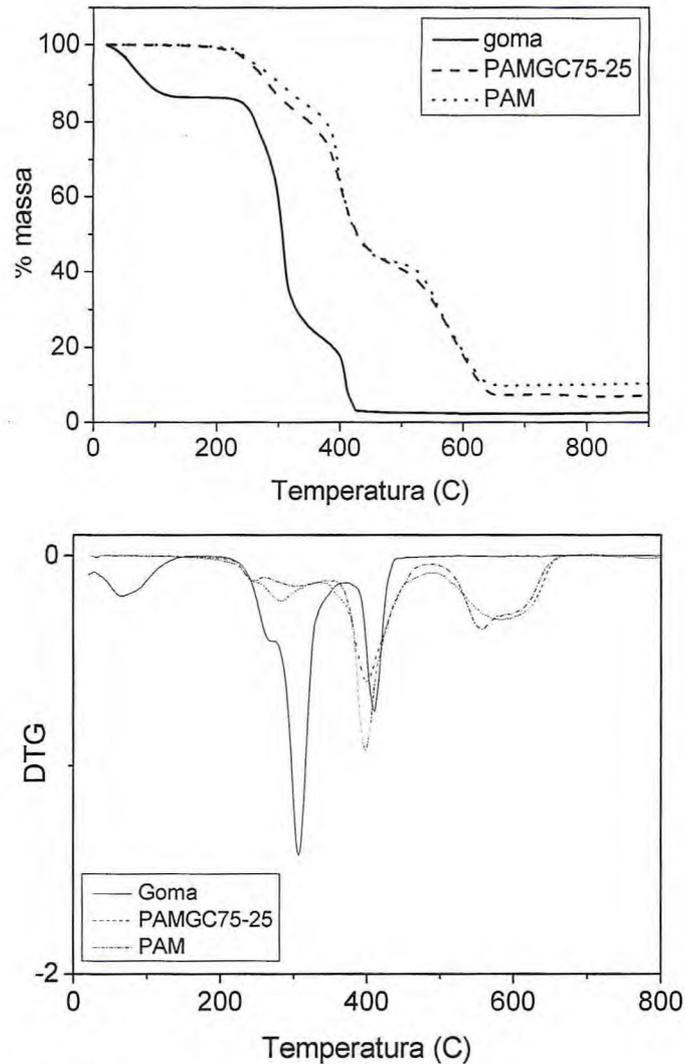


Figura 25–Curva de TGA dos géis PAM, PAMGC75-25 e goma do cajueiro em atmosfera de ar sintético a 10°C/min.

As temperaturas de pico obtidas por DTG do hidrogel PAMGC75-25 foram superiores às obtidas para a goma e hidrogel PAM (Tabela 11). O IPDT do PAMGC75-25 foi um pouco inferior ao hidrogel PAM, mas bem superior ao da goma.

Tabela 11–DTG e percentagens de perda de massa para a goma e hidrogéis.

	Goma	PAMGC75-25	PAM
<i>I evento</i>			
$T_{\text{peak}}(^{\circ}\text{C})$	69	280	235
Δm (%)	14,4	20,0	23,3
<i>II evento</i>			
$T_{\text{peak}}(^{\circ}\text{C})$	260/303	403	394
Δm (%)	64,9	31,8	44,8
<i>III evento</i>			
$T_{\text{peak}}(^{\circ}\text{C})$	414	574	539
Δm (%)	19,2	35,0	31,3
IPDT	266	406	414

A energia de ativação dos hidrogéis em ar sintético foi determinada pelo método de Ozawa. A energia de ativação foi determinada para o intervalo de grau de conversão de 0,05-0,45 e o coeficiente de correlação linear para todas as retas ficaram entre 0,991-0,988. A energia de ativação aumenta com o aumento do grau de conversão para os materiais estudados (Figura 26).

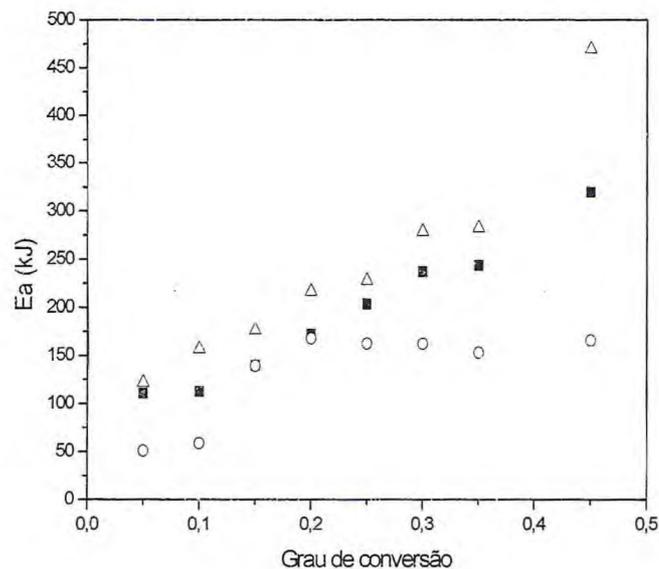


Figura 26–Energia de ativação calculada pelo método de Osawa *versus* grau de conversão para os PAM(■), PAMGC75-25 (Δ) e a goma(○).

Para a goma do cajueiro, há um aumento inicial e uma tendência à estabilização para valores de grau de conversão entre 0,15-0,45. Baseado nos valores de E_a , a estabilidade térmica da goma do cajueiro e hidrogéis segue a seguinte ordem: goma < PAM < PAMGC75-25, para qualquer valor de grau de conversão. Essa ordem de estabilidade é similar à obtida pelos valores de DTG.

A determinação da transição vítrea dos materiais foi realizada utilizando DSC. As curvas de DSC dos hidrogéis copoliméricos de goma e poliacrilamida são mostradas na Figura 27. Como esperado, não foi observada transição vítrea para o polissacarídeo.

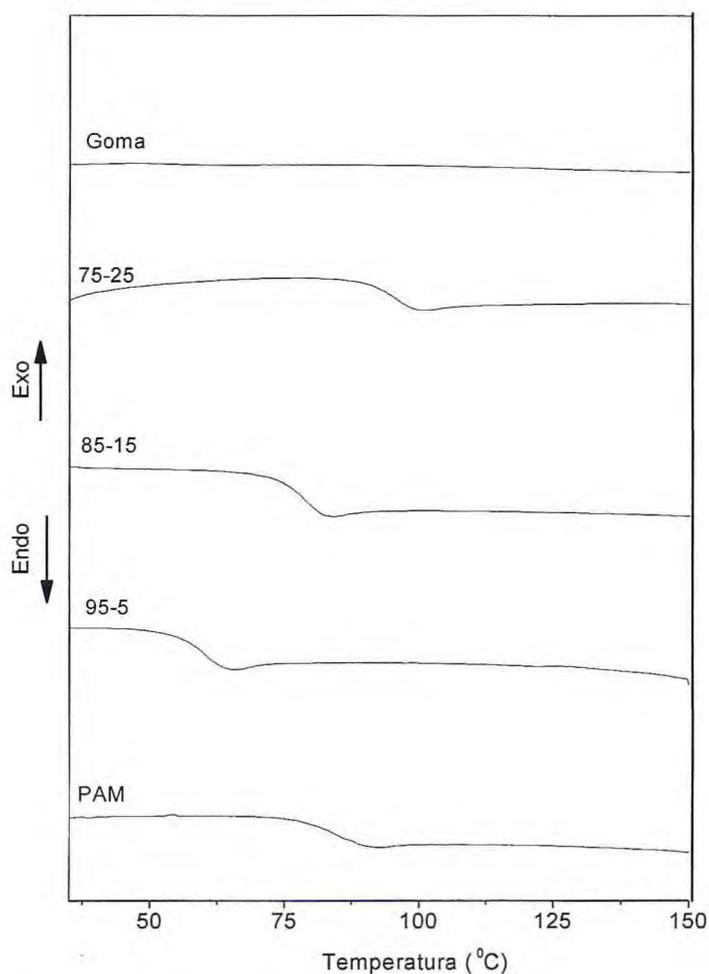


Figura 27-Curva DSC para os hidrogéis e goma do cajueiro.

As propriedades físicas e mecânicas de hidrogéis são influenciadas pela presença de copolímeros ou pela presença de reticulantes. Normalmente, a relação que é estabelecida é a seguinte: a presença de reticulantes tende a aumentar o valor de T_g e a

presença de copolímeros pode contribuir para aumentar ou diminuir a T_g , dependendo da natureza do material. (Grenberg e Kusy, 1980) Foi observado o aumento da T_g com o aumento da densidade de reticulação para o hidrogel PAMGC75-25. A transição vítrea do polímero com zero, 0,01 e 0,05 mol % de reticulante foram respectivamente 45, 127 e 148 °C. Para a adição de 0,10 mol% de reticulante, o valor de T_g diminuiu 92°C, possivelmente essa diminuição pode estar relacionada a uma maior quantidade de goma presente na rede do hidrogel.

Para um mesmo grau de reticulação a adição de pequenas quantidades de polissacarídeo, provocou a diminuição da T_g devido, provavelmente, ao efeito do copolímero. Com o aumento da proporção Goma/PAM para os hidrogéis, foi observado o aumento de T_g devido à possível restrição de movimentos para os segmentos da cadeia da PAM em virtude do entrelaçamento das cadeias de polímero no IPN (Tabela 12).

Tablela 12-Transição vítrea determinada por DSC.

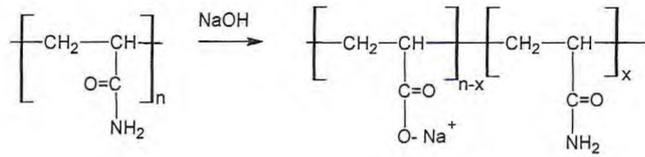
<i>Amostras</i>	<i>T_g (°C)</i>
PAM	84
PAMGC95-5	57
PAMGC85-15	73
PAM GC75-25	92

4.2.3 Hidrólise dos hidrogéis

Os hidrogéis copoliméricos de acrilamida e goma do cajueiro foram submetidos a hidrólise alcalina e caracterizados por espectroscopia de infravermelho (Figura 28). Nos espectros de infravermelho novas bandas em 1555 e 1450 cm^{-1} são observadas e atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato.

O processo de hidrólise poderia levar à degradação dos polímeros com a consequente perda de segmentos de cadeias de PAM ou do polissacarídeo. A presença do polissacarídeo é evidenciada pela permanência da banda em 1080 cm^{-1} , atribuída a estiramento de O-H de álcool.

a)



b)

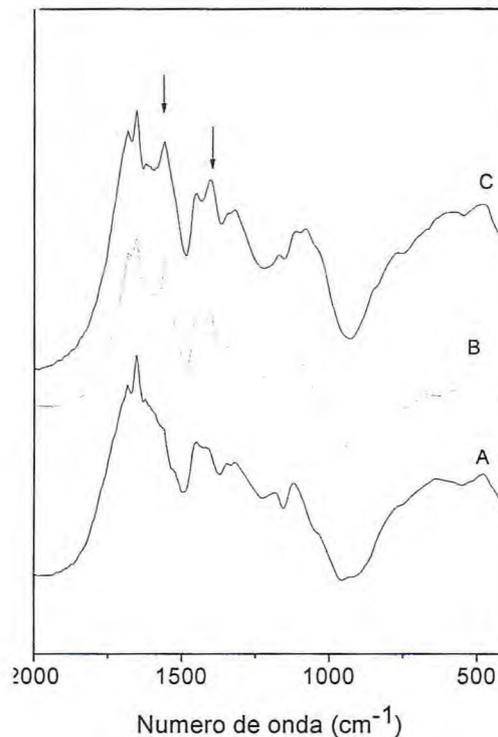


Figura 28-a) Reação de hidrólise alcalina de poliacrilamida b) Espectro de infravermelho dos hidrogéis PAM não hidrolisado (A), PAM (B) e PAMGC75-25 (C) hidrolisados por 1h.

4.2.4 Determinação da percentagem de solúveis

Durante a reação de polimerização e formação dos géis de poliacrilamida/goma de cajueiro, uma fração de poliacrilamida pode permanecer solúvel. Além do homopolímero, pode ser liberada também parte do polissacarídeo adicionado que não participou da reação de enxertia ou da formação de IPN. A percentagem de solúveis total obtida por gravimetria para os hidrogéis em estudo foi de 14%, 5%, 18%, 20% e

17%, respectivamente, para os hidrogéis PAM, PAMGC95-5, PAMGC85-15, PAMGC75-25 e PAMGC50-50, respectivamente. Os produtos de lavagem dos géis foram analisados por GPC e os cromatogramas podem ser observados na Figura 29.

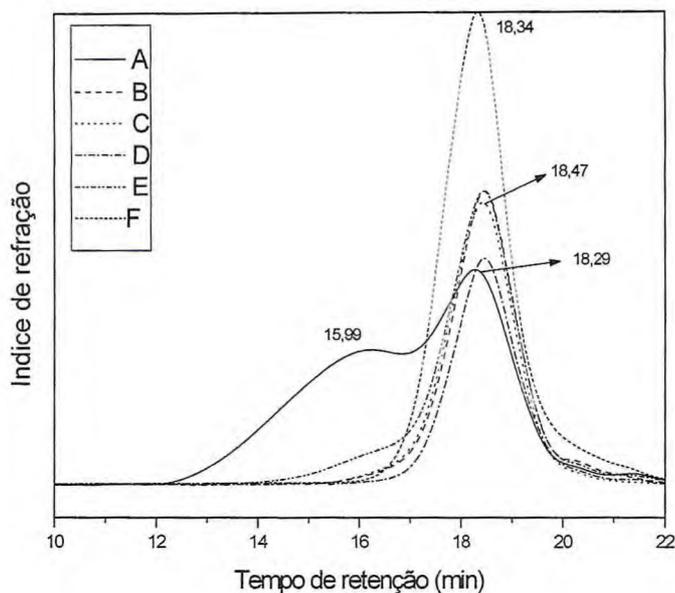


Figura 29-Curva de GPC dos produtos de lavagem dos géis PAM(A), PAMGC95-5 (B), PAMGC85-15 (C), PAMGC75-25 (D), PAMGC50-50 (E) e goma (F).

A fração solúvel do gel PAM apresentou distribuição de massa bimodal com massa molar de pico em $3,31 \times 10^5$ e $2,52 \times 10^4$ g/mol. Para os demais géis, a fração solúvel apresentou distribuição de massa unimodal com massa molar de pico inferior ($2,06 \times 10^4$ g/mol). Isso indica que com a presença da goma durante a síntese dos géis, apenas as frações de menor massa molar foram extraídas por processo de lavagem.

A análise por infravermelho dos solúveis obtidos dos géis de PAM e PAMGC 75-25 se mostrou bastante similar aos espectros de PAM e da mistura PAM+Goma, respectivamente, (Figura 30) não sendo possível determinar se apenas o polissacarídeo ou o homopolímero de acrilamida está sendo liberado.

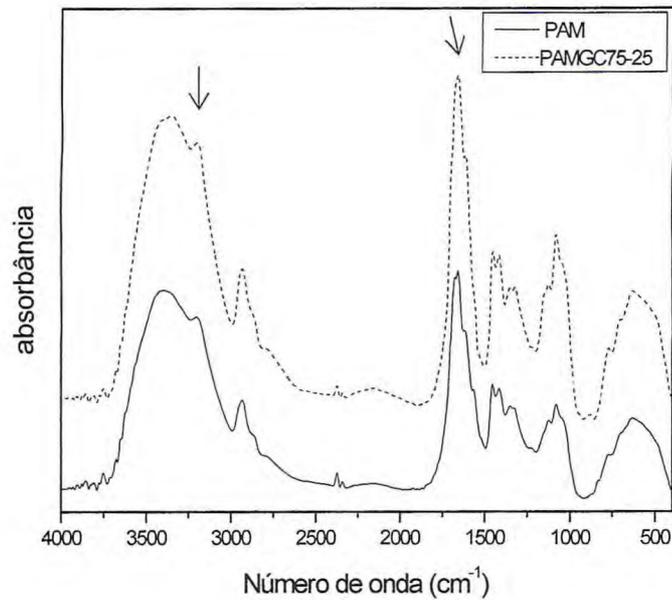


Figura 30-Infravermelho dos produtos de lavagem dos géis PAM e PAMGC75-25.

Entretanto, a análise de RMN de ^1H (Figura 31) da fração solúvel removida do hidrogel permite observar que ambos, polissacarídeo e homopolímero de poliácridamida, são removidos durante a lavagem do gel. Os picos em 1,78 e 2,23 ppm podem ser atribuídos aos grupos CH e CH_2 da cadeia de poliácridamida. Já os picos na região de 4-5 ppm são atribuídos a presença de polissacarídeo.

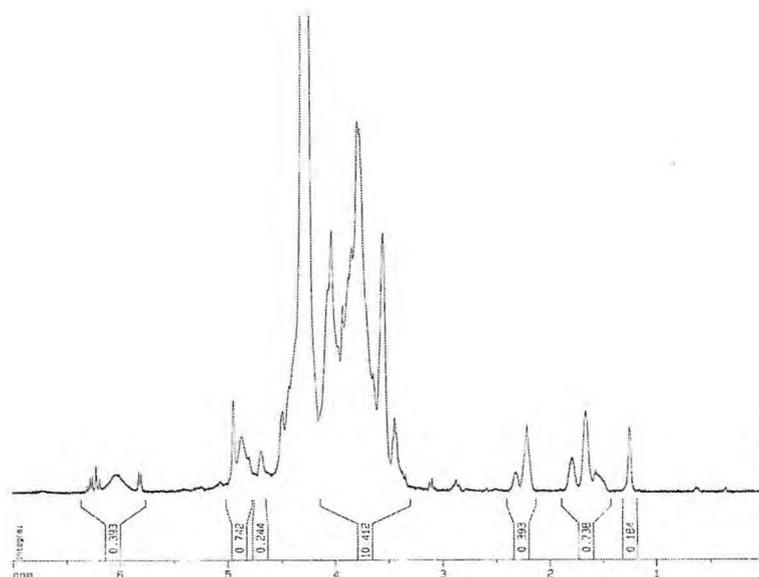


Figura 31- ^1H do produto de lavagem do gel PAMGC75-25.

4.2.5 Cinética de intumescimento

Os hidrogéis macromoleculares geralmente são constituídos de componentes hidrofílicos e/ou hidrofóbicos e um agente reticulante. O intumescimento de um hidrogel é governado por forças físicas e conseqüente resposta elástica das cadeias macromoleculares constituintes de sua matriz. O processo de intumescimento é devido primariamente à penetração de água na matriz polimérica por capilaridade e difusão. Dessa forma, a água é absorvida por grupos hidrofílicos como hidroxilas, carboxilato e amino através da formação de pontes de hidrogênio. De acordo com a teoria de Flory, a taxa de intumescimento de um hidrogel tem relação direta com a diferença de pressão osmótica entre o interior do gel e a solução externa, a densidade de reticulação e a afinidade do hidrogel por água (Flory, 1953).

O intumescimento dos hidrogéis pode ser controlado pela variação de sua composição, pela quantidade de reticulante adicionado ou método de síntese do hidrogel. Fatores externos como presença de sais, pH do meio e temperatura são de fundamental importância no mecanismo de absorção de água por um hidrogel.

4.2.5.1 Efeito da presença de polissacarídeo

O efeito da composição dos hidrogéis na capacidade de absorção de água foi testado. A Figura 32 apresenta a cinética de intumescimento para os hidrogéis sintetizados com 0,1 mol % de reticulante.

A goma do cajueiro é um polissacarídeo que contém hidroxilas e grupos carboxílicos, que lhe confere um caráter hidrofílico. Com o aumento da proporção goma/acrilamida na mistura reacional, houve o aumento do valor de W_{eq} para o hidrogel formado, possivelmente devido a um aumento da afinidade por água, logo resultando em maior taxa de absorção. Esse efeito foi observado também por Bajpai e Giri (2003) para hidrogéis de poli(acrilamida e carboximetilcelulose) reticulados com bis(acrilamida), onde os autores obtiveram valores de W_{eq} entre 50 a 90 g água/g gel variando a relação de monômero/polissacarídeo (0,3-0,6 razão em massa).

