

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

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES  
OBTIDOS A PARTIR DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA, N-  
ISOPROPILACRILAMIDA E METACRILATO DE SÓDIO**

Priscilla Mol Queiroz

Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

2010

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES  
OBTIDOS A PARTIR DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA, N-  
ISOPROPILACRILAMIDA E METACRILATO DE SÓDIO**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de Minas Gerais, como parte  
dos requisitos para obtenção do grau  
de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

Belo Horizonte,  
Julho de 2010

Dedico esse trabalho à minha família, que é a base da minha vida, de onde eu tiro força e inspiração para ir cada vez mais longe e buscar ser melhor a cada dia. Aos meus pais Ernesto e Fátima, minhas irmãs Vivianne e Carolinne e meu namorado Thiago.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, em todos os momentos, pelas inúmeras bênçãos concedidas a mim todos os dias.

Agradeço a minha mãe Fátima, ao meu pai Ernesto e as minhas irmãs Vivianne e Carolinne por me apoiarem e estarem sempre presentes, mesmo que fisicamente um pouco distantes.

Agradeço ao Thiago por estar sempre ao meu lado, incentivando meu trabalho.

Agradeço ao meu orientador e mestre Professor Roberto Freitas por toda dedicação, paciência e confiança.

Agradeço ao Guilherme pelo trabalho em equipe.

Agradeço aos professores do Departamento de Engenharia Química por todos os ensinamentos ao longo de tantos anos juntos.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial a Cláudia, por todo auxílio ao longo desse trabalho.

Agradeço a todos os amigos da REGAP, em especial a Ricardo Cestari pelo apoio.

Agradeço a todos os amigos da Usiminas Mecânica, em especial a Raul Marchesini pelo incentivo.

Enfim, agradeço a todos amigos e colegas que fazem parte da minha história.

## RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados hidrogéis para aplicação como superabsorventes - SAPs, obtidos a partir de reações de copolimerização em solução, via radicais livres, de três diferentes monômeros principais: acrilamida - AA, N-isopropilacrilamida - NIPAM e metacrilato de sódio - NMA, e N,N'-metilenobisacrilamida - MBA como reticulante. Os géis obtidos foram caracterizados quanto à sua capacidade de expansão em água e quanto ao mecanismo de transferência de massa. Foi estudada a influência das concentrações desses reagentes na capacidade de expansão do gel. Para tanto, foi utilizado o planejamento fatorial como ferramenta, com matriz  $2^k$ , sendo  $k = 4$ , e ponto central. As variáveis estudadas tiveram seus níveis máximo e mínimo fixados, resultando em 19 sistemas ( $2^4 + 3$ ), com concentrações de monômeros totais variando de 10 a 15%, reticulante em relação aos monômeros totais de 1 a 3%, e monômero iônico de 22 a 33%, também em relação aos monômeros totais. Os hidrogéis obtidos apresentaram capacidades de expansão, entre cerca de 70 e 200g H<sub>2</sub>O/g gel seco e a análise dos resultados mostrou a importância relativa dos diversos componentes no comportamento de expansão dos géis. Os parâmetros que apresentaram influência significativa sobre a capacidade de expansão, segundo análise estatística do sistema, foram concentração do reticulante MBA, concentração do monômero iônico NMA e concentração de NIPAM. A concentração de AA não foi estatisticamente significativa nesse estudo. As interações entre concentração de MBA e NMA, bem como de MBA e NIPAM também foram significativas sobre a capacidade de expansão dos SAP's. Todos os resultados foram discutidos fisicamente à luz da termodinâmica de géis. O metacrilato de sódio contribui significativamente para a expansão dos géis, favorecendo a componente iônica do termo de variação da energia livre de mistura. Já os monômeros totais tem um efeito mais significativo na contribuição elástica, face ao aumento das cadeias, resultando em maior entrelaçamento das mesmas, com o aumento da concentração de monômeros totais. O aumento da

concentração de reticulante resulta em géis significativamente mais rígidos, portanto, com menor capacidade de expansão, sendo a contribuição mais relevante no termo elástico. Foi realizado um estudo da influência de variação da expansão dos hidrogéis com a temperatura, entre 20°C e 50°C. Todos os géis apresentaram um aumento da capacidade de expansão com o aumento da temperatura, chegando a valores de 350g H<sub>2</sub>O/g gel seco, a 50°C. O estudo da temperatura de síntese mostrou que géis sintetizados em temperaturas mais elevadas apresentam maiores capacidades de expansão. Em um dos sistemas estudados, a expansão aumentou em cerca de 80%, passando de aproximadamente 100g H<sub>2</sub>O/g gel seco, para gel sintetizado a 18°C, para 180g H<sub>2</sub>O/g gel seco, para o mesmo sistema, sintetizado a 55°C. Foi estudado, também, o mecanismo de transferência de massa nesses sistemas verificando-se que esses géis seguem o mecanismo descrito como Caso II, ou seja, o processo é controlado pela relaxação da rede polimérica.

## ABSTRACT

In this work, polymer hydrogels were synthesized, aiming at their use as superabsorbent polymers – SAP, obtained by solution free radical copolymerization reactions of three different main monomers: acrylamide - AA, N-isopropylacrylamide - NIPAM and sodium methacrylate - NMA, and N,N'-methylenebisacrylamide - MBA as crosslinking agent. The obtained gels were characterized by their hydration capacity and by their mass transfer mechanism. The influence of the reactants concentration in the hydration capacity of the gels was studied. Factorial planning was used as a tool for the proposed study, with a  $2^k$  matrix, being  $k = 4$ , and central point. The studied variables had their maximum and minimum levels fixed, resulting in 19 systems ( $2^4 + 3$ ), with total monomers concentrations varying from 10 to 15%, crosslinking agent from 1 to 3%, with respect to total monomers, and ionic monomer from 22 to 33%, also with respect to total monomers. The obtained hydrogels showed hydration capacity between 70 and 200g H<sub>2</sub>O/g dry gel and the results demonstrated the relative importance of the different components in the swelling behavior of the gels. The most important variables, according to statistical analysis of the system, were in order crosslinker concentration MBA, ionic monomer concentration NMA and NIPAM concentration. The AA concentration was not statistically significant in this study. The interactions between concentration of NMA and MBA, and MBA and NIPAM were also significant on superabsorbent polymers swelling capacity. All the results were discussed considering gels thermodynamics. Sodium methacrylate contributes significantly for gels swelling, favoring the ionic component of the mixing free energy variation term. The total monomers present a more significant effect on the elastic contribution, due to polymer chain increasing, resulting in greater entanglement of them, when total monomers concentration increases. The increase of crosslinking agent results in gels significantly more rigid, so with a lower swelling capacity, being the most important contribution to the elastic term. The influence of the gels swelling with temperature was also studied, with

temperature varying from 20°C to 50°C. All the gels showed an increase in the degree of swelling, with hydration capacity reaching 350g H<sub>2</sub>O/g dry gel, at 50°C. Gels synthesized at higher temperatures presented higher swelling capacities. As an example, in one specific studied system, the swelling increased approximately 80%, from 100g H<sub>2</sub>O/g dry gel, for the gel synthesized at 18°C, to 180g H<sub>2</sub>O/g dry gel, for the same system, synthesized at 55°C. The mass transfer mechanism in these systems was also studied, verifying that these gels follow the mechanism described as Case II, that is, the process is controlled by the polymer network relaxation.



# SUMÁRIO

Agradecimentos .....	4
RESUMO .....	5
ABSTRACT .....	7
SUMÁRIO .....	9
NOTAÇÃO .....	10
1. INTRODUÇÃO .....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
<b>2.1 Polímeros</b> .....	20
<b>2.1.1 Base conceitual</b> .....	20
<b>2.1.2 Estados físicos</b> .....	22
<b>2.1.3 Formação de polímeros</b> .....	24
<b>2.2 Polímeros superabsorventes - SAPs</b> .....	36
<b>2.2.1 Comportamento termodinâmico</b> .....	40
<b>2.2.2 Comportamento cinético</b> .....	45
<b>2.2.3 Influência dos parâmetros da polimerização</b> .....	48
<b>2.3 Planejamento fatorial</b> .....	50
3. METODOLOGIA .....	53
<b>3.1 Síntese dos géis poliméricos</b> .....	53
<b>3.2 Teste de expansão mássica</b> .....	57
<b>3.3 Influência da temperatura na capacidade de expansão</b> .....	58
<b>3.3.1 Temperatura de síntese</b> .....	58
<b>3.3.2 Temperatura de expansão</b> .....	59
<b>3.4 Estudo cinético da expansão</b> .....	59
4. RESULTADOS .....	60
<b>4.1. Síntese dos géis poliméricos</b> .....	60
<b>4.2 Teste de expansão mássica</b> .....	61
<b>4.2.1. Influência dos fatores na capacidade de expansão</b> .....	66
<b>4.2.2. Análise de variância</b> .....	68
<b>4.3. Equilíbrio de expansão</b> .....	71
<b>4.4. Influência da temperatura na capacidade de expansão</b> .....	73
<b>4.4.1. Temperatura de síntese</b> .....	73
<b>4.4.2. Temperatura de expansão</b> .....	74
<b>4.5. Estudo cinético da expansão</b> .....	76
5. CONCLUSÕES .....	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
ANEXO I: MATRIZ DO PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS .....	89
ANEXO II: DADOS DOS TESTES DE EXPANSÃO MÁSSICA .....	90
ANEXO III: DADOS DOS TESTES DE EXPANSÃO X TEMPO .....	92
ANEXO IV: GÉIS SINTETIZADOS A 18°C E 55°C .....	93
ANEXO V: DADOS DOS TESTES DE EXPANSÃO X TEMPERATURA.....	94
ANEXO VI: DADOS DOS TESTES CINÉTICA DE EXPANSÃO .....	95

## NOTAÇÃO

A	– área
$A_{ij}$	– fator de frequência para o radical $M_i$ adicionado ao monômero $M_j$
b	– vetor de regressão
$b_0$	– valor populacional da média das respostas
$b_i$	– coeficientes relacionados às variáveis $x_i$
$b_{ij}$	– coeficientes relacionados às interações das variáveis $x_i$ e $x_j$
$b_{ijz}$	– coeficientes relacionados às interações das variáveis $x_i$ , $x_j$ e $x_z$
c	– concentração
D	– coeficiente de difusão
E	– energia de ativação
$E_{ij}$	– energia de ativação da reação de propagação para o radical $M_i$ adicionado ao monômero $M_j$
$f_i$	– fração molar na alimentação do monômero $M_i$
$F_{exp}$	– fração de solvente que se difunde para interior do gel no tempo t
$F_i$	– fração molar instantânea do monômero $M_i$
J	– fluxo difusivo
K	– constante de proporcionalidade
$k_0$	– fator pré-exponencial
$k_g$	– constante característica do gel
$k_{ij}$	– constante de velocidade de reação
$m^2$	– unidade de área dada em metro quadrado
$M_0$	– massa molar do monômero
$M_E$	– massa do gel expandido
$M_i$	– monômero i

$M_i^*$	– cadeia em crescimento
MM	– massa molar
$M_n$	– massa molar numérica média
$M_s$	– massa do gel seco
$M_t$	– massa do gel expandido medida no tempo t
n	– expoente característico do mecanismo difusivo
p	– extensão da reação
$r_i$	– reatividade do monômero i
$R^\bullet$	– espécie reativa
R	– constante dos gases
S	– capacidade de expansão
$S_{med}$	– capacidade de expansão média
t	– tempo
T	– temperatura
$T_d$	– temperatura de degradação
$T_g$	– temperatura de transição vítrea
$T_m$	– temperatura de fusão
x	– posição
$x_i$	– variável
X	– matriz de coeficiente de contraste
$X_n$	– grau de polimerização médio numérico
$X_w$	– grau de polimerização médio ponderal
Y	– vetor resposta
$\alpha$	– nível de significância
$\Delta G$	– variação da energia livre
$\Delta G_E$	– variação da energia livre do termo elástico
$\Delta G_i$	– variação da energia livre do termo iônico
$\Delta G_m$	– variação da energia livre do termo de mistura

$\Delta H$

– variação de entalpia

$\Delta S$

– variação de entropia

$\chi_c$

– grau de cristalinidade

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Modelos para representação da estrutura da cadeia de copolímeros.	27
Figura 2.2: Formação de rede polimérica entre um monômero vinílico e um dieno.	28
Figura 2.3: Modelo de um polímero superabsorvente iônico, com ligações cruzadas e grupo funcional carboxilato.	38
Figura 4.1: Determinação da expansão mássica.	63
Figura 4.2: Valores estimados pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente.	70
Figura 4.3: Gráfico dos Resíduos em função dos valores observados.	71
Figura 4.4: Gráfico de equilíbrio de expansão.	72
Figura 4.5: Capacidade de expansão em função da temperatura de síntese.	73
Figura 4.6: Resultado do teste de Expansão <i>versus</i> Temperatura para os Géis 6, 13 e 15 da matriz de experimentos.	75
Figura 4.7: Gráfico do logaritmo da capacidade de expansão em função do logaritmo do tempo.	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial $2^3$ .	51
Tabela 3.1: Reagentes utilizados nas sínteses dos géis.	53
Tabela 3.2: Quantidade de reagentes, em gramas, em cada nível.	56
Tabela 4.1: Matriz de géis sintetizados.	61
Tabela 4.2: Determinação da expansão mássica.	62
Tabela 4.3: Influência dos efeitos associados às variáveis sobre a variável resposta.	66
Tabela 4.4: Análise de variância – Modelo Linear.	69
Tabela 4.5: Resultado do teste de Expansão <i>versus</i> Temperatura para os géis 6, 13 e 15 da matriz de experimentos.	74
Tabela 4.6: Resultado do teste de Expansão <i>versus</i> Tempo para os géis 13 e 14 da matriz de experimentos.	76
Tabela A.1: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial $2^4$ com ponto central e a ordem em que os géis foram sintetizados.	89
Tabela A.2: Dados de massa, em gramas, de monômeros iniciais e composição dos géis sintetizados a $55^{\circ}\text{C}$ .	90

Tabela A.3: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão mássica dos géis sintetizados a 55°C.	91
Tabela A.4: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média $S_{med}$ calculadas para os géis sintetizados a 55°C.	91
Tabela A.5: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão com tempo para o gel 14 (11X1X33).	92
Tabela A.6: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média $S_{med}$ calculadas para os testes de expansão com tempo para o gel 14 (11X1X33).	92
Tabela A.7: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão mássica dos géis sintetizados a 18°C.	93
Tabela A.8: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média $S_{med}$ calculadas para os géis sintetizados a 18°C.	93
Tabela A.9: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão com temperatura para os géis 6 (11X1X31), 13 (13X1X27) e 15(12X1X24).	94
Tabela A.10: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média $S_{med}$ calculadas para os testes de expansão com temperatura para os géis 6 (11X1X31), 13 (13X1X27) e 15(12X1X24).	94

Tabela A.11: Medidas de massa, em gramas, e capacidade de expansão S e capacidade de expansão média  $S_{med}$  calculadas para os testes de cinética de expansão para os géis 13 (13X1X27) e 14 (11X1X33).



# 1. INTRODUÇÃO

Géis poliméricos são polímeros de elevada massa molar, formados a partir da polimerização de monômeros capazes de formar ligações cruzadas entre eles, conhecidas como reticulações. Devido às reticulações, formadas por ligações covalentes, entre os monômeros e os agentes reticulantes, ao absorver um solvente, o gel polimérico se expande, mas não se solubiliza. Os géis poliméricos capazes de absorver água são designados hidrogéis e, quando esta capacidade excede 100 vezes a massa do gel seco, eles são designados géis superabsorventes ou, simplesmente, polímeros superabsorventes, conhecidos como SAPs.

Polímeros superabsorventes são, portanto, uma importante classe de polímeros que podem absorver uma grande quantidade de água. Esses polímeros tem uma rede estruturada hidrofílica com grupos funcionais como hidroxila, ácido carboxílico e aminas. Devido a suas excelentes propriedades como hidrofiliçidade, alta capacidade de expansão, não toxicidade e biocompatibilidade, esses materiais são usados em muitas aplicações incluindo condicionadores de solos para prevenção à erosão e para otimização do uso da água, fertilizantes e herbicidas na agricultura, embalagens de alimentos, absorventes femininos, fraldas descartáveis e almofadas absorventes, dentre outras.

Os géis podem ser sensíveis à temperatura, ao pH, ao estímulo elétrico, à luz e a outros estímulos como presença de íons e glicose que influenciam na capacidade de expansão. A sensibilidade à temperatura de hidrogéis está sendo usada para várias aplicações como sistemas de liberação controlada de medicamentos e sistemas de imobilização de enzimas. Para todas essas aplicações, as propriedades de retenção e quantidade de água absorvida são muito importantes. Com o objetivo de obter grande absorção de água e reduzir custo de produção ou alterar outro comportamento intrínseco dos polímeros, como por exemplo

resistência mecânica, esses materiais são convenientemente modificados ou produzidos por copolimerização.

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis é uma propriedade que varia de acordo com as condições de síntese, incluindo temperatura, concentração de iniciadores, de monômeros (principal e iônico), de reticulantes e de acordo com as características do meio, como pH, temperatura e concentração iônica.

Polímeros formados por monômeros de acrilamida e derivados, copolimerizados com monômeros iônicos, como por exemplo sais de acrilato e de metacrilato, são alguns dos mais tradicionais na formação de géis superabsorventes, por apresentarem uma estrutura de cadeia praticamente composta por grupos hidrofílicos, grupos C=O e grupos -NH<sub>2</sub>, que podem formar ligações de hidrogênio com o solvente, adicionalmente às interações íon-dipolo.

O gel Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) responde à temperatura de uma forma peculiar, por possuir ponto consoluto inferior ("Lower Critical Solution Temperature" - LCST). O gel PNIPAM aumenta a absorção de água a temperaturas mais baixas, abaixo do ponto consoluto inferior, em torno de 33°C. Com o aumento da temperatura, ele se contrai, "expulsando" a água de sua estrutura, apresentando uma transição aguda e formando um sistema bifásico acima dessa temperatura crítica.

Face à importância dos polímeros superabsorventes, com várias aplicações já consolidadas além de outras potenciais, inúmeros pesquisadores, em todo o mundo, têm estudado tais sistemas.

Em continuação a pesquisa em andamento no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG para obtenção de géis poliméricos com propriedades de superabsorvência e termossensibilidade com objetivo final de utilização em área de agricultura, o presente trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização, quanto à

termodinâmica e quanto ao mecanismo de transferência de massa, de polímeros com características de superabsorvência, obtidos a partir da copolimerização de acrilamida, N-isopropilacrilamida e metacrilato de sódio, utilizando o N,N'-metilenobisacrilamida como reticulante.

