

**Estudo Termodinâmico de
Hidrogéis
Superabsorventes**

RAQUEL DE RESENDE JANOT PACHECO

ESTUDO TERMODINÂMICO DE HIDROGÉIS
SUPERABSORVENTES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais

Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Junho de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Estudo Termodinâmico de Hidrogéis Superabsorventes”

Autora: Raquel de Resende Janot Pacheco
Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do
título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte
Junho de 2014

Dedico esta tese à minha família,
especialmente ao meu marido,
Bernardo, e aos meus dois filhos,
João Victor e Maria Luiza.

AGRADECIMENTOS

Ao meu grande mestre, Roberto, pelo apoio, dedicação, carinho, paciência e orientação e por ter acreditado na minha capacidade de vencer os obstáculos para chegar até aqui.

Aos demais professores do grupo de pesquisa em géis e polímeros, Maria Elisa e Ricardo, pelo carinho e amizade.

À minha família, sempre presente na minha vida, me fortalecendo com seu afeto.

Aos amigos do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros, especialmente minhas colegas de doutorado Cynthia, Ana Paula e Anamaria e a aluna de Iniciação Científica Cristiana, que participou do trabalho experimental.

Ao amigo Júlio Balarini, que me acompanhou nesta jornada e me ajudou a compreender várias equações estatísticas.

Ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros, pelo apoio técnico e infraestrutura disponibilizada para realização do trabalho experimental.

Ao Laboratório de Fluidos Complexos do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, em nome do Professor Pedro Licínio.

Ao Departamento de Química, pelo empréstimo dos materiais para realizar os ensaios de densidade.

À PETROBRÁS, entidade financiadora do projeto de pesquisa.

Ao CNPQ e à CAPES, pela concessão de Bolsa de estudos para realizar o trabalho.

A Deus, por me dar força de vontade pra seguir em frente, enfrentando inúmeros desafios para chegar até aqui.

RESUMO

Neste trabalho, foi feito um estudo termodinâmico de hidrogéis superabsorventes envolvendo uma ampla revisão sobre as teorias e modelos termodinâmicos de polímeros superabsorventes, o desenvolvimento de uma equação termodinâmica para esses sistemas e a síntese e caracterização de géis à base de acrilamida (AA) e metacrilato de sódio (NMA) e, como reticulantes, o dimetacrilato de 1,2-etilenoglicol (EGMA) e o N,N'-metileno bisacrilamida (MBA). Persulfato de amônio (APS) e N,N,N',N'-tetrametilenodiamina (TMEDA) foram utilizados para iniciação e catálise da reação de copolimerização. O estudo termodinâmico apontou para a importância da Teoria de Flory-Rehner no entendimento do termo de mistura para hidrogéis, complementada pela Teoria de Peppas, em se tratando de hidrogéis superabsorventes, nos quais o termo iônico tem um papel relevante no equilíbrio de expansão. Apontou, ainda, para a importância dos modelos não elementares da elasticidade da borracha, particularmente a Teoria da Rede Fantasma, para o entendimento da resposta termodinâmica da rede polimérica à expansão causada pela interação polímero-solvente. Foi obtida uma equação para caracterização do comportamento termodinâmico de hidrogéis no equilíbrio, alicerçada na Teorias de Flory-Rehner, Peppas e Rede Fantasma. Hidrogéis consistentes, no limite de transição de fases sol/gel, foram obtidos com concentrações fixas de monômero iônico e de reticulante, em 30% e 1%, respectivamente (m/massa total de monômeros em %), para 6% de monômeros totais, no caso do MBA, e para 14%, no caso do EGMA, demonstrando as diferentes capacidades dos reticulantes utilizados, na formação de rede polimérica. A variação da concentração de monômero iônico levou a hidrogéis com diferenças significativas nos graus de expansão, para ambos os reticulantes, com uma maior expansão para concentrações mais elevadas de NMA. Entretanto, este comportamento apresentou flutuações, com pontos de máximo, flutuações estas mais pronunciadas para concentrações de monômeros totais mais próximas da transição de fases. Nessa condição, próxima à transição de fases, a superposição das curvas de expansão para os dois sistemas evidenciou o efeito significativo do monômero iônico na

expansão dos hidrogéis. Com concentração de monômeros totais próximas à transição de fases, os graus de expansão obtidos chegaram a cerca de 400g/g, para o MBA, e 460g/g, para o EGMA, utilizando-se cerca de 35% de monômero iônico. Para géis sintetizados com qualquer dos dois reticulantes, o aumento da concentração de NMA contribuiu para a diminuição das não-homogeneidades espaciais dos géis, conforme observado pela diminuição do comprimento de correlação hidrodinâmico, a partir da técnica de espalhamento de luz.

ABSTRACT

In this work, a thermodynamic study of superabsorbent hydrogels was done, involving a broad review of theories and thermodynamic models concerning superabsorbent polymers, the development of a thermodynamic equation for these systems and the synthesis and characterization of gels based on acrylamide (AA) and sodium methacrylate (NMA) and, as crosslinkers, N,N'-methylenebis(acrylamide) (MBA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGMA). Ammonium Persulfate (APS) and N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylenediamine (TMEDA) were used for copolymerization reaction initiation and catalysis. The thermodynamic study pointed out to the importance of Flory-Rehner theory in order to understand the mixture term for hydrogels, complemented by Peppas theory, in the case of superabsorbent hydrogels, in which ionic term plays an important role on swelling equilibrium. It indicated also the importance of no elementary models for rubber elasticity, particularly the Phantom Network theory, for understanding the polymeric network thermodynamic response to swelling caused by polymer-solvent interaction. An equation was obtained to characterize hydrogels thermodynamic behavior at equilibrium, based on Flory-Rehner, Peppas and Phantom Network theories. Consistent hydrogels were obtained at the limit of sol/gel phase transition, with fixed concentrations of ionic monomer and crosslinker, of 30% and 1%, respectively (m/total monomer mass in %), for 6% of total monomer, in the case of MBA and 14%, for EGMA, demonstrating the different capacity of the crosslinkers used, on polymeric network formation. By varying the ionic monomer concentration, hydrogels with significant differences on swelling degree were obtained, for both crosslinkers, with a greater expansion for higher NMA concentration. However, this behavior presented fluctuations, with maximum peaks, fluctuations that were more pronounced for total monomer concentrations near phase transition. At this condition, near phase transition, swelling curves superposition showed the ionic monomer significant effect on hydrogels expansion. For total monomer concentrations near phase transition, hydrogels were obtained showing swelling degrees close to 400 g/g, for MBA, and 460 g/g, for EGMA, using 35% of ionic monomer concentration. By using light scattering technique, for hydrogels

synthesized with any of the two crosslinkers, NMA concentration increase contributed to diminish hydrogels spatial inhomogeneities, as observed by the decrease of the hydrodynamic correlation length.

Sumário

I. Introdução	1
II. Base Conceitual	4
II.1 Polímeros	4
II.1.1 Classificação	4
II.1.2 Polimerização	6
II.1.3 Copolimerização	10
II.2 Polímeros Superabsorventes	13
II.3 Expansão de hidrogéis	15
II.4 Espalhamento de Luz	17
III. Estudo termodinâmico de soluções poliméricas e hidrogéis superabsorventes ..	22
III.1 Teoria de Flory-Huggins	23
III.2 Teoria de Flory-Krigbaum	27
III.3 Configuração das cadeias poliméricas	30
III.4 Formação da rede polimérica	33
III.5 Modelos da Elasticidade da Borracha	37
III.5.1 Teoria elementar de Kuhn-Treloar	37
III.5.2 Teoria da rede fantasma de James e Guth	39
III.5.3 Teoria estatística de redes aleatórias	41
III.5.4 Modelo da Junção Restringida	48
III.6 Teorias da expansão da rede polimérica	51
III.6.1 Teoria de Flory-Rehner	51
III.6.2 Teoria de Flory-Rehner para sistemas iônicos – Equilíbrio de Donnan	54
III.6.3 Teoria de Flory-Erman	56
III.6.4 Teoria de Peppas	57
III.7 Parâmetro de Interação polímero-solvente	60
III.8 Comportamento de expansão de hidrogéis: alguns estudos	60
IV. Desenvolvimento de um modelo termodinâmico para hidrogéis superabsorventes	70
V. Trabalho Experimental	73
V.1 Materiais	73
V.2 Metodologia	74
V.2.1 Síntese dos hidrogéis	74
V.2.2 Expansão em água	77
V.2.3 Determinação da densidade dos géis	78
V.2.4 Espalhamento de Luz	80
V.3 Resultados e Discussão	81
V.3.1 Síntese dos géis	81
V.3.2 Grau de expansão	82
V.3.3 Medidas de densidade	92
V.3.4 Espalhamento de Luz	94

VI. Conclusões.....	97
VII. Referências Bibliográficas	99

LISTA DE FIGURAS

Figura II-1: <i>Representação de cadeias lineares (a), ramificadas (b) e reticuladas (c)</i>	5
Figura II-2: <i>Modelos para representação da estrutura da cadeia de copolímeros</i>	10
Figura II-3: <i>Modelo de um polímero superabsorvente iônico, com ligações cruzadas e grupo funcional carboxilato (Fonte: BUCHHOLZ, 1997a)</i>	14
Figura II-4: <i>Representação esquemática de um experimento de espalhamento de luz (Fonte: BERNE & PECORA, 2000)</i>	18
Figura III-1: <i>Representação de uma cadeia unida livremente (Fonte: FLORY, 1953)</i>	31
Figura III-2: <i>Configuração espacial de uma cadeia polimérica tomando-se a origem do sistema de coordenadas como uma terminação da cadeia (Fonte: FLORY, 1953)</i>	32
Figura III-3: <i>Configuração instantânea de uma cadeia da rede entre as junções i e j (Fonte: ERMAN & MARK, 1997)</i>	42
Figura III-4: <i>Formação e deformação da rede (Fonte: FLORY, 1976)</i>	43
Figura III-5: <i>Representação diagramática do modelo da junção restringida (FLORY & ERMAN, 1982)</i>	49
Figura III-6: <i>Diagrama do gel iônico expandido em equilíbrio com a solução eletrolítica. Cargas fixas são representadas por \boxplus (fonte: FLORY, 1953)</i>	54
Figura V-1: <i>Esquema de formação do radical livre com APS/TMEDA (Fonte: MOHAN et al., 2005)</i>	75
Figura V-2: <i>Montagem realizada para medir a densidade dos géis</i>	78
Figura V-3: <i>Efeito da variação de $[M_t]$ sobre a expansão de géis sintetizados com MBA</i>	82
Figura V-4: <i>Efeito da variação de $[M_t]$ sobre a expansão de géis sintetizados com EGMA</i>	83
Figura V-5: <i>Efeito do aumento da $[NMA]$ sobre a expansão dos géis reticulados com MBA</i>	84
Figura V-6: <i>Efeito do aumento da $[NMA]$ sobre a expansão dos géis reticulados com EGMA</i>	85
Figura V-7: <i>Comparação entre as curvas de expansão dos géis com diferentes reticulantes</i>	86
Figura V-8: <i>Comparação entre as curvas de expansão dos géis sintetizados com MBA</i>	87
Figura V-9: <i>Curvas da variação do pH da água residual no equilíbrio de expansão para géis sintetizados com o reticulante MBA e concentração de monômeros totais de 8, 10 e 12%</i>	88
Figura V-10: <i>Comparação entre as curvas de expansão dos géis sintetizados com EGMA</i>	89

Figura V-11: <i>Comparação entre as curvas de expansão dos géis sintetizados com EGMA e BDDA por Mohan e colaboradores (MOHAN et al., 2005).</i>	91
Figura V-12: <i>Comparação entre as curvas de expansão de KARADAG, MOHAN E PACHECO.</i>	92
Figura V-13: <i>Densidade dos géis sintetizados com MBA.</i>	93
Figura V-14: <i>Densidade dos géis sintetizados com EGMA.</i>	94
Figura V-15: <i>Resultados dos experimentos de Espalhamento de luz.</i>	95

LISTA DE TABELAS

Tabela V-1: <i>Reagentes empregados nas sínteses de hidrogéis.</i>	73
Tabela V-2: <i>Composições das sínteses variando-se a [Mt].</i>	76
Tabela V-3: <i>Composições das sínteses variando-se a [NMA].</i>	76
Tabela V-4: <i>Composições das sínteses variando-se a [Mt] e [NMA]</i>	77
Tabela V-5: <i>Expansão dos géis sintetizados variando-se a [Mt].</i>	82
Tabela V-6: <i>Expansão dos géis sintetizados conforme a Tabela V-4.</i>	84
Tabela V-7: <i>Expansão dos géis sintetizados com MBA com variação de [M_t] e [NMA].</i>	86
Tabela V-8: <i>Expansão dos géis sintetizados com EGMA com variação de [M_t] e [NMA].</i>	88
Tabela V-9: <i>Composição dos géis sintetizados com EGMA e BDDA.</i>	90
Tabela V-10: <i>Densidade dos géis sintetizados com MBA na composição 6:1:Z.</i>	92
Tabela V-11: <i>Densidade dos géis sintetizados com EGMA na composição 14:1:Z.</i>	93

NOMENCLATURA

Capítulo I

I = Iniciador

$R \bullet$ = Radical

M_i = Monômero i

$RM \bullet$ = Radical em propagação

k_{11} = Constante de reação da adição do monômero 1 ao monômero 1.

k_{12} = Constante de reação da adição do monômero 2 ao monômero 1.

k_{22} = Constante de reação da adição do monômero 2 ao monômero 2.

k_{21} = Constante de reação da adição do monômero 1 ao monômero 2.

r_i = Reatividade do monômero i

Capítulo II

GP = grau de polimerização

S = taxa de expansão dinâmica (g/g)

m_t = massa do gel expandido no tempo t

m_d = massa do gel seco

m_S = massa gel expandido no equilíbrio

q_v = taxa de expansão no equilíbrio

EWC = conteúdo de água em equilíbrio

λ = comprimento de onda da luz incidente

ω_i = frequência da luz incidente

n_i = polarização da luz incidente

k_i = vetor de onda da luz incidente

θ = ângulo de espalhamento

k_o = vetor de onda da luz incidente

k_s = vetor de onda da luz propagada

q = vetor de espalhamento

ξ_E = comprimento de correlação estático

ξ_h = comprimento de correlação hidrodinâmico

D_c = coeficiente de difusão cooperativo

Capítulo III

ΔS_M = entropia de mistura

k = constante de Boltzmann

n_i = número de moléculas do componente i no sistema

N = número total de moléculas

Ω = número total de arranjos possíveis entre n_1 e n_2 (função probabilidade)

x = razão entre o volume molar do soluto e o volume molar do solvente

z = número de células vizinhas a uma dada célula, ou número de coordenação da célula

v_i = fração volumétrica do componente i no sistema

ΔH_M = entalpia de mistura

T = temperatura

χ_{12} = parâmetro de interação polímero-solvente, ou parâmetro de Flory-Huggins

Δw_{12} = energia de interação entre pares

ΔG_M = energia livre de mistura

μ_i = potencial químico do componente i no sistema

μ_i^0 = potencial químico do componente i em seu estado de referência

P = pressão

ΔS_1^* = entropia configuracional do solvente

π = pressão osmótica

V_i = volume molar do componente i

V = volume total

A_2 = coeficiente virial secundário

\bar{v} = volume específico do polímero

M = Massa molar

κ_1 e ψ_1 = parâmetro de calor e entropia de Krigbaum

θ = temperatura ideal

N_o = número total de unidades

M_o = massa molar por unidade estrutural

M_c = massa molar entre reticulações

ν = número de cadeias da rede polimérica/densidade de reticulação

n = número de ligações entre as moléculas

l = comprimento da ligação de valência

θ = ângulo de valência entre ligações sucessivas

φ = ângulo de rotação das ligações entre moléculas

R_G = raio de giração da molécula

$\langle r \rangle$ = vetor que representa a distância de um grupo terminal a outro na cadeia molecular

$W(r)$ = distribuição de densidade de r

$\langle r^2 \rangle$ = vetor de deslocamento da cadeia

C_n = taxa característica

ξ = Número de caminhos cíclicos, "cycle rank"

μ = número de junções entre cadeias poliméricas

ϕ = funcionalidade da junção da rede polimérica

V^0 = volume da rede durante a sua formação ou volume no estado de referência

N_A = número de Avogadro

ρ = densidade da rede durante sua formação

N_T = número de cadeias terminais

s_a = fração em peso da estrutura ativa na deformação.

ν_e = densidade de reticulação efetiva

Z = integral configuracional da cadeia livre

\tilde{Z}_r = integral da cadeia livre no espaço configuracional ao qual r está restrito ao valor designado.

λ = tensor gradiente de deformação

$\langle r^2 \rangle_0$ = vetor de deslocamento da cadeia no estado de referência não-deformado.

x, y, z = coordenadas cartesianas

$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ = componentes do tensor de deformação λ ,

Z_N = função partição configuracional

C = fator constante na equação (82);

R_i, R_j = posições das junções i e j ;

$|R_i - R_j|^2$ = magnitude do vetor r_{ij} de i a j

\bar{r}_{ij} = valor médio do vetor da cadeia ij ,

Δr_{ij} = distribuição das flutuações em torno da média

$\Delta R_i, \Delta R_j$ = flutuações instantâneas das junções de suas posições médias.

$\chi(\bar{r}_{ij})$ = distribuição instantânea dos vetores médios \bar{r}_{ij}

$\Psi(\Delta r_{ij})$ = distribuição instantânea das flutuações Δr_{ij}

I_1 = invariante da tensão

N_F = número de Flory

$\bar{s}, \Delta \bar{R}, \Delta s, \rho, \sigma_0, B_t, \kappa, D_t$ = parâmetros matemáticos do modelo de junção restringida (III.5.4)

λ_s = tensor gradiente de deformação linear

v_{2m} = fração volumétrica do polímero no equilíbrio de expansão.

V_1 = volume do solvente incorporado ao sistema na expansão

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

v_{2c} = fração volumétrica do polímero no estado relaxado, ou seja, pós-síntese

v_{2s} = fração volumétrica do polímero no equilíbrio de expansão

c_+^* = concentração das cargas positivas na solução

c_-^* = concentração das cargas negativas na solução

c_+ = concentração de íons positivos dentro do gel

c_- = concentração de íons negativos dentro do gel

$\kappa_- c_s$ = concentração de íons negativos móveis dentro do gel

$i c_2 / z_-$ = concentração de íons negativos na estrutura do polímero.

c_{fix} = concentração de cargas fixas no gel

\bar{V}_r = volume molar da unidade polimérica.

I = Força iônica

N^{-1} = densidade de reticulação (item III.8),

f = densidade de carga efetiva da rede polimérica

$v_2^0 = v_{2c}$ = fração volumétrica da rede polimérica após o preparo (item III.8)

f_c = fração molar de AMPS (item III.8)

Capítulo IV

E = empuxo

m_L = massa do líquido

g = aceleração da gravidade

ρ_L = densidade do líquido

V_L = volume do líquido deslocado

P_c = peso do corpo imerso no líquido

ρ_c = densidade do corpo

V_c = volume do corpo

P_{ap} = Peso aparente

Adota-se o subscrito 1, para solvente e subscrito 2, para soluto.

I. Introdução

Polímeros superabsorventes - SAPs são uma rede reticulada de cadeias poliméricas flexíveis, que carregam grupos funcionais iônicos hidrofílicos, sendo a capacidade de absorção favorecida e diretamente associada ao grau de hidrofilicidade do grupo funcional associado ao polímero. Os grupos funcionais hidrofílicos mais comuns são as hidroxilas, os ácidos carboxílicos e as aminas.

Devido às propriedades dos SAPs, tais como hidrofilicidade, alta capacidade de expansão, baixa toxicidade e biocompatibilidade, é crescente a utilização dos materiais poliméricos superabsorventes para muitas aplicações, tais como condicionadores de solo para a agricultura, fraldas descartáveis, absorventes femininos, extração de solventes, extração de metais preciosos e sistemas de liberação de agroquímicos. Devido a essa enorme variedade de aplicações, os SAPs vêm sendo intensamente estudados nos últimos anos. Atualmente, há inúmeros materiais de uso comercial e muitos outros estão sendo desenvolvidos e aperfeiçoados (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010).

Nos últimos cinco anos, mais de seis mil artigos foram publicados a respeito de hidrogéis. Novos materiais vêm sendo desenvolvidos por meio da modificação da estrutura da rede polimérica, como é o caso de hidrogéis híbridos reticulados com nanopartículas de sílica (YANG *et al.*, 2012, ALAM *et al.*, 2013) e uso de associações hidrofóbicas para melhorar as propriedades mecânicas (ABDURRAHMANOGLU *et al.*, 2011). Monômeros naturais como o polietileno glicol (PEG) (OUASTI *et al.*, 2011, CHENG *et al.*, 2013, ANGHELACHE *et al.*, 2014, LV *et al.*, 2014) vêm sendo empregados com sucesso na síntese de biopolímeros, que, por serem biocompatíveis, tem enorme potencial de uso nas áreas médica e farmacêutica. Dentre as aplicações biomédicas, destacam-se os hidrogéis formados por redes poliméricas interpenetrantes (IPNs), empregados na liberação controlada de medicamentos e processos de separação, que podem ser à base de polissacarídeos, proteínas ou polímeros sintéticos (DRAGAN, 2014). Cita-se como exemplo os hidrogéis termossensíveis à base de IPNs de poli(N-isopropilacrilamida) (PETRUSIC *et*

al., 2011, LEE *et al.*, 2013). Na área ambiental, há hidrogéis empregados na remoção de diversos tipos de poluentes, tais como metais pesados (RAMIREZ *et al.*, 2011) e orgânicos (LIU *et al.*, 2014).

Apesar dos inúmeros trabalhos que vêm sendo desenvolvidos e reportados, observa-se, ainda, uma lacuna significativa no tratamento termodinâmico dos hidrogéis superabsorventes. Tratamento fundamental para se estabelecer correlações entre o comportamento de expansão desses materiais, que é a sua principal propriedade, e as variáveis de síntese, as quais determinarão a variação da energia livre dos SAPs, em contato com um solvente compatível, no equilíbrio.

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.

Este trabalho teve como objetivo o estudo termodinâmico de hidrogéis superabsorventes. Tal estudo foi desenvolvido ao longo de três eixos. O primeiro envolveu uma ampla revisão, sistematização e análise das teorias e modelos termodinâmicos de soluções poliméricas, a partir da Teoria de Flory-Huggins, e de hidrogéis superabsorventes, a partir do estudo da configuração das cadeias poliméricas. O segundo envolveu o desenvolvimento de uma equação termodinamicamente consistente capaz de descrever o comportamento de expansão desses hidrogéis. E o terceiro envolveu experimentos incluindo a síntese de hidrogéis a base de acrilamida e metacrilato de sódio e dois reticulantes, e o estudo do comportamento de expansão desses sistemas em água. Tais experimentos foram estruturados de forma a contribuir para a composição de um banco de dados experimentais sobre hidrogéis superabsorventes, dados estes obtidos pelo próprio Grupo de Pesquisa em “Géis e Polímeros” da Universidade Federal de Minas Gerais – GPGP-UFMG e por vários outros autores em diversas outras instituições em todo o mundo. Este banco de dados será, em trabalhos posteriores do GPGP-

UFMG, utilizado para a validação do modelo proposto (equação termodinamicamente consistente) no presente trabalho.

Esta tese foi organizada em seis capítulos. Após a breve introdução ao assunto, contextualizando a sua importância e a motivação para estudá-lo, e o estabelecimento do seu objetivo, objeto deste capítulo I, a base conceitual sobre alguns tópicos tratados será apresentada no capítulo II. O capítulo III é dedicado ao primeiro eixo, referido no parágrafo anterior: um amplo “review” sobre termodinâmica de hidrogéis superabsorventes, a partir da termodinâmica de soluções poliméricas. No capítulo IV encontra-se o desenvolvimento do modelo termodinâmico proposto. No capítulo V é apresentado todo o trabalho experimental, incluindo metodologia, resultados e discussão. As conclusões são objeto do capítulo VI e as referências bibliográficas são apresentadas no capítulo VII.

II. Base Conceitual

Este capítulo contém uma revisão da base conceitual sobre polímeros, englobando sua classificação, processos de polimerização e copolimerização, polímeros superabsorventes e suas principais propriedades, sendo a principal delas o grau de expansão. Trata ainda da técnica de espalhamento de luz, que foi empregada no estudo.

II.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas construídas a partir da repetição de unidades químicas simples e pequenas, denominadas meros. O tamanho da cadeia polimérica, ou grau de polimerização (GP), é especificado pelo número de meros e a massa molar do polímero é o produto da massa molar do mero por GP.

As ligações predominantes em cadeias poliméricas são as covalentes, caracterizadas por energias elevadas, pequenas distâncias interatômicas e ângulos relativamente constantes entre as ligações (RODRIGUEZ, 1982). As moléculas separadas ou segmentos da mesma molécula são atraídos entre si por forças intermoleculares, ou secundárias, como as de van der Waals. Em geral, as ligações covalentes governam a estabilidade térmica e fotoquímica dos polímeros, enquanto as forças secundárias determinam a maior parte das suas propriedades físicas.

Uma das propriedades mais importantes dos polímeros é a funcionalidade, isto é, o número de centros reativos presentes no monômero, capazes de formar novas ligações com outras moléculas, dentro de condições específicas de polimerização (AKCELRUD, 2007).

II.1.1 Classificação

Os polímeros podem ser classificados em lineares, ramificados ou reticulados, dependendo da sua funcionalidade. A Figura II-1 apresenta estas três estruturas.

