**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI**

**CAMPUS ALTO PARAOPEBA**

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARA QUÍMICA

# Comportamento Termodinâmico de Hidrogéis Superabsorventes resultantes da Copolimerização de Acrilamida, Metacrilato de sódio e N,N'-metilenobisacrilamida

**Bruna Silva Kansaon**

**OURO BRANCO - MG**

**2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI**

**CAMPUS ALTO PARAOPEBA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNA SILVA KANSAON

# Comportamento Termodinâmico de Hidrogéis Superabsorventes resultantes da Copolimerização de Acrilamida, Metacrilato de sódio e N,N'-metilenobisacrilamida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSJ, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientadores:
Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

**OURO BRANCO - MG**
**Julho de 2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI**

**CAMPUS ALTO PARAOPEBA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNA SILVA KANSAON

# Comportamento Termodinâmico de Hidrogéis Superabsorventes resultantes da Copolimerização de Acrilamida, Metacrilato de sódio e N,N'-metilenobisacrilamida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSJ, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientadores:
Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

**OURO BRANCO - MG**
**Julho de 2019**

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

K658c

Kansaon, Bruna Silva.
Comportamento Termodinâmico de Hidrogéis Superabsorventes resultantes da Copolimerização de Acrilamida, Metacrilato de sódio e N,N' metilenobisacrilamida / Bruna Silva Kansaon ; orientador Jorge David Alguiar Bellido; coorientador Roberto Fernando de Souza Freitas. -- Ouro Branco, 2019.
102 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2019.

1. Polímeros. 2. Géis Poliméricos. 3. Polímeros superabsorventes. 4. Géis superabsorventes. 5. Termodinâmica. I. Bellido, Jorge David Alguiar , orient. II. Freitas, Roberto Fernando de Souza , co orient. III. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **BRUNA SILVA KANSAON**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 19 DE JULHO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido

**PPGEQ/UFSJ**

Prof. Dr. ÍgorJosé Boggione Santos

**PPGEQ/UFSJ**

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

**UFMG**

Profa. Dra. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva

**DEQ/UFMG**

À minha amada família e queridos amigos.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer profundamente ao meu querido coorientador, Prof. Dr. Roberto F. S. Freitas, pela orientação e atenção. Acima de tudo, você se mostrou ser um excelente profissional e um verdadeiro amigo. Saiba que me espelho em você e o admiro imensamente. “Roberto, você é o cara!!!” OBRIGADA!!

Prof. Dr. Jorge D. A. Bellido, obrigada por confiar em mim para realizar esse trabalho, por me fazer sentir em casa no período em que morei em Ouro Branco e pela sua simpatia que sempre me deixa alegre.

Laura D. Marçal, obrigada por ter se tornado minha amiga ao longo dessa jornada, pelo apoio, por me ouvir nos momentos de desespero e tentar me acalmar, por estar sempre ao meu lado me ajudando, aconselhando e me fazendo rir. Sua ajuda foi de extrema importância durante a parte experimental do meu trabalho.

Lara C. R. Ferreira e Dr. Martim V. V. Junqueira, obrigada por me manterem firme e forte durante esse curso, sem a ajuda de vocês eu não teria estabilidade emocional para realizar o presente trabalho.

Dra. Cynthia D’Avila C. Erbetta, obrigada pela paciência e disponibilidade para tirar dúvidas, por compartilhar seus conhecimentos sobre os equipamentos do laboratório, sobre o meio acadêmico e sobre a vida. Você foi uma mãezona.

Profª. Dra. Maria Elisa S. R. e Silva, obrigada pelos conselhos e pela amizade, saiba que você me ajudou muito a controlar minha ansiedade.

Prof. Dr. Ricardo G. Sousa, obrigada pelo apoio e por me ajudar na parte experimental do laboratório, afinal de contas, você me ajudou a sintetizar meu primeiro gel.

Ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP) e à UFMG, por disponibilizarem toda a infraestrutura necessária para o desenvolvimento do trabalho.

Por fim, e não menos importante, gostaria de agradecer a minha família, por estar sempre ao meu lado, por me dar apoio, por aguentar meus momentos de desespero e ansiedade, por me dar segurança para seguir em frente e por me mostrar que sempre terei com quem contar. AMO VOCÊS!

A arte de ser louco é jamais cometer a loucura de
ser um sujeito normal (Raul Seixas).

## RESUMO

No presente trabalho, foi feito um estudo do comportamento termodinâmico de hidrogéis superabsorventes. Os hidrogéis foram sintetizados a partir dos monômeros acrilamida, metacrilato de sódio e N,N'-metilenobisacrilamida (agente reticulante), utilizando-se persulfato de amônio como iniciador e N,N,N',N'-tetrametilenodiamina como acelerador. Foram obtidos trinta e seis hidrogéis, variando-se a concentração de monômeros totais (de 10%m/v a 30%m/v), a concentração de reticulante (de 0,38%m/m a 1,43%m/m) e a concentração de monômero iônico (de 0%m/m a 57,2%m/m). Os graus de expansão dos hidrogéis, no equilíbrio, foram determinados, a partir do contato com água à temperatura de 25ºC e pH igual a 6,5. Dos trinta e seis hidrogéis sintetizados, vinte e nove deles tiveram graus de expansão superiores a 100g/g, qualificados, pois, como hidrogéis superabsorventes (SAPs). Dois deles com expansão superior a 530g/g. A presença do monômero iônico é essencial para uma maior absorção de água. Os resultados obtidos para o aumento da concentração de monômero iônico, fixando-se as concentrações de monômeros totais e de reticulante foram termodinamicamente consistentes e demonstraram que esses hidrogéis não apresentam comportamento anômalo. Todos os resultados foram qualitativamente discutidos, considerando-se o compromisso entre as variáveis de síntese na determinação da estrutura da rede polimérica e a correlação entre essa estrutura e o comportamento termodinâmico. Para o estabelecimento dessa correlação, como contribuição ao estado-da-arte, relativamente ao tema, foi feita uma mudança na abordagem, classicamente feita, descrevendo-se o comportamento a partir da introdução do conceito de "estoque entrópico". A densidade de reticulação e a concentração de monômeros totais são as variáveis que, de forma isolada, em todos os níveis estudados, mais influenciam esse "estoque entrópico". A "carga" iônica das cadeias tem uma influência significativa, de forma isolada, até um certo nível, influência essa que passa a ser modulada pelas outras variáveis, a partir desse nível. Os resultados obtidos, no presente trabalho, à luz da abordagem termodinâmica feita, possibilitam, com razoável aproximação, a síntese de hidrogéis customizados, com graus de expansão específicos, para aplicações específicas.



**Palavras-chave:** SAP, Hidrogel Superabsorvente, Termodinâmica de Hidrogéis.

## ABSTRACT

In this work, the thermodynamic behavior of superabsorbent hydrogels was studied. The hydrogels were synthesized through the copolymerization of acrylamide, sodium methacrylate and N,N'-methylenebisacrylamide (crosslinking agent). Ammonium persulfate was used as initiator and N,N,N',N'-tetramethylenediamine as accelerator. A total of thirty-six gels were obtained by varying the total monomer concentration (from 10%w/v to 30%%w/v), the crosslinking agent (from 0.38%w/w to 1.43%w/w) and the ionic monomer concentration (from 0%w/w to 57.2%w/w). The hydrogels were swollen in water, at 25$^{o}$C and pH equals 6.5, and the degree of swelling, at equilibrium, were determined. From the total, twenty-nine hydrogels presented a degree of swelling over 100g/g, which means that they can be considered as superabsorbent polymers (SAPs). Two of them had a degree of swelling over 530g/g. The presence of the ionic monomer is essential for a higher water absorption. The results, obtained by keeping the total monomer and the crosslinking agent concentration constant, and by increasing the ionic monomer concentration, were thermodynamically consistent, showing the non- anomalous behavior of the gels. All the results were qualitatively discussed, considering the compromise among the syntheses parameters in the determination of the polymer network structure as well as the correlation of such structure and the thermodynamic behavior. In order to establish this correlation, as a contribution to the state of the art, concerning the subject, it was proposed a completely different approach, compared to the one that is usually carried out. The thermodynamic behavior was described by introducing a concept of "entropy stock". The variables that, separately, most influence such "entropy stock" are the crosslinking density and the total monomer concentration. The ionic content of the polymer chains, greatly, influence, separately, the "entropy stock", up to a certain level. Over such level, it is modulated by the other variables. Considering the thermodynamic approach that was taken, the obtained results allow, with a reasonable certainty, the synthesis of "tailor-made" hydrogels, with specific degrees of swelling, for specific applications.

**Keywords:** SAP, Superabsorbent Hydrogel, Hydrogel Thermodynamics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do número de publicações associadas à palavra-chave “hidrogel”, no período 1970-2018 .....19
Figura 2 - Distribuição percentual das áreas de pesquisa relacionadas ao termo “hidrogel”, no período 1970-2018 .....19
Figura 3 - Comparação entre a capacidade de expansão de diferentes géis, sendo (a) um gel não iônico (b) um gel com 6% m/m de MS e (c) um gel com 14% m/m de MS .....28
Figura 4 - Representação esquemática de um SAP com grupo funcional carboxilato .....30
Figura 5 - Esquema representativo do gel iônico expandido em equilíbrio com a solução eletrolítica. Cargas fixas positivas .....44
Figura 6 - Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados - (a) Acrilamida; (b) Metacrilato de Sódio; (c) N,N'-Metilenobisacrilamida; (d) Persulfato de Amônio; (e) N,N,N',N' -Tetrametilenodiamina .....56
Figura 7 - (a) solução polimérica antes da gelificação (b) solução polimérica após a gelificação .....59
Figura 8 - (a) Gel logo após a gelificação (b) Gel seco.....59
Figura 9 - Modelo para o mecanismo de formação da rede polimérica, resultante da copolimerização do sistema acrilamida / metacrilato de sódio / N,N’-metilenobisacrilamida.....62
Figura 10 - Grau de expansão, no equilíbrio, em função da concentração de monômero iônico, dos géis sintetizados, na primeira etapa. .....70
Figura 11 - Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na segunda etapa.....75
Figura 12 - Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na terceira etapa.....81
Figura 13 - Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em ordem decrescente de grau de expansão.....86
Figura 14 - Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em função do percentual de monômeros totais (%m/v).....86
Figura 15 - Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em função do percentual de agente reticulante (%m/m).....87

Figura 16 - Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em função do percentual de monômero iônico (%m/m).....87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações adicionais sobre os reagentes utilizados.....56
Tabela 2 - Composição dos géis sintetizados na primeira etapa (para 20mL de água).....68
Tabela 3 - Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na primeira etapa.....69
Tabela 4 - Composição dos géis sintetizados na segunda etapa (para 20mL de água).....74
Tabela 5 - Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na segunda etapa.....74
Tabela 6 - Composição dos géis sintetizados na terceira etapa (para 20mL de água).....80
Tabela 7 - Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na terceira etapa.....80
Tabela 8 - Resultados para os trinta e seis hidrogéis sintetizados no presente estudo, com os respectivos graus de expansão e as respectivas notações de Hjerten, em ordem decrescente de grau de expansão. .....84

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$M_n$: massa molar numérica média

$M_w$: massa molar ponderal média

$r_p$: taxa de polimerização

$k_d$: constante de velocidade da etapa de decomposição do iniciador

$k_p$: constante de velocidade da etapa de propagação

$k_t$: constante de velocidade da etapa de terminação

$k_{ii}$: constante de velocidade das reações de incorporação do próprio monômero

$k_{ij}$: constante de velocidade das reações de incorporação do outro monômero

[I]: concentração de iniciador

[M]: concentração de monômero

$[M_i]$: concentração inicial dos monômeros

$d[M_i]$: composição do copolímero que está sendo formado em cada instante

$r_i$: reatividade do monômero i

$p_c$: extensão crítica de reação

$X_w$: grau de polimerização ponderal médio

*k:* velocidade ou constante específica de reação

$k_0$: fator pré-exponencial da constante de velocidade

*E*: energia de ativação

R: constante dos gases

*T*: temperatura

S: grau de hidratação

$M_S$: massa do gel seco

$M_E$: massa do gel expandido

$\Delta G$: variação de energia livre do sistema

$\Delta G_E$: variação da energia livre elástica

$\Delta G_M$: variação da energia livre de mistura

$\Delta G_i$: variação da energia livre iônica

$\Delta H$: variação de entalpia do sistema

$\Delta H_E$: variação da entalpia relacionada à energia livre elástica

$\Delta H_M$: variação da entalpia relacionada à energia livre de mistura

$\Delta H_i$: variação da entalpia relacionada à energia livre iônica

$\Delta S$: variação de entropia do sistema

$\Delta S_E$: variação da entropia relacionada à energia livre elástica

$\Delta S_M$: variação da entropia relacionada à energia livre de mistura

$\Delta S_i$: variação da entropia relacionada à energia livre iônica

$\chi$ : parâmetro de interação de Flory

$\pi$: pressão osmótica do sistema gel polimérico / solvente

$\pi_{ion}$: contribuição iônica para a pressão osmótica do sistema

$c_i^g$: concentração de todos os íons móveis na fase gel

$c_i^s$: concentração de todos os íons móveis na fase líquida externa, que está em equilíbrio com o gel

EE: “estoque entrópico” da rede polimérica

X: concentração de monômeros totais (%m/v)

Y: concentração de agente reticulante (%m/m)

Z: concentração de monômero iônico (%m/m)

a: parâmetro de ajuste das variáveis isoladamente

b: parâmetro de ajuste das variáveis isoladamente

c: parâmetro de ajuste das variáveis isoladamente

d: parâmetro agrupado que reflete as interações entre as variáveis de síntese

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO ……...16
2. OBJETIVOS ……20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ……21
3.1 BASE CONCEITUAL ……...…21
3.1.1 Polímeros ..... 21
3.1.2 Géis Poliméricos .....24
3.1.3 Géis Poliméricos Superabsorventes .....26
3.1.3.1 Síntese de géis poliméricos superabsorventes .....29
3.1.3.2 Termodinâmica de géis poliméricos superabsorventes .....35
3.2 ESTADO-DA-ARTE.....44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....53
4.1 REAGENTES.....53
4.2 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS.....55
4.3 TESTES DE EXPANSÃO EM ÁGUA.....58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....60
6. CONCLUSÕES.....88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....91

# 1. INTRODUÇÃO

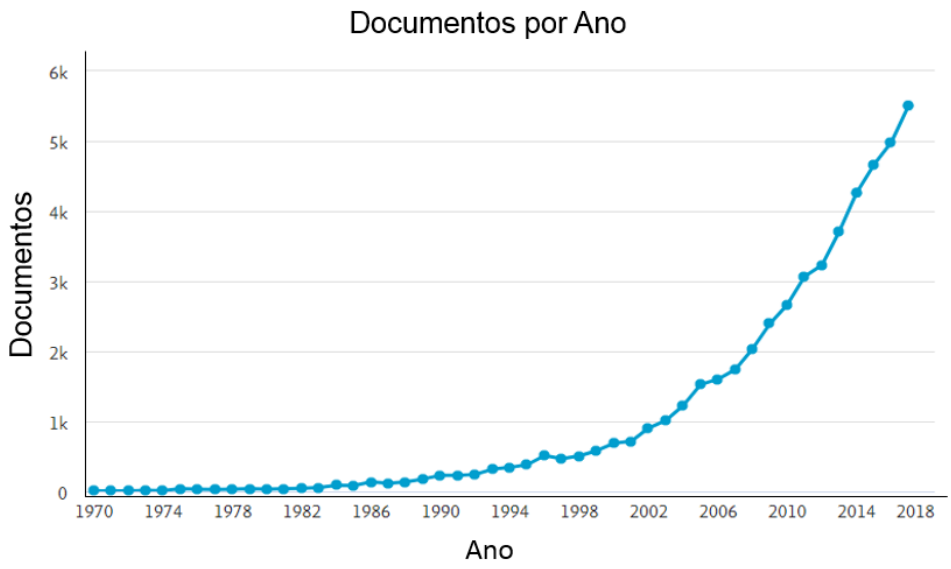
Um gel polimérico pode ser definido como uma rede tridimensional que, na presença de um solvente compatível, pode se expandir, retendo uma fração significativa desse solvente em sua estrutura, sem nele se dissolver. Se tal expansão ocorre na presença de água, a rede tridimensional é denominada hidrogel. Consequentemente, hidrogéis são caracterizados por uma grande afinidade de sua estrutura química com a água, na qual não se dissolvem, mas apenas se expandem. Durante a expansão, o volume do gel aumenta até o equilíbrio, no qual os potenciais químicos da água no gel e da água na vizinhança se igualam. À medida que a rede se expande, as cadeias poliméricas são alongadas e exercem uma força em oposição à expansão (FREITAS, 1986; PÉREZ *et al.*, 2011).

Quando um hidrogel apresenta uma capacidade de absorção de água superior a cerca de cem vezes a sua massa seca, ele é denominado gel polimérico superabsorvente ou, simplesmente, polímero superabsorvente, usualmente representado pela sigla SAP (“Superabsorbent Polymer”) (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1998; KARADAG; ÜZÜM; SARYDIN, 2002; ZHENG; ZHANG; WANG, 2007).

Géis poliméricos e, particularmente, hidrogéis superabsorventes têm sido amplamente estudados e utilizados, nos últimos 30 anos, em muitas aplicações e áreas, incluindo concentração de soluções biológicas, materiais para empacotamento de colunas cromatográficas, sensores, tratamento de efluentes, sistemas de liberação controlada e condicionadores de solo, dentre outras (FREITAS; CUSSLER, 1987a; FREITAS; CUSSLER, 1987b; HÜTTERMANN; ZOMMORODI; REISE, 1999; QIU; PARK, 2012; BAJPAI; GIRI, 2003; JAROSIEWICZ; TOMASZEWSKA, 2003; ARBONA *et al.* 2005; GUO; ZHAN; WU, 2005; GANJI; FARAHANI; FARAHANI, 2010; ZHOU *et al.* 2016; HAQ; SU; WANG, 2017; HE *et al.*, 2017; LOUZRI; BENNOUR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018). Pesquisa feita na base de dados SCOPUS, relativa ao período 1970-2018, utilizando-se “hidrogel”, como palavra-chave, dá uma dimensão da quantidade de publicações e de áreas envolvendo esses materiais, conforme pode ser visto nas Figuras 1 e 2. Observa-se, ainda,

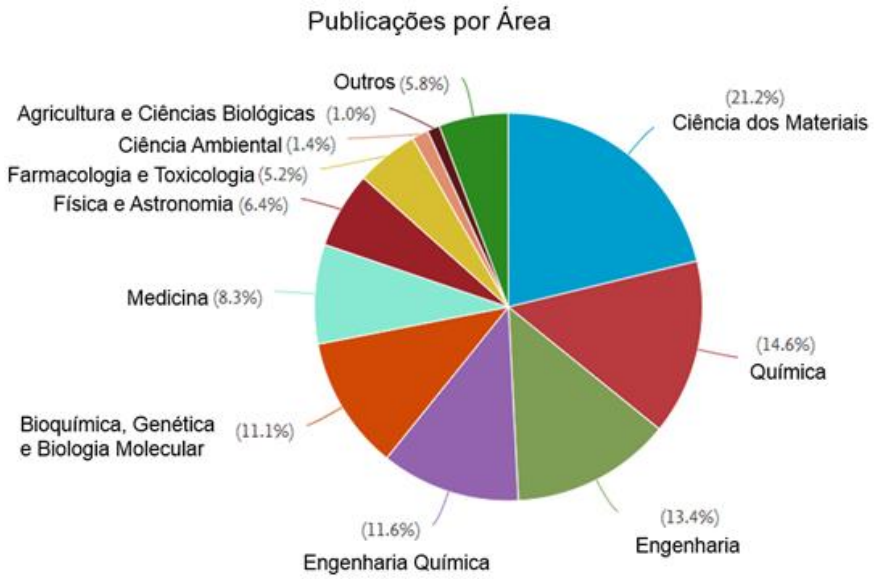
analisando-se os dados da Figura 1, uma tendência crescente, a partir da década de 90.

**Figura 1 -** Evolução do número de publicações associadas à palavra-chave “hidrogel”, no período 1970-2018




Fonte: Base de dados SCOPUS

**Figura 2** - Distribuição percentual das áreas de pesquisa relacionadas ao termo “hidrogel”, no período 1970-2018




Fonte: Base de dados SCOPUS

A principal propriedade de um hidrogel superabsorvente é o seu grau de expansão, no equilíbrio. O comportamento termodinâmico de hidrogéis, quando

colocados em contato com a água, pode, então, ser descrito pela análise do fenômeno de expansão, limitado pela capacidade de elongação das cadeias da rede polimérica para acomodação das moléculas de água, até que o equilíbrio seja atingido.

O grau de expansão de um hidrogel superabsorvente depende de parâmetros associados à vizinhança, incluindo temperatura e pH, e de parâmetros de síntese, os quais podem ser controlados na polimerização, incluindo temperatura, concentração de monômeros (principal, iônico e reticulante) e concentração de iniciadores. O comportamento de expansão dos géis poliméricos superabsorventes está diretamente ligado à sua estrutura de rede, e tal estrutura está intimamente relacionada às condições de síntese.

Como já dito, hidrogéis superabsorventes têm sido muito estudados, já há quase três décadas, incluindo os trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros da Universidade Federal de Minas Gerais - GPGP/UFMG (LEITE, 2009; QUEIROZ, 2010; PACHECO, 2014). Observa-se, porém, uma lacuna significativa no tratamento termodinâmico desses SAPs. Naqueles trabalhos em que esse tratamento é abordado, nota-se que o enfoque é sempre no sentido de compartimentalizar os efeitos das diversas vaiáveis que afetam o sistema gel/solvente entre as contribuições elástica, de mistura e iônica (HOOPER *et al.*, 1990; BAKER *et al.*, 1994; HUGLIN; LIU; VELADA, 1997; OKAY; AKKAN, 1998; XUE; CHAMP; HUGLIN, 2001; OKAY; SARIISIK, 2000; DÍEZ-PEÑA; GARRIDO; RIENDA, 2002; YILDIZ; ISIK; KIS, 2002; MOHAN; MURTHY; RAJU, 2002; KARADAG; ÜZÜM; SARADYN, 2002; NI; ZHU, 2004; KARADAG; ÜZÜM, SARAYDIN, 2005; SILVA, 2006; LEITE, 2009; QUEIROZ, 2010; KARADAG *et al.*, 2010; ABDURRAHMANOGLU; CILINGIR; OKAY, 2011; YANG *et al.*, 2012; PETRUSIC *et al.*, 2012; PACHECO, 2014; LEITE *et al.*, 2017; ÖZEROĞLU; IPEK, 2018). Essa abordagem, além de complexa, tem se revelado incapaz de elucidar, minimamente, a correlação entre os parâmetros de síntese e o comportamento de expansão dos hidrogéis superabsorventes em água.

No presente trabalho, foi feito um estudo do comportamento termodinâmico de hidrogéis obtidos a partir da copolimerização de acrilamida, metacrilato de sódio e N'N'-metilenobisacrilamida, variando-se alguns parâmetros de síntese e

determinando-se o grau de expansão em água, a temperatura e pH determinados. Como contribuição ao estado-da-arte, relativamente ao tema, além do universo de sistemas estudados, propõe-se, para o estudo termodinâmico, uma mudança na abordagem, classicamente feita em trabalhos anteriores, tanto do GPGP/UFMG, quanto de outros pesquisadores.

Este documento foi organizado em sete capítulos. Após a breve introdução ao assunto, contextualizando a sua importância e a motivação para estudá-lo, objeto deste capítulo 1, os objetivos geral e específicos são apresentados no capítulo 2. A revisão bibliográfica, dividida em duas partes, base conceitual sobre os tópicos envolvidos nesse estudo e um panorama sobre o estado-da-arte relativo ao tema, é apresentada no capítulo 3. No capítulo 4, a parte experimental do trabalho é descrita, incluindo os materiais utilizados e a metodologia adotada. Os resultados obtidos e a sua discussão são tratados no capítulo 5. As conclusões são objeto do capítulo 6 e as referências bibliográficas são apresentadas no capítulo 7.

# 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é o estudo termodinâmico de hidrogéis superabsorventes, resultantes da copolimerização da acrilamida, metacrilato de sódio e N, N'-metilenobisacrilamida.

Como objetivos específicos, pode-se destacar:

- síntese de hidrogéis, variando-se a concentração de reticulante e as concentrações de monômeros principal e iônico;
- determinação dos graus de expansão dos hidrogéis obtidos;
- estabelecimento de correlações entre as variáveis de síntese e os graus de expansão;
- proposição de uma abordagem termodinamicamente consistente para correlacionar as variáveis de síntese com a expansão dos hidrogéis.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo, será apresentada a revisão bibliográfica relativa ao tema, objeto do presente trabalho. Essa revisão foi dividida em duas partes. Na primeira, será apresentada a base conceitual dos tópicos envolvidos neste estudo: polímeros, géis poliméricos e géis poliméricos superabsorventes, esse último com destaque para a síntese e para o comportamento termodinâmico desses géis. Na segunda parte, será apresentada uma síntese de alguns artigos, representativos do estado-da-arte sobre o assunto deste trabalho.

## 3.1 Base conceitual

### 3.1.1 Polímeros

Nesse item, será feita uma breve revisão da base conceitual relativa aos polímeros, com foco nos aspectos diretamente relacionados aos materiais que constituem a base do presente trabalho. Tal base conceitual está amplamente difundida na literatura de polímeros (RODRIGUEZ, 1982; BILLMEYER, 1984; MANO, 1985; HIEMENZ, 1968).