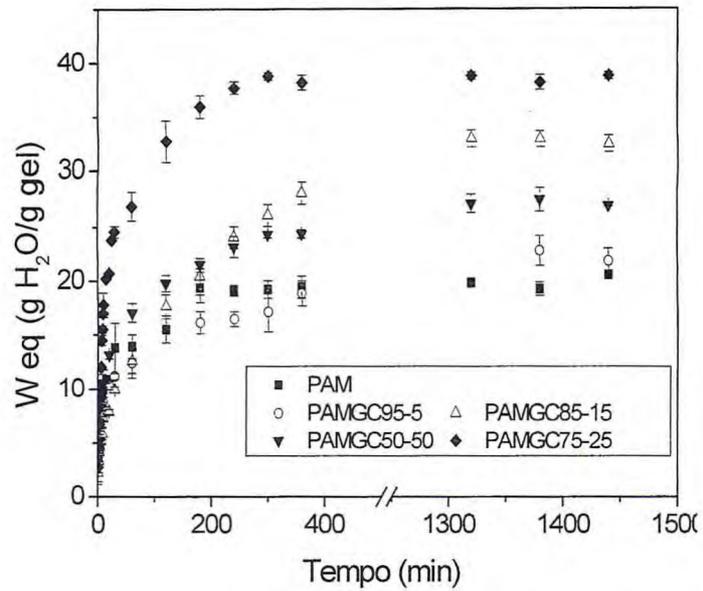


Figura 32-Cinética de intumescimento em água dos hidrogéis com 0,1 mol% de MBA.

Entretanto, para os hidrogéis de goma do cajueiro e acrilamida sintetizados ao se chegar a razão 50-50, um decréscimo é observado (Figura 33). O aumento da concentração da goma no hidrogel aumenta a densidade da cadeia e em consequência a difusão das moléculas do solvente e o tempo de a relaxação da cadeia da macromolécula são reduzidos, comportamento similar é observado para que contem polímeros hidrofílicos (Gravier, Hyon e Ikada, 1995; Li e col 2006).

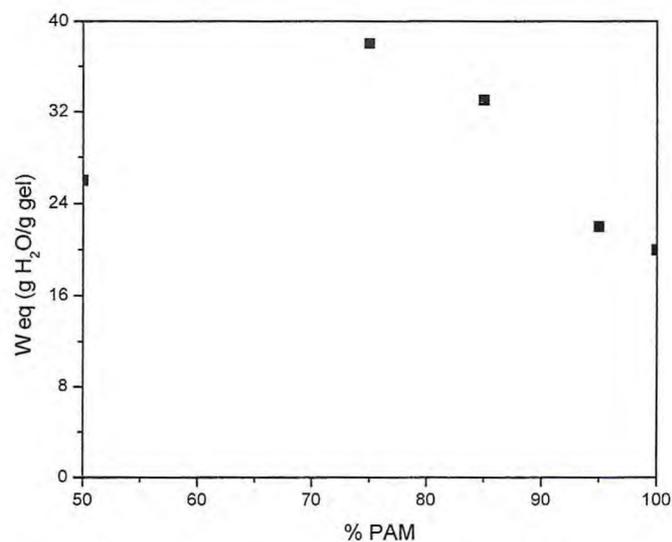


Figura 33-Efeito da % de PAM na capacidade de absorção dos hidrogéis com 0,1 mol% de MBA.

Para hidrogéis tipo semi IPN de goma guar e poli (ácido acrílico), foi observado que com o aumento da quantidade de goma adicionada, a taxa de intumescimento diminui devido à possível ligação de hidrogênio intermolecular entre os polímeros, diminuindo, assim a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio com água (Li e col 2006).

Para o intumescimento de polímeros, a seguinte relação pode ser utilizada (Karadag, Uzum e Saraydin 2005):

$$t/W=A+Bt \quad \text{Equação (12)}$$

onde: $A= 1/ksWt^2$ e $B=1/wt$

O parâmetro A corresponde à taxa de intumescimento inicial $[(dw/dt)_0]$ do gel, ks é a taxa de intumescimento e Wt é o valor do intumescimento teórico no equilíbrio. Aplicando essa relação aos dados da cinética de intumescimento dos hidrogéis (Figura 34), obtiveram-se os valores de ks e Wt , listado na Tabela 13.

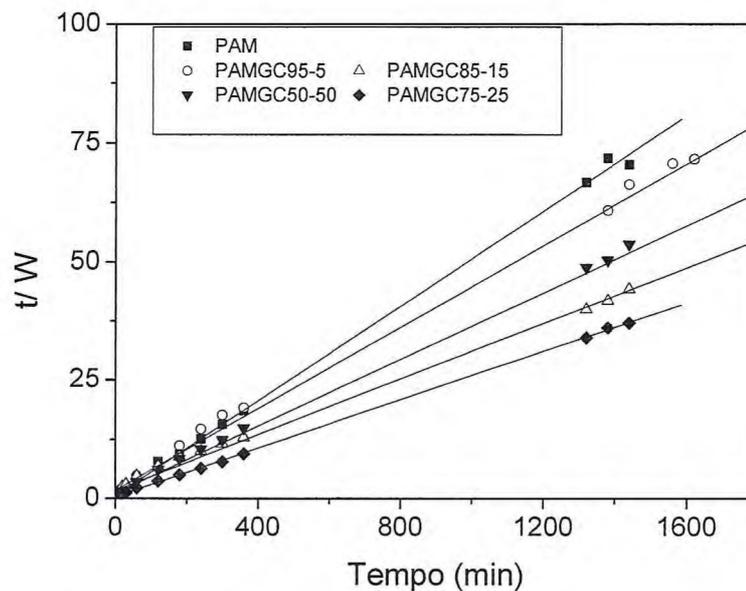


Figura 34-Curva da taxa de intumescimento dos hidrogéis 14% de monômero e 0,1mol% de MBA.

Tabela 13 -Cinética de intumescimento dos hidrogéis (0,1mol% de reticulante).

	W_{eq} (g H_2O /g)	W_t (g H_2O /g)	k_s (g $_{gel}$ /g $_{água}$ min)
<i>PAM</i>	20±1	19,9	4,7x10 ⁻³
<i>PAMGC 95-5</i>	22±0,6	23,2	1,1x10 ⁻³
<i>PAMGC 85-15</i>	33±0,5	33,8	0,5 x10 ⁻³
<i>PAMGC 75-25</i>	38±0,2	39,0	1,1x10 ⁻³
<i>PAMGC50-50</i>	26±0.6	28,3	1,8x10 ⁻³

A presença de polissacarídeo provocou a diminuição nos valores de k_s . As taxas de intumescimento obtidas ficaram entre 1,1-1,8 x 10⁻³ g $_{gel}$ /g $_{água}$ min, com exceção do PAMGC85-15, cujo valor foi bem menor.

4.2.5.2 Efeito do grau de reticulação

A bisacrilamida (MBA), como reticulante, tem importante papel nas características de intumescimento do hidrogel. Para estudar o efeito do reticulante no intumescimento dos hidrogéis foi utilizado o hidrogel de PAMGC75-25 e a concentração de MBA foi variada de 0,1-0,01mol%. Os resultados mostram que com o aumento da concentração de MBA, a capacidade de absorção de água pelo gel diminui significativamente (Figura 35). Com o aumento da concentração de reticulante, são produzidos mais pontos de reticulação na cadeia polimérica, o que torna o hidrogel mais denso e mais difícil a difusão de água.

Alguns autores também relacionam a diminuição do grau de intumescimento com o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, pois o aumento da densidade de reticulação resulta em menor relaxação das cadeias do polímero e conseqüentemente, menor absorção de água (Bajpai, Bajpai e Shukla, 2001).

Para os hidrogéis PAMGC75-25, em ordem crescente de concentração de MBA, os tempos necessários para atingir o equilíbrio foram de 360, 200 e 200 min, respectivamente. Com o aumento de concentração de reticulante, maiores valores de k foram encontrados e menores foram os tempos necessários para alcançar o equilíbrio (Tabela 14)

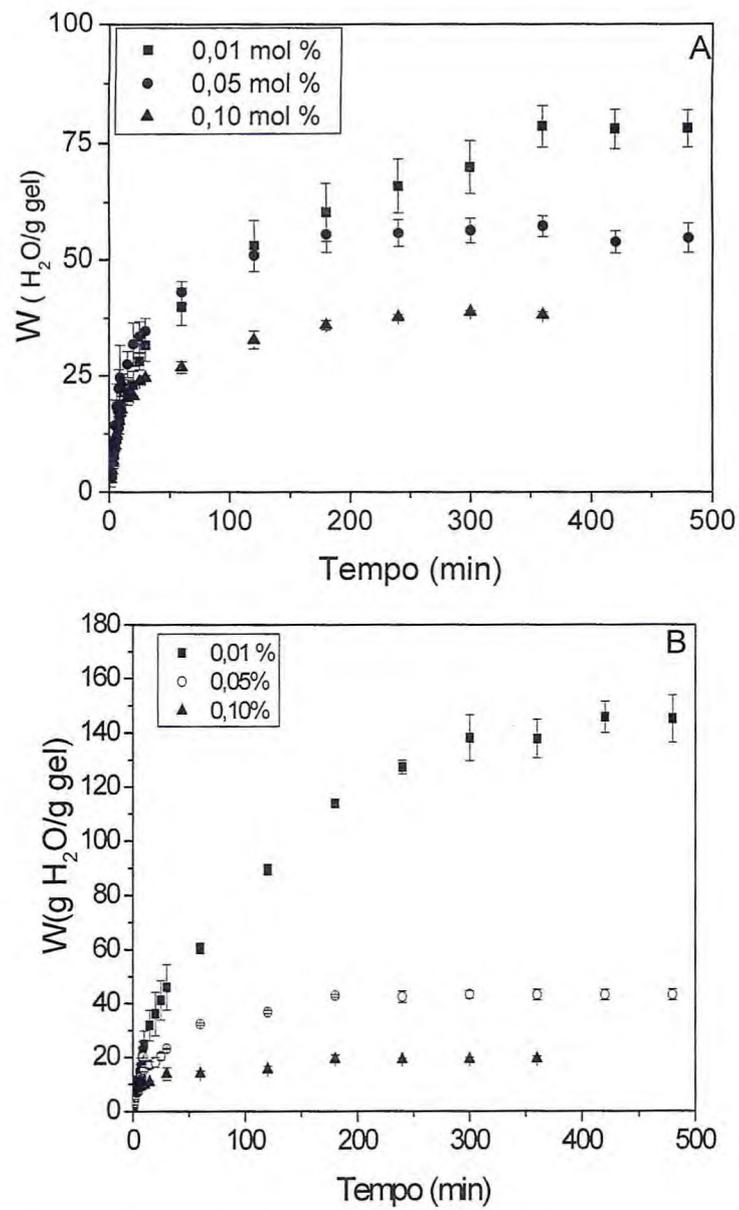


Figura 35–Efeito da concentração de reticulante na cinética de intumescimento em água para os PAMGC75-25 (A) e PAM (B) com 14% monômero.

Tabela 14-W (gH₂O/g) em função da concentração de reticulante.

MBA (mol%)	PAM				PAMGC75-25			
	Weq (g H ₂ O/g)	Wt	Ks x10 ⁻³	T _{eq} (min)	Weq (g H ₂ O/g)	Wt	Ks x10 ⁻³	T _{eq} (min)
0,01	144±3,6	146,5	0,08	300	78± 2,2	80,9	0,30	360
0,05	42±3,2	45,6	1,02	180	55± 1,9	57,8	1,00	200
0,10	20±0,6	19,9	4,7	180	38±1,0	39,1	1,80	200

Para maiores concentrações de bisacrilamida, a adição de polissacarídeo aumenta a capacidade de intumescimento do gel, entretanto para 0,01 mol % de reticulante o contrário é observado.

4.2.5.3 Efeito da adição de bicarbonato na síntese do hidrogel

Para a obtenção de hidrogéis mais absorventes, um dos artifícios atualmente utilizados consiste em provocar a formação de poros na estrutura do polímero através da adição de bicarbonato durante a síntese do mesmo, de modo que a liberação de CO₂ aconteça ao mesmo tempo em que o hidrogel é formado (Chen, Park, Park, 1999).

Durante a formação do hidrogel uma maior superfície interna, através de um grande número de poros interconectado, é formada e, dessa forma, a água pode ser rapidamente absorvida por capilaridade e o equilíbrio é atingido rapidamente. Com o aumento da quantidade de poros, a densidade desses materiais diminui e a capacidade de absorver água aumenta.

O hidrogel PAMGC75-25 tratado com bicarbonato absorveu água rapidamente nos primeiros minutos e levou 120 min para atingir o equilíbrio enquanto que o hidrogel preparado sem bicarbonato leva 200 min para atingir o equilíbrio (Figura 36).

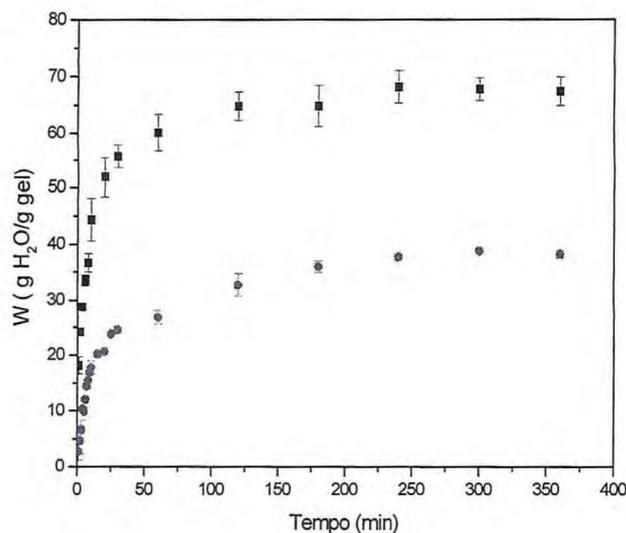


Figura 36-Cinética de intumescimento em água para o hidrogel PAMGC75-25 com bicarbonato (■) e sem bicarbonato (●).

Para o hidrogel PAMGC75-25 com 0,1 mol% de reticulante a W_{eq} passou de 38g H₂O/g para 67 g H₂O/g, sendo acompanhada também pelo aumento do valor de k . Após 60 min de imersão em água, o hidrogel tratado com bicarbonato alcançou 90% do seu valor de W_{eq} . A adição de bicarbonato foi testada também para a concentração de 0,2 mol% de reticulante e os dados obtidos da cinética de intumescimento em água podem ser vistos na Tabela 15.

Para testar se as propriedades de absorção se mantêm constantes, o hidrogel com 0,2mol% de reticulante foi submetido ao intumescimento foi seco a 40°C e novamente colocado para intumescer em água e a cinética pode ser vista na Figura 37. Como pode ser observado, o valor de W_{eq} praticamente permanece o mesmo no segundo processo de intumescimento, entretanto, o tempo necessário para o alcance do equilíbrio foi um pouco inferior.

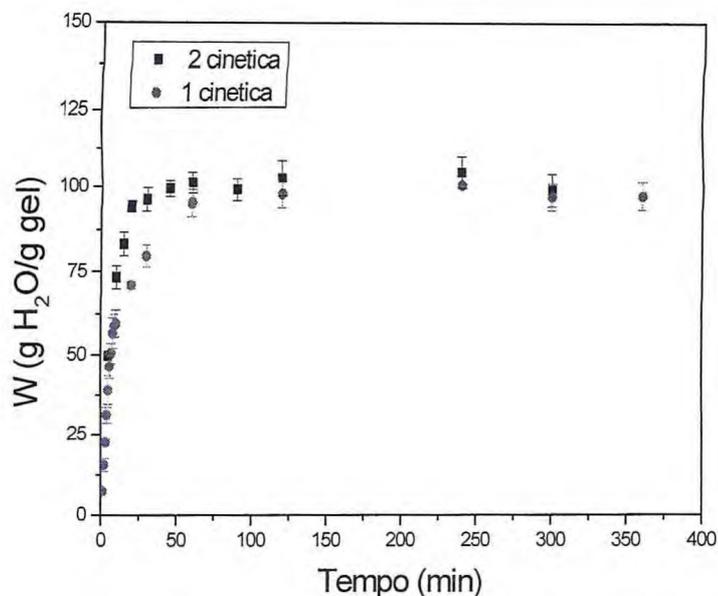


Figura 37-Cinética de absorção em água para o hidrogel PAMGC75-25 com 0,2 mol % de MBA.

Tabela 15 -Parâmetros da cinética de intumescimento dos hidrogéis.

	0,1 mol% de bisacrilamida		0,2 mol% de bisacrilamida	
	PAMGC c/bic	PAMGC s/bic	PAMGC c/bic	PAMGC s/bic
W_{eq} (g H_2O /g)	68±1,0	38±0,2	99,8±2,0	17,2±1,2
W_t (g H_2O /g)	67,2	39,0	100,5	17,9
k_s (g gel/g água min)	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-3}$

A capacidade de intumescimento do hidrogel foi maior do que para o hidrogel menos reticulado. Para as duas condições de síntese, a presença de bicarbonato promoveu o aumento da capacidade de absorção juntamente com o aumento da velocidade de intumescimento.

4.2.5.4 Efeito da Hidrólise dos hidrogéis

Os géis sintetizados à base de acrilamida e goma não apresentaram características de materiais superabsorventes. Uma alternativa para aumentar a capacidade de intumescimento dos géis seria submetê-los à hidrólise alcalina. O processo converte os grupos amida da cadeia de poliacrilamida a grupos carboxilatos. O

tempo de reação, o tipo de base e a temperatura são fatores determinantes para o material obtido. O hidrogel PAMGC75-25 foi submetido à hidrólise e o efeito do tempo de reação, temperatura e concentração de base foi verificado. Com o aumento do tempo de hidrólise houve um substancial aumento nos valores de Weq (Tabela 16) decorrente do aumento da percentagem de conversão de grupos amida a grupos carboxílicos. Após 60 min o valor de W diminuiu. Essa queda pode ser atribuída à degradação de parte do hidrogel sob condições alcalina (Pourjavadi, Harzandi e Hosseizadeh, 2004).

O efeito da temperatura de reação foi testado para o intervalo de 25-70°C. Foi observado, inicialmente, o aumento no valor de Weq quando a temperatura é aumentada de 25 para 50°C e, então, a diminuição, quando a temperatura é aumentada para 70°C provavelmente, devido à hidrólise alcalina (Pourjavadi, sadeghi e Hosseizadeh, 2004)

Tabela 16-Efeito da hidrólise no valor de Weq para o hidrogel PAMGC7525.

<i>Tempo de hidrolise (h)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>[NaOH] (g/mol)</i>	<i>Weq (g H₂O/g)</i>
0,5	50	0,5	465±6
1,0	50	0,5	986±10
2,0	50	0,5	630±5
1,0	25	0,5	263±6
1,0	50	0,5	986±10
1,0	70	0,5	635±3
1,0	50	0,2	138±5
1,0	50	0,5	986±10
1,0	50	0,8	620±2

A concentração de base utilizada também afeta as características do hidrogel, quando a concentração é aumentada de 0,2 para 0,5M, a capacidade de absorção de água do hidrogel aumenta em 7 vezes. Para a concentração de 0,8M de base, foi observada uma queda no valor de Weq.

O hidrogel com melhores características de absorção foi o obtido a partir da hidrólise por 1 h a 50°C e concentração de base de 0,5 M. Tendo em vista esses resultados, essa condição de reação foi a escolhida para os demais da série.

Os géis com 0,1 mol % de reticulante foram submetidos à hidrólise alcalina por

1h e sua cinética de intumescimento pode ser observada na Figura 38a. Os parâmetros cinéticos obtidos da linearização da cinética de intumescimento (Figura 38b) podem ser observados na Tabela 17. O hidrogel PAMGC75-25H apresentou maior valor da taxa de intumescimento (k_s) e menor tempo necessário para alcançar o equilíbrio (em torno de 200 min) em relação aos demais hidrolisados.