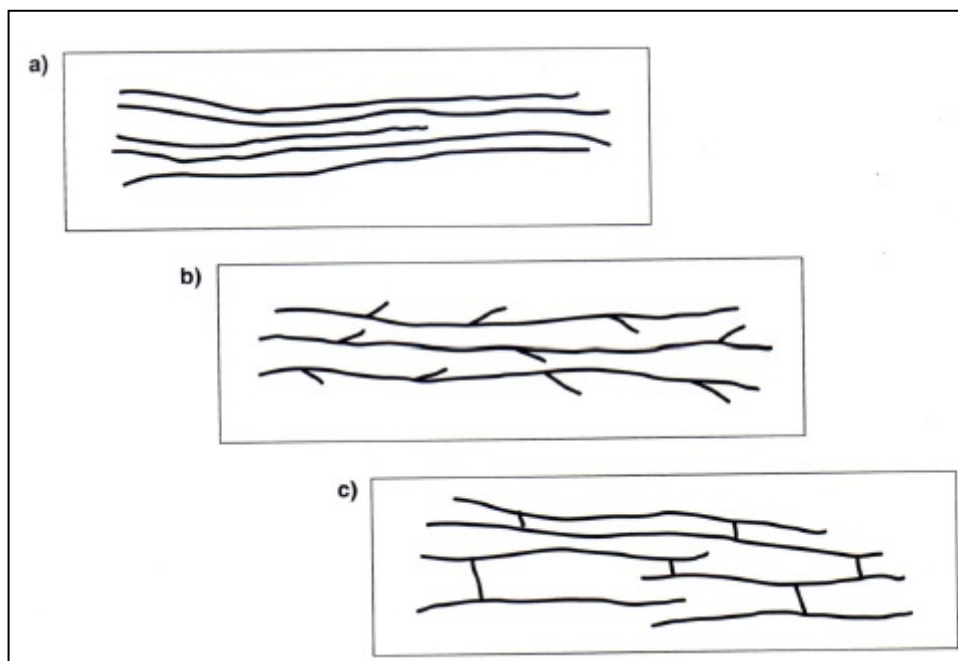


Figura II-1: Representação de cadeias lineares (a), ramificadas (b) e reticuladas (c)

Nos polímeros ramificados, as ramificações podem ser longas ou curtas e de espaçamento variável, dependendo do processo de polimerização empregado. O principal efeito das cadeias laterais é inibir a cristalização e plastificar o polímero internamente. Assim, quanto maior o grau de ramificação, menor a cristalinidade e a coesão molecular.

Nos polímeros reticulados, as cadeias estão unidas covalentemente, formando uma rede tridimensional. Estes sistemas podem absorver moléculas de solvente, promovendo a expansão do material, mas não se dissolvem. O grau de expansão depende da densidade de ligações cruzadas, isto é, do grau de fechamento do retículo. Tal densidade é caracterizada pelo tamanho médio de cadeia entre pontos de entrecruzamento. Quanto maior esta densidade, menor será a penetração do solvente.

Os polímeros lineares e ramificados podem ser moldados pelos processos de injeção e extrusão, em razão de sua fusibilidade, sendo chamados de termoplásticos. Os polímeros reticulados, em razão de sua infusibilidade, não podem ser moldados por esses processos e são chamados de termorrígidos ou termofixos (AKCELRUD, 2007).

II.1.2 Polimerização

Tipos

As reações de polimerização podem ser classificadas em dois tipos (FLORY,1953):

a) Condensação ou crescimento em etapas

Envolve a condensação de duas moléculas polifuncionais para produzir uma grande, com a possível eliminação de uma molécula de água ou outro subproduto. Assim, a fórmula molecular da unidade estrutural não terá todos os átomos do monômero original.

O tamanho da cadeia é determinado pela disponibilidade de grupos reativos nas terminações das cadeias em crescimento. O tipo de produtos formado é determinado pela funcionalidade dos monômeros. Monômeros monofuncionais geram produtos de baixa massa molar, enquanto os bifuncionais geram polímeros lineares. Já os monômeros polifuncionais, com mais de dois grupos funcionais por molécula, geram polímeros reticulados ou ramificados, tridimensionais.

Neste tipo de reação, é possível formar polímeros de alta massa molar somente para altas conversões de monômeros. Além disso, o mecanismo de reação é único.

b) Adição ou crescimento em cadeia

Requer a formação de um centro ativo, ao qual as moléculas de monômero adicionam-se para formar o polímero final. Envolve reações em cadeia conduzidas por um íon ou uma substância reativa com um elétron desemparelhado denominada radical livre. A fórmula molecular da unidade estrutural é idêntica à do monômero original.

É caracterizada pela presença de insaturação e poucos centros ativos, resultando em polímeros de elevada massa molar para baixas conversões de monômeros. Há mecanismos diferentes para cada etapa da reação.

Mecanismos de Reação

a) Radical Livre

É composto basicamente por 3 etapas: iniciação, propagação e terminação. Podem ocorrer, ainda, reações de transferência de cadeia

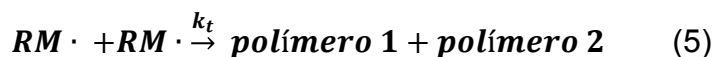
A etapa de *iniciação* envolve a formação de radicais livres pela decomposição de iniciadores e a reação dos radicais formados com o monômero, gerando novos radicais. A eficiência com que os radicais iniciam cadeias pode ser estimada comparando a quantidade de iniciador decomposto com o número de cadeias poliméricas formadas (BILLMEYER, 1984).



A *propagação* ocorre pela adição sucessiva de monômeros à cadeia radical formada. Esta etapa continua até que o suprimento de monômeros termine.



A *terminação* pode ocorrer pelo acoplamento de duas cadeias radicais, formando uma de maior massa molar **(4)**, ou pelo *desproporcionamento* das mesmas, gerando cadeias menores diferentes **(5)**



b) Iônico: catiônico ou aniônico

A iniciação da polimerização iônica envolve a transferência de um íon ou elétron para um monômero, com a formação de um par iônico. O íon oposto deste par permanece próximo à terminação da cadeia em crescimento durante seu tempo de vida.

Em contraste com a polimerização por radical livre, a terminação da polimerização iônica nunca envolve a reação entre duas cadeias em crescimento, mas sim a reação unimolecular com o íon oposto ou reações de transferência levando a espécies muito fracas para se propagar.

Monômeros com grupos doadores de elétrons ligados a carbonos com ligação dupla formam íons estáveis carbênicos e polimerizam melhor com catálise catiônica. Já monômeros com substituintes que retiram elétrons formam ânions estáveis e requerem catálise aniônica.

c) Ziegler-Natta

É um mecanismo de catálise de superfície, onde são formados polímeros estereo-específicos.

Os catalisadores Ziegler são complexos formados pela interação de metais alquílicos dos grupos I-III da tabela periódica com halogêneos e outros derivados dos metais de transição dos grupos IV-VIII. Um complexo de coordenação é formado com a parte organometálica do sistema, fornecendo alguns ligantes. Pelo menos um sítio de coordenação vazio acomoda a cadeia polimérica em crescimento.

Processos

As variáveis críticas que afetam a polimerização são a temperatura e a viscosidade. A primeira, pelo fato das reações de polimerização serem em

geral exotérmicas, havendo necessidade de dissipação de calor. A segunda, porque aumenta significativamente na medida em que a polimerização ocorre.

Os processos de polimerização podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. Dentre os homogêneos, tem-se a polimerização em massa e em solução. Já os heterogêneos podem ser em suspensão ou emulsão.

a) Em massa

A reação de polimerização ocorre na presença de monômero e iniciador. Este método é largamente empregado na síntese de polímeros por condensação, onde as reações são pouco exotérmicas e grande parte da reação ocorre enquanto a viscosidade da mistura é baixa o suficiente para permitir a agitação, transferência de calor e eliminação de bolhas (BILLMEYER, 1984).

b) Em solução

A reação ocorre com a adição de solvente à mistura de monômero e iniciador. É muito usado na polimerização de monômeros vinílicos, sendo vantajoso sob o ponto de vista da dissipação de calor. Sua maior desvantagem é que o solvente deve ser retirado após a formação do polímero.

c) Em suspensão

A polimerização ocorre em um sistema aquoso tendo o monômero como fase dispersa e resultando em um polímero na fase sólida dispersa. Partículas de polímero e iniciador são imersas em um banho de não-solvente, usado para dissipar o calor gerado na reação.

d) Em emulsão

Neste processo, há duas fases líquidas imiscíveis, uma fase contínua aquosa e uma descontínua não-aquosa. Partículas de polímero e iniciador são imersas em um não-solvente, sendo o iniciador solúvel neste solvente.

II.1.3 Copolimerização

Copolímeros são polímeros formados a partir da polimerização simultânea de dois ou mais monômeros.

Na copolimerização de dois monômeros bifuncionais, há 4 possibilidades topológicas:

- Copolímeros aleatórios: as unidades repetitivas se distribuem aleatoriamente ao longo da cadeia;
- Copolímeros alternados: as unidades estruturais aparecem em posições alternadas ao longo da cadeia;
- Copolímeros em bloco: as unidades da mesma espécie aparecem em longas sequências ao longo da cadeia;
- Copolímeros grafitizados ou enxertados: unidades de uma espécie formam a cadeia principal e as unidades da outra espécie aparecem como longas ramificações pendentes nessa cadeia.

As quatro estruturas possíveis são apresentadas na Figura II-2, na qual A e B representam duas unidades monoméricas diferentes.

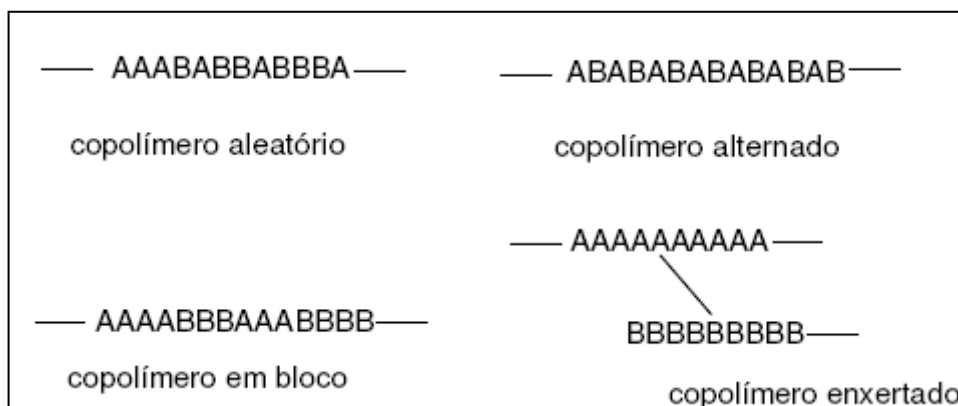
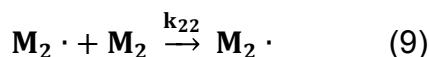
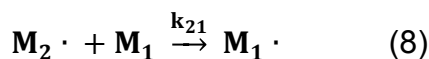
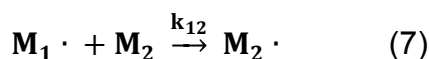
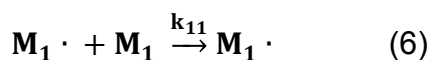


Figura II-2: Modelos para representação da estrutura da cadeia de copolímeros.

A distribuição dos meros determina a morfologia do material, que tem influência crucial nas propriedades físicas dos polímeros.

A equação do copolímero foi desenvolvida primeiramente por Dostal, que assumiu que a taxa de adição de monômero a um radical livre crescente depende somente da natureza do grupo terminal presente na cadeia radical (BILLMEYER, 1984).

Os monômeros M_1 e M_2 levam à geração de radicais do tipo $M_1\cdot$ e $M_2\cdot$ e podem adicionar de 4 formas:



As taxas de consumo dos monômeros M_1 e M_2 são dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad (10)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2\cdot][M_2] + k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad (11)$$

Em 1944, Alfrey, Mayo, Simha e Wall, acrescentaram ao esquema de Dostal a consideração de regime permanente aplicada a cada tipo de radical separadamente, ou seja, as concentrações $M_1\cdot$ e $M_2\cdot$ devem permanecer constantes. Assim, a taxa de conversão de $M_1\cdot$ para $M_2\cdot$ deve ser igual à de $M_2\cdot$ para $M_1\cdot$:

$$k_{21}[M_2\cdot][M_1] = k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad (12)$$

A taxa de reatividade de cada monômero é a taxa da constante de reação para um dado radical adicionando seu próprio monômero sobre a constante de reação dele adicionando o outro monômero. Então:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (13)$$

Quando r_1 é maior do que 1, significa que o radical $RM_1\cdot$ “prefere” adicionar M_1 e quando é menor do que 1, quer dizer que $RM_1\cdot$ “prefere” adicionar M_2 .

A composição do copolímero formado a qualquer instante pode ser obtida pela combinação das equações (10) a (13), denominada equação do copolímero.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (14)$$

A copolimerização é ideal quando os dois radicais mostram a mesma preferência para adicionar um dos monômeros ao outro. O produto r_1r_2 é igual a 1. Neste caso, o grupo terminal na cadeia em crescimento não tem influência sobre a taxa de adição e os dois tipos de unidade são arranjados aleatoriamente ao longo da cadeia em quantidades relativas determinadas pela composição da alimentação e reatividades relativas dos dois monômeros. A equação do copolímero passa a ser então:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \quad (15)$$

A copolimerização é denominada alternada quando cada radical prefere reagir exclusivamente com o outro monômero. Neste caso, $r_1 = r_2 = 0$ e os monômeros se alternam regularmente ao longo da cadeia, independentemente da composição da alimentação de monômero. A equação do copolímero se reduz a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (16)$$

A maioria dos casos está compreendida entre $0 < r_1r_2 < 1$. Exceto para pares de monômeros com reatividades muito similares, somente uma faixa pequena de alimentação resultará em um copolímero contendo quantidades apreciáveis dos dois componentes. Se um dos dois monômeros é muito mais reativo do que o outro, o primeiro polímero formado contém principalmente este, que será

usado em larga escala. Já o último, terá maior quantidade do monômero menos reativo.

A taxa de copolimerização depende não só da taxa de propagação, mas também das taxas de iniciação e terminação. Se o iniciador libera radicais com alta eficiência de combinação com os dois monômeros, as etapas de iniciação do radical com cada monômero não precisam ser consideradas separadamente.

O procedimento tradicional para prever a composição do copolímero é inserir a composição de alimentação dos monômeros e as taxas de reatividade dos monômeros na equação de composição do copolímero instantânea, conhecida como a equação de Mayo-Lewis. O conhecimento da influência dos parâmetros de reação sobre as taxas de reatividade de monômeros se torna crucial para determinar a composição do copolímero (RINTOUL & WANDREY, 2005).

II.2 Polímeros Superabsorventes

Polímeros superabsorventes representam uma importante classe de polímeros capaz de absorver grandes quantidades de água comparada a outros materiais absorventes (BUCHHOLZ, 1997). Devido a suas excelentes propriedades estes materiais são usados para muitas aplicações, incluindo: condicionadores de solo para agricultura e horticultura, fraldas descartáveis, absorventes femininos, entre outros.

Polímeros absorventes podem ser divididos em duas classes: iônicos e não-iônicos. Os polímeros iônicos podem ainda ser divididos em catiônicos e aniônicos. Os polímeros não-iônicos absorvem água e outros líquidos aquosos devido às interações entrópicas e energéticas com os grupos hidrofílicos presentes na cadeia polimérica, que são solvatados pelas moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio. Nos polímeros superabsorventes, estes mecanismos ainda estão presentes, mas são minimizados pela presença de cargas iônicas. 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).

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 principal diferença entre polímeros superabsorventes e polímeros solúveis em água é a presença de reticulações na estrutura molecular dos primeiros. As reticulações conectam as cadeias poliméricas, formando uma molécula muito grande, insolúvel, mas que pode mudar seu volume e formato na medida em que é solvatada pela água, formando géis expandidos, conforme mostrado na Figura II-3.

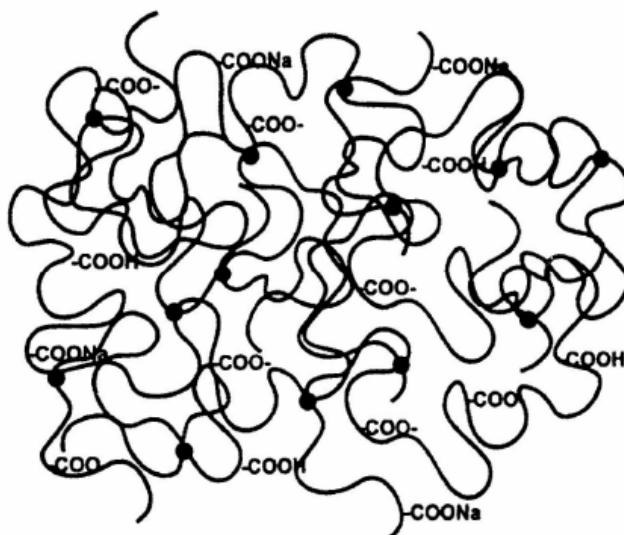


Figura II-3: Modelo de um polímero superabsorvente iônico, com ligações cruzadas e grupo funcional carboxilato (Fonte: BUCHHOLZ, 1997a).

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.

O número de moléculas primárias, N , é dado por:

$$N = \frac{N_0 \rho_t}{2} = \frac{N_0 M_0}{M} = \frac{V}{\bar{v} M} \quad (17)$$

E o número de unidades reticuladas é:

$$\nu = N_0 \rho = \frac{N_0 M_0}{M_c} = \frac{V}{\bar{v} M_c} \quad (18)$$

Onde:

N_0 = número total de unidades

M_0 = massa molar da unidade estrutural

ρ = densidade

V = volume total

\bar{v} = volume específico do polímero

M_c = massa molar entre reticulações

II.3 Expansão de hidrogéis

A principal propriedade de um superabsorvente é o seu grau de expansão no solvente. Sua determinação envolve experimentos em que o gel seco é colocado em contato com o solvente, sob determinadas condições de temperatura, medindo-se então a taxa de expansão do gel em função do tempo, ou taxa de expansão dinâmica, S :

$$S = \frac{m_t - m_d}{m_d} \quad (19)$$

Onde m_t = massa do gel expandido no tempo t e

m_d = massa do gel seco

Alguns autores costumam representar o grau de expansão como S (%), dado por:

$$S (\%) = \frac{m_t - m_d}{m_d} \times 100 \quad (20)$$

A taxa de expansão no equilíbrio, ou seja, a máxima expansão é dada por:

$$q_v = \frac{1}{v_2} = 1 + \frac{(m_s/m_d - 1)\rho_2}{\rho_1} \quad (21)$$

Onde:

m_s = massa gel expandido no equilíbrio

v_2 = fração volumétrica da rede polimérica no equilíbrio de expansão

ρ_1 = densidade do solvente

ρ_2 = densidade do polímero

Outra grandeza que pode ser medida é o conteúdo de água em equilíbrio, EWC, que pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$EWC = \frac{m_s - m_d}{m_s} \times 100 \quad (22)$$

Em géis termossensíveis, a taxa de expansão no equilíbrio é dependente da temperatura.

O mecanismo cinético da expansão é representado pela equação:

$$S = \frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (23)$$

Onde:

S = fração de solvente no tempo t ;

M_t = quantidade de solvente difundido no hidrogel no tempo t

M_∞ = quantidade de solvente difundido no hidrogel no tempo infinito (equilíbrio);

k = constante de expansão relacionada à estrutura da rede;

n = expoente da expansão, usado para determinar o tipo de difusão.

Para hidrogéis cilíndricos $n = 0,5$ e para difusão não-fickiana n varia de 0,5 a 1.

A difusão da água no hidrogel ocorre pela migração da água nos espaços livres entre as cadeias poliméricas, que pode ser representada pela rede de reticulação. O aumento nos espaços livres leva ao incremento da difusão da água devido ao aumento da distância entre as cadeias.

Quando $n=0,5$, a difusão é do tipo fickiana, o que significa que a difusão é mais lenta que a relaxação. Já quando $n = 1$, a difusão é do tipo II, a difusão é mais rápida que a relaxação. Nos casos em que n varia de 0,5 a 1, as taxas de difusão e relaxação são comparáveis e a difusão é não-fickiana.

II.4 Espalhamento de Luz

Quando a luz incide sobre a matéria, seu campo elétrico induz uma polarização oscilante dos elétrons nas moléculas, que atuam como fontes secundárias de luz e subsequentemente a radiam (espalham). As alterações na frequência, a distribuição angular, a polarização e a intensidade da luz espalhada são determinados pelo tamanho, forma e interações moleculares presentes no material. Por meio das características de espalhamento de luz de um determinado sistema é possível então, com o auxílio da eletrodinâmica e da teoria estatística dependente do tempo, obter informações sobre a estrutura e dinâmica molecular do meio (BERNE & PECORA, 2000).

Em um experimento de espalhamento de luz, a luz de um laser passa através de um polarizador e incide sobre o meio. A luz espalhada passa então por um analisador, que seleciona uma dada polarização, e finalmente entra no detector, posicionado a um ângulo θ em relação ao raio transmitido (Figura II-4).

A interseção entre o raio incidente e o raio espalhado define um volume V , chamado de volume de espalhamento ou volume iluminado.

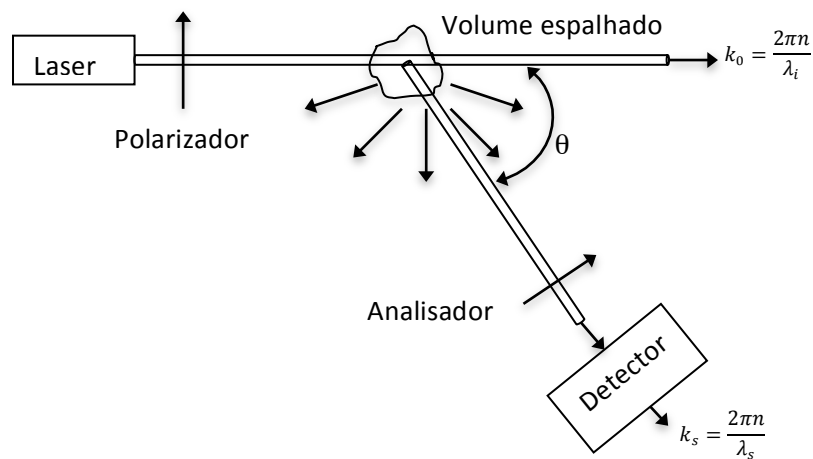


Figura II-4: Representação esquemática de um experimento de espalhamento de luz (Fonte: BERNE & PECORA, 2000).

Quando as moléculas presentes no volume iluminado são sujeitas ao campo elétrico incidente, suas cargas constituintes experimentam uma força e aceleram. De acordo com a teoria eletromagnética clássica, uma carga acelerada radia luz. O campo de luz espalhada no detector em um dado momento é a soma (superposição) dos campos elétricos irradiados de todas as cargas do volume iluminado e depende das posições exatas das cargas.

Em virtude das interações térmicas, as moléculas na região iluminada estão sempre em movimento de translação, rotação e vibração. Como consequência, as posições das cargas estão mudando constantemente de modo que o campo elétrico total espalhado irá flutuar com o tempo. Implícitas nestas flutuações existem importantes informações estruturais e dinâmicas a respeito das posições e orientações das moléculas.

A intensidade da luz espalhada é medida como função do ângulo de espalhamento, θ , formado entre os vetores de onda da luz incidente, k_0 , e da luz propagada, k_s (Figura II-4).

O espalhamento é denominado elástico quando não envolve mudança de energia e as magnitudes de k_0 e k_s são iguais. Mais especificamente, $|k_0| = |k_s| = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação.

O vetor de espalhamento, q , é dado por:

$$q = k_s - k_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (24)$$

chamada condição Bragg, que especifica a componente do vetor de onda da flutuação da constante dielétrica que vai gerar um espalhamento a um ângulo θ .

Comprimento de Correlação Estático

De Gennes desenvolveu o conceito de glóbulos para descrever o efeito de blindagem em uma solução semi-diluída. Em tal solução, as cadeias poliméricas se sobrepõem de tal forma que as interações de volume excluído são blindadas por meio de uma distância característica ξ_E na qual há n_c segmentos. Em uma distância menor que ξ_E (ou $n < n_c$), uma cadeia não interage com outras cadeias e obedece a estatística de volume excluído:

$$\xi_E = n_c^v a \quad (25)$$

Onde a é o comprimento de um segmento de cadeia.

A uma distância maior que ξ_E , as dimensões da cadeia permanecem não-perturbadas e obedecem a estatística Gaussiana já que a cadeia pode ser considerada renormalizada como uma nova cadeia consistindo de N/n_c segmentos de comprimento ξ_E . Isto significa que

$$R_G = (N/n_c)^{1/2} \xi_E \quad (26)$$

O comprimento característico ξ_E é chamado de comprimento de correlação estático. É um parâmetro básico para descrever as propriedades de soluções semidiluídas e pode ser concebido como a distância entre os pontos de entrelaçamento das cadeias poliméricas na solução, já que os efeitos de volume excluído são blindados a uma distância maior que ξ_E .

Comprimento de Correlação Dinâmico

De Gennes (DE GENNES, 1996) propôs que o glóbulo termodinâmico da solução semi-diluída também age como um glóbulo hidrodinâmico. A pequenas distâncias, os segmentos da cadeia são agrupados hidrodinamicamente e tendem a se mover de modo correlacionado, mas a distâncias maiores, os segmentos mais distantes na mesma cadeia não sentem o fluxo causado pelos outros segmentos. Esta cadeia pode ser considerada como consistindo de segmentos renormalizados de comprimento de correlação ξ_E . A nova cadeia se comporta como uma cadeia de escoamento livre e o comprimento de correlação hidrodinâmico é definido por:

$$\xi_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_c} \quad (27)$$

onde D_c é o coeficiente de difusão cooperativo.