Essa Dissertação foi convenientemente dividida em seis capítulos. No capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre o tema é apresentada, incluindo polímeros, polímeros superabsorventes e planejamento estatístico de experimentos. No capítulo 3, é descrita a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho, face aos objetivos propostos. Em seguida, são apresentados, no capítulo 4, os resultados obtidos, bem como a sua discussão, incluindo o tratamento estatístico e análise qualitativa. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões. E, finalmente, no capítulo 6, são relacionadas as referências bibliográficas. Nos anexos são apresentados todos os dados pertinentes a essa pesquisa.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros

#### 2.1.1 Base conceitual

Polímeros são macromoléculas (massas molares da ordem de  $10^3$  a  $10^6$ ) constituídas pela repetição de unidades químicas pequenas e simples, chamadas de meros. Eles são compostos com características e propriedades bem diferentes das moléculas das quais foram originados. Suas propriedades são devidas às interações envolvendo segmentos intramoleculares, da mesma macromolécula, ou intermoleculares, de outras moléculas. O tamanho da cadeia, a presença de ramificações, os tipos de ligações intra e intermolecular e a composição são essenciais para definir as propriedades dos polímeros (MANO, 1999).

O tamanho da cadeia formada na polimerização pode ser representado pelo número de meros ligados, chamado grau de polimerização ( $x_n$ ) ou pela massa molar do polímero (MM), resultado do produto do grau de polimerização ( $x_n$ ) pela massa molar do monômero ( $M_0$ ) (AKCELRUD, 2007). Tanto o grau de polimerização quanto a massa molar são representados por uma média. São várias as médias utilizadas, sendo a média numérica e a média ponderal as principais.

#### • Ligações químicas

As ligações químicas presentes em uma molécula polimérica podem ser classificadas como primárias, ligações covalentes responsáveis pela formação da cadeia polimérica, de ramificações e de ligações cruzadas entre cadeias diferentes, e secundárias, resultantes de interações entre partes de uma mesma cadeia ou entre diferentes cadeias, podendo ser forças de van der Waals,

interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, dentre outras. Para as ligações primárias, é possível estabelecer comprimentos e energias de ligação típicas.

Apesar de mais fracas que as ligações covalentes as interações secundárias são responsáveis por propriedades importantes dos polímeros como a temperatura de fusão ( $T_m$ ), solubilidade, cristalinidade e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (CANEVAROLO, 2006). Esta última propriedade, por exemplo, se caracteriza pela temperatura no qual o polímero no estado de sólido rígido (amorfo ou com um percentual de cristalinidade) adquire energia para romper as ligações secundárias e passa a ter mobilidade para escoamento limitado das cadeias (estado de borracha). Fatores estruturais como polaridade dos meros, linearidade da cadeia e efeitos estéricos influenciam muito nas forças das interações secundárias. O parâmetro que representa fisicamente uma medida das interações secundárias é a densidade de energia coesiva, definida como a quantidade total de energia necessária para remover uma molécula, no estado sólido ou líquido, para uma posição distante de seus vizinhos. Tendo em vista que polímeros são caracterizados por uma elevada massa molar, observa-se um elevado grau de entrelaçamento entre as cadeias, caracterizado por uma infinidade de interações secundárias. Consequentemente, pode-se dizer que a importância dessas interações nas propriedades físicas dos polímeros está diretamente relacionada à massa molar, expressa, como já dito, como massa molar média (BILLMEYER, 1984).

#### • **Classificação**

Segundo Rodriguez (RODRIGUEZ, 1982), os polímeros podem ser classificados em diversas categorias, sendo que as mais usuais envolvem:

- tipo de monômero: se o polímero é formado a partir de apenas um tipo de monômero, ele é chamado de homopolímero e, se a partir de dois ou mais tipos de monômeros, de copolímero;

- estrutura química: lineares, ramificados ou redes tridimensionais; monômeros bifuncionais geram polímeros lineares, enquanto os monômeros com funcionalidade maior que dois geram polímeros ramificados, podendo-se obter estruturas com ligações cruzadas e redes poliméricas tridimensionais, incluindo géis poliméricos;
- estado físico: os polímeros podem ser parcialmente cristalinos ou completamente amorfos; dependendo da temperatura, massa molar e estrutura química, eles se encontram em estado de sólido rígido, de borracha ou líquido viscoso (“melt” ou fundido);
- comportamento em temperaturas elevadas: os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos, também chamados de termofixos; os polímeros termoplásticos são caracterizados por cadeias lineares ou ramificadas, podendo escoar e ser remoldados por aplicação de pressão e calor; já os termorrígidos, apresentam o efeito de ligação cruzada quando aquecidos, com o conseqüente aumento da sua rigidez;
- síntese: as reações de polimerização são divididas em dois tipos, polimerização por crescimento em cadeia ou adição e polimerização por etapas ou condensação; podem ocorrer pelo mecanismo de radicais livres, iônico (catiônico ou aniônico) e Ziegler-Natta; e podem ser conduzidas pelos processos de polimerização em massa, em solução, em suspensão ou em emulsão;
- características tecnológicas e de uso: os polímeros podem ser classificados como plásticos, borrachas ou elastômeros, fibras, adesivos e revestimentos.

### **2.1.2 Estados físicos**

O estado cristalino, onde átomos ou moléculas estão arranjados regularmente no espaço, é o de menor energia e, dessa forma, aquele para o qual todo sistema tende. No caso de polímeros, a natureza macromolecular do material restringe os processos de cristalização, já que macromoléculas apresentam mobilidade restrita, em comparação a átomos e pequenas moléculas, o que dificulta a sua

acomodação rápida às posições energeticamente mais favoráveis. Embora difícil, a cristalização em polímeros pode ocorrer. Para tanto, vários fatores estruturais devem ser considerados.

Polímeros tipicamente cristalinos são aqueles cujas moléculas são quimicamente e geometricamente regulares na estrutura. Polímeros com irregularidades na estrutura, como copolímeros com grande quantidade de monômeros diferentes e polímeros atáticos, são tipicamente amorfos (BILLMEYER, 1984).

O grau de cristalinidade,  $\chi_c$ , dependendo da regularidade do material e das condições experimentais, varia de 0 a 100%. Quanto mais lento for o resfriamento, maior o grau de cristalinidade.

Como consequência dessas condições não favoráveis à cristalização, os polímeros, no estado sólido, são, em geral, parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos (vítreos). A maioria dos polímeros é semicristalina, devendo ser considerado um sistema multifásico. Quando o grau de cristalinidade é baixo, a fase amorfa é dominante. A descrição detalhada de polímeros semicristalinos precisa considerar uma fase amorfa móvel e uma fase amorfa rígida. A fase amorfa móvel é encontrada nas regiões interlamelares, já a rígida existe na interface cristalina e está sujeita a tensões internas, que confinam movimentos dos segmentos (TURI, 1997).

As propriedades características dos polímeros mais importantes são as transições, associadas ao movimento dos segmentos moleculares que, por natureza, são rotacionais. Essas transições definem os estados físicos dos polímeros. Quanto maior a temperatura, maior o movimento molecular. Moléculas em movimentação contínua são polímeros "melt", ou estado fundido. Quando não houver qualquer rotação molecular, a baixas temperaturas, os polímeros encontram-se no estado vítreo ou estado sólido rígido. Os polímeros também apresentam um estado

intermediário entre o sólido rígido e o fundido, denominado de estado de borracha, onde apresentam propriedades elásticas.

Esses estados de "melt", borracha ou vítreo são delimitados pelas temperaturas de transição vítrea e de fusão, específicas para cada polímero. A temperatura de transição vítrea é definida como aquela na qual, no resfriamento, cessa a rotação molecular em torno das ligações C-C. Abaixo de  $T_g$  a agitação térmica é insuficiente para permitir rotações livres dos segmentos moleculares, além de não permitir respostas reversíveis a qualquer deformação.

Acima de  $T_m$  as ligações secundárias entre as cadeias são rompidas parcialmente, permitindo um escoamento viscoso do polímero. Se o aquecimento continuar até atingir a temperatura de degradação,  $T_d$ , o polímero sofre rompimento de suas cadeias primárias, o que causa a diminuição da massa molar.

Entre  $T_g$  e  $T_m$ , o polímero apresenta um comportamento viscoelástico, ou seja, as cadeias poliméricas apresentam certa mobilidade decorrente do aumento da energia térmica, mas não tem escoamento livre, pois estão entrelaçadas, face às inúmeras ligações secundárias ainda presentes. Esta característica de escoamento, porém limitado, devido às interações secundárias e, eventualmente, devido a regiões de cristalinidade, é análoga à elasticidade, daí essa região receber o nome de estado de borracha, considerando-se que a elasticidade é a principal propriedade das borrachas ou elastômeros. No caso das borrachas, tal propriedade é devido à presença de ligações cruzadas (covalentes).

### **2.1.3 Formação de polímeros**

As reações que levam à formação de polímeros são chamadas de reações de polimerização. Características importantes como massa molar e distribuição de massas molares são definidas durante a reação de polimerização. Fatores como



a pureza dos reagentes, o tipo e a concentração de iniciadores, o oxigênio, o pH da solução e a temperatura podem afetar de maneira significativa o tempo de reação, assim como as propriedades finais do polímero. Eventos como reações laterais, transferência de cadeia e formação de ligações cruzadas, também são determinantes para a característica do polímero obtido.

Conforme também já dito, a polimerização pode ser classificada em dois tipos: crescimento em cadeia, também denominada adição, ou etapas, também denominada condensação.

Na polimerização por etapas, também chamada de condensação, assume-se que qualquer espécie reativa presente no meio reacional tem a mesma reatividade, independentemente da massa molar. Sendo assim, quaisquer das espécies moleculares podem reagir entre si. A existência de muitos centros ativos faz com que o monômero seja consumido rapidamente e, com isso, polímeros de massa molar elevada só são obtidos ao fim da reação, sendo que a massa molar aumenta gradativamente durante o processo reacional. A massa molar do polímero formado pode ser menor que a soma das massas molares de todas as moléculas de monômero que o formaram. O mecanismo de reação é o mesmo para todas as etapas. Na polimerização por etapas ou condensação, a reação ocorre entre grupos funcionais, gerando grandes moléculas polifuncionais com a eliminação de pequenas moléculas de água e ácido. O equilíbrio da polimerização é estabilizado por altas temperaturas e a polimerização ocorre continuamente até que quase todos os reagentes tenham reagido (BILLMEYER, 1994; SILVA FILHO, 2005).

Na polimerização por crescimento em cadeia, também chamada de adição, o monômero é consumido lentamente devido à existência de poucos centros ativos. O centro reativo responsável pelo início da reação se adiciona a várias unidades monoméricas ao mesmo tempo, de forma que a cadeia cresce rapidamente. Nesse tipo de reação obtêm-se polímeros de massa molar elevada

imediatamente, já no início do processo. A massa molar do polímero praticamente não muda durante a reação, porém, a porcentagem global de conversão do monômero em polímero aumenta com o tempo de reação. Nas etapas que constituem a polimerização em cadeia assumem-se mecanismos diferentes para cada uma delas (BILLMEYER, 1994).

O mecanismo de polimerização, quando se trata de polimerização em cadeia, possui as seguintes etapas: iniciação, propagação e terminação, podendo ocorrer também transferência de cadeia. O crescimento da cadeia inicia-se pela etapa de iniciação, na qual um iniciador gera as espécies reativas. Os iniciadores mais usados são: peróxidos orgânicos e hidroperóxidos, compostos azo, sistemas redox, energia térmica ou luz. Na etapa de propagação os radicais gerados na iniciação reagem com os monômeros. A terminação pode ocorrer quando duas cadeias em crescimento reagem entre si, formando uma ou mais moléculas. Quando ocorre a formação de uma molécula, é denominada terminação por acoplamento e, quando ocorre a formação de duas moléculas, é denominada terminação por desproporcionamento (GRULKE, 1994).

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

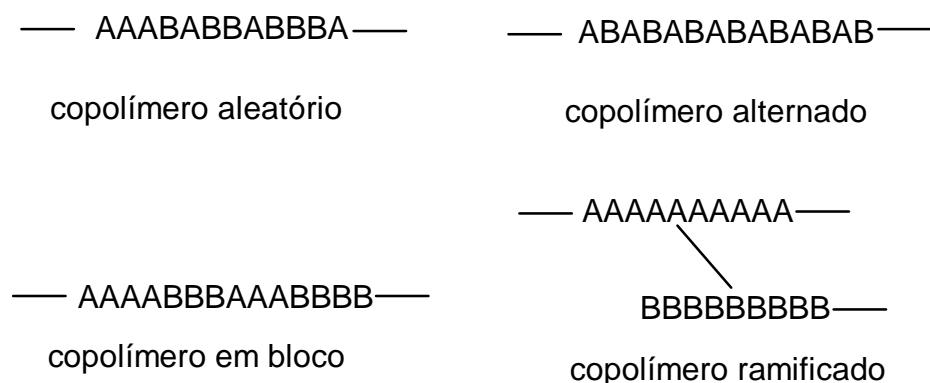
O oxigênio é um agente inibidor na polimerização por radical livre e tem uma pequena influência na polimerização iônica. Mas existem outras impurezas que neutralizam os iniciadores e impedem a reação, como muitos aromáticos, olefinas e heterocíclicos e compostos acetilênicos, no caso da polimerização iônica. A polimerização iônica é conduzida em temperaturas mais baixas (frequentemente abaixo de 0°C) e a taxa de reação é muito alta. No caso da polimerização por

radicais livres, a temperatura de reação é elevada (50° a 150° C) e com uma baixa taxa de reação (BILLMEYER, 1994).

A polimerização pode ser conduzida através de quatro processos: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. A polimerização em solução envolve, além do monômero e do iniciador, a presença de solvente, cujo papel é diminuir a viscosidade do sistema na medida em que o polímero é formado e contribuir para uma melhor dissipação de calor, considerando-se que as reações de polimerização são altamente exotérmicas e os polímeros são maus condutores de calor (RODRIGUEZ, 1982).

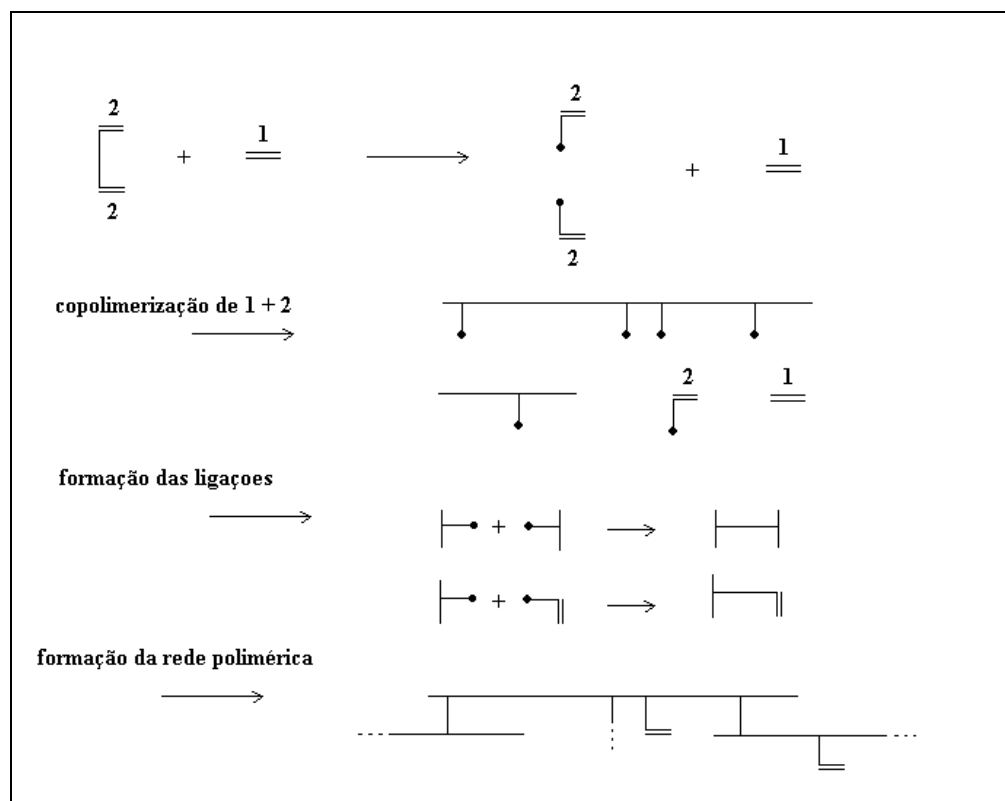
Conforme já dito, quando o polímero é formado a partir de um mesmo tipo de monômero, ele é denominado de homopolímero. Quando dois ou mais tipos de monômeros reagem, os polímeros formados são denominados copolímeros.

A partir de métodos específicos empregados na polimerização é possível a obtenção de diferentes tipos de copolímeros. A estrutura da cadeia do copolímero pode ser aleatória, alternada, em bloco ou enxertada, conforme pode ser visto na Figura 2.1, na qual A e B representam duas unidades monoméricas diferentes.



**Figura 2.1: Modelos para representação da estrutura da cadeia de copolímeros.**

Um mecanismo, como o apresentado na Figura 2.2, pode ser assumido para a formação da rede polimérica a partir da reação entre espécies com ligação vinílica e dienos.

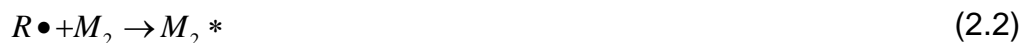


**Figura 2.2: Formação de rede polimérica entre um monômero vinílico e um dieno.**

Como pode ser observado na Figura 2.2, as espécies reativas iniciais, monômero principal e agente reticulante, reagem formando uma cadeia que possui grupos reativos laterais. Juntamente com as espécies iniciais, há formação de novas ligações, o que proporciona a junção das cadeias em crescimento, formando assim uma estrutura em rede (STEPTO, 1998).

A polimerização por crescimento em cadeia ocorre quando uma espécie reativa  $R$ , denominada iniciador, reage com os monômeros para iniciar a polimerização. As espécies reativas são: radicais livres, cátions e ânions. A espécie reativa é

adicionada à molécula monomérica pela reação com a ligação  $\pi$  para formar um novo radical, cátion ou ânion:



A reação é finalizada com a destruição do centro reativo.

Numa iniciação redox tem-se a vantagem da produção de radicais ocorrer em velocidades razoáveis sob uma ampla faixa de temperatura, dependendo do sistema redox, incluindo uma faixa que vai de 0 a 50°C. São exemplos de iniciadores redox os peróxidos, redutores inorgânicos e pares redutores inorgânicos.

Inibidores e retardantes são espécies que agem reagindo com o iniciador e radicais em propagação de forma a retardar ou parar a reação de polimerização. Eles são conceituados a partir da intensidade do efeito. Os inibidores reagem com todos os radicais e a reação é completamente interrompida até que eles sejam totalmente consumidos. Os retardantes são menos eficientes e reagem apenas com uma porção dos radicais e, com isso, as reações ocorrem em velocidade muito lenta.