Polímeros são macromoléculas, compostos de elevada massa molar (usualmente, de $10^3$ a $10^7$), constituídos por unidades repetitivas pequenas e quimicamente simples, denominadas *meros*, e obtidos a partir de reações de polimerização. São compostos com características e propriedades bem diferentes das moléculas das quais foram originados. Suas propriedades são devidas às interações envolvendo segmentos intramoleculares, da mesma macromolécula, ou intermoleculares, de outras moléculas.

Representam uma classe de materiais cujas produção e utilização têm crescido muito, particularmente nos últimos 40 anos. Esse crescimento se deve ao fato de serem materiais leves, de custo relativamente baixo, customizados, duráveis, com amplas possibilidades de processamento e conformação, atóxicos, impermeáveis, seguros e, principalmente, com uma vasta gama de propriedades que os tornam adequados aos mais diversos usos.

As ligações químicas que caracterizam os polímeros são classificadas como ligações primárias e forças secundárias. Ligações primárias são, principalmente, ligações covalentes, responsáveis pela formação das cadeias poliméricas. No caso de redes poliméricas tridimensionais, como os géis poliméricos, ou no caso dos elastômeros (borrachas), classe importante de polímeros, as ligações primárias são, também, responsáveis pelas ligações entre as cadeias poliméricas. Tais ligações, denominadas reticulações, podem ter diferentes comprimentos dependendo do tipo de reticulante utilizado e das condições de síntese. Quando o número de reticulações é suficientemente alto, é produzido um polímero tridimensional. A reticulação moderada é usada para conferir boas propriedades de recuperação elástica, enquanto que, em altos níveis, promovem rigidez e estabilidade dimensional. A ruptura de ligações primárias leva à degradação do polímero. As forças secundárias, conhecidas como forças intermoleculares, são responsáveis pelas interações entre partes de uma mesma cadeia polimérica ou entre diferentes cadeias poliméricas. São constituídas, basicamente, pelas denominadas forças de van der Waals (dipolo permanente, dipolo induzido e forças de dispersão) e por ligações de hidrogênio. São, comparativamente, mais fracas que as ligações primárias. Mudanças de estado físico de um polímero e formação de soluções poliméricas são fenômenos diretamente associados à formação ou ruptura de forças secundárias.

Os polímeros podem ser classificados de várias formas. Quanto à estrutura (linear, ramificado ou rede polimérica), aos tipos de monômeros (homopolímero ou copolímero), à morfologia (amorfo ou parcialmente cristalino), ao estado físico (sólido rígido, estado de borracha ou líquido), à isomeria (atático, sindiotático e isotático), ao comportamento em função da temperatura (termoplástico e termorrígido), e quanto ao uso final (plástico, borracha, fibra, adesivo e revestimento).

Quando o polímero é formado a partir de apenas um tipo de monômero, ele é chamado de homopolímero (ex.: polietileno). Quando formado por dois ou mais tipos de monômeros, é designado de copolímero, podendo ser aleatório, alternado, em bloco ou enxertado (“graft”).

A massa molar é a principal característica dos polímeros. A alta massa molar dos polímeros é responsável por várias propriedades que tornam os polímeros importantes como uma classe de materiais e os diferenciam de outros materiais. Devido ao fato de um polímero, como resultado da cinética de polimerização, apresentar cadeias de tamanhos variados, a massa molar é representada por meio de média. Dentre as médias mais utilizadas para expressar a massa molar de um polímero, destacam-se a massa molar numérica média ($M_n$) e a massa molar ponderal média ($M_w$).

Conforme dito, os polímeros são obtidos a partir de monômeros, por meio de reações de polimerização. Quanto aos tipos, dependendo do monômero de origem, as reações são classificadas como reações por crescimento em cadeia, ou adição, e reações em etapas, ou condensação. Monômeros insaturados, em geral, levam a reações por crescimento em cadeia. Monômeros com grupos funcionais reativos como, por exemplo, carbonila, levam a reações em etapas. As reações por crescimento em cadeia ocorrem ao longo de três etapas: iniciação, propagação e terminação. Reações paralelas, denominadas reações de transferência de cadeia, podem, também, ocorrer. As reações de polimerização podem ocorrer por diferentes mecanismos: radical livre, iônico ou Ziegler-Natta. No caso do mecanismo por radical livre, na etapa de iniciação, o iniciador é decomposto em radicais livres que, por sua vez, reagem com os monômeros, transformando-os em espécies ativas.

Em termos de processos, as reações de polimerização podem ocorrer por polimerização em massa, em solução, em suspensão ou dispersão, e em emulsão. A polimerização em solução envolve, além do monômero e do iniciador, um solvente, com o objetivo de melhor controle da temperatura e da viscosidade, variáveis críticas na polimerização.

Os polímeros que constituem o presente trabalho, géis poliméricos superabsorventes, são redes tridimensionais, obtidas por copolimerização por crescimento em cadeia, em solução, via radicais livres.

### 3.1.2 Géis Poliméricos

Um gel polimérico pode ser definido como uma rede tridimensional que pode se expandir na presença de um solvente compatível, retendo uma fração significativa desse solvente em sua estrutura, sem nele se dissolver. Se tal expansão ocorre na presença de água, a rede tridimensional é denominada hidrogel. Consequentemente, hidrogéis são caracterizados por uma grande afinidade de sua estrutura química com a água, na qual não se dissolvem, mas apenas se expandem. Tal comportamento se deve à existência de reticulações (ligações cruzadas) que, pelo menos em água, unem as cadeias macromoleculares ou seus segmentos por meio de ligações permanentes (ligações químicas) ou por meio de regiões mais amplamente organizadas (reticulações físicas). Durante a expansão, o volume do gel aumenta até o equilíbrio, no qual os potenciais químicos da água no gel e da água na vizinhança se igualam. À medida que a rede se expande, as cadeias poliméricas são alongadas e exercem uma força em oposição à expansão. A estrutura de um gel polimérico pode ser comparada a uma rede elástica que, quando submetida a uma tensão, se expande até atingir um limite. Se a tensão cessar, ela retorna à sua forma original. A rede polimérica funciona como um aparelho gerador de pressão (FREITAS, 1986; PÉREZ *et al.*, 2011).

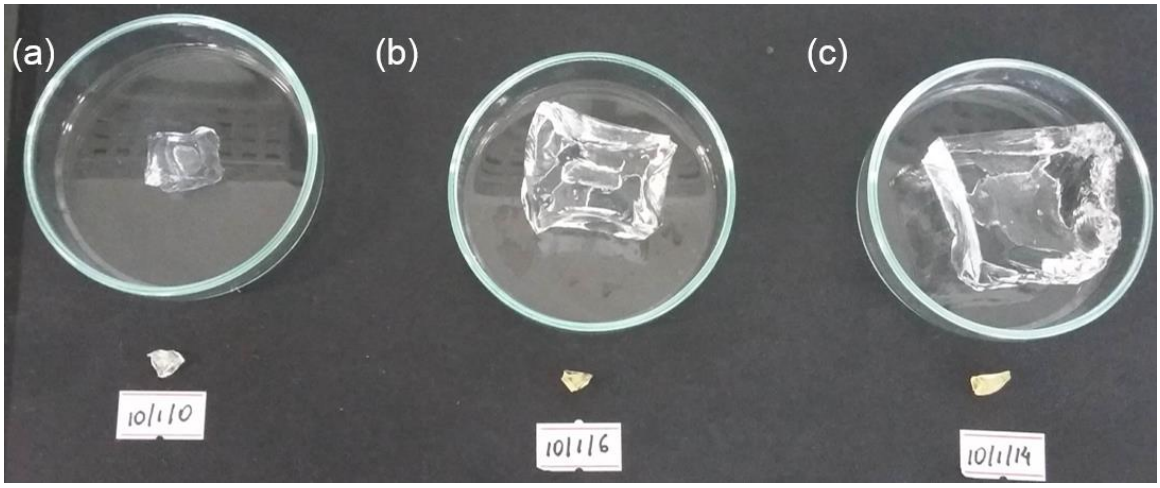
Outro aspecto importante associado aos géis poliméricos é a instabilidade potencial do sistema constituído pela rede polimérica expandida e a vizinhança, quando variáveis como temperatura, pressão, pH e composição química são modificadas. Tais modificações podem provocar alterações significativas do volume do gel polimérico. Géis poliméricos que apresentam grandes variações de volume, para variações relativamente pequenas de uma determinada propriedade da vizinhança, são conhecidos como “géis inteligentes”. Uma classe importante desses géis são os géis termossensíveis, os quais apresentam uma grande dependência do volume com a temperatura. Como ilustração, um desses géis, o poli(N-isopropilacrilamida), reticulado com N,N’-metilenobisacrilamida, a uma determinada composição, à temperatura de 20ºC, expande cerca de quarenta vezes o seu volume seco. Quando aquecido, se contrai gradativamente e, aproximadamente, a 33ºC, sofre uma contração abrupta (transição de fases descontínua), liberando, praticamente, toda a água absorvida (FREITAS;

CUSSLER, 1987a; SOUSA; FREITAS, 1995; COSTA; FREITAS, 2002; OLIVEIRA; SILVA; FREITAS, 2004).

Géis poliméricos têm sido amplamente estudados e utilizados, nos últimos 30 anos, em muitas aplicações e áreas, incluindo concentração de soluções biológicas, materiais para empacotamento de colunas cromatográficas, sensores, tratamento de efluentes, sistemas de liberação controlada e condicionadores de solo, dentre outras (FREITAS; CUSSLER, 1987a; FREITAS; CUSSLER, 1987b; HÜTTERMANN; ZOMMORODI; REISE, 1999; KOHLS *et al.*, 1999; QIU; PARK, 2012; DIEZ-PEÑA; GARRIDO; RIENDA, 2002; BAJPAI; GIRI, 2003; JAROSIEWICZ; TOMASZEWSKA, 2003; ARBONA *et al.* 2005; GUO; ZHAN; WU, 2005; GANJIA; FARAHANI; FARAHANI, 2010; LIAN et al., 2013; ZHOU *et al.* 2016; HAQ; SU; WANG, 2017; HE *et al.*, 2017; LOUZRI; BENNOUR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018).

Os géis poliméricos podem ser divididos em duas classes: iônicos e não-iônicos. Os não-iônicos são, em geral, sintetizados a partir da copolimerização de um monômero principal (p.ex., acrilamida) com um monômero responsável pelas ligações cruzadas (p.ex., N,N'-metilenobisacrilamida). São capazes de se expandir, absorvendo água, devido às interações com os grupos hidrofílicos presentes na cadeia polimérica, que são solvatados pelas moléculas de água por meio, principalmente, de ligações de hidrogênio. Os géis poliméricos iônicos, que podem, ainda, ser divididos em catiônicos e aniônicos, incluem, em sua síntese, além de um monômero principal e de um monômero responsável pelas ligações cruzadas, um monômero iônico (p.ex., metacrilato de sódio). Tais géis têm, comparativamente aos não-iônicos, uma capacidade de expansão bem superior e, como será detalhado no próximo item, constituem os géis poliméricos superabsorventes. Nesses géis, adicionalmente à expansão devido às ligações de hidrogênio e outras interações mais fracas, os íons são solvatados com maior intensidade comparados aos grupos funcionais não-iônicos, como resultado de fortes interações dipolo-íon, resultando em maior absorção (BUCHHOLZ, 1997). Na Figura 3 é possível observar um gel não-iônico e dois iônicos nos estados seco e expandido.

**Figura 3** - Comparação entre a capacidade de expansão de diferentes géis, sendo (a) um gel não iônico (b) um gel com 6% m/m de MS e (c) um gel com 14% m/m de MS




Fonte: Elaborada pela autora

### 3.1.3 Géis Poliméricos Superabsorventes

Quando um hidrogel apresenta uma capacidade de absorção de água superior a cerca de cem vezes a sua massa seca, ele é denominado gel polimérico superabsorvente ou, simplesmente, polímero superabsorvente, usualmente representado pela sigla SAP (“Superabsorbent Polymer”) (KARADAG; ÜSÜM; SARAYDIN, 2002; ZHENG; ZHANG; WANG, 2007).

Polímeros superabsorventes representam uma importante classe de polímeros. São capazes de absorver grandes quantidades de água comparativamente a outros materiais absorventes (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1998). Devido às suas excelentes propriedades, esses materiais são usados em muitas aplicações, incluindo condicionadores de solo para agricultura, fraldas descartáveis, e absorventes femininos, entre outros.

São materiais com comportamentos peculiares e cientificamente relevantes. No estado seco, os SAPs são duros e se parecem com areia branca ou com açúcar de mesa. Tal semelhança desaparece quando o SAP é colocado em contato com água ou solução aquosa, pois gradualmente o polímero vai absorvendo água e se tornando flexível, se assemelhando a um gel.

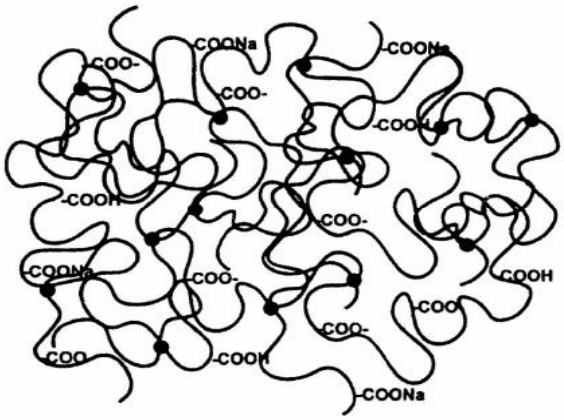
Contrariamente ao comportamento de esponjas, que liberam a água absorvida, quando espremidas com os dedos, o hidrogel é uma classe única de rede macromolecular que pode conter uma grande fração de solvente dentro de sua estrutura e retê-la, mesmo sob pressão. Além disso, possuem a capacidade de deformação e mobilidade, o que materiais rígidos não possuem devido ao seu menor módulo de elasticidade.

Alguns polímeros superabsorventes podem apresentar mudanças específicas sob determinadas variações do ambiente, como temperatura, pH, campo magnético, campo elétrico, entre outros, o que aumenta o interesse no uso desse material em diversas aplicações e áreas, como em medicina, engenharia de tecidos, biossensores, agricultura, processo de separação, tratamento de efluentes e produção de produtos de higiene. As características de memória de forma exibem perspectivas atraentes na área biológica e de materiais. Durante as últimas décadas, muitas atividades de pesquisa na área farmacêutica concentraram-se na descoberta ou síntese de novos sistemas de administração de medicamentos. Dessa forma, existe um lugar de destaque nas pesquisas relacionadas à liberação controlada de fármacos (GANJIA; FARAHANI; FARAHANI, 2010; HAQ; WANG, 2017; HE *et al.*, 2017; LOUZRI; BENNOUR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018).

Como dito, no último parágrafo do item anterior, a síntese de um polímero superabsorvente envolve, além do monômero principal e do reticulante, um comonômero iônico, responsável, em última análise, pela elevada expansão dos SAPs. Enquanto nos géis poliméricos não-iônicos, o principal mecanismo de solvatação da água é a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos do polímero, nos géis iônicos, que constituem os SAPs, os grupos funcionais com carga negativa (p. ex.: carboxilatos), ou positiva (p. ex.: quaternários de amônia) proporcionam interações mais fortes (íon-dipolo) entre o polímero e as moléculas de água e aumentam o potencial de absorção. A elevada capacidade de expansão se dá por essas fortes interações íon-dipolo e pela repulsão eletrostática entre os íons fixados nas cadeias poliméricas (KARADAĞ; ÜZÜM; SARAYDIN., 2002; LEITE *et al.*, 2017; DAVIS; KELLEY; ERK, 2018; SADA, 2018; ÖZEROĞLU; IPEK, 2018).

A Figura 4 mostra uma representação esquemática de um SAP, com grupo funcional carboxilato.

**Figura 4** - Representação esquemática de um SAP com grupo funcional carboxilato




*Fonte: BUCHHOLZ, 1997a*

A estrutura da rede polimérica de um hidrogel superabsorvente, constituída por longas cadeias poliméricas reticuladas, é composta por regiões hidrofílicas, capazes de interação com a água, tanto por ligações de hidrogênio e outras interações mais fracas, quanto por interações íons-dipolo, e por regiões hidrofóbicas. O grau de expansão dos SAPs é consequência da proporção entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, modulada pelo tamanho das cadeias e pela densidade de reticulação, adicionalmente ao potencial de dissociação de grupos funcionais ionizáveis ligados às cadeias (MAHINROOSTA *et al*, 2018). Os grupos funcionais mais comuns são as hidroxilas (-OH), os ácidos carboxílicos (-COOH) e as aminas primárias (-CONH) e secundárias ($CONH_2$), grupos sulfônicos (-$SO_3H$), e outros grupos que podem ser encontrados dentro do esqueleto do polímero ou como cadeia laterais (QUEIROZ, 2010; GANJIA; FARAHANI; FARAHANI, 2010; BHADANI; MITRA, 2016; PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018). Os hidrogéis superabsorventes são, portanto, polieletrólitos, devido aos grupos funcionais ionizáveis, ao longo das cadeias poliméricas. Como resultado, tem-se, na rede polimérica, íons fixos e íons livres. Os íons fixos podem ser cátions ou ânions, dependendo do grupo funcional, sendo os livres, majoritariamente, contra-íons.

#### 3.1.3.1 Síntese de géis poliméricos superabsorventes

O comportamento de expansão dos géis poliméricos superabsorventes está diretamente ligado à sua estrutura de rede, e tal estrutura está intimamente relacionada às condições de síntese. Nesse sentido, é importante o entendimento da reação de polimerização que leva à formação dos SAPs, visando a correlação dos parâmetros de síntese com as propriedades físicas finais, particularmente aquelas associadas à capacidade de expansão (BAKER *et al.*, 1994; DURMAZ; OKAY, 2000; MOHAN; MURTHY; RAJU, 2005; KOLTZENBURG; NUYKEN; MASKOS, 2017).

A formação de um gel, caracterizado como uma rede polimérica infinitamente grande, pode ocorrer a partir de uma reação de polimerização em etapas em sistemas polifuncionais, isto é, com reagentes com mais de dois grupos funcionais por molécula, ou a partir de uma reação de polimerização por crescimento em cadeia em sistemas com reagentes com duas ou mais insaturações.

A síntese de superabsorventes pode ocorrer em solução ou por técnicas de emulsão/suspensão inversa. A polimerização em solução é preferida industrialmente devido à sua simplicidade e economia. A principal vantagem da polimerização por emulsão inversa é que esta técnica permite o alcance de altas massas molares e altas taxas de reação durante a polimerização (CHOUDHARY, 2009).

A formação de reticulações consiste em juntar pares de unidades estruturais pertencentes a moléculas primárias diferentes. Cada par é selecionado aleatoriamente, sendo necessário somente que estejam próximos. Em geral, a funcionalidade da ligação entre cadeias é quatro.

A seguir, será descrito, de forma sucinta, o mecanismo da reação de copolimerização de monômeros insaturados, para a formação dos géis, sistemas que constituem o foco do presente trabalho. Será apresentada, portanto, uma breve revisão das reações de copolimerização, por crescimento em cadeia, em sistemas passíveis de reticulação, ou seja, aqueles em que pelo menos um dos monômeros apresenta pelo menos duas insaturações. Esse, também, é um assunto amplamente difundido na literatura de polímeros e será abordado apenas

para conhecimento dos principais fatores de síntese que podem influenciar na cinética de polimerização e nas propriedades dos polímeros formados (RODRIGUEZ, 1982; BILLMEYER, 1984; HIEMENZ, 1985; ODIAN, 2004).

Nas reações por crescimento em cadeia, os monômeros apresentam insaturações que, devido à sua baixa estabilidade, podem ser ativadas, por ação de radiação, como a ultravioleta, ou por iniciadores, como, por exemplo, espécies que se decompõem em radicais livres. Essas reações ocorrem ao longo de três etapas, com mecanismos distintos, quais sejam, iniciação, propagação e terminação, além de uma possível etapa de transferência.

Na polimerização por crescimento em cadeia, via mecanismo de radicais livres, na etapa de iniciação, o iniciador se decompõe em radicais livres que, por sua vez, reagem com os monômeros, gerando os denominados centros ativos, espécies instáveis à temperatura de síntese. Como, em geral, nesse tipo de polimerização, a concentração de espécies radicalares é pequena, comparativamente com a concentração de monômeros, poucos centros ativos são formados. Os radicais livres podem ser gerados de várias formas, incluindo a decomposição térmica de peróxidos ou hidroperóxidos orgânicos ou de compostos azo ou diazo, e como resultado de reações de oxi-redução, estas particularmente apropriadas em meio aquoso. O oxigênio é um agente inibidor na polimerização por radical livre.

A propagação é a etapa de adição sucessiva dos monômeros, resultando no crescimento gradativo da cadeia polimérica, com um decréscimo, a taxas constantes, da concentração de monômeros. Como poucos centros ativos foram formados, na etapa de iniciação, tem-se poucas cadeias em crescimento na etapa de propagação. Como resultado, o consumo de monômeros é lento, mas polímeros de elevada massa molar já são formados mesmo para baixas conversões de monômeros.

A etapa de terminação ocorre quando cadeias em crescimento reagem entre si e, como resultado tem-se um “polímero morto”, cadeias não ativadas, randomicamente emaranhadas. Pode ocorrer de duas maneiras: por combinação ou acoplamento, que resulta na formação de uma cadeia polimérica, com massa molar igual ao somatório das massas molares das cadeias em crescimento que

reagiram, e por desproporcionamento, que resulta na formação de duas cadeias, preservando-se as massas molares das cadeias em crescimento.

Conforme dito, além das três etapas – iniciação, propagação e terminação, pode ocorrer, ainda, reações de transferência para o iniciador, para o solvente ou para alguma impureza presente no sistema. Tais reações são indesejáveis, na medida em que consomem monômeros, formando subprodutos, implicando em diminuição da massa molar média do polímero formado. Além disso, a sua incorporação em modelos cinéticos não é trivial.

Os hidrogéis superabsorventes, a base de acrilamida, metacrilato de sódio e N.N'-metilenobisacrilamida, estudados no presente trabalho, conforme será detalhado no capítulo "Materiais e Métodos", foram sintetizados por copolimerização por crescimento em cadeia, via radicais livres, em solução. A cinética de copolimerização desse sistema pode ser descrita pelas etapas de iniciação, propagação e terminação, já descritas, e segue os modelos cinéticos, amplamente discutidos na literatura básica de polímeros (BILLMEYER, 1984; RODRIGUEZ, 1982; ODIAN, 2004), envolvendo a cinética de polimerização por crescimento em cadeia, via radicais livres, e a cinética de copolimerização, no caso um terpolímero, com um dos monômeros, com ligação vinílica, como principal (acrilamida), maior responsável pela formação das cadeias poliméricas, um deles como agente reticulante, um dieno (N,N'-metilenobisacrilamida), possibilitando a formação de ligações cruzadas, que confere ao polímero a estrutura de rede, e o terceiro como monômero iônico, também com ligação vinílica (metacrilato de sódio), possibilitando a formação do polietrólito, com íons fixos e livres e contra-íons livres.

O modelo cinético de polimerização por crescimento em cadeia, via radicais livres, estabelece a correlação entre a taxa de polimerização ($r_p$), os parâmetros cinéticos (constantes de velocidade das etapas de decomposição do iniciador – $k_d$ , de propagação - $k_p$ e de terminação – $k_t$), e as concentrações de iniciador ([I]) e de monômero ([M]), conforme a Equação 1.

$$r_p = [k_p (f\, k_d\, [I]) / k_t]^{1/2}\, [M] \qquad (1)$$

Sendo f um parâmetro de “sucesso da iniciação”, a fração de radicais formados que efetivamente iniciam a reação.

Esse modelo, validado experimentalmente para vários sistemas, conhecidos os parâmetros cinéticos e as concentrações iniciais de iniciador e de monômero, permite a determinação do tempo necessário para se atingir uma determinada conversão de monômeros. Conhecendo-se, a partir do comprimento cinético da cadeia, a correlação entre a conversão de monômeros e a massa molar do polímero formado, pode-se determinar o tempo necessário para se obter um polímero com uma determinada massa molar.

Na formulação do modelo cinético para a copolimerização, uma das hipóteses fundamentais é que a reatividade de uma cadeia em crescimento é determinada apenas pela última unidade monomérica adicionada, independentemente do tamanho da cadeia. Adicionalmente, a reatividade é sempre definida para um sistema binário. Portanto, considerando um sistema binário, composto pelos monômeros 1 e 2, se a última unidade monomérica incorporada por uma determinada cadeia em crescimento for o monômero 1, a reatividade desse monômero, no caso, monômero 1, é que determinará a próxima unidade a ser incorporada. Mesmo raciocínio caso a última unidade incorporada seja o monômero 2. A reatividade do monômero 2 determinará a próxima unidade a ser incorporada (ODIAN, 2004).