A difusão cooperativa pode ser vista como um processo estocástico de compressão-dilatação no qual todas as cadeias participam e interagem. Os segmentos em regiões mais adensadas são apartados por forças intersegmentais, enquanto outros em regiões menos densas são aproximados. O coeficiente de difusão cooperativo pode ser descrito como a taxa entre a força motriz osmótica e o coeficiente de fricção.

Quanto menor o comprimento de correlação hidrodinâmico, maior a interação e entrelaçamento das cadeias, já que ele representa a distância média entre os pontos de entrelaçamentos.

A medição deste parâmetro por meio do espalhamento de luz é útil para avaliar as não-homogeneidades presentes nos géis, tratadas como um dos defeitos de rede polimérica que afeta a qualidade final dos hidrogéis e suas aplicações. Alguns métodos podem ser usados para reduzir estas não-homogeneidades, como a adição de grupos iônicos na síntese de hidrogéis. No trabalho realizado por Kuru e co-autores (KURU *et al.*, 2007) foi feita a síntese de poliacrilamida com o monômero hidrofóbico dimetilacrilamida, usando o reticulante MBA. O

espalhamento de luz hidrodinâmico foi usado para medir o comprimento de correlação hidrodinâmico ou “mesh size” e observou-se que este diminuiu na medida com o aumento da percentagem de monômero hidrofóbico na composição da síntese. Sugere-se que esta diminuição é devida a um aumento da eficiência do reticulante e, conseqüentemente, aumento da homogeneidade do hidrogel. Como as reticulações estão distribuídas uniformemente ao longo da amostra, o número de zonas muito reticuladas diminui já que um número crescente de moléculas de reticulante MBA está envolvido na formação de reticulações efetivas. Isto leva a um aumento da densidade de reticulação efetiva e um decréscimo no tamanho do “mesh size” (KURU *et al.*, 2007). O valor da massa molar entre reticulações foi calculado a partir da medição do módulo de elasticidade e viu-se que esta propriedade também diminuiu, corroborando os resultados.

III. Estudo termodinâmico de soluções poliméricas e hidrogéis superabsorventes

Os itens III.1 e III.2 tratam das principais teorias termodinâmicas desenvolvidas para descrever soluções poliméricas e são essenciais para o entendimento das demais, que tratam dos superabsorventes.

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.

O que diferencia a borracha dos outros materiais poliméricos é a presença de longas cadeias poliméricas, conectadas por reticulações. 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.

A maior parte dos modelos termodinâmicos assume que a energia livre da rede polimérica é a soma de 3 componentes:

- 1- energia livre de mistura do solvente com os segmentos poliméricos;
- 2- energia livre de mistura e interação dos íons da rede com o líquido em expansão;
- 3- as mudanças entrópicas das cadeias quando sua conformação é alterada pela expansão ou deformação.

O estado de equilíbrio é atingido quando a soma das mudanças nas energias livres é igual a zero.

As principais teorias desenvolvidas por Flory e co-autores concentram-se no termo elástico, associado à deformação da borracha. Os modelos termodinâmicos da elasticidade da borracha baseiam-se na configuração das cadeias poliméricas, descrita no item III.3. O item III.4 trata das condições para a formação da rede polimérica e dos principais parâmetros da rede formada. Já no item III.5, que é subdividido em cinco subitens, são descritas as teorias clássicas da elasticidade da borracha. Algumas teorias da expansão da rede polimérica são tratadas no item III.6.

III.1 Teoria de Flory-Huggins

Em soluções não-poliméricas, o aumento da entropia devido à mistura de solvente e soluto é obtido da relação de Boltzmann:

$$\Delta S_m = k \ln \Omega \quad (28)$$

Onde k é a constante de Boltzmann e Ω é número total de arranjos possíveis entre as n_1 moléculas de solvente, e as n_2 moléculas de soluto. O número total de moléculas é dado por $N = n_1 + n_2$. A função probabilidade é dada por:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!} \quad (29)$$

Este tratamento não pode ser usado para polímeros, já que a molécula de soluto pode ser mais de mil vezes o tamanho do solvente. O modelo de célula cristalina líquida de Flory-Huggins (FLORY, 1953) assume que a cadeia polimérica pode ser considerada como x segmentos de cadeia, equivalentes em tamanho a uma molécula de solvente, sendo x a razão entre o volume molar do soluto e o volume molar do solvente. Assim, o número total de moléculas passa a ser:

$$N = n_1 + xn_2 \quad (30)$$

E a função probabilidade passa a ser dada por:

$$\Omega = \left[\frac{N!}{(N-xn_2)!n_2!} \right] \left[\frac{(z-1)}{N} \right]^{n_2(x-1)} \quad (31)$$

Onde z é o número de células vizinhas a uma dada célula, ou número de coordenação da célula.

Se cada molécula de solvente pode ocupar um dos sítios vazios da célula e somente de um jeito, Ω representa também o número total de configurações da solução.

Pelo modelo de célula cristalina líquida, a entropia de mistura de soluções poliméricas é dada por:

$$\Delta S_M = -k(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (32)$$

Onde v_1 é a fração volumétrica do solvente e v_2 , a do soluto (polímero):

$$v_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} \quad (33)$$

$$\text{e} \quad v_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \quad (34)$$

Generalizando para polímeros polidispersos, tem-se:

$$\Delta S_M = -k(n_1 \ln v_1 + \sum_i' n_i \ln v_i) \quad (35)$$

Pela mesma teoria, a entalpia de mistura é dada por:

$$\Delta H_M = kT \chi_{12} n_1 v_2 \quad (36)$$

Onde χ_{12} é o parâmetro de interação polímero-solvente, ou parâmetro de Flory-Huggins e é dado por:

$$\chi_{12} = \frac{z\Delta w_{12}x_1}{kT} \quad (37)$$

Onde Δw_{12} é a mudança na energia de interação devido à pares de contato diferentes. Maiores informações sobre o parâmetro de Flory são dadas no item III.7.

Combinando as equações (35) e (36), obtêm-se a expressão para a energia livre de mistura:

$$\Delta G_M = kT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi_{12} n_1 v_2) \quad (38)$$

Ou, na forma genérica:

$$\Delta G_M = kT(n_1 \ln v_1 + \sum_i' n_i \ln v_i + \chi_{12} n_1 v_2) \quad (39)$$

Onde $v_2 = \sum_i' v_i$

As equações (38) e (39) expressam a mudança na energia livre total para a formação da solução a partir do polímero e solvente puros.

As energias livres da cadeia polimérica podem ser descritas pelo potencial químico μ_i do sistema, de acordo com a seguinte definição:

$$dG_{T,P} \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \sum_i \mu_i dn_i \quad (40)$$

Onde:

$dG_{T,P}$ é a mudança na energia livre de Gibb's à temperatura e pressão constantes;

μ_i é o potencial químico do componente i no sistema e

n_i é o número de moles de cada componente.

O potencial químico do solvente (μ_1) na solução em relação ao potencial dele puro é obtido pela diferenciação da energia livre de mistura, ΔG_M :

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \chi_{12} v_2^2 \right] \quad (41)$$

Para polímeros heterogêneos:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right) v_2 + \chi_{12} v_2^2 \right] \quad (42)$$

Separando os termos em contribuições da entropia configuracional e interações nas vizinhanças:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -T\Delta\bar{S}_1^* + RT\chi_{12}v_2^2 \quad (43)$$

Onde:
$$\Delta\bar{S}_1^* = -R \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 \right] \quad (44)$$

Para o soluto (polímero), a expressão de potencial químico será dada por:

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT[\ln v_2 - (x - 1)(1 - v_2) + \chi_{12}x(1 - v_2)^2] \quad (45)$$

Os potenciais químicos dependem fortemente do tamanho da cadeia, representado por x , somente em baixas concentrações. Para valores maiores de x , a equação **(41)** passa a ser:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12}v_2^2] \quad (46)$$

A pressão osmótica é dada por:

$$\pi = -\frac{(\mu_i - \mu_i^0)}{V_i} \quad (47)$$

Onde:

μ_i^0 é o potencial químico do componente i em seu estado de referência e

V_i é o volume molar do componente i .

Incorporando a equação **(47)** à **(41)**, tem-se que:

$$\pi = -\frac{RT}{v_1} \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \chi_{12} v_2^2 \right] \quad (48)$$

Expandindo o termo logarítmico em séries e mantendo somente os termos de baixa potência de v_2 , tem-se que:

$$\pi = \frac{RT}{v_1} \left[\frac{v_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right) v_2^2 + \frac{v_2^3}{3} + \dots \right] \quad (49)$$

O segundo termo entre colchetes é denominado de coeficiente virial secundário, expresso pela equação (50):

$$A_2 = \frac{v_2^2}{\bar{v}v_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right) \quad (50)$$

Onde \bar{v} é o volume específico do polímero.

A teoria de Flory-Huggins apresentou boa correlação com resultados experimentais para o sistema borracha-benzeno, o que não ocorreu para outros sistemas. Esta teoria é limitada, já que não prevê 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.

III.2 Teoria de Flory-Krigbaum

A teoria de Flory-Krigbaum apresenta um novo modelo para descrever soluções poliméricas diluídas, que podem ser descritas como aglomerados de segmentos poliméricos dispersos em meio ao solvente. Considera-se que cada aglomerado de segmento é aproximadamente esférico, com uma densidade média que é máxima no centro e decresce continuamente com o afastamento do centro.

Em geral, em uma solução muito diluída, cada molécula de polímero tenderá a excluir todas as outras do volume que ela ocupa, o que leva ao conceito do

volume excluído no qual uma dada molécula polimérica efetivamente exclui todas as outras. Neste volume, ocorrem interações intramoleculares cujas funções termodinâmicas podem ser derivadas.

Tomando-se duas moléculas separadas no espaço pela distância intermolecular a , um elemento de volume entre estas moléculas poderá conter segmentos de ambas. O número de arranjos de δx segmentos das duas moléculas no elemento de volume δV será dado pela função probabilidade como:

$$\Omega_{\delta V} = \left[\frac{\delta n_0!}{(\delta n_0 - \delta x)!} \right] (z - 1)^{\delta x} \quad (51)$$

Onde δn_0 é o número de sítios em δV .

A entropia configuracional de mistura neste elemento de volume será:

$$\delta(\Delta S_M) = -k\delta n_1 \ln v_1 \quad (52)$$

Esta equação pode ser derivada a partir da equação **(32)**, observando que o número de moléculas poliméricas no elemento de volume é zero.

A energia livre de mistura dos segmentos poliméricos com o solvente no elemento de volume δV , obtida pelas equações **(38)** e **(52)** é dada por:

$$\delta(\Delta G_M) = kT[\delta n_1 \ln(1 - v_2) + \chi_{12} \delta n_1 v_2] \quad (53)$$

Diferenciando-se a equação **(53)**, tem-se o potencial químico do solvente no elemento de volume:

$$(\mu_1 - \mu_1^0)_E = RT[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12} v_2^2] \quad (54)$$

Expandindo em série:

$$(\mu_1 - \mu_1^0)_E = -RT \left[\left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) v_2^2 + \frac{v_2^3}{3} + \dots \right] \quad (55)$$

Estas expressões representam o potencial químico em excesso em relação à contribuição ideal, que é $-RTv_2/M$ em soluções diluídas.

Se a concentração de polímero no elemento de volume for muito pequena, os termos de potência maiores que 2 na equação (55) podem ser negligenciados e a mesma se torna:

$$(\mu_1 - \mu_1^0)_E = RT(\kappa_1 - \psi_1)v_2^2 \quad (56)$$

Onde κ_1 e ψ_1 são parâmetros de calor e entropia tais que:

$$\Delta \bar{H}_1 = RT\kappa_1 v_2^2 \quad (57)$$

$$\Delta \bar{S}_1 = R\psi_1 v_2^2 \quad (58)$$

Comparando-se as equações (55) e (56), tem-se que:

$$\kappa_1 - \psi_1 = \chi_{12} - 1/2 \quad (59)$$

Frequentemente, utiliza-se como parâmetro a temperatura ideal Θ , definida como:

$$\Theta = \kappa_1 T / \psi_1 \quad (60)$$

Substituindo a equação (60) na (56), tem-se que:

$$(\mu_1 - \mu_1^0)_E = -RT\psi_1(1 - \Theta/T)v_2^2 \quad (61)$$

Em um solvente “pobre”, onde κ_1 e κ_1/ψ_1 são geralmente positivos, Θ também será positiva. Na temperatura $T = \Theta$, o potencial químico devido a interações segmento-solvente é zero de acordo com a equação (61). Então, a temperatura

θ é aquela na qual o potencial químico em excesso é zero e não há desvio da idealidade (FLORY, 1953).

III.3 Configuração das cadeias poliméricas

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. A configuração de uma molécula de n ligações é especificada por $(n-2)$ ângulos de rotação sobre ligações, sendo l , o comprimento da ligação valente, θ , o ângulo de valência entre ligações sucessivas e φ , o ângulo de rotação das ligações.

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.

Outra medida importante do tamanho efetivo da molécula polimérica é a média quadrática da distância média dos elementos da cadeia do seu centro de gravidade, denominada de raio de giração da molécula, R_G , que é dada por:

$$R_G = (\text{constante}) \cdot l \cdot GP^\nu$$

onde GP é o grau de polimerização e ν é um expoente universal, que depende da concentração e tamanho da cadeia.

O raio de giração pode ser obtido por experimentos de espalhamento de luz e, por meio dele, chega-se ao valor do vetor r pela expressão geral:

$$R_G = \sqrt{\frac{r^2}{6}}$$

Cadeia unida livremente

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. O vetor r é a soma vetorial dos n vetores e representa a distância de um grupo terminal a outro na cadeia molecular, como mostrado na Figura III-1.

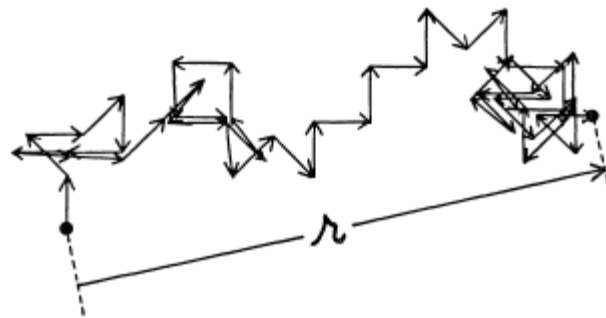


Figura III-1: Representação de uma cadeia unida livremente (Fonte: FLORY, 1953).

Se uma terminação da cadeia polimérica for colocada na origem de um sistema de coordenadas e for permitido que a cadeia assuma qualquer configuração aleatoriamente, a probabilidade de que a outra terminação ocorra a uma distância r da origem (**Figura III-2**) é dada pela distribuição gaussiana W :

$$W(r) = (3/2\pi nl^2)^{3/2} \exp(-3r^2/2nl^2) \quad (62)$$

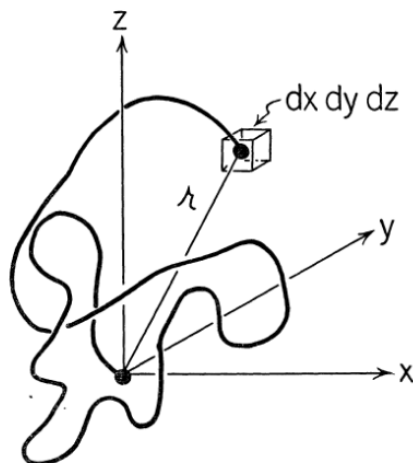


Figura III-2: Configuração espacial de uma cadeia polimérica tomando-se a origem do sistema de coordenadas como uma terminação da cadeia (Fonte: FLORY, 1953).

A função $W(x,y,z)dxdydz$ expressa a probabilidade de que o vetor de deslocamento da cadeia \mathbf{r} atinja o elemento de volume especificado. Se os vetores de deslocamento de cada molécula polimérica idêntica forem dispostos no mesmo sistema de coordenadas, $W(x,y,z)$ representa também a densidade de distribuição dos pontos terminais destes vetores (FLORY, 1953).

A equação (62) obedece à condição de normalização:

$$\int_0^{\infty} W(r)4\pi r^2 dr = 1 \quad (63)$$

A distância quadrática $\langle r^2 \rangle$ é obtida por:

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 W(r)4\pi r^2 dr = nl^2 \quad (64)$$

Na elasticidade da borracha é mais usual empregar a taxa característica C_n , que é dada por:

$$C_n = \langle r^2 \rangle / nl^2 \quad (65)$$

Para a cadeia unida livremente, a taxa característica é igual a 1, independentemente do número de ligações. A magnitude da taxa característica

aumenta com o aumento das correlações entre as ligações das cadeias (ERMAN & MARK, 1997).

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.

O modelo de Kuhn aproxima a cadeia polimérica real de uma cadeia equivalente à unida livremente. Ao invés de tomar como elementos estatísticos as ligações individuais, toma-se sequências de m ligações cada. A distribuição estatística dos comprimentos de deslocamento para a cadeia como um todo será obtida se cada comprimento for substituído por um comprimento hipotético l' equivalente à média quadrática dos comprimentos dos elementos que constituem as m ligações. Com esta substituição, os elementos estatísticos serão aleatórios na orientação e terão comprimento fixo e a configuração se reduz à da cadeia unida livremente consistindo de $n'=n/m$ elementos com comprimento l' . A forma da distribuição estatística para cadeias reais é a mesma daquela para a cadeia unida livremente, mas os valores individuais n' e l' dependerão da escolha do tamanho do elemento de cadeia m .

III.4 Formação da rede polimérica

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. Para cada reticulação adicional, um caminho cíclico será acrescentado à estrutura. Em geral, estes caminhos sinuosos serão extensos e cada um deles será equivalente a dois elementos elásticos (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, ξ pares de funções podem ser unidos pela combinação de:

- pares de terminações de cadeia não reagidos;
- terminações de cadeia que retém grupos funcionais não consumidos na primeira etapa e
- 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. Em qualquer hipótese, a formação de ξ conexões adicionais introduz ξ caminhos cíclicos independentes o que qualifica a estrutura a ser uma rede. ξ corresponde ao número de cadeias que devem ser cortadas para transformar a rede em árvore.

Parâmetros estruturais da rede polimérica

Segundo Erman e Mark (ERMAN & MARK, 1997), a rede polimérica possui 5 parâmetros estruturais característicos:

- Número total de cadeias da rede, dado por ν , sendo que uma cadeia é a extensão entre duas junções,
- Número de junções, μ , entre as cadeias,
- Massa molar da cadeia da rede, M_c . Como as cadeias possuem uma distribuição de massas molares, M_c representa uma média desta distribuição.
- Funcionalidade da junção, ϕ , que é o número de cadeias que se encontram em uma junção e
- Número de caminhos cíclicos, ξ .

Uma cadeia conectada a uma junção e com a outra terminação livre é denominada cadeia pendente ou terminal. Já uma cadeia que tem suas duas terminações ligadas à mesma junção é chamada de “loop”. Estes dois tipos de cadeia não contribuem para a energia livre elástica da rede no equilíbrio.

Rede Perfeita versus Imperfeita

Hipoteticamente, uma rede perfeita é definida como aquela sem cadeias pendentes e “loops” e sem junções com funcionalidade menor que 3. Somente os parâmetros ν e ϕ são independentes, os outros são obtidos pelo conjunto de equações:

$$\mu = 2\nu/\phi \quad (66)$$

$$\xi = (1 - 2/\phi)\nu \quad (67)$$

$$\xi/V^0 = (1 - 2/\phi)\rho N_A/M_c \quad (68)$$

onde V^0 é o volume da rede durante a sua formação, ρ é a densidade correspondente e N_A é o número de Avogadro.

Qualquer rede real deve conter cadeias terminais livres, que não estão sujeitas a restrições permanentes devido à deformação. Sua configuração pode ser alterada temporariamente devido à deformação, mas os rearranjos provenientes do segmento terminal livre irão restaurá-las ao estado aleatório. Ou seja, estas cadeias não contribuem para a recuperação elástica.

O número total de cadeias, internas e terminais, será dado por $\nu + N_T$. Para cada molécula primária, haverá duas cadeias terminais, $2N_T$. O número de cadeias internas deverá ser então $\nu - N_T$.

A fração de cadeias sujeitas a alterações permanentes devido à deformação será dada por:

$$s_a = (\nu - N_T)/(\nu + N_T) \quad (69)$$

Substituindo as equações (17) e (18) na equação acima, tem-se:

$$s_a = 1 - 2M_c/(M + M_c) \quad (70)$$

Em todas as circunstâncias, o comprimento médio das cadeias terminais e internas será o mesmo, ou quase. Então, s_a representa a fração em peso da estrutura ativa na deformação.

O número de reticulações efetivas, ou intramoleculares, será dado por:

$$\nu_e/2 = \nu/2 - N_T \quad \text{ou} \quad \nu_e = \nu - 2N_T \quad (71)$$

Em analogia com as equações (17) e (18), para uma rede imperfeita tetrafuncional, tem-se que:

$$\nu_e = \nu(1 - 2M_c/M) \quad (72)$$

Entrelaçamentos impõem restrições adicionais à configuração da rede. Um grande número de entrelaçamentos por cadeia aumenta o número efetivo de elementos elásticos na estrutura.

Rede Gaussiana

Assume-se que uma rede Gaussiana é aquela composta por ν cadeias, onde o processo de reticulação foi conduzido no polímero não expandido, isotropicamente, e as cadeias criadas pelas reticulações possuem configurações aleatórias. Nesta rede, a distribuição densidade dos vetores r é Gaussiana e as flutuações das configurações irão alterar os vetores de cadeia individuais, mas, como estas alterações ocorrerão de forma aleatória, a distribuição global dos vetores não será afetada pelas flutuações (FLORY, 1976).

A distribuição densidade $W(r)$ é dada pela equação (73), obtida a partir da equação (62), onde nl^2 foi substituído por $\langle r^2 \rangle_0$. O subscrito 0 refere-se ao estado de referência não-deformado.

$$W(r) = \left(\frac{2\langle r^2 \rangle_0}{3\pi} \right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle r^2 \rangle_0} \right) \quad (73)$$

A distribuição densidade pode ser identificada como a taxa entre duas integrais configuracionais: $W(r) = \tilde{Z}_r/Z$, onde Z é a integral configuracional da cadeia livre e \tilde{Z}_r é a integral correspondente no espaço configuracional ao qual r está restrito ao valor designado. Se r for tomado como o análogo do volume, então \tilde{Z}_r corresponde a integral configuracional para um conjunto canônico (FLORY, 1976).

É importante notar que a representação de $W(r)$ pela função gaussiana de acordo com a equação (73) não é aplicável para altas extensões da borracha.

III.5 Modelos da Elasticidade da Borracha

III.5.1 Teoria elementar de Kuhn-Treloar

A teoria de Kuhn-Treloar é a teoria elementar da elasticidade da borracha e tem os seguintes fundamentos:

- 1- A rede consiste de ν cadeias gaussianas unidas livremente, onde a cadeia é definida como uma sequência de ligações estruturais entre duas junções.
- 2- Não há mudança no volume decorrente da deformação.
- 3- As junções se movem afinadamente com a deformação macroscópica, ou seja, estão firmemente embutidas na rede.
- 4- A energia livre elástica da rede é a soma das energias elásticas das cadeias individuais. Como as cadeias são unidas livremente, todos os arranjos espaciais possuem a mesma energia e a deformação da rede é puramente entrópica. Então, ΔG_{el} deve equivaler a $-T\Delta S_{el}$, onde ΔS_{el}

representa a mudança na entropia associada à alteração na configuração da rede gaussiana.

A teoria elementar da elasticidade da borracha supõe que os vetores de cadeia r são alterados proporcionalmente ao tensor gradiente de deformação, λ , que descreve a tensão macroscópica, isto é, os vetores de cadeia são afinados com a tensão macroscópica. Um vetor de cadeia r^0 no estado não-deformado de referência é transformado em $r = \lambda r^0$ pela tensão (FLORY, 1976).

Tomando-se a distribuição densidade dada na equação (73), a energia livre elástica de uma cadeia gaussiana isolada deformada será dada por:

$$G(r) = G(T) + \frac{3kT}{2\langle r^2 \rangle_0} r^2 \quad (74)$$

Somando-se esta equação para todas as cadeias da rede, a mudança na energia livre elástica, à temperatura constante, será dada por:

$$\Delta G_{el} = \frac{3kT}{2\langle r^2 \rangle_0} \sum_v (r^2 - \langle r^2 \rangle_0) \quad (75)$$

Desenvolvendo:

$$\Delta G_{el} = \frac{3}{2} \nu kT \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (76)$$

Escrevendo o vetor $\langle r \rangle$ em termos de componentes cartesianas e tomando-se a média sobre todas as cadeias, tem-se que:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (77)$$

Dividindo-se os dois lados da equação por $\langle r^2 \rangle_0$, usando a isotropia das cadeias da rede no estado não-deformado e assumindo que as cadeias terminais são deslocadas proporcionalmente à tensão macroscópica, levam a:

$$\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0 = (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) / 3 \quad (78)$$

Onde λ_x , λ_y e λ_z são os componentes do tensor de deformação λ , definido como a taxa entre o comprimento final e o inicial, em cada direção de coordenadas.

Substituindo na expressão para a energia livre elástica:

$$\Delta G_{el} = (v/2) kT(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 - \ln \lambda_x \lambda_y \lambda_z) \quad (79)$$

O modelo supõe que não há interações intermoleculares, o sistema se comporta como um gás ideal. Além disso, devido à hipótese 2, $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ e o termo $\ln \lambda_x \lambda_y \lambda_z$ pode ser eliminado.