Os inibidores podem ser impurezas presentes no monômero ou então podem ser algum tipo de contaminação durante o manuseio dos reagentes. O oxigênio é o inibidor mais comum que pode estar presente numa reação de copolimerização via radical livre e o mesmo deve ser removido sempre que esta reação for iniciada (ODIAN, 1981).

Se for assumido que a reatividade é função apenas da última unidade monomérica adicionada à cadeia em crescimento, quatro reações são possíveis:



sendo que  $k$  representa a constante de velocidade para cada uma das reações, com o primeiro algarismo do índice representando a última unidade monomérica da cadeia em crescimento e o segundo índice a unidade monomérica a ser adicionada na reação específica. Assim, por exemplo,  $k_{12}$  é a constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_1^*$  adicionada ao monômero  $M_2$ .

A partir das Equações de 2.3 a 2.6, as velocidades de desaparecimento dos monômeros são expressas da seguinte forma:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.7)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.8)$$

As Equações 2.7 e 2.8 podem ser divididas para se chegar na razão das velocidades com que os dois monômeros são adicionados ao copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (2.9)$$

Devido à inviabilidade de medição dos valores de  $[M_1^*]$  e  $[M_2^*]$ , estas duas concentrações devem ser removidas da Equação 2.9. Assumindo-se regime permanente para o processo, toma-se as concentrações  $[M_1^*]$  e  $[M_2^*]$  como sendo

constantes. Fazendo-se essa consideração, as velocidades de interconversão são iguais:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2.10)$$

A Equação 2.10 é então rearranjada e combinada com a Equação 2.9 e chega-se a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_2^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad (2.11)$$

Definindo-se os seguintes parâmetros:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.12)$$

E dividindo-se o numerador e o denominador do lado direito da Equação 2.11 por  $k_{21}[M_2^*][M_2]$ , e combinando com a Equação 2.12, chega-se a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_1[M_1] + r_2[M_2])} \quad (2.13)$$

sendo  $r_1$  e  $r_2$  representam a reatividade de cada monômero. A reatividade é definida como sendo a razão entre a probabilidade de um monômero adicionar outro igual em relação à probabilidade dele adicionar o outro monômero. Avaliando-se os valores que  $r$  pode ter, verifica-se que para um valor de  $r_1$  maior que a unidade, a espécie  $M_1$  adiciona-se preferencialmente a  $M_1$  mais que a  $M_2$ , enquanto que para valores de  $r_1$  menor que a unidade,  $M_1$  adiciona-se preferencialmente a  $M_2$ .

Outro conceito ainda pode ser usado para expressar a cinética de copolimerização quando se utilizam as frações molares  $f_1$  e  $f_2$  dos monômeros  $M_1$  e  $M_2$  na alimentação.

Assim, em termos de  $f$ :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.14)$$

e as frações molares  $F_1$  e  $F_2$  de  $M_1$  e  $M_2$  no copolímero formado, em cada instante:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2.15)$$

Combinando as Equações 2.14 e 2.15 com a Equação 2.13, obtém-se:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.16)$$

A utilização de dienos no processo de copolimerização tem como principal objetivo obter uma estrutura polimérica reticulada. Para o caso de um monômero **A**, numa copolimerização com o dieno **BB**, onde todas as ligações duplas tem a mesma reatividade, na extensão de reação  $p$ , que é definida como a fração de ligações duplas de **A** e **B** reagidas, existem  $p[\mathbf{A}]$  ligações duplas de A reagidas,  $p[\mathbf{B}]$  ligações duplas de B reagidas e  $p^2[\mathbf{BB}]$  unidades monoméricas de BB reagidas.  $[\mathbf{A}]$  e  $[\mathbf{B}]$  são as concentrações das ligações duplas de **A** e **B**,  $[\mathbf{BB}]$  é a concentração de **BB**, e  $[\mathbf{B}]=2[\mathbf{BB}]$ . O número de reticulações é então definido como o número de moléculas monoméricas de **BB** em que ambas as ligações duplas B reagiram, que é  $p^2[\mathbf{BB}]$ . O número de cadeias poliméricas é o número total de ligações duplas de **A** e **B** reagidas dividido pelo grau de polimerização,



$([A]+[B])p/X_w$ . A extensão crítica de reação no ponto gel  $p_c$  ocorre quando o número de reticulações por cadeia é  $\frac{1}{2}$  e isso leva a:

$$p_c = \frac{[A]+[B]}{[B]\bar{X}_w} \quad (2.17)$$

sendo  $X_w$  o grau de polimerização mássico médio que pode ser obtido na polimerização de **A** na ausência do dieno **B**.

Um segundo caso a ser analisado é quando as reatividades são diferentes e, então,  $r_1$  e  $r_2$  são incorporados na equação de extensão crítica:

$$p_c = \frac{([A]^2 + 2[A][B] + r[B]^2)^2}{\bar{X}_w[B]([A]+[B])(r_2[B]+[A])^2} \quad (2.18)$$

Que se reduz a:

$$p_c = \frac{[A]r_1^2}{[B]\bar{X}_w} \quad (2.19)$$

Quando  $[A] \gg [B]$ .

Na Equação 2.12, foram definidos os parâmetros denominados de reatividade. Observando-se esta equação é possível notar que a reatividade possui uma definição relativa, ou seja, é uma razão entre duas constantes de velocidade. A variável  $r_1$  foi definida como sendo  $k_{11}/k_{12}$ , que é a constante de velocidade correspondente à reação considerada na Equação 2.3 dividida pela Equação 2.4. Um valor de  $r_1$  maior que a unidade significa que o valor da constante  $k_{11}$  é maior que  $k_{12}$ . Pela análise das Equações 2.3 e 2.4, conclui-se que, nesta situação, a propagação da cadeia se dá mais pela Equação 2.3 que pela Equação 2.4. O contrário ocorre quando  $r_1$  é menor que a unidade, o valor da constante  $k_{11}$  é

menor que  $k_{12}$  e, então, a propagação da cadeia se dá mais pela Equação 2.4 que pela Equação 2.3. A mesma análise é associada à constante  $r_2$ .

Uma outra análise pode ser feita pelo produto de  $r_1$  e  $r_2$ . Quando o produto  $r_1 r_2$  é igual à unidade a copolimerização é chamada de copolimerização ideal. Este tipo de reação ocorre quando os dois tipos de espécies em propagação exibem a mesma preferência para adicionar um mesmo monômero. Quando  $r_1$  e  $r_2$  são muito maiores que a unidade ocorre a copolimerização em bloco. Os monômeros tem preferência para adicionar-se a espécies iguais e com isso a cadeia polimérica possuirá blocos de um mesmo monômero. Quando  $r_1$  e  $r_2$  são iguais a zero, ocorre copolimerização alternada. Neste caso, os dois monômeros entram no copolímero em quantidades eqüimolares e de forma não aleatória, mas de maneira alternada. Para  $r_1 \gg r_2$  (quando  $r_1 \gg 1$  e  $r_2 \ll 1$ ), ambos preferem a adição de  $M_1$  (ODIAN, 1981).

No que concerne à temperatura, observa-se que  $r_1$  e  $r_2$  variam relativamente pouco, devido ao fato das reações de propagação serem irreversíveis. Sendo a reatividade definida como a razão entre duas constantes de velocidade de propagação, tem-se que sua variação com a temperatura dependerá da diferença entre as energias de ativação de propagação e, assim:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} \frac{\exp(E_{12} - E_{11})}{RT} \quad (2.20)$$

sendo  $E_{11}$  e  $A_{11}$  a energia de ativação da reação de propagação e o fator de freqüência para o radical  $M_1$  adicionado ao monômero  $M_1$ , respectivamente e,  $E_{12}$  e  $A_{12}$  são os valores correspondentes para o radical  $M_1$  adicionado ao monômero  $M_2$ . Os valores de energia de ativação para reações de propagação via radical são relativamente pequenos, não exercendo influência significativa nos valores das reatividades. No entanto, um aumento na temperatura resulta em um copolímero menos seletivo, diminuindo a preferência do radical pelo monômero de

espécie diferente dele próprio. A variação da reatividade com a temperatura possui um efeito significativo quando  $r$  é muito diferente da unidade, que é um comportamento típico de copolimerizações iônicas (ODIAN, 1981).

As taxas de reação são, geralmente, dependentes da temperatura de síntese. O parâmetro utilizado para relacionar essa dependência é a velocidade ou constante específica de reação,  $k$ . Para reações elementares esta constante quase sempre é expressa por:

$$k(T) = k_0 T^m e^{-E/RT} \quad (2.21)$$

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

Quando se trata de um comportamento segundo a teoria de Arrhenius, os valores de  $k$  podem ser determinados experimentalmente medindo-se  $E$  para cada valor de temperatura. A Equação 2.21 pode ser escrita na forma logarítmica:

$$\ln k_A(T) = \ln k_0 - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.22)$$

O gráfico de  $\ln k_A$  em função dos valores de  $1/T$  quase sempre produzirá uma reta cuja inclinação é proporcional à energia de ativação (FOGLER, 2002).

## 2.2 Polímeros superabsorventes - SAPs

Géis poliméricos são polímeros de elevada massa molar, formados a partir da polimerização de monômeros capazes de formar ligações cruzadas entre eles, conhecidas como reticulações. Devido às reticulações, formadas por ligações covalentes, entre os monômeros e os agentes reticulantes, ao absorver um solvente, o gel polimérico se expande, mas não se solubiliza. A estrutura dos géis poliméricos pode ser comparada a uma rede elástica, que quando submetida a uma tensão, se expande até atingir um limite. Se a tensão cessar, ela retorna a sua forma original.

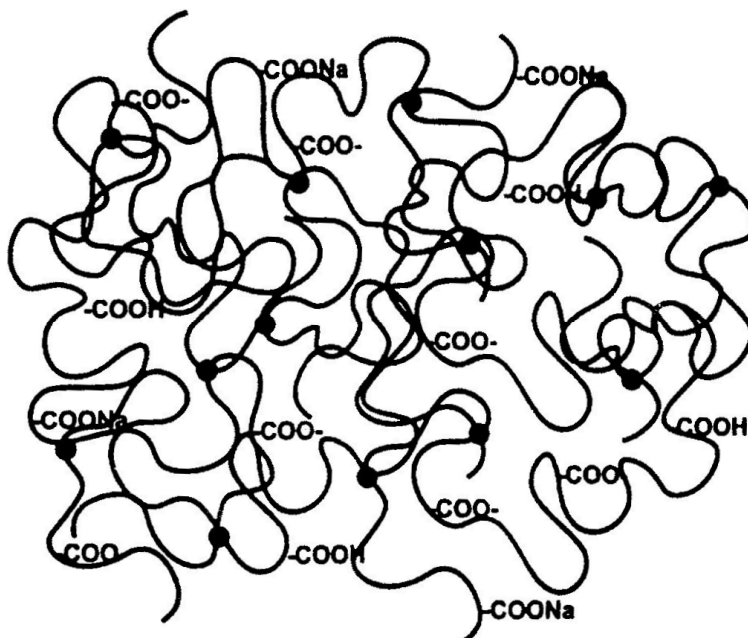
A formação de um gel, caracterizado como uma rede polimérica infinitamente grande, pode ocorrer a partir de uma reação de polimerização por etapas em sistemas polifuncionais, isto é, com reagentes com mais de dois grupos funcionais por molécula, ou a partir de uma reação de polimerização por crescimento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

Segundo Karadag e seus colaboradores (KARADAG *et al.*, 2002), os hidrogéis são os géis poliméricos formados por polímeros tridimensionais com reticulação, capazes de expandir em ambiente aquoso. Estes géis possuem grupos hidrofílicos, capazes de reter, dentro de sua estrutura, uma grande quantidade de água. A absorção de água é a propriedade mais importante dos hidrogéis permitindo que os mesmos sejam usados em diversas áreas, como nos estudos de sistemas de separação, na liberação controlada de fármacos e proteínas, na fabricação de materiais para lentes de contato, e, também, como condicionadores do solo, para prevenção à erosão e para otimização do uso da água, fertilizantes e herbicidas na agricultura (FREITAS e CUSSLER, 1987a; FREITAS e CUSSLER, 1987b; DÍEZ-PEÑA *et al.*, 2002; SILVA, 2006; HÜTTERMANN *et al.*, 1999; ARBONA *et al.*, 2005; KOHLS *et al.*, 1999; SEPASKHAH e MAHDI-HOSSEINABADI, 2008; MC CONVILLE e POPE, 2000; MANETTI *et al.*, 2002; BRAZEL e PEPPAS, 1999; SARAYDIN *et al.*, 1998; LEITE, 2009).

Os hidrogéis com capacidade de absorção e retenção de água, em cerca de cem vezes a massa do gel seco, mesmo quando submetidos a alguma pressão, são chamados de superabsorventes (SAP) (ZHENG *et al.*, 2007). Polímeros superabsorventes são, portanto, uma importante classe de polímeros que podem absorver uma grande quantidade de água e a água absorvida é dificilmente removida mesmo sob pressão. Esses polímeros tem uma rede estruturada hidrofílica com grupos funcionais como hidroxila, ácido carboxílico e aminas. Devido a suas excelentes propriedades como hidrofiliicidade, alta capacidade de expansão, não toxicidade e biocompatibilidade, esses materiais são usados em muitas aplicações incluindo condicionadores de solos na agricultura, fraldas descartáveis, fitas de retenção de água, almofadas absorventes, absorventes femininos, combate a incêndios, extração de metais preciosos, extração de solventes, liberação de agroquímicos, etc. (MOHAN *et al.*, 2005).

Os SAP são divididos em não iônicos e iônicos, sendo estes últimos subdivididos em aniônicos e catiônicos (BUCHHOLZ, 1997a). A incorporação de monômeros iônicos na cadeia polimérica de um gel em geral aumenta a capacidade de expansão deste. Isso porque esses monômeros apresentam interações muito fortes com a água. O principal mecanismo de interação com água nos géis não iônicos é a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos do polímero. Já nos géis iônicos, os grupos funcionais com carga negativa, como os carboxilatos, ou positiva, como os quaternários de amônia, proporcionam interações mais fortes íon-dipolo entre o polímero e as moléculas de água e aumentam o potencial de absorção.

A Figura 2.3 representa a estrutura tridimensional e as redes de ligações cruzadas típicas de SAP com grupos iônicos carboxilatos.



**Figura 2.3: Modelo de um polímero superabsorvente iônico, com ligações cruzadas e grupo funcional carboxilato. Fonte: BUCHHOLZ e GRAHAM, 1997.**

A capacidade de solvatação da água e as ligações cruzadas são características importantes para o desempenho do superabsorvente. A capacidade de expansão dos hidrogéis pode ser atribuída às características de síntese, tais como temperatura em que ocorre a polimerização, concentração e tipo de iniciadores, reticulantes e monômeros, e ao meio no qual o hidrogel é submetido durante a expansão, especialmente quanto a temperatura, pH e presença de íons.

Os géis de poliácridatos são aqueles derivados do ácido acrílico e são os principais superabsorventes utilizados comercialmente, tendo como principal vantagem a sua relação custo / benefício. Outros derivados dos poliácridatos também tem sido amplamente aplicados e estudados. Dentre eles, pode-se citar os géis de poliácridamida, poli (N-isopropilacridamida) e poli (ácido metacrílico) e seus derivados. Muitos estudos foram desenvolvidos em SAP, nos últimos anos, envolvendo a poliácridamida e derivados, como o poli (N-isopropilacridamida), e seus copolímeros (DÍEZ-PEÑA *et al.*, 2002; SILVA, 2006; GEEVER *et al.*, 2006;

KARADAG *et al.*, 2002; LEITE, 2009; MOHAN *et al.*, 2005; MOHAN *et al.*, 2007; MURTHY *et al.*, 2006; TANG *et al.*, 2008; Yi *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2007).

Em geral, a síntese dos géis superabsorventes acontece em solução, onde é necessário um solvente, geralmente água, no qual os reagentes (monômeros, reticulante e iniciadores) são dissolvidos. Essa técnica é amplamente utilizada em escala laboratorial e implica na retirada do solvente após a formação do gel (MOHAN *et al.*, 2005; ZHENG *et al.*, 2007). A desoxigenação do reator, mediante a introdução de nitrogênio, é necessária pois a formação dos radicais, que irão iniciar a polimerização, pode ser comprometida na presença de oxigênio. Em seguida, os iniciadores são adicionados, ocorrendo, então, a polimerização. Nesta etapa, pode-se, dependendo do sistema, adicionar um catalisador.

Na polimerização, o monômero previamente preparado é convertido no hidrogel (polímero gelatinoso, sem escoamento). Esta conversão pode ser observada experimentalmente quando a mistura polimérica perde a fluidez, ou seja, quando ela atinge o ponto de gelificação, denominado ponto gel. Essa reação é, em geral, exotérmica e o calor gerado deve ser controlado para evitar a formação de polímeros com baixa massa molar ou degradação do polímero. Em geral, a reação de polimerização é realizada em banho sob temperatura controlada. Finalmente, o gel é lavado para retirada de monômeros não reagidos e secado para retirada do excesso de solvente.

A capacidade de expansão é estudada por métodos gravimétricos, uma metodologia simples, que indica a capacidade do gel se expandir em um determinado meio. Neste método, a capacidade de expansão (S) é calculada pela razão entre a massa de água absorvida e a massa do gel seco ( $M_s$ ), sendo que a massa de água absorvida é igual à diferença entre a massa do gel expandido ( $M_E$ ) e a massa do gel seco ( $M_s$ ), conforme a Equação 2.23:

$$S = \frac{M_E - M_S}{M_S} \quad (2.23)$$

### 2.2.1 Comportamento termodinâmico

A capacidade de expansão dos géis poliméricos em virtude da absorção de solvente e a contração dos mesmos quando submetidos a determinadas condições, como mudança de temperatura ou pH do meio, é um comportamento característico desses sistemas. Tal comportamento se deve a dois fatores: a interação da rede polimérica com o solvente, que favorece a expansão, e a existência de reticulação entre suas cadeias, que limita a expansão. A desestabilização da interação polímero-solvente pela mudança das condições externas (pH, temperatura, campo elétrico e tipo de solvente) é responsável pela contração, expulsando as espécies absorvidas. Não havendo a reticulação, a expansão-contração daria lugar à solubilização e formação de uma solução polimérica.

O comportamento termodinâmico de géis poliméricos pode ser descrito pela análise dos fenômenos de expansão e contração. A expansão corresponde à formação de um sistema unifásico polímero-solvente que é favorecida pelo abaixamento da energia livre do sistema. Por outro lado, a contração do gel é resultado de interações menos favoráveis da cadeia polimérica com o solvente, que resultam na liberação do solvente e na formação de um sistema bifásico. A expansão e a formação do sistema polímero-solvente é limitada pela capacidade que a cadeia polimérica tem de se alongar para "acomodar" as moléculas do solvente em seu interior.