O modelo cinético de copolimerização, por meio da Equação do Copolímero (Eq. 2), para um sistema binário, estabelece a correlação entre a composição inicial da alimentação (concentrações iniciais dos monômeros – $[M_1]$ e $[M_2]$) e a composição do copolímero que está sendo formado, em cada instante (instantânea – $d[M_1]$ e $d[M_2]$), conhecidas as reatividades, $r_1$ e $r_2$, dos monômeros.

$$(d[M_1] / d[M_2]) = ([M_1] / ([M_2]) \{(r_1 [M_1] + [M_2]) / ([M_1] + r_2 [M_2])\} \qquad (2)$$

Na copolimerização, a reatividade de um monômero, definida para a etapa de propagação, significa, fisicamente, uma medida da tendência que um determinado monômero tem em incorporar ele mesmo, em relação à tendência que ele tem em incorporar o outro. É definida pela razão das constantes de velocidade das reações de incorporação do próprio monômero ($k_{11}$ ou $k_{22}$) e das reações de

incorporação do outro monômero ($k_{12}$ ou $k_{21}$). A reatividade do monômero 1, em relação ao monômero 2, é, então, dada pela Equação 3:

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (3)$$

Analogamente, a reatividade do monômero 2, em relação ao monômero 1, é dada pela Equação 4:

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (4)$$

A título de ilustração, se, em uma determinada copolimerização, ambos os monômeros têm reatividade muito superiores a 1, significa que ambos os monômeros têm maior tendência em incorporar eles mesmos. Consequentemente, o copolímero formado será um copolímero em bloco.

Como dito, sistemas reacionais, nos quais pelo menos um dos monômeros tem funcionalidade maior que dois, como é o caso do sistema objeto do presente estudo, são passíveis de reticulação. Uma consequência natural do processo de reticulação é a ocorrência de gelificação, em algum instante da polimerização. Nesse ponto, denominado “ponto gel”, observa-se a formação de um gel ou de uma fração de polímero insolúvel. O “ponto gel” pode, alternativamente, ser caracterizado como o ponto em que o sistema perde a fluidez. O gel corresponde à formação de uma rede infinita na qual as moléculas poliméricas estão reticuladas umas às outras, formando moléculas macroscópicas. O gel é, de fato, considerado como uma única molécula. A porção do polímero que permanece solúvel é referida como fração “sol”. À medida que a polimerização e a gelificação prosseguem, além do “ponto gel”, a quantidade de gel aumenta, em detrimento da fração “sol”. Observa-se uma mudança física significativa durante o processo de gelificação. A mistura reacional transforma-se em um polímero com viscosidade infinita (ODIAN, 2004).

A utilização de dienos no processo de copolimerização tem, portanto, como principal objetivo, a obtenção de uma estrutura polimérica reticulada. Esses monômeros, quando presentes em uma reação de polimerização, exceto em situação muito particular, produzirão ramificações ou polímeros reticulados. Em

função da distância entre as duas ligações duplas, a reatividade de uma pode ou não ser afetada pela reatividade da outra.

Na copolimerização de um monômero vinílico $M_1$ com um monômero divinílico $M_2$, com todos os grupos igualmente reativos, a composição do copolímero, dada pela razão das concentrações instantâneas de $M_1$ e $M_2$ ($d[M_1]/d[M_2]$), é igual a $[M_2]/[M_1]$, uma simplificação da Equação do Copolímero (Eq. 5). No ponto gel, a extensão de reação, denominada extensão crítica de reação, $p_c$, é igual a:

$$p_c = \frac{([M_1]+[M_2])}{[M_2]X_W} \tag{5}$$

sendo $X_w$ o grau de polimerização ponderal médio, que pode ser obtido na polimerização de $M_1$ na ausência do dieno $M_2$. Essa Equação (Eq. 5) se aplica, considerando-se uma distribuição aleatória de reticulação (BILLMEYER, 1984).

No que concerne à temperatura, observa-se que $r_1$ e $r_2$ variam relativamente pouco, devido ao fato das reações de propagação serem irreversíveis. Entretanto, as taxas de reação são, geralmente, dependentes da temperatura de síntese. O parâmetro utilizado para relacionar essa dependência é a velocidade ou constante específica de reação, *k*. Para reações elementares, essa constante quase sempre é expressa por:

$$k(T) = k_0 T^m e^{-E/RT} \tag{6}$$

sendo $m$ = 0, 1/2 ou 1, dependendo do modelo teórico específico que é usado, $E$ é a energia de ativação, $T$ é a temperatura e $k_0$ é o fator pré-exponencial da constante de velocidade. Tem-se um comportamento de acordo com a teoria clássica de Arrhenius para o caso em que m = 0; m = ½ é proveniente da teoria das reações biomoleculares em fase gasosa; e m = 1 está relacionado à teoria de estado de transição ou complexo ativado.

### 3.1.3.2 Termodinâmica de géis poliméricos superabsorventes

A principal propriedade de um hidrogel superabsorvente é o seu grau de expansão, no equilíbrio. O equilíbrio de expansão, estudado por métodos gravimétricos, é uma metodologia simples, que permite a determinação da capacidade do gel se expandir em um determinado meio, no caso de um hidrogel, em água. Nesse método, o grau de expansão é determinado pelo grau de hidratação (S) calculado pela razão entre a massa de água absorvida e a massa do gel seco ($M_S$), sendo que a massa de água absorvida é igual à diferença entre a massa do gel expandido ($M_E$) e a massa do gel seco ($M_S$), conforme a Equação 7

$$S = \frac{(M_E - M_S)}{M_S} \tag{7}$$

Sua determinação envolve experimentos em que o gel seco é colocado em contato com a água, sob determinadas condições de temperatura e pH. Após um certo tempo, quando não há mais variação da massa do gel com o tempo, ou seja, na condição de equilíbrio, mede-se a massa do gel expandido e compara-se com a massa do gel seco, obtendo-se, dessa forma, o grau de hidratação.

A transferência de massa pode ser caracterizada, essencialmente, como um processo de difusão recíproca, como resultado de uma força-motriz, usualmente identificada como uma diferença de potencial químico. Quando um soluto é colocado em contato com um solvente, caso eles sejam mutuamente solúveis, devido à diferença de potencial químico, o soluto tende a se difundir para o interior do solvente e esse, por sua vez, tende a se difundir para o interior do soluto. Se as moléculas que constituem o soluto são infinitamente maiores que as que constituem o solvente, o solvente se difundirá para o interior do soluto muito mais rapidamente que o inverso. Tal processo ocorrerá até que os potenciais químicos do solvente fora e dentro do soluto se igualem, atingindo-se, portanto, o equilíbrio termodinâmico, caracterizado pela formação de uma solução. Caso o soluto fosse um polímero, uma solução polimérica seria formada, observando-se os critérios

de solubilidade mútua e de difusão preferencial do solvente para o interior do polímero.

Quando uma partícula de hidrogel é colocada em contato com água, do ponto de vista da transferência de massa, um fenômeno análogo ocorre. Apesar da difusão recíproca, a água, por ser uma molécula infinitamente menor, se difunde muito mais rapidamente para o interior da rede polimérica que o inverso. Quando a água se difunde, o hidrogel não se dissolve, devido à sua estrutura de rede, resultado da combinação de longas cadeias poliméricas entrelaçadas com reticulações. Não obstante, ele se expande, absorvendo a água, até que o potencial químico da água, dentro e fora do gel, se iguale, atingindo-se o equilíbrio termodinâmico. Portanto, um hidrogel expandido é equivalente a uma "solução polimérica", na qual o soluto não está solubilizado, um sistema unifásico, em equilíbrio. As cadeias poliméricas reticuladas, que constituem a rede polimérica, têm, inicialmente, uma configuração preferencial, determinada pela sua condição de síntese e pela vizinhança em que se encontram, caracterizada por um movimento randômico, a uma distância média de uma determinada posição. À medida que a água se difunde para o interior da rede polimérica, a configuração preferencial das cadeias é perturbada, de forma crescente, pois elas têm que se alongar para acomodar o volume adicional das moléculas de água. Como consequência, o volume da partícula aumenta até que a força resultante da elongação das cadeias da rede polimérica contrabalanceie aquela resultante da força-motriz responsável pela difusão da água para o interior, cessando tal difusão, observando-se uma situação de equilíbrio termodinâmico. Esse equilíbrio, caracterizado por um determinado grau de expansão, é intrinsecamente dependente da estrutura da rede polimérica da partícula de hidrogel e da natureza das interações da água com o hidrogel.

O comportamento termodinâmico de hidrogéis, quando colocados em contato com a água, pode, então, ser descrito pela análise do fenômeno de expansão, limitado pela capacidade de elongação das cadeias da rede polimérica para acomodação das moléculas de água, até que o equilíbrio seja atingido. A expansão corresponde à formação de um sistema unifásico gel-água, como resultado da difusão de água para o interior da rede polimérica, propiciada por interações favoráveis polímero-solvente, com as cadeias poliméricas assumindo uma nova

configuração, mais alongada, para acomodação das moléculas de água. Portanto, termodinamicamente, tal expansão é acompanhada por uma diminuição da denominada energia livre de mistura, associada às interações favoráveis polímero-solvente. Por outro lado, como já descrito, para que tal expansão ocorra, é necessário o alongamento das cadeias poliméricas, de forma a acomodar as moléculas de água. Tal alongamento representa uma modificação da configuração preferencial da rede polimérica para uma nova configuração, instável do ponto de vista termodinâmico. Logo, termodinamicamente, tal expansão é acompanhada por um aumento da denominada energia livre elástica, associada à "reação" da rede polimérica à expansão. O equilíbrio é alcançado quando o abaixamento da energia livre de mistura ($\Delta G_M < 0$) se iguala à elevação da energia livre elástica ($\Delta G_E > 0$), resultando em uma variação de energia livre igual a zero ($\Delta G$), conforme a Equação 8 (FREITAS, 1986; COSTA, 1997).

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_E = 0 \qquad (8)$$

Conforme já dito, no item 3.1.2, outro aspecto importante associado aos géis poliméricos é a instabilidade potencial do sistema constituído pela rede polimérica expandida e a vizinhança, quando variáveis como temperatura, pressão, pH e composição química são modificadas. Tais modificações podem desfavorecer as interações polímero-solvente, diminuindo a contribuição do termo de mistura ($\Delta G_M$), de forma que o gel se contraia, atingindo um novo equilíbrio, caracterizado por um volume menor. É como se a "força" responsável pela expansão diminuísse, ou seja, menor módulo de $\Delta G_M$, possibilitando que um novo equilíbrio seja atingido com uma menor perturbação da rede polimérica, ou seja, menor módulo de $\Delta G_E$.

Em um hidrogel superabsorvente, pelo fato de ser um gel polimérico iônico, as interações favoráveis polímero-solvente são de natureza distinta. Por um lado, tem-se as interações características dos géis poliméricos não-iônicos, sendo as ligações de hidrogênio a principal delas. Adicionalmente, tem-se as interações mais fortes (íon-dipolo) entre o polímero e as moléculas de água, resultante da presença de grupos funcionais iônicos na sua estrutura.

Portanto, nesses sistemas, do ponto de vista termodinâmico, ambas as interações devem ser incluídas na componente associada às interações favoráveis polímero-

solvente ($\Delta G_M$), responsáveis pela expansão dos hidrogéis. Como essas interações resultantes do caráter iônico dos SAPs são as principais responsáveis pela sua elevada expansão, além de serem de natureza absolutamente distinta, é usual, na descrição termodinâmica dos hidrogéis superabsorventes, separar essa componente ($\Delta G_M$), em duas contribuições, ambas relativas à variação da energia livre de mistura. Uma, resultante das interações polímero-solvente "clássicas", particularmente ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos do polímero, a qual preserva a nomenclatura, continuando a ser referida como $\Delta G_M$. E a outra, resultante das interações iônicas, referida como $\Delta G_i$. Portanto, o equilíbrio, para hidrogéis superabsorventes, é alcançado quando o somatório do abaixamento das energias livres associadas às interações polímero-solvente, responsáveis pela expansão dos hidrogéis ($\Delta G_M + \Delta G_i$) se iguala à elevação da energia livre elástica ($\Delta G_E$), resultando em uma variação de energia livre igual a zero ($\Delta G$), conforme a Equação 9 (BUCHHOLTZ; GRAHAM, 1998; PACHECO, 2014).

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_i + \Delta G_E = 0 \qquad (9)$$

O grau de expansão de um hidrogel superabsorvente depende de parâmetros associados à vizinhança, incluindo temperatura e pH, e de parâmetros de síntese, os quais podem ser controlados na polimerização, incluindo temperatura, concentração de monômeros (principal, iônico e reticulante) e concentração de iniciadores. Os parâmetros externos determinam a "qualidade" do solvente, a qual, termodinamicamente, pode ser representada pelo parâmetro de interação polímero-solvente, também denominado parâmetro de interação de Flory ($\chi$) (Flory, 1953). Os parâmetros de síntese irão influenciar na estrutura da rede polimérica, incluindo grau de reticulação, grau de entrelaçamento das cadeias, densidade de cargas na cadeia e contribuição relativa das interações hidrofílicas e hidrofóbicas.

O comportamento de polímeros na presença de solventes é bastante característico e diferente daquele de solutos de baixa massa molar. A teoria de Flory-Huggins (FLORY, 1942; HUGGINS, 1942a; 1942b; 1942c) representa a descrição mais importante e fundamental da termodinâmica de soluções poliméricas, formulada a partir da observação do comportamento anômalo de

misturas de solutos de elevada massa molar com solventes, conhecida como “teoria da rede cristalina líquida”. Nessa teoria, uma solução polimérica é tratada como uma rede cristalina líquida e, devido à diferença de “tamanho” entre as moléculas de soluto (polímero) e de solvente, cada célula dessa rede é ocupada por uma molécula de solvente ou por um segmento de molécula de polímero, equivalente, em tamanho, a uma molécula de solvente. A partir dessa consideração, a teoria de Flory-Huggins descreve a variação da energia livre que acompanha a formação de uma solução polimérica ($\Delta G_M$) (FLORY, 1953; BILLMEYER, 1984).

Apesar da teoria de Flory-Huggins apresentar boa correlação com resultados experimentais para vários sistemas, ela apresenta limitações, como o fato de não prever que uma solução polimérica muito diluída deve ser descontínua na sua estrutura, consistindo de domínios ou aglomerados de segmentos de cadeia polimérica em meio a regiões de solvente puro. Face a essas limitações, ao longo dos 40 anos seguintes à formulação da teoria de Flory-Huggins, várias teorias foram propostas para descrição da formação de soluções poliméricas, várias delas formuladas por Flory e colaboradores (FLORY; KRIGBAUM, 1950; FLORY; MARK, 1964; FLORY, 1965; EICHINGER; FLORY, 1968: FLORY, 1970), bem como por outros autores (PRIGOGINE, 1957; FREEMAN; ROWLINSON, 1960; PATTERSON; DELMAS, 1970; DUSEK, 1973; SANCHEZ; LACOMBE, 1976; TANAKA *et al.*, 1980; ILAVSKY, 1981). É importante destacar que todas as formulações teóricas para descrever o comportamento termodinâmico de soluções poliméricas têm, como base, a teoria de Flory-Huggins.

A termodinâmica de géis poliméricos, desde as primeiras formulações, propostas para géis não-iônicos, é baseada na descrição do comportamento de expansão de uma rede polimérica pura, amorfa e isotrópica, colocada em contato com um solvente puro. A variação da energia livre é composta por dois termos: a variação da energia livre de mistura, dada pela teoria de Flory-Huggins, e a variação da energia livre elástica, resultante da expansão da rede polimérica. Assumindo expansão isotrópica, o termo elástico é considerado análogo à deformação da borracha (FLORY, 1953; BILMMEYER, 1984).

Os modelos termodinâmicos para géis iônicos, como é o caso dos hidrogéis superabsorventes, assumem que a variação da energia livre, resultante do contato do hidrogel com a água e a sua consequente expansão, pode ser expressa, conforme já destacado anteriormente, pela soma de três contribuições (Eq. 9). O estado de equilíbrio é atingido quando o somatório das contribuições ($\Delta G_M$, $\Delta G_i$ e $\Delta G_E$) é igual a zero.

Relativamente ao termo de mistura clássico ($\Delta G_M$), cumpre destacar a importância da ligação de hidrogênio, a mais importante e intensa das forças secundárias. A característica de orientação espacial, induzida pela ligação de hidrogênio, é um aspecto fundamental, do ponto de vista entrópico, para o entendimento do comportamento termodinâmico dos hidrogéis superabsorventes.

O termo elástico ($\Delta G_E$) está diretamente ligado à formação da rede polimérica e às características estruturais dessa rede. A versatilidade configuracional é, talvez, a característica estrutural mais importante dos polímeros. As moléculas poliméricas podem assumir uma grande variedade de formas irregulares por meio das rotações das ligações das cadeias. O número total de configurações cresce exponencialmente em função do número de ligações simples presentes e por isso é útil a aplicação de métodos estatísticos para descrever a distribuição das configurações.

Uma cadeia pode ser modelada em diferentes níveis de complexidade. O modelo mais simples é o da cadeia unida livremente, no qual as ligações são conectadas por junções universais de modo que duas ligações consecutivas podem adotar qualquer direção uma em relação a outra com igual probabilidade. As ligações da cadeia são representadas por n vetores de igual magnitude, sem restrição de direção (ERMAN; MARK, 1997). De acordo com o Modelo de Kuhn, em cadeias poliméricas reais, a direção assumida por uma dada ligação é fortemente influenciada pela direção da ligação precedente na cadeia. A natureza exata das restrições na direção da ligação depende especificamente da estrutura da cadeia. Invariavelmente, o efeito resultante é expandir a configuração em comparação com a cadeia anterior. A formação da rede polimérica ocorre pela incorporação de reticulações nas moléculas primárias N. Primeiramente, as reticulações são introduzidas intermolecularmente, até que isto não seja mais possível. Depois que

N-1 reticulações foram introduzidas desta forma, o sistema será uma molécula gigante, mas não será uma rede. As reticulações adicionais serão necessariamente intramoleculares e a estrutura irá adquirir características de uma rede (FLORY, 1953).

Hipoteticamente, a formação da rede polimérica ocorre em duas etapas. Na primeira, todas as cadeias são unidas através de ligações multifuncionais de tal maneira a formar uma molécula gigante com estrutura acíclica, como uma árvore. Na segunda etapa, $\xi$ pares de funções podem ser unidos pela combinação de pares de terminações de cadeia não reagidos, de terminações de cadeia que retêm grupos funcionais não consumidos na primeira etapa e de pares de junções próximos a funções reativas. A rede final pode reter sítios não reagidos na forma de terminações de cadeia não combinadas, ou ligações tendo grupos funcionais não reagidos (PACHECO, 2014).

A termodinâmica de polímeros superabsorventes pode ser associada à termodinâmica da elasticidade da borracha, visto que estes materiais têm comportamento similar, ou seja, possuem a capacidade de sofrer grandes deformações sem se romper e recuperar as dimensões iniciais depois de removida a tensão. As principais teorias desenvolvidas por Flory e coautores concentram-se no termo elástico, associado à deformação da borracha.

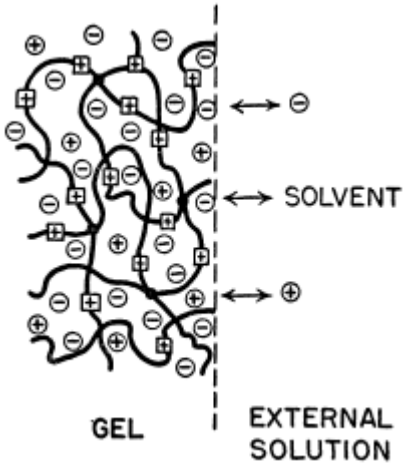
O que diferencia a borracha das outras classes de materiais poliméricos, como, por exemplo, os plásticos, é a presença de longas cadeias poliméricas, conectadas por ligações cruzadas. No estado não perturbado, as cadeias se organizam em arranjos aleatórios, mas são capazes de sofrer rearranjos, assumindo outras configurações. Quando a borracha é submetida a uma tensão externa, pode sofrer uma grande deformação devido ao rearranjo das configurações das cadeias. Além de cadeias longas, o sistema deve possuir mobilidade interna para permitir os rearranjos durante a deformação e recuperação.

Os modelos termodinâmicos da elasticidade da borracha baseiam-se na configuração das cadeias poliméricas. Dentre os vários modelos propostos, cumpre destacar a teoria elementar de Kuhn-Treloar (ERMAN; MARK, 1997), a teoria da rede fantasma de James e Guth (JAMES; GUTH, 1943), o modelo da

rede restringida de Ronca e Allegra (ERMAN; MARK, 1997), e a teoria estatística das redes aleatórias, desenvolvida por Flory (FLORY, 1976). Todas essas teorias têm, como principal fundamento, o fato de que, como as cadeias são unidas livremente, todos os arranjos espaciais possuem a mesma energia e a deformação da rede é puramente entrópica ($\Delta H_E = 0$). Então, $\Delta G_E$ é equivalente a $-T\Delta S_E$, sendo $\Delta S_E$ a mudança na entropia associada à alteração na configuração da rede. Detalhes sobre esses modelos podem ser encontrados em Pacheco (PACHECO, 2014).

A teoria de Flory-Rehner, formulada inicialmente em 1943, para géis poliméricos não-iônicos, posteriormente expandida para géis iônicos, considera que o equilíbrio entre o gel iônico expandido e as vizinhanças se assemelha ao equilíbrio de Donnan para membranas. O polímero age como uma membrana, prevenindo que os substituintes carregados, distribuídos aleatoriamente ao longo do gel, se difundam para a solução externa. A força de expansão resultante da presença das cargas fixas pode ser identificada como a pressão de expansão, ou pressão osmótica, através da membrana semipermeável em um equilíbrio de Donnan típico, como mostrado na Figura 5 (FLORY, 1953).

**Figura 5** - Esquema representativo do gel iônico expandido em equilíbrio com a solução eletrolítica. Cargas fixas positivas




Fonte: FLORY, 1953

De acordo com a teoria de Flory-Rehner, para géis poliméricos iônicos, a pressão osmótica do sistema gel polimérico / solvente ($\pi$), no equilíbrio, é resultado da soma de três contribuições, cada uma delas, correspondendo a cada uma das variações da energia livre.

A contribuição iônica à pressão de expansão é causada pela diferença de concentração dos contra-íons entre o gel e a solução externa. Para descrever este efeito completamente, as interações íon-íon, íon-solvente e íon-polímero deveriam ser consideradas. A teoria ideal de Donnan ignora estas interações (OKAY; AKKAN, 1998).

A contribuição iônica, de acordo com o equilíbrio de Donnan, é a diferença de pressão dos íons móveis dentro e fora do gel, conforme a Equação 10.

$$\boldsymbol{\pi_{ion} = RT \sum_i \left(c_i^g - c_i^s\right)} \qquad (10)$$

na qual:

$c_i^g$ é a concentração de todos os íons móveis na fase gel e

$c_i^s$ é a concentração de todos os íons móveis na fase líquida externa, que está em equilíbrio com o gel.

No modelo de Peppas (PEPPAS; PEPPAS,1991), a teoria de Flory-Rehner é retomada e, para o termo iônico, propõe-se uma alternativa para o equilíbrio de Donnan. Para um gel polimérico em contato com uma solução, considera-se que o termo iônico é devido à diferença de potencial químico do solvente dentro e fora do gel. Para uma rede polimérica aniônica, tem-se que os íons livres são, majoritariamente, íons positivos, os contra-íons, somados a uma pequena quantidade de íons negativos. Portanto, a concentração das cargas positivas dentro do gel é devida somente à presença de íons positivos livres, os contra-íons. Já a concentração de íons negativos é dada pela soma dos íons negativos presentes na estrutura da rede polimérica com os íons negativos livres.

A presença de íons e de contra-íons na rede polimérica, na presença de água, leva à diferença de pressão osmótica entre o gel e a fase aquosa. Essa diferença de pressão osmótica atua como força-motriz, o que leva à penetração da água na rede até que a diferença de pressão seja zero. Como resultado, qualquer concentração de íons livres aumentará a diferença de pressão, o que promoverá uma maior expansão do gel. Deve se notar que, aumentando-se a quantidade de grupos funcionais de hidrogéis, a quantidade de íons livres também será

aumentada. Com o aumento de íons, ocorrerá uma repulsão eletrostática entre as cadeias, o que causará um incremento da expansão (PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018).

## 3.2 Estado-da-arte

Como já destacado no primeiro capítulo, “Introdução”, géis poliméricos e, particularmente, hidrogéis superabsorventes têm sido amplamente estudados e utilizados, nos últimos 30 anos, em muitas aplicações e áreas. Vários desses estudos têm como foco a correlação entre as variáveis de síntese e o comportamento de expansão, principal propriedade desses sistemas. Outro foco de estudo tem sido o desenvolvimento de sistemas específicos para determinadas aplicações. A seguir, será feita uma compilação de alguns desses trabalhos, destacando-se os objetivos e os principais resultados e conclusões.

Fatores como o grau de reticulação, a densidade de carga na cadeia polimérica e a existência de cadeias mais densas e entrelaçadas podem ser correlacionados à concentração de reticulantes, monômeros iônicos e monômeros totais, respectivamente, utilizados na síntese do gel (OKAY; SARIISIK, 2000).

O aumento da concentração de reticulantes favorece a formação de ligações cruzadas das cadeias, aumenta a rigidez do gel e diminui a capacidade de expansão. Mas, além da concentração, outros fatores, como eficiência e caráter hidrofílico do reticulante são responsáveis pelo desempenho do gel na absorção de água. O uso de reticulantes distintos, em concentrações iguais, pode gerar géis com rigidez e expansão muito diferentes, como apresentado por Xue e colaboradores (2001), ao investigar géis formados com os reticulantes N,N’ - metilenobisacrilamida e glioxal bis(dialil acetato).