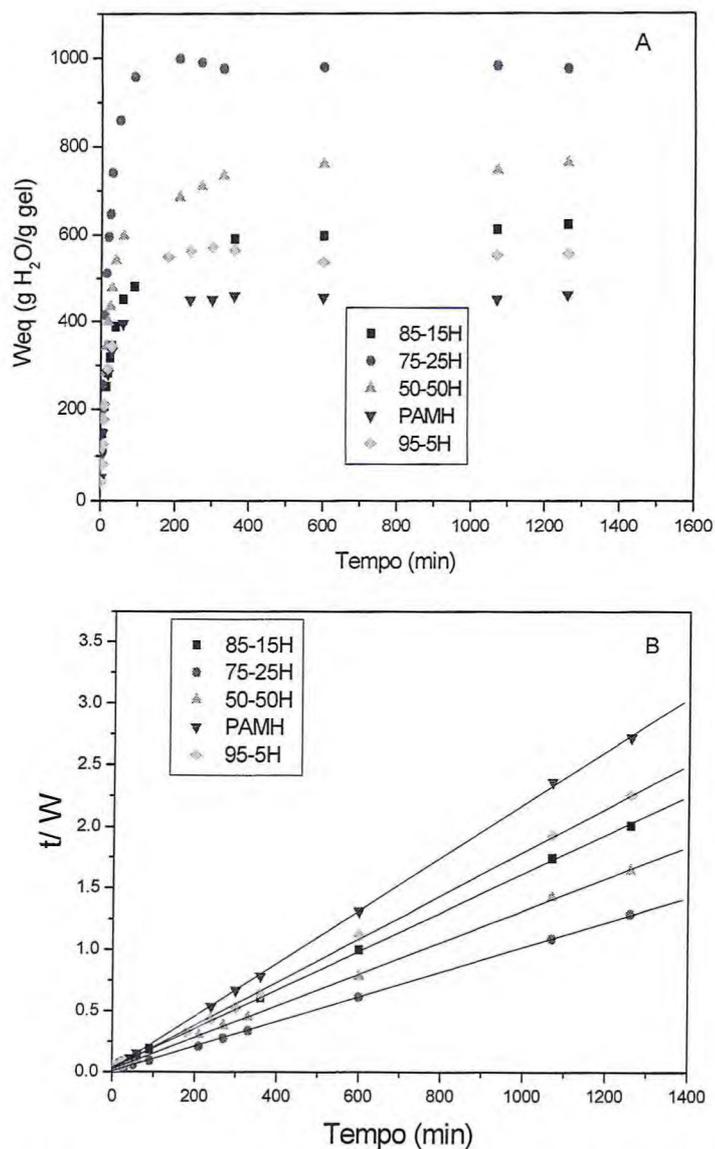
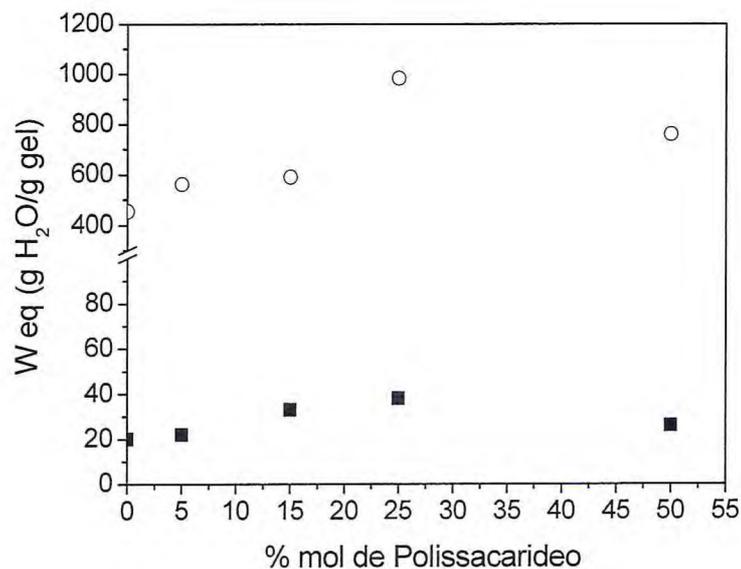


Figura 38-Cinética de intumescimento dos hidrogéis hidrolisados por 1h.

Tabela 17-Cinética de intumescimento dos hidrogéis 0,1mol% de reticulante e hidrolisados com 1h.

	W_{eq} (g H_2O /g)	W_t (g H_2O /g)	k_s (g $_{gel}$ /g $_{agua}$ min)
PAMH	456±4	465	$1,81 \times 10^{-4}$
PAMGC95-5H	562±4	564	$1,15 \times 10^{-4}$
PAMGC 85-15H	604±5	628	$0,67 \times 10^{-4}$
PAMGC 75-25H	986±10	990	$1,20 \times 10^{-4}$
PAMGC50-50H	748±6	751	$0,88 \times 10^{-4}$

O efeito da presença de goma na capacidade de absorção de água pode ser observado na Figura 39 para os hidrogéis hidrolisados e não hidrolisados. O valor máximo de absorção é observado para o hidrogel 75-25. Os valores obtidos de W_{eq} são equiparáveis aos obtidos por Kiatkamjornwong (2000) com hidrogéis copoliméricos de amido e acrilamida hidrolisados ($W_{eq}=419$ g/g). Guilherme e col. (2005) obtiveram hidrogéis com características superabsorventes ($W_{eq} \sim 400$ g/g) a partir da hidrólise de hidrogéis de poliacrilamida e goma do cajueiro modificada com metacrilato de glicidila.

Figura 39-Efeito da hidrólise e da quantidade de goma de cajueiro sobre o W_{eq} dos hidrogéis com PAM: não hidrolisado (■) e hidrolisado (○).

Hidrogéis à base de carragenana e ácido acrílico obtidos por Francis, Kumar e Varshney (2004) apresentaram um valor de W_{eq} entre 700-840g/g. O autor observou que a incorporação de 1% de carragenana no hidrogel aumenta a sua absorção de 320 para 740 g/g.

Vários polissacarídeos têm sido utilizados em conjunto com a poli(acrilamida) para a obtenção de materiais superabsorventes. Algumas formulações de hidrogéis superabsorventes podem ser vistas na Tabela 18, em comparação aos hidrogéis obtidos da goma do cajueiro. Recentemente, um hidrogel totalmente à base de polissacarídeo com características superabsorvente foi obtido por Pourjavadi, Barzegar e Mahdavinia (2006).

Tabela 18- Hidrogéis superabsorventes formulados com polissacarídeos.

<i>Hidrogel</i>	<i>W_{eq}</i> (g/g)	<i>I/R</i>	<i>Polissacarídeo/PS</i> (g/g)	<i>Referência</i>
Amido/PAM	379	APS/MBA	0,5	Lanthong, Nuising e Kiatkamjorwong, 2006
CMquitosana/PAA	1180	APS/MBA	7,3	Chen e Hui-min, 2006
Carragenana/PAA	170	APS	0,3	Pourjavadi, Harzandi e Hosseinzadeh, 2004
Alginato/CMC	194	KPS/MBA	0,5	Pourjavadi, Barzegar e Mahdavinia, 2006
Amido/PAM/PAA	775	radiação	2,0	Kiatkhamjorwong, Chomsaksakul e Sonsuk, 2000
GC modificada /PAA	2000	CAN/MBA	1,0	Guilherme e col 2005
GC/PAM	986	KPS/MBA	0,5	Este trabalho

PAM = poli(acrilamida); CMquitosana = carboximetilquitosana; PAA = poli(ácido acrílico); CMC = carboximetilcelulose; APS = persulfato de amônio; KPS = persulfato de potássio; MBA = metilenobisacrilamida; CAN= nitrato cérico amônical; GC = goma do cajueiro; PS=polímero sintético.

4.2.5.5 Efeito da Força iônica na capacidade de absorção de água

A presença de íons tem profundo efeito no comportamento de intumescimento de hidrogéis. O balanço entre a pressão osmótica do sistema e a resposta elástica do gel é um dos fatores que controlam a capacidade de absorção de água. A pressão osmótica resulta da diferença entre a concentração de íons no interior do gel e a concentração de íons na solução externa. De acordo com a teoria de Donan e ignorando interações íon-íon, íon-solvente e íon-polímero, a pressão osmótica é dada por:

$$\pi_{\text{ion}} = RT \sum (C_i^g - C_i^s) \quad \text{Equação (13)}$$

onde C é a concentração de íons móveis da espécie “i”, os índices “g” e “s” representam o gel e solução, respectivamente. Isso significa que quanto maior a diferença entre a concentração iônica do gel e a solução, maior será W_{eq} (Bajpai e Giri, col. 2002 a).

Para os hidrogéis de goma do cajueiro, o efeito da presença de íons foi testado pela adição de NaCl à solução externa na concentração de 0,01-0,1M.

A Tabela 19 apresenta os resultados de intumescimento para os géis de acrilamida em soluções de NaCl. A sensibilidade a sais pode ser relacionada pelo fator adimensional f (Pourjavavi, Sadeghi e Hosseinzadeh 2004) definido como:

$$f = 1 - \{(W_{\text{sal}}/W_{H_2O})\} \quad \text{Equação (14)}$$

Os valores de f indicam que o gel PAMGC sofre menos a influência da presença de sais que o gel PAM.

Tabela 19- W (gH₂O/g) em função da força iônica para hidrogéis.

	<i>H₂O</i>	<i>NaCl 0,01M</i>		<i>NaCl 0,05M</i>		<i>NaCl 0,1M</i>	
	<i>W_{eq}</i>	<i>W_{eq}</i>	<i>f</i>	<i>W_{eq}</i>	<i>f</i>	<i>W_{eq}</i>	<i>f</i>
<i>PAM</i>	140 ± 5,0	26 ± 3,0	0,81	20 ± 1,0	0,86	20 ± 0,5	0,86
<i>PAMGC75-25</i>	78 ± 3,6	25 ± 1,0	0,68	19 ± 0,2	0,76	18 ± 0,3	0,77
<i>PAMGC75-25H</i>	986 ± 10,0	170 ± 6,0	0,83	96 ± 4,0	0,90	81 ± 2,0	0,92

O aumento da força iônica reduz a diferença de concentração de íons móveis entre o polímero e a solução externa (pressão de intumescimento osmótico) e, logo, o volume do gel diminui, resultando no colapso do gel.

Pequenas quantidades de metais divalentes podem diminuir drasticamente a capacidade de intumescimento dos hidrogéis. A capacidade de intumescimento do hidrogel PAMGC75-25 foi mais afetada pela presença dos íons Ca^{2+} do que dos íons Na^+ (Tabela 20). A diminuição mais significativa de W_{eq} com íons Ca^{2+} pode ser devido à habilidade de complexação dos grupos carboxamida ou carboxilatos e formação de complexos inter e intramolecular. Os valores de fator f ficaram bem próximos aos obtidos por Pourjavadi, Harzandi e Hosseinzadeh (2004) para hidrogéis de carragenana e poliácrlato. Hidrogéis menos sensíveis à presença de sais foram obtidos da copolimerização por enxertia de poliácrlamida, carragenana e alginato. O fator f obtido para os hidrogéis foram 0,41 e 0,63, respectivamente, para intumescimento em solução de NaCl e CaCl_2 . (Pourjavadi, Ghasemzadeh e Hosseinzadeh, 2004).

Tabela 20- W ($\text{gH}_2\text{O/g}$) em função do tipo de metal para $I=0,1$.

	H_2O	NaCl		CaCl_2	
	W_{eq}	W_{eq}	f	W_{eq}	f
<i>PAMGC75-25</i>	$78 \pm 3,6$	$18 \pm 0,3$	0,77	$7 \pm 0,2$	0,91
<i>PAMH</i>	$456 \pm 4,0$	$56 \pm 0,5$	0,87	$18 \pm 0,3$	0,96
<i>PAMGC75-25H</i>	$986 \pm 10,0$	$81 \pm 2,0$	0,91	$21 \pm 1,1$	0,97
<i>PAA/carragenana*</i>	347	37	0,89	13	0,96

* NaCl e CaCl_2 0,15 M (Pourjavadi, Harzandi e Hosseinzadeh, 2004)

O tipo de ânion presente no meio externo também influencia no processo de intumescimento. Os resultados revelam que o efeito relativo da adição de cloretos foi maior do que pela adição de bicarbonato. Essa seqüência pode ser devido ao fato de que o sal de carbonato sofre hidrólise e produz soluções alcalinas, que resultam no aumento de W_{eq} . (Tabela 21).

Tabela 21- W (gH₂O/g) em função do tipo de ânion para I=0,1.

	<i>H₂O</i>	<i>NaCl</i>	<i>NaHCO₃</i>
	<i>Weq</i>	<i>Weq</i>	<i>Weq</i>
<i>PAMGC75-25</i>	78±3,6	18±0,3	28±0,5

A reversibilidade de intumescimento em presença de sais e a capacidade de troca foram testadas para os hidrogéis hidrolisados (Tabela 22). Os hidrogéis foram colocados em contato com solução de NaCl (I=0,1) até o equilíbrio ser alcançado e então foram transferidos para uma solução de íons Ca²⁺ de mesma força iônica. Novamente, colocados consecutivamente em soluções de íons Na⁺ e íons Ca²⁺ (Figura 40).

Tabela 22- Valores de Weq para os géis na presença de sais I=0,1.

	<i>H₂O</i>	<i>1º ciclo</i>		<i>2º ciclo</i>	
		<i>NaCl</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>NaCl</i>	<i>CaCl₂</i>
<i>PAMH</i>	456	56	18	56	17
<i>PAMGC75-25H</i>	986	81	21	71	22

Como foi observado a perda da capacidade de absorção que ocorre em presença de soluções de íons Ca²⁺ pode ser revertida quando da adição de íons Na⁺.

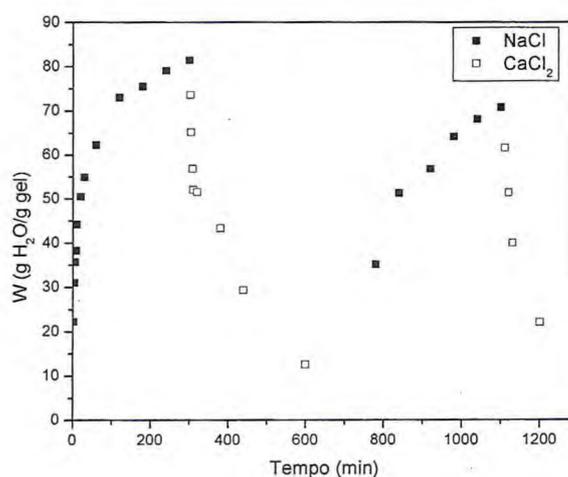


Figura 40-Intumescimento em solução de NaCl e CaCl₂ (I=0,1) para o hidrogel PAMGC75-25H.

4.2.5.6 Efeito do pH

O papel do pH no processo de intumescimento de hidrogéis é de grande importância. Com a variação do pH do meio, frequentemente, ocorre uma flutuação no volume livre acessível para a penetração de moléculas de água, o que logo afeta as características de intumescimento do hidrogel (Bajpai e Giri. 2002 a). O efeito do pH foi observado para o gel PAM e PAMGC.

O papel do pH no processo de intumescimento dos hidrogéis foi verificado para o hidrogel PAMGC75-25 utilizando-se soluções tampão e mantendo a força iônica constante ($I=0,1$). Na Tabela 24 verifica-se que para todos os valores de pH testados ocorre a diminuição da capacidade de intumescimento do hidrogel quando comparado ao intumescimento em água em função da força iônica e o aumento nos valores de W ao aumentar o pH do meio.

Com o aumento do pH do meio, os segmentos de poli(acrilamida) do gel sofrem hidrólise parcial e, conseqüentemente, produzem centros carregados ao longo da cadeia polimérica. Estes centros causam repulsão entre as redes poliméricas e aumentam a capacidade de absorção de água. Comportamento semelhante foi observado para IPN de poli(acrilamida-co-estireno) e poli(álcool vinílico) (Bajpai, Bajpai e Shukla, 2001).

Tabela 23–Efeito do pH na capacidade de intumescimento dos hidrogéis com 0,05mol% de reticulante.

	W_{H_2O}	$W_{pH=1,2}$	$W_{pH=6,8}$	$W_{pH=10,2}$
PAM	42	19,9	24,2	19,6
PAMGC75-25	55	18,1	22,5	30,9

O efeito do pH na cinética de intumescimento dos hidrolisados foi verificado com a utilização de soluções tampão pH =1,2, 6,8 e 10,0, mantendo a força iônica constante e igual a 0,1. Foi observado o aumento do valor de W_{eq} com o aumento do pH da solução (Tabela 24). Em pH ácido, os ânions carboxilato são protonados e as forças de repulsão anion-anion diminuí. Conseqüentemente, o valor de W_{eq} também diminuí. Para maiores valores de pH os grupos carboxilato são ionizados e a repulsão eletrostática entre eles causa o aumento de W_{eq} .

A resposta do hidrogel a variações sucessivas de pH foi verificada para soluções tampão ácida e básica. A Figura 41 mostra a reversibilidade do intumescimento e desorção do hidrogel a pH 1,2 e 10,2. Em pH 10, o hidrogel intumescce devido à repulsão dos grupos COO^- , enquanto que a pH 1,2 ele colapsa em poucos minutos em virtude do efeito de blindagem do excesso de prótons. Esse comportamento em diferentes pHs torna esse sistema um forte candidato a ser utilizado em sistemas de liberação controlada. Os tempos necessários para o alcance de W_{eq} nos IPNs foram maiores do que para o hidrogel PAMH.

Tabela 24 - Efeito do pH na capacidade de absorção de água dos hidrogéis

	W_{H_2O}	$W_{pH=1,2}$	$W_{pH=6,8}$	$W_{pH=10,2}$
PAMH	456	11,2	59,1	68,5
PAMGC85-15H	604	26,3	56,3	94,0
PAMGC75-25H	986	7,7	38,5	101,2
PAMGC50-50H	748	10,5	49,8	72,5

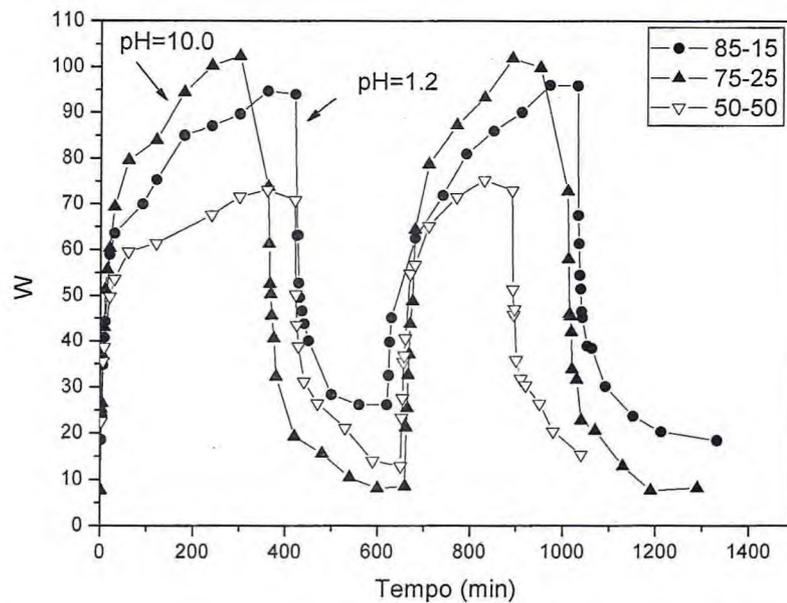


Figura 41-Efeito do pH na cinética de intumescimento dos hidrogéis PAMGC.