III.5.2 Teoria da rede fantasma de James e Guth

Segundo o modelo de JAMES e GUTH (JAMES & GUTH, 1947), uma rede fantasma (do inglês “phantom network”) tem as seguintes características:

- A rede é composta por cadeias gaussianas.
- Neste sistema, a funcionalidade das ligações, ϕ , não é especificada, sendo maior ou igual a 3 ($\phi \geq 3$).
- De um total de junções com funcionalidade não especificada, uma pequena quantidade é fixada por parâmetros sujeitos à manipulação macroscópica da amostra, como o seu tamanho e a sua forma.
- As cadeias estão sujeitas a restrições devido à conectividade da rede. As cadeias e junções podem mover-se livremente umas sobre as outras e a tensão macroscópica atua sobre a rede por meio das junções.
- As cadeias da rede fantasma servem meramente para introduzir forças entre pares de junções assim conectadas. Esta força cresce proporcionalmente à distância de separação entre as terminações das cadeias.

Como a tensão é transmitida a uma cadeia por meio das junções às quais ela está conectada por suas terminações, a função partição configuracional da

rede, Z_N , é um produto das funções partição individuais das cadeias, que é determinada pelos vetores r_{ij} da cadeia, que conectam as junções i e j .

$$Z_N = \prod_{i<j} \tilde{Z}_{r_{ij}} = Z^v \prod_{i<j} W(r_{ij}) \quad (80)$$

onde $\tilde{Z}_{r_{ij}}$ é a função partição da cadeia com vetor r_{ij} e Z , a função partição correspondente a cadeia livre. A distribuição de densidade instantânea de r_{ij} será dada por:

$$W(r_{ij}) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\gamma r_{ij}^2) \quad (81)$$

Onde $\gamma = \frac{3}{2\langle r_{ij}^2 \rangle_0}$

Substituindo a equação (81) na expressão (80), a mesma se torna:

$$Z_N = C \prod_{i<j} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \gamma_{ij}^* |R_i - R_j|^2\right) \quad (82)$$

onde:

C é um fator constante;

R_i e R_j representam as posições das junções i e j ;

$|R_i - R_j|^2$ é a magnitude do vetor r_{ij} de i a j

Se i e j forem conectados por uma cadeia, tem-se que $\gamma_{ij}^* = \frac{3}{2\langle r_{ij}^2 \rangle_0}$. Do contrário,

$$\gamma_{ij}^* = 0.$$

A especificação de γ_{ij}^* introduz a estrutura e topologia da rede na teoria estatística, um aspecto ausente na teoria de Kuhn-Treloar. A equação (82) expressa a função partição em termos das posições das junções ao invés de vetores das cadeias (ERMAN & MARK, 1997).

III.5.3 Teoria estatística de redes aleatórias

Baseado nas teorias de Kuhn-Treloar e de James-Guth, Flory desenvolveu o modelo de termodinâmica estatística para a deformação elástica da rede fantasma gaussiana, incorporando um novo parâmetro de rede, o número de caminhos cíclicos, ξ , e introduzindo um esquema para se chegar à mudança na energia livre elástica da borracha.

Pelo modelo de James-Guth, as junções fixas são determinadas por restrições macroscópicas e estão na superfície da rede. No entanto, como a rede fantasma é um objeto sem forma cuja função configuracional atinge um máximo quando a rede se contrai até um determinado ponto, não há sentido em distinguir superfície de interior. Este modelo supõe que, de um total de μ junções com funcionalidade não-especificada, uma pequena parte, $\{\sigma\}$, selecionada arbitrariamente, será fixada por parâmetros sujeitos a manipulação macroscópica. Especificamente, estes parâmetros descrevem a forma e o tamanho da rede. A parcela de junções livres será designada por $\{\tau\}$.

Em uma rede fantasma gaussiana, as posições médias das junções livres são funções lineares da localização das junções fixas. As flutuações em torno das posições médias são gaussianas e as magnitudes absolutas das flutuações dependem somente da estrutura da rede e não da tensão. Estendendo estas afirmativas para o vetor r , o valor médio do vetor da cadeia ij , \bar{r}_{ij} , é determinado pela localização das junções fixas da rede, conforme mostrado na Figura III-3. Já que as posições médias das junções livres se deslocam proporcionalmente à tensão macroscópica, os vetores \bar{r}_{ij} são afinados com a tensão. Além disso, a distribuição das flutuações $\Delta r_{ij} = r_{ij} - \bar{r}_{ij}$ em torno da média é gaussiana e a magnitude destas flutuações depende só da estrutura da rede e não das localizações das junções fixas, sendo independentes da tensão. Na Figura III-3, as quantidades ΔR_i e ΔR_j indicam as flutuações instantâneas das junções de suas posições médias.

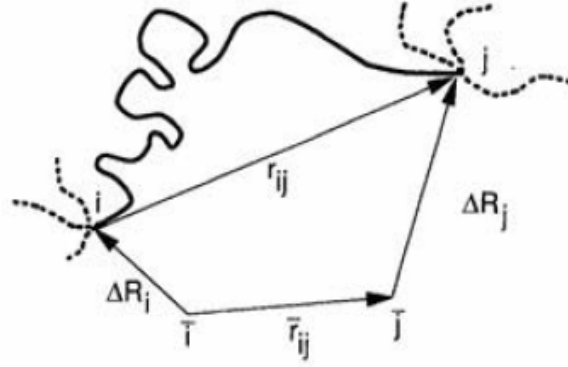


Figura III-3: Configuração instantânea de uma cadeia da rede entre as junções i e j (Fonte: ERMAN & MARK, 1997).

$$r_{ij} = \bar{r}_{ij} + \Delta r_{ij} = \bar{r}_{ij} + \Delta R_j - \Delta R_i \quad (83)$$

A distribuição instantânea dos vetores médios \bar{r}_{ij} na rede e suas flutuações Δr_{ij} são representadas por $\chi(\bar{r}_{ij})$ e $\Psi(\Delta r_{ij})$, respectivamente e estão relacionadas a $W(r_{ij})$ pela expressão de convolução:

$$W(r_{ij}) = \chi(\bar{r}_{ij}) * \Psi(\Delta r_{ij}) \equiv \int \chi(\bar{r}_{ij}) \Psi(\Delta r_{ij}) d\bar{r}_{ij} \quad (84)$$

As distribuições $\chi(\bar{r}_{ij})$ e $\Psi(\Delta r_{ij})$ podem ser expressas por:

$$\Psi(\Delta r_{ij}) = \left(\frac{\psi}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\psi(\Delta r_{ij})^2\right) \quad (85)$$

$$\chi(\bar{r}_{ij}) = \left(\frac{X}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-X\bar{r}_{ij}^2\right) \quad (86)$$

$$\text{Onde:} \quad \psi = \frac{3}{2\langle(\Delta r_{ij})^2\rangle} \quad (87)$$

$$X = \frac{3}{2\langle\bar{r}_{ij}^2\rangle} \quad (88)$$

Para uma rede fantasma com funcionalidade ϕ :

$$\langle \bar{r}_{ij}^2 \rangle = \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \langle r^2 \rangle_0 \quad (89.a)$$

$$\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle = \left(\frac{2}{\phi}\right) \langle r^2 \rangle_0 \quad (89.b)$$

$$\langle (\Delta R)^2 \rangle = \frac{(\phi-1)}{\phi(\phi-2)} \langle r^2 \rangle_0 \quad (89.c)$$

Para uma rede tetrafuncional: $\langle (\Delta R)^2 \rangle = (3/8) \langle r^2 \rangle_0$

A deformação da rede gaussiana, formada a partir de uma estrutura acíclica, conforme apresentado no item III.4, pode seguir diferentes caminhos e cada um deles leva a uma mudança na energia livre elástica, como pode ser visto no esquema mostrado na Figura III-4, desenvolvido por Flory (FLORY, 1976).

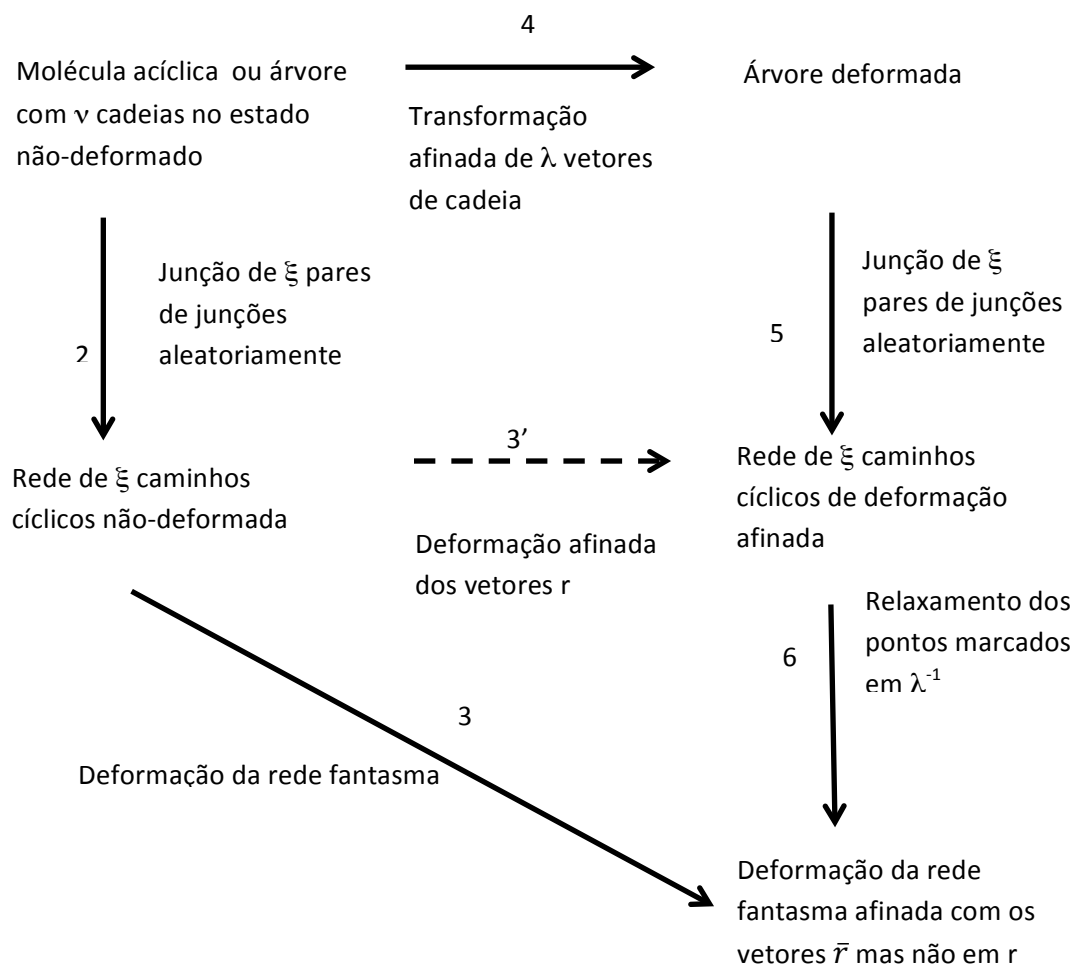


Figura III-4: Formação e deformação da rede (Fonte: FLORY, 1976).

De acordo com a Figura III-4, pode-se chegar a uma rede fantasma deformada seguindo várias rotas. No processo 2, a rede é formada a partir de cadeias “relaxadas” unidas aleatoriamente por reações químicas. A deformação pode seguir o caminho 3 para uma rede fantasma, ou o passo 3', para uma rede afinada. Alternativamente pode-se impor uma deformação às cadeias através do passo 4 e depois formar a rede pela etapa 5. Finalmente, o passo 6 é requerido para estabelecer o equilíbrio da rede fantasma deformada (FLORY, 1976).

Com base na Figura III-4, vê-se que:

$$\Delta G_{el} \equiv \Delta G_3 = \Delta G_4 + \Delta G_5 + \Delta G_6 - \Delta G_2 \quad (90)$$

Cálculo de ΔG_2

Tomando-se como V^0 o volume da molécula ou árvore, este será o volume no estado de referência da rede. A probabilidade de ocorrer uma configuração em que ξ pares de sítios reativos se combinem é proporcional a $(\delta V/V^0)^\xi$, onde δV é o volume o qual uma junção deve ocupar em relação ao seu par de reação. Pode-se desconsiderar a energia livre associada ao processo químico de combinação já que somando estas mudanças para todas as etapas envolvidas no ciclo, as mesmas se cancelam. Então, tem-se que ΔG_2 será:

$$\Delta G_2 = -\xi kT \ln(\delta V/V^0) \quad (91)$$

Cálculo de ΔG_4

A função partição configuracional Z_ν do sistema de ν cadeias cuja distribuição de vetores é especificada pelo número de cadeias ν_j tendo r_j na faixa δr_j será:

$$Z_\nu = \nu! \prod_j [W(r_j) \delta r_j] \nu_j / \nu_j! \quad (92)$$

onde $W(r_j)$ é dado pela equação (73).

Substituindo os termos fatoriais pelas suas aproximações de Stirling:

$$Z_v = \prod_j [(v/v_j)W(r_j)\delta r_j]^{v_j} \quad (93)$$

A taxa entre a função partição configuracional $Z_v(\lambda)$, para um sistema de cadeias com vetores transformados por λ , e Z_v^0 , para os vetores não-deformados, será dada por:

$$Z_v(\lambda)/Z_v^0 = \prod_j [(\det \lambda)W(\lambda r_j)/W(r_j)]^{v_j} \quad (94)$$

onde a determinante de λ , igual a V/V^0 , expressa a taxa do volume δr_j do elemento j após deformação sobre o volume inicial. Tomando-se x_j , y_j e z_j como componentes de r_j no estado de referência, tem-se que:

$$Z_v(\lambda)/Z_v^0 = \exp\{-\sum_j v_j \gamma [(\lambda_x^2 x_j^2 + \lambda_y^2 y_j^2 + \lambda_z^2 z_j^2) - (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)]\} (V/V^0)^v \quad (95)$$

Resolvendo:

$$Z_v(\lambda)/Z_v^0 = \exp\{-v\gamma [(\lambda_x^2 - 1)\langle x^2 \rangle_0 + (\lambda_y^2 - 1)\langle y^2 \rangle_0 + (\lambda_z^2 - 1)\langle z^2 \rangle_0]\} (V/V^0)^v \quad (96)$$

Da equação (77), $\langle x^2 \rangle_0 = \langle y^2 \rangle_0 = \langle z^2 \rangle_0 = \frac{1}{3}\langle r^2 \rangle_0 = 1/2\gamma$, lembrando que, pela equação (81), $\gamma = \frac{3}{2\langle r^2 \rangle_0}$.

Então:

$$\Delta G_4 = \frac{1}{2} v k T (I_1 - 3) - v k T \ln(V/V^0) \quad (97)$$

onde I_1 é a invariante da tensão, definida por $I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$

Cálculo de ΔG_5

Por analogia com o cálculo da etapa 2, tem-se que:

$$\Delta G_5 = -\xi kT \ln(\delta V/V) \quad (98)$$

Cálculo de ΔG_6

Na etapa 6, as flutuações ΔR dos pontos marcados $\nu - \xi$ são relaxadas para sua distribuição de equilíbrio. Para uma rede fantasma, isto requer o inverso da transformação λ dos pontos marcados, implícita na etapa 4. Neste caso, por analogia com a expressão para ΔG_4 :

$$\Delta G_6 = -(\nu - \xi) \frac{1}{2} \nu kT (I_1 - 3) + (\nu - \xi) kT \ln(V/V^0) \quad (99)$$

Substituindo as expressões (91), (97), (98) e (99) na equação (90), a mudança na energia livre elástica em decorrência da deformação da rede fantasma será dada por:

$$\Delta G_{el,ph} = \frac{1}{2} \xi kT (I_1 - 3) \quad (100)$$

Esta equação é interessante por dois aspectos: ausência de um termo dependente do volume e o agrupamento de parâmetros em ξ . Ainda, pode ser aplicada para qualquer funcionalidade ou combinação de funcionalidades e para qualquer grau de imperfeição (FLORY, 1976).

A escolha dos pontos marcados é arbitrária, desde que a funcionalidade das junções seja maior ou igual a 3.

As redes reais possuem menor liberdade de flutuação das junções devido à presença do entrelaçamento entre as cadeias. Considerando-se que as junções são firmemente embutidas no meio, como proposto pelo modelo

clássico de Kuhn, as junções se transformam afinadamente com a tensão quando a rede se deforma, o que corresponde ao passo 3' na Figura III-4. A mudança na energia livre elástica será dada por:

$$\Delta G_{el} \equiv \Delta G'_3 = \Delta G_4 + \Delta G_5 - \Delta G_2 \quad (101)$$

ou seja, elimina-se o passo ΔG_6 .

Substituindo as expressões (91), (97), (98) na expressão (101), chega-se a expressão:

$$\Delta G_{el,af} = \frac{1}{2} \nu kT (I_1 - 3) - (2\nu/\phi) kT \ln(V/V^0) \quad (102)$$

Esta equação corresponde a expressão da energia livre para o modelo de Wall-Flory. Nota-se que o pressuposto de que as junções são embutidas no meio corresponde a redes perfeitas em que não há mudança no volume. Eliminando-se o último termo e substituindo o valor de ν :

$$\Delta G_{el,af} = \frac{\phi}{2(\phi-2)} \xi kT (I_1 - 3) \quad (103)$$

Comparando-se com a equação (100) para o modelo de rede fantasma, observa-se que a energia livre elástica da rede fantasma é sempre menor do que a da rede afinada. Para uma rede tetrafuncional, $\Delta G_{el,ph}$ é a metade de $\Delta G_{el,af}$.

Para redes perfeitas e imperfeitas, a equação geral é dada por:

$$\Delta G_{el} = \xi \left(1 - \frac{2}{\phi}\right)^{-1} \frac{1}{2} kT (I_1 - 3) - \xi \left(\frac{1}{2} \phi - 1\right)^{-1} kT \ln(V/V^0) \quad (104)$$

A teoria estatística de redes aleatórias difere das anteriores, que consideravam o termo elástico como entrópico. Neste novo modelo, a energia livre é a principal função termodinâmica para expressar a energia elástica armazenada,

ao contrário do que se imaginava nas suposições anteriores sobre a elasticidade da borracha, que associavam a distribuição gaussiana de r à entropia, sendo incapazes de associar o “stress” com a temperatura (FLORY, 1976).

III.5.4 Modelo da Junção Restringida

O modelo da Junção restringida foi proposto por Ronca e Allegra e depois refinado por Flory e Erman. Considera o efeito dos entrelaçamentos entre as cadeias sobre a deformação da rede elástica.

Este modelo é considerado um intermediário entre os modelos da rede fantasma e da rede afinada, sendo que o primeiro considera que as junções podem flutuar entre distâncias da ordem das dimensões das cadeias e o último, que as junções são congeladas (ERMAN & MARK, 1997). Devido ao entrelaçamento entre as cadeias, as flutuações das junções são menores. Quanto maior o efeito de restrição, menores as flutuações, levando ao modelo da rede afinada. Inversamente, quanto menor a restrição, maiores as flutuações, levando ao modelo da rede fantasma.

De acordo com o modelo, a intensidade dos entrelaçamentos é medida pelo grau de interpenetração, que é medido pelo número de Flory (N_F), que é dado por:

$$N_F = (4\pi/3)\langle r^2 \rangle_0^{3/2} (\mu/V^0) \quad (105)$$

As principais suposições deste modelo são:

- 1- O modelo sujeita cada junção a um domínio de restrições devido aos entrelaçamentos e requerimentos estéricos da junção e suas cadeias associadas. Na rede não-deformada o domínio é esférico.
- 2- Os centros dos domínios devem ser distribuídos em relação às posições médias das junções da rede fantasma de modo a preservar a distribuição $W(r)$ no estado não-deformado, ou seja, durante a formação da rede.

- 3- As posições médias dos domínios de restrições, bem como seus formatos, transformam afinadamente com a tensão. Esta condição é essencial para posicionar os centros dos domínios.

A Figura III-5 mostra uma representação do modelo. O ponto A representa a posição média de uma dada junção na rede fantasma. O círculo pontilhado externo caracteriza a faixa de flutuações desta junção, sendo que o raio do círculo é dado por $\langle(\Delta R)^2\rangle^{1/2} = (3/2\rho)^{1/2}$. O ponto B marca o centro do domínio de restrições representado pelo círculo pontilhado menor, de raio $\langle(\Delta s)^2\rangle^{1/2} = (3/2\sigma_0)^{1/2}$, no estado não-deformado. O seu centro é deslocado de A pelo vetor \bar{s} . A posição média da junção sob influência da rede fantasma e das restrições está posicionada em C, deslocada de A por $\Delta\bar{R}$. A posição instantânea da junção é D, que está a uma distância ΔR de A, Δs de B e δR de C.

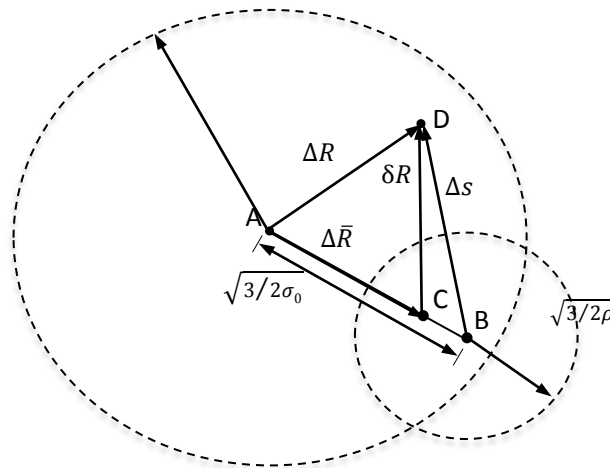


Figura III-5: Representação diagramática do modelo da junção restringida (FLORY & ERMAN, 1982).

Conforme as definições dos raios dos círculos da Figura III-5, tem-se que os parâmetros ρ e σ são dados por:

$$\rho = 3/2\langle(\Delta R)^2\rangle \quad (106)$$

$$\sigma_0 = 3/2\langle(\Delta s)^2\rangle \quad (107)$$

A energia livre elástica é a soma de duas contribuições: uma representa a energia livre elástica da rede fantasma hipotética, que é topologicamente idêntica à rede real, a outra é devida às restrições existentes nas cadeias reais densamente interpenetrantes na rede aleatória (FLORY & ERMAN, 1982).

A expressão para a energia livre elástica da rede fantasma é dada pela equação (100). As contribuições devido às restrições abrangem dois termos, sendo o primeiro devido à distorção das flutuações das junções da distribuição original da rede fantasma e, o segundo, devido a alteração da distribuição dos deslocamentos das junções do centro de restrições.

A contribuição para a energia livre elástica das restrições sobre as flutuações é dada pela expressão:

$$\Delta G_{\Delta R} = \frac{1}{2} \mu k T \sum_t [B_t - \ln(B_t + 1)] \quad (108)$$

onde $t = x, y$ ou z ,

$$B_t = \kappa^2 (\lambda_t^2 - 1) (\lambda_t^2 + \kappa)^{-2} \quad (109)$$

e
$$\kappa = \sigma_0 / \rho = \langle (\Delta R)^2 \rangle_{ph} / \langle (\Delta S)^2 \rangle_0 \quad (110)$$

No caso de uma rede fantasma, não há restrições sobre as flutuações e o parâmetro κ tende a zero. No caso do modelo de rede afinada, as flutuações são congeladas e κ tende a um valor infinitamente grande (FLORY & ERMAN, 1982). O parâmetro κ representa uma medida dos entrelaçamentos entre as cadeias na rede real e é proporcional ao número de Flory, sendo dado por:

$$\kappa = I \langle r^2 \rangle_0^{3/2} (\mu / V^0) \quad (111)$$

onde I é uma constante de proporcionalidade. Para redes tetrafuncionais, podemos substituir μ por ξ :

$$\kappa = I (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2} M_c^{3/2} (\xi / V^0) \quad (112)$$

A taxa $\langle r^2 \rangle_0/M$ pode ser considerada como constante; M_c é a massa molar entre reticulações e, para redes tetrafuncionais, é dada por:

$$M_c = V^0 N_A d / 2\xi \quad (113)$$

Substituindo o valor de M_c na equação (112):

$$\kappa = I(N_A d / 2)^{3/2} (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2} (\xi / V^0)^{-1/2} \quad (114)$$

A contribuição para a energia livre elástica devido à distorção dos domínios das restrições é dada pela expressão:

$$\Delta G_{\Delta s} = \frac{1}{2} \mu k T \sum_t [D_t - \ln(D_t + 1)] \quad (115)$$

$$\text{onde } D_t = \kappa \lambda_t^2 (\lambda_t^2 - 1) (\lambda_t^2 + \kappa)^{-2} = \lambda_t^2 \kappa^{-1} B_t \quad (116)$$

A expressão global para a energia livre elástica é dada pela somas da equações (100), (108) e (115):

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \xi k T \sum_t \{ (\lambda_t^2 - 1) + (\mu/\xi) [B_t + D_t - \ln(B_t + 1) - \ln(D_t + 1)] \} \quad (117)$$

No limite onde $\kappa \rightarrow 0$, ou seja, quando o efeito dos entrelaçamentos pode ser desprezado, a equação (117) se transforma na expressão (100) para a rede fantasma. No outro limite, onde $\kappa \rightarrow \infty$, a mesma se transforma na expressão (102) para a rede afinada, com mobilidade das junções reduzida devido aos entrelaçamentos entre as cadeias.

III.6 Teorias da expansão da rede polimérica

III.6.1 Teoria de Flory-Rehner

Segundo a teoria de Flory-Rehner, formulada em 1943, a expansão da rede polimérica na presença de um solvente traz uma oportunidade de aumento da entropia. A tendência de mistura, expressa pela entropia de diluição, pode

aumentar ($\chi_1 < 0$) ou diminuir ($\chi_1 > 0$) pelo calor de diluição. Na medida em que a rede é expandida pela absorção do solvente, as cadeias devem assumir configurações alongadas, levando ao desenvolvimento de uma força retrátil em oposição ao processo de expansão. Na medida em que este prossegue, esta força aumenta e a força de diluição diminui. Atinge-se o equilíbrio de expansão quando estas duas forças são balanceadas.