O equilíbrio de um sistema polímero-solvente é caracterizado por uma variação de energia livre,  $\Delta G$ , igual a zero. Essa variação é o resultado do somatório da variação de energia livre de mistura,  $\Delta G_M$ , com a variação da energia livre elástica,



$\Delta G_E$ . A energia livre de mistura está associada à expansão do gel devido às interações favoráveis polímero-solvente como ligações de hidrogênio ou interações iônicas. Já a energia livre elástica está associada à limitação da expansão devido a estrutura reticulada e à contração do gel devido ao desfavorecimento da interação polímero-solvente causado por exemplo por mudanças no meio como pH, temperatura e outras. Portanto, o equilíbrio gel-solvente pode ser representado pela Equação 2.24:

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_E = 0 \quad (2.24)$$

Na definição da energia livre de um sistema envolvendo um gel iônico torna-se interessante acrescentar à Equação 2.24 uma parcela correspondente a interação dos íons da rede polimérica com o solvente,  $\Delta G_i$ , devido à importância desse fenômeno no comportamento do gel. Ambos os termos de mistura  $\Delta G_M$  e iônico  $\Delta G_i$ , correspondem às interações da cadeia polimérica com o solvente. Para géis iônicos, o termo  $\Delta G_i$  passa a ser importante, pois as características do solvente, como pH e força iônica, começam a influenciar na expansão do gel. Portanto, a Equação 2.24 pode ser reescrita para géis iônicos separando-se a contribuição das interações iônicas ao abaixamento da energia livre,  $\Delta G_i$ , das outras interações polímero-solvente (por exemplo, ligações de hidrogênio), que passam a constituir o termo  $\Delta G_M$ , resultando na Equação 2.25.

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_i + \Delta G_E = 0 \quad (2.25)$$

O favorecimento da expansão pode ser explicado termodinamicamente pela diminuição da energia livre do sistema,  $\Delta G$ . Nesse caso, como  $\Delta G$  depende do somatório do termo de mistura  $\Delta G_M$ , do termo elástico  $\Delta G_E$  e, para géis iônicos, do  $\Delta G_i$ , há um compromisso entre a interação polímero-solvente, que favorece o termo de mistura, e a capacidade de expansão desse polímero, que é representada pelo termo elástico.

Os termos de mistura ou iônico representam a afinidade entre a cadeia polimérica e o solvente e tendem a aumentar a quantidade de solvente absorvida. A energia de mistura é determinada pela magnitude da interação polímero-solvente. Dessa forma, presença de interações iônicas contribuem para uma maior capacidade de absorção, resultado apresentado por muitos autores como Mohan (MOHAN *et al.*, 2005), Murthy (MURTHY *et al.*, 2006) e Zheng (ZHENG *et al.*, 2007).

O termo elástico pode ser interpretado como uma resistência ao alongamento da cadeia e tende a diminuir a quantidade de solvente absorvida pelo gel. A energia elástica do gel pode ser atribuída, principalmente, ao grau de reticulação da cadeia polimérica, ou seja uma maior quantidade de ligações cruzadas implica em géis mais compactos e com menor capacidade de expansão. Isso explica um resultado apresentado em inúmeros estudos (MOHAN *et al.*, 2005, MURTHY *et al.*, 2006), nos quais há diminuição da expansão à medida que a concentração de reticulante utilizada na síntese do gel é maior. Por outro lado, a maior rigidez do gel é favorecida também pelo alto nível de entrelaçamento que ocorre entre as cadeias poliméricas. Este entrelaçamento pode ser atribuído à alta concentração monomérica na síntese e conseqüentemente ao maior tamanho das cadeias formadas.

A capacidade de absorção de água é, portanto, dependente das contribuições das energias livre de mistura, iônica e elástica e quando a soma da contribuição destes termos igualarem a zero, o sistema estará em equilíbrio, ou seja, não haverá mais migração do solvente externo para o interior da cadeia polimérica e a expansão do gel cessará. A expansão é influenciada por fatores externos como pH, temperatura, presença de íons na solução e pressão aplicada ao gel. Depende também de parâmetros que podem ser controlados na polimerização e que influenciam em características como reticulação da cadeia, entrelaçamento da cadeia, presença de grupos hidrofílicos e concentração de monômeros iônicos nos

géis. Estes fatores irão contribuir para o aumento ou diminuição da energia livre do sistema e influenciar no fenômeno de expansão-contração do gel.

Os géis podem ser sensíveis à temperatura, ao pH, ao estímulo elétrico, à luz e a outros estímulos como presença de íons e glicose que influenciam na capacidade de expansão, como já foi dito. A sensibilidade à temperatura e ao pH de hidrogéis está sendo usada para várias aplicações como processos de concentração de substâncias biológicas, sistemas de liberação controlada de medicamentos e sistemas de imobilização de enzimas. Para todas essas aplicações, as propriedades de retenção e quantidade de água absorvida são muito importantes. Para obter alta absorção de água e reduzir custo de produção, esses materiais são convenientemente modificados ou produzidos por copolimerização. Géis que apresentam transição de fases, ou contração aguda, devido à variação de temperatura, são conhecidos como termossensíveis.

Os géis termossensíveis passam rapidamente por mudanças de estado de expansão/contração quando submetidos a pequenas variações de temperatura, desde que estas mudanças ocorram um pouco acima ou abaixo do ponto consoluto superior ou inferior. Este é o caso do gel poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) que responde à temperatura de uma forma particular por possuir ponto consoluto inferior ("Lower Critical Solution Temperature" - LCST). Ao contrário de outros géis, o PNIPAM aumenta a absorção de água a temperaturas mais baixas, abaixo do ponto consoluto inferior, em torno de 33°C. Com o aumento da temperatura, ele se contrai, "expulsando" a água de sua estrutura, apresentando uma transição descontínua (de 1ª ordem) e formando um sistema bifásico acima da temperatura crítica (FREITAS, 1986; FREITAS e CUSSLER, 1987a; FREITAS e CUSSLER, 1987b).

A formação do sistema unifásico é favorecida pelo abaixamento da energia livre do sistema, lembrando que  $\Delta G$  é resultado de contribuições entálpicas e

entrópicas, dependendo, também, da temperatura do sistema, conforme a Equação 2.26.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.26)$$

Nestes géis LCST, as baixas temperaturas diminuem as contribuições entrópicas positivas e favorecem a mistura. A miscibilidade dos componentes acontece quando há uma configuração mais organizada do sistema e formação de interações polímero-solvente mais direcionadas. O  $\Delta H$  da absorção de água é negativo devido à formação de ligações de hidrogênio e o  $\Delta S$  também é negativo devido à maior organização do sistema. Sendo assim, um aumento de temperatura, segundo a Equação 2.26, diminui em módulo a energia livre do sistema, tornando-a menos negativa e é desfavorável a expansão do gel. (THANG *et al.*, 2008).

Ao contrário do PNIPAM, em geral, os géis apresentam um aumento da absorção de água com o aumento da temperatura. Este é o caso dos géis de acrilamida e outros monômeros com caráter mais hidrofílico que absorvem água em temperaturas mais elevadas e se contraem em baixas temperaturas, apresentando, portanto, ponto consoluta superior ("Upper Critical Solution Temperature" - UCST). A presença de grupos hidrofílicos favorece as interações entre polímero e água, que se torna mais favorável a altas temperaturas, mantendo o sistema unifásico.

A termossensibilidade pode ser modificada mediante mudanças da composição dos géis. O comportamento LCST é característico de géis sintetizados à base de monômeros que possuem na cadeia um equilíbrio entre uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, como o N-isopropilacrilamida ou o N,N-dietilacrilamida. À medida que a porção de grupos hidrofóbicos do gel aumenta, o LCST diminui e a temperatura de transição de fases pode ser controlada com a adição ou diminuição dos monômeros hidrofílicos, na síntese do gel. Assim, o aumento da

concentração de monômeros hidrofílicos tende a aumentar a temperatura de transição de fases, como reportado por Chen e colaboradores e Geever e colaboradores nos estudos de géis de N-dietilacrilamida e N-isopropilacrilamida respectivamente (CHEN *et al.*, 2009; GEEVER *et al.*, 2006). Por outro lado, o aumento da concentração de monômeros hidrofóbicos tende a diminuir a temperatura de transição de fases.

### 2.2.2 Comportamento cinético

A difusão é um mecanismo de transferência de massa, em nível molecular, causado por uma diferença de potencial químico. O fluxo difusivo representa a quantidade transferida de uma determinada espécie, por unidade de tempo e por unidade de área. Esta variação de concentração gera um perfil de concentração dependente da posição e do tempo. O fluxo difusivo ( $J$ ) é, portanto, a variação da massa ( $M_t$ ) por tempo ( $t$ ) e unidade de área ( $A$ ) (Equação 2.27) e pode ser escrito conforme a Equação da Lei de Fick (Equação 2.28), para a difusão em uma dimensão.

$$J = \frac{M_t}{A \times t} \quad (2.27)$$

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.28)$$

Nesta Equação,  $c$  é a concentração,  $x$  é a posição e  $D$  é o coeficiente de difusão, que representa uma maior ou menor facilidade de deslocamento de uma espécie, sendo dependente de fatores como, massa molar da espécie, características do meio no qual ele se desloca e temperatura. O sinal negativo presente na Equação 2.28 indica que o fluxo acontece no sentido de minimizar a diferença de concentração da espécie em análise. O mecanismo de difusão, segundo comportamento Fickiano, implica que o aumento da massa do soluto, que se

difunde na rede polimérica, varia com a raiz quadrada do tempo. Porém, a difusão de pequenos solutos em uma rede polimérica é influenciada, também, pelo tempo de relaxação da cadeia, o que pode gerar desvios do comportamento Fickiano.

O processo de difusão geralmente representa a afinidade entre a rede polimérica e a solução externa. A absorção de solução externa pode ser determinada por três fatores principais:

- energia livre entre cadeia polimérica e solvente externo;
- repulsão eletrostática (efeito dominante);
- resposta elástica repulsiva da cadeia polimérica. (MOHAN *et al.*, 2005; MURTHY *et al.*, 2006).

As duas primeiras forças promovem a expansão e a terceira age no sentido de suprimir esse fenômeno. Essa absorção depende da força dos grupos hidrofílicos, da densidade do agente de ligação cruzada, do comportamento da rede polimérica, do tipo de solvente e da força e das características da solução externa. As propriedades-chaves dos SAPs são capacidade de expansão e módulo de elasticidade do gel expandido com ligações cruzadas. Ambas as propriedades estão relacionadas com a densidade do agente reticulante na rede polimérica.

O grau de reticulação na rede polimérica é fundamental, uma vez que dita a resistência mecânica, razão de expansão, e muitas outras propriedades do gel polimérico, influenciando a massa molar entre ligações cruzadas. Obviamente, o grau de reticulação de um polímero é controlado pela fração de agente reticulante presente na copolimerização e da conversão das duplas ligações. Menor quantidade de agente de ligações cruzadas e menor conversão final levam a uma menor densidade de reticulação no material.

O mecanismo de superabsorção acontece com a difusão da água para o interior das cavidades poliméricas, devido ao gradiente de potencial químico. Conseqüentemente, a cadeia polimérica se expande para acomodar a água que

entra. A cadeia polimérica se difunde mais lentamente devido ao seu tamanho e à existência de ligações cruzadas e emaranhados. As forças de alongamento e a consequente expansão do polímero serão balanceadas pela diferença de concentração de água dentro e fora do gel.

A cinética de absorção de um solvente por um determinado polímero é uma ferramenta importante para se prever o mecanismo de transferência de massa. A Equação 2.29 pode ser utilizada para os estudos da cinética de absorção dos hidrogéis.

$$F_{\text{exp}} = \frac{M_t - M_s}{M_s} = K_g t^n \quad (2.29)$$

onde  $F_{\text{exp}}$  é a fração de solvente que se difunde para o interior do gel no tempo  $t$  e está relacionada com o ganho de massa, devido à absorção do mesmo, pelo gel.  $M_t$  é a massa do gel expandido medida no tempo  $t$  e  $M_s$  é a massa do gel seco.  $K_g$  é a constante característica do gel, devido à sua estrutura de rede polimérica e  $n$  é o expoente utilizado para caracterizar o mecanismo difusivo (MOHAN *et al.*, 2005; WU e LIU, 2008; CHEN *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2008).

Quando o coeficiente  $n$  é igual a 0,5, a absorção ocorre por um mecanismo Fickiano ou Caso I, em que a taxa de difusão é muito menor que aquela de relaxação da cadeia. O ganho de massa é proporcional à raiz quadrada do tempo. Este mecanismo é dominado pela difusão da espécie para o interior do gel polimérico. Quando  $n$  é igual 1, a taxa de absorção do solvente é proporcional ao tempo. Este mecanismo de difusão é conhecido como Caso II e é controlado pelo tempo de relaxação da cadeia. Para valores de  $n$  entre 0,5 e 1,0, a difusão é do tipo Não Fickiana ou Difusão Anômala, havendo um compromisso entre a difusão e a relaxação da cadeia (FRISCH e STERN, 1983). Géis superabsorventes, em geral, apresentam comportamento Anômalo ou Caso II. Nos estudos do mecanismo de difusão em géis passíveis de expansão, é comum resultados do

modelo tipo não Fickiano ou anômalo. Mohan e colaboradores e Chen e colaboradores (MOHAN *et al.*, 2005, CHEN *et al.*, 2009) obtiveram valores de expoentes de difusão entre 0,5 e 1,0 para géis sintetizados com diferentes monômeros principais, reticulantes, grau de reticulação e preparados a partir de soluções monoméricas de concentrações variadas.

### **2.2.3 Influência dos parâmetros da polimerização**

Parâmetros definidos durante a polimerização como tipo e concentração de reticulantes e iniciadores, presença de monômeros iônicos e concentração de monômeros totais, temperatura, pH e outros, influenciam fatores importantes dos géis como o grau de reticulação, a densidade de carga na cadeia polimérica e existência de cadeias mais densas e entrelaçadas. Esses fatores determinam características desejáveis como capacidade de expansão e resistência mecânica dos géis.

O aumento da concentração de reticulante favorece a formação de ligações cruzadas das cadeias, aumenta a rigidez do gel e diminui a capacidade de expansão. A presença dessas ligações limita a mobilidade e elasticidade da cadeia polimérica. A alta concentração de monômeros totais presentes na solução de síntese do gel também é responsável pela formação de géis mais rígidos e com menor potencial de expansão. Estudos realizados por Freitas e Cussler (FREITAS e CUSSLER, 1987b) demonstraram que a concentração total de monômeros é o fator mais significativo na eficiência dos processos de separação de macromoléculas. Portanto, um aumento da concentração de monômeros totais na solução de síntese do gel produz maiores cadeias poliméricas e, conseqüentemente, maior entrelaçamento entre elas, o que dificulta o alongamento das mesmas e a entrada dos solventes.

Por outro lado, a densidade de carga na cadeia polimérica, devido à incorporação de monômeros iônicos, é responsável pelo aumento do potencial de expansão do



gel. A presença de íons possibilita as interações íon-dipolo com as moléculas de água, mais favoráveis que ligações de hidrogênio, e aumenta a repulsão eletrostática entre as cadeias. Vários estudos reportam o aumento da absorção de água devido à presença de monômeros iônicos, como os acrilatos e metacrilatos de sódio ou os monômeros ácidos (MOHAN *et al.*, 2005; MURTHY *et al.*, 2006, CHEN *et al.*, 2009).

Muitos estudos foram realizados com o objetivo de determinar a influência da concentração de iniciadores na polimerização sobre a expansão dos géis (MOHAN *et al.*, 2005, MURTHY *et al.*, 2006, WU e LIU, 2008). A variação dessas concentrações afeta o tamanho das cadeias e o grau de reticulação. As reações por crescimento em cadeia são caracterizadas pela existência de poucos centros ativos, na iniciação, portanto, concentrações baixas de iniciador. Concentrações baixas levam à formação de cadeias mais longas, possibilitando a obtenção de géis poliméricos mais entrelaçados e, conseqüentemente, mais rígidos. A partir de uma concentração mínima de iniciador, que possibilite a iniciação de um número suficiente de cadeias para formação da rede tridimensional, um aumento da concentração de iniciadores resulta em géis com cadeias menores e menos entrelaçadas e que então se expandem mais. No entanto, o contínuo aumento dessa concentração pode atingir um ponto a partir do qual as cadeias se tornam tão pequenas que os géis não apresentem consistência física, podendo inclusive se solubilizar durante a expansão.

A temperatura de síntese também pode influenciar no comportamento de expansão dos géis, tanto na cinética de expansão quanto no equilíbrio. Sínteses em temperaturas superiores aumentam a dissociação dos iniciadores em polimerização via radicais livres. Sendo assim, mais cadeias são iniciadas e há formação de cadeias menores e menos entrelaçadas ocasionando maiores potenciais de expansão.

## 2.3 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite uma redução considerável no número de experimentos necessários para a compreensão de um dado sistema. Este método é classificado como multivariável, pois muitos fatores (variáveis) podem ser estudados simultaneamente. Pode-se assumir que existe uma função capaz de descrever o sistema estudado dentro do domínio experimental. Essa função pode ser aproximada por um polinômio, o qual pode revelar a influência de cada um dos fatores na variável resposta. Dessa forma, o planejamento fatorial pode estimar os coeficientes deste modelo.

Um tipo particular de planejamento experimental, o planejamento fatorial de dois níveis, é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores tem ou não influência sobre a variável resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência (BARROS NETO *et al.*, 1995). No planejamento fatorial completo são investigadas as influências de todas as variáveis de interesse assim como os efeitos de interação na variável resposta. Quando uma combinação de  $k$  fatores é investigada em dois níveis, o planejamento consistirá de  $2^k$  experimentos. Se os fatores forem quantitativos, é conveniente nomeá-los pelos sinais – (negativo) para o nível mais baixo e + (positivo) para o nível mais alto, porém isso não é uma regra. Para fatores qualitativos fica a critério do experimentalista nomear os seus níveis. Os sinais dos efeitos de interação são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Dessa forma, constrói-se uma matriz de coeficientes de contraste (Tabela 2.1) onde uma coluna de sinais positivos é adicionada à esquerda para o cálculo da média de todas as observações.

**Tabela 2.1: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial  $2^3$ .**

Média	Variáveis			Interações*			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_{12}$	$x_{13}$	$x_{23}$	$x_{123}$
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

\*  $x_{12}$ ,  $x_{13}$ , e  $x_{23}$  são os efeitos de interação de segunda ordem e  $x_{123}$  é o efeito de interação de terceira ordem.

Para um planejamento fatorial  $2^3$ , o polinômio cujos coeficientes serão estimados é:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + e \quad (2.30)$$

O coeficiente  $b_0$  é o valor populacional da média de todas as respostas,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  são os coeficientes relacionados às variáveis  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , respectivamente,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  e  $b_{23}$  são os coeficientes para as interações  $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$  e  $x_2x_3$ , respectivamente,  $b_{123}$  é o coeficiente para a interação  $x_1x_2x_3$  e “ $e$ ” é o erro aleatório associado ao modelo.