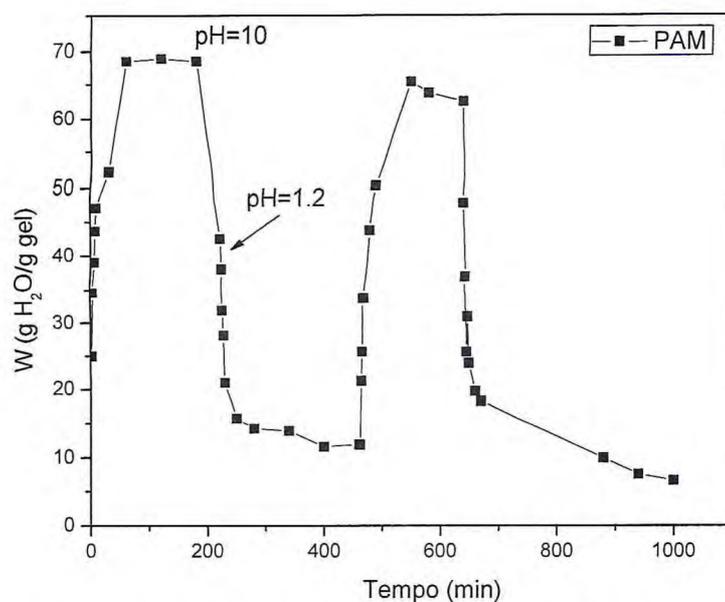


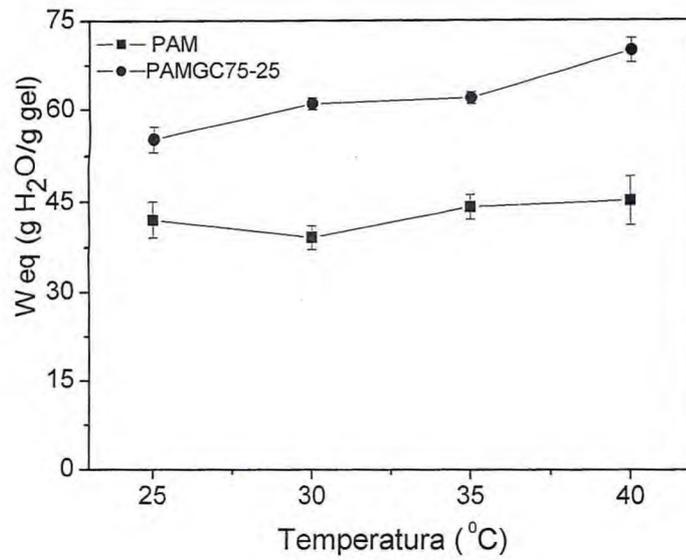
Figura 42-Efeito do pH na cinética de intumescimento para o hidrogel PAM.

Hidrogéis que respondem à mudança de pH foram também obtidos por Pourjavadi, Sadeghi e Hosseinzadeh (2004), com polimetacrilamida e carragenana.

4.2.5.7-Efeito da temperatura

O efeito da temperatura no processo de intumescimento foi observado para o hidrogel PAMGC75-25. A relação entre W_{eq} e temperatura está mostrada na Figura 43. Quando a temperatura é aumentada de 25 a 40°C, tem-se um aumento de 30% no valor de W_{eq} para o hidrogel PAMGC75-25, enquanto que para o hidrogel PAM apenas uma suave variação é observada. Com o aumento da temperatura ocorre o aumento da mobilidade dos segmentos poliméricos e aumento da difusão das moléculas de água o que conduz ao aumento do intumescimento do hidrogel. Resultados similares foram obtidos por Bajpai and Giri (2002) para hidrogéis tipo IPN à base de poli(acrilamida e carboximetilcelulose).

A



B

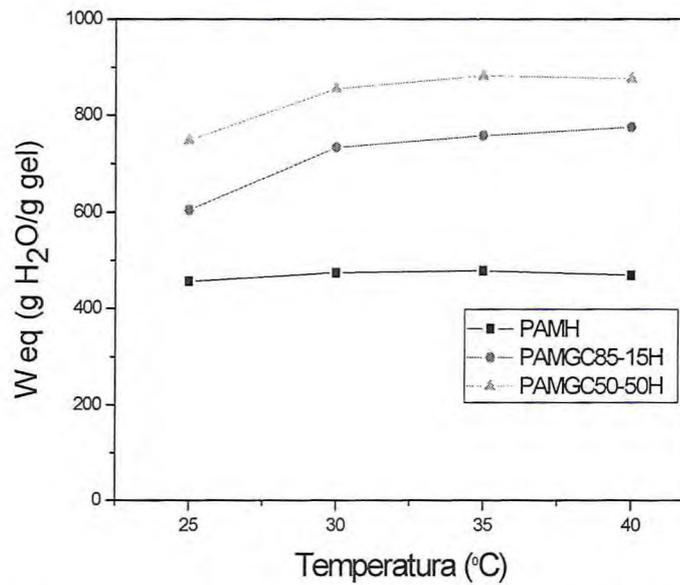


Figura 43-Efeito da temperatura no intumescimento em água do hidrogel PAM e PAMGC 75-25 0,05 mol% de reticulante (A) e dos hidrogéis hidrolisados (B).

Para analisar o efeito da temperatura, a equação de Gibbs-Helmoltz pode ser aplicada de acordo com:

$$d \ln (W_{\infty}) / d(1/T) = -\Delta H_m / R \quad (15)$$

Onde ΔH é a entalpia de mistura do polímero seco com quantidade infinita de água.

Quando W é grafado contra o inverso da temperatura de intumescimento, uma curva de inclinação negativa é obtida, o que indica um processo endotérmico devido a dissociação de complexos interpoliméricos através de ligações de hidrogênio, similar ao obtido por Zhou e Zhang (1998).

Com o aumento da temperatura acontece o desentrelaçamento das cadeias do polímero e a rede se expande. Como consequência o valor de intumescimento aumenta. A energia necessária para que isso ocorra foi maior para o hidrogel PAMGC ($\Delta H_m = 9,23$ kJ/mol) do que para o hidrogel PAM ($\Delta H_m = 3,55$ kJ/mol).

Resultado similar foi observado por Li e col (2006) para hidrogéis de goma guar e poli(ácido acrílico), onde os autores verificaram que com o aumento da razão Goma/monômero na composição do hidrogel de 0,02 a 0,1, maiores valores de ΔH_m foram observados em função do aumento do entrelaçamento entre as redes de polímero (para 0,02 $\rightarrow \Delta H_m = 3,72$ e para 0,1 $\rightarrow \Delta H_m = 6,14$ kJ/mol).

4.2.6 Microscopia eletrônica de varedura -MEV

Para a análise da morfologia dos hidrogéis, os mesmos foram inicialmente equilibrados em água a 25°C. A seguir foram congelados com nitrogênio líquido e, então, liofilizados. Nessas condições, pode-se assumir que a estrutura do hidrogel é preservada. A análise morfológica dos hidrogéis PAMGC85-15 e PAMGC75-25 revela a presença de poros bem definidos com diâmetros variados. Já o hidrogel PAMGC50-50 apresenta uma superfície rugosa e irregular (Figura 44).

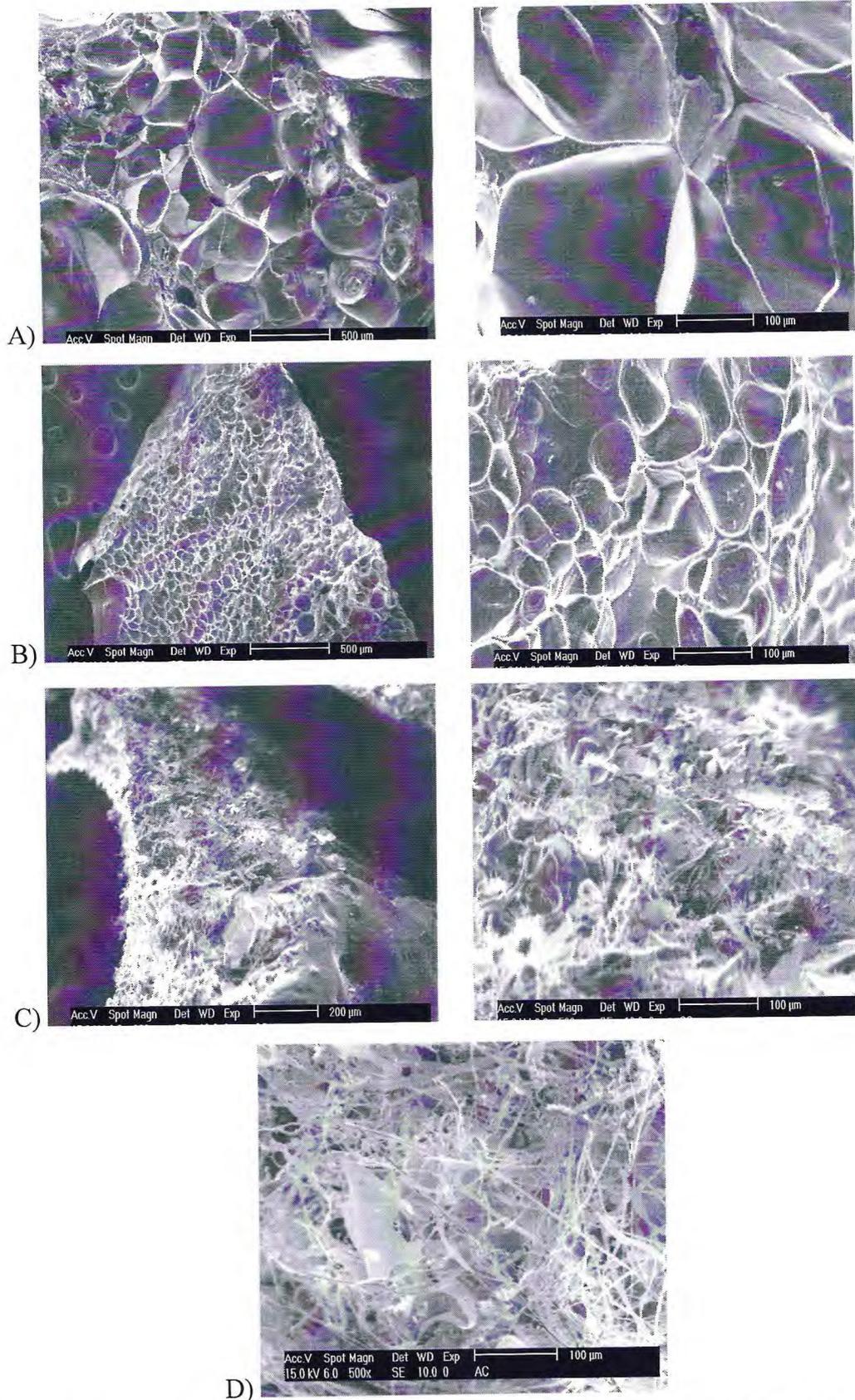


Figura 44-Micrografias dos hidrogéis: PAMGC85-15 (A), PAMGC75-25 (B), PAMGC50-50 (C) e PAM (D) com 0,1mol% de reticulante.

A morfologia do hidrogel PAMGC7525 sintetizado em presença de bicarbonato pode ser observada na Figura 45. A presença de uma superfície mais porosa e com distribuição mais homogênea pode ser notada, o que contribui para o aumento da área superficial e, conseqüentemente, melhora as características de absorção do hidrogel. O que foi observado pelas análises de absorção de água.

O hidrogel PAMGC7525 hidrolisado se mostrou com aspecto rugoso, com camadas em microescala.

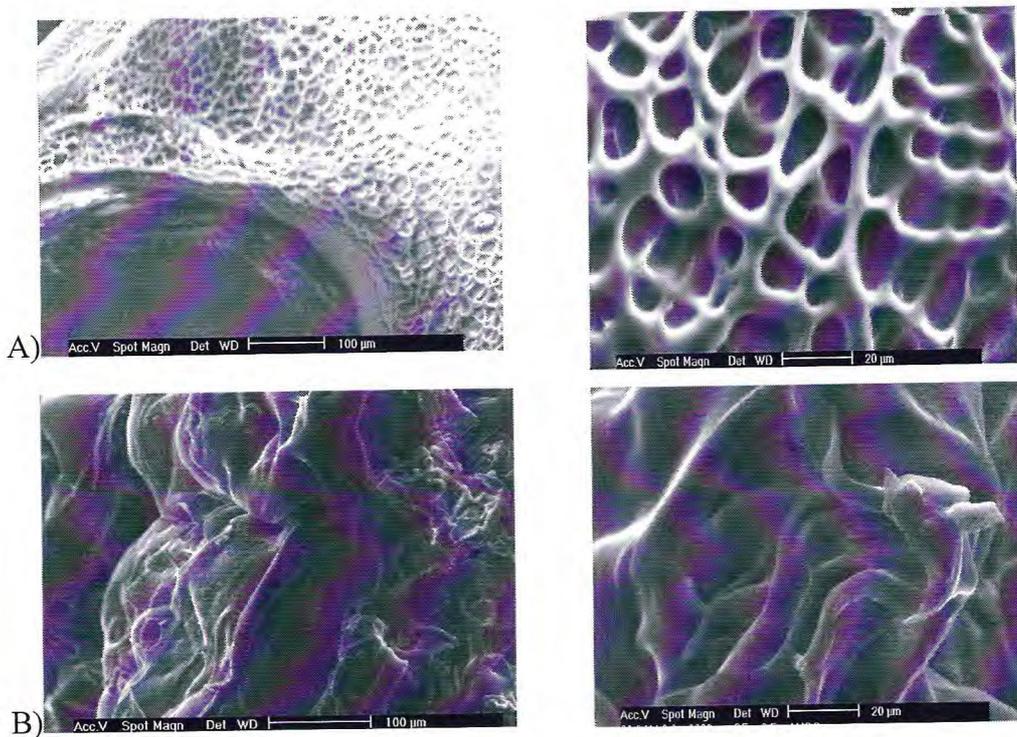


Figura 45-Micrografias dos hidrogéis: PAMGC7525 com bicarbonato(A) e PAMGC7525 hidrolisado (B) com 0,1% reticulante.

Para o PAMGC7525 com 0,01mol% de reticulante (Figura 46B) é observada a presença de uma superfície porosa e uma distribuição homogênea destes poros no gel, facilitando a difusão de água. Em contrapartida, o hidrogel PAM (Figura 46A) apresenta uma estrutura frágil e de aspecto esponjoso e uma estrutura aparentemente menos rígida do que aquela apresentada para o PAMGC75-25.

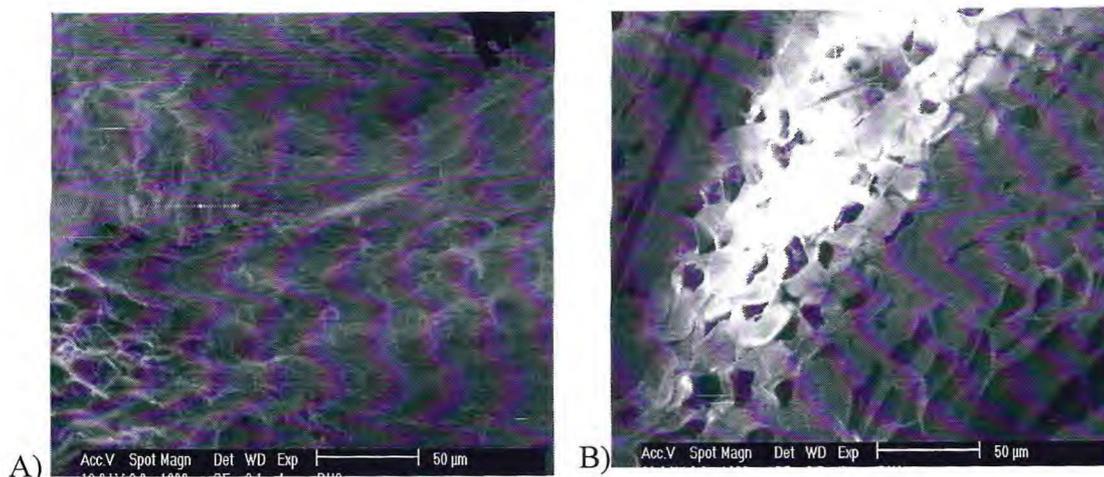


Figura 46-Micrografias dos hidrogéis: PAM(A) e PAMGC7525(B) com 0,01% reticulante.

4.2.7 Análise da dinâmica de sorção dos hidrogéis

A capacidade de absorção de água pelo hidrogel é uma de suas mais importantes propriedades. O estudo de como esse processo acontece é igualmente relevante para a aplicação que se deseja dar a esse hidrogel.

Os Hidrogéis PAM, PAMGC95-5, PAMGC75-25, PAMGC5050 e PAMGC7525 hidrolisado sintetizados na forma cilíndrica (Figura 17) foram intumescidos em água e os valores de W_{eq} determinado (Figura 48). Os valores de W_{eq} encontrados foram bem inferiores aos obtidos com os géis na forma de pó, devido, provavelmente, à diminuição da área superficial.

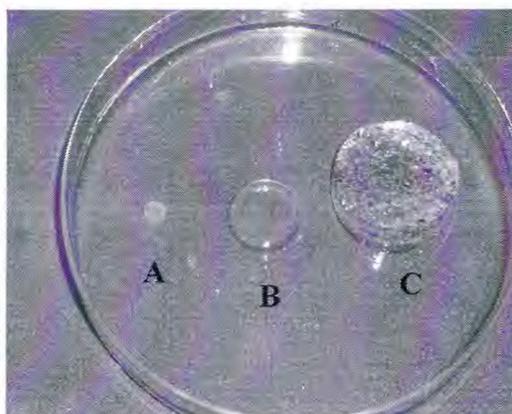


Figura 47-Fotografia do hidrogel PAMGC7525 seco (A), intumescido (B) e do hidrogel PAMGC7525hidrolisado (C)

A fim de estudar o processo de transporte de água através do IPN, a seguinte equação foi aplicada aos dados da cinética de intumescimento:

$$W_t/W_\infty = kt^n \quad \text{Equação (16)}$$

onde: k = taxa de intumescimento, n é o expoente de intumescimento e t = tempo de equilíbrio.

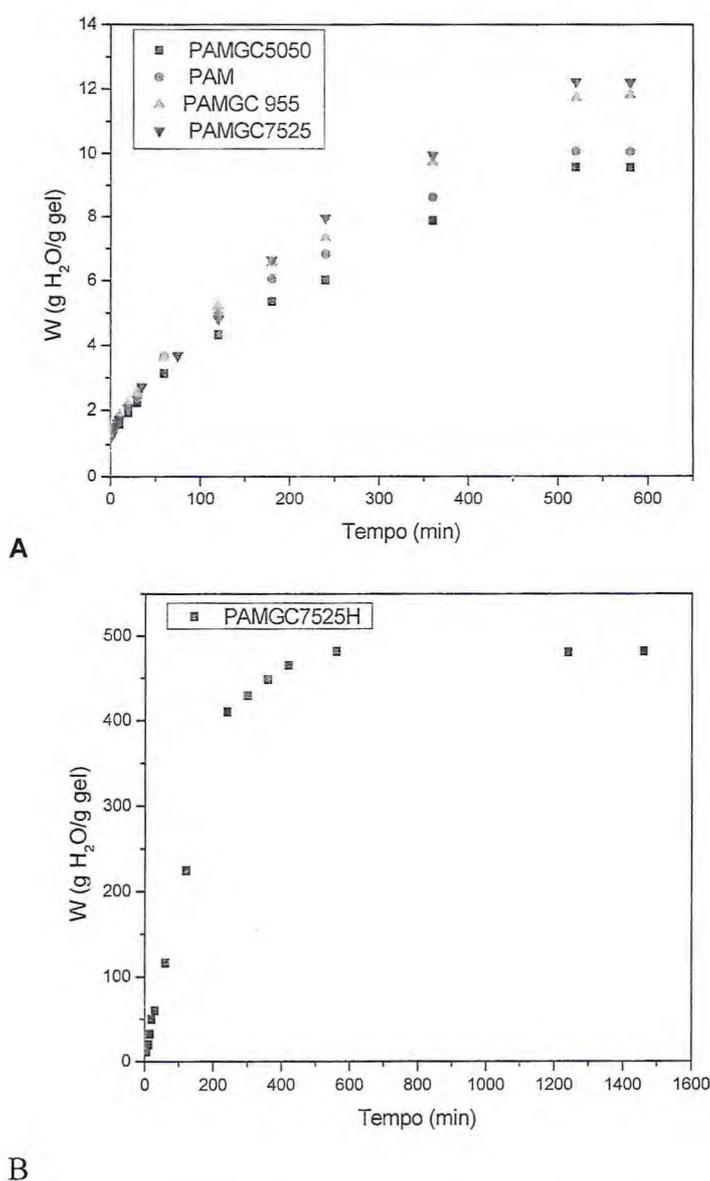


Figura 48-Cinética de intumescimento em água dos hidrogéis cilíndricos PAM e PAMGC 0,1 mol% de reticulante(A) e Hidrogel PAMGC7525 hidrolisado.

O valor de n fornece informações sobre o mecanismo de sorção e é dependente da geometria do hidrogel. Para formas cilíndricas, n entre 0,5 e 0,45 corresponde à difusão Fickiana, na qual a taxa de difusão é limitante. O valor de n entre 0,5 e 1,0 indica um processo não Fickiano, onde a relaxação das cadeias do hidrogel determina a taxa de absorção de água. O valor de n foi obtido grafando $\log W_t/W_\infty$ vs $\log t$. O mecanismo de transporte de água por um hidrogel é influenciado por fatores como conteúdo de água no equilíbrio, a taxa de intumescimento, a composição química do hidrogel, etc. Os valores de n , k e W_{eq} são mostrados na Tabela 25.