A mudança na energia livre envolvida na mistura do solvente com a rede polimérica consiste de duas partes: a energia livre de mistura e a energia livre elástica, em consequência da expansão da rede:

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_{el} \quad (118)$$

A expressão para a energia livre de mistura pode ser obtida a partir da equação (38), tendo-se em mente que o número de moléculas poliméricas n_2 é zero devido à ausência de moléculas poliméricas individuais na rede. Então:

$$\Delta G_M = kT(n_1 \ln v_1 + \chi_{12} n_1 v_2) \quad (119)$$

A energia livre elástica é desenvolvida a partir da teoria de Kuhn-Treloar.

Considerando λ_s como um fator de deformação linear, pela condição de isotropia $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda_s$ e, de acordo com a equação (79):

$$\Delta G_{el} = (kT v_e / 2)(3\lambda_s^2 - 3 - \ln \lambda_s^3) \quad (120)$$

onde v_e é o número efetivo de cadeias na rede.

O potencial químico elástico do solvente no gel expandido é dado por:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = N_A \left(\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial n_1} \right)_{T,P} + N_A \left(\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial \lambda_s} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \lambda_s}{\partial n_1} \right)_{T,P} \quad (121)$$

A determinante de λ é igual a taxa entre o volume final da rede, V , e o volume no estado de referência, V^0 :

$$\lambda_s^3 = V/V^0 \quad (122)$$

$$\lambda_s = \left(\frac{V}{V^0}\right)^{1/3} = \left(\frac{(n_1V_1 + xn_2V_1)}{V^0}\right)^{1/3} \quad (123)$$

Então:

$$\left(\frac{\partial \lambda_s}{\partial n_1}\right)_{T,P} = \frac{1}{3} \frac{V_1}{V^0 \lambda_s^2} \quad (124)$$

Desenvolvendo as outras duas derivadas e substituindo na equação (121), a expansão da rede, considerando os termos de mistura e elástico, será dada por:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12}v_2^2 + V_1(v_e/V^0)(v_2^{1/3} - v_2/2)] \quad (125)$$

No equilíbrio de expansão, tem-se que: $\Delta G = 0 \rightarrow -\Delta G_M = \Delta G_{el}$

$$-[\ln(1 - v_{2s}) + v_{2s} + \chi_{12}v_{2s}^2] = V_1(v_e/V^0)(v_{2s}^{1/3} - v_{2s}/2) \quad (126)$$

Onde v_{2s} representa a fração volumétrica do polímero no equilíbrio de expansão.

Usando as definições de densidade de reticulação dadas pelas equações (18) e (72), o parâmetro v_e pode ser substituído por:

$$v_e = \frac{V^0}{\bar{v}_{M_c}} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \quad (127)$$

e a expressão se torna:

$$-\left[\ln(1 - v_{2s}) + v_{2s} + \chi_{12}v_{2s}^2\right] = (V_1/\bar{v}M_c) (1 - 2M_c/M)(v_{2s}^{1/3} - v_{2s}/2)$$

(128)

III.6.2 Teoria de Flory-Rehner para sistemas iônicos – Equilíbrio de Donnan

A troca de íons e solvente entre uma rede iônica expandida e a solução eletrolítica é representada na Figura III-6, onde o íon fixo foi tomado como catiônico.

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 (FLORY, 1953).

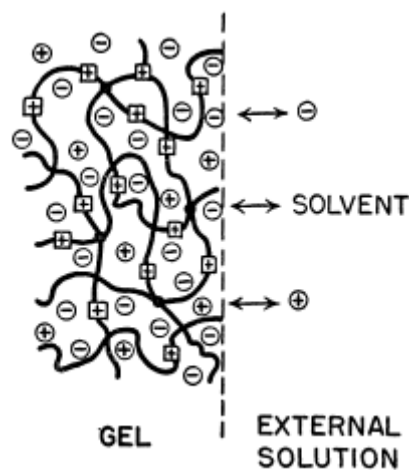


Figura III-6: Diagrama do gel iônico expandido em equilíbrio com a solução eletrolítica. Cargas fixas são representadas por \oplus (fonte: FLORY, 1953).

Durante o processo de expansão há pelo menos três forças agindo sobre um gel iônico: aquelas devido à mistura do polímero com o solvente (mist), devido à deformação das cadeias da rede para atingir um estado mais alongado (el) e

devido à distribuição não-uniforme de contra-íons entre o gel e a solução (íon) (OKAY *et al.*, 1998). Em termos de energia livre, tem-se que:

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_{el} + \Delta G_{ion} \quad (129)$$

De acordo com a teoria de Flory-Rehner, a pressão osmótica do gel é a soma de três contribuições:

$$\pi = \pi_{mist} + \pi_{el} + \pi_{ion} \quad (130)$$

Onde π é a pressão osmótica do hidrogel durante a expansão.

Os dois primeiros termos podem ser obtidos a partir da equação (125), lembrando da relação existente entre a pressão osmótica e o potencial químico:

$$\pi = -\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{V_1} = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12}v_2^2 + V_1(v_e/V^0)(v_2^{1/3} - v_2/2) \right] \quad (131)$$

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 *et al.*, 1998).

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

$$\pi_{ion} = RT \sum_i (c_i^g - c_i^s) \quad (132)$$

Onde:

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.

A expressão geral de Flory-Rehner para sistemas iônicos é dada pela equação:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12} v_2^2 + V_1 (v_e/V^0) (v_2^{1/3} - v_2/2) \right] + RT \sum_i (c_i^g - c_i^s) \quad (133)$$

III.6.3 Teoria de Flory-Erman

A teoria de Flory-Erman para redes expandidas considera a mudança na energia livre como a soma de dois termos: o primeiro de mistura, que é dado pelo modelo de célula cristalina de Flory-Huggins (item III.1), e o segundo, elástico, dado pelo modelo da junção restringida (item III.5.4).

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_{el} \quad (134)$$

Em termos de potencial químico:

$$\Delta\mu_1 = (\Delta\mu_1)_M + (\Delta\mu_1)_{el} \quad (135)$$

O termo de mistura é dado pela equação (46). Já o termo elástico é obtido pela regra:

$$(\Delta\tilde{\mu}_1)_{el} = (\Delta\mu_1/RT)_{el} = \left(\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial n_1} \right)_T \quad (136)$$

O primeiro termo da equação (135) é obtido pela diferenciação da equação (117):

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{el}/RT}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = \frac{3\xi}{N_A} \left[1 + \frac{\mu}{\xi} K(\lambda) \right] \quad (137)$$

O segundo termo já foi desenvolvido para o modelo de Flory-Rehner e é dado pela equação (124).

Substituindo as equações (124) e (137) na (136), tem-se que:

$$(\Delta\tilde{\mu}_1)_{el} = \frac{\beta}{\lambda} \left[1 + \frac{\mu}{\xi} K(\lambda) \right] \quad (138)$$

onde $\beta = \frac{V_1 \xi kT}{RT v^0} =$ (139)

$$K(\lambda_t^2) = [B_t \dot{B}_t (B_t + 1) + D_t \dot{D}_t (D_t + 1)] \quad (140)$$

$$\dot{B}_t \equiv \frac{\partial B_t}{\partial \lambda_t^2} = B_t [(\lambda_t^2 - 1)^{-1} - 2(\lambda_t^2 + \kappa)^{-1}] \quad (141)$$

$$\dot{D}_t \equiv \frac{\partial D_t}{\partial \lambda_t^2} = \kappa^{-1} (\lambda_t^2 \dot{B}_t + B_t) \quad (142)$$

A descrição de Flory-Erman, que descreve a expansão máxima de um polímero em um solvente, é dada por:

$$\Delta\tilde{\mu}_1 = \ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12} v_2^2 + \frac{\beta}{\lambda} \left[1 + \frac{\mu}{\xi} K(\lambda) \right] \quad (143)$$

Para sistemas iônicos, basta acrescentar à expressão (143) o termo iônico, desenvolvido a partir do equilíbrio de Donnan. Em termos de pressão osmótica, tem-se:

$$\pi = \frac{RT}{V_1} [\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2] - RT v_2^{1/3} \left(\frac{\xi}{V^0} \right) \left[1 + \left(\frac{\mu}{\xi} \right) K(v_2) \right] + RT \sum_j (c_j^{gel} - c_j^{ext}) \quad (144)$$

III.6.4 Teoria de Peppas

Em 1991, Peppas (BRANNON-PEPPAS & PEPPAS, 1991) desenvolveu um modelo matemático para descrever o comportamento de expansão de redes poliméricas carregadas ionicamente. A maior contribuição do modelo foi o desenvolvimento do termo iônico, que é uma alternativa ao uso do equilíbrio de Donnan.

Os termos de mistura e elástico são os mesmos da teoria de Flory-Rehner, que em termos de potencial químico, são representados pela equação (125). A diferença neste modelo é que, pelo fato do processo de reticulação ser feito na presença de solvente, o termo elástico inclui a fração volumétrica do polímero

no estado relaxado, ou seja, pós-síntese, v_{2c} , além da fração volumétrica do polímero no equilíbrio de expansão, v_{2s} . Assim, a expressão (123) passa a ser:

$$\lambda_s = \left(\frac{V}{V^0}\right)^{1/3} = \left(\frac{v_{2s}}{v_{2c}}\right)^{1/3} = \left(\frac{(V^0 + n_1 V'_1/N)}{V^0}\right)^{1/3} \quad (145)$$

onde V^0 é o volume da rede pós-síntese, n_1 é o número de moléculas adicionadas do solvente e V'_1 , o volume adicionado do mesmo.

A equação (127) passa a incluir o termo v_{2c} :

$$v_e = \frac{v^0 v_{2c}}{\bar{v} \bar{M}_c} \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}}\right) \quad (146)$$

onde o acento sobre as massas molares refere-se ao valor médio.

Efetuando-se estas alterações no termo elástico, este é dado por:

$$(\Delta\mu_1)_{el} = RT \left(\frac{V_1}{\bar{v} \bar{M}_c}\right) \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}}\right) v_{2c} \left(\left(\frac{v_{2s}}{v_{2c}}\right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left(\frac{v_{2s}}{v_{2c}}\right)\right) \quad (147)$$

A contribuição iônica será dada pela diferença entre o potencial químico do solvente dentro e fora do gel. Assumindo-se que a rede polimérica expandida se aproxima de uma solução polimérica diluída, tem-se que:

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = -V_1 RT \sum_j (c_j - c_j^*) \quad (148)$$

Para uma rede polimérica aniônica, tem-se que a concentração das cargas positivas c_+^* , e negativas, c_-^* , na solução assim como as cargas positivas dentro do gel, c_+ , são devidas somente à presença de íons móveis. A concentração de íons negativos dentro do gel, c_- é a soma da contribuição de íons negativos móveis dentro do gel, $\kappa_- c_s$ e aqueles presentes na estrutura do polímero, $i c_2 / z_-$. Aplicando no termo iônico:

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT (c_+ + c_- - c_+^* - c_-^*) \quad (149)$$

A soma da concentração das cargas na solução é dada por: $c_+^* + c_-^* = \kappa c_s^*$ e o balanço de cargas é $\kappa = \kappa_+ + \kappa_-$

Substituindo:

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT \left[\frac{ic_2}{z_-} - \kappa(c_s^* - c_s) \right] \quad (150)$$

Há dois casos especiais a serem considerados:

- 1- Quando a concentração de eletrólitos externa for muito menor do que a interna, $c_s^* \ll ic_2/z$,

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT \left(\frac{ic_2}{z_-} \right) \quad (151)$$

Substituindo $c_2 = v_{2s}/\bar{v}$, tem-se que:

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT \left(\frac{iv_{2s}}{z_- \bar{v}} \right) \quad (152)$$

- 2- Quando ocorre o contrário, isto é, $c_s^* > ic_2$, e a diferença de concentração dos eletrólitos móveis dentro e fora do gel, $c_s^* - c_s$, é comparável à concentração de contra-íons, tem-se que:

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT \left(\frac{i^2 c_2^2}{2z_- z_+ \kappa c_s^*} \right) \quad (153)$$

Por definição, a força iônica é dada por:

$$I = \frac{z_- z_+ \kappa c_s^*}{2} \quad (154)$$

Substituindo na equação (150):

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT \left(\frac{i^2 c_2^2}{4I} \right) \quad (155)$$

Novamente, substituindo $c_2 = v_{2s}/\bar{v}$, tem-se que:

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT \left(\frac{i^2 v_{2s}^2}{4l\bar{v}^2} \right) \quad (156)$$

III.7 Parâmetro de Interação polímero-solvente

O parâmetro de interação polímero-solvente é um dos principais parâmetros estruturais da rede polimérica. É dependente da temperatura e, para muitos sistemas, também da composição. Em solventes “pobres”, $\chi \geq 0,7$ e a taxa de expansão em equilíbrio não é afetada por variações na temperatura. Para solventes “bons”, $\chi \leq 0,5$; no entanto, devido a interações crescentes polímero-solvente, a taxa de expansão em equilíbrio é alterada para valores maiores (ÇAIKARA & TURAN, 2006).

O parâmetro χ pode ser expresso como uma expansão em série da fração volumétrica no equilíbrio, de acordo com a equação descrita por Flory e Erman:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2 + \chi_3 v_2^2 \quad (157)$$

Onde os coeficientes χ_1 , χ_2 e χ_3 são funções da temperatura e das características moleculares do sistema polímero-solvente. Para altas taxas de expansão, a dependência de χ com v pode ser negligenciada. Neste caso, χ se reduz a χ_1 e a seguinte equação pode ser obtida para χ_1 :

$$\chi_1 = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \quad (158)$$

Onde ΔH e ΔS são as mudanças na entalpia e entropia durante a expansão de polímero reticulado em um solvente.

III.8 Comportamento de expansão de hidrogéis: alguns estudos

Investigações sobre o comportamento de expansão de hidrogéis têm sido reportadas por diversos autores nas últimas cinco décadas.

Nos trabalhos realizados por Okay e colaboradores (OKAY *et al.*, 1998 e 1999), o termo iônico da equação de Flory-Rehner foi aprimorado para hidrogéis aniônicos a base de acrilamida – AA com reticulante N,N'-metileno bisacrilamida – MBA e os monômeros iônicos Ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfônico – AMPS, que é um polieletrólito forte e acrilato de sódio – NaAc, um polieletrólito fraco.

De acordo com o equilíbrio ideal de Donnan, o potencial químico da espécie iônica i dentro do hidrogel deve ser igual ao da solução externa. Então, para soluções aquosas de sais univalentes, tem-se que:

$$c_+^g c_-^g = c_+^s c_-^s = (c_{sal}^s)^2 \quad (159)$$

Onde c_{sal}^s é a concentração de sal na solução externa.

A condição de eletroneutralidade dentro de um hidrogel aniônico requer que:

$$c_+^g = c_-^g + c_{fix} \quad (160)$$

Onde c_{fix} é a concentração de cargas fixas no gel.

Substituindo as equações acima em (128) e (129):

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + N^{-1} [v_2^{1/2} (v_2^0)^{2/3} - v_2/2] - 2(K - 1)V_1 c_{sal}^s - V_1 \frac{f}{\bar{V}_r} v_2 = 0 \quad (161)$$

$$K \left(K + \frac{f v_2}{\bar{V}_r c_{sal}^s} \right) - 1 = 0 \quad (162)$$

Sendo:

$$K = \frac{c_-^g}{c_{sal}^s} \quad (163)$$

$$c_+^g = c_-^g + \frac{f}{\bar{V}_r} v_2 \quad (164)$$

$$c_{fix} = \frac{f}{\bar{V}_r} v_2 \quad (165)$$

Onde:

\bar{V}_r é o volume molar da unidade polimérica.

Para expansão em água, tem-se que c_{sal}^s é zero e a condição de equilíbrio será expressa por:

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + N^{-1} [v_2^{1/2} (v_2^0)^{2/3} - v_2/2] - V_1 \frac{f}{\bar{V}_r} v_2 = 0 \quad (166)$$

Esta expressão relaciona o grau de expansão dos hidrogéis em água com os três parâmetros de síntese, que são: densidade de reticulação (N^{-1}), densidade de carga efetiva da rede polimérica, f , e a fração volumétrica da rede polimérica após o preparo, v_2^0 .

De acordo com a teoria, pode-se obter hidrogéis com alto grau de expansão empregando altas densidades de carga, f , baixas densidades de reticulação, N^{-1} , ou baixas concentrações de monômeros, v_2^0 . Ajustando-se os três parâmetros, é possível obter q_v da ordem de 10^3 (OKAY & SARIISIK, 1999).

Uma série de hidrogéis a base de AA-AMPS foi preparada com concentrações do monômero iônico variando entre 0 e 80% e a capacidade de expansão foi medida em água e soluções aquosas de cloreto de sódio – NaCl, com concentrações variando de 10^{-5} a 1M (OKAY *et al.*, 1998).

O sistema de equações (148) a (152) foi resolvido numericamente para calcular o grau de expansão dos hidrogéis no equilíbrio, q_v , para as soluções aquosas salinas.

O valor do parâmetro de interação χ utilizado foi 0,48, obtido na literatura. Este valor propicia um bom ajuste para dados experimentais de hidrogéis aniônicos, catiônicos e anfóteros baseados no monômero acrilamida.

Observou-se que q_v aumenta com o aumento da fração molar de AMPS, f_c na faixa de 0 a 0,06%, é constante na faixa de 0,06 a 0,2% e depois volta a

umentar. Para uma mesma f_c , quanto maior da concentração da solução salina externa menor é q_v , porque há um decréscimo da diferença de concentração dos contra-íons dentro e fora do gel.

A densidade de carga química, f , foi comparada com a fração molar de AMPS, f_c . Foi observado que, para baixas concentrações de AMPS (até 1%), todas as unidades de AMPS agem como unidades carregadas ativas na expansão do gel ($f = f_c$). Para concentrações de AMPS superiores a 1%, $f < f_c$, ou seja, somente uma fração dos contra-íons móveis dentro do gel é efetiva na criação de uma pressão osmótica que expanda o gel.

Foram usadas duas aproximações matemáticas para comparar os dados experimentais com a teoria de Flory-Rhener:

- 1- A densidade de reticulação química dos hidrogéis (N^{-1}) foi calculada e fixada no valor de $N^{-1} = 1,2 \times 10^3$. Os valores de f foram obtidos através da equação 95 usando o valor de $q_v = 40,9$ para o gel não-iônico expandido em água (0% AMPS).
- 2- A densidade de carga química (f) foi calculada como sendo o conteúdo de AMPS presente na síntese: $f = \% \text{mol AMPS}/100$. Com os dados de expansão em água, os valores de f e usando a equação 94, a densidade de reticulação dos hidrogéis foi calculada em termos de N .

Concluiu-se que, se N e f forem tomados como parâmetros de ajuste, há boa correlação da teoria com os experimentos, para baixas concentrações de AMPS (até 1,5%).

Em outro trabalho, Okay & Sariisik (OKAY & SARIISIK, 2000), compararam as previsões da teoria de Flory-Rehner com dados experimentais obtidos de hidrogéis de poli(acrilamida-co-acrilato de sódio) expandidos em água e soluções salinas de NaCl. Os hidrogéis iônicos foram preparados com acrilamida e acrilato de sódio (0 a 5% NaAc) e reticulante MBA, com densidade de carga entre 0 e 0,05.

Observou-se que a taxa de expansão volumétrica de hidrogéis em água aumenta com o aumento da fração molar de acrilato de sódio, f_c , de 0 até 0,05, comportamento semelhante ao obtido no trabalho anterior dos mesmos autores. Quando a densidade de carga aumenta, a concentração do íon Na^+ no gel aumenta para manter a condição de eletroneutralidade. Como resultado, a diferença entre a concentração iônica móvel dentro e fora do gel aumenta, criando uma pressão osmótica adicional que expande o gel.

Foi observado também que a expansão diminui com o aumento da concentração salina na solução externa. Isto se deve à diminuição da diferença de concentração dos contra-íons dentro e fora do hidrogel.

Os resultados foram interpretados pelas expressões de pressão osmótica para soluções iônicas (equações (148) a (152)) e concluiu-se que, se as densidades de carga efetivas forem levadas em conta, a teoria clássica de Flory-Rehner prevê corretamente o comportamento de expansão.

Karadag e Saraydin (KARADAG & SARAYDIN, 2001) 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 pela equação (20).

A expansão dos hidrogéis de acrilamida, sem a presença de NaAc, variou de 770 a 1420% enquanto que, com NaAc, variou de 860 a 12870%. 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 e colaboradores 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 *et al.*, 2005). A expansão máxima alcançada foi de 192,33 g/g para uma condição de síntese de 1 g de AA e 0,25 g de KMA.

No estudo em questão, foi desenvolvido um modelo cinético para a expansão dos hidrogéis, com resultados teóricos próximos dos experimentais. Concluiu-se que o fenômeno de expansão está diretamente relacionado com a densidade de reticulação das cadeias e unidades de repetição químicas presentes. Para os sistemas estudados, o mecanismo de difusão da água no hidrogel foi do tipo não-fickiano. Os hidrogéis obtidos foram testados em dois tipos de solo, obtendo-se bons resultados, o que indica que podem ser usados como condicionadores do solo para converter solos secos e desérticos em terras férteis.

Em outro estudo do mesmo grupo de pesquisa, utilizando acrilamida com o monômero iônico metacrilato de sódio, mantendo as outras condições anteriores, (MOHAN *et al.*, 2005) também foram obtidos bons resultados em termos de expansão, atingindo-se um máximo de 192,69 g/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 *et al.*, 2006), 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 utilizando a equação (20) e o conteúdo de água em equilíbrio, pela (22).

A análise dos hidrogéis formados por infravermelho mostrou a incorporação da acrilamida, metacrilato de cálcio e unidades reticulantes na cadeia polimérica. A capacidade de expansão aumentou de 12 para 111 g/g com o aumento na concentração de metacrilato de cálcio de 0,399 para 7,989 mM, usando como reticulante o DP. Esse comportamento pode ser atribuído somente ao aumento na concentração de CMA. Outra possível explicação é que com o aumento no número de íons carboxilato (COO^-) ao longo da cadeia, as forças de repulsão eletrostáticas entre os grupos COO^- tornam-se operantes e tornam a cadeia mais “frouxa”, sendo responsáveis pelo aumento na capacidade de expansão. O comportamento de expansão usando os reticulantes EGMA e MBA foi um pouco diferente do DP: quando a concentração de CMA ultrapassou 1,997 mM, a capacidade de expansão diminuiu, o que pode ser explicado pela formação de cadeias poliméricas não reticuladas ou solúveis, ou então pela própria natureza dos reticulantes empregados. O comportamento superior do DP é devido à natureza altamente elástica do gel. Enquanto os copolímeros sintetizados com DP apresentaram difusão não-fickiana, os feitos com EGMA e MBA tiveram valores de n abaixo de 0,5, indicando difusão fickiana. Os hidrogéis foram expostos a meios com pH variando de 2 a 12. Houve um aumento da capacidade de expansão com o aumento do pH. Quando o pH aumenta, o CMA ioniza e atrai os cátions para o gel, substituindo os íons H^+ .

Isto aumenta a concentração de íons em movimento dentro do gel, aumentando a pressão iônica de expansão.

Kabiri *et al.* (KABIRI *et al.*, 2003) estudaram o efeito do tipo e concentração de reticulante sobre a capacidade e taxa de expansão de superabsorventes altamente porosos (HPSH) de ácido acrílico parcialmente neutralizado com hidróxido de potássio. Foram usados como reticulantes, o MBA e o BDDA e o bicarbonato de sódio e acetona foram empregados para aumentar a porosidade dos géis. Durante a síntese, observou-se que quanto maior a concentração de reticulante, menor o tempo de gelificação e maior a porosidade dos hidrogéis. Observou-se que, tanto para o MBA quanto para o BDDA, houve aumento da taxa de expansão com o aumento da concentração de reticulante. Já a capacidade de expansão, como esperado, diminuiu com o aumento da concentração de reticulante. Observou-se também que a influência da concentração de reticulante sobre a capacidade de expansão foi mais acentuada em baixas concentrações de reticulante. O mesmo efeito foi observado para soluções salinas: a capacidade de expansão diminuiu com o aumento da concentração salina para baixas concentrações de reticulante.

Çaikara e Turan (ÇAIKARA & 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 pelas equações (19) e (21), respectivamente.

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. A natureza da difusão da água nos hidrogéis foi determinada pela equação **(23)**. Os resultados mostraram valores de $n > 0,5$, o que significa que, para todos os hidrogéis sintetizados, a difusão foi do tipo II. Retirei a parte do parágrafo que se referia ao D.

A massa molar entre reticulações, M_c , foi calculada a partir da equação:

$$\bar{M}_c = - \frac{1/2V_1\bar{v}_2(v_2^{0.2/3}v_2^{1/3})}{[\ln(1-v_2)+v_2+\chi_{12}v_2^2]} \quad (167)$$

A densidade de reticulação foi calculada dividindo-se a densidade do hidrogel pela massa molar entre reticulações:

$$\nu = \frac{\bar{v}_2}{\bar{M}_c} \quad (168)$$

Observou-se que os valores experimentais da massa molar entre reticulações decrescem com o aumento de reticulante, enquanto a densidade de reticulação aumenta.

Foram feitos experimentos de expansão no equilíbrio, variando-se a temperatura de 5 a 60°C. Independentemente do tipo e quantidade dos reticulantes, todos os hidrogéis apresentaram comportamento de expansão semelhante, expandindo em baixas temperaturas e contraindo com o aumento da mesma, com temperatura de transição de fases variando entre 20-25°C. Abaixo da transição de fases, quanto maior a concentração de reticulante, menor a taxa de expansão no equilíbrio.