A partir da matriz de coeficientes de contraste  $X$  e do vetor de respostas  $Y$ , obtido experimentalmente, é possível calcular os coeficientes do modelo, conhecidos também como “vetor de regressão”. A representação matricial do modelo é:

$$Y = Xb \quad (2.31)$$

Onde  $b$  é o vetor de regressão. O qual pode ser determinado através do *método dos mínimos quadrados*:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (2.32)$$

Pode-se provar que cada coeficiente do modelo é a metade do valor do efeito correspondente, exceto para  $b_0$ , cujo valor é o mesmo do calculado para o seu efeito.

Normalmente, os resultados obtidos em experimentos de planejamento fatorial com repetições representam uma pequena amostra de um hipotético conjunto maior, a população. Nesse contexto, o ensaio feito em replicatas é importante para que se possa estimar o desvio padrão dos efeitos e identificar os efeitos e coeficientes estatisticamente significativos. O método mais utilizado para avaliar os efeitos e coeficientes significativos é a análise de variância (ANOVA), onde as avaliações para a decisão estatística são realizadas empregando-se o teste  $t$ , distribuição de Student (MONTGOMERY E RUNGER, 2009). Também é possível avaliar a significância da regressão com o auxílio de um teste  $F$ , porém o resultado do teste não aponta explicitamente qual ou quais desses fatores são significativos.

Em muitos casos, a realização de repetições autênticas pode ser inconveniente. Para contornar essa situação, e obter uma boa estimativa dos erros, um experimento é incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. São os conhecidos experimentos no ponto central (nível zero) que são feitos em replicatas, entre três e cinco repetições. Dessa forma, é possível avaliar a significância dos efeitos e coeficientes, assim como a falta de ajuste do modelo. Não é possível fugir das repetições, mas o número destas, na maioria dos casos, é significativamente reduzido utilizando-se um planejamento fatorial com ponto central.

### 3. METODOLOGIA

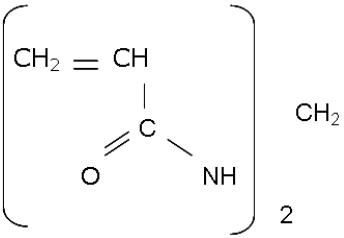
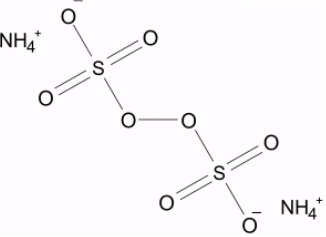
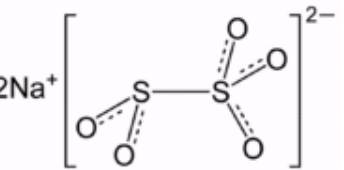
#### 3.1 Síntese dos géis poliméricos

Os monômeros utilizados foram acrilamida (AA), N-isopropilacrilamida (NIPAM) e metacrilato de sódio (NMA). Como agente reticulante foi escolhido o N-N'-metilenobisacrilamida (MBA) e como iniciadores foram utilizados persulfato de amônio (APS) e metabissulfito de sódio (SMB).

Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos pelos fabricantes, sem tratamento ou purificação prévios. Na Tabela 3.1 são apresentadas as estruturas moleculares e outras informações de todos os reagentes.

**Tabela 3.1: Reagentes utilizados nas sínteses dos géis.**

Reagente	Estrutura Molecular	Informações
Acrilamida (AA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} - \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	MM (g/gmol) = 71 Marca: Fluka Pureza: >98%
N-isopropilacrilamida (NIPAM)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} - \text{NH} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	MM (g/gmol) = 113 Marca: Sigma-Aldrich Pureza: 97%
Metacrilato de Sódio (NMA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} - \text{ONa} \end{array}$	MM (g/gmol)=108 Marca: Sigma-Aldrich Pureza: 99%

<p>N-N'- Metilenobisacrilamida (MBA)</p>		<p>MM (g/gmol)=154 Marca: Sigma-Aldrich Pureza: não informada</p>
<p>Persulfato de Amônio (APS)</p>		<p>MM (g/gmol)=228 Marca: Sigma-Aldrich Pureza: 98%</p>
<p>Metabissulfito de Sódio (NMB)</p>		<p>MM (g/gmol) = 190 Marca: Sigma-Aldrich Pureza: 97%</p>

Para esse trabalho, foi realizado um planejamento fatorial em que se estudou a influência de 4 fatores - as concentrações de acrilamida (AA), N-isopropilacrilamida (NIPAM), metacrilato de sódio (NMA) e N-N'-metilenobisacrilamida (MBA) - sobre a variável resposta de capacidade de expansão do gel (S). De acordo com o planejamento fatorial  $2^4$  com ponto central realizado em triplicata foram necessários 19 experimentos ( $2^4 + 3$ ).

Para realização dos experimentos foram definidos níveis superiores e inferiores para cada fator, ou seja as quantidades de reagentes a serem adicionados em 20 mL de solução, bem como o nível intermediário chamado nível zero. Os valores estão definidos na Tabela 3.2. Estudos anteriores realizados no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG (LEITE, 2009; SILVA FILHO, 2005; SILVA, 2006) mostraram que géis de decomposição 10X1, segundo nomenclatura definida a seguir, apresentam boa estabilidade e que presença de metacrilato de sódio de 20-30% melhora a

capacidade de absorção do gel de forma importante. Para determinar os níveis das variáveis foi utilizado critério de produção de géis aproximadamente 10X1 e variando a quantidade de metacrilato de sódio de 22% a 33%.

Para identificação dos géis utiliza-se a nomenclatura  $AxBxC$ , sendo A a concentração em %p/v de monômeros totais, B a concentração percentual p/p de reticulante em relação a concentração de monômeros totais e C a concentração percentual p/p de monômero iônico em relação a concentração de monômeros totais. Como exemplo, um gel 10X1X25 tem 10g de monômeros totais (AA + NIPAM + MBA + NMA) em 100mL de solução, 1%p/p de reticulante (MBA) em relação aos monômeros totais e 25%p/p de monômero iônico (NMA), também em relação aos monômeros totais.

Observa-se que, quando se desloca do nível inferior para o superior, conforme mostrado na Tabela 3.2, aumenta-se a quantidade absoluta de cada uma das variáveis (monômeros), o que não corresponde, necessariamente, a um aumento, na mesma direção, dos percentuais relativos. Por exemplo, o gel sintetizado no nível inferior, ou seja, utilizando-se as quantidades individuais mínimas de todos os monômeros, se caracteriza como gel 10X1X30. Isto é, a concentração percentual de metacrilato de sódio corresponde a 30% da concentração total de monômeros, a qual é 10%p/v. Já o nível intermediário se caracteriza como gel 12X1,5X27, com a concentração percentual de NMA igual a 27% do total de monômeros, a qual é 12%. E, o nível superior, utilizando-se as quantidades individuais máximas de todos os monômeros, se caracteriza como gel 14X2X25, com a concentração percentual de NMA igual a 25% do total de monômeros, a qual é 14%.

**Tabela 3.2: Quantidade de reagentes, em gramas, em cada nível.**

Reagentes	Níveis		
	- (inferior)	0	+ (superior)
Acrilamida (AA)	0,8800 g	0,9720 g	1,0640 g
N-Isopropilacrilamida (NIPAM)	0,5000	0,7400	0,9800
Metacrilato de Sódio (NMA)	0,6000	0,6500	0,7000
N-N- Metilenobisacrilamida (MBA)	0,0200	0,0380	0,0560

A Tabela A.1, no Anexo I, apresenta a matriz de coeficientes de contraste para o presente planejamento  $2^4$  e a ordem em que os géis foram sintetizados. Essa ordem foi determinada de forma a garantir um experimento completamente aleatório.

A síntese dos géis foi realizada em solução aquosa, via radical livre, em atmosfera inerte de nitrogênio. A seguir é descrito o procedimento adotado para a síntese.

Os monômeros (AA, NIPAM, NMA e MBA) foram cuidadosamente pesados em uma balança analítica e transferidos para um béquer de 50 mL. Em seguida adicionou-se 20 mL de água deionizada com o auxílio de uma pipeta de 20 mL. Nitrogênio foi borbulhado no béquer por cerca de 5 minutos. A vazão de nitrogênio foi controlada para evitar grande agitação e cisalhamento da solução, mas foi suficiente para retirar oxigênio do meio reacional. Posteriormente, a solução foi transferida para tubo de ensaio com tampa em rosca. Logo em seguida, adicionou-se 0,05 gramas de cada um dos iniciadores (APS e SMB) e novamente manteve-se o borbulhamento de nitrogênio por 5 minutos.



Retirou-se o nitrogênio e o tubo de ensaio, devidamente fechado, foi colocado em um banho térmico a 55°C, até completa gelificação. O ponto de gelificação é facilmente identificado porque o gel sintetizado perde a fluidez não escoando quando o tubo de ensaio é colocado na horizontal. O tubo de ensaio contendo o gel permaneceu em repouso na temperatura ambiente por mais 24 horas para garantir que toda reação de polimerização ocorresse.

Após esse tempo, o gel foi retirado do tubo de ensaio utilizando-se uma espátula de metal. Os géis foram lavados com água deionizada para eliminação de possíveis monômeros residuais não reagidos. O gel foi levado a uma estufa a 60°C por 24 horas para secagem.

As condições de síntese mantidas constantes para todos os géis foram: temperatura de 55°C, concentração de persulfato de amônio igual a  $2,5 \times 10^{-3} \text{g mL}^{-1}$ , concentração de metabissulfito de sódio igual  $2,5 \times 10^{-3} \text{g mL}^{-1}$ , quantidade de solvente (água deionizada) igual 20mL.

### **3.2 Teste de expansão mássica**

Todos os géis sintetizados foram submetidos a testes de expansão mássica. Esse teste consiste em determinar a massa de um determinado gel e a massa de água que o mesmo absorve. Conforme descrito no capítulo 2 (item 2.2 – Equação 2.23), a capacidade de expansão (S) é calculada pela razão entre a massa de água absorvida e a massa do gel seco ( $M_S$ ), sendo a massa de água absorvida igual à diferença entre a massa do gel expandido ( $M_E$ ) e a massa do gel seco ( $M_S$ ). Para realização do teste, adotou-se o seguinte procedimento.

Aproximadamente 0,50 g de cada gel seco foi adicionado a um béquer de 200mL e água deionizada foi adicionada até completar os 200mL para que os géis pudessem expandir, à temperatura ambiente, aproximadamente 25°C. Após 48

horas, tempo considerado suficiente para que os géis atingissem o equilíbrio de expansão em teste realizado a seguir, estes géis foram retirados dos respectivos béqueres com o auxílio de uma peneira. O excesso de água presente na superfície do gel foi retirado utilizando-se um papel absorvente. Em seguida, de 3 a 5g de cada gel expandido foram removidos para vidros de relógios de massa previamente determinada. Esse procedimento de pesagem foi realizado em triplicata. Os géis permaneceram em uma estufa a 60°C por um período de 24h com o objetivo de retirar toda a água absorvida pelo gel. Após seco, o sistema gel-vidro de relógio foi pesado e, uma vez conhecida a massa do vidro de relógio, foi possível determinar a massa do gel seco para então calcular a capacidade de expansão, S. A Tabela A.2 do Anexo II mostra as quantidades medidas em gramas de cada monômero bem como a composição do polímero formado e sua capacidade de expansão média. Os valores obtidos em cada pesagem, bem como os cálculos de capacidade de expansão, média da capacidade de expansão e desvio padrão estão relacionados nas Tabelas A.3 e A.4, no Anexo II.

Para garantir que o tempo em que o gel ficou imerso para expandir foi suficiente para atingir o equilíbrio, foi realizada uma curva de expansão *versus* tempo para o gel 14 da matriz de experimentos, que foi o gel com maior capacidade de expansão. Os dados obtidos estão relacionados nas Tabelas A.5 e A.6, no Anexo III.

### **3.3 Influência da temperatura na capacidade de expansão**

#### **3.3.1 Temperatura de síntese**

Alguns géis da matriz de experimentos (2, 6, 8, 10, 13, 17 e 19) foram sintetizados a 18°C para estudo da influência da temperatura de síntese desses géis na capacidade de expansão. Todas as outras variáveis de síntese foram mantidas. Os géis foram submetidos a testes de expansão segundo mesmo procedimento já descrito. Os dados obtidos estão relacionados nas Tabelas A.7 e A.8, no Anexo IV.

### **3.3.2 Temperatura de expansão**

Para estudo da sensibilidade térmica do gel, ou seja, a eventual variação da capacidade de absorção de água com a temperatura de expansão, foram utilizados os géis números 6, 13 e 15 da matriz de experimentos, cujos testes de expansão, à temperatura ambiente, haviam apresentado valores altos de capacidade de expansão. Os testes de expansão foram realizados a 20, 30, 40 e 50°C. Os géis permaneceram durante 48 horas em banhos térmicos a temperatura controlada. Em seguida foram pesados segundo mesmo procedimento já descrito. Os dados são apresentados nas Tabelas A.9 e A.10, no Anexo V.

### **3.4 Estudo cinético da expansão**

Para avaliar o mecanismo de difusão desse sistema estudado, foram coletados dados de expansão *versus* tempo para dois géis escolhidos da matriz, géis 13 e 14, cujos testes de expansão, à temperatura ambiente, haviam apresentado valores altos de capacidade de expansão. Os dados são apresentados na Tabela A.11, no Anexo VI.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Síntese dos géis poliméricos

O primeiro gel sintetizado, conforme apresentado na Tabela 4.1 e na Tabela A.1 do Anexo I, representa o gel cujas quantidades de monômeros e reticulante foram utilizadas no nível positivo, ou seja, quantidades máximas utilizadas de todos os reagentes. Para o gel em questão, utilizou-se 1,0640g de acrilamida, 0,9800g de N-isopropilacrilamida, 0,7000g de metacrilato de sódio e 0,0560g de N-N'-metilenobisacrilamida nas condições fixas de síntese citadas.

A Tabela 4.1 mostra a matriz de géis sintetizados, com os respectivos níveis da matriz de coeficientes de contraste e os percentuais relativos, conforme nomenclatura utilizada.

**Tabela 4.1: Matriz de géis sintetizados.**

	Gel	AA	NIPAM	NMA	MBA
1	14X2X25	+	+	+	+
2	12X2X30	+	-	+	+
3	14X2X22	+	+	-	+
4	11X2,5X27	+	-	-	+
5	14X1X25	+	+	+	-
6	11X1X31	+	-	+	-
7	13X1X23	+	+	-	-
8	11X1X28	+	-	-	-
9	13X2X27	-	+	+	+
10	11X3X33	-	-	+	+
11	13X2X24	-	+	-	+
12	10X3X30	-	-	-	+
13	13X1X27	-	+	+	-
14	11X1X33	-	-	+	-
15	12X1X24	-	+	-	-
16	10X1X30	-	-	-	-
17	12X1,5X27	0	0	0	0
18	12X1,5X27	0	0	0	0
19	12X1,5X27	0	0	0	0

A polimerização iniciou-se imediatamente após a adição dos iniciadores e observou-se que o tempo de gelificação para o sistema estudado é da ordem de poucos minutos.

Em geral, os géis sintetizados apresentaram boa consistência física, observada especialmente após teste de expansão. Os géis secos apresentam grande dureza e coloração levemente amarelada, já os géis expandidos são transparentes.

## 4.2 Teste de expansão mássica

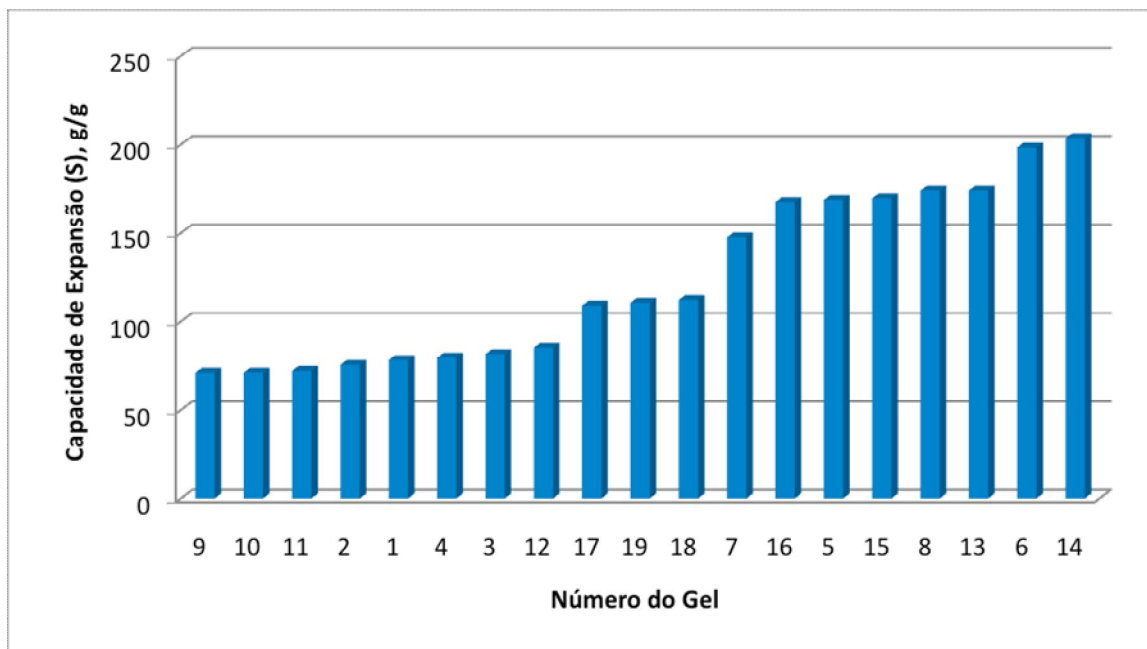
A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para a expansão mássica de todos os géis sintetizados, sendo S a quantidade de água absorvida em relação à

quantidade de gel seco (item 2.2 – Equação 2.23). As pesagens dos géis secos e expandidos para o teste de expansão mássica foram realizadas em triplicata.  $S_{med}$  representa, portanto, a média dessas três medidas.

**Tabela 4.2: Determinação da expansão mássica.**

Gel		AA	NIPAM	NMA	MBA	$S_{med}$
1	14X2X25	+	+	+	+	79
2	12X2X30	+	-	+	+	76
3	14X2X22	+	+	-	+	82
4	11X2,5X27	+	-	-	+	80
5	14X1X25	+	+	+	-	169
6	11X1X31	+	-	+	-	198
7	13X1X23	+	+	-	-	148
8	11X1X28	+	-	-	-	174
9	13X2X27	-	+	+	+	71
10	11X3X33	-	-	+	+	71
11	13X2X24	-	+	-	+	72
12	10X3X30	-	-	-	+	86
13	13X1X27	-	+	+	-	174
14	11X1X33	-	-	+	-	204
15	12X1X24	-	+	-	-	170
16	10X1X30	-	-	-	-	168
17	12X1,5X27	0	0	0	0	109
18	12X1,5X27	0	0	0	0	113
19	12X1,5X27	0	0	0	0	111

Os resultados da Tabela 4.2 são apresentados na Figura 4.1.