Um mecanismo Fickiano (Transporte tipo I) ocorre quando a velocidade de difusão é muito menor do que a da relaxação das cadeias. Sistemas de Transporte tipo II (transporte controlado por relaxação) ocorre quando a difusão é mais rápida do que o processo de relaxação. Sistemas não Fickianos são descritos como aqueles em que ocorre tanto o tipo I como o II, ou seja, as velocidades de difusão e relaxação são comparáveis.

A Tabela 25 mostra valores de n entre 0,45 e 0,5, o que é indicativo de difusão Fickiana. O mecanismo de difusão de água para o hidrogel hidrolisado também sofreu alteração, passando de um comportamento Fickiano para um não Fickiano.

Tabela 25–Parâmetros n e k determinados pela Equação (15) para os hidrogéis cilíndricos.

	W_{H_2O}	n	$k \times 10^{-2}$	<i>mecanismo</i>
PAM	$10,1 \pm 0,1$	0,45	5,44	Fickiano
PAMGC95-5	$11,7 \pm 0,3$	0,47	5,28	Fickiano
PAMGC75-25	$12,3 \pm 0,2$	0,50	3,91	Fickiano
PAMGC50-50	$9,5 \pm 0,3$	0,48	4,56	Fickiano
PAMGC7525H	480 ± 8	0,69	1,70	Não Fickiano

O efeito das mudanças na composição dos hidrogéis, sobre o mecanismo de difusão de água para o seu interior foi verificado por Bajpai e Giri (2003), para hidrogéis a base de carboximetilcelulose e poli(acrilamida). O mecanismo de difusão de água para hidrogéis de poli(acrilato de sódio) e carragenana mostrou comportamento não Fickiano Francis, Kumar e Vashney (2004).

4.2.8 Medidas reológicas

A reologia dinâmica permite estudar com maior profundidade as propriedades viscoelásticas de géis ou de soluções poliméricas concentradas. Para as medidas dinâmicas, a amostra é submetida a uma tensão ou deformação oscilatória. A oscilação é imposta alternando a aplicação e a remoção de uma tensão ou deformação por um determinado tempo e a uma dada frequência.

Os materiais chamados viscoelásticos apresentam comportamento de sólido (elástico) e de líquido (viscoso). Se um sólido ideal é submetido a uma tensão, ele deforma de maneira proporcional à tensão aplicada, armazenando energia. Um líquido ideal, ao ser submetido a uma tensão, deforma imediatamente dissipando energia não recuperando a sua forma original.

Quando um material de natureza polimérica é submetido a uma pequena taxa de deformação ou quando a deformação é aplicada lentamente, o arranjo das cadeias macromoleculares não se afasta muito de sua posição de equilíbrio. Nessas condições, encontra-se o limite do que é conhecido como região de viscoelasticidade linear (RVL) (Lopes e Andrade, 1991).

Para o estudo do comportamento viscoelástico dos hidrogéis foi, inicialmente foi determinada a região de viscoelasticidade linear (Figura 49) região onde G' e G'' (módulo de armazenamento e de perda respectivamente) independem da tensão aplicada. Foi observado que para PAM e PAMGC essa região está entre 0-15 Pa. Os experimentos de varredura de frequência foram conduzidos dentro dessa faixa.

Para o estudo reológico dos hidrogéis de goma do cajueiro e poliacrilamida, todas as medidas foram realizadas com os hidrogéis na forma cilíndrica e intumescidos ao equilíbrio em meio aquoso.

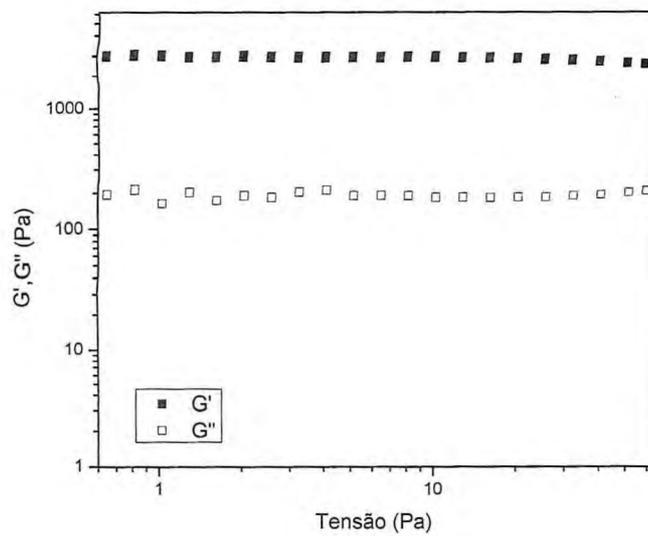


Figura 49-Influência da tensão no módulo de armazenamento e módulo de perda a 1Hz de frequência para os hidrogéis de PAM com 0,1mol% de reticulante.

Na Figura 50, G' e G'' são mostrados em função da frequência. Pode-se observar que G' e G'' são aproximadamente paralelos dentro da faixa estudada. Para os dois hidrogéis G' é maior que G'' e ambos se mostraram pouco dependentes da frequência. Esse é o comportamento esperado para géis verdadeiros, o comportamento elástico da amostra predomina sobre o seu comportamento viscoso.

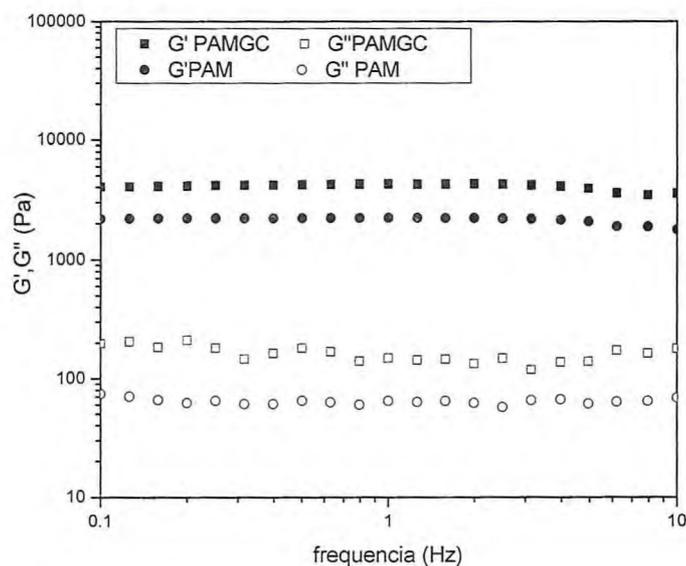


Figura 50-Influência da frequência no módulo de armazenamento e módulo de perda para os hidrogéis PAM e PAMGC7525 com 0,1mol % de reticulante.

A diferença entre G' e G'' é maior para o hidrogel PAM do que para o hidrogel PAMGC, indicando que o hidrogel PAM é mais rígido que o PAMGC.

As propriedades viscoelásticas de hidrogéis de poliacrilamida reticulada com bisacrilamida foram analisadas por Fernandez e col. (2005). Os autores analisaram os hidrogéis no estado inicial (após a síntese) e no estado de equilíbrio (após o intumescimento) e não verificaram diferenças significativas para os valores de módulo de armazenamento.

A tangente de δ ($\tan \delta = G''/G'$) é um parâmetro adimensional que fornece informações sobre o caráter elástico do hidrogel e relaciona o teor de energia perdida e armazenada. Quanto menor o valor de $\tan \delta$, maior o caráter elástico do material. Os valores obtidos para PAM ($\tan \delta = 0,029$) foram pouco menores do que para PAMGC ($\tan \delta = 0,039$), mas próximos dos valores obtidos para hidrogéis de poliacrilamida por Fernandez e col. (2005).

A Figura 51 mostra a dependência de G' com a frequência para hidrogel PAMGC7525 com diferentes % de reticulante.

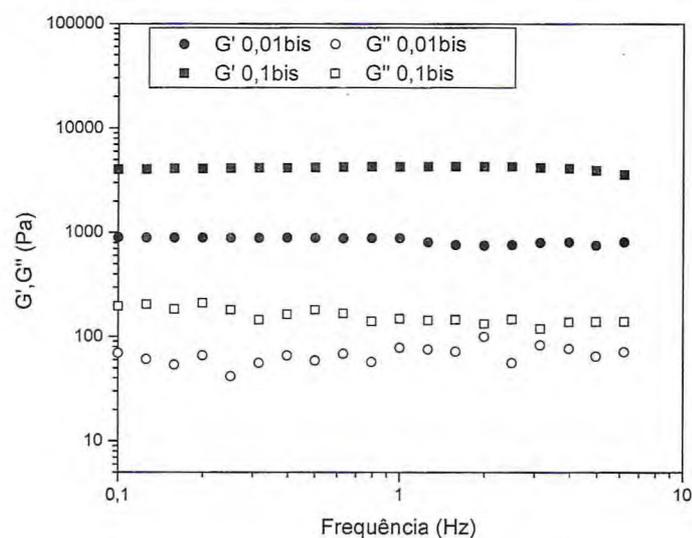


Figura 51-Influência da frequência no módulo de estocagem e módulo de perda para os hidrogéis PAMGC7525 com 0,1 e 0,01 mol% de reticulante.

Pode-se observar que G' aumenta com o aumento do % de reticulante. O módulo de armazenamento G' , obtido para o hidrogel com 0,1 mol% de reticulante, é 4,87 vezes

maior do que o obtido para o hidrogel com 0,01 mol% de reticulante. Comportamento similar é obtido para hidrogéis de PAM, para os quais o aumento da quantidade de reticulante de 1,5 a 8 mol% provocou um aumento de 3 vezes no valor de G' (Fernandez e col., 2005).

Não foram observadas grandes variações para o módulo de armazenamento G' quando a quantidade de polissacarídeo é variada de 5 a 50 mol% na composição dos hidrogéis (Tabela 26).

Tabela 26 - Parâmetros da reologia dinâmica a 1Hz (0,1mol% de reticulante).

	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$
PAM	2267	66	0,029
PAMGC95-5	5308	145	0,027
PAMGC75-25	4445	175	0,039
PAMGC50-50	5265	140	0,027
PAMH	1306	75	0,057
PAMGC7525H	2209	64	0,029

Por medidas reológicas, estritamente falando, são medidos o módulo de armazenamento e o módulo de perda. Entretanto, como os valores de $\tan \delta$ para aos hidrogéis foram muito baixos o que implica em que $G'' \ll G'$, e adicionalmente nenhuma dependência com a frequência foi observada, aqui o módulo de armazenamento pode ser utilizado em lugar do módulo de equilíbrio (G). A massa molar do polímero entre os pontos de reticulação (M_c) pode ser estimada por medidas viscoelásticas (Fernandez e col, 2005).

A teoria de polímeros prediz que G para géis de polímeros obtidos por reticulação em solução é:

$$G = (1-2/f)(\rho RT / M_c) \nu_{2,S}^{1/3} \nu_{2,R}^{2/3} \quad \text{Equação (17)}$$

Onde: f = funcionalidade do reticulante ($f = 4$ para bisacrilamida); $\nu_{2,R}$ = fração do polímero no gel logo após a síntese; $\nu_{2,S}$ = fração do polímero no gel intumescido e ρ = densidade da rede polimérica.

A densidade da rede polimérica foi determinada por deslocamento de solvente utilizando heptano. As frações de polímero no estado intumescido e após a síntese foi obtida pesando os hidrogéis em ar e em heptano logo após a síntese e após o intumescimento em água. (Li e col., 2006)

Utilizando os valores experimentais de G , $\nu_{2,R}$, $\nu_{2,S}$ e a equação 17. Mc foi determinado (Tabela 27). Os valores obtidos para os hidrogéis de goma do cajueiro e acrilamida foram comparáveis aos obtidos por Bajpai e giri (2003) para hidrogéis de poliacrilamida e carboximetilcelulose. Como esperado, Mc diminuiu com o aumento da quantidade de reticulante adicionado.

Tabela 27-Parâmetro de rede para o hidrogel PAMGC75-25.

<i>Quantidade de MBA (% mol)</i>	<i>Mc (g/mol)</i>
0,01	$1,43 \times 10^3$
0,10	$0,86 \times 10^3$
*0,64	$4,08 \times 10^3$

*hidrogel de composição PAM/ CMC = 0,57 Bajpai e Giri (2003)

Com a hidrólise, os hidrogéis têm as suas propriedades viscoelásticas modificadas, como pode ser notado pela Figura 52. É observada a diminuição de G' e G'' para os hidrolisados. Os valores de $\tan \delta$ para o gel PAMGC permanecem quase o mesmo com a hidrólise. Já para o hidrogel sem polissacarídeo houve um pequeno aumento no valor de $\tan \delta$, o que indica a diminuição do seu caráter elástico.

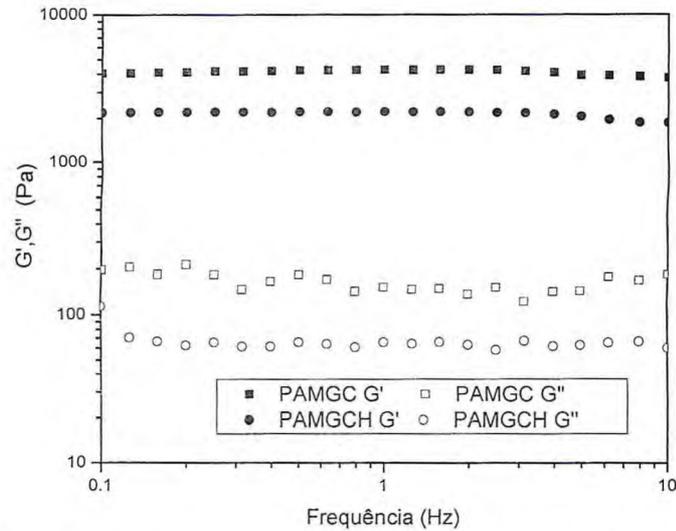


Figura 52-Influência da frequência no módulo de estocagem e módulo de perda para os hidrogéis PAMGC75-25 e PAMGC7525H com 0,1 mol % de reticulante.

Na Figura 53, pode-se observar a dependência do módulo de estocagem G' , com a temperatura para os hidrogéis intumescidos no equilíbrio. O G' para o hidrogel PAMGC aumenta suavemente com o aumento da temperatura e segue um comportamento do tipo $G \sim kT$, característico de géis químicos (Fernandez e col., 2005)

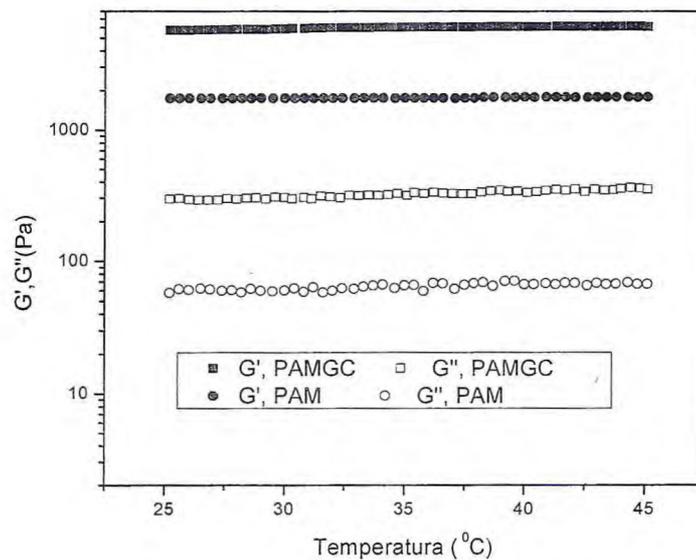


Figura 53-Influência da temperatura no módulo de estocagem e módulo de perda para os hidrogéis PAM e PAMGC7525 com 0,1mol% de reticulante.

4.2.9 Comportamento mecânico dos hidrogéis

Para hidrogéis, as medidas de G (módulo de elasticidade) permitem obter informações muito importantes sobre sua estrutura da rede, tais como a densidade de reticulação (ν_e) e massa molar média entre pontos de reticulação (M_c) (Xue e col. 2001)

O módulo de elasticidade foi obtido da inclinação da reta de tensão (τ) vs deformação ($\lambda-1$), onde τ é a força aplicada por unidade de área do hidrogel e λ é a razão de deformação do gel (Equação 8).

$$\sigma = f/S_0 = G (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Equação (8)}$$

A densidade de reticulação pode ser relacionada ao módulo de elasticidade pela equação 18.

$$\sigma = RT(\nu_{2,R}/\nu_{2,S})^{2/3} \nu_e (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Equação (18)}$$

Onde: σ é a tensão aplicada; f é o valor da força medida; S é a área e λ é a deformação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura; $\nu_{2,R}$ é a fração do polímero no estado inicial; $\nu_{2,S}$ é a fração do polímero no estado intumescido e ν_e é a densidade aparente de reticulação.

Dos valores de ν_e e ρ , a massa molar por reticulação M_c foi determinada:

$$M_c = \rho / \nu_e \quad \text{Equação (19)}$$

A influência da temperatura no valor de G para os hidrogéis de PAMGC pode ser observada na Figura 54. Para os hidrogéis com menor quantidade de reticulante adicionado, quase nenhuma alteração no valor de G é observada. Variações mais consideráveis de G com a temperatura são observadas com o aumento da % de reticulação. Comportamento similar foi observado por Guilherme e col (2005). Maiores temperaturas requerem uma tensão adicional para comprimir o hidrogel e a presença de polissacarídeo no interior do gel o deixa mais denso, levando ao aumento no valor do módulo de elasticidade.

O aumento da quantidade de reticulante nominal leva ao aumento do módulo elástico, da densidade de reticulação e diminuição de M_c (Xue e col. 2001). Os valores de M_c obtidos por medidas reológicas foram próximos ao obtidos por medidas mecânicas.

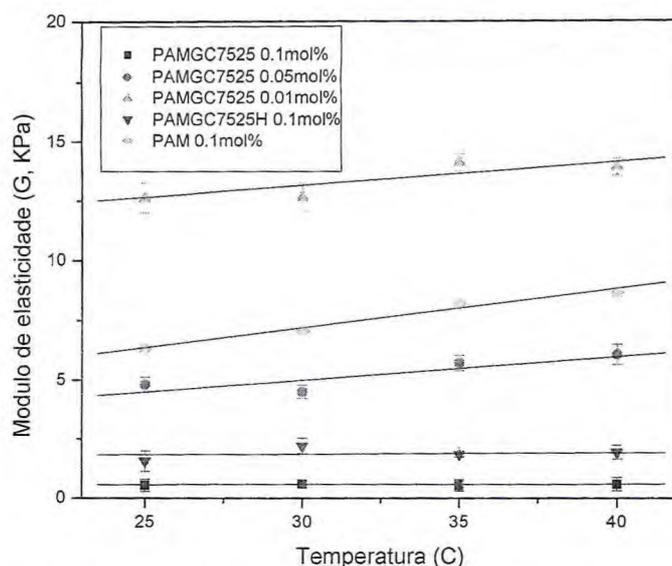


Figura 54-Influência da temperatura no módulo de elasticidade para os hidrogéis com diferentes % de reticulante.

O hidrogel submetido à hidrólise apresentou menor valor de E , e densidade de reticulação. Como o hidrogel hidrolisado absorve muita água, sua rede polimérica tende a estar altamente estendida, diminuindo o entrelaçamento das cadeias de polímero e, conseqüentemente, a densidade de reticulação aparente. A relação entre densidade de reticulação e absorção de água pode ser confirmada na Tabela 28. O aumento de ve leva ao conseqüente diminuição de W .

Tabela 28-Parametros de rede para os hidrogéis PAMGC75-25 a 298K

Reticulante (mol%)	G (kPa)	$ve \times 10^{-5}$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)	W_{eq} (g/mol)
0,01	0,556	0,48	$2,6 \times 10^5$	36
0,05	4,794	1,22	-	25
0,10	12,598	1,75	$0,78 \times 10^5$	12
0,10*	1,853	0,29	-	324

* hidrogel hidrolisado

4.2.10 Cinética de dessorção

Com o objetivo de investigar o mecanismo com que a água evapora do hidrogel, foram utilizados os hidrogéis com 0,05% de reticulante e os hidrogéis hidrolisados. A cinética de evaporação da água pura foi utilizada como controle, como pode ser observada na Figura 55. A água retida pelo hidrogel foi expressa como a percentagem de água retida a um tempo zero (início de perda). O tempo necessário para a secagem total foi de 30 h e 26 h, respectivamente, para os hidrogéis PAM e PAMGC.