O parâmetro de interação polímero-solvente, χ , foi calculado pela equação **(157)** e plotado em relação ao inverso da temperatura. Observou-se que, para baixas temperaturas (altas taxas de expansão), χ independe de $1/T$, o que significa que as contribuições entálpica e entrópica ao parâmetro de interação são constantes e $\chi = \chi_1$ nesta faixa de temperatura. As variações na entalpia e

entropia puderam ser calculadas pela equação (158). Os valores negativos de ΔH e ΔS indicaram que os hidrogéis P(NTBA-co-AA) apresentam comportamento termossensível negativo, expandindo em baixas temperaturas e contraindo com o aumento da mesma. A mudança nos valores de ΔH e a constância dos valores de ΔS com a variação da quantidade e tipo de reticulante indicam que as interações polímero-solvente são controladas pela entalpia.

IV. Desenvolvimento de um modelo termodinâmico para hidrogéis superabsorventes

A partir da análise dos modelos termodinâmicos detalhados no capítulo III, foi desenvolvido um modelo para descrição do comportamento termodinâmico dos hidrogéis superabsorventes sintetizados neste trabalho.

A mudança na energia livre devido à expansão de uma rede amorfa não-deformada na presença de um solvente é a soma de dois termos: um devido à energia livre de mistura e outro, devido à energia livre elástica resultante da expansão da rede. Observa-se que grande parte dos modelos considera o termo de mistura como sendo dado pelo modelo de célula cristalina de Flory-Huggins e o elástico, pela teoria elementar da elasticidade da borracha.

O propósito aqui foi desenvolver um modelo considerando o termo de mistura como sendo o de Flory-Huggins e adotar o modelo da rede fantasma para o termo elástico. Isto porque os sistemas estudados são superabsorventes, ou seja, possuem grande capacidade de se expandir em água, o que é compatível com a previsão do modelo, de que há um pequeno número de junções fixas e as outras são livres, resultando em uma rede mais “solta”. Além disso, deve-se considerar a presença de monômero iônico, parâmetro essencial nos hidrogéis superabsorventes. Portanto, o modelo de expansão a ser considerado deve possuir um termo iônico. Este foi desenvolvido a partir da teoria de Peppas (item III.6.4).

Equação termodinâmica

Tomando-se a expressão geral de equilíbrio termodinâmico em termos de potencial químico, tem-se que:

$$\Delta\mu_1 = (\Delta\mu_1)_M + (\Delta\mu_1)_{el} + (\Delta\mu_1)_{ion} \quad (169)$$

O termo de mistura é dado pelo modelo de célula cristalina de Flory-Huggins, dado pela equação (46):

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12}v_2^2] \quad (46)$$

Devido à grande capacidade de expansão dos hidrogéis sintetizados neste trabalho, o modelo da rede fantasma é mais adequado para descrever o termo elástico, já que o mesmo prevê uma maior liberdade das junções na rede polimérica. Modificações foram feitas levando-se em conta que a reticulação é feita em solução.

Tomando-se a equação (100), que descreve o modelo da rede fantasma, tem-se que:

$$\Delta G_{el,ph} = 1/2 \xi kT(I_1 - 3) \quad (100)$$

Substituindo a invariante da tensão pelo fator de deformação linear λ_s , onde $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda_s$, a equação se torna:

$$\Delta G_{el,ph} = 1/2 \xi kT(3\lambda_s^2 - 3) \quad (170)$$

O potencial químico elástico é obtido pela regra:

$$(\Delta\mu_1)_{el} = N_A \left(\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial n_1} \right)_T \quad (171)$$

O primeiro termo é obtido pela diferenciação da equação (170):

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = 3\xi kT \lambda_s \quad (172)$$

O parâmetro λ_s e sua derivada são dados pelas equações (123) e (124), já desenvolvidas no modelo de Flory-Rehner (item III.6.1):

$$\lambda_s = \left(\frac{V}{V^0} \right)^{1/3} = \left(\frac{v_2 c}{v_2} \right)^{1/3} = \left(\frac{(n_1 V_1 + x n_2 V_1)}{V^0} \right)^{1/3} \quad (123)$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_s}{\partial n_1} \right)_{T,P} = \frac{1}{3} \frac{V_1}{V^0 \lambda_s^2} \quad (124)$$

Substituindo as equações (172) e (124) na (171):

$$(\Delta\mu_1)_{el} = \frac{\xi RT V_1}{V^0 \lambda_s} \quad (173)$$

O número de caminhos cíclicos ξ se relaciona com os outros parâmetros de rede, isto é, o número de junções, a massa molar média das cadeias na rede e a funcionalidade da junção, pela equação (68):

$$\xi/V^0 = (1 - 2/\phi)\rho N_A/M_c \quad (68)$$

Substituindo na equação (173), chega-se ao termo elástico:

$$(\Delta\mu_1)_{el} = RT \frac{\rho V_1 N_A}{M_c} \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \left(\frac{v_2}{v_{2c}}\right)^{1/3} \quad (174)$$

Já o termo iônico é dado pela teoria de Peppas para redes aniônicas (equação (156)), já que se aplica bem aos hidrogéis sintetizados neste trabalho:

$$(\Delta\mu_1^*)_{ion} - (\Delta\mu_1)_{ion} = V_1 RT \left(\frac{i^2 v_{2s}^2}{4I\bar{v}^2}\right) \quad (156)$$

A expressão geral de equilíbrio termodinâmico em termos de potencial químico será dada pela soma das equações (46), (174) e (156):

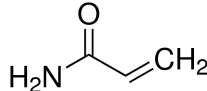
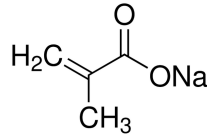
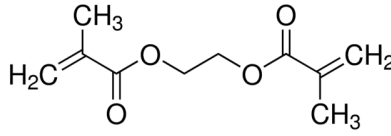
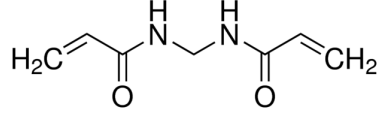
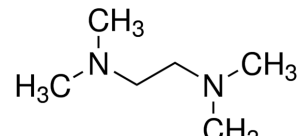
$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = [\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12}v_2^2] + \frac{\rho V_1 N_A}{M_c} \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \left(\frac{v_2}{v_{2c}}\right)^{1/3} + V_1 \left(\frac{i^2 v_{2s}^2}{4I\bar{v}^2}\right) \quad (175)$$

V. Trabalho Experimental

V.1 Materiais

A acrilamida (AA) foi selecionada como monômero principal para ser empregada nas sínteses. Como monômero iônico foi selecionado o metacrilato de sódio (NMA). Como reticulantes, foram escolhidos o dimetacrilato de 1,2-etilenoglicol (EGMA) e o N,N'-metileno bisacrilamida (MBA). Persulfato de amônio (APS) e N,N,N',N'-tetrametilenodiamina (TMEDA) foram utilizados para iniciação e catálise da reação de copolimerização. A Tabela V-1 apresenta os reagentes empregados nas sínteses com sua massa molar, marca e estrutura química.

Tabela V-1: Reagentes empregados nas sínteses de hidrogéis.

Reagente	Sigla	MM (g/gmol)	Marca	Estrutura Química
Acrilamida	AA	71,08	Sigma- Aldrich	
Metacrilato de Sódio	NMA	108,07	Sigma- Aldrich	
Dimetacrilato de 1,2-etilenoglicol	EGMA	198,22	Sigma- Aldrich	
N,N'-metileno bisacrilamida	MBA	154,17	Sigma- Aldrich	
Persulfato de Amônio	APS	228,20	Mallinckrodt Chemicals	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
N,N,N',N'-tetrametilenodiamina	TMEDA	116,20	Sigma- Aldrich	

V.2 Metodologia

A parte experimental consistiu das seguintes etapas: síntese de hidrogéis, seguida de experimentos de expansão dos mesmos em água, medição da densidade dos géis e experimentos de espalhamento de luz dinâmica. A seguir cada uma das etapas é detalhada.

V.2.1 Síntese dos hidrogéis

No presente trabalho, foi feita a síntese dos hidrogéis em solução aquosa, utilizando água destilada como solvente, por polimerização via radical livre. O processo de síntese se inicia com a reação entre APS e TMEDA para formar uma molécula TMEDA ativada contendo um elétron de valência sem par (radical livre), que pode combinar com o monômero principal, o monômero iônico ou o reticulante. O radical livre é transferido para as unidades monoméricas, iniciando copolimerização e reticulação, simultaneamente. O copolímero continua a crescer, com o centro ativo sendo continuamente deslocado para a terminação da cadeia (MOHAN *et al.*, 2005). A Figura V-1 apresenta o processo de formação do radical livre a partir do par redox APS/TMEDA.

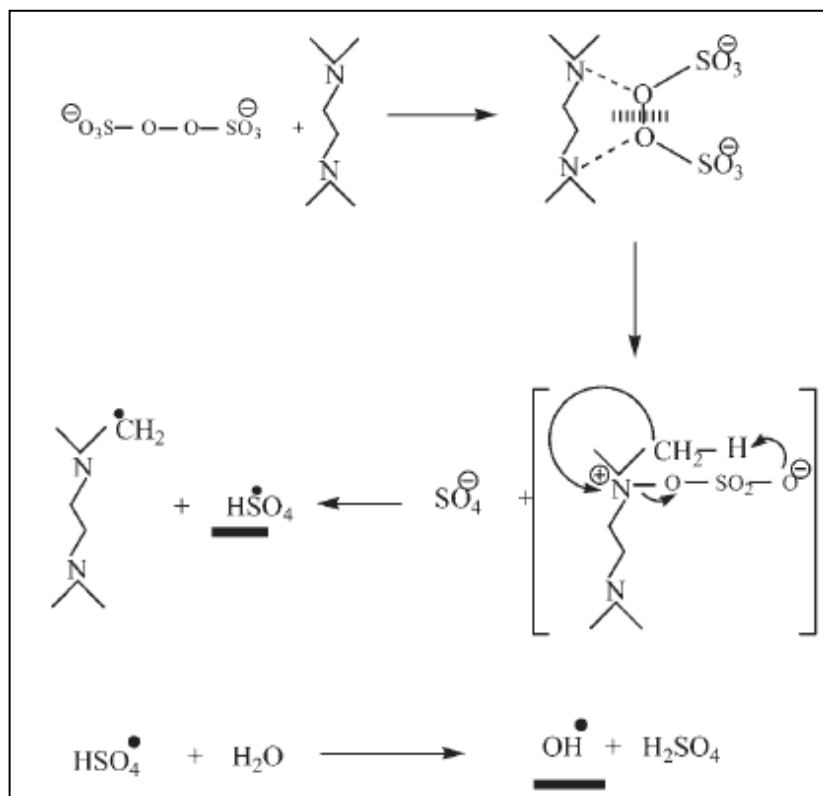


Figura V-1: Esquema de formação do radical livre com APS/TMEDA (Fonte: MOHAN et al., 2005).

Os monômeros sólidos foram pesados e adicionados em água. A quantidade de reticulante foi pesada ou medida com pipeta automática, no caso de reticulantes líquidos, e adicionada ao frasco de reação. A solução foi então agitada até completa dissolução. Foi adicionado o par iniciador e, após a solubilização, nitrogênio foi borbulhado no frasco de reação por 5 minutos. O frasco foi tampado e deixado em repouso por 24h para finalizar a gelificação, à temperatura ambiente. O gel foi então lavado para retirar monômeros residuais, cortado, e colocado para secar à temperatura de 55°C, até a obtenção de massa constante. As amostras foram então armazenadas em frascos identificados.

Inicialmente foram feitas sínteses com o objetivo de encontrar a composição mínima de monômeros para que o sistema se comportasse como gel e não como solução, ou seja, a transição de fases gel-sol. Partiu-se, então, de resultados de pesquisas anteriores do Grupo de Pesquisa em “Géis e Polímeros” da UFMG.

Utilizou-se a nomenclatura de Jerten, a qual adota 3 parâmetros para compor a síntese: X, Y e Z, onde X é a concentração de monômeros totais (% p/v), Y é a razão entre a concentração de reticulante e X, em % p/p e Z, a razão entre a concentração de metacrilato de sódio e X, em % p/p. Em todas as sínteses foram utilizados como iniciadores o par redox APS/TMEDA, sendo 0,05g de APS e 160 μ L de solução 10% de TMEDA.

Inicialmente, foram feitas 6 sínteses para o reticulante MBA e 9 para o EGMA, variando-se a concentração de monômeros totais e mantendo Y a 1% e Z, a 30%, conforme mostrado na Tabela V-2.

Tabela V-2: Composições das sínteses variando-se a [Mt].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MBA	10:1:30	9:1:30	8:1:30	7:1:30	6:1:30	5:1:30			
EGMA	50:1:30	45:1:30	40:1:30	35:1:30	30:1:30	25:1:30	20:1:30	15:1:30	10:1:30

A partir dos resultados, foram feitas novas sínteses mantendo-se a concentração de monômeros totais e de reticulante fixas e variando a concentração de metacrilato de sódio, para avaliar o efeito do aumento de monômero iônico sobre a capacidade de expansão dos géis, como apresentado na Tabela V-3.

Tabela V-3: Composições das sínteses variando-se a [NMA].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MBA	6:1:0	6:1:10	6:1:20	6:1:25	6:1:30	6:1:35	6:1:40	6:1:45	6:1:50
EGMA	14:1:0	14:1:10	14:1:20	14:1:25	14:1:30	14:1:35	14:1:40	14:1:45	14:1:50

Posteriormente, foram feitos novos experimentos aumentando-se a concentração de monômeros totais para verificar o comportamento dos géis ao se afastar da transição de fases. Para o MBA, foram escolhidos os seguintes sistemas: 8, 10 e 12% de monômeros totais, 1% de reticulante e concentração de metacrilato variando de 0 a 35%. Para o EGMA, foram escolhidos os seguintes sistemas: 16, 18 e 20% de monômeros totais, 1% de reticulante e concentração de metacrilato variando de 0 a 35%.

As composições escolhidas são apresentadas na Tabela V-4.

Tabela V-4: Composições das sínteses variando-se a [Mt] e [NMA]

	1	2	3	4	5	6
MBA	8:1:0	8:1:10	8:1:20	8:1:25	8:1:30	8:1:35
	10:1:0	10:1:10	10:1:20	10:1:25	10:1:30	10:1:35
	12:1:0	12:1:10	12:1:20	12:1:25	12:1:30	12:1:35
EGMA	16:1:0	16:1:10	16:1:20	16:1:25	16:1:30	16:1:35
	18:1:0	18:1:10	18:1:20	18:1:25	18:1:30	18:1:35
	20:1:0	20:1:10	20:1:20	20:1:25	20:1:30	20:1:35

Para os experimentos de espalhamento de luz, foi necessário fazer novas sínteses de géis, porque as amostras têm que ser pequenas, não podem ser cortadas e devem caber dentro do recipiente de análise. Optou-se então por realizar as sínteses nas mesmas condições da Tabela V-3, mas até o máximo de 45% de monômero iônico. Ao invés de colocar todo o conteúdo sintetizado no tubo de vidro para depois cortar, as amostras foram divididas em recipientes do tipo Eppendorf. Após o tempo de gelificação de 24 horas, as mesmas foram retiradas dos recipientes, lavadas e imersas nos frascos de vidro utilizados para a análise de espalhamento de luz. O volume dos frascos foi completado com água deionizada e as amostras então se expandiram dentro dos limites dos mesmos, ou seja, parcialmente.

V.2.2 Expansão em água

Os experimentos de expansão dos hidrogéis consistiram na pesagem da amostra seca, imersão da mesma em água destilada, à temperatura ambiente, até atingir o equilíbrio de expansão (24-48h). Em seguida, a amostra foi separada da água com uma peneira. Sua água superficial foi seca com papel absorvente e a amostra foi, então, pesada. O grau de expansão dos hidrogéis foi calculado pela equação (19). Todas as medidas de expansão foram feitas em triplicata.

Para algumas amostras, após se atingir o equilíbrio de expansão, foi feita a medida do pH na água residual, ou seja, que não foi incorporada ao gel. O objetivo era avaliar se houve variação do pH, o que indica que, ao invés de

água, tem-se uma solução ao final do experimento. As medidas foram feitas em um pHmetro Denver modelo 220.

V.2.3 Determinação da densidade dos géis

Os experimentos de medição de densidade foram realizados seguindo o princípio de Arquimedes, usando um aparato simples composto por um suporte metálico, um béquer e porta-amostras de vidro, conforme mostra a Figura V-2.

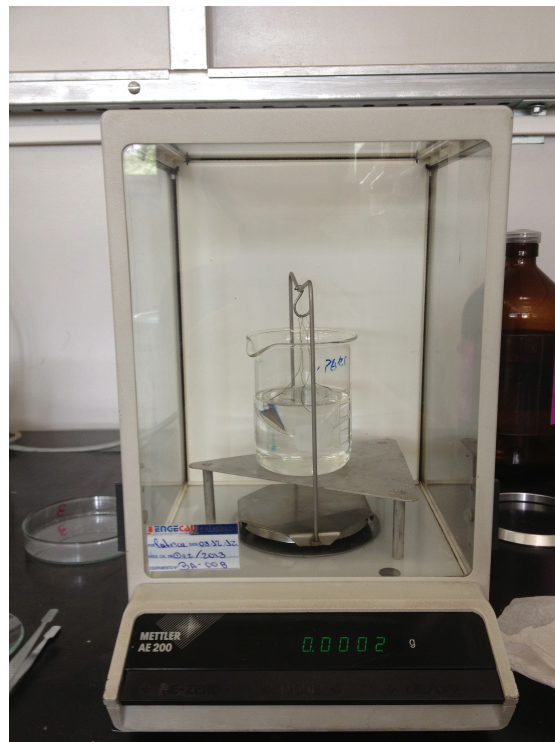


Figura V-2: Montagem realizada para medir a densidade dos géis.

Considerando a força de empuxo E , cuja intensidade é igual à do peso de fluido deslocado pelo corpo:

$$E = P_L = m_L \cdot g = \rho_L \cdot V_L \cdot g \quad (176)$$

onde:

m_L = massa do líquido

g = aceleração da gravidade

ρ_L = densidade do líquido

V_L = volume do líquido deslocado

O peso do corpo imerso no líquido é dado por:

$$P_c = \rho_c \cdot V_c \cdot g \quad (177)$$

onde:

ρ_c = densidade do corpo

V_c = volume do corpo

Admitindo que o corpo esteja totalmente imerso no líquido, os volumes são iguais:

$$V_c = V_L = V \quad (178)$$

Substituindo nas equações acima:

$$V \cdot g = \frac{E}{\rho_L} = \frac{P_c}{\rho_c} \quad (179)$$

$$E \cdot \rho_c = P_c \cdot \rho_L \quad (180)$$

Se a densidade do corpo for menor que a do líquido, a intensidade do peso do corpo é maior do que a do empuxo: $P_c > E$. A resultante que atua sobre o corpo é denominada peso aparente e é dada por:

$$P_{ap} = P_c - E \quad (181)$$

Sob a ação dessa força resultante, o corpo desloca-se para baixo e atinge o equilíbrio quando encontrar o fundo do recipiente.

Substituindo o valor de E na relação de igualdade:

$$(P_c - P_{ap}) \cdot \rho_c = P_c \cdot \rho_L \quad (182)$$

$$\rho_c = \left(\frac{P_c}{P_c - P_{ap}} \right) \cdot \rho_L \quad (183)$$

Substituindo peso por massa, tem-se que:

$$\rho_c = \frac{m_c}{(m_c - m_{ap})} \cdot \rho_L \quad (184)$$

O líquido escolhido foi o hexano, já que o gel não se expande na presença deste solvente.

Foram feitas medidas de densidade dos géis em três situações: pós-síntese, pós-secagem e pós-expansão.

V.2.4 Espalhamento de Luz

Neste trabalho, os experimentos foram realizados utilizando a técnica de Correlação de Fótons, no Laboratório de Fluidos Complexos do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da UFMG.

Os equipamentos utilizados foram um Laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}/60\text{mW}$ – Spectra-Physics, modelo 126) e um único detector de fótons no estado sólido (EG&G SPCM) montado sobre um goniômetro. Os pulsos fotônicos alimentaram um correlator digital (BI9000-AT, Brookhaven Inst. Co). Os géis foram mantidos em um banho térmico controlado à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Todas as medidas foram realizadas a um ângulo de espalhamento de 90° na geometria de polarização VV.

Foram sintetizados géis com os dois reticulantes, sendo que, para o reticulante MBA, foi escolhida a composição de 6% de monômeros totais, 1% de MBA e variação da concentração de metacrilato de sódio de 0 a 45%. Já para o EGMA foi escolhida a composição de 14% de monômeros totais, 1% de EGMA e 0 a 45% de metacrilato de sódio. O procedimento de síntese foi parecido com o descrito no item V.2.1. Após borbulhar nitrogênio na solução, parte da mesma foi transferida para frascos do tipo Eppendorf, onde ocorreu a gelificação. Após 24 horas, as amostras foram lavadas para retirada de monômeros residuais e transferidas para porta-amostras de vidro, onde foi acrescentado 20mL de água deionizada. As medidas de espalhamento de luz foram feitas após 24 horas deste procedimento, ou seja, quando os géis já haviam expandido dentro do porta-amostras.

V.3 Resultados e Discussão

V.3.1 Síntese dos géis

Inicialmente foram realizadas sínteses com as composições apresentadas na Tabela V-2. Para o reticulante MBA foi possível formar géis consistentes até a composição mínima de 5% de monômeros totais. No entanto, não houve reprodutibilidade dos resultados. A concentração mínima utilizada para as próximas sínteses foi de 6% de monômeros totais, mantendo a concentração de MBA em 1% e de Metacrilato de sódio em 30%. Já para o reticulante EGMA, obteve-se géis consistentes até a concentração mínima de 15% de monômeros totais. Com a concentração de 10% foi obtida solução polimérica. Foram feitas novas sínteses no intervalo entre 10 e 15% de monômeros totais e observou-se que foi possível obter géis até com 12% de monômeros totais mas sem reprodutibilidade de resultados. Portanto, a concentração mínima de monômeros totais utilizada nas sínteses seguintes foi de 14%, mantendo 1% de EGMA e 30% de metacrilato.

Comparando-se os dois reticulantes, observa-se que o MBA é mais eficiente do que o EGMA no sentido de formar géis consistentes com menor concentração de monômeros totais.

A partir da fixação da concentração de monômeros totais, foram feitas novas sínteses variando-se a concentração de metacrilato de sódio e mantendo a concentração de reticulante fixa em 1%, de acordo com a Tabela V-3.

Foram feitos novos experimentos aumentando-se a concentração de monômeros totais para verificar o comportamento dos géis ao se afastar da transição de fases, conforme a Tabela V-4.

Depois foram realizadas as sínteses para os experimentos de Espalhamento de luz, conforme previsto no procedimento experimental.

V.3.2 Grau de expansão

Géis sintetizados com variação de [Mt]

Foram realizados ensaios de expansão para todos os géis sintetizados na Tabela V-2 que se mostraram consistentes. Os resultados estão apresentados na Tabela V-5 e Figura V-3.

Tabela V-5: Expansão dos géis sintetizados variando-se a [Mt].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MBA	10:1:30	9:1:30	8:1:30	7:1:30	6:1:30	5:1:30			
S (g/g)	197,78	176,27	171,99	160,96	153,23	163,58			
EGMA	50:1:30	45:1:30	40:1:30	35:1:30	30:1:30	25:1:30	20:1:30	15:1:30	14:1:30
S (g/g)	478,39	239,39	265,88	291,94	282,97	297,55	409,10	331,76	440,36

Observa-se pela Figura V-3 que, para o reticulante MBA, a expansão oscila em torno de 170 g/g e tende a aumentar com o aumento da concentração de monômeros totais, mas não há uma relação linear entre os dois parâmetros. O aumento da concentração de monômeros totais leva a cadeias maiores e, possivelmente, mais entrelaçadas, diminuindo a capacidade de expansão dos hidrogéis. Nota-se que, neste caso, não houve efeito significativo de entrelaçamento. Observa-se ainda, que há um alto desvio padrão das medidas.

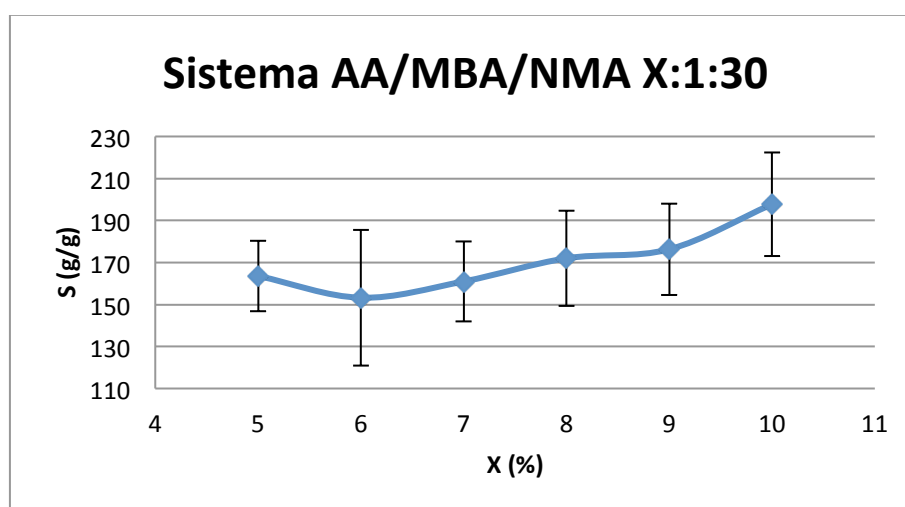


Figura V-3: Efeito da variação de [Mt] sobre a expansão de géis sintetizados com MBA.