A rigidez do gel pode ser aumentada ou reduzida não só pela variação na concentração de agente reticulante, como também na variação da concentração de monômero. Uma elevada concentração de monômero principal promove a formação de cadeias maiores, o que promove um elevado grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas e consequentemente, uma menor mobilidade e

elasticidade das mesmas. (KIZILAY; OKAY, 2003; LEITE, 2009; BHADANI; MITRA, 2016; LOUZRI; BENNOUR, 2018). A redução da concentração de monômeros durante a síntese do gel leva à diminuição da capacidade de expansão, porque uma menor concentração de monômero leva à formação de cadeias menores, de baixas massas molares. A capacidade de expansão está relacionada ao tamanho da rede, e cadeias poliméricas mais longas tem capacidade de reter mais água (BHADANI; MITRA, 2016).

Por outro lado, a densidade de carga na cadeia polimérica, devido ao uso de monômeros iônicos é responsável pelo aumento da expansão do gel. A presença de íons possibilita as interações íon-dipolo com as moléculas polares da água e aumenta a repulsão eletrostática entre as cadeias. Vários estudos reportam o aumento da absorção de água, com o uso de monômeros iônicos, como os acrilatos e metacrilatos de sódio ou os monômeros ácidos (NI; ZHU, 2004; MOHAN; MURTHY; RAJU, 2005; DÍEZ-PEÑA; GARRIDO; RIENDA, 2002; SILVA, 2006).

A concentração de monômeros hidrofílicos intervém nas propriedades de expansão do SAP. A capacidade de expansão do hidrogel aumenta com o aumento dos grupos como metacrilatos de sódio, acrilatos ou monômeros ácidos, como ácido metacrílico, na cadeia polimérica. Tal comportamento se dá devido ao caráter hidrofílico desses radicais, que pode ser explicado pela formação de grupos iônicos quando esses se dissociam. A magnitude das cargas catiônicas e aniônicas é um dos fatores que podem influenciar nas interações eletrostáticas entre as cadeias, contribuindo para um maior alongamento das mesmas, promovendo maiores lacunas para acomodar a água absorvida pelo SAP, o que resulta em uma maior ou menor expansão dos hidrogéis (MOHAN; MURTHY; RAJU, 2005; LEITE, 2009; SADA, 2018). É conhecido que a presença de íons na rede polimérica intensifica a interação íon-dipolo com as moléculas polares da água, o que aumenta a capacidade de expansão do gel.

A temperatura também pode influenciar na resposta dos géis à expansão, tanto na cinética de expansão quanto no equilíbrio. Hidrogéis de poliacrilamida preparados a -18°C atingem o equilíbrio de expansão rapidamente se comparados aos géis preparados na temperatura em que o solvente (água) se encontra, no

estado líquido. Dinu e colaboradores (2007) atribuem este comportamento à formação de poros nos géis sintetizados nas temperaturas baixas, que facilitam a difusão da água para o interior do mesmo.

Nas polimerizações via radicais livres, o iniciador (KIZILAY; OKAY, 2003) tem grande influência na taxa de polimerização, bem como na massa molar do polímero resultante. Durante o processo polimerização, o iniciador afeta tanto o grau de reticulação, como o tamanho das cadeias que formarão a rede. Em um primeiro momento, o aumento da concentração de iniciador promove o aumento da capacidade de expansão do gel, depois ele passa a diminuir essa capacidade, o que indica que existe um valor ótimo de concentração. Tal fato pode ser facilmente interpretado pela química de polímeros. A baixa concentração de iniciadores reduz a capacidade de polimerização, por falta de formação de radicais livres, levando à redução na quantidade de cadeias formadas e consequente aumento na massa molar das mesmas, diminuindo, assim, a capacidade de expansão do SAP (JIANG; CAO; GUO, 2017). Já a elevada concentração de iniciadores pode gerar maior formação de radicais ativos, o que favorece a formação de um elevado número de cadeias com menor massa molar (DURMAZ; OKAY, 2000; MOHAN; MURTHY; RAJU, 2005).

A concentração de iniciadores foi estudada por alguns autores, como Wu e Liu (2008), Murthy e colaboradores (2006) e Mohan e coautores (2005), para avaliar a influência deste parâmetro de síntese na expansão dos géis. Para os autores, a variação destas concentrações afeta o tamanho das cadeias e o grau de reticulação. As reações por crescimento da cadeia são caracterizadas pela existência de poucos centros ativos, na iniciação, portanto, concentrações baixas de iniciador. Tais concentrações baixas levam à formação de cadeias mais longas, possibilitando a obtenção de géis poliméricos mais rígidos. A partir de uma concentração mínima de iniciador, que possibilite a iniciação de um número suficiente de cadeias para formação da rede tridimensional, o aumento da concentração de iniciadores resulta em géis que se expandem mais, até um certo ponto, a partir do qual as cadeias se tornam tão pequenas que os géis, se formados, não têm consistência física, podendo inclusive se solubilizar durante a expansão.

As propriedades mecânicas do gel também são influenciadas pela densidade de ligações cruzadas. A aleatoriedade da reação de reticulação promove hidrogéis de baixa resistência mecânica, o que limita sua aplicação tecnológica. Portanto, com um melhor entendimento sobre essa etapa da polimerização é possível melhorar as propriedades do gel e expandir sua gama de aplicações (HE *et al.*, 2017; PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018).

Karadag; Üzüm e Saraydin (2002) sintetizaram hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida com o monômero iônico acrilato de sódio, variando o tipo de reticulante e a quantidade de NaAc (0 a 80 mg). Foram empregados os reticulantes multifuncionais triacrilato de trimetilpropano (TMPTA), dimetacrilato de 1,4 butanodiol (BDMA), dimetacrilato de Etilenoglicol (EGMA) e MBA. Foram feitos experimentos de expansão em água e o grau de expansão percentual (S%) foi calculado. A expansão dos hidrogéis de acrilamida, sem a presença de NaAc, variou de 770 a 1420% enquanto que, com NaAc, variou de 860 a 12.870%. A elevação da expansão pode ser explicada pelo aumento de unidades aniônicas no hidrogel.

Em relação aos reticulantes, observou-se que a capacidade de expansão dos hidrogéis foi maior para o MBA, seguida do BDMA, EGMA e TMPTA, o que pode ser explicado pela estrutura molecular dos reticulantes. Enquanto o MBA, o BDMA e o EGMA são tetrafuncionais, o TMPTA é hexafuncional. Segundo os autores, moléculas de reticulante hidrofóbicas são colocadas entre as cadeias de monômeros e comonômeros. Se a densidade de reticulação aumenta, o volume hidrodinâmico dos hidrogéis diminui. Se o número de grupos hidrofóbicos cresce e o de hidrofílicos diminui, a taxa de expansão diminui.

Mohan, Murthy e Raju (2005) estudaram intensamente a capacidade de expansão de hidrogéis de acrilamida com diferentes monômeros iônicos e reticulantes, como é o caso dos superabsorventes desenvolvidos a partir da acrilamida com o metacrilato de potássio (KMA), utilizando como reticulantes o EGMA e Diacrilato de Butanodiol (BDDA). Foram obtidos hidrogéis com boa capacidade de expansão, principalmente com o reticulante EGMA, que se mostrou mais eficiente e produziu géis mais estáveis (MOHAN; MURTHY; RAJU, 2005). A expansão

máxima alcançada foi de 192,33 g/g para uma condição de síntese de 1g de AA e 0,25g de KMA.

Em outro estudo do mesmo grupo de pesquisa, utilizando acrilamida com o monômero iônico metacrilato de sódio, mantendo as outras condições anteriores, (MOHAN; MURTHY; RAJU, 2005) também foram obtidos bons resultados em termos de expansão, atingindo-se um máximo de 192,69g/g com o reticulante EGMA. A capacidade de expansão aumentou com o aumento de unidades de metacrilato de sódio na cadeia acrilamida devido à característica hidrofílica do grupo iônico, que promove um caráter iônico ao gel. Observou-se também que, um aumento da concentração de reticulante, tanto para o BDDA quanto para o EGMA, propiciou um aumento da capacidade de expansão até um limite máximo. Após este ponto, a expansão diminuiu devido ao decréscimo do espaço entre as cadeias copoliméricas, ou aumento da rigidez do gel. Novamente, a capacidade de expansão foi maior quando foi utilizado o reticulante EGMA.

Posteriormente, foram feitos novos experimentos com o monômero iônico metacrilato de cálcio (MOHAN; MURTHY; RAJU, 2005), que foi escolhido devido à natureza divalente do cálcio, que pode ser ligado a dois grupos carboxila das unidades de ácido metacrílico presentes no copolímero. Neste caso, foram usados como reticulantes o EGMA, o MBA e o Dialil ftalato (DP). A taxa de expansão dinâmica foi calculada.

Çaikara e Turan (2006) estudaram o efeito do tipo e quantidade de reticulante sobre o comportamento de expansão de hidrogéis termossensíveis de poli(terti-butilacrilamida-co-acrilamida). Os hidrogéis foram sintetizados por radical livre em solução de água e metanol. Foram usados como reticulantes o EGMA, MBA e BDDA. Foram feitos experimentos de expansão dinâmica e expansão no equilíbrio e as taxas de expansão foram calculadas. Os resultados de expansão dinâmica mostraram que, quanto maior a concentração de reticulante, menor a taxa e o grau de expansão, devido ao maior entrelaçamento entre as cadeias. Comparando-se a capacidade de expansão dos géis sintetizados com diferentes reticulantes, os hidrogéis com EGMA apresentaram maiores expansões. Já os hidrogéis reticulados com BDDA apresentaram as menores expansões, o que

pode ser explicado pela maior solubilidade deste reticulante, formando uma estrutura tridimensional densa, com maior entrelaçamento entre as cadeias.

Cemal Özeroglu (2018) estudou o comportamento de hidrogéis à base de acrilamida reticulados com N,N' - Metilenobisacrilamida em diferentes proporções molares e em concentrações constantes de iniciadores. Como resultado, foi observado que com a diminuição da concentração de reticulante, de modo que não comprometa a formação da rede tridimensional, resultou no aumento da expansão de equilíbrio do gel. Em seu trabalho, Ozeroglu também afirma que o aumento de grupos carboxilatos ionizáveis no processo de síntese promoveu um aumento da capacidade de expansão do hidrogel até um valor máximo, devido ao aumento da pressão osmótica iônica ou repulsão eletrostática entre os grupos carboxilatos da rede. No entanto, aumentando ainda mais a quantidade de monômero iônico na reação de polimerização, as capacidades de expansão dos géis começaram a diminuir.

LOUZRI e BENNOUR (2017) sintetizaram hidrogéis à base de ácido acrílico (AA) e hidroximetilacrilamida (NHMA) para utilização em liberação controlada de fertilizantes, mais especificamente, nitrato de potássio. Foi estudado o efeito causado pela variação na composição dos comonômeros utilizados durante a síntese dos géis no comportamento de expansão do gel. As propriedades de expansão foram estudadas em água destilada a diferentes temperaturas, em solução tampão com vários valores de pH em soluções salinas. Além disso o fertilizante KNO3 foi encapsulado na estrutura do hidrogel KHMA e AA. Os géis poli (hidroximetilacrilamida - co - ácido acrílico) [P (NHMA-AAx) ] foram preparados por polimerização via radicais livres em solução aquosa a 56ºC, usando como x: 96% molar, 92% molar e 87% molar de ácido acrílico, 0,27% molar da quantidade de monômeros totais de N, N' – Metilenobisacrilamida, utilizado como agente de reticulação e, por fim, 0,032%molar do total de monômeros de KPS, utilizado como iniciador. Os resultados indicaram que a capacidade de expansão dos hidrogéis P (NHMA-AAx) diminuiu com o aumento do teor de N-hidroximetilacrilamida na matriz polimérica. Segundo os autores, a razão para tal resultado foi a ligação de hidrogênio intermolecular entre os grupos carboxila e amida, com isso o número de grupos hidrofílicos do copolímero diminui. Assim, as interações das ligações de hidrogênio restringem o movimento ou relaxamento das cadeias que compõem

a rede do gel. Outro fator que pode ser observado é que o aumento da concentração do ácido acrílico durante a síntese promoveu um aumento da capacidade de expansão do gel.

Angar e Aliouche (2017) realizaram um trabalho que visava melhorar a capacidade de adsorção de proteínas em hidrogéis à base de acrilamida (AAm) e ácido maleico (MA), poli (AAm-co-MA). Os géis poliméricos foram sintetizados por copolimerização via radicais livres em água destilada, pois é solvente para todos os reagentes da reação. A síntese foi realizada utilizando-se diferentes porcentagens em massa de AAm e MA. As concentrações do reticulante N,N'–Metilenobisacrilamida (MBA) e do par redox persulfato de potássio (KPS) e N,N,N'.N'-tetrametileno diamina (TEMED) foi a mesma em todas as sínteses. O trabalho teve como objetivo observar como a acidez do comonômero aniônico afetou a adsorção de proteínas e o comportamento de expansão. Nos resultados do trabalho foi observado que a presença de alta quantidade de ácido maleico na síntese do gel promoveu um efeito significativo no comportamento de expansão do mesmo. Como esperado, a capacidade de expansão dos géis contendo MA foram superiores aos géis de poli (acrilamida) puros, ou seja, o aumento da concentração de MA promoveu um aumento na capacidade de inchaço da rede polimérica. Isso porque o ácido maleico possui grande hidrofilicidade e apresenta dois grupos ionizáveis. O aumento da capacidade de inchaço pode ser explicado pela repulsão eletrostática que ocorre entre os ânions presentes dentro da rede, o que fornece um aumento da elasticidade da mesma. Adicionalmente, pode-se concluir que a acidez do comonômero é um fator chave para o comportamento dos hidrogéis de copolímero.

Hussam-Aldeen e Atassi (2018) estudaram um novo método de síntese orgânica do polímero superabsorvente poli (acrilato-co-acrilamida) via hidrólise alcalina parcial da acrilamida usando irradiação microondas. Foram analisados a influência da concentração de monômero, do grau de hidrólise alcalina da acrilamida e a influência do reticulante MBA na capacidade de absorção de água do polímero superabsorvente. Os parâmetros operacionais foram otimizados de modo a produzir um hidrogel com absorção máxima e boa resistência mecânica. Concluem que o aumento de AM leva a uma diminuição na absorção de água, pois esse aumento leva a uma maior aproximação entre as cadeias poliméricas,

o que consequentemente promove uma reticulação eletrostática criada por ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas e isso diminui a capacidade de expansão do gel.

Bera, Dey e Chakrabarty (2014) estudaram o hidrogel poli (acrilamida-co-ácido itacônico), que é sensível à temperatura e ao pH. Os hidrogéis poli (acrilamida-co-ácido itacônico) absorvem uma quantidade consideravelmente maior que o hidrogel convencional de acrilamida. Através dos dados experimentais foi observado que ao aumentar a concentração de ácido itacônico na síntese do gel, o grau de expansão da rede polimérica aumenta. O hidrogel com 10% de ácido itacônico foi o que apresentou a capacidade de expansão máxima. O % de expansão diminui com o aumento adicional de monômero iônico. A adição do grupo polar –COOH na rede polimérica aumenta a hidrofilicidade do gel, isso porque o grupo ácido carboxílico do ácido itacônico ioniza parcialmente quando em contato com a água, formando o íon $–COO^-$, que atrai as moléculas polares de água para a rede reticulada, o que confere uma maior capacidade de expansão ao gel. Entretanto, os comportamentos dos dois grupos –COOH presentes no IA não são idênticos. O primário, sendo o mais reativo, se ioniza prontamente, enquanto o grupo secundário sofre uma dissociação mais lenta. No entanto, sob quaisquer circunstâncias, a dissociação do grupo carboxílico nunca é completa. Além disso, há a probabilidade de formação de ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do grupo carbonila $–CONH_2$ (amida) do monômero acrilamida com o átomo de hidrogênio do grupo –COOH do ácido itacônico, o que resulta em uma espécie de “rede/ gaiola” que pode conter grande quantidade de água.

Ani, Jamiri e Yaacob (2017) estudaram o efeito da concentração de reticulante na capacidade de expansão do SAP. Os SAPs foram sintetizados por polimerização de enxerto utilizando ácido acrílico (AA) como monômero, N, N-metileno bisacrilamida (MBA) como reticulante e persulfato de amônio (APS) como iniciador.

Anil e coautores (2019) reportaram um estudo visando o projeto e a otimização de um novo polímero eco -superabsorvente (SAP) com o objetivo de alcançar a sua capacidade de absorção máxima. Os géis foram sintetizados por polimerização

via radicais livres, utilizando acrilamida (AAm), ácido acrílico (AA), celulose (Cel), pozolana (Poz) e, um novo tipo de reticulante, Bis [2- (metacriloil oxietil] fosfato.

Lee e colaboradores (2018) reportaram um estudo de síntese de SAPs à base de polissacarídeos usando carboximetilcelulose (CMC) como componente principal. Os polissacarídeos são as principais fontes de SAPs de base biológica. O CMC é um importante derivado comercial de celulose e polímeros naturais aniônicos solúveis em água.

Jiang e coautores (JIANG; CAO; GUO, 2017) sintetizaram um copolímero superabsorvente (SAP), composto por ácido acrílico (AA), acrilamida (AM) e ácido-2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS) como monômeros. A síntese se deu em solução aquosa usando persulfato de potássio como iniciador e N, N' metilenobisacrilamida (NMBA) ou diacrilato de trietilenoglicol (TEGDA) como reticulante. A capacidade de expansão foi estudada de acordo com sua relação com as propriedades de síntese, como concentração e tipos de agentes de reticulação, iniciadores e monômeros. O aumento da quantidade de AMPS na síntese dos SAPs levou a diminuição da capacidade de expansão do gel. Segundo os autores, isso provavelmente aconteceu por 2 motivos. Por um lado, a hidrofilicidade do grupo $–SO_3H$ é menor que do –COOH (do ácido acrílico) em água destilada. Com isso, o SAP com grande quantidade de AMPS tem menor capacidade de absorção em água destilada. Por outro lado, géis com grande quantidade de AMPS e pequena quantidade de AM são mais fáceis de contrair que os géis com pequena quantidade de AMPS e grande quantidade de AM, levando à diminuição da capacidade de expansão. Os comportamentos de expansão dos SAPs foram semelhantes para os géis reticulados com NMBA e TEGDA. Para baixas concentrações de reticulante, a capacidade de expansão aumentou a concentração, até um certo limite (no caso do NMBA, é 0,05%). Concentrações acima desse valor levaram a uma diminuição na capacidade de absorção do gel.

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

## 4.1 Reagentes

Os monômeros utilizados para a síntese dos hidrogéis foram a acrilamida (AA), como monômero principal, o metacrilato de sódio (MS), como monômero iônico, e o N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), como agente reticulante. Foram, ainda, utilizados, o persulfato de amônio (APS) como iniciador, e o N,N,N',N'-tetrametilenodiamina (TEMED), como acelerador.

A escolha desse sistema teve por base os trabalhos anteriores do Grupo de Pesquisa em "Géis e Polímeros" da Universidade Federal de Minas Gerais – GPGP/UFMG, particularmente o trabalho desenvolvido, em nível de mestrado, por Leite (LEITE, 2009). Estudos preliminares realizados por Leite e colaboradores (LEITE, 2009; LEITE *et al.*, 2009; LEITE *et al*., 2017), envolvendo géis superabsorventes de acrilamida, copolimerizada com acrilatos e metacrilatos, variando-se o cátion (lítio, potássio, amônio e sódio) e com diferentes agentes reticulantes (N.N'-metilenobisacrilamida, 1,2-etilenoglicoldimetacrilato e 1,4-butanodioldiacrilato) demonstraram que o MS proporciona, em média, maiores graus de expansão dos hidrogéis, e que o MBA é capaz de produzir hidrogéis mais estruturados e fisicamente mais estáveis.

Todos os reagentes foram utilizados conforme recebido pelos fabricantes, sem tratamento ou purificação prévia. Na Tabela 1, são apresentadas algumas informações adicionais sobre os reagentes.

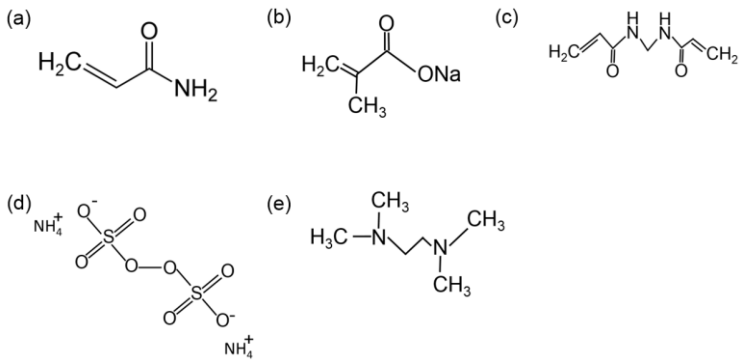
**Tabela 1 -** Informações adicionais sobre os reagentes utilizados

| Reagente | Sigla | Fabricante | Massa Molar (g/gmol) | Pureza (%) |
|---|---|---|---|---|
| Acrilamida $C_3H_5NO$ | AA | Fluka | 71 | >98,0 |
| Metacrilato de sódio $C_4H_5O_2Na$ | MS | Sigma-Aldrich | 108 | 99,0 |
| N,N'-metilenobisacrilamida $C_7H_{10}N_2O_2$ | MBA | Sigma-Aldrich | 154 | Não informada |
| Persulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$ | APS | Sigma-Aldrich | 228 | 98,0 |
| N,N,N',N'-tetrametilenodiamina $C_6H_{16}N_2$ | TEMED | Sigma-Aldrich | 116 | 99,5 |

Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 6, são apresentadas as fórmulas estruturais dos reagentes.

**Figura 6 -** Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados - (a) Acrilamida; (b) Metacrilato de Sódio; (c) N,N'-Metilenobisacrilamida; (d) Persulfato de Amônio; (e) N,N,N',N' - Tetrametilenodiamina




Fonte: Elaborada pela autora

## 4.2 Síntese dos hidrogéis

Os géis foram obtidos a partir da copolimerização dos monômeros AA, MS e MBA, em solução, sendo a água o solvente, utilizando-se, em todas as sínteses, para a iniciação, o par iniciador/acelerador (APS/TEMED) com concentração fixada em 0,05g de APS e 16µL de TEMED.

Para o estudo proposto, foram sintetizados, trinta e seis hidrogéis, variando-se as concentrações de monômeros. As sínteses foram divididas em três etapas. Na primeira etapa, foram sintetizados vinte e um hidrogéis, tendo, como referência, o trabalho de Leite (LEITE, 2009), desta feita com uma varredura mais fina no que tange à concentração do monômero iônico (MS). Na segunda etapa, foram sintetizados mais nove hidrogéis e, finalmente, na terceira etapa, mais seis hidrogéis.

Para a definição dos sistemas a serem sintetizados, para a primeira etapa, utilizou-se, como referência, a nomenclatura de Hjerten, a qual vem sendo, historicamente, adotada nos vários trabalhos do GPGP/UFMG, desde 1986, incluindo o trabalho de Leite (Leite, 2009). De acordo com essa nomenclatura, os géis são identificados pela sigla X/Y/Z sendo X a concentração em %m/v de monômeros totais (AA + MS + MBA), Y o percentual, em m/m, de reticulante (MBA) em relação à concentração de monômeros totais (AA + MS + MBA) e Z o percentual, em m/m, de monômero iônico (MS) em relação à concentração de monômeros totais (AA + MS + MBA). Por exemplo, para 100mL de solução, um gel, identificado como 10/1/2, foi sintetizado utilizando-se 10g (10%m/v) de monômeros totais. A massa de monômeros totais é composta por 0,1g (1%m/m) de reticulante, 0,2g (2%m/m) de monômero iônico e, o restante, 9,7g, de monômero principal (AA).

Para os sistemas sintetizados nas segunda e terceira etapas, as concentrações relativas dos monômeros foram definidas a partir de premissas relativas ao compromisso entre as variáveis de síntese e o comportamento de expansão dos

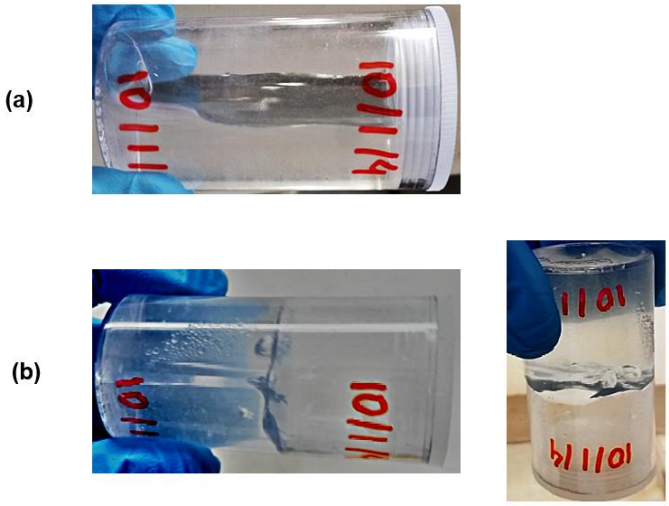
hidrogéis obtidos, abordagem que será discutida no capítulo “Resultados e Discussão”.

Os reagentes sólidos (acrilamida, metacrilato de sódio, N,N’-metilenobisacrilamida e persulfato de amônio) foram pesados em uma balança analítica, e o reagente líquido, no caso o N,N,N’,N’-tetrametilenodiamina, foi medido com o auxílio de uma pipeta automática. Em seguida, todos os reagentes mencionados anteriormente, com exceção do par iniciador-acelerador, foram adicionados a um recipiente plástico, contendo 20mL de água destilada, agitando-se suavemente, até a completa dissolução, com o auxílio de um agitador magnético.