Segundo Salem, Pini e Guide (1995), quando água é evaporada de um hidrogel intumescido em água destilada, podem existir três taxas diferentes de perda de água. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que a presença de grupos amida permite a formação de pontes de hidrogênio entre a água e os sítios hidrofílicos da PAM. A interação da água com os sítios hidrofílicos da poliacrilamida ocorre de três modos: moléculas de água fortemente ligadas aos sítios da cadeia e que se comportam como parte da cadeia; moléculas de água fracamente ligadas a sítios hidrofílicos ou preferencialmente estruturadas ao redor da rede de polímero e moléculas de água que se comportam como água livre.

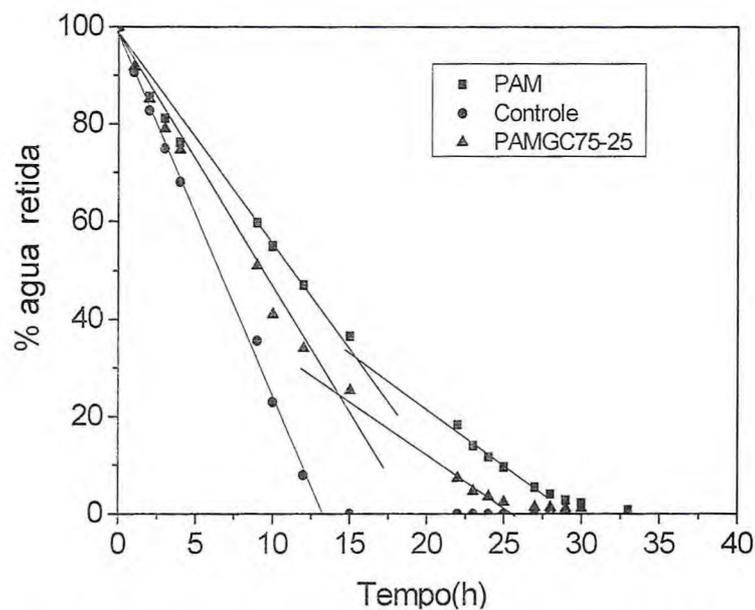


Figura 55- Cinética de liberação de água para os PAMGC75-25 e PAM com 0,05% de reticulante a 40°C.

Durante o processo de evaporação, parece razoável supor que o primeiro tipo de água a ser perdida pelo gel seria a “água livre” e, a seguir, a água que está mais fortemente ligada ao polímero. As taxas de evaporação de água para as primeiras 15 h foram respectivamente 3,98 e 5,03 % de água retida para aos hidrogéis PAM e PAMGC. Passados 20 h, a diminuição da taxa de evaporação é observada e evidenciada pela mudança na inclinação da reta. Os valores obtidos foram 1,13 e 2,12 (% água/h) respectivamente para os PAMGC e PAM.

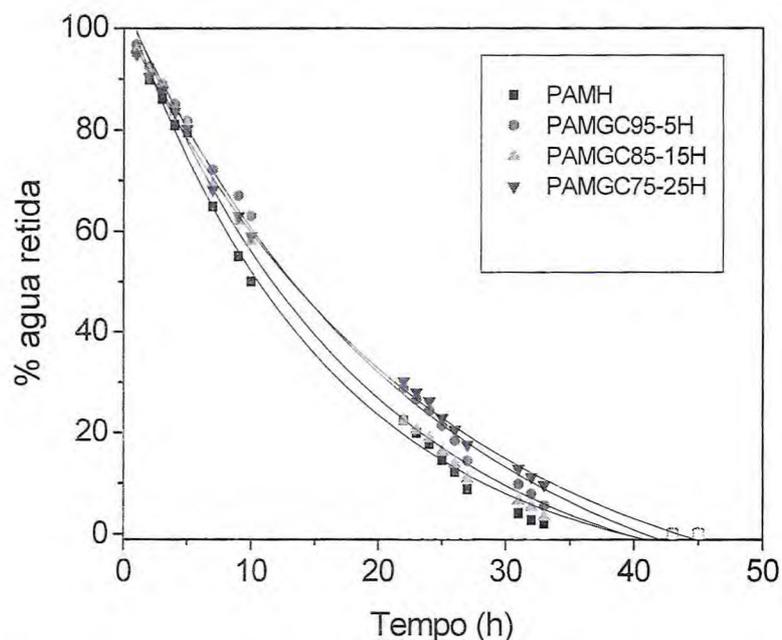


Figura 56-Cinética de liberação de água à temperatura de 40°C para os hidrogéis hidrolisados por 1h.

O tempo necessário para a secagem total foi de aproximadamente 40 h para todos os hidrogéis hidrolisados (Figura 56), entretanto, as taxas de evaporação referente às primeiras 10h foi de 5,07 para o hidrogel PAMH e de 3,75- 4,26 para os PAMGCH. Isso significa que o processo de secagem para os géis com polissacarídeo ocorre de forma um pouco mais lenta. Guilherme e col. (2005) observou que os hidrogéis de PAM/goma modificados, que continham a menor quantidade de goma em sua composição, desidratavam mais rapidamente. O autor sugeriu que as cadeias laterais da goma, compostas de galactose, ramnose e ácido glucurônico devem criar um ambiente

hidrofílico que minimiza as perda de água e aumenta a % de água retida. Foi observada também uma mudança na taxa de evaporação após 20 h de secagem. Os hidrogéis são, conseqüentemente, efetivos em conservar a água disponível e liberá-la lentamente nas condições estudadas

4.2.11 Efeito de ciclos de secagem e intumescimento

Um material superabsorvente ao ser submetido à aplicação no solo deve estar sujeito a ciclos de absorção de água e secagem sendo necessário que o mesmo mantenha as suas característica de absorção enquanto for necessário. O efeito da repetição do processo de intumescimento e secagem foi verificado para o hidrogel de acrilamida goma 75-25 com 0,01 mol % de reticulante (Figura 57). Com a absorção de água, as hidrogéis absorventes intumescem e expandem muitas vezes em relação ao seu volume inicial. A repetição dos ciclos de secagem e intumescimento afeta a capacidade de absorção de água.

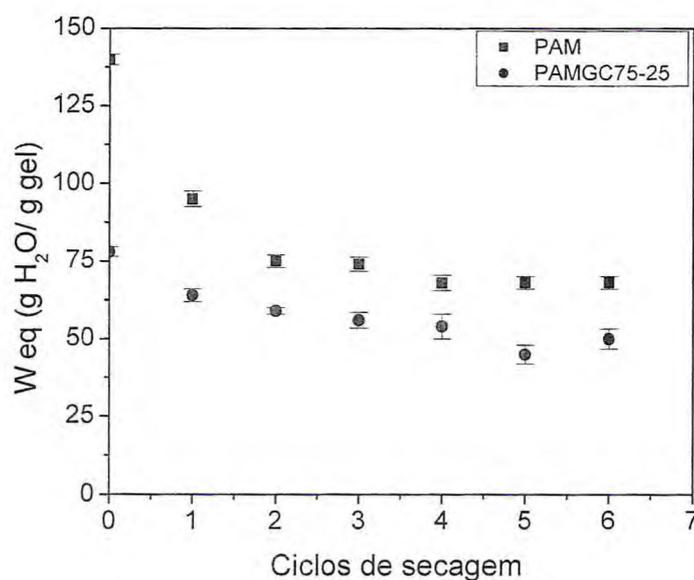


Figura 57- Efeito do ciclo de secagem e intumescimento na capacidade de absorção de água dos hidrogéis com 0,01 mol%MBA.

O efeito da repetição de intumescimento e secagem foi verificado também para os hidrogéis hidrolisados e pode ser observado na Figura 58. Para todos os géis, é observado uma queda inicial no valor de Weq devido, provavelmente, ao

entrelaçamento das redes formadoras do IPN. O hidrogel 50-50 apresentou a redução de forma mais brusca, estabilizando já no segundo ciclo de intumescimento e secagem.

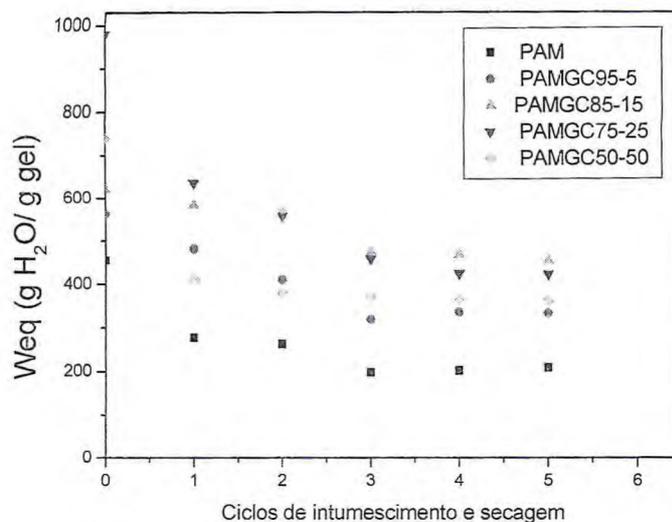


Figura 58-Efeito dos ciclos de secagem no valor de W_{eq} para os hidrogéis hidrolisados.

Na Tabela 29 podemos observar os valores de W após os ciclos de secagem.

Tabela 29- Valores de W_{eq} para os hidrogéis após ciclos de secagem

Hidrogel	W_{eq}	W após 5 ciclos	% redução
PAM (0,01mol%MBA)	144	68	52
PAMGC75-25	78	49	31
PAMH	456	210	53
PAMGCH95-5	562	333	41
PAMGCH85-15	604	455	35
PAMGCH75-25	986	423	58
PAMGCH50-50	748	364	52

Para hidrogéis de goma guar/poliacrilamida foram necessários 4 ciclos para o equilíbrio ser alcançado com a absorção do material estabilizando em 125 g/g e representando uma redução de aproximadamente 40% no valor de W_{eq} . (Lokhande, Varadarajan, 1992)

4.2.12 Liberação de nitrato

A viabilidade dos hidrogéis para liberação controlada foi verificada utilizando KNO_3 como um modelo de agroquímico.

A incorporação de materiais em um hidrogel, de um modo geral, pode ser feita de dois modos. No primeiro, o material a ser incorporado é adicionado à mistura reacional e polimerizado *in situ* e o componente é preso a matriz. No segundo método é permitido ao hidrogel seco intumescer em uma solução onde está presente o material a ser incorporado e após o equilíbrio o hidrogel é seco. No presente estudo, o segundo método foi realizado.

A cinética de liberação de espécies incorporadas à matriz de um hidrogel está intimamente relacionada com a sua cinética de sorção. Hidrogéis mais absorventes liberam uma quantidade maior de solutos incorporados em sua matriz. A liberação de substâncias a partir de uma matriz envolve a absorção de água para o seu interior e simultânea liberação via difusão governada pela lei de Fick (Bajpai e col, 2002). Outros fatores, como a área superficial das partículas da matriz, permeabilidade e solubilidade das espécies a serem difundidas afeta o processo de liberação.

A percentagem de nitrato incorporado ao gel foi determinada por gravimetria. Os hidrogéis então foram adicionados a um volume conhecido de água e a quantidade de nitrato liberado foi determinada por medidas de condutância em tempos determinados, as quais foram relacionadas a quantidade de nitrato liberada pela curva de calibração. Considerando a massa total de nitrato presente no gel os dados foram convertidos a percentagem de nitrato liberada.

Os testes de liberação foram realizados utilizando os hidrogéis PAM (% nitrato incorporado = 50) e PAMGC75-25 (% nitrato incorporado = 68). Como pode ser observado da Figura 59 a liberação para o hidrogel PAMGC ocorre de forma mais lenta e a % de nitrato liberado no equilíbrio é superior à obtida com o PAM. O tempo de equilíbrio para o hidrogel PAM é de apenas 30 min, enquanto para o PAMGC são necessários 120 min para o equilíbrio ser alcançado.

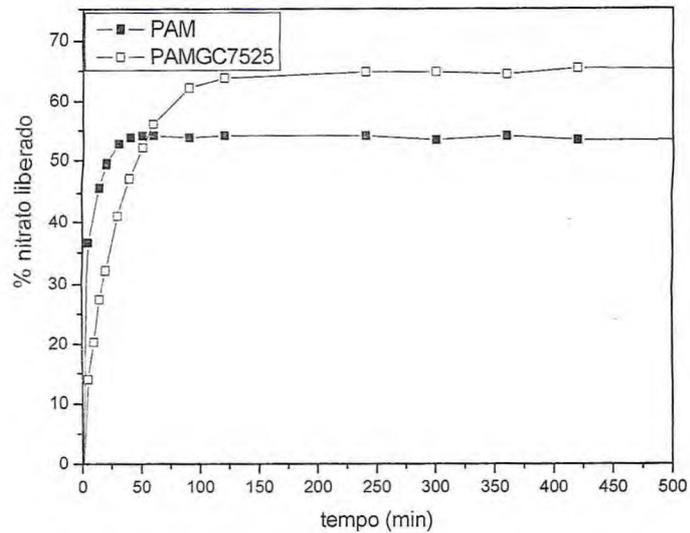


Figura 59-Cinética de liberação de nitrato para PAM e PAMGC7525.

Hidrogéis copoliméricos à base de poli(acrilamida e ácido itacônico) foram utilizados como matrix para a liberação controlada de agroquímicos por Saraydin, Karadag e Guven, (2000). Para esse sistema foi observado um tempo de equilíbrio de 125-190 min para a liberação de nitrato de potássio cerca de 89 -93% do material inicialmente incorporado.

A influência da % de reticulante (bisacrilamida) na cinética de liberação pode ser observada na Figura 60.

Com a diminuição da % de reticulante ocorreu a diminuição na taxa de liberação e conseqüente aumento do tempo de equilíbrio para 420 min, além de um relativo aumento no valor de nitrato liberado no equilíbrio de 64% para 76%.

Bajpai e Giri (2002) também observaram o aumento da quantidade de nitrato liberado com a diminuição da % de reticulação para hidrogéis à base de poli(acrilamida, poli(álcool vinil) e carboximetilcelulose.

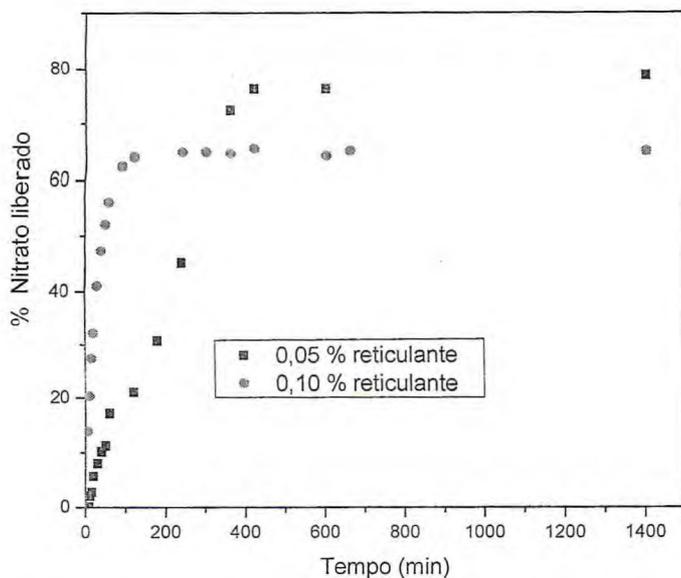


Figura 60- Liberação de nitrato para PAMGC7525 com diferente % de reticulante.

A liberação de nitrato foi testada também utilizando o hidrogel hidrolisado PAMGC7525 (% nitrato incorporado= 82). (Figura 61). Como pode ser observada a liberação ocorreu de forma mais lenta, sendo necessários 500 min para o equilíbrio ser alcançado e a % de nitrato liberado no equilíbrio (74 % do incorporado) foi um pouco maior do que o hidrogel não hidrolisado.

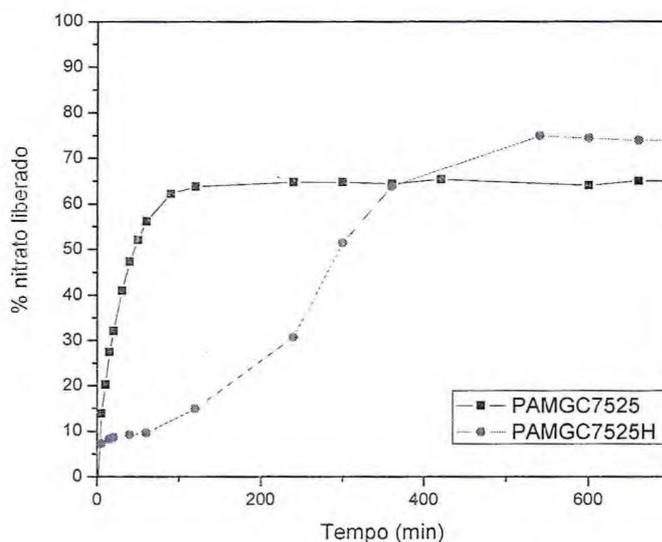


Figura 61- Cinética de liberação de nitrato para PAMGC7525 e PAMGC7525H

O potássio (K) é um dos macronutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas. As exigências nutricionais de cada planta ou variedade de vegetal são

diferentes. Entretanto se considerando, por exemplo, o cultivo de vegetais em sistema de hidroponia, onde a quantidade de K requerida gira em torno de 4-10 mmol/l. (Carnelo, 1993) Se a aplicação de hidrogel for da ordem de 0,1% e considerando a % de material incorporado e % liberado no equilíbrio a quantidade de nitrato disponível para a planta seria em torno de 8-9 mmol.

4.2.13 Biodegradação

solo simulado

A biodegradação dos hidrogéis foi inicialmente testada em solo simulado (Figura 62 A). A Figura 64B apresenta os valores de massa retida, medidas a cada 21 dias durante o período de envelhecimento em solo simulado. Os primeiros 21 dias de envelhecimento em solo simulado correspondem à fase abiótica da biodegradação (Figura 62), na qual as moléculas das amostras sofreram hidrólise e conseqüente subdivisão em partículas menores, tais como monômeros e oligômeros. O aumento de massa apresentado pelas amostras nos períodos iniciais sugere que as mesmas absorveram água, facilitando a ocorrência da hidrólise.

No período compreendido entre o 21º e o 40º dia, verificou-se uma brusca queda da massa retida, para todas as formulações, o que provavelmente se deve à facilidade de aderência dos microrganismos e posterior ataque microbiano nas amostras.

À partir do 42º dia de envelhecimento das amostras em solo simulado notou-se pouca variação de massa devido, provavelmente, à grande dificuldade apresentada pelas moléculas de água em quebrarem as ligações químicas presentes nas moléculas das amostras. Ao fim do período de análise do experimento em torno de 60 dias pode-se observar a permanência de apenas 19-25 % de massa residual para os hidrogéis.

A)



B)

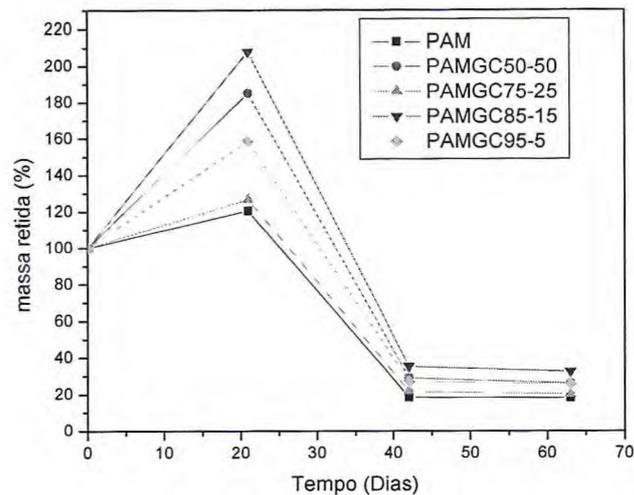


Figura 62– Massa retida das misturas de PAM/Goma de cajueiro envelhecidas em solo simulado.