Os géis sintetizados com EGMA se comportam de maneira diferenciada em relação aos sintetizados com MBA, conforme pode ser visto na Figura V-4. Há uma oscilação significativa do grau de expansão, que é maior comparado aos hidrogéis sintetizados com MBA. Isso pode ser explicado pela presença do grupo metila na cadeia do EGMA, que possibilita maior interação com a água. A cadeia do EGMA também é maior comparada ao MBA, o que proporciona uma rede com maior espaçamento entre as cadeias. Observa-se uma tendência de queda da capacidade de expansão com o aumento da concentração de monômeros totais, o que pode estar relacionado ao maior entrelaçamento das cadeias poliméricas. Tais eventos demonstram o complexo compromisso entre as diversas variáveis responsáveis pelo comportamento termodinâmico de hidrogéis superabsorventes, no equilíbrio.

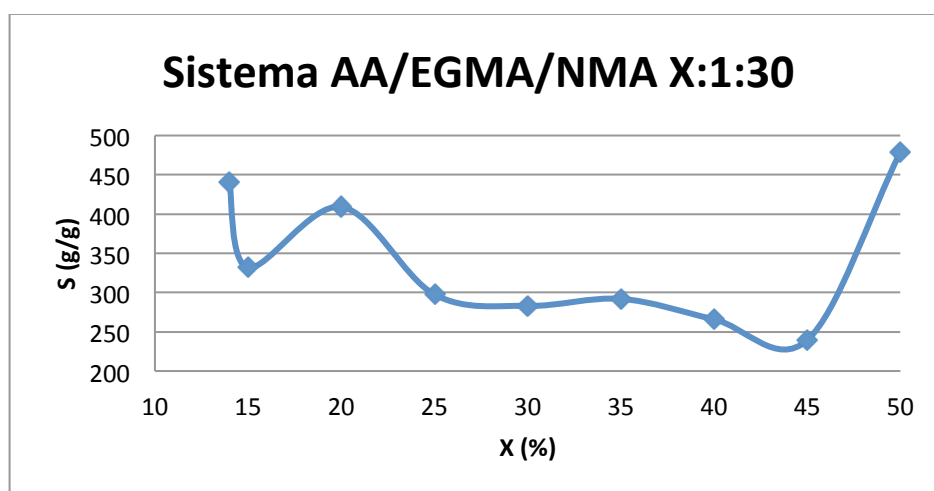


Figura V-4: Efeito da variação de $[M_t]$ sobre a expansão de géis sintetizados com EGMA.

Comparando-se os reticulantes quanto à concentração mínima de monômeros totais para haver formação de hidrogéis, o MBA é mais eficiente que o EGMA já que a concentração de monômeros totais mínima é de 6% enquanto para o EGMA é de 14%.

Géis sintetizados com variação de $[NMA]$

Amostras dos géis sintetizados conforme a Tabela V-3 foram utilizadas para verificar o comportamento de expansão dos mesmos diante do aumento da

concentração de metacrilato de sódio. Os resultados são apresentados na Tabela V-6 e na Figura V-5 e Figura V-6.

Tabela V-6: Expansão dos géis sintetizados conforme a Tabela V-4.

MBA	X:Y:Z	6:1:0	6:1:10	6:1:20	6:1:25	6:1:30	6:1:35	6:1:40	6:1:45	6:1:50
	\bar{S} (g/g)	12,95	154,72	332,65	292,29	297,09	397,04	279,15	205,24	195,24
	Desvio	4,34	8,75	23,36	14,70	25,97	29,60	10,48	17,03	7,60
EGMA	X:Y:Z	14:1:0	14:1:10	14:1:20	14:1:25	14:1:30	14:1:35	14:1:40	14:1:45	14:1:50
	\bar{S} (g/g)	16,93	187,42	340,03	324,64	241,67	457,25	264,18	343,46	317,58
	Desvio	3,06	23,86	12,19	11,20	14,22	20,29	21,80	19,23	13,56

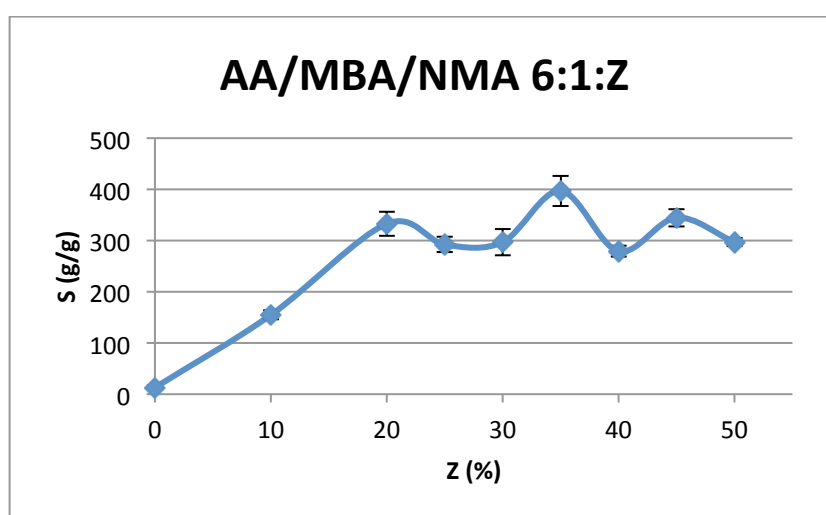


Figura V-5: Efeito do aumento da [NMA] sobre a expansão dos géis reticulados com MBA.

Para as sínteses com MBA, observa-se um aumento da expansão até 20% de monômero iônico e depois picos de queda e aumento da expansão, oscilando em torno de 285g/g.

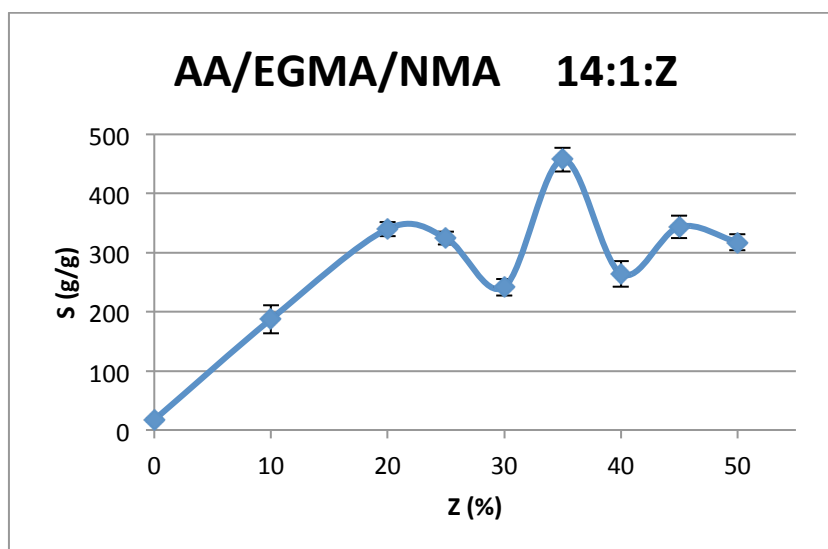


Figura V-6: Efeito do aumento da $[NMA]$ sobre a expansão dos géis reticulados com EGMA.

Para o reticulante EGMA, o comportamento é parecido: há um crescimento da expansão com o aumento da concentração de metacrilato de sódio, com um pico entre 20 e 25% de monômero iônico. Depois há picos de queda e aumento da expansão, com uma oscilação em torno de 325g/g.

Comparando-se o grau de expansão dos géis sintetizados com MBA e EGMA, vê-se que os sistemas se comportam de maneira muito semelhante, como pode ser visto pela Figura V-7. As curvas quase se sobrepõem, havendo picos um pouco mais abruptos para o EGMA. Isto mostra que, para géis sintetizados com a concentração mínima de monômeros totais, o grau de expansão independe do tipo de reticulante utilizado e da $[M_t]$, dependendo tão somente da $[NMA]$. Até 25% de monômeros iônicos o efeito de entrelaçamento é significativo. A partir desta concentração, os pontos de interação polímero-solvente assumem maior importância.

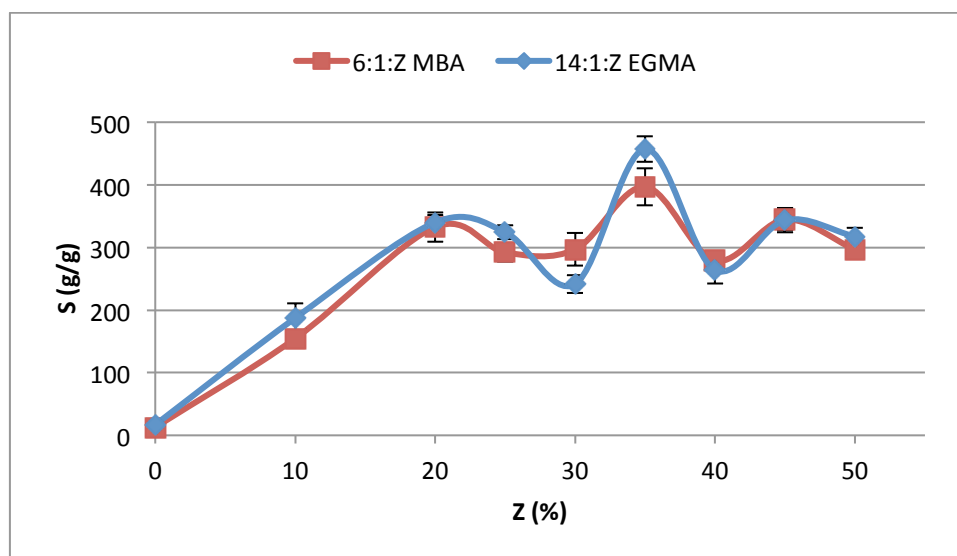


Figura V-7: Comparação entre as curvas de expansão dos géis com diferentes reticulantes.

Géis sintetizados com variação de [Mt] e [NMA]

Os resultados do grau de expansão dos géis sintetizados com o reticulante MBA e com as concentrações de monômero total de 8, 10 e 12%, com variação da concentração de metacrilato de sódio de 0 a 35%, são apresentados na Tabela V-7 e na Figura V-8. Para estes géis, foi feita a avaliação do pH da água no equilíbrio de expansão.

Tabela V-7: Expansão dos géis sintetizados com MBA com variação de [M] e [NMA].

X:Y:Z	8:1:0	8:1:10	8:1:20	8:1:25	8:1:30	8:1:35
\bar{S} (g/g)	13,15	133,35	186,48	237,32	213,27	253,73
Desvio	1,03	10,39	6,98	31,43	4,82	17,89
pH	5,2	6,3	7,4	7,7	7,9	7,9
X:Y:Z	10:1:0	10:1:10	10:1:20	10:1:25	10:1:30	10:1:35
\bar{S} (g/g)	16,24	132,40	202,59	209,51	232,16	220,53
Desvio	0,51	18,17	23,32	25,32	7,72	8,03
pH	6,6	6,8	8	8,2	8,6	9
X:Y:Z	12:1:0	12:1:10	12:1:20	12:1:25	12:1:30	12:1:35
\bar{S} (g/g)	14,77	103,52	153,78	165,46	198,97	190,73
Desvio	2,00	5,65	12,77	13,98	9,25	10,34
pH	6,2	8,4	8,2	8,4	8,4	8,9

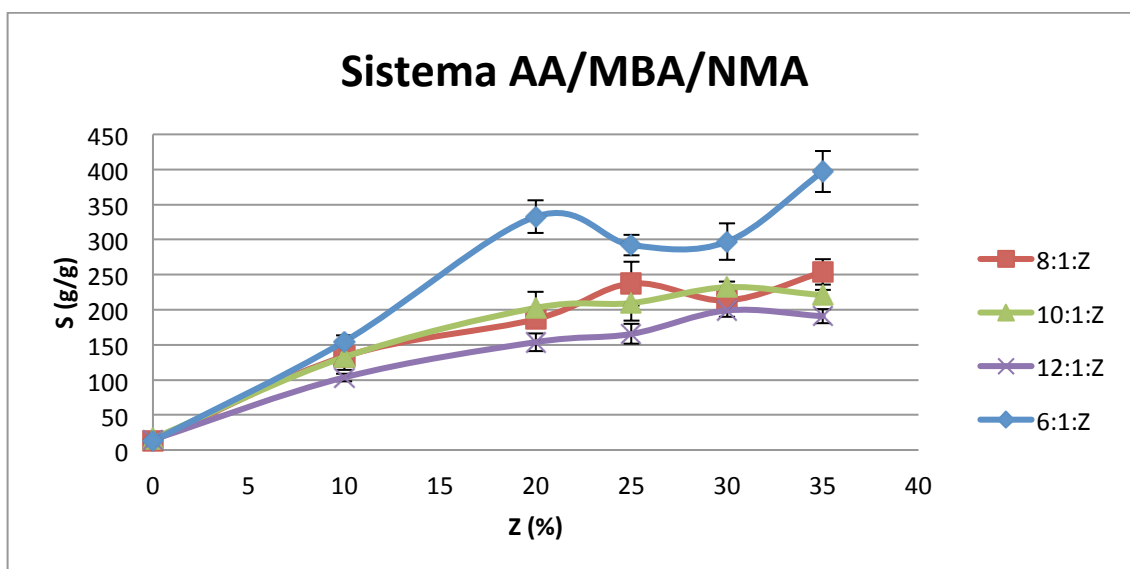


Figura V-8: Comparação entre as curvas de expansão dos géis sintetizados com MBA.

Várias informações podem ser obtidas a partir da Figura V-8. Primeiramente, nota-se que para baixas concentrações de metacrilato de sódio (até 10%), os géis com 6, 8, 10 e 12% de monômeros totais se comportam de modo semelhante, com uma tendência de aumento da expansão. Acima de 10% de NMA, a curva de 6:1:Z, que representa a condição mínima para a formação de gel, se sobressai em relação as outras em todos os pontos e principalmente para a [NMA] de 20 e 35%. Ou seja, nesta condição o grau de expansão é maior comparado aos géis com maior concentração de monômeros totais. Isto pode ser justificado pelo fato de que o aumento da [Mt] leva a géis com cadeias maiores e mais entrelaçadas, dificultando a expansão na presença da água. Observa-se ainda que, na medida em que [Mt] aumenta, a oscilação das curvas diminui, os picos de aumento e abaixamento da expansão se tornam menos pronunciados em relação a curva 6:1:Z, ou seja, as flutuações são mais discretas.

A Figura V-9 apresenta os resultados da variação do pH da água residual no equilíbrio de expansão. Nota-se que, mantendo-se a concentração de monômeros totais fixa e aumentando-se a concentração de metacrilato de sódio, há um aumento do pH. Isto ocorre porque as cargas aniônicas COO^- são incorporadas à estrutura da cadeia polimérica e, conseqüentemente, há uma migração de íons H^+ da água para o gel, que se ligam aos íons COO^- . Para

compensar este desequilíbrio iônico na fase água, os íons livres Na^+ presentes no gel se deslocam para esta fase, provocando um aumento do pH e transformando a água em uma solução.

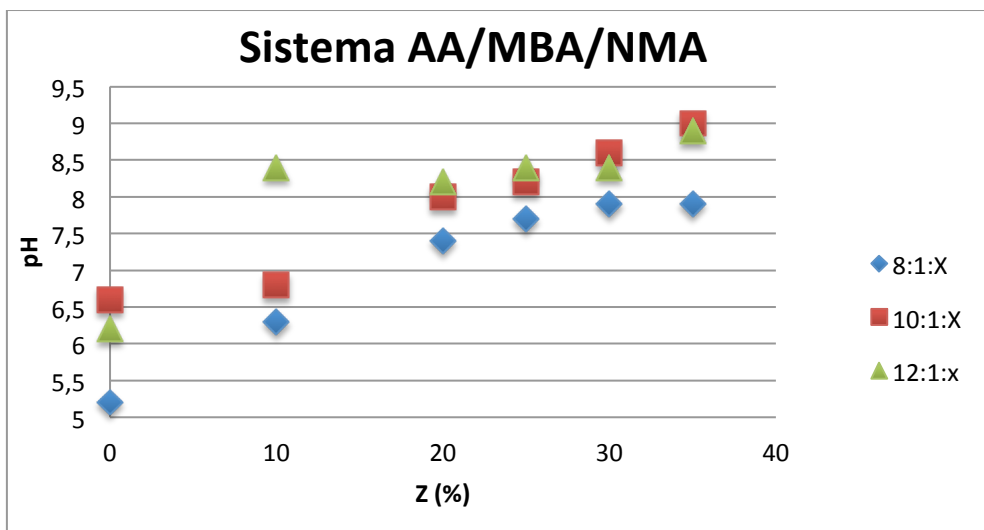


Figura V-9: Curvas da variação do pH da água residual no equilíbrio de expansão para géis sintetizados com o reticulante MBA e concentração de monômeros totais de 8, 10 e 12%.

A Tabela V-8 apresenta os graus de expansão obtidos para os géis sintetizados com EGMA nas concentrações de monômeros totais de 16,18 e 20% de monômeros totais e concentração de monômero iônico variando de 0 a 35%.

Tabela V-8: Expansão dos géis sintetizados com EGMA com variação de $[M]$ e $[NMA]$.

X:Y:Z	16:1:0	16:1:10	16:1:20	16:1:25	16:1:30	16:1:35
\bar{S} (g/g)	10,29	85,57	208,45	299,70	364,24	490,22
Desvio	1,00	6,48	69,46	69,65	0,94	14,32
X:Y:Z	18:1:0	18:1:10	18:1:20	18:1:25	18:1:30	18:1:35
\bar{S} (g/g)	8,59	63,88	206,27	204,68	222,03	257,22
Desvio	0,26	5,27	12,94	25,80	8,29	6,88
X:Y:Z	20:1:0	20:1:10	20:1:20	20:1:25	20:1:30	20:1:35
\bar{S} (g/g)	7,66	65,44	195,24	307,08	377,24	364,01
Desvio	0,29	1,62	8,71	41,67	18,03	16,57

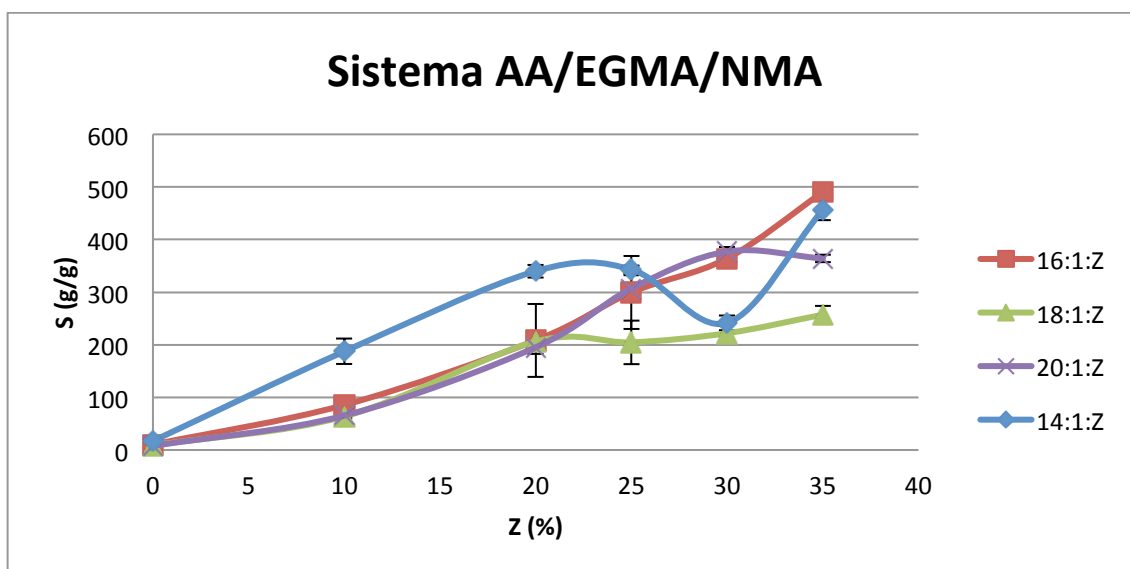


Figura V-10: Comparação entre as curvas de expansão dos géis sintetizados com EGMA.

Comparando-se as curvas de expansão dos géis sintetizados com EGMA, Figura V-10, observa-se um comportamento diferente daquele observado para os géis sintetizados com MBA. Até [NMA] de 20%, há uma tendência de aumento da expansão, sendo que as curvas de 16, 18 e 20% de monômeros totais se sobrepõem enquanto a curva de 14% [Mt] apresenta maiores expansões. Acima de 20% de metacrilato, as curvas são diferentes. Enquanto para 14% [Mt] há uma oscilação de picos de máximo e mínimo, para 16% há uma tendência contínua de aumento da expansão. Para 18% [Mt] há uma estabilização em torno de 200-250g/g. A curva para 20% [Mt] se assemelha a de 16% até 30% de metacrilato, que representa o pico máximo de expansão, de 377g/g.

Chama-se a atenção para os altos valores de expansão atingidos para as sínteses com o reticulante EGMA. Enquanto a expansão máxima alcançada pelos géis reticulados com MBA foi de 397g/g para o gel 6:1:35, para o EGMA a expansão máxima foi de 490g/g para o gel 16:1:35.

Comparação com resultados de literatura

No trabalho desenvolvido por Mohan e colaboradores (MOHAN *et al.*, 2005), foram sintetizados géis de acrilamida com o metacrilato de sódio e os

reticulantes EGMA e BDDA, variando-se somente o peso do monômero iônico, conforme mostrado na Tabela V-9.

Tabela V-9: Composição dos géis sintetizados com EGMA e BDDA.

EGMA	AA (g)	MS (g)	EGMA (g)	APS (g)	TMEDA (g)
	1	0,05	0,015	0,044	0,0099
	1	0,10	0,015	0,044	0,0099
	1	0,15	0,015	0,044	0,0099
	1	0,20	0,015	0,044	0,0099
	1	0,25	0,015	0,044	0,0099
	1	0,30	0,015	0,044	0,0099
	1	0,50	0,015	0,044	0,0099
	1	1,00	0,015	0,044	0,0099
BDDA	1	0,05	0,020	0,044	0,0099
	1	0,10	0,020	0,044	0,0099
	1	0,15	0,020	0,044	0,0099
	1	0,20	0,020	0,044	0,0099
	1	0,25	0,020	0,044	0,0099
	1	0,50	0,020	0,044	0,0099
	1	1,00	0,020	0,044	0,0099

A Figura V-11 apresenta a expansão dos géis em função da concentração de metacrilato de sódio. Observa-se, pelos resultados, que a expansão aumenta em função da concentração de metacrilato de sódio, estabilizando-se próximo a 200 g/g para o EGMA e 100 g/g para o BDDA, de onde se vê que o reticulante EGMA proporciona hidrogéis com maior grau de expansão.

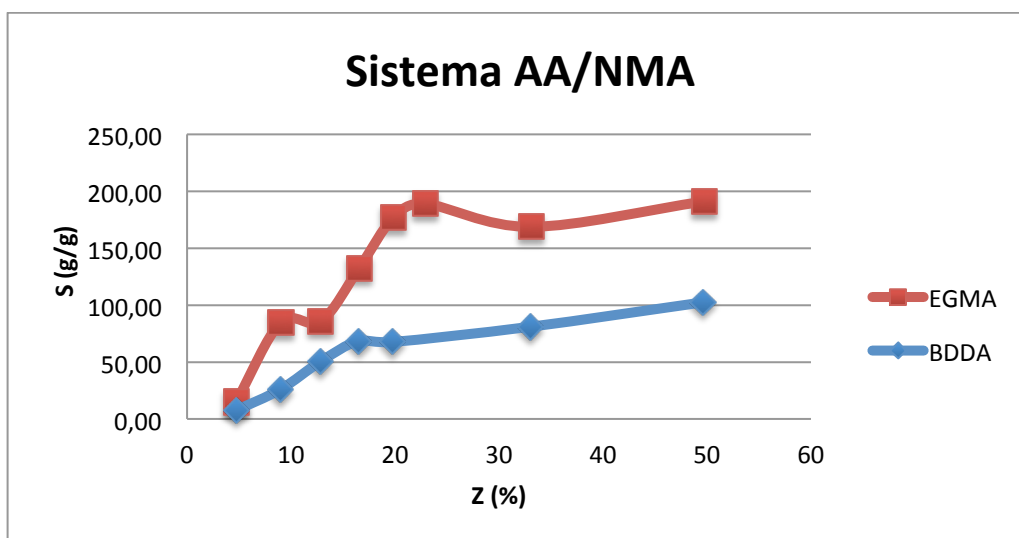


Figura V-11: Comparação entre as curvas de expansão dos géis sintetizados com EGMA e BDDA por Mohan e colaboradores (MOHAN et al., 2005).

Por meio de dados de literatura foi possível comparar sistemas parecidos, ou seja, compostos de acrilamida, metacrilato de sódio e EGMA como reticulante, em concentrações diferentes, e avaliar o efeito do aumento da concentração do monômero iônico sobre a expansão, conforme mostra a Figura V-12.

Observa-se que, como Karadag trabalha com menores concentrações de NMA, a curva de expansão dos géis é crescente, quase superposta à obtida neste trabalho, identificada como Pacheco, com valor máximo de 150g/g. A curva de Mohan apresenta dois picos de máximo e a expansão máxima se estabiliza em torno de 200g/g. Já a curva de Pacheco apresenta valores maiores de expansão, com dois picos de máximo e outro de mínimo. Ressalta-se que a curva de Pacheco foi feita mantendo-se a concentração de monômeros totais em 20%, o que não ocorreu nos outros sistemas, que apresentam diferentes concentrações de monômeros totais e de reticulantes, ou seja, a densidade de reticulação é variável, enquanto no sistema aqui estudado é constante.