**Figura 4.1: Determinação da expansão mássica.**

Os dados da Tabela 4.2, representados graficamente na Figura 4.1, mostram uma variação significativa das capacidades de absorção de água para os diferentes sistemas sintetizados. A menor absorção, igual a 71g H<sub>2</sub>O/g gel seco, é verificada para os géis 9 e 10, géis com composição 13x2x27 e 11x3x33, respectivamente. E a maior, igual a 204g H<sub>2</sub>O/g gel seco, é verificada para o gel 14, gel com composição 11x1x33.

Comparando-se os géis 14 e 10, extremos opostos em termos de absorção, relativamente aos sistemas estudados, observa-se que eles diferem entre si apenas no percentual de reticulante, 1% para o gel 14 e 3% para o gel 10. Portanto, triplicando-se o percentual de reticulante, do gel 14 para o 10, faz com que a quantidade de água absorvida, no equilíbrio, se reduza a 1/3. Tal resultado demonstra, inequivocamente, o efeito do reticulante na componente elástica do gel. O aumento do reticulante aumenta, de forma dramática, a rigidez do gel, tornando-o menos susceptível à expansão, mesmo na presença de igual composição de monômero iônico, assumindo-se incorporação equivalente de todos os componentes presentes no meio reacional.

Comparando-se os géis 9 e 10, constata-se que ambos apresentaram igual absorção e a menor entre todos os sistemas estudados. Observa-se que o gel 10 tem um percentual de monômero iônico significativamente maior que o gel 9 (33% e 27%, respectivamente). Tal fato contribuiria para uma maior expansão do gel 10, comparativamente ao gel 9, considerando-se que a componente de energia livre iônica do termo de mistura é bem mais favorecida. Adicionalmente, o gel 10 tem uma concentração de monômeros totais menor que o gel 9 (11% e 13%, respectivamente). Tal fato também contribuiria para uma maior expansão do gel 10, comparativamente ao gel 9, na medida em que uma menor concentração de monômeros totais implica em cadeias menores, portanto, menos entrelaçadas, conseqüentemente géis menos rígidos, sob esse aspecto. Não obstante, o fato do gel 10 apresentar uma concentração de reticulante igual a 3%, 1,5 vezes maior que o do gel 9, que apresenta uma concentração de reticulante igual a 2%, faz com que os efeitos favoráveis à expansão do gel 10 (maior percentual de monômero iônico e menor percentual de monômeros totais) em relação ao gel 9, sejam compensados pelo efeito desfavorável à expansão introduzido pelo reticulante. Tal efeito da maior concentração percentual do reticulante fica ainda mais significativo, considerando-se que o gel 10 tem, conforme discutido, cadeias menores em razão da menor concentração de monômeros totais.

O gel 14 apresenta absorção de água, no equilíbrio, apenas ligeiramente superior à do gel 6 (204g H<sub>2</sub>O/g gel seco e 198g H<sub>2</sub>O/g gel seco, respectivamente), sendo ambas as duas maiores entre os sistemas estudados. A única diferença entre eles reside no percentual ligeiramente maior de monômero iônico no gel 14 (33%) em relação ao gel 6 (31%). Tal fato corrobora a discussão anterior sobre o efeito desse componente, representa um indicativo forte de incorporação equivalente de todos os componentes presentes no meio reacional, bem como demonstra a reprodutibilidade dos experimentos realizados.



Tal reprodutibilidade pode ser, ainda, constatada, comparando-se os géis 17, 19 e 18 que tem exatamente a mesma composição (12x1,5x27), ponto central no planejamento estatístico, e apresentaram capacidades de absorção de água praticamente iguais (109, 111 e 113g H<sub>2</sub>O/g gel seco, respectivamente).

Análises semelhantes podem ser feitas comparando-se as expansões mássicas dos diversos géis sintetizados. Tais análises demonstram o compromisso entre os diversos fatores que contribuem para uma menor ou maior expansão dos sistemas estudados.

Conforme dito, as pesagens dos géis secos e expandidos para o teste de expansão mássica foram realizadas em triplicata. As médias das triplicatas foram utilizadas no planejamento fatorial onde os efeitos de interação de terceira ordem e de quarta ordem não foram considerados em função da variabilidade inerente ao sistema.

Os efeitos calculados estão relacionados na Tabela 4.3, sendo o nível de significância adotado para avaliar os efeitos igual a 0,05. As letras “SG” na frente de alguns efeitos indicam que estes são estatisticamente significativos. Isso significa que esses parâmetros influenciam na variável resposta, no caso, a capacidade de expansão do gel.

**Tabela 4.3: Influência dos efeitos associados às variáveis sobre a variável resposta.**

	Efeitos	Erro	t(2)	p
<b>SG</b>	<i>Média</i> 123,88562 ± 0,377274	328,37	9,3E-06	
<b>SG</b>	1 -11,49473 ± 0,82225	13,9796	0,00508	
<b>SG</b>	2 7,8892646 ± 0,82225	9,59473	0,01069	
<b>SG</b>	3 -98,43451 ± 0,82225	119,714	7E-05	
	4 -1,329358 ± 0,82225	1,61673	0,24732	
	12 -2,597469 ± 0,82225	3,15898	0,08729	
<b>SG</b>	13 9,3873563 ± 0,82225	11,4167	0,00759	
	14 -1,303098 ± 0,82225	1,5848	0,25388	
<b>SG</b>	23 -13,61127 ± 0,82225	16,5537	0,00363	
	24 1,6039065 ± 0,82225	1,95063	0,19039	
<b>SG</b>	34 5,2816951 ± 0,82225	6,42347	0,02339	
Nível de significância $\alpha$ :				0,05

Nessa tabela, a concentração de N-isopropilacrilamida corresponde ao efeito 1, a concentração de metacrilato de sódio ao 2, a de N-N'-metilenobisacrilamida ao 3 e a de acrilamida ao 4. Os efeitos 12, 13, 14, 23, 24 e 34 correspondem à influência das interações dos fatores individuais sobre a variável resposta.

Os cálculos dos efeitos foram realizados com o auxílio de planilhas eletrônicas baseadas no software Excel obtidas no site: <http://lqta.iqm.unicamp.br> (TEÓFILO *et al.*, 2004).

#### 4.2.1. Influência dos fatores na capacidade de expansão

Os efeitos apresentados na Tabela 4.3, que possuem o p-valor menor que o nível de significância adotado, 5%, são considerados significativos. Portanto, o grau de expansão pode ser modelado em função das variáveis associadas aos efeitos significativos. Os coeficientes de regressão dessa função são iguais à metade do valor dos respectivos efeitos, exceto para a média dos valores observados cujo coeficiente de regressão e cujo efeito são iguais.

Observa-se que o efeito associado à variável N-isopropilacrilamida (1) é negativo (-11,49473). Um valor negativo também é obtido para o efeito da acrilamida (4), apesar desse último não ser significativo. Esses valores negativos significam que o aumento das concentrações desses monômeros diminui a capacidade de expansão do gel. Esses efeitos são justificados pelo considerável aumento no tamanho das cadeias poliméricas, atribuído a uma maior concentração de monômeros. Conseqüentemente há um maior entrelaçamento entre as cadeias. Portanto, géis produzidos com altas concentrações de monômeros possuem cadeias longas e o entrelaçamento dessas cadeias aumenta as interações polímero-polímero e dificulta a expansão do gel. A presença de um grupo funcional volumoso no NIPAM, o grupo isopropil, reduz a mobilidade das cadeias ao favorecer o entrelaçamento das mesmas, tornando a concentração de NIPAM um fator ainda mais significativo.

Por outro lado, o aumento da concentração do metacrilato de sódio (2), nos sistemas estudados, contribui positivamente para o grau de expansão devido à incorporação de íons ao gel que favorecem a interação com a água. Esse fenômeno é comprovado pelo efeito positivo (7,8892646) associado à concentração de NMA. A presença de íons possibilita as interações íon-dipolo com as moléculas polares da água e aumenta a repulsão eletrostática entre as cadeias, favorecendo a expansão.

O terceiro efeito apresentado na Tabela 4.3 está associado à concentração de N-N'-metilenobisacrilamida (3) (-98,43451) e é o efeito mais importante em magnitude sobre o grau de expansão. Como pode ser observado, o aumento da concentração de reticulante diminui consideravelmente a capacidade de absorção de água. O reticulante é responsável pela ligação das cadeias, portanto, o aumento da concentração de reticulante torna o gel mais rígido e conseqüentemente diminui o grau de expansão. A presença do agente reticulante é essencial na formação do gel, porque é ele o responsável pela formação das

ligações cruzadas, ou seja, pela estrutura de rede do gel. No entanto para aumentar a capacidade de absorção sua quantidade deve ser minimizada para permitir a expansão necessária para acomodação das moléculas de solvente em seu interior. Esse efeito é tão importante que géis obtidos com concentrações máximas de MBA (nível positivo para MBA) tiveram capacidades de expansão mais baixas, inferiores a 100.

As variáveis NIPAM (1) e MBA (3) interagem sinergicamente e contribuem para elevar o grau de expansão. Este efeito, aparentemente contraditório, pode estar associado ao entrelaçamento das cadeias poliméricas. Conforme mencionado anteriormente, o aumento da concentração de N-isopropilacrilamida contribui para o aumento do tamanho das cadeias que por sua vez produz um gel de cadeias mais entrelaçadas. Possivelmente, o aumento na concentração de reticulante dificulta o entrelaçamento das cadeias, devido ao maior número de ligações cruzadas entre as mesmas, diminuindo assim o efeito de interação polímero-polímero. Dessa forma, a expansão seria beneficiada pela presença de ligações cruzadas. O efeito de interação entre as variáveis N-N'-metilenobisacrilamida (3) e acrilamida (4) pode ser justificado de maneira semelhante.

As variáveis metacrilato de sódio (2) e N-N'-metilenobisacrilamida (3) interagem negativamente sobre a capacidade de expansão. Aparentemente, parte do efeito do aumento de íons no gel é mascarada pelo aumento da rigidez do mesmo quando a concentração de reticulante é aumentada simultaneamente. Nesse caso, o efeito negativo do reticulante é tão forte que se sobrepõe ao efeito positivo do monômero iônico.

#### **4.2.2. Análise de variância**

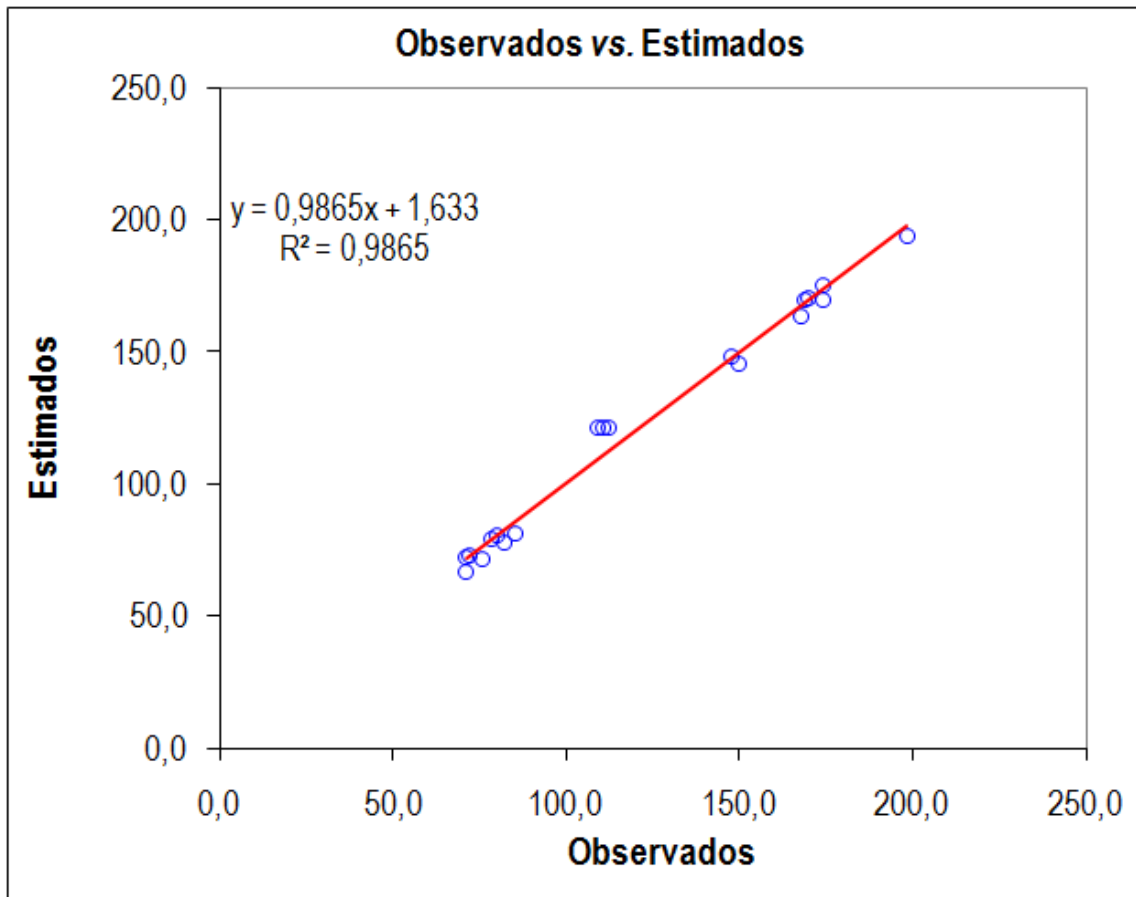
O teste de hipótese para a regressão revela que a regressão é significativa, ou seja, pelo menos um dos fatores influencia a variável resposta capacidade de expansão (Tabela 4.4). O teste de hipótese para a regressão não é capaz de

indicar qual fator é importante para o modelo. Para tanto, realiza-se o teste para cada um dos fatores, conforme mostrado na Tabela 4.3. Ambos os resultados indicam a influência dos fatores sobre a variável resposta conforme já discutido individualmente no item 4.2.1.

A Tabela 4.4 e a Figura 4.2 mostram também que o modelo escolhido apresenta uma falta de ajuste significativa, apesar de conseguir prever o comportamento. O modelo é aceitável, de uma maneira geral, visto que o objetivo desse trabalho é determinar os efeitos significativos associados ao sistema, não havendo necessidade de um ajuste rigoroso do modelo.

**Tabela 4.4: Análise de variância – Modelo Linear.**

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.		<i>p</i>
Regressão	40791	10	4079,117	32,066	<b>SG</b>	2,27173E-05
Resíduos	1018	8	127,2104			
F. Ajuste	1012	6	168,7124	62,385	<b>SG</b>	0,015859748
Erro Puro	5,409	2	2,704381			
<b>Total</b>	<b>41809</b>	<b>18</b>				
% variação explicada				97,566		
% máx. de variação explicável				99,987		



**Figura 4.2: Valores estimados pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente.**

As formas como os resíduos dos valores observados se distribuem em torno do valor zero (Figura 4.3) sugerem que um modelo quadrático se ajustaria melhor ao sistema estudado.

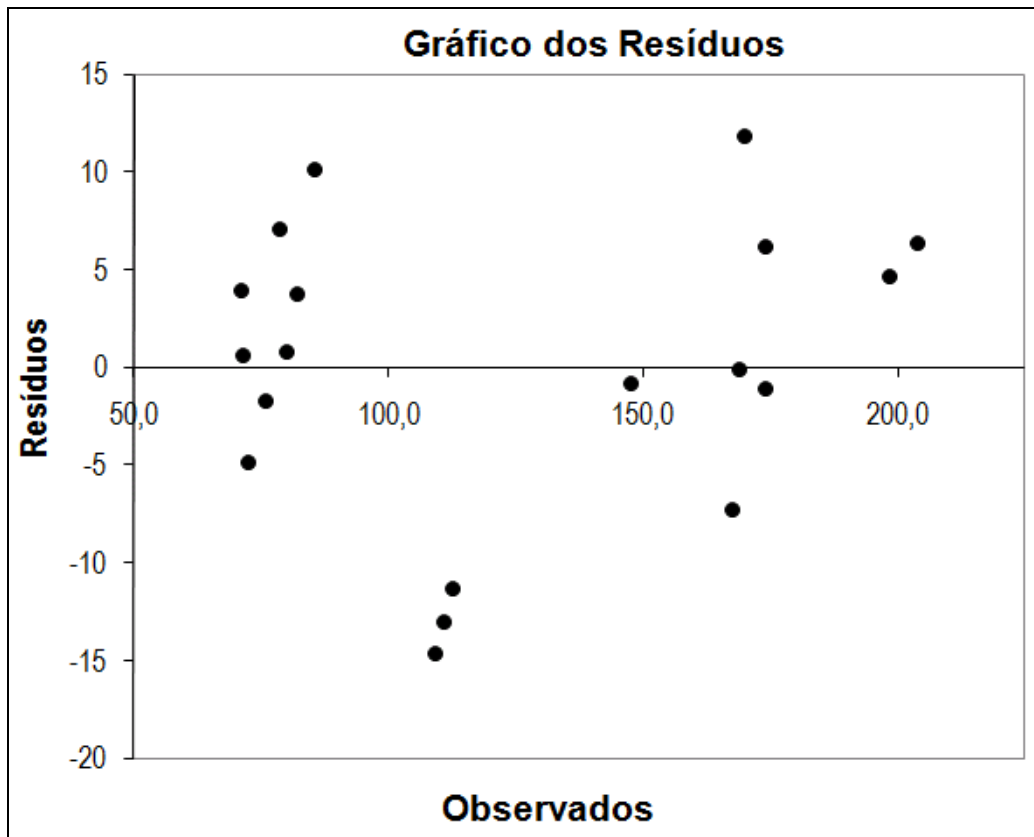
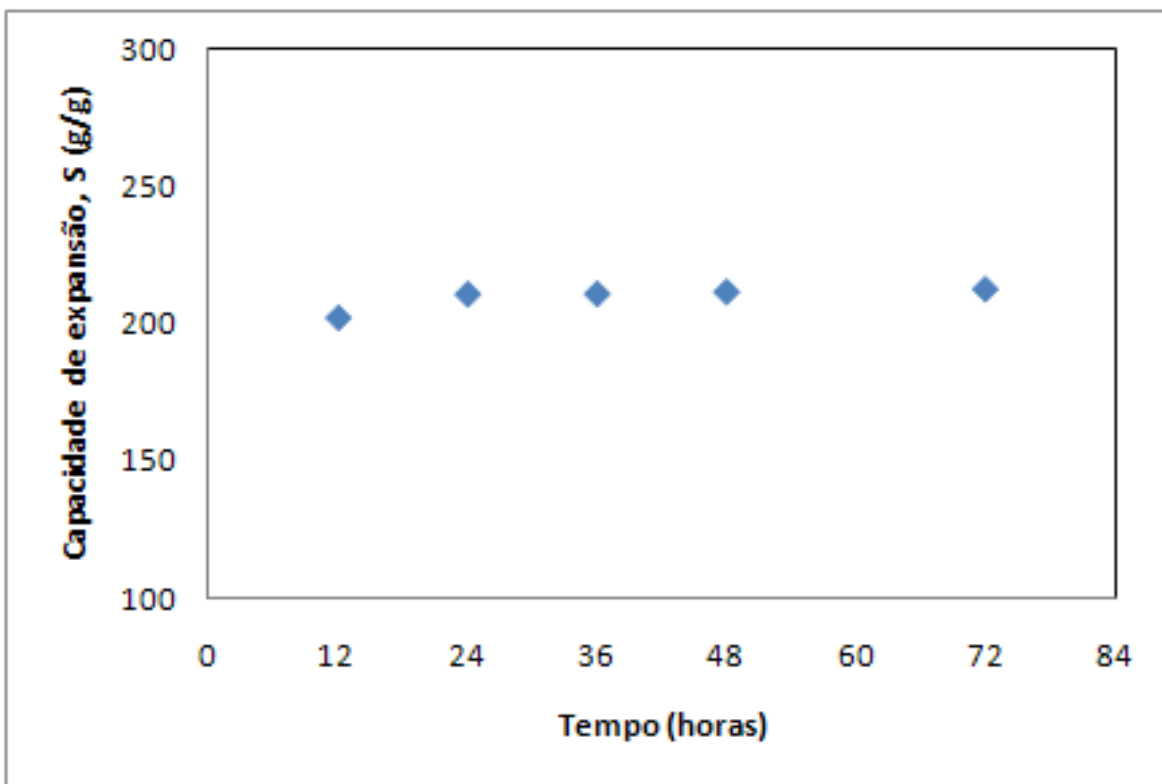


Figura 4.3: Gráfico dos Resíduos em função dos valores observados.