Degradação enzimática

Através da Figura 63, notou-se que durante as 48 primeiras horas de ensaio, todas as formulações estudadas obtiveram aumento de suas massas, o que pode ter sido causado pela absorção do sistema água/enzima, facilitando a ocorrência da hidrólise das macromoléculas do material, auxiliando, assim, na sua degradação.

Entretanto, a partir das 48 horas iniciais, verificou-se discreta redução da massa retida das amostras PAM contendo 1,5 g de goma de cajueiro e contendo 0,5 g de goma de cajueiro, enquanto que as amostras 100 % PAM e contendo 1,0 e 2,0 g de goma de cajueiro continuaram a absorver água, comportamento que se deve, provavelmente, à morfologia das amostras.

Após 100 horas de ensaio, todas as amostras apresentaram acentuada perda de massa, fato que se deve ao início do processo de degradação da enzima. Essa perda de

A)



B)

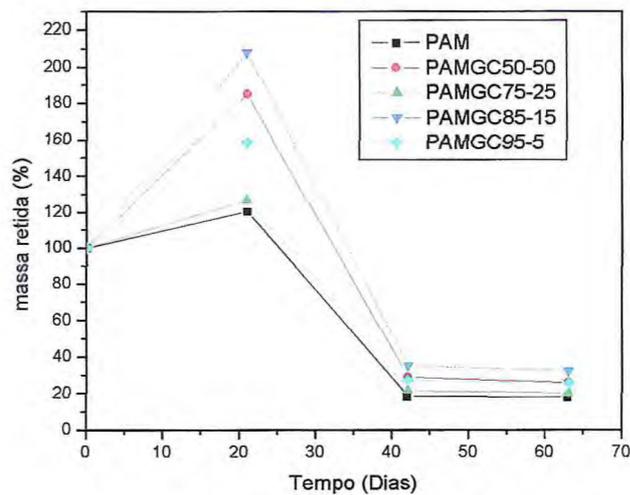


Figura 62– Massa retida das misturas de PAM/Goma de cajueiro envelhecidas em solo simulado.

Degradação enzimática

Através da Figura 63, notou-se que durante as 48 primeiras horas de ensaio, todas as formulações estudadas obtiveram aumento de suas massas, o que pode ter sido causado pela absorção do sistema água/enzima, facilitando a ocorrência da hidrólise das macromoléculas do material, auxiliando, assim, na sua degradação.

Entretanto, a partir das 48 horas iniciais, verificou-se discreta redução da massa retida das amostras PAM contendo 1,5 g de goma de cajueiro e contendo 0,5 g de goma de cajueiro, enquanto que as amostras 100 % PAM e contendo 1,0 e 2,0 g de goma de cajueiro continuaram a absorver água, comportamento que se deve, provavelmente, à morfologia das amostras.

Após 100 horas de ensaio, todas as amostras apresentaram acentuada perda de massa, fato que se deve ao início do processo de degradação da enzima. Essa perda de

massa observada começa a se tornar constante após 144 horas de ensaio, quando as amostras já perderam mais de 50 % de massa.

A massa residual pode ser explicada pela dificuldade de quebra das ligações pela enzima.

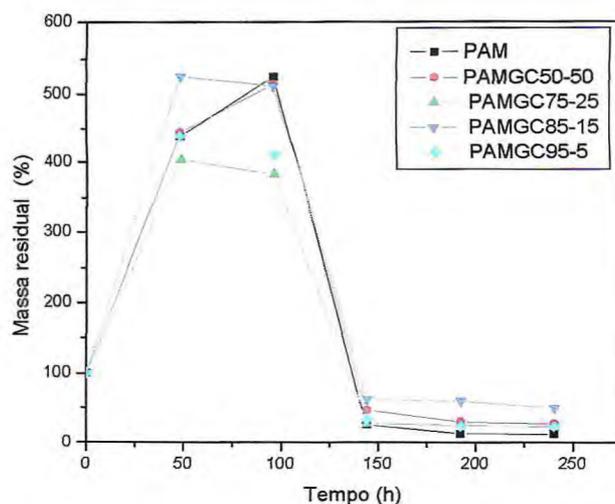


Figura 63 – Massa retida das misturas de PAM/Goma de cajueiro submetidas a degradação enzimática.

Tabela 30-Sumário de resultados para os hidrogéis

% Goma	% Bis	$T_{hidrolise}(h)$	K_s	$Weq_{água}$	$Teq_{água}(min)$	$Weq_5\text{ ciclos}$	$T_{secagem}(h)$	Weq_{NaCl}	Weq_{CaCl_2}	% KNO_3 Liberado
0	0,01	-	$0,8 \times 10^4$	144	300	68	13	20	-	-
	0,05	-	$1,0 \times 10^3$	42	180	-	30	-	-	-
	0,10	-	$4,7 \times 10^3$	20	180	-	-	-	-	54
1h		$1,81 \times 10^4$	456	200	210	35	56	18	-	
5	0,10	-	$1,1 \times 10^3$	22	450	-	-	-	-	-
		1h	$1,15 \times 10^4$	562	200	333	40	-	-	-
15	0,10	-	$0,5 \times 10^3$	33	600	-	-	-	-	-
		1h	$0,67 \times 10^4$	604	300	455	40	-	-	-
25	0,01	-	$0,3 \times 10^3$	78	360	49	24	18	7	76
	0,05	-	$1,0 \times 10^3$	55	200	-	26	-	-	-
	0,10	-	$1,1 \times 10^3$	38	200	-	-	-	-	64
		1h	$1,20 \times 10^4$	986	200	423	40	81	21	75
50	0,10	-	$1,8 \times 10^3$	26	510	-	-	-	-	-
		1h	$0,88 \times 10^4$	748	330	364	40	-	-	-

SUMÁRIO DE RESULTADOS

Copolímeros

Copolímeros de goma do cajueiro e poliacrilamida foram obtidos por polimerização em solução.

As características da goma tais como viscosidade, massa molar e estabilidade térmica foram alteradas com a introdução de cadeias de poliacrilamida.

Hidrogéis tipo IPN

Os hidrogéis PAMGC apresentaram baixo valor de absorção de água (22 a 80 gH₂O/g gel), mas superiores ao gel sem goma. Para o hidrogel de composição 75/25 foi obtido o maior valor de Weq.

Com a utilização de bicarbonato de sódio foram obtidos hidrogéis mais absorventes e com maiores valores de taxa de intumescimento.

A hidrólise dos hidrogéis de goma do cajueiro e acrilamida aumentam a absorção de água para valores superiores a 400g H₂O/g gel. Esse fato associado à rápida absorção de água os torna aplicáveis como superabsorvente em solo.

As condições de hidrólise foram otimizadas para o hidrogel de composição 75-25. O valor máximo de Weq foi obtido para o hidrogel hidrolisado por 1h com NaOH 0,5M e temperatura de 50°C.

Os hidrogéis hidrolisados se mostraram sensíveis a variações de pH do meio e a presença de sais, mas pouco dependentes da temperatura.

Os dados de reologia e medidas mecânicas permitiram a determinação de parâmetros de rede. Os resultados de análise térmica mostraram que o hidrogel de PAMGC é termicamente mais estável que o hidrogel PAM.

Os hidrogéis hidrolisados, mesmo submetidos a ciclos de intumescimento e secagem ainda apresentaram características de materiais superabsorventes com o hidrogel de composição 85-15 apresentado melhores resultados.

Os resultados preliminares de liberação de nitrato indicam que os géis formados de goma do cajueiro e poliacrilamida possuem potencial para utilização na liberação de agroquímicos.

5-Conclusão



- Hidrogéis do tipo IPN, e copolímeros a base de poliacrilamida e goma do cajueiro podem ser obtidos por meio de uma rota sintética bastante simples.
- As características superabsorventes dos hidrogéis podem ser otimizadas variando-se as condições de síntese. As características de absorção de água dos hidrogéis hidrolisados indicam a possibilidade dos mesmos serem utilizados como condicionadores de solo.
- Os hidrogéis se mostraram sensíveis a variações de pH do meio o que amplia as possibilidades de utilização dos mesmos.

6-Referências

ADHIKARY, P. e SINGH, R.P. (2004) Synthesis, characterization and flocculation characteristics of hydrolyzed and unhydrolyzed polyacrylamide grafted xanthan gum. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1411-1419.

ALVARGONZALEZ, R. (1984), O Desenvolvimento do Nordeste Árido, Vol 1 e 2, Ministério do Interior, DNOCS, Fortaleza-CE.

ANDERSON, D. M.W. e MCDOUGALL, F.F., (1987) The composition of the proteinaceous gum exudates, *Food Hydrocolloids*, 1, 327.

ANDERSON, D.M W. e BELL, P. C., (1974) The composition and properties of gum exudates from subspecies of *Acacia tortilis*, *Phytochemistry*, 13, 1875-1877

ASLAM, M., (1990) Polymers as soil conditioners and seeding agents. Pakitan Academy of Sciences, Islamabad.

ASSARSON, P.G. e KING, P.A., (1976) Process for radiation co-crosslinking water soluble polymers and products thereof, US Patent 3957605.

ASTM D 5338 – 98, Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 2000.

ATHAWALE, V. D. e LELE V., (2001) Recent trends in hydrogels based on starch –graft-acrylic acid, *Review Starke*, 53, 7-13.

ATHAWALE, V.D. e LELE V., (1998) Graft copolymerization onto starch.II Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, 35, 21-27.

ATHAWALE, V. D. e MUMBAI, V., (1998) Graft copolymerization onto starch. 3 grafting of acrylamide using ceric ion initiation and preparation of its hydrogels, *Starch/Stärke*, 50, 426–431.

AZZAM, R., (1980) Agricultural Polymers. Polyacrylamide Preparation, application and prospects in soil conditioning, *Communications in oil Science and Plant Analysis*, 11, 767-834.

BAE, Y. H., KIM, S. W., (1993) Hydrogel delivery systems based on polymer blends, blockco-polymers or interpenetrating networks, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11 109-135.

BAJPAI, U. D. N., RAI, S., (1988) Grafting of acrylamide onto guar gum using KMnO₄/ oxalic acid redox system, *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 1169-1182.

BAJPAI, A. K., BALPAI, J., SHUKLA, S., (2001) Water sorption through a semi interpenetrating polymer network with hydrophilic and hydrophobic chains, *Reactive and Functional Polymers*, 50, 9-21.

BAJPAI, A. K., GIRI, A., (2003) Water sorption of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogel and release of potassium nitrate as grockemical, *Carbohydrate Polymer*, 53, 271-279.

BAJPAI, A. K., GIRI, A., (2002)a Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and avaluation of its potential for controlled release of agrochemicals, *Reactive and Functional Polymers*, 53, 125-141.

BAJPAI, A.K., GIRI, A., (2002)b Swelling dynamics of a ternary interpenetrating polymer network (IPN) and controlled release of potassium nitrate as a model agrochemical, *Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry*, 39,75-102.

BAJPAI, S. K., JOHNSON, S., (2005) Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization, *Reactive and Functional Polymers*, 62, 271–283.

BANDEIRA, C.T., (1991) Métodos de extração da goma de cajueiro. Fortaleza, CE:EMBRAPA – CNPCa.

BARROS, L. de M., (1995) Botânica, origem e distribuição geográfica. In: ARAÚJO, J.P.P.; SILVA, V.V. (Org.). Cajucultura: modernas técnicas de produção. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 55-71.

BARVENIK, F. W., (1994) Polyacrylamide characteristics related to soil applications. *Soil Science*, 158, 235-243.

BASHAW, R. N. E HARPER, B.C., (1966) US patent 3,229769.

BEHARI, K, PANDEY, P.K, KUMAR, R., TAUNK, K., (2001) Graft copolymerization of acrylamide onto xanthan gum, *Carbohydrate Polymer*, 46, 185-189.

BERGER, J., REIST, M., MAYER, J. M, FELT, O., GURN, R., (2004) Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57 19-34.

BISWAL, D. R., SINGH, R. P., (2004a) Characterization of Carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate Polymers*, 57, 379-387.

BISWAL, D.R., SINGH, R.P., (2004 b) The flocculation and rheological characteristics of hydrolyzed and unhydrolyzed grafted sodium alginate in aqueous solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1480-1488.

BONINA, P., PETROVA, T., MANOLOVA, N., (2004) Degradation of networks composed of chitosan and polyacrylamide by a crude enzyme complex from *Bacillus subtilis*, *e-Polymers*, 62, 1-8.

BONINA, P., PETROVA, T., MANOLOVA, N., (2004) pH-sensitive hydrogels composed of chitosan and polyacrylamide: Enzymatic degradation *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 101-116.

BRANDRUP, J., IMMERGUT E.H., GRULKE E.A. (1999). Polymer Handbook 4^o Ed. Wiley interscience, VII/10.

BUCHOLZ, F.L., PEPAS, N. A., editors (1994) Superabsorbent polymers science and tecnologia ACS Symposium series, 573, 121-124.

BUENO, WA., (1990) Manual de Espectroscopia Vibracional, McGraw-Hill, p.29.

BUYANOV, A. L., REVEL'SKAYA, L. G., KUZNETZOV, Y. P., KHRIPUNOV, A.K. (2001) Cellulose-poly(acrylamide-acrylic acid) interpenetrating polymer network membranes for the pervaporation of water-ethanol mixtures. II. Effect of ionic group contents and cellulose matrix modification, Journal of Applied Polymer Science, 80, 1452-1460.

CAO, Y., QING, X., SUN, J., ZHOU, F., LIN, S., (2002) Graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl starch, European Polymer Journal, 38, 1921-1924.

CARNELO, C. A. C., (1993) Hidroponia: solução nutritiva serie hidroponia manual 111, centro de produções técnicas, Universidade Federal de Visoça.

CAULFIELD, M. J., HAO, X., QIAO, G. G., SOLOMON, D. H., (2003) Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide, Polymer, 44, 1331–1337.

CHANGEZ, M., KOUL, V., DINDA, A. K., (2005) Efficacy of antibiotics-loaded interpenetrating network (IPNs) hydrogel based on poly(acrylic acid) and gelatin for treatment of experimental osteomyelitis: in vivo study, Biomaterials, 26, 2095–2104.

CHEN, J., PARK, H., PARK, K., (1999) Synthesis of super porous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent, Journal of Biomedic Material Resourse, 44, 53-62

CHEN, Y., HUI-MIN, T., (2006) Crosslinked carboxymethylchitosan-g-polyacrylic acid copolymer as a novel superabsorbent polymer, *Carbohydrate Research*, 341,887-896.

CROSBY, D. G. (1976). Herbicide photodecomposition. In *Herbicide: Chemistry, Degradation and Mode of Action* (P. C. Kearney and D. D. Kaufman, Eds.), pp. 836–841. Dekker, New York.

COSTA, S. M. O., RODRIGUES, J. F., DE PAULA, R. C. M., (1996), Monitoramento do processo de purificação de gomas naturais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2, 49-55.

CUNHA, P. L. R., MACIEL, J. S., SIERAKOWSKI, M. R., DE PAULA R. C. M, FEITOSA, J. P. A., (2006) Oxidation of cashew tree gum exudate polysaccharide with TEMPO reagent. *Journal of Brazilian Chemical Societ* (in press).

JENKINS D. W., HUDSON S. M. (2001) Review of Vinyl Graft Copolymerization Featuring Recent Advances toward Controlled Radical-Based Reactions and Illustrated with Chitin/Chitosan Trunk Polymers, *Chemical Reviews*, 101, 3245-3273.

DE PAULA, R. C. M., RODRIGUES, J. F., (1995) Composition and Rheological Properties Of Cashew Tree Gum, The Exudate Polysaccharide From *Anacardium-Occidentale L*, *Carbohydrate Polymers*, 26, 177-181.

DE PAULA, R.C.M., HEATLEY, F., BUDD, P.M., (1998) Characterization of *Anacardium occidentale* exsudate polysaccharide, *Polymer International*, 45, 27-35.

DEMIREL, G., OZATIN, G., SHIN, F., TUNTURK, H., AKSOY, S., HAIRSISCI, N., (2005) Semi interpenetrating polymer network (IPN) for entrapment of glucose isomerase, *Reactive and Functional Polymer*, 66, 389-394.

DESHMUKH, S.R., SINGH, R.P., (1987) Drag reduction effectiveness, shear stability and biodegradation resistance of guar gum based graft copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 33,1963-1975.

EENAM, D. N. V. E., (1984) Polímero de amido enxertado com poliacrilamida e papel preparado usando um polímero de amido enxertado. Patente PI8406417-0.

EL-REHIM, H. A. A, HEGAZY, E. A. E EL-MOHDY H. L. A., (2004) Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance, *Journal of Applied Polymer Science*, 93,1660-1371.

EMBRAPA/CNPAT – Fortaleza Comunicados Técnicos: nº 3 (out/92) nº 2 (fev.91), nº 8 (fev.95) nº 14 (fev.98). Informativos: nº 1 (abr.93), nº 2 (abr. 93).

ENTRYA, J. A., SOJKA, R.E., WATWOOD, M., ROSS, C., (2002) Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants, *Environmental Pollution*, 120, 191–200.

ERIKSON, R.E., KRAJEWSKY, R.M., (1978) Absorbent films and laminates, US Patent 4117,184.

ETIENNE, S., BULCKE, E.V., BERNARD, D., JEAN-PIERRE, D., (2002) Medicaments based on polymers composed of methacrylamide-modified gelatin. US Patent 6458386.

FENG, Y., BILLON, L., GRASSL, B., KHOUKH, A., FRANÇOIS, J., (2002) Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. Synthesis and characterization, *Polymer*, 43, 2055-2064.

FERNANDEZ, E., LOPEZ D., LOPEZ C., MIJANGOS C., (2005) Viscoelastic and swelling properties of glucose oxidase loaded polyacrylamide hydrogels and evaluation on their properties as glucose sensors, *Polymer*, 46, 2211-2217.

FLANERY, R.L. E BUSSCHER, W. J., (1982) Use of a synthetic polymer in potting soils to improve water holding capacity, *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 13, 103-111.

FLORY, P. J., in *Principles of Polymer Chemistry*, (1953) Corner University Press, NY.

FRANCIS, S., KUMAR, M., VARSHNEY, L., (2004) Radiation synthesis of superabsorbent poly(acrylic acid)-carrageenan hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 69, 481-486.

FUGITA, F., KITAMURA, S., TAMURA, T., NAGASE, T., (1980) GB Patent 2,030990.

GANSLAW S.H., KATZ H.G., (1978), Absorbent composition of matter, US patent 4,090,013.

GRAVIER, D., HYON, S. H., IKADA, Y., (1995) Poly(vinyl alcohol)-poly(sodium acrylate) composite hydrogels I. Kinetics of swelling and dehydration, *Journal of Applied Polymer Science*, 57, 1299-1310.

GRULA, M. M., HUANG, M.L., (1981) Interactions of polyacrylamides with certain soil pseudomonads, *Developments in Industrial Microbiology*, 22, 451-457.

GUILHERME, M. R., CAMPESE, G.M., RADOVANOVIC, E., RUBIRA, A. F., FEITOSA, J.P.A., MUNIZ, E. C., (2005) Morphology and water affinity of superabsorbent hydrogels composed of methacrylated cashew gum and acrylamide with good mechanical properties, *Polymer*, 46, 7867-7873.

HENGLEIN, A., (1954) Die bildung von graftpolymeren aus polyacrylamid und acrylnitril unter dem einfluss von ultraschallwellen, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 14, 128-145.

HOLLIMAN P. J., CLARK J. A., WILLIANSON J.C., JONES D.L., (2005) Model and field studies of the degradation of cross-linked polyacrylamide gels used during the revegetation of slate waste, *Science of the Total Environment*, 336, 13-24.

HUACAI, G., WAN, P., DENGKE, L., (2006) Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid undermicrowave irradiation and its water absorbency, *Carbohydrate Polymers*, 66, 372-378.

HUTERMANN A., ZOMMORO M., REISE K., (1999) Addition of hydrogels to soil prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought, *Soil and Tillage Research*, 50, 295-304.

KABIRI, K., ZOHURIAAN-MEHR, M. J., (2004) Porous superabsorbent hydrogel composites: Synthesis morphology and swelling rate, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 653-661.

KARADAG, E., UZUM, O.B., SARAYDIN, D., (2002) Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels, *European Polymer Journal*, 38, 2133–2141.