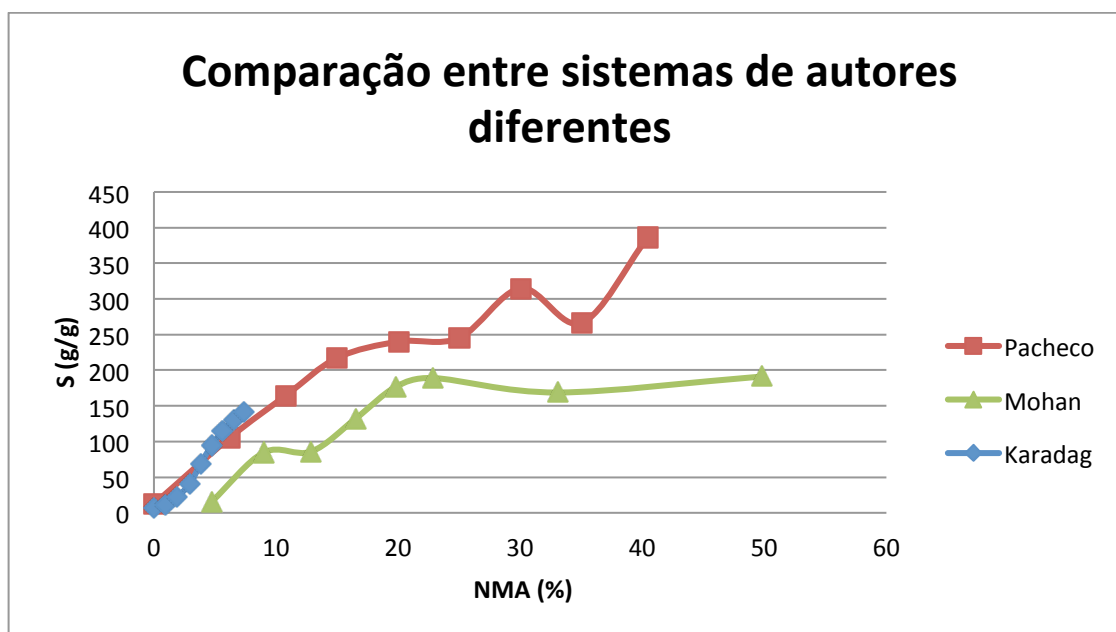


Figura V-12: Comparação entre as curvas de expansão de KARADAG, MOHAN E PACHECO.

V.3.3 Medidas de densidade

Os resultados das medidas de densidade para os géis 6:1:Z, com o reticulante MBA estão apresentados na Tabela V-10 e Figura V-13.

Tabela V-10: Densidade dos géis sintetizados com MBA na composição 6:1:Z.

%MS	Pós		Pós		Pós	
	Síntese	Desvio	secagem	Desvio	Expansão	Desvio
0	1,015	0,010	1,370	0,024	0,904	0,177
10	1,036	0,032	1,353	0,063	0,845	0,043
20	1,017	0,006	1,398	0,051	0,940	0,092
25	1,023	0,003	1,448	0,020	0,992	0,023
30	1,029	0,004	1,391	0,027	0,830	0,069
35	0,883	0,065	1,414	0,041	0,828	0,066

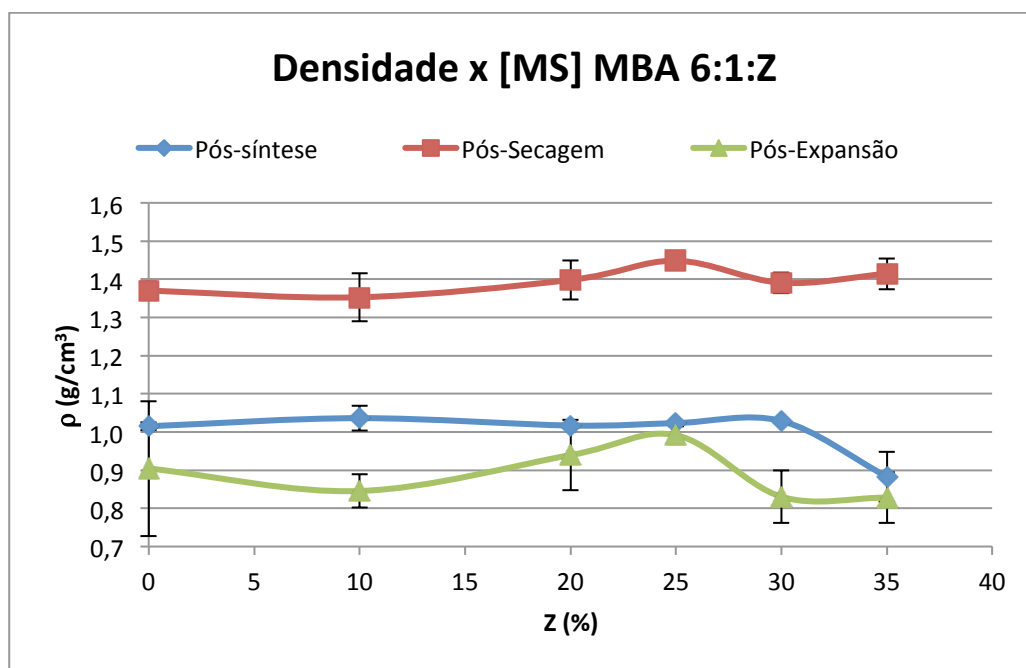


Figura V-13: Densidade dos géis sintetizados com MBA.

Observa-se que a densidade das amostras pós-síntese oscila por volta de $1,0\text{g/cm}^3$ até 30% de metacrilato de sódio. Para 35% do monômero iônico, a densidade cai abruptamente para menos de $0,9\text{g/cm}^3$ sendo que, para esta última medida, houve um alto desvio padrão. Para as amostras de géis secos, a densidade é maior, variando de 1,35 a 1,45. Após a expansão, a densidade dos géis diminui consideravelmente, havendo grande oscilação de valores de acordo com a concentração de monômero iônico.

Os resultados para os géis 14:1:Z, com o reticulante EGMA são mostrados na Tabela V-11 e Figura V-14.

Tabela V-11: Densidade dos géis sintetizados com EGMA na composição 14:1:Z.

%MS	Pós Síntese		Pós secagem		Pós Expansão	
	Síntese	Desvio	secagem	Desvio	Expansão	Desvio
0	1,017	0,003	1,323	0,031	0,767	0,024
10	1,031	0,001	1,300	0,020	0,881	0,043
20	1,047	0,015	1,259	0,036	0,951	0,068
25	1,014	0,032	1,303	0,111	0,994	0,006
30	1,004	0,007	1,104	0,101	0,992	0,003
35	0,938	0,016	1,414	0,228	0,986	0,016

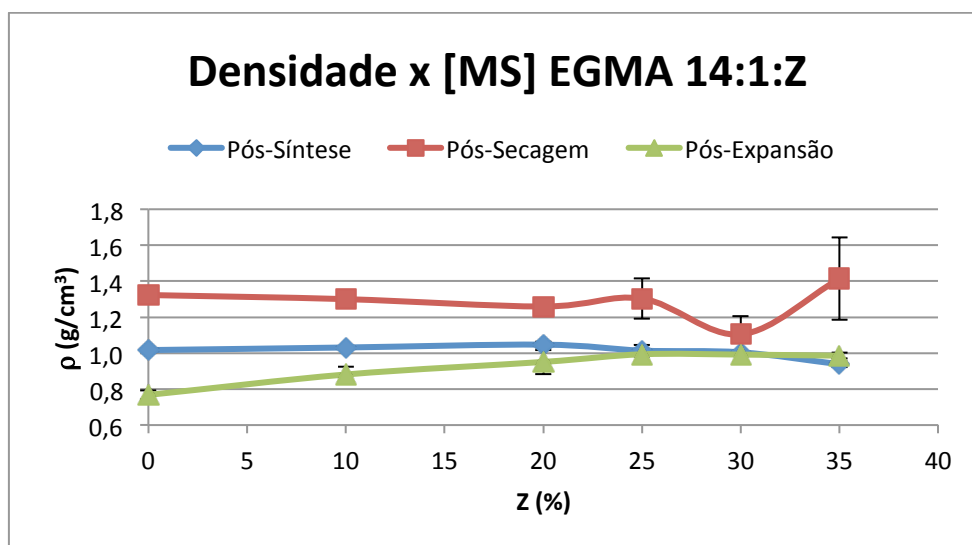


Figura V-14: Densidade dos géis sintetizados com EGMA.

A princípio, a densidade dos géis com o reticulante EGMA segue a mesma tendência daqueles com MBA, ou seja, valores na faixa de 1g/cm^3 após a síntese com uma queda para 35% de metacrilato de sódio. Para géis secos há um aumento da densidade, oscilando entre 1,1 e $1,4\text{g/cm}^3$ e, após a expansão, a densidade é mais baixa, variando de 0,7 a 1g/cm^3 .

Destaca-se que as medidas de densidade foram efetuadas com o propósito de utilizar os valores obtidos para, futuramente, testar a equação termodinâmica desenvolvida.

V.3.4 Espalhamento de Luz

Os resultados da técnica de espalhamento de luz são apresentados na Figura v-15. Os pontos representados pelo círculo vermelho e a cruz azul correspondem às mesmas amostras, sendo que as representadas pela cor azul foram feitas 15 dias após as primeiras. Comparando-se os resultados da intensidade do espalhamento e do comprimento hidrodinâmico ponto a ponto, observa-se que há uma grande semelhança, o que vem ratificar as medidas realizadas.

Observa-se que, tanto para as amostras sintetizadas com MBA, como para as sintetizadas com EGMA, na medida em que aumenta-se a concentração de metacrilato de sódio na composição do gel, o comprimento de correlação diminui. Como ele representa a distância média entre os pontos de

entrelaçamentos, os resultados mostram que o monômero iônico proporciona maior homogeneidade espacial. Nota-se também que, para o MBA, com 10% de metacrilato já há uma diminuição abrupta do comprimento de correlação, tendendo a se estabilizar depois. Já no caso das amostras sintetizadas com EGMA, a queda é mais lenta no início e se acentua acima de 30% de metacrilato, estabilizando-se com 40% de monômero iônico.

A estabilização dos valores do comprimento de correlação hidrodinâmico em concentrações mais elevadas de metacrilato de sódio indica que há uma saturação de íons na rede, ou seja, o acréscimo de mais monômeros iônicos não altera mais sua estrutura.

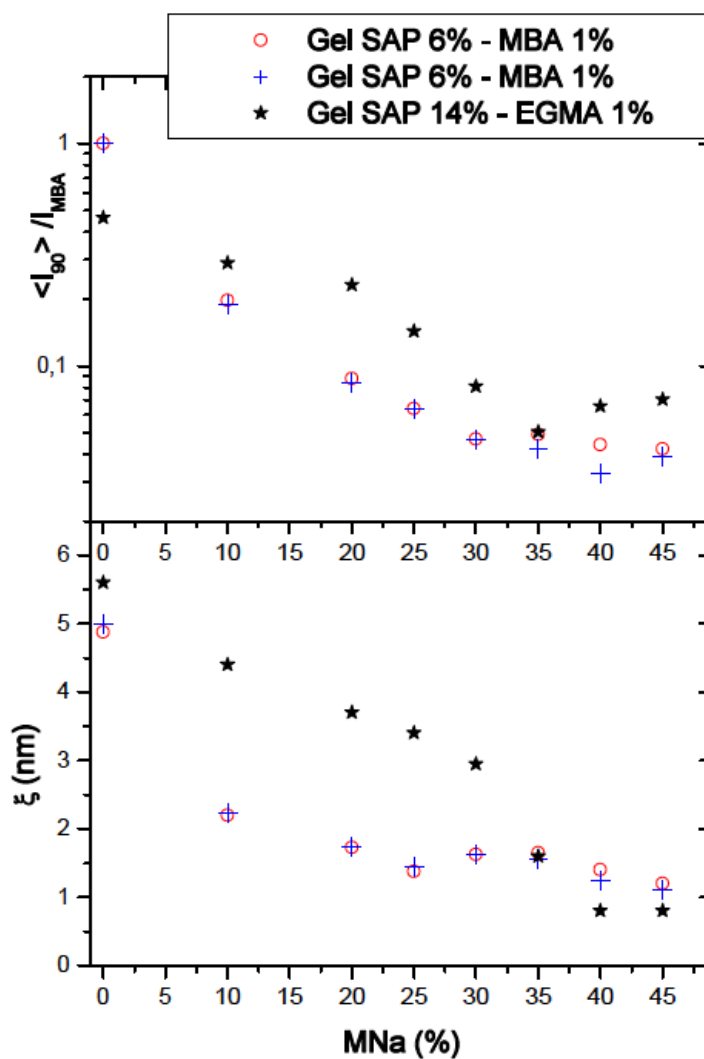


Figura V-15: Resultados dos experimentos de Espalhamento de luz.

Pode-se concluir, pela análise dos resultados de espalhamento de luz, que o acréscimo de monômero iônico levou à diminuição do *mesh size*, ou seja, foram obtidos hidrogéis com maior densidade de reticulação efetiva e maior homogeneidade. Tal resultado sugere que o monômero iônico, do ponto de vista termodinâmico, além de alterar o termo de mistura, na sua componente iônica, levando a uma maior interação polímero-solvente e, conseqüentemente, maior expansão dos hidrogéis, altera também o termo elástico, levando a redes poliméricas mais homogêneas e com maior densidade de reticulação, conseqüentemente menos susceptíveis à expansão. O compromisso entre esses dois efeitos contrários aponta para um predomínio do efeito do monômero iônico na componente de mistura, na medida em que o aumento da concentração do monômero iônico resulta, em média, em géis com maior grau de expansão. Corrobora, ainda, a complexidade do compromisso entre as diversas variáveis de síntese dos hidrogéis superabsorventes.

VI. Conclusões

Conforme destacado no capítulo I – Introdução, este trabalho teve como objetivo o estudo termodinâmico de hidrogéis superabsorventes. A revisão, sistematização e análise das teorias e modelos termodinâmicos de soluções poliméricas, a partir da Teoria de Flory-Huggins, e de hidrogéis superabsorventes, a partir do estudo da configuração das cadeias poliméricas, permitiu a reiteração da importância da Teoria de Flory-Rehner no entendimento do termo de mistura para hidrogéis. Adicionalmente, cumpre destacar a abordagem da Teoria de Peppas, em se tratando de hidrogéis superabsorventes, nos quais o termo iônico tem um papel relevante no equilíbrio de expansão. E, ainda, a importância dos modelos não elementares da elasticidade da borracha, particularmente a Teoria da Rede Fantasma, para o entendimento da resposta termodinâmica da rede polimérica à expansão causada pela interação polímero-solvente.

Tendo por base as Teorias de Flory-Rehner, Peppas e Rede Fantasma, obteve-se uma equação termodinamicamente consistente para caracterização do comportamento de hidrogéis no equilíbrio, a qual precisa, ainda, ser validada.

Hidrogéis consistentes, no limite de transição de fases sol/gel, foram obtidos com concentrações fixas de monômero iônico e de reticulante, em 30% e 1%, respectivamente (m/massa total de monômeros em %), para 6% de monômeros totais, no caso do MBA, e para 14%, no caso do EGMA, demonstrando as diferentes capacidades dos reticulantes utilizados, na formação de rede polimérica. A variação da concentração de monômero iônico levou a hidrogéis com diferenças significativas nos graus de expansão, para ambos os reticulantes, com uma maior expansão para concentrações mais elevadas de NMA. Entretanto, este comportamento apresentou flutuações, com pontos de máximo, flutuações estas mais pronunciadas para concentrações de monômeros totais mais próximas da transição de fases. Para as sínteses com MBA, observou-se um aumento da expansão até 20% de monômero iônico e depois picos, com oscilação da expansão em torno de 285 g/g. Já para os

hidrogéis sintetizados com EGMA, o comportamento foi parecido: houve um crescimento da expansão com o aumento da concentração de metacrilato de sódio, com um pico entre 20 e 25% de monômero iônico e depois, com uma oscilação da expansão em torno de 325 g/g. Na condição próxima à transição de fases, a superposição das curvas de expansão para os dois sistemas evidenciou o efeito significativo do monômero iônico na expansão dos hidrogéis. Com concentração de monômeros totais próximas à transição de fases, os graus de expansão obtidos chegaram a cerca de 400g/g, para o MBA, e 460g/g, para o EGMA, utilizando-se cerca de 35% de monômero iônico. Para géis sintetizados com qualquer dos dois reticulantes, o aumento da concentração de NMA contribuiu para a diminuição das não-homogeneidades espaciais dos géis, conforme observado pela diminuição do comprimento de correlação hidrodinâmico, a partir da técnica de espalhamento de luz.

Através de dados de literatura, de Mohan (MOHAN *et al.*, 2005) e Karadag (KARADAG *et al.*, 2010), foi possível comparar sistemas parecidos, compostos de acrilamida, metacrilato de sódio e EGMA como reticulante, em concentrações diferentes, e avaliar o efeito do aumento da concentração do monômero iônico sobre a expansão. Observou-se que, como Karadag trabalha com menores concentrações de NMA, a curva de expansão dos géis é crescente, quase superposta à obtida neste trabalho, valor máximo de 150 g/g. A curva de Mohan apresenta dois picos de máximo e a expansão máxima se estabiliza em torno de 200 g/g. Já a curva obtida neste trabalho, com 20% de monômeros totais, apresentou valores maiores de expansão, com dois picos de máximo e outro de mínimo.

VII. Referências Bibliográficas

ABDURRAHMANOGLU, S., CILINGIR, M., OKAY, O., *Dodecyl methacrylate as a crosslinker in the preparation of tough polyacrylamide hydrogels*, Polymer, v. 52, 2011.

ALAM, M. A., TAKAFUJI, M., IHARA, H., *Thermosensitive hybrid hydrogels with sílica nanoparticle-cross-linked polymer networks*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 405, 2013.

AKCELRUD, L., *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*, São Paulo: Manole, 2007.

ANGHELACHE A., TEODORESCU M., STANESCU P. O., DRAGHICI C., VULUGA D. M., *Novel crosslinked thermoresponsive hydrogels with controlled poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol) multiblock copolymer structure*, Colloid Polymer Science, v. 292, 2014.

BAHAJ H., BENADDI R., BAKASS M., BAYANE C., *Swelling of Superabsorbents Polymers in an Aqueous Medium*, Journal of Applied Polymer Science, v. 115, 2010.

BERNE, B. J., PECORA, R., *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Dover Publications, 2000.

BILLMEYER, F. W., *Textbook of polymer science*, 3rd ed., New York: John Wiley & Sons, 1984.

BRANNON-PEPPAS, L., PEPPAS, N.A., *Equilibrium Swelling Behavior of pH-sensitive Hydrogels*, Chemical Engineering Science, v.46, 1991.

BUCHHOLZ, F. L., GRAHAM, A. T. (ed.), *Modern Superabsorbent Polymer Technology*. 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 Polym Sci, v. 284, 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, 2013.

CHOUHARY, M. S., Inverse Suspension Polymerization of Partially Neutralized and Lightly Cross-linked Acrylic Acid: effect of Reaction Parameters, Macromol. Symp., v. 277, 2009.

DRAGAN, E. S., Design and applications of interpenetrating polymer networks hydrogels. A review, Chemical Engineering Journal, v. 243, 2014.

DE GENNES, P., Scaling Concepts in Polymer Physics, 5th Ed., Cornell University Press, 1996.

ERMAN, B., MARK, J., Structures and Properties of Rubberlike Networks, New York: Oxford University Press, 1997.

FANG, L., Dynamic Light Scattering from Polymer Gels and Semidilute Solutions, Uppsala University - Doctoral dissertation. Uppsala: 1992.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953.

FLORY, P. J., Statistical thermodynamics of random networks, Proc. Roy. Soc. London A., v. 351, 1976.

FLORY, P. J., ERMAN, B., Theory or Elasticity of Polymer Networks. 3, Macromolecules, v. 15, 1982.

FLORY, P. J., ERMAN, B., Relationships between Stress, Strain, and Molecular

Constitution of Polymer Networks. Comparison of Theory with Experiments, Macromolecules, v. 15, 1982.

HERTLE, Y., ZEISER, M., HASENÖHRL, C., BUSCH, P., HELLWEG, T., Responsive P(NIPAM-co-NtBAM) microgels: Flory-Rehner description of the swelling behavior, Colloid Polym Sci, v. 288, 2010.

JAMES, H.M., GUTH, E., Theory of the Elastic Properties of Rubber, The Journal of Chemical Physics, v. 11, 1943.

KABIRI, K., OMIDIAN, H., HASHEMI, S.A., ZOHURIAAN-MEHR, M.J., Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate, European Polymer Journal, v. 39, 2003.

KARADAG, E., SARAYDIN, D. ÇALDIRAN, Y., GÜVEN, O., Swelling Studies of Copolymeric Acrylamide/crotonic acid Hydrogels as Carriers for Agricultural Uses. Polymers Advanced Technologies, v. 11, 2000.

KARADAG, E., SARAYDIN, D., Swelling of superabsorbent acrylamide/sodium acrylate hydrogels prepared using multifunctional crosslinkers, Turk J Chem v. 26, 2002.

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

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, 2010.

KURU, E. A., ORAKDOGEN, N., OKAY, O., Preparation of homogeneous polyacrylamide hydrogels by free-radical crosslinking copolymerization, European polymer Journal, v. 43, 2007.

LEE, W., LU, H., Synthesis and Swelling Behavior of Thermosensitive IPN Hydrogels Based on Sodium Acrylate and N-isopropyl Acrylamide by a Two-Step Method, Journal of Applied Polymer Science, v. 127, 2013.

LEITE, S. A. F., Contribuição ao estudo de polímeros superabsorventes: Síntese e Caracterização de hidrogéis obtidos a partir da copolimerização de Acrilamida com Metacrilatos, DEQ/UFMG: Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, 2009.

LIRA, L.M., MARTINS, K.A., DE TORRESI, S.I.C., Structural parameters of polyacrylamide hydrogels obtained by the Equilibrium Swelling Theory, European Polymer Journal, v. 45, 2009.

LIU, C., TAN, Y., XU, K., LI, Y., LU, C., WANG, P., Synthesis of poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) hydrogels using starch-based nanosphere cross-linkers, Carbohydrate Polymers, v. 105, 2014.

LV Z., CHANG L., LONG X., LIU JIANPING, XIANG, Y., LIU JINJIAN, LIU JIANFENG, DENG H., DENG L., DONG A., Thermosensitive in situ hydrogel based on the hybrid of hyaluronic acid and modified PCL/PEG triblock copolymer, Carbohydrate Polymers v. 108, 2014.

MOHAN, Y. M., MURTHY, P. S. K., RAO, K. M., SREERAMULU, J., RAJU, K. M., Swelling Behavior and Diffusion Studies of High-Water-Retaining Acrylamide/ Potassium Methacrylate Hydrogels, Journal of Applied Polymer Science, v. 96, 2005.

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, 2005.

MOHAN, Y. M., MURTHY, P. S. K., SREEDHAR, B., RAJU, K. M., Swelling and Thermal Characteristics of pH Sensitive Crosslinked Poly(acrylamide-co-calcium methacrylate) Superabsorbent Copolymers, Journal of Applied Polymer Science, v. 102, 2006.

MURTHY, P.S.K., MOHAN, Y. M., SREERAMULU, J., RAJU, K. M., Semi-IPNs of Starch and poly(acrylamide-co-sodium methacrylate): Preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation, Reactive & Functional Polymers, v. 66, 2006.

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, 2012.

QUEIROZ, P. M., Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes obtidos a partir da copolimerização de acrilamida, n-isopropilacrilamida e metacrilato de sódio, DEQ/UFMG: Dissertação de Mestrado, 2010.

OKAY, O., SARIISIK, S., ZOR, S., Swelling behavior of anionic Acrylamide-based Hydrogels in aqueous salt solutions: comparison of experiment with theory, Journal of Applied Polymer Science, v. 70, 1998.

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

OUASTI, S., DONNO, R., CELLESI, F., SHERRATT, M. J., TERENCEHI, G., TIRELLI, N., Network connectivity, mechanical properties and cell adhesion for hyaluronic acid/PEG hydrogels, Biomaterials, v. 32, 2011.

RAJU, K. M., RAJU, M. P., MOHAN Y. M., Synthesis and Water Absorbency of Crosslinked Superabsorbent Polymers, Journal of Applied Polymer Science, v. 85, 2002.

RAMÍREZ, E., BURILLO, S. G., BARRERA-DÍAZ, C., ROA, G., BILYEU, B., Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, v. 192, 2011.

RINTOUL, I., WANDREY, C., Approach to predict copolymer compositions in case of variable monomer reactivity, Macromolecules, v. 38, 2005.

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

RZAEV Z.M.O., DINÇER, S., PISKIN, E., Functional Copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications, Progress in Polymer Science, v.32, 2007.

SINGHAL, R., TOMAR, R. S., NAGPAL, A. K., Effect of cross-linker and initiator concentration on the swelling behavior and network parameters of superabsorbent hydrogels based on acrylamide and acrylic acid. Int J Plast Technol, v. 13, 2009.

TEIXEIRA, A. V. N. C., Espalhamento por Dispersões Diluídas de Ferrofluidos em Géis Poliméricos, Universidade Joseph Fourier: Tese de Doutorado, 2002.

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

YILDIZ, B., ISIK, B., KIS, M., Thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels, Reactive & Functional Polymers, v.52, 2002.

WAN, T., WANG, L., YAO, J., MA, X., YIN, Q., ZANG, T., Saline solution absorbency and structure study of poly(AA-AM) water superabsorbent by inverse microemulsion polymerization, Polymer Bulletin, v. 60, 2008.

WAN, T., YAO, J., MA, X., Preparation of Poly(AA-AM) Water Superabsorbent by Inverse Microemulsion Polymerization, Journal of Applied Polymer Science, v. 110, 2008.

ZOHURIAAN-MEHR, M.J., OMIDIAN, H., DOROUDIANI, S., KABIRI, K., Advances in Non-hygienic Applications of Superabsorbent Hydrogel Materials. Journal of Materials Science, v. 45, 2010.