A seguir, o recipiente contendo a mistura líquida foi levado para um banho térmico a 60ºC. Antes da adição do persulfato de amônio foi borbulhado nitrogênio durante 5 minutos, para a retirada do oxigênio presente na solução. Após a adição do APS, borbulhou-se nitrogênio por mais 5 minutos, de modo a homogeneizar e retirar qualquer oxigênio remanescente da solução. Logo depois, adicionou-se o N,N,N’,N’-tetrametilenodiamina, repetindo-se o procedimento anterior de borbulhamento de nitrogênio. Cumpre registrar que o borbulhamento de nitrogênio foi sempre brando, de forma que todo o oxigênio fosse retirado da solução, sem qualquer cisalhamento do líquido.

Por fim, o recipiente foi fechado, vedado com Parafilm™, e deixado no banho térmico, a 60ºC, até a completa gelificação, o que levou, aproximadamente, duas horas. Na Figura 7, o sistema, antes e após a gelificação, pode ser observado. Conforme destacado no item 3.1.3.1, quando a gelificação se completa, a mistura reacional transforma-se em um polímero com viscosidade infinita (ODIAN, 2004).

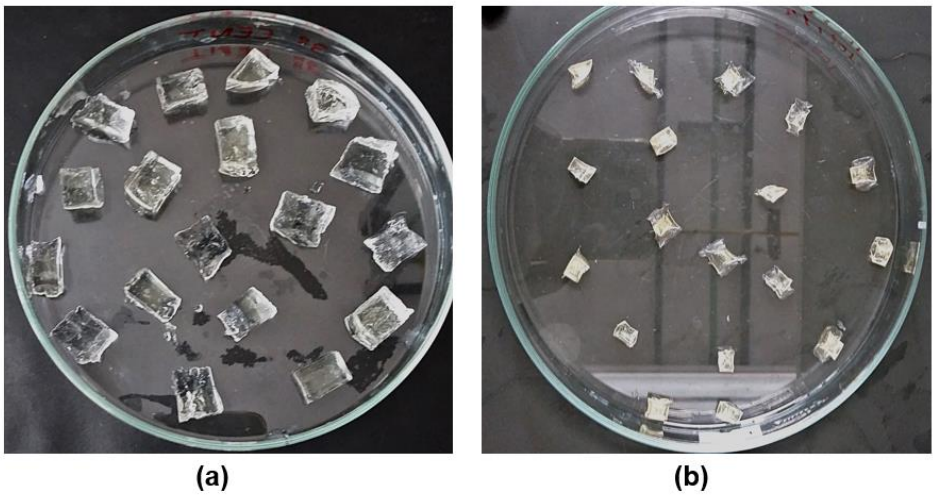
**Figura 7 -** (a) solução polimérica antes da gelificação (b) solução polimérica após a gelificação




Fonte: Elaborada pela autora

O gel foi, então, deixado em repouso, por 24 horas, para eventual incorporação de resíduos de monômeros não reagidos. A seguir, os géis foram cortados em pedaços de aproximadamente 1cm², lavados com água destilada para a retirada de monômeros não reagidos e, por fim, as amostras foram secas em uma estufa, à 55ºC, por aproximadamente 10 dias, até que a massa das mesmas fosse constante. Ao secar completamente, as amostras apresentavam cerca de 0,5 cm². Na Figura 8, pode-se observar o gel cortado após a completa gelificação e após a secagem. Deve-se ressaltar que o gel, após a completa gelificação, mostrado na Figura 8 (a), não necessariamente atingiu a sua capacidade de expansão máxima.

**Figura 8 -** (a) Gel logo após a gelificação (b) Gel seco




Fonte: Elaborada pela autora

## 4.3 Testes de expansão em água

Todos os géis sintetizados foram submetidos ao teste de expansão mássica. Esse teste consiste em determinar a massa de água que um determinado gel seco consegue absorver. Conforme dito no item 3.1.3.2, o grau de expansão, determinado pela capacidade de hidratação (S), é calculado pela razão entre a massa de água absorvida e a massa do gel seco ($M_S$). A massa de água absorvida é dada pela diferença entre a massa do gel expandido ($M_E$) e a massa do gel seco (Equação 7).

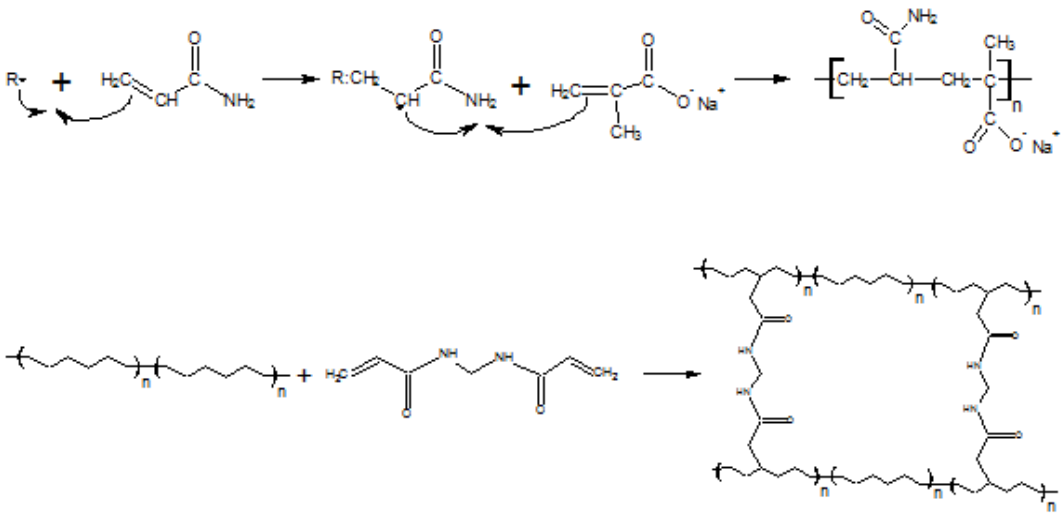
Todos os testes de expansão foram feitos em triplicata. Para a realização do teste adotou-se o procedimento, descrito a seguir. Foram selecionadas três amostras de gel, de cada um dos sistemas sintetizados, com massa variando entre 0,11 e 0,30g, para serem submetidas ao teste de expansão. Em seguida, cada amostra seca foi colocada em um béquer de 200mL, o qual foi completamente preenchido com água destilada Milli-Q. Tal procedimento foi realizado à temperatura ambiente, cerca de 25ºC. Após a imersão da amostra em água, ela foi deixada em repouso por 24h. Passado esse tempo, os géis já expandidos foram retirados dos béqueres com auxílio de uma peneira, o excesso de água que se encontrava sobre sua superfície foi removido com papel absorvente e, por fim, a amostra foi pesada para a determinação da capacidade de expansão. Passadas essas etapas, retornou-se o gel para o béquer, completando-o com água novamente. Tal procedimento de pesagem do gel expandido foi repetido diariamente até que o gel atingisse o equilíbrio de expansão, caracterizado pela invariância da massa da amostra, o que levou cerca de uma semana.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho, envolvendo a síntese dos hidrogéis, a base de acrilamida, metacrilato de sódio e N,N'-metilenobisacrilamida, e a sua caracterização em termos de grau de expansão, no equilíbrio. A apresentação dos resultados é feita, observando-se a cronologia de desenvolvimento do trabalho experimental, organizado ao longo de três etapas, cada uma delas envolvendo a síntese de uma série de hidrogéis superabsorventes e a determinação dos respectivos graus de expansão. Como já dito, a primeira etapa teve como "input" o trabalho desenvolvido por Leite (LEITE, 2009), em uma tentativa preliminar de corroborar ou não o caráter, aparentemente anômalo, da expansão dos hidrogéis, obtidos a partir da copolimerização dos monômeros AA, MS e MBA. Na segunda etapa, a definição dos sistemas a serem sintetizados e caracterizados foi feita, a título de sondagem, a partir do entendimento da influência das variáveis de síntese na estrutura da rede polimérica dos hidrogéis e o seu consequente comportamento de expansão. Já a definição da série de hidrogéis a serem obtidos e caracterizados, na terceira etapa, foi feita com o objetivo de elucidar o entendimento da correlação qualitativa entre variáveis de síntese, estrutura de rede e comportamento termodinâmico, propiciando uma discussão mais consubstanciada sobre a termodinâmica de hidrogéis superabsorventes, tendo como referência os SAPs estudados no presente trabalho. Nesse sentido, a discussão é feita à medida que os resultados obtidos em cada etapa são apresentados, cotejada com o estado-da-arte, quando pertinente. Ao final, é feita uma síntese de todos os resultados obtidos, identificando-se padrões de comportamento que permitam correlacionar o comportamento termodinâmico dos hidrogéis superabsorventes com os parâmetros de síntese.

Na Figura 9, o modelo proposto para a formação da rede polimérica, resultante da copolimerização da acrilamida com o metacrilato de sódio e com o N,N'-metilenobisacrilamida, é mostrado. Nesse modelo, observa-se a formação das cadeias poliméricas, compostas por acrilamida e metacrilato de sódio, e a reticulação das mesmas com o N,N'-metilenobisacrilamida.

**Figura 9** - Modelo para o mecanismo de formação da rede polimérica, resultante da copolimerização do sistema acrilamida / metacrilato de sódio / N,N'-metilenobisacrilamida



Fonte: LEITE, 2009

Para a discussão dos resultados obtidos, relativamente à expansão dos hidrogéis, no equilíbrio, algumas considerações quanto à reação de copolimerização, a seguir apresentadas, devem ser feitas (ODIAN, 2004).

A baixa concentração de iniciadores leva à formação de poucos centros ativos. Consequentemente, cadeias longas reticuladas serão formadas, com uma distribuição aleatória de reticulação, obtendo-se o "ponto gel". A partir desse ponto, praticamente não há qualquer incorporação adicional de unidades monoméricas ao sistema.

Resíduos de ambos os monômeros, a partir do instante em que se atinge o "ponto gel", podem tanto permanecer na solução não gelificada (fração "sol"), como retidos na rede polimérica, não incorporados às cadeias poliméricas. O monômero iônico, ionizável, poderá de dissociar em meio aquoso.

A cadeia polimérica formada é composta essencialmente por "meros" de acrilamida e de metacrilato de sódio.

A composição do copolímero sendo formado em cada instante, constituindo as cadeias poliméricas, é dada pela composição dos monômeros vinílicos (acrilamida e metacrilato de sódio) na alimentação, e o copolímero formado é aleatório.

O aumento da concentração desses monômeros leva a cadeias poliméricas mais

longas, portanto, mais susceptíveis ao entrelaçamento.

O aumento da concentração do monômero divinílico (N,N'-metilenobisacrilamida) leva a uma maior densidade de reticulação, limitada pelo tamanho das cadeias poliméricas. Maior densidade de reticulação significa redes poliméricas mais rígidas, portanto menos susceptíveis ao alongamento.

Adicionalmente, considera-se que não há qualquer diferença significativa entre os vários sistemas sintetizados, no que diz respeito aos resíduos dos reagentes utilizados, tendo em vista a reprodutibilidade dos sistemas sintetizados, em vários trabalhos anteriores do próprio GPGP/UFMG (FREITAS; CUSSLER, 1987; MIRANDA, 1990; SOUSA; MAGALHÃES; FREITAS 1998a; SOUSA, FREITAS; MAGALHÃES, 1998b; COSTA; FREITAS, 2002; OLIVEIRA; SILVA; FREITAS, 2004; SILVA, 2006; LEITE, 2009; QUEIROZ, 2010; TAVARES *et al.*, 2012; PACHECO *et al.*, 2014).

Conforme apresentado no item 3.1.3.2, do ponto de vista termodinâmico, a variação da energia livre, para um hidrogel iônico, quando colocado em contato com a água, é dada pela Equação 9.

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_i + \Delta G_E \qquad (9)$$

Na qual $\Delta G_M$ é resultante das interações polímero-solvente "clássicas", particularmente ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos do polímero, $\Delta G_i$ é resultante das interações iônicas, e $\Delta G_E$ é resultante da "resposta" da rede polimérica à expansão. No equilíbrio, para uma determinada temperatura e um determinado pH, $\Delta G = 0$, ou seja, o equilíbrio, para hidrogéis superabsorventes, é alcançado quando o somatório do abaixamento das energias livres associadas às interações polímero-solvente, responsáveis pela expansão dos hidrogéis ($\Delta G_M + \Delta G_i$) se iguala à elevação da energia livre elástica ($\Delta G_E$).

Relativamente ao termo de mistura clássico ($\Delta G_M$), cumpre destacar a importância da ligação de hidrogênio, a mais importante e intensa das forças secundárias. A característica de orientação espacial, induzida pela ligação de hidrogênio, é um aspecto fundamental, do ponto de vista entrópico, para o entendimento do comportamento termodinâmico dos hidrogéis superabsorventes.

Quanto ao termo iônico ($\Delta G_i$), dois aspectos são importantes. A concentração de monômeros iônicos na cadeia polimérica e o grau de dissociação dos grupos iônicos desses monômeros. A presença de íons e de contra-íons na rede polimérica, na presença de água, leva à diferença de pressão osmótica entre o gel e a fase aquosa. Essa diferença de pressão osmótica atua como força-motriz, o que leva à penetração da água na rede até que a diferença de pressão seja zero. Como resultado, qualquer concentração de íons livres aumentará a diferença de pressão, o que promoverá uma maior expansão do gel. Deve-se notar que, aumentando-se a quantidade de grupos funcionais de hidrogéis, a quantidade de íons livres também será aumentada. Com o aumento de íons, ocorrerá uma repulsão eletrostática entre as cadeias, o que causará um incremento da expansão (PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018).

O termo elástico ($\Delta G_E$), por sua vez, está diretamente ligado à formação da rede polimérica e às características estruturais dessa rede. A termodinâmica de polímeros superabsorventes pode ser associada à termodinâmica da elasticidade da borracha, visto que estes materiais têm comportamento similar, ou seja, possuem a capacidade de sofrer grandes deformações sem se romper e recuperar as dimensões iniciais depois de removida a tensão. Conforme destacado no item 3.1.3.2, os modelos termodinâmicos da elasticidade da borracha baseiam-se na configuração das cadeias poliméricas. Todos têm, como principal fundamento, o fato de que, como as cadeias são unidas livremente, todos os arranjos espaciais possuem a mesma energia e a deformação da rede é puramente entrópica ($\Delta H_E = 0$). Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, então, $\Delta G_E$ é equivalente a $-T\Delta S_E$, sendo $\Delta S_E$ a mudança na entropia associada à alteração na configuração da rede. Ao ser alongada, há um maior ordenamento da rede polimérica, diminuindo-se o número de configurações possíveis. Portanto, há uma diminuição da entropia, ou seja, $\Delta S_E<0$. Consequentemente, $\Delta G_E>0$. A intensidade da diminuição da entropia elástica depende da estrutura da rede polimérica.

Nesse sentido, pode-se dizer que a estrutura da rede polimérica do hidrogel representa o “estoque entrópico” disponível para a expansão. O “estoque entrópico” pode ser interpretado como o potencial que uma determinada rede polimérica apresenta de, a partir de uma entropia inicial, caracterizada por um certo número de configurações, reduzir essas configurações, quando colocada

em contato com a água, a uma determinada temperatura e a um determinado pH, em função de uma força-motriz, que resulta na entrada da água para dentro do hidrogel, até que o equilíbrio seja atingido. Por exemplo, redes com estrutura mais rígida têm um número inicial de configurações baixo, portanto, com um menor potencial de redução desse número de configurações. Consequentemente, têm um menor “estoque entrópico” sendo, pois, menos susceptíveis à expansão.

A estrutura da rede polimérica está associada aos parâmetros de síntese, particularmente aqueles que levam a cadeias mais ou menos longas, portanto, mais ou menos entrelaçadas, a cadeias mais ou menos reticuladas, a cadeias com maior ou menor proporção entre regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, a cadeias com maior ou menor concentração de grupos hidrofílicos de natureza iônica, e com maior ou menor capacidade de dissociação. Cadeias mais longas são obtidas quando, na síntese, tem-se poucos centros ativos e concentrações elevadas de monômeros, responsáveis pela formação das cadeias. Cadeias mais reticuladas são obtidas quando, na síntese, tem-se uma elevada concentração de agente reticulante para um determinado tamanho de cadeia, resultando em uma elevada densidade de reticulação.

Como já dito, hidrogéis superabsorventes têm sido muito estudados já há quase três décadas, observando-se, porém, uma lacuna significativa no tratamento termodinâmico desses SAPs. Naqueles trabalhos em que esse tratamento é abordado, nota-se que o enfoque é sempre no sentido de compartimentalizar os efeitos das diversas vaiáveis que afetam o sistema gel/solvente entre as contribuições elástica, de mistura e iônica (HUGLIN; LIU; VELADA, 1997; OKAY; AKKAN, 1998; XUE; CHAMP; HUGLIN, 2001; OKAY; SARIISIK, 2000; DÍEZ-PEÑA; GARRIDO; RIENDA, 2002; YILDIZ; ISIK; KIS, 2002; MOHAN; MURTHY; RAJU, 2002; KARADAG; ÜZÜM; SARAYDIN, 2002; NI; ZHU, 2004; KARADAG *et al.*, 2005; MOHAN, MURTHY, RAJU, 2005; SILVA, 2006; LEITE, 2009; QUEIROZ, 2010; KARADAG *et al.*, 2010; ABDURRAHMANOGLU; CILINGIR; OKAY,2011; YANG *et al.*, 2012; PETRUSIC *et al.*, 2012; LEITE *et al.*, 2017; ÖZEROĞLU; IPEK, 2018). Essa abordagem, além de complexa, tem se revelado incapaz de elucidar, minimamente, o compromisso entre os diversos parâmetros, em um sistema multivariável, definido como aquele sistema com várias entradas e saídas, em que

uma entrada afeta as várias saídas e, reciprocamente, uma saída é afetada por várias entradas. Como é o caso dos hidrogéis superabsorventes.

No presente trabalho, propõe-se, para o estudo termodinâmico, uma mudança nesse enfoque, ao se introduzir o conceito de “estoque entrópico”. Considerando que o hidrogel em estudo é sempre expandido em água, a uma temperatura (cerca de 25ºC) e a um pH (cerca de 6,5) determinados, considera-se que o hidrogel sintetizado consiste de uma rede polimérica tridimensional, com volume livre, com grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, e que, quando é sintetizada a partir de uma alimentação que contém monômero iônico, possui grupos iônicos, potencialmente dissociáveis, em sua estrutura. O compromisso entre os vários parâmetros de síntese resulta em uma rede polimérica com um maior ou menor número de configurações que, ao ser contatada com a água, terá esse número de configurações reduzido. A esse potencial de redução desse número de configurações, dá-se o nome de “estoque entrópico”. Tal abordagem simplifica, sobremaneira, o entendimento do comportamento de expansão desses hidrogéis, na medida em que trata um sistema multivariável, com várias entradas (parâmetros de síntese) e várias saídas (contribuições de mistura, iônica e elástica), como um sistema com várias entradas (parâmetros de síntese) e apenas uma saída. É a partir dessa abordagem que os resultados obtidos no presente trabalho são discutidos.

Todos os hidrogéis sintetizados, em todas as etapas, apresentaram boa estabilidade mecânica. Estudos anteriores (LEITE, 2009 e LEITE *et al*., 2017) mostram que o MBA, mesmo em concentração relativamente baixa de monômeros totais (10%m/v), é capaz de produzir hidrogéis mais estruturados e fisicamente mais estáveis que outros reticulantes, como o 1,2-etilenoglicol dimetacrilato (EGMA) que, para produzir géis estáveis, requer concentração de monômeros totais da ordem de 60% (LEITE *et al.*, 2017).

Observada a consideração feita no item 4.2, relativamente à nomenclatura de Hjerten, a qual foi utilizada como referência apenas para os sistemas que constituíram a primeira etapa, em todas as tabelas, com os géis sintetizados em cada etapa, mesmo para os géis das etapas 2 e 3, os quais não tiveram a definição

de sua composição referenciada pela notação de Hjerten, há uma coluna com tal nomenclatura, permitindo uma melhor análise comparativa.

Conforme dito no item 4.2, a utilização da nomenclatura de Hjerten, como referência para a definição da composição da série de géis a serem sintetizados na primeira etapa, se deveu ao fato de que, nessa etapa, buscava-se, como já dito, um refinamento dos experimentos feitos, com esse sistema, no trabalho de Leite (LEITE, 2009). Buscava-se a síntese de uma série de hidrogéis, com uma maior varredura, no intervalo estudado por Leite (LEITE, 2009), de 0 a 40%m/m de monômero iônico (metacrilato de sódio), fixando-se as concentrações de monômeros totais (10%m/v) e de reticulante (1%m/m).

Entretanto, ao se utilizar tal notação como referência para definição da composição dos hidrogéis a serem sintetizados, dificulta-se, sobremaneira, a alteração que se pretende em cada uma das variáveis, de forma a se analisar o seu efeito. Por exemplo, quando se fixa as concentrações de monômeros totais (10%m/v) e de reticulante (1%m/m) e varia-se a concentração de monômero iônico, de 10% para 40%m/m, raciocina-se com a premissa, não integralmente correta, de que a única mudança introduzida foi o aumento significativo do efeito relativo à contribuição do monômero iônico, ou seja, maior interação polímero-solvente. Na realidade, o aumento dessa concentração, mantendo-se constante a concentração de monômeros totais, se dá às custas da diminuição da concentração de acrilamida. Portanto, há um efeito significativo na estrutura da rede, no que concerne ao balanço hidrofílico-hidrofóbico, ao entrelaçamento das cadeias e à densidade de reticulação, efeito esse que vai muito além da simples análise da eventual maior interação polímero-solvente. É evidente que a análise, com toda a devida complexidade, pode ser feita, mas, sem dúvida, bem mais dificultada pelo fato de que a definição dos géis a serem sintetizados não partiu de hipóteses que pudessem contemplar toda a complexidade do sistema estudado, facilitando a interpretação dos resultados, em termos do grau expansão dos hidrogéis, da sua correlação com as variáveis de síntese e do tratamento termodinâmico. Por outro lado, uma vez definidos os parâmetros de síntese, a partir de premissas que se pretende validar, a nomenclatura de Hjerten apresenta a conveniência da análise comparativa. Fazendo uma analogia, pode-se dizer que a notação de Hjerten é como um número adimensional. Não é desejável definir-

se o estudo de um sistema a partir de números adimensionais, e sim a partir da definição das variáveis que compõem esses números. Mas, a partir da definição dessas variáveis, compô-las em números adimensionais facilita a análise comparativa e a interpretação dos resultados.

Na primeira etapa, conforme já dito no item 4.2, foram sintetizados vinte e um hidrogéis, cuja composição é apresentada na Tabela 2. Na Tabela 3 e na Figura 10, são apresentados os resultados relativos ao grau de expansão, determinado pela capacidade de hidratação (S), no equilíbrio, com os respectivos desvios-padrão, para os vinte e um hidrogéis sintetizados, nessa primeira etapa.

**Tabela 2 -** Composição dos géis sintetizados na primeira etapa (para 20mL de água)

| Número de Ordem | Notação de Hjerten | Composição | | |
|---|---|---|---|---|
| | | AA (g) | MBA (g) | MS(g) |
| 1 | 10/1/0 | 1,9800 | 0,0200 | 0,0000 |
| 2 | 10/1/2 | 1,9400 | 0,0200 | 0,0400 |
| 3 | 10/1/4 | 1,9000 | 0,0200 | 0,0800 |
| 4 | 10/1/6 | 1,8600 | 0,0200 | 0,1200 |
| 5 | 10/1/8 | 1,8200 | 0,0200 | 0,1600 |
| 6 | 10/1/10 | 1,7800 | 0,0200 | 0,200 |
| 7 | 10/1/12 | 1,7400 | 0,0200 | 0,2400 |
| 8 | 10/1/14 | 1,7000 | 0,0200 | 0,2800 |
| 9 | 10/1/16 | 1,6600 | 0,0200 | 0,3200 |
| 10 | 10/1/18 | 1,6200 | 0,0200 | 0,3600 |
| 11 | 10/1/20 | 1,5800 | 0,0200 | 0,4000 |
| 12 | 10/1/22 | 1,5400 | 0,0200 | 0,4400 |
| 13 | 10/1/24 | 1,5000 | 0,0200 | 0,4800 |
| 14 | 10/1/26 | 1,4600 | 0,0200 | 0,5200 |
| 15 | 10/1/28 | 1,4200 | 0,0200 | 0,5600 |
| 16 | 10/1/30 | 1,3800 | 0,0200 | 0,6000 |
| 17 | 10/1/32 | 1,3400 | 0,0200 | 0,6400 |
| 18 | 10/1/34 | 1,3000 | 0,0200 | 0,6800 |
| 19 | 10/1/36 | 1,2600 | 0,0200 | 0,7200 |
| 20 | 10/1/38 | 1,2200 | 0,0200 | 0,7600 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 21 | 10/1/40 | 1,1800 | 0,0200 | 0,8000 |

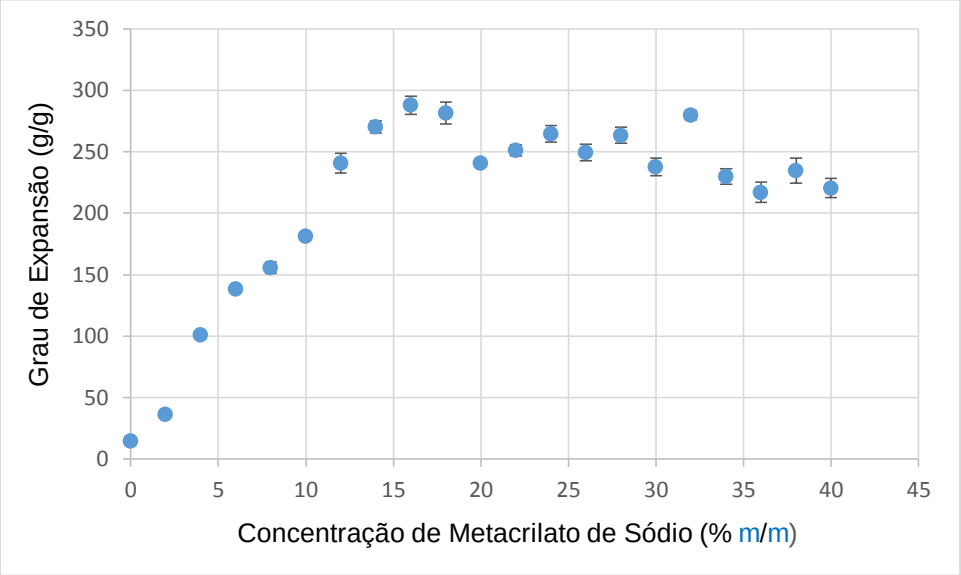
Fonte: Elaborado pela autora

**Tabela 3 -** Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na primeira etapa

| **Número de ordem** | **$S_{Médio}$ (g/g)** | **$\sigma_{n-1}$** |
|---|---|---|
| 1 | 14,54 | 0,84 |
| 2 | 36,46 | 0,93 |
| 3 | 100,92 | 1,13 |
| 4 | 138,48 | 2,47 |
| 5 | 155,67 | 4,65 |
| 6 | 181,30 | 2,89 |
| 7 | 240,62 | 8,09 |
| 8 | 270,37 | 4,96 |
| 9 | 287,83 | 7,29 |
| 10 | 281,54 | 8,94 |
| 11 | 240,92 | 0,49 |
| 12 | 251,24 | 4,49 |
| 13 | 264,60 | 6,92 |
| 14 | 249,43 | 6,60 |
| 15 | 263,52 | 6,69 |
| 16 | 237,82 | 7,24 |
| 17 | 279,84 | 3,68 |
| 18 | 229,80 | 6,31 |
| 19 | 217,02 | 8,33 |
| 20 | 234,59 | 10,25 |
| 21 | 220,46 | 7,92 |

Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 10 -** Grau de expansão, no equilíbrio, em função da concentração de monômero iônico, dos géis sintetizados, na primeira etapa.