### 4.3. Equilíbrio de expansão

Os dados de expansão *versus* tempo são apresentados para o gel 14 da matriz de experimentos (11x1x33), gel que apresentou, dentre os sistemas estudados, a maior absorção de água. O sistema foi imerso em água por um período de, no mínimo, 48 horas, para garantir que o equilíbrio de expansão fosse atingido, ou seja, o gel alcançasse o ponto de expansão máximo.

Pela Figura 4.4, pode-se perceber que após 24 horas o gel já atingiu a máxima capacidade de expansão.



**Figura 4.4: Gráfico de equilíbrio de expansão.**

Nesse ponto, a diminuição da energia livre de mistura, resultante da interação favorável polímero-solvente, se iguala ao aumento da energia livre elástica, resultante da alongação da rede para acomodação do solvente. O sistema atinge, então, o equilíbrio termodinâmico, caracterizado por  $\Delta G = 0$ , de acordo com a Equação 2.24, apresentada no item 2.2.1.

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_i + \Delta G_E = 0 \quad (2.25)$$

Como já discutido, a expansão e a formação do sistema gel-solvente é limitada pela capacidade que a cadeia polimérica tem de se alongar e "acomodar" as moléculas do solvente. A variação positiva da energia livre elástica significa que a estrutura reticulada do polímero está submetida a um alongamento e, no equilíbrio, esse alongamento é máximo. A expansão ocorre devido às interações favoráveis polímero-solvente, especialmente favorecidas pela presença do



componente iônico, resultando em uma variação negativa da energia livre de mistura.

#### 4.4. Influência da temperatura na capacidade de expansão

##### 4.4.1. Temperatura de síntese

A Figura 4.5 apresenta uma comparação entre a capacidade de expansão dos géis sintetizados a 18°C e a 55°C. Pode-se observar, em todos os casos, que os géis sintetizados na temperatura superior apresentaram maior capacidade de expansão. E, ainda, o aumento da expansão para géis sintetizados a 55°C, comparativamente aos sintetizados a 18°C, é mais significativo para géis com maior capacidade de expansão (6, 8 e 13), capacidade esta associada aos efeitos combinados dos monômeros AA, NIPAM, NMA e MBA.

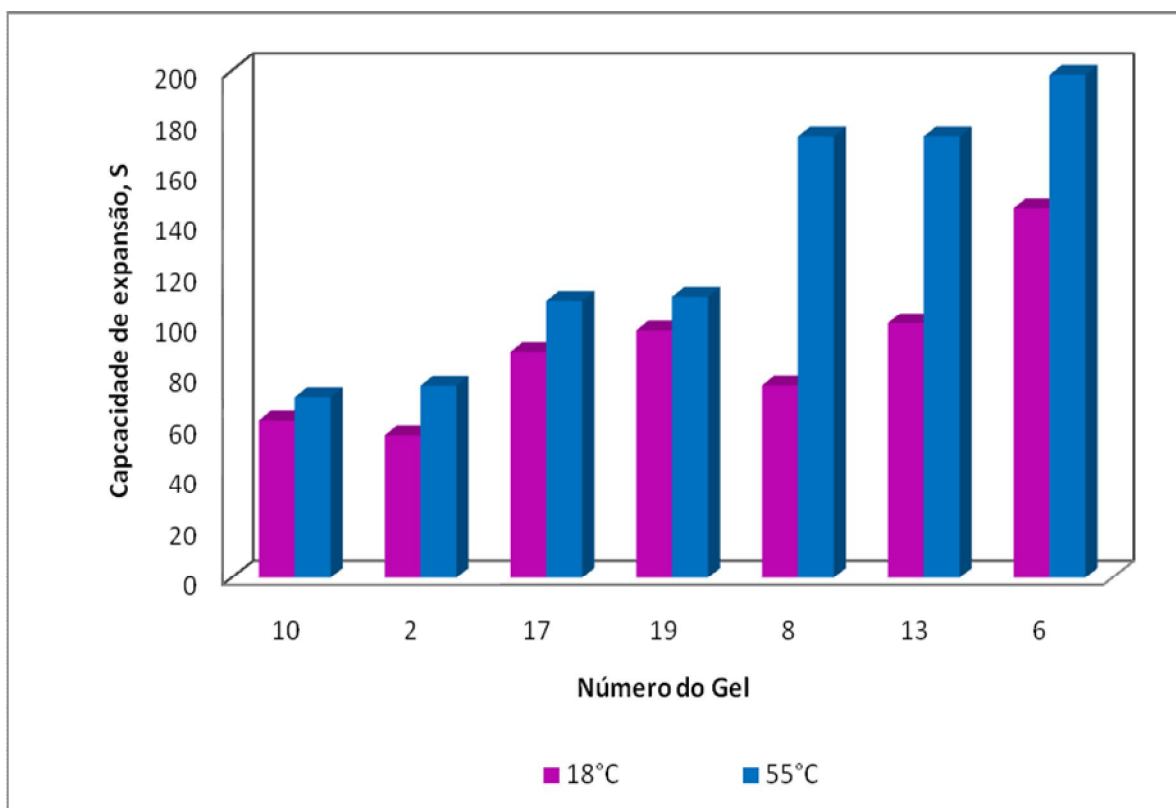


Figura 4.5: Capacidade de expansão em função da temperatura de síntese.

Em sínteses em temperaturas superiores, tem-se maior dissociação dos iniciadores, conseqüentemente mais cadeias são iniciadas resultando na formação de um gel com maior número de cadeias, porém menores. Cadeias menores possuem menor efeito de entrelaçamento entre elas e, conseqüentemente, menor interação polímero-polímero. Como resultado, tem-se géis menos rígidos, portanto, mais susceptíveis à expansão para acomodação das moléculas de solvente.

Géis resultantes de composições que levam a uma maior rigidez são menos susceptíveis aos efeitos da temperatura de síntese, sugerindo que as variáveis que contribuem para essa maior rigidez (monômeros totais e reticulante) são determinantes.

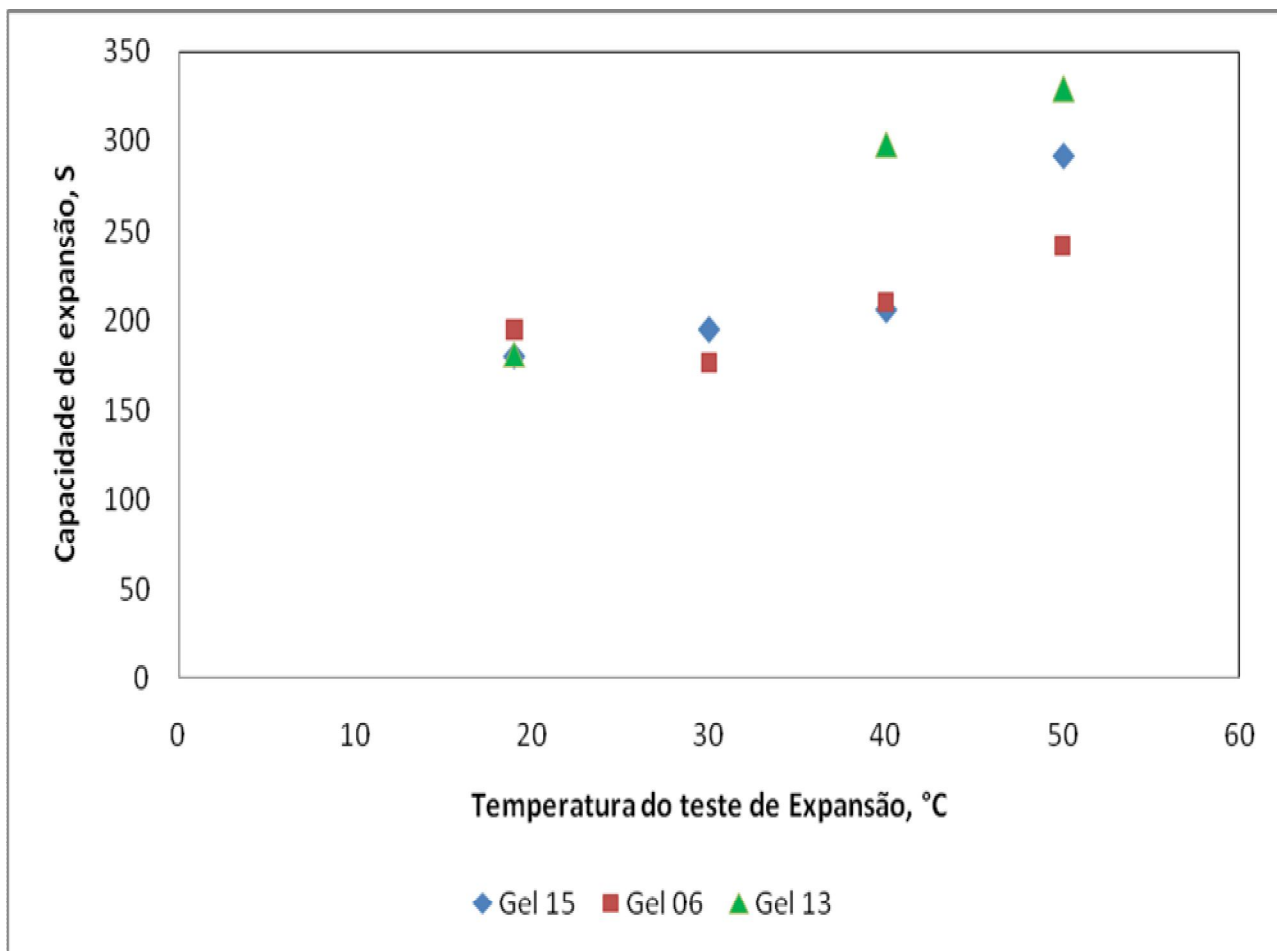
#### 4.4.2. Temperatura de expansão

Os dados do teste de expansão em diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 4.5. Observa-se que, para os três géis estudados (6, 13 e 15), há um aumento significativo da expansão com a temperatura.

**Tabela 4.5: Resultado do teste de Expansão *versus* Temperatura para os géis 6, 13 e 15 da matriz de experimentos.**

Temp. (°C)	S med		
	Gel 06	Gel 13	Gel 15
50	241,6	329,6	291,6
40	210,0	298,3	205,7
30	176,5	-	195,0
20	194,6	180,8	180,4

Os dados da Tabela 4.5 estão apresentados na Figura 4.6.



**Figura 4.6: Resultado do teste de Expansão *versus* Temperatura para os Géis 6, 13 e 15 da matriz de experimentos.**

Os géis estudados apresentaram comportamento mais parecido com géis de acrilamida e não foi possível identificar comportamento semelhante ao PNIPAM, ou seja os géis apresentaram um aumento da absorção de água com o aumento da temperatura. Este é o caso dos géis de acrilamida e outros monômeros com caráter mais hidrofílico como o metacrilato de sódio, que absorvem água em temperaturas mais elevadas e se contraem a baixas temperaturas apresentando, portanto, ponto consoluta superior ("Upper Critical Solution Temperature" - UCST). A presença de grupos hidrofílicos favorece as interações entre polímero e água, que se torna ainda mais favorável a altas temperaturas, mantendo o sistema unifásico. Nesse caso a presença do NIPAM foi mascarada pela presença dos monômeros com grupos fortemente hidrofílicos. O NIPAM isoladamente apresenta

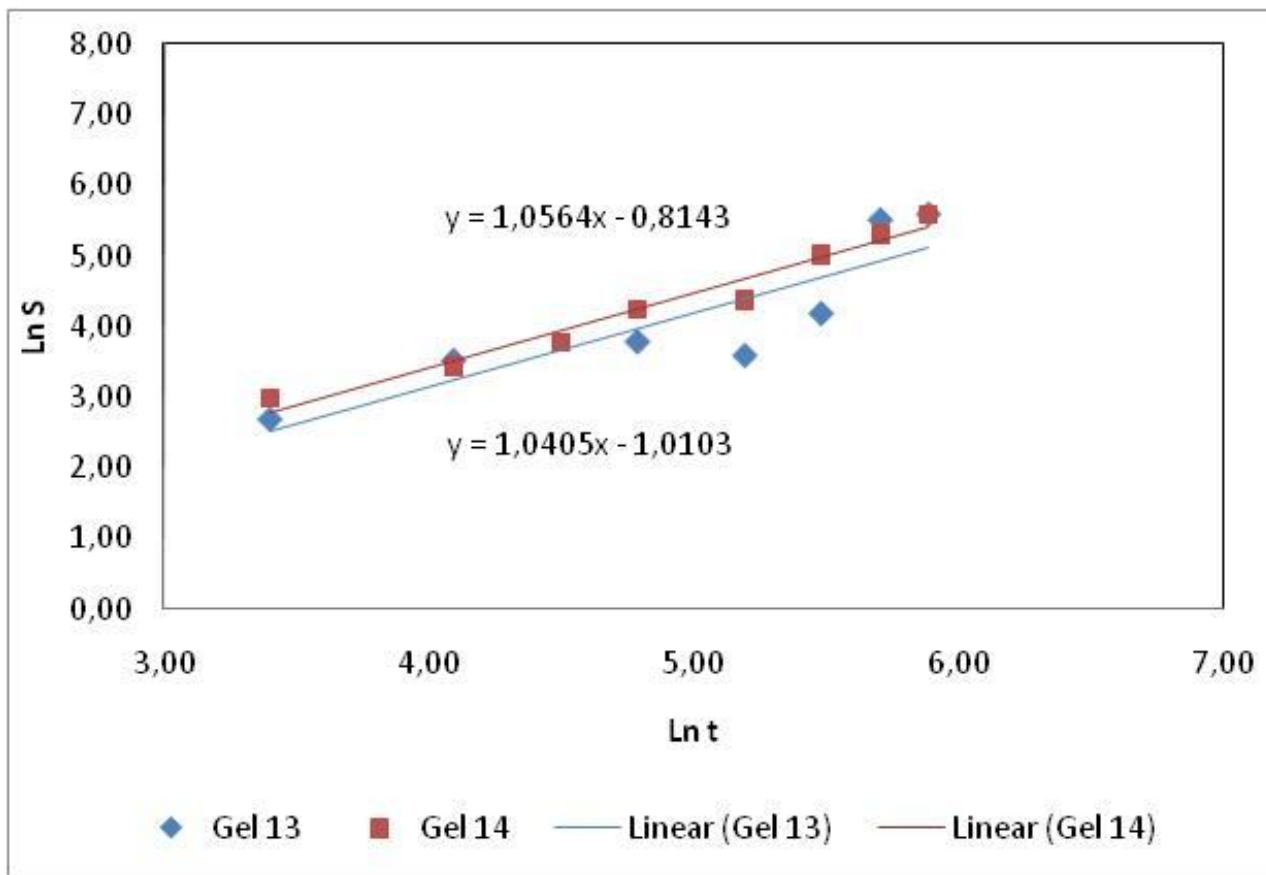
um equilíbrio entre um grupo hidrofílico (-C=O) e o grupo isopropil que é hidrofóbico. Em uma determinada temperatura (aproximadamente 33°C), a influência do grupo hidrofóbico se torna dominante e o gel se contrai. Nesse estudo foi incorporado ao sistema um grupo fortemente hidrofílico (iônico) que possivelmente deslocou esse equilíbrio. Poderá ser interessante, continuando nessa linha de estudo, aumentar a força do grupo hidrofóbico com objetivo de restabelecer esse equilíbrio. Como possibilidade para tal, seria trabalhar com grupos hidrofóbicos maiores como o tert-butil ou, mesmo, o n-octil.

#### 4.5. Estudo cinético da expansão

Os dados de expansão *versus* tempo são apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.7.

**Tabela 4.6: Resultado do teste de Expansão *versus* Tempo para os géis 13 e 14 da matriz de experimentos.**

Gel 13 (13X1X27)				Gel 14 (11X1X33)			
Tempo (min)	Ln (t)	Smed	Ln (S)	Tempo (min)	Ln (t)	Smed	Ln (S)
30	3,40	14,61	2,68	30	3,40	19,91	2,99
60	4,09	33,66	3,52	60	4,09	31,26	3,44
90	4,50	-	-	90	4,50	43,40	3,77
120	4,79	44,13	3,79	120	4,79	69,62	4,24
180	5,19	36,17	3,59	180	5,19	79,24	4,37
240	5,48	65,77	4,19	240	5,48	150,73	5,02
300	5,70	248,87	5,52	300	5,70	202,48	5,31
360	5,89	269,78	5,60	360	5,89	266,77	5,59



**Figura 4.7: Gráfico do logaritmo da capacidade de expansão em função do logaritmo do tempo.**

Como apresentado no item 2.2.2, a equação utilizada no estudo cinético da absorção é:

$$F_{\text{exp}} = \frac{M_t - M_d}{M_d} = K_g t^n \quad (2.29)$$

A fração de solvente se difunde para o interior do gel no tempo  $t$  e está relacionada com o ganho de massa, devido à absorção do mesmo pelo gel. Segundo estudo de Mohan (MOHAN *et al.*, 2005),  $K_g$  é a constante característica do gel, devido à sua estrutura de rede polimérica e  $n$  é o expoente utilizado para caracterizar o mecanismo difusivo. Esses parâmetros podem ser definidos como

ponto de interseção e inclinação de um gráfico de  $\ln S \times \ln t$  (MOHAN *et al.*, 2005). Nesse caso, os dados podem ser representados por uma reta:

$$Y = Ax + B \quad (4.1)$$

em que

$$A = n \quad \text{e} \quad B = K_g . \quad (4.2)$$

Pelo valor do coeficiente  $n$  pode-se definir o mecanismo de difusão do sistema:

- se  $n = 0,5$ , significa que a taxa de absorção é proporcional a raiz quadrada do tempo e o mecanismo que a governa é conhecido como Fickiano.
- Quando  $n = 1$ , a taxa de absorção do solvente é proporcional ao tempo. Este mecanismo de difusão é conhecido como Caso II.
- Para  $0,5 < n < 1,0$ , a taxa de absorção também corresponde ao intervalo entre  $\sqrt{t}$  e  $t$ . Nesse caso o mecanismo de difusão é do tipo Não Fickiano ou Difusão Anômala.