KARADAG E., UZUM O.B., SARAYDIN D., (2005) Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels, *Materials and Design*, 26, 265-270.

KAUR H., E CHATERJI PR, (1990) Interpenetrating hydrogel networks. 2. Swelling and mechanical properties of the (gelatin-polyacrylamide) interpenetrating networks, *Macromolecules*, 23, 4868 - 4871.

KAY-SHOEMAKE, J. L., WATWOOD, M. E., SOJKA, R E., LENTZ, R. D., (1998) Polyacrylamide as a Substrate for microbial amidase in Culture and Soil, *Soil Biology and Biochemistry*, 30, 1647-1654.

KENAWY, E., (1998) biologically active polymers: controlled-release formulations based on crosslinked acrylamide gel derivatives, *Reactive and Functional Polymers*, 36, 31-39.

KHALIL, M. I., FARAG, S., (1998) Utilization of some starch derivatives in Heavy metal ions removal, *Journal of Applied Polimer Science*, 69, 45-50.

KIAKAMJORNWONG, S., LAHAMSAKSAKUL, W., SONSUK, M., (2000) Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid /acrylamide, *Radiation Physics and Chemistry*, 59, 413-427.

KIJNE, J. W., (1967) Influence of soil conditioners on infiltration and movement in soils., *Soil Science* 3, 8-13.

KIM, D., PARK, K., (2004), swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine, *Polymer*, 45,189-196.

KOSMALA, J. D., HENTHORN, D.B., PEPAS, L.B., (2000) Preparation of interpenetrating networks of gelatin and dextran as degradable biomaterials, *Biomaterials*, 21, 2019-2023.

KULKARMI, A R., SOPPIMATH, K.S., AMINABHAVI, T.M., DAVE, A.M., MEHTA, M. H., (2000) Glutaraldehyde crosslinked sodium alginate beads containing liquid pesticide for soil application, *Journal of Controlled Release*, 63, 97-105.

KUMBAR S. G., SOPPIMATH K. S., AMINABHAVI T. M., (2003) Synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted chitosan hydrogel microspheres for the controlled release of indomethacin, *Journal of Applied of Polymer Science*, 87, 1525-1536

KURARAY Co Ltd, (1982), Jpn Pat. 8247,339 abstr 97(1982)44362b

KUTSEVOL, N., GUENET, J.-M., MELNIK, N., SARAZIN, D. E ROCHAS, C., (2006) Solution properties of dextran–polyacrylamide graft copolymers, *Polymer*, 47, 2061-2068

LANDE, S. S., BOSCH, S.J., HOWARD, P.H., (1979) Degradation and leaching of acrylamide in soil. *Journal of Environmental Quality*, 8, 133-137.

LANTHONG, P., NUISING, R., E KIATKAMJORWONG, S., (2006) Graft copolimerização characterization and degradation of starch-g- acrylamide/itaconic acid superabsorbents, *Carbohydrate Polymer*, 66, 229-245.

LENTZ R.D., SHAINBERG I., SOJKA R. E., CARTER D. L., (1992) Preventing irrigation-induced furrow erosion with small applications of polymers., *Soil Science Societ American Journal*, 56, 1926-1932.

LENTZ, R. D. E SOJKA, R. E., (1998) Polyacrylamide as an organic nitrogen source as soil microorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil, *Soil Biology and Biochemistry*, 30, 1045-1052.

LENTZ, R. D., SOJKA, R. E., (1996) PAM conformation effects on furrow erosion mitigation efficacy. in Sojka R. E., Lentz R. D., eds *Managing Irrigation–induced erosion and infiltration with poliacrylamide proceedings*, Univ. of Idaho Misc.Pub 101-96, 33-41.

LI, A., LIU, R., WANG, A., (2005) Preparation of starch-graft-poly(acrylamide)/attapulgate superabsorbent composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1351–1357.

LI, X., WU, W., WANG, J., DUAN Y., (2006) The swelling behaviour and network parameters of guar gum/poly(acrylic acid) semi-interpenetrating polymer network hydrogels, *Carbohydrate Polymer*, 66, 473-479.

LIMA, A. C., SANTOS, R. A., ALMEIDA, F. A. G., BANDEIRA, C. T., (2001) Estimulantes químicos na extração da goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) Ciência Rural Santa Maria, 31, 409-415.

LIMA, R. S. N., LIMA, J. R., SALIS, C. R., MOREIRA, R. A., (2002), Cashew-tree (*Anacardium occidentale* L.) exudate gum: a novel bioligand tool, Biotechnology and Applied Biochemistry, 35, 45-53.

LIN, H. R., (2001) Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetics studies, temperature and pH dependence, European Polymer Science, 37, 1507-1510.

LOKHANDE, H. T., VARADARAJAN, P. V., (1992) A new guar gum based superabsorbent polymer synthesized using gamma radiation as a soil additive, Bioresource Technology, 42, 119-122.

LOPES, L. E ANDRADE, C.T., (1991) Comportamento reológico de polímeros, Revista de Química Industrial, 686, 17-20.

MACHADO, A. A. S., LEITE, O. C., Boletim do Instituto de Química Agrícola, 50, (1953) 1.

MACIEL, J. S., (2005) Géis de goma do cajueiro e derivados com quitosana: síntese, caracterização e ensaios preliminares em sistemas de liberação de fármacos – Tese de doutorado-Universidade Federal do Ceara.

MACIEL, J. S., SILVA, D. A., PAULA, H. C. B., DE PAULA, R. C. M., (2005) Chitosan/carboxymethyl cashew gum polyelectrolyte complex: síntese and thermal stability, European Polymer Journal, 41, 2726-2733.

MADAVIAN, A.R., ABDOLLAHI, M., BIJANZADEH, H. R., (2004) Kinetic study of radical polymerization. III. Solution polymerization of acrylamide by ¹H-NMR,

Journal of Applied Polymer Science, 93, 2007-2013.

MAHDAVINIA, G. R., POURJAVADI, A., HOSSEINZADEH, H., ZOHURIAAN, M. J., (2004) Modification chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly (acrylic acid –co-acrylamide) grafted chitosan with salt and pH responsiveness properties, European Polymer Journal, 40, 1399-1407.

MARQUES, M. R., (1990) Estudo do conteúdo protéico e das atividades antimicrobiana e inseticida da goma do cajueiro, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular –UFC, Fortaleza.

MIYAZAK H., (1983) Highly absorbent resin, US Patent 4,389,513

MONTES, E., MONTES, I., (2003) Hydroabsorbent soil conditioner, USA patent 20030097864.

MONTHÉ, C.G., (2000) Produção de goma de cajueiro, patente n° PI0004114-9

MORITA, C., Ito, K., Jpn Pat. 07115950 (1995), Abstr. 123 (1995)142367g.

MUNSK, L.M., KOTLARCHIK, C., MEYER, G.N., KENYON, W.O., (1974) Imidization during polymerization of acrylamide, Polymer Science, 12, 133.

OMIDIAN, H., ROCCA, J. G., PARK, K., (2005) Advances in superporous hydrogels, Journal of Controlled Release, 102, 3-12.

OMIDIAN, H., ZAHURIAAN-MEHR, M. J., (2002) DSC studies on synthesis of superabsorbent hydrogels, Polymer, 43, 269-277.

ORTS, W. J., SOJKA, R. E., GLENN, G. M., (2000) Biopolymer additives to reduce erosion induced soil losses during irrigation, Industrial Crops and Products, 11, 19-29.

OSADA, Y. E GONG, J. P., (2005) Hydrogel of semi interpenetrating network estrutura and the process for producing the same, USA patent 20050147685.

OZAWA, T., (1965) A new method of analyzing thermo gravimetric data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38, 1881- 1886.

PARK, K., (1988) Enzyme-digestible swelling hydrogels as platforms for long-term oral drug delivery: synthesis and characterization, *Biomaterials*, 9, 435-441.

PATEL, S. P., PATEL, R.G., PATEL, V.S., (1988) Kinetics Study of thermal degradation of guar gum esters, *Thermochimic Acta*, 128, 141-148.

PENICH-COVAS, C., ARGUELLES MONAL, W., ROMAN, J. S., (1999) A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of chitosan., *Polymer Degradation and Stability*, 39, 21-28.

PÉREZ, J. P. H., LOPEZ, M. S.-P., LOPEZ-CABARCOS, E., LOPEZ-RUIZ, B., (2006) Amperometric tyrosinase biosensor based on polyacrylamide microgels, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 728-734.

PESSOA, P. F. A. DE P., LEITE, L. A. DE S., E PIMENTEL, C. R. M., (1995) Situação atual e perspectiva da agroindústria do caju. In: Araujo. J.P. De; Silva, V.V. Da (Org.) *Cajucultura: modernas técnicas de produção*. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, p.23-42.

PESSOA, P. F. A. P., BANDEIRA, C.T., (1993) Caju Informativo EMBRAPA, ano VI. *Polymers*, 53, 125-141.

PETERSON, J., SCHMIDT, R., LESSEL, R., SORENSEN, J., (2002) Hidrogel de poliacrilamida e sua utilização como uma endoprotese Patente PI0204593-1.

POURJAVADI, A., BARZEGAR, SH. E MAHDAVINIA, G. R., (2006) MBA-crosslinked Na-Alg/CMC as a smart full-polysaccharide superabsorbent hydrogels, carbohydrate Polymers, 66, 386-395.

POURJAVADI, A., GHASEMZADEH, H. E HOSSEINZADEH, H., (2004) Preparation and swelling of a novel anti-salt superabsorbent hydrogel base don Kappa-carrageenan and sodium alginate grafted with polyacrylamide, e-polymer, 27,1-13.

POURJAVADI, A., HARZANDI, A. M., HOSSEINZADEH, H., (2004) Modified carrageenan³. Synthesis of a novel graft copolymerization of acrylic acid onto Kappa – carrageenan in air, European Polymer Journal, 40, 1363-1370.

POURJAVADI, A., SADEGHI, M., HOSEINZADEH H., (2004) Modified carrageenan 5: Preparation, swelling behavior, salt and pH sensitivity of partially hydrolyzed crosslinked carrageenan-graft-polymethacrylamide superabsorbent hydrogel, Polymers for Advanced Technologies, 15, 645-653.

RAO, K. S. V. K., NAIDU, B. V. K., SLEBHA, M. C. S., SAIRAM, M., AMINABHAV T. M., (2006) Novel pH sensitive IPN microgels for the controlled release of cefaclor, Carbohydrate Polymer, 66, 333-344.

RATH S. K., SINGH R. P., (1998) Grafted amylopectin applications in flocculation, colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 139, 129-135.

RIGGS, J. P, RODRIGUEZ, F., (1967) Persulfate-initiated polymerization of acrylamide, Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry, 5, 3151-3158

RODRIGUES, J. F., DE PAULA, R. C. M., COSTA, S. M. O., (1993) Metodos de isolamento de gomas naturais e comparação através de goma do cajueiro. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1, 31-36

ROKHADE, A. P., PATIL, S. A. E AMINABHAVI, T. M., (2006) Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network microspheres of acrylamide

grafted dextran and chitosan for controlled release of acyclovir, *Carbohydrate Polymer*, 67, 605-613.

ROSENTHAL, F. R. J., (1955) *Revista de Química Industrial*, 24, 17.

RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C., FEITOSA, J. P. A., GUILHERME, M.R., (2004) Superabsorventes constituídos de goma do cajueiro modificada e acrilamida PI0404265-4.

RUDZINSKI, W. E., DAVE, A. M., VAISHNAV, U. H., KUMBAR, S. G., KULKARNI, A. R. E AMINABHAVI, T. M. (2002), Hydrogels as controlled release devices in agriculture, *Designed Monomers and Polymers*, 5, 39–65.

SALEM, N., PINI, R., E GUIDI, G.V., (1995) Evaporation loss from sandy soils mixed with a polyacrylamied hydrogel under different saline conditions, *Agrochimica*, 39, 334-342.

SANGHI, R., BHATTACHARYA, B., E SINGH, V., (2006) Use of *Cassia javahikai* seed gum and gum-g-polyacrylamide as coagulant aid for the decolorization of textile dye solutions, *Bioresource Technology*, 97, 1259-1264.

SARAYDIN, D., KARADAG, E., GUVEN, O., (2000) Relationship between the swelling process and the releases of water soluble agrochemicals from radiation crosslinked acrylamideitaconic acid copolymers, *Polymer Bulletin*, 45,287-294.

SEYBOLD, C.A., (1994) Polyacrylamide review: Soil conditioning and enviromental fate, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25, 2171-2185.

SHAINBERG, I., WARRINGTON, D. N., RENGASAMY, P., (1990) Water quality and PAM interations in reducing surface sealing, *Soil Science*, 149, 301-307

SHARMA, B. R., KUMAR, V., SONI, P. L., (2002) Ceric ammonium nitrate-initiated graft copolymerization of acrylamide onto *Cassia tora* gum, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 3250-3255.

SHAVIT, U., SHAVIV, A., SHAVIT, G., ZASLASVIKY, D., (1997) Release characteristics of a new controlled release fertilizer, *Journal of Controlled Release*, 43, 131-138.

SILVA, D. A., FEITOSA, J. P.A., MACIEL, J. S., PAULA, H. C.B., DE PAULA, R. C. M., (2006) Characterization of crosslinked cashew gum derivatives, *Carbohydrate Polymers*, 66,16-26

SILVA, D. A., (2002) Modificação Química da Goma do Cajueiro (*Anacardium occidentale*): Carboximetilação e Reticulação, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Inorgânica-UFC, Fortaleza.

SILVA, D.A., DE PAULA, R.C.M., FEITOSA, J. P.A., DE BRITO, A.C.F., MACIEL, J. S., PAULA, H. C. B., (2004) Carboxymethylation of cashew tree exudates polysaccharide, *Carbohydrate Polymers*, 58, 163-171.

SILVA, M. E. S. R., DUTRA, E. R., MANO, V., MACHADO, J.C., (2000) Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide, *Polymer Degradation and Stability*, 67, 491-495.

SINGH, R. P., (1995) Advanced turbulent drag reducing and flocculating materials based polysaccharides in: Prasad PN Mark J.E., Fai T. J., editors *Polymers and Business Opportunities*. New York, London: Plenum Press, 227.

SINGH, V, TIWARI, A., TRIPATHI, D. N., SANGHI, R., (2006) Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide, *Polymer*, 47, 254-260.

SINGH, V, TIWARIA, A, TRIPATHIA, D. N., SANGH, R., (2004) Microwave assisted synthesis of Guar-g polyacrylamide, Carbohydrate Polymers, 58, 1-6

SINGH, V., TIWARI, A., SANGHI, R., (2005) Studies of KPS/ascorbic acid initiated synthesis of *Ipomoea dasysperma* seed gum-g-polyacrylonitrile: A potential industrial gum, Journal of Applied Polymer Science, 98,1652-1662.

SMITH, E. A., PRUEES, S.L., OEHME, F.W., (1997) Enviromental degradation of polyacrylamides effects of environmental (out door) exposure, Ecotoxicology and Enviromental Savity, 37, 76-91.

SOARES, J.B., O caju: Aspectos Tecnológicos (1986) 133-205.

SOPPIMATH, K S., KULKARNI, A R., AMINABHAVI, T M., (2001) Chemically modified polyacrylamide-g-guar gum-based crosslinked anionic microgels as pH-sensitive drug delivery systems: preparation and characterization, Journal of Controlled Release, 75 331-345.

STAHL, J.D., CAMERON, M. D., HASELBACH, J., (2000) Biodegradation of superabsorbente polymer in soil, Enviromental science and Pollution Research. 7, 83-88.

SUASSUNA, J. (1994.) A Pequena Irrigação no Nordeste: Algumas Preocupações, Revista Ciência Hoje, Vol. 18, pg 104.

SUN, J., LU, J., ZHU, X., ZHANG, K., LU, Z., ZHU, J., (1999) Preparation and thermal decomposition of polyacrylamide and its derivatives by plasma-initiated polymerization, Journal of Thermal Análise and Calorimetry, 58,301-307.

TAGER, A., (1978) in Physical chemistry of polymers, Mr Publisers, Moscow p. 75.

TERRY, R.E., NELSON, S. D., (1986) Effects of PAM and irrigation methods on soil physical properties, *Soil Science*, 141, 317-320.

TEIXEIRA, M. A., PATERSON, W.J., DUNN, E. J., QIANGLIANG, L., BRIAN, K., HUNTER, GOOSEN M.F.A., (1990) Assesment of chitosan gels for the controlled release of agrochemicals, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29, 1205-1209.

THYPHATHY, T., SINGH, R.P., (1999) High performance flocculating agent based on partially hydrolysed sodium alginate-g-polyacrylamide, *European Polymer Journal* 36, 1471-1476.

TIOMO, F. R., (1946) *Revista de Química Industrial*, 147, 23.

TOTI, U. S., SOPPIMATH, K. S., MALLIKARJUNA, N. N., AMINABHAVI, T. M., (2004) Acrylamide grafted acacia gum polymer matrix tablets as erosion-controlled drug delivery systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2245-2253.

TOTI, U. S., AMINABHAVI, T. M., (2004) Modified guar gum matrix tablet for controlled release of diltiazem hydrochloride, *Journal of Controlled Release*, 95, 567-577.

TRIPATHY, T., SINGH, R. P., (2001) Characterization of polyacrylamide-grafted sodium alginate: a novel polymeric flocculant, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 3296-3308.

VILELA, A. E., RAVETTA, D.A., (2005) Gum exudation in south-american species of *Prosopis L.* (Mimosaceae). *Journal of Arid Environment*, 60, 389-395.

WALLACE, A., WALLACE, G.A., (1986) Effects of soil conditioner on emergence and growth of tomato cotton and lettuce seedlings, *Soil Science*, 141, 313-316.

WEAVER, M.O., BAGLEY, E. B., FANTA, G. F., DOANE, W. D., (1979) Method of reducing water content of emulsions, suspensions, and dispersions with highly absorbent starch-containing polymeric compositions, US Patent 3935099.

WICHTERLE, O., (1960) Hydrophilic gels for biological use, *Nature*, 185, 117

WILSON, A. D., CRISP, S., (1975) Rigid highly carboxylated ionic polymers 208-257. In Holliday L., ed *Ionic Polimers*. Chapman and Hall, New York, N.Y.

WU, J., WEI, Y., LIN, J., LIN, S., (2003) Study on starch-graft acrylamide/mineral powder superabsorbent composite, *Polymer*, 44, 6513-6520.

WUNDERLICH, T., STELTER, M., THIPATHY, T., NAYAK, B. R., BRENN, G., YARIN, A. L., SINGH R. P., BRUNN, P. O., DURST, F., (2000) Shear and extensional rheological investigations in solutions of grafted and ungrafted polysaccharides, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 3200-3209.

XIA, Y. Q., GUO, T.Y., ZHANG, B.H, ZHANG, B.L., (2005) Hemoglobin recognition by imprinting in semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on polyacrylamide and chitosan, *Biomacromolecules*, 6, 2601-2606.

XUE, W., CHAMP, S., HUGLIN, M.B., (2001) Network and swelling parameters of chemically crosslinked thermoreversible hydrogels, *Polymer*, 42, 3665-3669.

YAMAGUCHI, H. M. W., SAKAMOTO, M., (1987) Super-absorbent polymers from starch-polyacrylonitrile graft copolymers by acid hydrolysis before saponification, *Carbohydrate Polymers*, 7, 71-82.

YU, C., HUI-MIN, T., (2006) Crosslinked carboximethylchitosan-g-poly (acrylic acid) copolymer as a novel superabsorbent polymer, *Carbohydrate Polymer*, 341,887-896.

YUK, S. H., CHO, S. H., SHIN, B. C., LEE, H. B., (1996) A Novel semi-interpenetrating networks system as an absorbent material, *European Polymers Journal*, 32, 101-104.

ZHOU, R. X., ZHANG, X. Z., (1998) The synthetisis and characterization of temperature and pH sensitive poly (acrylic acid)/poly (N-isopropylacrylamide) IPN hydrogel, *Acta Polymerica Sinica*, 1, 39-42.

ZOHURIAAN, M. J., SHOKROLAHI, F., (2004) Thermal studies on natural and modified gums, *Polymer Testing*, 23, 575-579.

INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 4, DE 2 DE AGOSTO DE 2004 MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE APOIO RURAL E COOPERATIVISMO