Fonte: Elaborado pela autora

Para o estudo reportado neste trabalho, como pode ser observado pela análise da Tabela 2, as concentrações de monômeros totais (AA + MS + MBA) e de reticulante (MBA) foram mantidas constantes, variando-se a concentração de monômero iônico (MS), de 0%m/m a 40%m/m, em intervalos de 2%. De acordo com a nomenclatura utilizada, a variação de MS, mantendo-se constante a concentração de monômeros totais, significa uma variação proporcional na concentração de AA, já que não há alteração na concentração de MBA, na medida em que esta é expressa como percentual da concentração de monômeros totais, e é mantida constante.

A análise dos resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3 e na Figura 10, mostra que, para os sistemas estudados, com concentração de monômeros totais fixa e igual a 10%m/v e de reticulante, também fixa, e igual a 1%m/m, a partir de 4%m/m de MS (gel 3) o hidrogel obtido pode ser considerado superabsorvente, ou seja, tem um grau de expansão superior a 100g/g. O gel sintetizado sem a presença de MS (gel 1) tem um grau de expansão de apenas cerca de 15%, corroborando a importância do monômero iônico no que tange às interações polímero-solvente. Pode-se observar, ainda, que tal grau de expansão aumenta até 16%m/m de MS

(gel 9), situando-se em cerca de 287g/g, nessa concentração. Portanto, analisando-se o intervalo de 0%m/m a 16%m/m de MS, pode-se identificar uma taxa de expansão (TE), aproximadamente constante, de cerca de 17(g/g).$\%^{-1}$. O aumento percentual do grau de expansão, quando a concentração de MS é variada de 0%m/m a 16%m/m, é de, aproximadamente, 1.800% (19 vezes). Relativamente ao gel seco, o grau de expansão mássico, definido pela razão entre a massa do gel expandido e a massa do gel seco, do hidrogel 9 (16%m/m de MS) é da ordem de 28.700% (288 vezes).

Considerando toda a série estudada, nessa primeira etapa, os maiores graus de expansão foram observados para os hidrogéis com concentrações de MS no valor de 16%m/m (gel 9 -cerca de 287g/g), de 18%m/m (gel 10 - cerca de 282g/g) e de 32%m/m (gel 17 - cerca de 280g/g).

A partir do máximo de expansão, obtido para 16%m/m e 18%m/m de monômero iônico, na faixa estudada, até 40%m/m de MS (gel 21), observa-se uma pequena queda, com flutuações em torno de valores sempre elevados de graus de expansão, com um valor médio de cerca de 244g/g. Observando-se, para os sistemas estudados, os graus de expansão obtidos e os respectivos desvios-padrão das medidas, é razoável assumir-se que, após o aumento significativo do grau de expansão, variando-se a concentração de monômero iônico de 0%m/m a 18%m/m, após uma pequena diminuição, atinge-se um patamar de expansão, de 20%m/m a 40%m/m de MS (gel 11 a gel 21), com flutuações pouco significativas, considerando-se o elevado grau de expansão, o qual pode ser representado pelo valor médio de 244g/g, ou seja, um aumento percentual, em relação ao hidrogel não iônico (gel 1), de, aproximadamente, 1.500% (16 vezes). Relativamente ao gel seco, o grau de expansão mássico é da ordem de 24.400% (245 vezes).

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 3 e na Figura 10, observa-se que o gel sintetizado, sem a presença do monômero iônico (gel 1), tem o menor “estoque entrópico” dentre todos os géis sintetizados no presente trabalho. Esse baixo “estoque entrópico” se deve à ausência de sítios, na cadeia polimérica, a qual é formada apenas por acrilamida, capazes de qualquer efeito de repulsão. Portanto, trata-se de uma rede polimérica com um número pequeno de configurações, isto é, com uma baixa entropia elástica inicial, portanto, com um

baixo potencial de diminuição das configurações das cadeias poliméricas. Adicionalmente, a ausência de sítios que possibilitem qualquer interação mais forte com a água e qualquer dissociação, com o consequente efeito osmótico, restringe as interações polímero-solvente e limita a transferência de massa à diferença de potencial químico da água fora e dentro do gel. A interação com a água é, majoritariamente, por ligações de hidrogênio, as quais são ligações com característica de orientação espacial. Quando esse hidrogel é colocado em contato com a água, há uma diferença de potencial químico da água fora e dentro do gel. Portanto, há uma transferência de massa devido a essa força-motriz. Forma-se um sistema unifásico gel-água, caracterizado pelo aumento do número de configurações devido às interações polímero-solvente, comparativamente às configurações resultantes de interações polímero-polímero e solvente-solvente. Portanto, tais interações levam a um aumento da entropia de mistura. Porém, a característica de orientação espacial das ligações de hidrogênio faz com que tal aumento das configurações, devido às interações polímero-solvente ($\Delta S_M>0$), não seja expressivo. Como essa expansão não é acompanhada de qualquer variação significativa de temperatura, a variação da entalpia de mistura, $\Delta H_M$, pode ser considerada desprezível. Portanto, tem-se que a variação da energia livre de mistura é negativa ($\Delta G_M<0$), porém, relativamente pequena, comparada à variação da energia livre iônica ($\Delta G_i$).

O aumento da concentração de monômero iônico na síntese do gel proporciona a obtenção de redes poliméricas com um número de configurações crescente, resultante da dissociação do metacrilato de sódio, levando a cadeias com uma quantidade cada vez maior de íons $COO^-$ e a consequente repulsão entre eles. Adicionalmente, além das interações mais fracas entre as cadeias poliméricas e a água, principalmente por ligações de hidrogênio, as fortes interações entre os íons $COO^-$ e a água, do tipo íon-dipolo, propiciam a formação de um sistema unifásico gel-água, caracterizado pelo aumento do número de configurações devido às interações polímero-solvente, comparativamente às configurações resultantes de interações polímero-polímero e solvente-solvente. A maior presença de íons na rede polimérica pode levar, ainda, a uma maior dissociação desses íons, em meio aquoso, fazendo com que haja íons livres no interior da rede polimérica. A presença desses íons livres é mais um fator para favorecer a entrada de água no gel, devido a um efeito osmótico. Portanto, esse efeito

combinado, fortes interações e osmose, leva a um aumento da entropia iônica. Dessa forma, tem-se $\Delta S_i>0$. Como essa expansão não é acompanhada de qualquer variação significativa de temperatura, a variação da entalpia iônica, $\Delta H_i$, pode ser considerada desprezível. Portanto, tem-se que a variação da energia livre iônica é, também, negativa, $\Delta G_i<0$ e muito mais significativa que a variação da energia livre de mistura ($\Delta G_M$). Portanto, hidrogéis iônicos têm redes poliméricas com maior "estoque entrópico" que os não iônicos.

Esse "estoque entrópico" tende a crescer com o aumento da concentração de monômeros iônicos, na síntese dos hidrogéis. Porém, o crescimento desse "estoque entrópico" é limitado. O aumento da concentração de monômeros iônicos na alimentação, por um lado, leva a um maior número de configurações da rede polimérica, fator que, até um certo valor desse aumento, prevalece. Por outro lado, induz mudanças em outros parâmetros de rede que contribuem na direção oposta, ou seja, no sentido de diminuir esse número de configurações. Portanto, não só há um limite para esse crescimento do número de configurações da rede polimérica, como é possível até mesmo uma diminuição, como resultado das mudanças nesses outros parâmetros, levando a flutuações no grau de expansão, com o aumento adicional da concentração de monômeros iônicos na síntese dos hidrogéis.

O patamar de expansão, a partir do máximo atingido, para 16%m/m e 18%m/m de MS, para o sistema estudado, com 10%m/v de monômeros totais e 1%m/m de reticulante, pode ser entendido, a partir dessa análise. As flutuações observadas ao longo desse patamar, como já dito, não são significativas, face ao elevado grau de expansão, e, ainda assim, podem ser atribuídas a ajustes dos "estoques entrópicos" das redes poliméricas, no caso, devido ao aumento da quantidade de monômeros iônicos (MS) na cadeia, em detrimento da quantidade de monômero não-iônico (AA). Cadeias com maior quantidade de unidades do monômero iônico apresentam maior concentração de íons $COO^-$ e uma maior dissociação, não necessariamente linear, alterando-se o equilíbrio osmótico.

Na segunda etapa, conforme já dito no item 4.2, foram sintetizados nove hidrogéis, cuja composição é apresentada na Tabela 4. Na Tabela 5 e na Figura 11, são apresentados os resultados relativos ao grau de expansão, determinado pela

capacidade de hidratação (S), no equilíbrio, com os respectivos desvios-padrão, para os nove hidrogéis sintetizados, nessa etapa.

**Tabela 4 -** Composição dos géis sintetizados na segunda etapa (para 20mL de água)

| Número de Ordem | Composição | | | Notação de Hjerten |
|---|---|---|---|---|
| | AA (g) | MBA (g) | MS (g) | |
| 22 | 1,9800 | 0,0200 | 0,0000 | 10/1/0 |
| 23 | 3,9600 | 0,0400 | 0,0000 | 20/1/0 |
| 24 | 1,9800 | 0,0200 | 0,4000 | 12/0,83/16,7 |
| 25 | 3,9600 | 0,0400 | 0,8000 | 24/0,83/16,7 |
| 26 | 3,9600 | 0,0400 | 1,6000 | 28/0,71/28,6 |
| 27 | 3,9200 | 0,0800 | 1,6000 | 28/1,43/28,6 |
| 28 | 4,7400 | 0,0600 | 1,2000 | 30/1/20 |
| 29 | 4,1400 | 0,0600 | 1,8000 | 30/1/30 |
| 30 | 1,9800 | 0,0200 | 0,8000 | 14/0,71/18,6 |

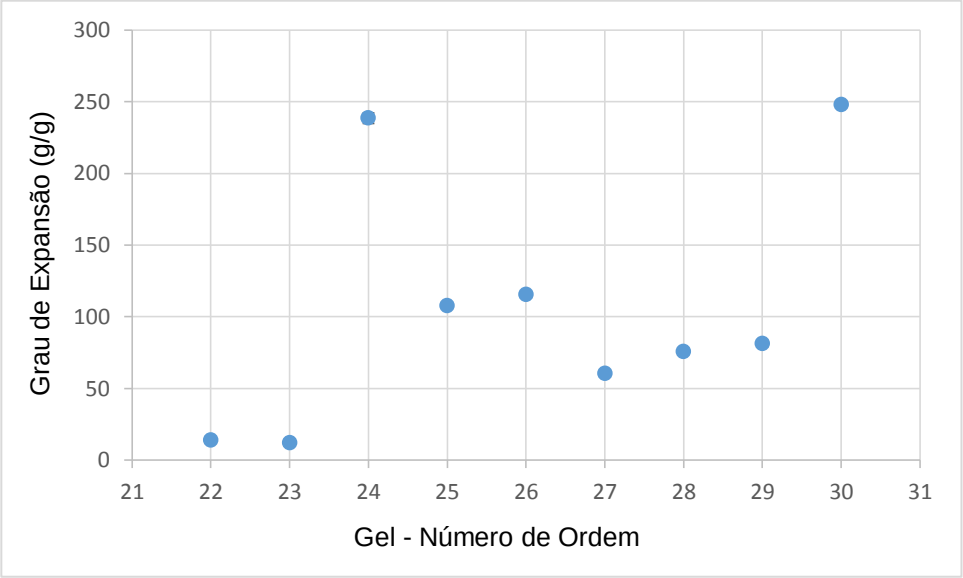
Fonte: Elaborado pela autora

**Tabela 5 -** Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na segunda etapa.

| Número de ordem | $S_{Médio}$ (g/g) | $\sigma_{n-1}$ |
|---|---|---|
| 22 | 14,05 | 0,58 |
| 23 | 12,25 | 0,45 |
| 24 | 238,55 | 3,59 |
| 25 | 107,70 | 1,04 |
| 26 | 115,48 | 1,93 |
| 27 | 60,61 | 2,25 |
| 28 | 75,84 | 1,06 |
| 29 | 81,29 | 1,81 |
| 30 | 248,16 | 1,63 |

Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 11 -** Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na segunda etapa.




Fonte: Elaborado pela autora

Os géis 22 e 23 são hidrogéis não-iônicos (sem MS). A diferença entre eles está na composição de monômero principal (AA) e de agente reticulante (MBA). Do gel 22 para o 23, ambas as quantidades foram dobradas, de forma a se dobrar a concentração de monômeros totais, de 10%m/v para 20%m/v, mantendo-se a mesma densidade de reticulação, já que a concentração de MBA também foi dobrada. Isso pode ser facilmente observado, pela notação de Hjerten. De acordo com essa notação, passou-se de um gel 10/1/0 para um gel 20/1/0.

A análise dos resultados apresentados nas Tabelas 4 e 5, e na Figura 11 mostra que os hidrogéis sintetizados sem a presença do monômero iônico, hidrogéis não-iônicos (géis 22 e 23), conforme esperado, têm baixos graus de expansão, de cerca de 14g/g e 12g/g, respectivamente. Como pode ser observado, a composição do gel 22 é idêntica à do gel 1, sintetizado na primeira etapa. A análise comparativa dos graus de expansão desses dois hidrogéis (géis 1 e 22), cerca de 15g/g e 14g/g, respectivamente, confirma a reprodutibilidade dos experimentos, tanto no que concerne à síntese, quanto à determinação do grau de expansão. A análise comparativa dos graus de expansão dos hidrogéis 22 e 23, 14g/g e 12g/g, respectivamente, mostra o efeito do possível aumento do entrelaçamento das cadeias poliméricas, resultado do aumento de 100% na concentração de monômeros totais (de 10% para 20%), mantendo-se a mesma densidade de reticulação. O resultado obtido mostra que uma rede polimérica com cadeias mais entrelaçadas, com a mesma densidade de reticulação, tem um menor “estoque

entrópico", ou seja, diante do mesmo estímulo, contato com a água, à mesma temperatura e mesmo pH, e possibilidade de interações polímero-solvente por meio de ligações de hidrogênio, apresenta um menor potencial de expansão. Por outro lado, como o "estoque entrópico" da rede polimérica de um hidrogel não-iônico é muito baixo, o efeito observado do possível maior entrelaçamento é, praticamente, desprezível.

O gel 24 tem a mesma composição do gel 22, em termos de monômero principal (AA) e de reticulante (MBA), porém com a presença do monômero iônico (MS). Observa-se que, em termos de monômeros totais, há um pequeno aumento na concentração, do gel 22 para o 24 (de 10%m/v para 12%m/v). Como a quantidade de MBA não foi modificada, a concentração de reticulante diminuiu (de 1%m/m para 0,83%m/m). Portanto, trata-se de um gel possivelmente com cadeias um pouco mais longas, com menor densidade de reticulação e com a presença do monômero iônico, na concentração de 16,7%m/m.

O gel 24 tem, como esperado, um grau de expansão bastante elevado, da ordem de 239g/g, situando-se no patamar atingido pelos hidrogéis sintetizados na primeira etapa, com MS a partir de 20%m/m. Esse resultado, mais uma vez, corrobora a reprodutibilidade dos experimentos de síntese e de expansão. Quando se analisa o efeito da sua composição na estrutura da rede polimérica, comparativamente ao gel 22, trata-se de um gel com cadeias ligeiramente mais longas e menos reticuladas e com uma "carga" iônica elevada que, além de propiciar interações polímero-solvente mais fortes (íon-dipolo), adiciona um efeito osmótico pela presença de contra-íons dissociados, e uma maior repulsão entre as cadeias, o qual se contrapõe ao possível maior entrelaçamento, devido ao pequeno aumento na concentração de monômeros totais. Trata-se, portanto, de um hidrogel com uma rede polimérica com um elevado "estoque entrópico", o que permite uma diminuição significativa da energia livre, particularmente a iônica ($\Delta G_i$), até que o equilíbrio seja atingido.

O gel 25 tem a mesma composição do gel 23, em termos de monômero principal (AA) e de reticulante (MBA), porém com a presença do monômero iônico (MS). Com isso, em termos de monômeros totais, há um aumento na concentração, do gel 23 para o 25 (de 20%m/v para 24%m/v). Como a quantidade de MBA não foi

modificada, a concentração de reticulante diminuiu (de 1%m/m para 0,83%m/m). Portanto, trata-se de um gel possivelmente com cadeias mais longas, com menor densidade de reticulação e com a presença do monômero iônico, na concentração de 16,7%m/m.

O gel 25 tem um grau de expansão da ordem de 108g/g, valor que, a princípio, parece baixo, apesar de colocá-lo na condição de hidrogel superabsorvente (S>100g/g). Analogamente à análise comparativa feita entre os géis 22 e 24, quando se analisa o efeito da composição do gel 25 na estrutura da rede polimérica, comparativamente ao gel 23, trata-se de um gel com cadeias ligeiramente mais longas e menos reticuladas e, também, com uma "carga" iônica elevada. Entretanto, por ser um gel com uma grande quantidade de acrilamida, em sua composição, o efeito introduzido pela elevada "carga" iônica é contraposto pela presença, nas cadeias poliméricas, de uma quantidade significativa de grupos hidrofílicos que favorecem a formação de ligações de hidrogênio com a água que, por serem ligações espacialmente orientadas, como já discutido, podem induzir um ordenamento, resultando em menos configurações da rede polimérica. Como consequência, o efeito de aumento de configurações, pela elevada "carga" iônica, é, parcialmente, minimizado pelo efeito das ligações de hidrogênio, resultantes da quantidade de acrilamida presente. Adicionalmente, a "carga" iônica presente, com seu efeito termodinâmico parcialmente neutralizado, não parece ser capaz de evitar um maior entrelaçamento das cadeias, resultante do aumento do tamanho das cadeias. Trata-se, portanto, de um hidrogel com uma rede polimérica com um "estoque entrópico" bem maior que o gel 23, porém bem menor que o gel 24, o que permite uma diminuição não tão significativa da energia livre, particularmente a iônica ($\Delta G_i$), até que o equilíbrio seja atingido.

Essa discussão é corroborada pela análise do gel 26, o qual tem a mesma composição do gel 25, em termos de monômero principal (AA) e de reticulante (MBA), porém com uma quantidade de monômero iônico (MS) duas vezes maior. Com isso, há um aumento na concentração de monômeros totais, do gel 25 para o 26 (de 24%m/v para 28%m/v). Como a quantidade de MBA não foi modificada, a concentração de reticulante diminuiu (de 0,83%m/m para 0,71%m/m). Portanto, trata-se de um gel possivelmente com cadeias ainda mais longas, com densidade

de reticulação ainda menor e com concentração do monômero iônico ainda mais elevada (28,6%m/m). O seu grau de expansão, cerca de 115g/g, é, apenas, ligeiramente superior ao do gel 25 (cerca de 108g/g). Ou seja, conforme já discutido, a partir da análise dos resultados obtidos na primeira etapa, há um limite para o aumento do “estoque entrópico” da rede polimérica, pelo aumento da concentração de monômeros iônicos, na síntese dos hidrogéis.

O gel 27 tem uma concentração de monômeros totais igual ao do gel 26 (28%m/v), com a mesma quantidade de monômero iônico, porém com o dobro da quantidade de reticulante (MBA). Com isso, há uma pequena diminuição na quantidade de monômero principal, e a concentração de reticulante dobra (de 0,71%m/m para 1,34%m/m). A mesma análise feita para os géis 25 e 26 pode ser feita, agregando-se o fato de que, ao se dobrar a concentração de reticulante, mantendo-se inalterada a concentração de monômeros totais e a proporção relativa de monômero principal e monômero iônico, tem-se, agora, um gel com uma densidade de reticulação muito maior. Portanto, trata-se de um gel que, por uma mudança significativa na estrutura da rede polimérica, apresenta um número inicial de configurações bem menor. Ou seja, com um “estoque entrópico” bem menor. Como resultado, o grau de expansão, comparativamente ao gel 26, é reduzido de cerca de 115g/g para, aproximadamente, 61g/g.

O gel 29 tem a mesma concentração de monômeros totais (30%m/v) e a mesma concentração de reticulante (1%m/m) que o gel 28, porém com uma concentração de monômero iônico 50% superior (de 20% para 30%). Com isso, ele tem uma quantidade de monômero iônico 50% superior e uma quantidade de monômero principal um pouco menor. Portanto, face a toda a discussão já feita, o gel 29 tem um grau de expansão (cerca de 82g/g) ligeiramente superior ao do gel 28 (76g/g). Esse pequeno aumento reflete a maior concentração do monômero iônico, mas em uma rede polimérica pouco susceptível à expansão, face ao elevado grau de entrelaçamento das cadeias, devido à elevada concentração de monômeros totais, com uma composição majoritária de acrilamida. Portanto, tanto o gel 28 quanto o gel 29 apresentam redes poliméricas com baixo “estoque entrópico”, pouca propensas a alterações pelo aumento da concentração de monômeros iônicos, na síntese dos hidrogéis.

A análise comparativa entre os géis 27 e 29 mostra que o aumento no grau de expansão, de 61g/g (gel 27) para 82g/g (gel 29) se deve, essencialmente, à menor densidade de reticulação do gel 29, comparativamente ao gel 27, já que a concentração de reticulante passa de 1,43%m/m para 1%m/m, do gel 27 para o gel 29, respectivamente. Os outros parâmetros, praticamente, não são alterados. Já do gel 27 para o gel 28, há um aumento menor no grau de expansão, de 61g/g (gel 27) para 76g/g (gel 28). O menor aumento pode ser explicado considerando-se que, para uma concentração de monômeros totais, praticamente, inalterada, a concentração de reticulante também foi reduzida (de 1,43%m/m para 1%m/m), só que acompanhada de uma redução na concentração de monômeros iônicos (de 28,6%m/m para 20%m/m). O aumento pode ser explicado pelo fato do efeito de menor densidade de reticulação ser dominante em relação ao efeito iônico.

Comparando-se os géis 26 e 30, observa-se que, do gel 26 para o 30, há uma redução de 50% nas quantidades de todos os monômeros (AA, MBA e MS). Com isso, reduz-se a concentração de monômeros totais em 50% (de 28%m/v para 14%m/v), e de monômeros iônicos em cerca de 35% (de 28,6%m/m para 18,6%m/m), mantendo-se constante a concentração de reticulante (0,71%m/m). Como resultado, o gel 26, comparativamente ao gel 30, tem cadeias bem maiores e com uma composição relativa, de acrilamida em relação ao metacrilato de sódio, maior. Portanto, são cadeias bem mais entrelaçadas e com um percentual significativo de sítios capazes de formar ligações de hidrogênio que, conforme já destacado, são ligações espacialmente orientadas, logo, capazes de diminuir o número de configurações, reduzindo o “estoque entrópico” da rede polimérica. Esses dois parâmetros são tão determinantes para o grau de expansão, que o gel 26, comparativamente ao gel 30, apresenta um grau de expansão bem menor (cerca de 115g/g para o gel 26 e cerca de 248g/g para o gel 30), mesmo com uma maior concentração de monômeros iônicos e uma mesma densidade de reticulação.

Finalmente, para essa série que constitui a segunda etapa, cumpre fazer uma análise comparativa entre os géis 24 e 30. Ambos têm graus de expansão elevados e próximos, cerca de 239g/g para o gel 24 e de 248g/g para o gel 30. Observa-se que, em termos de monômeros totais, há um pequeno aumento na concentração, do gel 24 para o 30 (de 12%m/v para 14%m/v). Enquanto a

quantidade de MBA não foi modificada, aumentou-se a quantidade de MS. Com isso, a concentração de reticulante diminuiu ligeiramente (de 0,83%m/m para 0,71%m/m), e a concentração de monômeros iônicos teve um pequeno aumento (de 16,7%m/m para 18,6%m/m). Portanto, trata-se de um gel possivelmente com cadeias um pouco mais longas, com densidade de reticulação um pouco menor e com "carga" iônica um pouco maior. A rede polimérica do gel 30 tem um "estoque entrópico" elevado e ligeiramente superior ao do gel 24, propiciado, principalmente, pela elevada "carga" iônica e pela baixa densidade de reticulação.

Na terceira etapa, conforme já dito no item 4.2, foram sintetizados seis hidrogéis, cuja composição é apresentada na Tabela 6. Na Tabela 7 e na Figura 12, são apresentados os resultados relativos ao grau de expansão, determinado pela capacidade de hidratação (S), no equilíbrio, com os respectivos desvios-padrão, para os nove hidrogéis sintetizados, nessa etapa.

**Tabela 6 -** Composição dos géis sintetizados na terceira etapa (para 20mL de água)

| Número de Ordem | Composição | | | Notação de Hjerten |
|---|---|---|---|---|
| | AA (g) | MBA (g) | MS (g) | |
| 31 | 1,7400 | 0,0200 | 1,0400 | 14/0,71/37,1 |
| 32 | 1,9900 | 0,0100 | 0,4000 | 12/0,42/16,7 |
| 33 | 2,3600 | 0,0400 | 3,2000 | 28/0,71/57,2 |
| 34 | 1,5800 | 0,0200 | 0,8000 | 12/0,83/33,3 |
| 35 | 1,9800 | 0,0200 | 0,6000 | 13/0,77/23,1 |
| 36 | 1,9900 | 0,0100 | 0,6000 | 13/0,38/23,1 |

Fonte: Elaborado pela autora

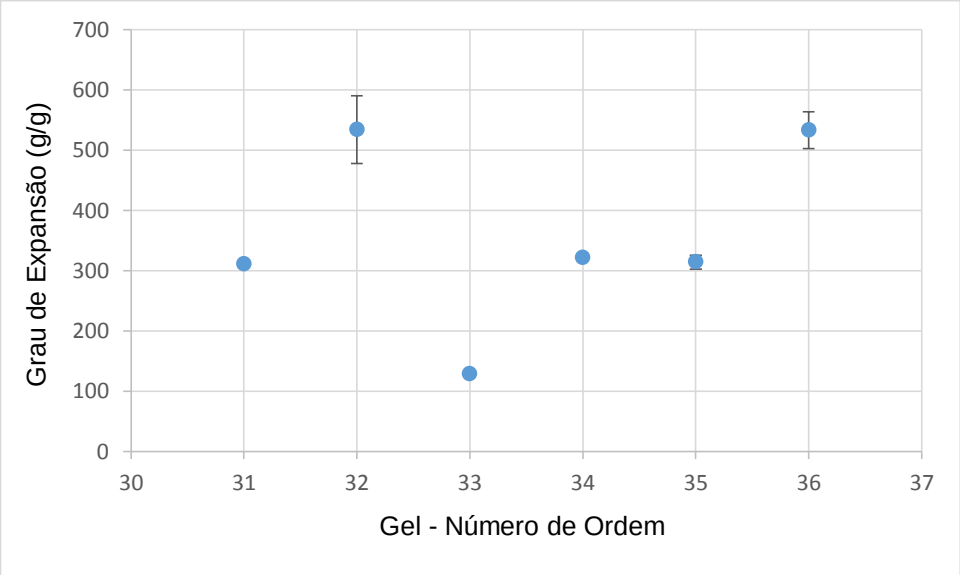
**Tabela 7 -** Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na terceira etapa.

| Número de ordem | $S_{Médio}$ (g/g) | $\sigma_{n-1}$ |
|---|---|---|
| 31 | 310,58 | 0,37 |
| 32 | 534,34 | 56,10 |
| 33 | 128,66 | 2,51 |
| 34 | 321,78 | 1,65 |

| | | |
|---|---|---|
| 35 | 314,28 | 11,64 |
| 36 | 533,08 | 30,53 |

Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 12 -** Grau de expansão, no equilíbrio, dos géis sintetizados, na terceira etapa.




Fonte: Elaborado pela autora

A análise dos resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7 e na Figura 12 mostra que, dos seis hidrogéis que compuseram essa terceira etapa do presente estudo, cinco deles tiveram elevados graus de expansão superiores a 300g/g, três deles, géis 31, 34 e 35, com graus de expansão de cerca de 311g/g, 322g/g e 314g/g, respectivamente. E dois deles, géis 32 e 36, com graus de expansão de cerca de 534g/g e 533g/g, respectivamente. Para esses dois géis (32 e 36), tem-se, portanto, graus de expansão, relativamente aos géis secos, superiores a 53.000%. Já o gel 33 teve um grau de expansão da ordem de 129g/g, o que o coloca na condição de superabsorvente (>100g/g), porém com um grau de expansão bem inferior a vários dos outros géis obtidos nesse trabalho, particularmente aqueles sintetizados nessa terceira etapa.

Relativamente aos graus de expansão dos hidrogéis obtidos nessa etapa, cumpre destacar a evidência da importância de duas variáveis de síntese na determinação do “estoque entrópico” das redes poliméricas. A concentração de monômeros totais (AA + MBA + MS), expressa em relação ao volume de solução (%m/v), e a

concentração de agente reticulante (MBA), expressa em relação à concentração de monômeros totais (%m/m). Essas duas variáveis influenciam diretamente no grau de entrelaçamento e na densidade de reticulação das cadeias, influência essa, obviamente, modulada pelos vários outros parâmetros resultantes da concentração de monômeros iônicos. À exceção do gel 33, todos os outros géis têm uma concentração de monômeros totais relativamente baixa (entre 12%m/v e 14%m/v) e, também uma baixa concentração de reticulante (<0,9%m/m). E, o gel 33 tem uma concentração de monômeros totais muito elevada (28%m/v).

Analisando-se a composição dos hidrogéis 32 e 36, observa-se que ambos foram sintetizados com a mesma quantidade de monômero principal (AA) e com a mesma quantidade de reticulante (MBA). O gel 36 foi sintetizado com uma quantidade de monômero iônico (MS) 50% superior à utilizada para a síntese do gel 32. Como resultado, ambos os géis têm, praticamente, a mesma concentração de monômeros totais, 12%m/v e 13%m/v, respectivamente. O gel 36 tem uma concentração de reticulante ligeiramente menor, 0,38%m/m, e uma concentração de monômero iônico cerca de 38% superior (23,1%m/). O gel 32 tem uma concentração de MBA igual a 0,42%m/m e de MS igual a 16,7%m/m. Portanto, ambos os géis têm cadeias de tamanhos próximos, obtidas a partir de concentrações de monômeros totais próximas ao patamar mínimo, de referência, para a obtenção de géis estruturados e fisicamente estáveis, utilizando-se o MBA como reticulante (LEITE, 2009; LEITE *et al.*, 2009; PACHECO, 2014; PACHECO *et al.*, 2014; LEITE *et al.*, 2017), com baixa densidade de reticulação, comparativamente a todos os sistemas estudados nesse trabalho, e com concentrações de MS no nível daquelas utilizadas na síntese dos géis da primeira etapa desse trabalho e que possibilitaram a obtenção de hidrogéis com graus de expansão elevados, entre 250g/g e 300g/g. Essas considerações sugerem que são géis com cadeias pouco entrelaçadas, pouco reticuladas e com “carga” iônica elevada, ou seja, hidrogéis com redes poliméricas caracterizadas por um elevado “estoque entrópico”, o que permite, quando em contato com a água, uma diminuição significativa das energias livres, iônica ($\Delta G_i$) e de mistura ($\Delta G_M$), até que o equilíbrio seja atingido. Três aspectos adicionais devem ser destacados, a partir da análise dos resultados obtidos para os hidrogéis 32 e 36. Primeiramente, a importância dos parâmetros de síntese que interferem ou, praticamente, determinam a estrutura da rede polimérica no que tange aos graus de

entrelaçamento das cadeias e de reticulação. São parâmetros fundamentais na definição do “estoque entrópico” de uma rede polimérica. Em segundo lugar, a corroboração da importância da “carga” iônica nessa definição, simultaneamente ao limite, já discutido, do efeito do aumento dessa “carga” nesse “estoque entrópico”. O aumento, de cerca de 38%, dessa “carga” iônica, do gel 32 para o gel 36, não alterou o grau de expansão. E, em terceiro lugar, o fato de se ter obtido hidrogéis, com graus de expansão da ordem de 53.000%, que preservaram a sua integridade física, aspecto importante em termos do potencial de aplicação desses sistemas.

O gel 33 destaca-se por ser o único gel, dentre todos os géis obtidos, em todas as etapas, no presente estudo, que tem, na sua síntese uma quantidade de monômero iônico (MS) superior à de monômero principal (AA). A sua composição, relativamente à concentração de monômeros totais e de reticulante, 28%m/v e 0,71%m/m, respectivamente, é idêntica à do gel 26, obtido na segunda etapa. Em relação à concentração de monômero iônico, ele tem o dobro, 57,2%m/m em relação a 28,6%m/m do gel 26. O seu grau de expansão, cerca de 129g/g, é, apenas, ligeiramente superior ao do gel 26 (cerca de 115g/g). Esse pequeno aumento do grau de expansão deve-se ao aumento da “carga” iônica, relação que, como já discutido, não é, necessariamente, linear. No caso, provavelmente, limitada pelo acentuado efeito de entrelaçamento das cadeias, resultado da elevada concentração de monômeros totais. Considerando a baixa densidade de reticulação, pode-se dizer que o “estoque entrópico” da rede polimérica do gel 33 é determinado, principalmente, pelo tamanho das cadeias e o seu consequente entrelaçamento. E, como também já discutido, o aumento desse “estoque entrópico” pelo aumento da “carga” iônica é limitado.

De forma similar, na mesma linha de raciocínio das discussões anteriores, pode-se fazer análises comparativas entre vários dos hidrogéis sintetizados nas três etapas, como, por exemplo, para os seguintes pares de hidrogéis; 30 e 31, 24 e 34, 25 e 34, e 35 e 36. O gel 31 tem um grau de expansão (311g/g) superior ao do gel 30 (248g/g), resultado do aumento da concentração de MS, a qual dobrou (de 18,6%m/m para 37,2%m/m). O gel 34 tem um grau de expansão (322g/g) superior ao do gel 24 (239g/g), resultado do aumento da concentração de MS, a qual dobrou (de 16,7%m/m para 33,3%m/m). O gel 34 tem um grau de expansão

(322g/g) bem superior ao do gel 25 (108g/g), resultado da diminuição da concentração de monômeros totais, reduzida para a metade (de 24%m/v para 12%m/v), concomitantemente ao aumento da concentração de MS, a qual dobrou (de 16,7%m/m para 33,3%m/m). O gel 36 tem um grau de expansão (533g/g), muito superior ao do gel 35 (314g/g), resultado da redução da concentração de MBA para a metade (de 0.77%m/m para 0,38%m/m).

Na Tabela 8, são apresentados os resultados para os trinta e seis hidrogéis sintetizados no presente estudo, com os respectivos graus de expansão e as respectivas notações de Hjerten, em ordem decrescente de grau de expansão.

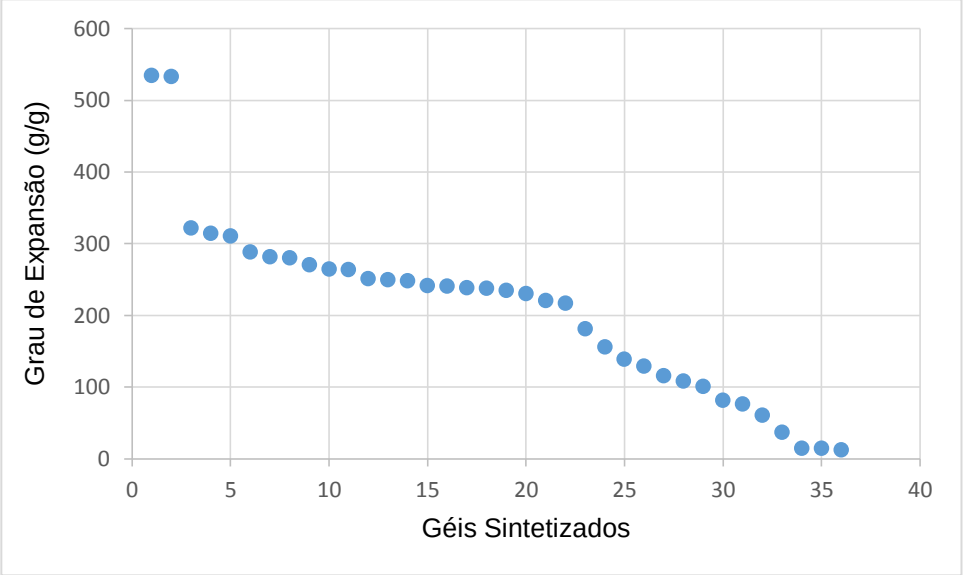
**Tabela 8 -** Resultados para os trinta e seis hidrogéis sintetizados no presente estudo, com os respectivos graus de expansão e as respectivas notações de Hjerten, em ordem decrescente de grau de expansão.

| Ordem decrescente de grau de expansão | Número de ordem original do gel | $S_{Médio}$(g/g) | Notação de Hjerten |
|---|---|---|---|
| 1 | 32 | 534,34 | 12/0,42/16,7 |
| 2 | 36 | 533,08 | 13/0,38/23,1 |
| 3 | 34 | 321,78 | 12/0,83/33,3 |
| 4 | 35 | 314,28 | 13/0,77/23,1 |
| 5 | 31 | 310,58 | 14/0,71/37,1 |
| 6 | 9 | 287,83 | 10/1/16 |
| 7 | 10 | 281,54 | 10/1/18 |
| 8 | 17 | 279,84 | 10/1/32 |
| 9 | 8 | 270,37 | 10/1/14 |
| 10 | 13 | 264,60 | 10/1/24 |
| 11 | 15 | 263,52 | 10/1/28 |
| 12 | 12 | 251,24 | 10/1/22 |
| 13 | 14 | 249,43 | 10/1/26 |
| 14 | 30 | 248,16 | 14/0,71/18,6 |
| 15 | 11 | 240,92 | 10/1/20 |
| 16 | 7 | 240,62 | 10/1/12 |
| 17 | 24 | 238,55 | 12/0,83/16,7 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 18 | 16 | 237,82 | 10/1/30 |
| 19 | 20 | 234,59 | 10/1/38 |
| 20 | 18 | 229,80 | 10/1/34 |
| 21 | 21 | 220,46 | 10/1/40 |
| 22 | 19 | 217,02 | 10/1/36 |
| 23 | 6 | 181,30 | 10/1/10 |
| 24 | 5 | 155,67 | 10/1/8 |
| 25 | 4 | 138,48 | 10/1/6 |
| 26 | 33 | 128,66 | 28/0,71/57,2 |
| 27 | 26 | 115,48 | 28/0,71/28,6 |
| 28 | 25 | 107,70 | 24/0,83/16,7 |
| 29 | 3 | 100,92 | 10/1/4 |
| 30 | 29 | 81,29 | 30/1/30 |
| 31 | 28 | 75,84 | 30/1/20 |
| 32 | 27 | 60,61 | 28/1,43/28,6 |
| 33 | 2 | 36,46 | 10/1/2 |
| 34 | 1 | 14,54 | 10/1/0 |
| 35 | 22 | 14,05 | 10/1/0 |
| 36 | 23 | 12,25 | 20/1/0 |

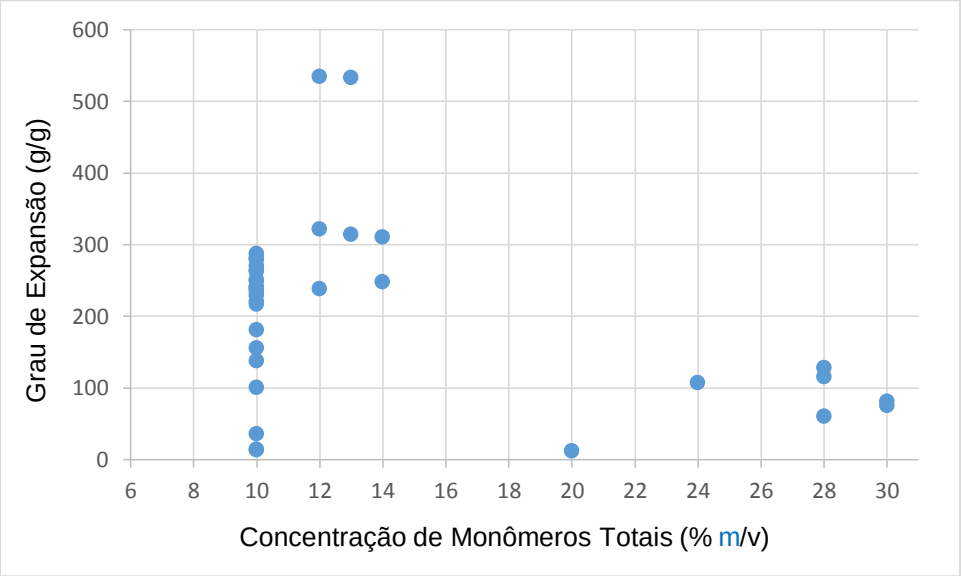
Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 13 -** Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em ordem decrescente de grau de expansão.



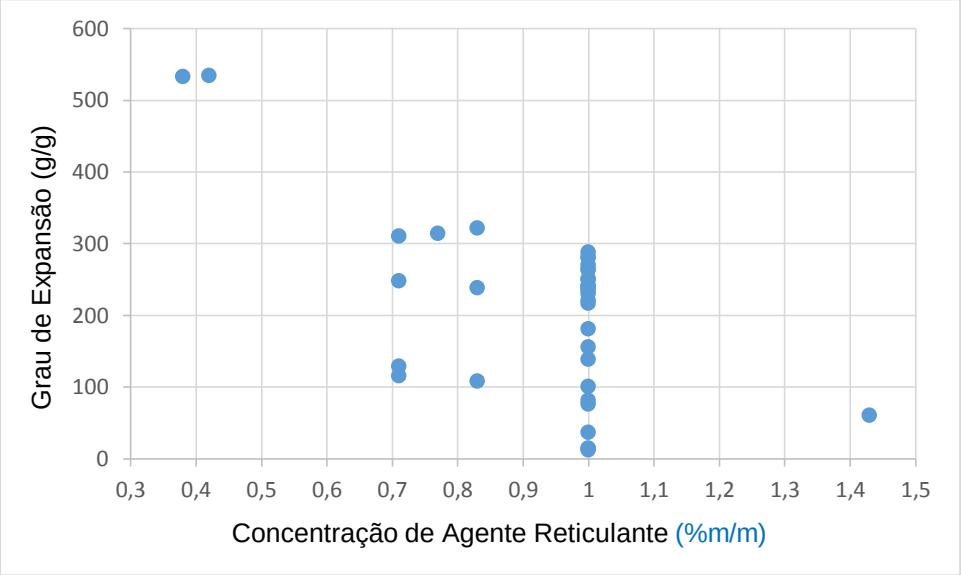

Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 14 -** Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em função do percentual de monômeros totais (%m/v).



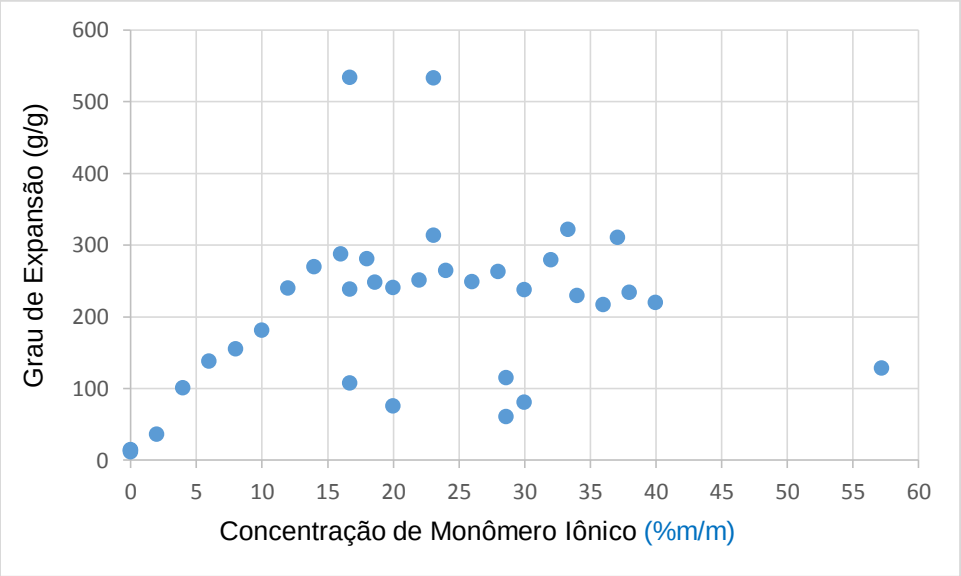

Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 15 -** Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em função do percentual de agente reticulante (%m/m).




Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 16** - Grau de expansão, no equilíbrio, para os trinta e seis hidrogéis sintetizados em função do percentual de monômero iônico (%m/m).




Fonte: Elaborado pela autora

Como pode ser observado pelo conjunto de dados apresentados na Tabela 8, no presente estudo, na síntese, a concentração de monômeros totais (AA + MS +

MBA), definida em relação ao volume total de solução, foi variada de 10%m/v a 30%m/v, de monômero iônico (MS), definida em relação à massa de monômeros totais, de 0%m/m a 57,2%m/m, e a de agente reticulante (MBA), também definida em relação à massa de monômeros totais, de 0,38%m/m a 1,43%m/m.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 13, 14, 15 e 16 mostra que os cinco géis que tiveram maior grau de expansão foram sintetizados com baixa concentração de monômeros totais (AA + MBA + MS) próxima do limite inferior estudado no presente trabalho, 10%m/v, situando-se entre 12%m/v e 14%m/v, com baixa concentração de reticulante (MBA), inferior a 1%m/m, entre 0,38%m/m e 0,83%m/m, e com concentração intermediária de monômero iônico (MS), entre 16,7%m/m e 37,1%m/m. Ou seja, hidrogéis com baixo entrelaçamento das cadeias, baixa densidade de reticulação e cadeias com “carga” iônica em um nível tal que proporcione fortes interações polímero-solvente e elevada repulsão entre as cadeias, e grau de dissociação capaz de favorecer um fluxo osmótico, têm uma estrutura de rede polimérica com elevado “estoque entrópico”.

Por outro lado, dentre os hidrogéis iônicos, os que tiveram os menores graus de expansão, ou seja, aqueles com estrutura de rede polimérica com menor “estoque entrópico”, foram os hidrogéis com menor “carga” iônica e maior entrelaçamento das cadeias.

Em termos gerais, a análise de todos os resultados obtidos, no presente trabalho, para os hidrogéis resultantes da copolimerização de acrilamida, metacrilato de sódio e N,N’-metilenobisacrilamida sugere que o “estoque entrópico” das redes poliméricas desses hidrogéis possa ser, qualitativamente, descrito por uma equação não linear, como a Equação 11.

$$EE = aX^{-1} + bY^{-1} + cZ + d \qquad (11)$$

Na qual, EE é o “estoque entrópico” da rede polimérica, X é a concentração de monômeros totais (%m/v), Y é a concentração de agente reticulante (%m/m), Z é a concentração de monômero iônico (%m/m), a, b e c são parâmetros de ajuste das variáveis isoladamente e d é um parâmetro agrupado que reflete as interações entre as variáveis de síntese, particularmente, entre a “carga” iônica e a estrutura da rede polimérica, em especial, grau de ionização.

Entretanto, considerando a complexidade do efeito da “carga” iônica, a partir de um certo nível, no comportamento termodinâmico dos SAPS, na medida em que o mesmo estímulo, aumento dessa “carga”, pode produzir efeitos em direções opostas no “estoque entrópico”, trata-se de um sistema para o qual é, praticamente, impossível a obtenção de uma equação preditiva, termodinamicamente consistente. Para casos similares como, por exemplo, a determinação do coeficiente de difusão em espécies solvatadas, tem-se, como alternativa ao modelo preditivo, o entendimento do comportamento, de forma a possibilitar a interpretação do resultado obtido.

Na impossibilidade de formulação de um modelo preditivo, o presente estudo, à luz da abordagem termodinâmica feita, possibilitou a interpretação dos graus de expansão obtidos para todos os hidrogéis, e permite, com razoável aproximação, a síntese de géis customizados, com graus de expansão específicos, para aplicações específicas.

# 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi feito um estudo do comportamento termodinâmico de hidrogéis obtidos a partir da copolimerização de acrilamida (AA), metacrilato de sódio (MS) e N'N'-metilenobisacrilamida (MBA), variando-se alguns parâmetros de síntese e determinando-se o grau de expansão em água, a temperatura e pH determinados.

Foram sintetizados trinta e seis hidrogéis, colocados em contato com água, à temperatura de, aproximadamente, 25ºC, e pH de cerca de 6,5, e os seus graus de expansão, no equilíbrio, foram determinados. Todos os experimentos de expansão foram feitos em triplicata. O grau de expansão foi expresso como a razão entre a massa de água absorvida, no equilíbrio, e a massa do hidrogel seco.

Todos os hidrogéis obtidos tinham boa estabilidade e, mesmo aqueles com os maiores graus de expansão mantiveram a sua integridade física, no estado expandido.

Na síntese, a concentração de monômeros totais (AA + MS + MBA), definida em relação ao volume total de solução, foi variada de 10%m/v a 30%m/v, de monômero iônico (MS), definida em relação à massa de monômeros totais, de 0%m/m a 57,2%m/m, e a de agente reticulante (MBA), também definida em relação à massa de monômeros totais, de 0,38%m/m a 1,43%m/m.

O menor grau de expansão obtido, 12,25g/g, foi o do hidrogel com composição de 20%m/v de monômeros totais, 1%m/m de reticulante e 0%m/m de monômero iônico, um gel 20/1/0, utilizando-se a nomenclatura de Hjerten. E o maior, 534,34g/g, foi o do hidrogel 12/0,42/16,7. Esse valor representa uma expansão da ordem de 53.000%, relativamente ao gel seco, valor que, além de expressivo, considerando-se a manutenção da integridade física do hidrogel, aponta para um enorme potencial de aplicação como superabsorvente.

Dos trinta e seis hidrogéis sintetizados, vinte e nove deles tiveram graus de expansão superiores a 100g/g, o que, conceitualmente, os coloca na condição de hidrogéis superabsorventes (SAPs). Desses vinte e nove, sete tiveram graus de

expansão na faixa de 100g/g a 200g/g e os outros vinte e dois, na faixa entre 200g/g e 550g/g.

Como esperado, confirmou-se que a presença do monômero iônico é essencial para uma maior absorção de água. Os hidrogéis não-iônicos tiveram o menor grau de expansão (entre 12g/g e 15g/g).

Fixando-se as concentrações de monômeros totais em 10%m/v e de reticulante em 1%m/m, e variando-se a concentração de monômero iônico de 0%m/m a 40%m/m, obteve-se um aumento gradativo do grau de expansão até um determinado nível, atingindo-se um grau de expansão da ordem de 285g/g, entre 16%m/m e 18%m/ de MS e, após um pequeno ajuste, os graus de expansão se situaram em um patamar, com média de 244g/g, com flutuações não significativas, considerando-se os elevados graus de expansão. Esse resultado, termodinamicamente consistente, elucida o que equivocadamente se acreditava, tendo em vista trabalhos anteriores do próprio GPGP/UFMG e de outros pesquisadores, ser um comportamento anômalo desses hidrogéis.

Todos os resultados foram qualitativamente discutidos, considerando-se o compromisso entre as variáveis de síntese na determinação da estrutura da rede polimérica, incluindo tamanho e composição relativa das cadeias, densidade de reticulação, “carga” iônica e grau de dissociação, e a correlação entre essa estrutura e o comportamento termodinâmico.

Para o estabelecimento dessa correlação, como contribuição ao estado-da-arte, relativamente ao tema, foi feita uma mudança na abordagem, classicamente feita em trabalhos anteriores, tanto do GPGP/UFMG, quanto de outros pesquisadores, no que tange ao comportamento termodinâmico desses sistemas. Tal comportamento foi descrito a partir da introdução do conceito de “estoque entrópico”.

Os resultados obtidos mostraram que o “estoque entrópico” de uma rede polimérica, como resultado do compromisso entre as diversas variáveis, é influenciado, de forma ponderada, por todas essas variáveis. A densidade de reticulação e a concentração de monômeros totais são as variáveis que, de forma isolada, em todos os níveis estudados, mais influenciam esse “estoque entrópico”.

A “carga” iônica das cadeias tem uma influência significativa, de forma isolada, até um certo nível, influência essa que passa a ser modulada pelas outras variáveis, a partir desse nível.

Relativamente aos hidrogéis obtidos, considerando-se os níveis estudados das variáveis, os que tiveram os maiores graus de expansão, ou seja, aqueles com maior “estoque entrópico”, foram os hidrogéis com menor entrelaçamento das cadeias, menor densidade de reticulação e “carga” iônica em um nível intermediário, sempre observada a ponderação entre essas variáveis. E, dentre os hidrogéis iônicos, os que tiveram os menores graus de expansão, ou seja, aqueles com menor “estoque entrópico”, foram os hidrogéis com menor “carga” iônica e maior entrelaçamento das cadeias.

Os resultados obtidos, no presente trabalho, à luz da abordagem termodinâmica feita, possibilitam, com razoável aproximação, a síntese de géis customizados, com graus de expansão específicos, para aplicações específicas.

# 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ABDURRAHMANOGLU, S.; CILINGIR, M.; OKAY, O. Dodecyl methacrylate as a crosslinker in the preparation of tough polyacrylamide hydrogels. **Polymer**, v. 52, n. 3, p. 694-699, 2011.

AMIRI, S. Synthesis and characterization of acrylamide/ (3-acrylamidopropyl) trimethyl ammonium chloride solution and acrylamide/Na-montmorillonite hydrogels via controlled radical polymerization for use as high-temperature and high-salinity oil reservoirs. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 2, p. 683 – 699, 2019.

ANGAR, N. E.; ALIOUCHE, D. An enhanced immobilization of BSA biomolecule on anionic hydrogels: Swelling and adsorption modeling. **Chemical Papers**, v. 71, n. 8, p. 1389–1397, 2017.

ANI, N. C.; JAMARI, S. S.; YAACOB, W. S. N. W. Effect of cross-linker concentration on the synthesis and swelling behaviour of superabsorbent polymers (sap) using graft polymerization techniques. **Key Engineering Materials**, v. 719, p. 62 – 66, 2017.

ANIL, I; GUNDAY, S. T.; ALAGHA, O.; BOZKURT, A. Synthesis, characterization, and swelling behaviors of Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Pozzolan superabsorbent solymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 5, p. 1086–1095, 2019.

ARBONA, V.; IGLESIAS, D. J.; JACAS, J.; MILLO, E. P.; TALON, M. Hydrogel substrate amendment alleviates drought effects on young citrus plants. **Plant and Soil**, v. 270, n.1, p. 73–82, 2005.

BAJPAI, A. K.; GIRI, A. Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 3, p. 271 – 279, 2003.

BAKER, J.P; HONG, L. H.; BLANCH, H. W.; PRAUSNITZ, J. M. Effect of Initial Total Monomer Concentration on the Swelling Behavior of Cationic Acrylamide-Based Hydrogels. **Macromolecules**, v. 27, n.6, p. 1446-1454, 1994.

BERA, R.; DEY, A.; CHAKRABARTY, D. Synthesis, Characterization, and drug release study of acrylamide-co-itaconic acid based smart hydrogel. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 1, p. 113 – 122, 2014.

BHADANI, R.; MITRA, U. K.; Synthesis and studies on water swelling behaviour of Polyacrylamide hydrogels. **Macromolecular Symposia**, v. 369, n. 1, p. 30 – 34, 2016.

BILLMEYER, Jr.; FRED, W. **Textbook of Polymer Science**. 3 ed. Nova York: 1984.

BRAZEL, C. S.; PEPPAS, N. A.; Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. **Polymer**, v. 40, n.12, p. 3383 – 3398, 1999.

BUCHHOLZ, F. L., Absorbency and Superabsorbency em: **Modern Superabsorbent Polymer Technology.** BUCHHOLZ, F. L.; GRAHAM, A. T. New York: John Wiley & Sons, 1997a.

ÇAIKARA, T., TURAN, E., Effect of the amount and type of the crosslinker on the swelling behavior of temperature-sensitive poly(N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 9, p. 1038 –1048, 2006.

CHENG, Y., HE, C., DING, J., XIAO, C. ZHUANG, X., CHEN, X., Thermosensitive hydrogels based on polypeptides for localized and sustained delivery of anticancer drugs. **Biomaterials**, v. 34, p. 1 – 10, 2013.

COSTA, R. O. R. **Comportamento de fases do Poli(N-isopropilacrilamida) em misturas binárias aquosas**. Dissertação de Mestrado (Departamento de Engenharia Química) - Belo Horizonte, UFMG, 1997.

COSTA, R. O. R.; FREITAS, R. F. S. Phase behavior of poly(N-isopropylacrylamide) in binary aqueous solutions. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5879 - 5885, 2002

DAVIS, C. R.; KELLEY, S. L., ERK, K. A. Comparing laser diffraction and optical microscopy for characterizing superabsorbent polymer particle morphology, size, and swelling capacity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 14, p. 1 – 10, 2018.

DEY, A.; BERA, R.; CHAKRABARTY, D. Synthesis of poly(ethylene glycol) di-itaconate and investigation of its influence on acrylamide based hydrogels meant for water treatment. **Polymer**, v. 116, n. 5, p. 178 – 190, 2017.

DÍEZ-PEÑA, D. E.; GARRIDO, Q.; RIENDA, J. M.B. On the water swelling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)], their random copolymers and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs). **Polymer**, v.43, n.16, p. 4341-4348, 2002.

DINU, M .V.; OZMEN, M. M.; DRAGAN, E. S.;OKAY, O. Freezing as a path to build macroporous structures: superfast responsive polyacrylamide hydrogels, **Polymer**, v. 48, n. 1, p. 195 - 204 , 2007.

DURMAZ, S.; OKAY, O. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization. **Polymer**, v. 41, n.10, p. 3693 – 3704, 2000.

DUSEK, K. Swelling equation for gaussian networks. Networks formed by random crosslinking of primary chains. **Journal of Polymer Science**: Polymer Symposia, v. 42, n. 2, p. 701 – 712, 1973.

ERMAN, B.; MARK, J. E. **Structures ans Properties of Rubberlike Networks**. Nova York, Oxford University Press: 1997.

FLORY, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **AIP The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 1, p. 51-61, 1942.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Ithaca, Nova York: 1953.

FLORY, P. J., Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. **Journal of The American Chemical Society**, v.87, n.9, p.1833 - 1838, 1965.

FLORY, P. J.; KRIGBAUM, W. R., Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions II. **AIP The Journal of Chemical Physics**, v.18, p. 1086 - 1094, 1950.

FLORY, P. J.; MARK, J.E.; ABE, A. Stereoregularity and unperturbed dimensions of isotactic poly-α-olefins. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 3, n. 12, p. 973-976, 1965.

FLORY, P. J.; MARK, J. E. The configuration of the polyoxymethylene chain. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 75, n1, p. 11 – 21, 1964.

FREEMANJ, P. I.; ROWLINSON, J. S. Lower critical points in polymer solutions. **Polymer**, v. 1, p. 20 – 26, 1960

FREITAS, R. F. S., **Extraction with and phase behavior ot temperature-sensitive gels**, Ph.D., University of Minnesota, Minneapolis, MN, 1986.

FREITAS, R. F. S.; CUSSLER, E. L. Temperature-sensitive Gels as Extraction Solvents. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n.1, p. 97 – 103, 1987a.

FREITAS, R.F.S; CUSSLER, E. L. Temperature Sensitive gels as size selective Absorbants. **Separation Science and Technology**, v. 22, n. 2-3, p. 911 – 919, 1987b.

GANJI, F.; FARAHANI, S. V.; FARAHANI, E. V. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. **Iranian Polymer Journal**, v. 19, n. 5, p. 375 – 398, 2010.

GAO, X.; WANG, X.; NING, P.; QU, G.; ZHANG, C.; ZHU, M.; LI, F. Effect of Superabsorbent Polymer on Characteristics and Properties of Nutrient Composite-Soil. **5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE** p. 1–3, 2011

GUO M.; ZHAN; WU, L. Preparation and Properties of Slow Release Membrane-Encapsulated Urea Fertilizer With Superabsorbent And Moisture **Preservation. Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n.12, p. 4206-4211, 2005.

HAQ, M. A.; SU, Y.; WANG; D. Mechanical properties of PNIPAM based hydrogels: A review. **Materals Science and Engineering C**, v. 70, n. 1, p. 842 - 855, 2017.

HE, G.; KE, W.; CHEN, X.; KONG, Y.; ZHENG, H.; YIN, Y.; CAI, W. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co acrylamide) superabsorbent hydrogels. **Reactive and Functional Polymers**, v. 111, p. 14 – 21, 2017.

HIEMENZ, P. C. **Polymer Chemistry – The Basic Concepts**. Nova York, 1984.

HOOPER, H.H.; BAKER, J. P.; BLANCH, H. W.; PRAUSNITZ, J. M. Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels. **Macromolecules**, v. 23, n.4, p. 1096 – 1104, 1990.

HUGLIN, M. B.; LIU, Y.; VELADA, J. L. Thermoreversible swelling behaviour of hydrogels based on N-isopropylacrilamide with acidic comonomers. **Polymer**, v. 38, n. 23, p. 5785 - 5791, 1997.

HÜTTERMANN, A.; ZOMMORODI, M.; REISE K. Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of Pinus halepensis seedlings subjected to drought. **Soil & Tillage Research**, v. 50, n. 3-4, p. 295 – 304, 1999.

JAMES, H.M.; GUTH, E. Theory of the Elastic Properties of Rubber. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 10, p. 455 - 467, 1943.

JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M., Controlled-Release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 413 - 417, 2003.

JIANG, Z.; CAO, X.; GUO, L. Synthesis and swelling behavior of poly (acrylic acid-acryl amide-2-acrylamido-2-methyl-propansulfonic acid) superabsorbent copolymer. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 7, n. 1, p. 69 – 75, 2017.

KALALEH, H. A.; ATASSI, Y. Up-Scalable Synthesis of High Porous Superabsorbent Polymer via Alkaline Hydrolysis of Acrylamide using Microwave Irradiation: Application in Agriculture. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, n.3, p. 955-963, 2018.

KARADAG, E., KIRISTI, T., KUNDAKCI, S., ÜZÜM B. O. Investigation of Sorption/swelling Characteristics of Chemically Crosslinked AAm/SMA Hydrogels as Biopotential Sorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n.3, p. 1787 – 1797, 2010.

KARADAG, E.R.; ÜZÜM Ö. B.; SARAYDIN D. Swelling equilibria and dye adsortion studies of chemically crosslinked superabsorbet acrylamide/maleic acid hydrogels. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 11, p. 2133-2141, 2002.

KARADAG, E., ÜZÜM, B. O., SARAYDIN, D., Water Uptake in Chemically Crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) Hydrogels. **Materials & Design**, v. 26, n.4, p. 265-270, 2005.

KIZILAY, M. Y.; OKAY, O. Effect of Initial Monomer Concentration on Spatial Inhomogeneity in Poly ( acrylamide ) Gels. **Macromolecules**, v.36, n. 18, p. 6856–6862, 2003.

KOLTZENBURG, S.; NUYKEN, O.; MASKOS, M. **Polymer chemistry**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017.

KOHLS, S. J.; BAKER, D. D.; KREMER, D. A.; DAWSON, J. O. Water-retentive polymers increase nodulation of actinorhizal plants inoculated with Frankia. **Plant and Soil**, v. 214, n. 1-2, p. 105 – 115, 1999.

KOLTZENBURG, S.; MASKOS, M.; NUYKEN, O. **Polymer Chemistry**. Berlim, Alemanha, 2017.

LEE, W. F.; CHEN, Y. C. Effect of intercalated reactive mica on water absorbency for poly(sodium acrylate) composite superabsorbents. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1605-1612, 2005.

LEE, J; PARK, S; ROH, H.; OH, S.; KIM, S.; KIM, M.; KIM, D.; PARK, J. Preparation and Characterization of Superabsorbent Polymers Based on Starch Aldehydes and Carboxymethyl Cellulose. **Polymer**, v. 10, n.6, p.2- 16, 2018.

LEITE, S. A. F. **Contribuição ao Estudo de Polímeros Superabsorventes: síntese e caracterização de hidrogéis obtidos a partir da copolimerização de acrilamida com metacrilatos**. 2009. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFMG, Belo Horizonte.

LEITE, S. A. F.; PAIVA, P. G.; SOUSA, R. G.; FREITAS, R. F. S. Síntese e Caracterização de Hidrogéis de Acrilamida Copolimerizados com Metacrilatos de Lítio, Sódio, Potássio e Amônio. **10ª CBPol**, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

LEITE, S. A. F.; ERBETTA, C. D. C.; SOUSA, R. G.; SILVA; M.E. S. R.; FREITAS, R. F.S. Contribuição ao Estudo de Polímeros Superabsorventes: Hidrogéis de Acrilamida Copolimerizados com Metacrilato de Sódio. **14ª CBPol**, Águas de Lindóia, SP, 2017.

LOUZRI, F.; BENNOUR, S.; Swelling behavior of poly (N-hydroxymethylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels and release of potassium nitrate as fertilizer. **Journal of Polymer Engineering**, v.38, n. 5, p. 1 – 11, 2017.

MAHINROOSTA, M.; FARSANGI, Z. J.; ALLAHVERDI, A.; SHAKOORI, Z. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, v. 8, p. 42 – 55, 2018.MANO, E. B.; MENDES, L. C., **Introdução a Polímeros**, 2ª Ed., Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1985.

MATĚJKAM, L.; ILAVSKÝK, M.; DUŠEK, K.; WICHTERLE, **O. Photomechanical effects in crosslinked photochromic polymers. Polymer**, v. 22, n. 11, p. 1511 – 1515, 1981.

MENG, Y.; YE, L.; Synthesis and swelling property of superabsorbent starch grafted with acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 11, p. 3831 – 3840, 2017.

MIRANDA, T. L. S. **Utilização do Gel Termosensível Poli (N-isopropilacrilamida) na Concentração de Urina Humana Visando a Obtenção de Calicreína Humana.em Grande Escala**. 1990. Dissertação – Programa de pós graduação em Engenharia Química - UFMG, Belo Horizonte.

MOHAN,Y.M.; MURTHY P.S.K.;RAJU,K.M., Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide–sodium methacrylate superabsorbent copolymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 63, n.1, p. 11-26, 2005.

MURTHY P.S.K.; MOHAN, Y. M.; SREERAMULU, J.; RAJU, K. M. Semi-IPN of starch and poly(acrylamide-co-sodium methacrylate): preparation, swelling and diffusion characteristcs evaluation. **Reactive e Functional Polymers**, v. 66, n. 12, p. 1482-1493, 2006.

NI, C.; ZHU, X. X., Synthesis and swelling behaviour of thermosensitive hydrogels based on N-substituted acrylamides and sodium acrylate. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 6, p. 1075 - 1080, 2004.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4 ed. Hoboken, Nova Jersey, 2004.

OLIVEIRA, E. D.; FREITAS, R. F. S. Contributions to the thermodynamics of polymer hydrogel systems. Polymer, v. 45, n. 4, p. 1287 – 1293, 2004.

OKAY, O.; SARIISIK, S. B. Swelling behavior of poly(acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels in aqueous salt solutions: theory versus experiments. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 393 – 399, 2000.

OKAY, O.; SARIISIK, S. B., Swelling behavior of poly(acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels in aqueous salt solutions: theory versus experiments, European. **Polymer Journal**, v.36, n.2, p. 393-399, 2000.

OKAY, O., SARIISIK, S., ZOR, S., Swelling behavior of anionic Acrylamidebased Hydrogels in aqueous salt solutions: comparison of experiment with theory. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, n. 3, p. 567 – 575, 1998.

OKAY, O.; AKKAN U.; Heterogeneities in polyacrylamide gels immersed in acetone-water mixtures. **Polymer Bulletin**, v. 41, n. 3, p. 363 – 370, 1998.

OLIVEIRA, E. D.; SILVA, A. F. S.; FREITAS R. F. S. Contributions to the thermodynamics of polymer hydrogel systems. **Polymer**, v.45, n.4, p.1287-1293, 2004.

ÖZEROĞLU, C.; IPEK, N. Penicillamine–cerium(IV) initiator system for synthesis of hydrogel containing lithium methacrylate ionic groups. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n.8, p. 1- 10, 2018.

PACHECO, R. R. J. **Estudo termodinâmico de hidrogéis superabsorventes**. 2014. Tese – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFMG, Belo Horizonte.

PACHECO, R. R. J.; SILVA, M. E. S. R.; SOUSA, R. G.; FREITAS, R. F. S. Swelling Behavior of Polyacrylamide Hydrogels near Phase Transition. **Materials Sciences and Applications**, v. 5, p. 610 – 616, 2014

PAKDEL, P. M.; PEIGHAMBARDOUST, S. J. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 123 – 143, 2018.

PATTERSON, D.; DELMAS, G. The molecular weight dependence of lower and upper critical solution temperatures**. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 30, n. 1, p. 1- 8, 1970.

PEPPAS, L. B.; PEPPAS, N. A.; Equilibrium swelling behavior of dilute ionic hydrogels in electrolytic solutions. **Journal of Controlled Release**, v.16, n. 3, p. 319 - 329, 1991.

PÉREZ, M.Q.; CENTENO, J. A. M.; FORCADA, J.; ALVAREZ, R. H. Gel swelling theories: the classical formalism and recent approaches. **Soft Matter**, v. 7, n. 22, p. 10536 – 10547, 2011.

PETRUSIC, S.; LEWANDOWSKI, M.; GIRAUD, S.; JOVANCIC, P. BUGARSKI, B.; OSTOJIC, S.; KONCAR, V. Development and characterization of thermosensitive hydrogels based on poly(N-isopropylacrylamide) and calcium alginate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.124, n.2, p. 890 – 903, 2012.

PRIGOGINE, I. **The molecular theory of solutions** (with collaboration of A. Bellemans and V. Mathot). North-Holland, Amsterdam, 1957.

QIU, Y.; PARK, K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 49 – 60, 2012.

QUEIROZ, P. M. **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes obtidos a partir da copolimerização de acrilamida, n-isopropilacrilamida e metacrilato de sódio**. 2010. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFMG, Belo Horizonte

MOHAN, Y. M.; MURTHY, P. S. K; RAJU, K. M. Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide–sodium methacrylate superabsorbent copolymers. **Reactive & Functional Polymers**, v. 63, p. 11 – 26, 2005.

RODRIGUEZ, F. **Principles of Polymer Systems**, McGraw-Hill, 1982

SADA, K. Lipophilic Polyelectrolyte Gels and Crystal Crosslinking, New Methods for Supramolecular Control of Swelling and Collapsing of Polymer Gels. **Bulletin of the Chemical Society of Japan Journals**, v. 91, n.8, p. 1282 – 1292, 2018.

SANCHEZ, I. C.; LACOMBE, R. H. An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 21, p. 2352 – 2362, 1976.

SARAYDIN, D.; KARADAG, E.; GÜVEN, O., The release of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotionic acid hydrogels, **Polymer Bulletin**, v. 41, n. 5, p. 577 – 584, 1998.

SILVA, F. P. **Síntese e Caracterização de Hidrogéis de Poli(N-isopropilacrilamida)-co-(ácido metacrílico) e sua Aplicação como Sistema de Liberação Controlada de Medicamentos**., 2006. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFMG, Belo Horizonte

SILVA FILHO, **J. Estudo dos Parâmetros de Síntese do Gel Termossensível Poli (n-isopropilacrilamida)**. 2005 - . Dissertação – Programa de pós graduação em engenharia Química - UFMG, Belo Horizonte.

SOUSA, R. G.; FREITAS R. F. S., Determinação do diagrama de fases do gel termosensivel poli N-isopropilacrilamida. **Polímeros: Ciencia e Tecnologia**, São Carlos, v. 3, p. 32-37, 1995.

SOUSA, R. G.; MAGALHÃES, W. F.; FREITAS, R. F. S. Glass transition and thermal stability of poly(N-isopropylacrylamide) gels and some of their copolymers with acrylamide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, n.2, p. 275 – 281, 1998a.

SOUSA, R. G.; FREITAS, R. F. S.; MAGALHÃES, W. F. Structural characterization of poly(N-isopropylacrylamide) gels and some of their copolymers with acrylamide through positron annihilation lifetime spectroscopy. **Polymer**, v. 39, n. 16, 3815 - 3819, 1998b.

TANAKA, T.; FILLMORE, D.; SUN, S. T.; NISHIO, O.; SWISLOW, G.; SHAH, A. Phase Transitions in Ionic Gels. **Physical Review Letters**, n. 45, p. 1636, 1980.

TAVARES, G. C.; SILVA, M. E. S. R., SOUSA, R. G.; FREITAS, R. F. S., Concentration of Whey Proteins by Using Temperature-Sensitive Polymer Gel Poly(N-isopropylacrylamide), **Macromolecular Symposia**, n. 319, p.10-14, 2012.

XUE, W.; CHAMP, S.; HUGLIN, M.B., New superabsorbent thermoreversible Hydrogels**. Polymer**, v. 42, n. 5, p. 2247-2250, 2001.

ZHENG, Y.; LI, P.; ZHANG, J.; WANG, A. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1691 – 1698, 2007.

ZHOU, G.; LUO, J.; LIU, C.; CHU, L.; MA, J.; TANG, Y.; ZENG, Z.; LUO, S. A highly efficient polyampholyte hydrogel sorbent based fixed-bed process for heavy metal removal in actual industrial effluent. **Water Research**, v. 89, p. 151 – 160, 2016.

WU,L.; LIU,M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water retention. **Carbohydrate Polymer**, v. 72, n. 2, p. 240 – 247, 2008.

YANG, J., SHI, F., GONG, C., XIE, X. Dual cross-linked networks hydrogels with unique swelling behavior and high mechanical strength: Based on sílica nanoparticle and hydrophobic association. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 381, n. 1, p. 107 -122, 2012.

YILDIZ, B., ISIK,B., KIS, M. Thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide coacrylamide- co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. **Reactive and Functional Polymers**, v.52, n. 1, p. 3-10, 2002.