Como mostrado na Figura 4.7, as equações relacionadas aos dois sistemas Gel 13 e Gel 14 apresentam  $n$  igual a 1,06 e 1,04, respectivamente. Sendo assim, o mecanismo associado à difusão de solvente para o interior desses géis é o Caso II, ou seja, proporcional ao tempo. Tal comportamento sugere que a transferência de massa nos géis estudados é dominada pela relaxação da cadeia polimérica, ou seja, a taxa de sorção é controlada pela capacidade da rede polimérica tridimensional se alongar, a partir de seu estado de equilíbrio elástico. Tal comportamento é indicativo de uma estrutura com volume livre e poros relativamente pequenos. Considerando-se que os géis 14 e 13 são os que apresentaram a maior e a terceira maior expansão, respectivamente, dentre todos os sistemas estudados, pode-se inferir que todos os outros géis também apresentam estruturas de rede com volume livre e poros pequenos, nos quais a sorção é também controlada pela relaxação da cadeia.

Observa-se que os dados cinéticos mostram valores de expansão comparativamente maiores que os obtidos nos testes de equilíbrio de expansão para os mesmos géis. Tais diferenças podem ser devido às diferenças de granulometria utilizadas em ambos os testes, fato este a ser estudado oportunamente.

## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi feito um estudo da influência de diferentes concentrações de reagentes na síntese de géis superabsorventes, copolimerizados a partir dos monômeros acrilamida, N-isopropilacrilamida e metacrilato de sódio utilizando-se o N,N'-metilenobisacrilamida como agente reticulante. Os efeitos desses parâmetros foram correlacionados com a capacidade de expansão mássica.

Uma característica importante desse trabalho foi a utilização do planejamento estatístico fatorial como ferramenta fundamental de definição dos experimentos e de análise dos efeitos. O planejamento fatorial permitiu a variação dos fatores simultaneamente, diminuindo consideravelmente a quantidade de experimentos necessários para avaliação da influência dos fatores sobre a variável resposta e, sobretudo, permitiu uma avaliação sobre a influência da interação desses parâmetros, que gerou um ganho interessante no entendimento do sistema.

O fator mais significativo, cuja concentração precisa ser otimizada para sínteses de géis com características de superabsorvência, é a concentração do reticulante, MBA. Otimizar sua concentração consiste em balancear o ganho de estabilidade física do gel pela presença de ligações cruzadas com a perda de elasticidade e, conseqüentemente, de superabsorvência características dessa configuração.

Outro fator muito significativo é a concentração de metacrilato de sódio. O caráter iônico do monômero permite interações polímero-solvente mais fortes e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de expansão. Nesse caso, há uma preferência do gel pela interação com o solvente em detrimento da perda energética inerente a necessidade de expansão para acomodação das moléculas desse solvente. Isto é, a magnitude da interação com o solvente diminui o  $\Delta G_M$ .



As interações entre a concentração de reticulante e concentração de NMA, bem como entre a concentração de reticulante e concentração de NIPAM, tiveram influência significativa sobre a capacidade de expansão.

Géis sintetizados em temperaturas superiores apresentaram maior capacidade de expansão mássica que géis sintetizados em temperaturas inferiores. Tal comportamento pode ser explicado considerando-se a dependência da taxa de iniciação com a temperatura.

Géis de acrilamida apresentam comportamento de fases como sistemas com ponto crítico superior (UCST), ou seja, a separação de fases ocorre no resfriamento. Já, géis derivados da acrilamida, particularmente o poli(N-isopropilacrilamida), apresentam comportamento de fases do tipo ponto crítico inferior (LCST). Nos sistemas estudados neste trabalho, observou-se que a acrilamida domina o comportamento termodinâmico. Além de não se detectar qualquer transição de fases, característica dos géis de NIPAM, observou-se um aumento na absorção de água com o aumento da temperatura. Tal fato sugere um favorecimento das interações polímero-solvente com a elevação da temperatura, interações estas dominadas pela presença dos grupos fortemente hidrofílicos, especialmente o iônico.

A análise da cinética de expansão dos géis estudados indicou um mecanismo de transferência de massa denominado de Caso II, no qual o processo de transferência é dominado pelo tempo de relaxação das cadeias poliméricas, sendo a taxa de sorção diretamente proporcional ao tempo.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se destacar:

- aumentar as concentrações de NIPAM na solução de polimerização, com objetivo de aumentar presença do grupo isopropil na composição do gel e, conseqüentemente, sua influência no comportamento do gel formado;

- aumentar força dos grupos hidrofóbicos, utilizando grupos terbutil ou mesmo n-octil;
- caracterizar os sistemas a partir de técnicas analíticas como SAXS;
- avaliar a granulometria dos géis utilizados nos testes de expansão.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARBONA V. *et al.*, *Hydrogel substrate amendment alleviates drought effects on young citrus plants*, *Plant and Soil*, v. 270, 2005.
- AKCELRUD, L., *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*, Edição São Paulo: Manole, 2007.
- BARROS Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 1995. 299p. Editora Unicamp, 1995.
- BILLMEYER, Jr., F. W., *Textbook of polymer science*, 3rd ed., New York: Wiley, 1984.
- BRAZEL, C. S.; Peppas, N. A., *Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers*, *Polymer*, v. 40, 1999.
- BUCHHOLZ, F. L., *Absorbency and Superabsorbency*, em: BUCHHOLZ, F. L.; Graham, A. T. (ed). *Modern Superabsorbent Polymer Technology*. New York: John Wiley & Sons, 1997a.
- BUCHHOLZ, F. L., *The Structure and Properties of Superabsorbent Polyacrylates*, em: BUCHHOLZ, F. L.; Graham, A. T. (ed). *Modern Superabsorbent Polymer Technology*. New York: John Wiley and Sons, 1997b.
- CANEVAROLO Jr., S. V., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- CHEN, Z.; Liu, M.; Ma, S., *Synthesis and modification of salt-resistant superabsorbent polymers*. *Reactive & Functional Polymers*, 62, 85–92, 2009.

DÍEZ-PEÑA, E.; Quijada-Garrido, I.; Barrales-Rienda, J. M., *On the water swelling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAM)], poly(methacrylic acid)[P(MAA)], their random copolymers and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs)*, Polymer, v. 43, 2002.

FOGLER, H. S., *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 3a ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.

FREITAS, R. F. S., *Extraction With and Phase Behavior of Temperature Sensitive Gels*. Minnesota: University of Minnesota, 1986. 166 p. Thesis (Doctor of Philosophy), University of Minnesota, Minneapolis, 1986.

FREITAS, R. F. S.; Cussler, E. L., *Temperature sensitive gels as extraction solvents*. Chemical Engineering Science, 42, 97-103, 1987a.

FREITAS, R. F. S.; Cussler, E. L., *Temperature sensitive gels as size selective absorbants*. Separation Science and Technology, 22 (2-3), 911-919, 1987b.

FRISCH, H. L.; Stern, A., *Diffusion of small molecules in polymers*. CRC Reviews in Solid State and Materials Science. Vol. II, CRC Press, Inc., 1983.

GEEVER, L. M.; Devine, D. M.; Nugent, M. J. D.; Kennedy, J. E.; Lyons, J. G.; Hanley, A.; Higginbotham, C. L., *Lower critical solution temperature control and swelling behaviour of physically crosslinked thermosensitive copolymers based on N-isopropylacrylamide*. European Polymer Journal, 42, 2540–2548, 2006.

GRULKE, E. A., *Polymer Process Engineering*, PTR PH, New Jersey, 1994.

- HÜTTERMANN, A.; Zommorodi, M.; Reise K., *Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of Pinus halepensis seedlings subjected to drought*, Soil & Tillage Research, v. 50, 1999.
- KARADAG, E. R.; Üzum, Ö. B.; Sarayadin, D., *Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels*, European Polymer Journal, v. 38, 2002.
- KOHL, S. J. *et al.*, *Water-retentive polymers increase nodulation of actinorhizal plants inoculated with Frankia*. Plant and Soil, v. 214, 1999.
- LEITE, S. A. F., *Contribuição ao estudo de polímeros superabsorventes: síntese e caracterização de hidrogéis obtidos a partir da copolimerização de acrilamida com metacrilatos*. 121 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- MANETTI, C.; Casciani, L.; Pescosolido, N., *Diffusive contribution to permeation of hydrogel contact lenses: theoretical model and experiment evaluation by nuclear magnetic resonance techniques*, Polymer, v. 43, 2002.
- MANO, E. B., *Introdução a Polímeros*, 2 ed, São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- MC CONVILLE, P.; Pope, J. M., *A comparison of water binding and mobility in contact lens hydrogels from NMR measurements of the water self-diffusion coefficient*, Polymer, v. 41, 2000.
- 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, 63, 11–26, 2005.

- MOHAN, Y. M.; Geckeler, K. E., *Polyampholytic hydrogels: Poly(N-isopropylacrylamide) - based stimuli-responsive networks with poly(ethyleneimine)*. *Reactive & Functional Polymers*, 67, 144–155, 2007.
- MONTGOMERY, D. C., Runger, G. C., *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 493p. Editora LTC, quarta edição, 2009.
- MURTHY P. S. K.; Mohan, Y. M.; Sreeramulu, J.; Raju K. M., *Semi-IPN of starch and poly(acrylamide-co-sodium methacrylate): preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation*, *Reactive e Functional Polymers*, v. 66, 2006.
- ODIAN, G. G., *Principles of polimerization*, 2st ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
- RODRIGUEZ, F., *Principles of polymer systems*, McGraw-Hill, 2nd ed., New York, 1982.
- SARAYDIN, D.; Karadag, E.; Güven, O., *The release of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels*, *Polymer Bulletin*, v. 41, 1998.
- SEPASKHAH, A. R.; Mahdi-Hosseiniabadi, Z., *Effect of polyacrylamide on the erodibility factor*, *Biosystems Engineering*, v. 99, 2008.
- SILVA FILHO, J. F., *Estudo dos Parâmetros de Síntese do Gel Termossensível Poli (N-isopropilacrilamida)* 68p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- SILVA F. P., *Síntese e caracterização de hidrogéis de Poli(N-Isopropilacrilamida)-co-(Ácido Metacrílico) e sua aplicação como sistemas de liberação*

*controlada de medicamentos*. 171p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

STEPTO, R. T. F., *Polymer Networks: Principles of their formation structure and properties*, Chapman & Hall, 1st ed., London, 1998.

TANG, Q.; Wu, J.; Sun, H.; Fan, S.; Hu, D.; Lin, J., "Superabsorbent conducting hydrogel from poly(acrylamide-aniline) with thermo-sensitivity and release properties". *Carbohydrate Polymers*, 73, 473–481, 2008.

TEÓFILO, R. F.; Bruns, R. E.; Ferreira, M. M. C., *Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais: Uma proposta para o ensino de quimiometria*. 2004.

TURI, E. A., *Thermal characterization of polymeric materials*, 2<sup>nd</sup> ed., New York, Academic Press, v.1, 1997.

WU, L.; Liu, M., "Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention". *Carbohydrate Polymers*, 72, 240–247, 2008.

WU, L.; Liu, M.; Liang, R., "Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention". *Bioresource Technology*, 99, 547–554, 2008.

YI, J.; Ma, Y.; Zhang, L., "Synthesis and decoloring properties of sodium humate/poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels". *Bioresource Technology*, 99, 5362–5367, 2008.

ZHANG, J.; Li, A.; Wang, A., "Synthesis and characterization of multifunctional poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate superabsorbent composite". *Reactive & Functional Polymers*, 66, 747–756, 2006.

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



## ANEXO I: MATRIZ DO PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

Tabela A.1: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial  $2^4$  com ponto central e a ordem em que os géis foram sintetizados.

	Gel	AA	NIPAM	NMA	MBA	Ordem
1	14X2X25	+	+	+	+	1°
2	12X2X30	+	-	+	+	18°
3	14X2X22	+	+	-	+	8°
4	11X2,5X27	+	-	-	+	16°
5	14X1X25	+	+	+	-	5°
6	11X1X31	+	-	+	-	13°
7	13X1X23	+	+	-	-	4°
8	11X1X28	+	-	-	-	15°
9	13X2X27	-	+	+	+	12
10	11X3X33	-	-	+	+	9°
11	13X2X24	-	+	-	+	19°
12	10X3X30	-	-	-	+	6°
13	13X1X27	-	+	+	-	11°
14	11X1X33	-	-	+	-	17°
15	12X1X24	-	+	-	-	10°
16	10X1X30	-	-	-	-	2°
17	12X1,5X27	0	0	0	0	3°
18	12X1,5X27	0	0	0	0	14°
19	12X1,5X27	0	0	0	0	7°

## ANEXO II: DADOS DOS TESTES DE EXPANSÃO MÁSSICA

**Tabela A.2: Dados de massa, em gramas, de monômeros iniciais e composição dos géis sintetizados a 55°C.**

Gel	AA	NIPAM	NMA	MBA	AA	NIPAM	NMA	MBA	total	AA	NIPAM	NMA	MBA	Smed	
1	14X2X25	+	+	+	+	1,064	0,98	0,70	0,056	2,80	38,0%	35,0%	25,0%	2,0%	78,62
2	12X2X30	+	-	+	+	1,064	0,5	0,70	0,056	2,32	45,9%	21,6%	30,2%	2,4%	75,82
3	14X2X22	+	+	-	+	1,064	0,98	0,60	0,056	2,70	39,4%	36,3%	22,2%	2,1%	82,00
4	11X2,5X27	+	-	-	+	1,064	0,5	0,60	0,056	2,22	47,9%	22,5%	27,0%	2,5%	79,92
5	14X1X25	+	+	+	-	1,064	0,98	0,70	0,02	2,76	38,5%	35,5%	25,3%	0,7%	168,85
6	11X1X31	+	-	+	-	1,064	0,5	0,70	0,02	2,28	46,6%	21,9%	30,6%	0,9%	198,35
7	13X1X23	+	+	-	-	1,064	0,98	0,60	0,02	2,66	39,9%	36,8%	22,5%	0,8%	147,59
8	11X1X28	+	-	-	-	1,064	0,5	0,60	0,02	2,18	48,7%	22,9%	27,5%	0,9%	174,17
9	13X2X27	-	+	+	+	0,88	0,98	0,70	0,056	2,62	33,6%	37,5%	26,8%	2,1%	71,24
10	11X3X33	-	-	+	+	0,88	0,5	0,70	0,056	2,14	41,2%	23,4%	32,8%	2,6%	71,32
11	13X2X24	-	+	-	+	0,88	0,98	0,60	0,056	2,52	35,0%	39,0%	23,8%	2,2%	72,37
12	10X3X30	-	-	-	+	0,88	0,5	0,60	0,056	2,04	43,2%	24,6%	29,5%	2,8%	85,61
13	13X1X27	-	+	+	-	0,88	0,98	0,70	0,02	2,58	34,1%	38,0%	27,1%	0,8%	180,84
14	11X1X33	-	-	+	-	0,88	0,5	0,70	0,02	2,10	41,9%	23,8%	33,3%	1,0%	203,79
15	12X1X24	-	+	-	-	0,88	0,98	0,60	0,02	2,48	35,5%	39,5%	24,2%	0,8%	169,78
16	10X1X30	-	-	-	-	0,88	0,5	0,60	0,02	2,00	44,0%	25,0%	30,0%	1,0%	167,64
17	12X1,5X27	0	0	0	0	0,972	0,74	0,65	0,038	2,40	40,5%	30,8%	27,1%	1,6%	109,22
18	12X1,5X27	0	0	0	0	0,972	0,74	0,65	0,038	2,40	40,5%	30,8%	27,1%	1,6%	112,51
19	12X1,5X27	0	0	0	0	0,972	0,74	0,65	0,038	2,40	40,5%	30,8%	27,1%	1,6%	110,86

**Tabela A.3: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão mássica dos géis sintetizados a 55°C.**

Gel		Vidro de relógio			Gel expandido			Vidro de relógio + gel seco			Gel seco		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	14X2X25	32,0115	52,0013	32,5274	5,1338	5,1928	5,3918	32,0758	52,0631	32,5993	0,0643	0,0618	0,0719
2	12X2X30	28,7853	28,7421	28,7933	5,0428	5,2017	5,2373	28,8559	28,8081	28,8586	0,0706	0,0660	0,0653
3	14X2X22	50,2564	32,8497	34,0400	5,2864	5,2561	5,5327	50,3194	32,9117	34,1089	0,0630	0,0620	0,0689
4	11X2,5X27	45,9204	41,3345	57,1660	5,8204	5,4467	6,5847	45,9922	41,4048	57,2442	0,0718	0,0703	0,0782
5	14X1X25	48,4197	47,8164	32,9905	6,0080	6,0252	5,9430	48,4641	47,8510	33,0202	0,0444	0,0346	0,0297
6	11X1X31	38,7337	37,8796	39,7388	5,3506	5,2631	5,8820	38,7627	37,9038	39,7688	0,0290	0,0242	0,0300
7	13X1X23	48,3474	34,4904	48,6132	5,4078	6,0736	7,2104	48,3890	34,5300	48,6576	0,0416	0,0396	0,0444
8	11X1X28	50,7090	41,1908	38,1498	5,9691	5,9060	6,0957	50,7436	41,2247	38,1839	0,0346	0,0339	0,0341
9	13X2X27	22,0725	28,4712	29,4201	5,0898	5,3432	5,1877	22,1396	28,5468	29,4940	0,0671	0,0756	0,0739
10	11X3X33	29,2903	28,9263	29,4658	5,0125	5,0967	5,2306	29,3602	28,9989	29,5355	0,0699	0,0726	0,0697
11	13X2X24	49,4990	50,2648	66,4922	5,9106	6,1309	6,0191	49,5765	50,3513	66,5747	0,0775	0,0865	0,0825
12	10X3X30	36,3089	33,9073	48,6086	5,3639	5,1511	5,9424	36,3684	33,9702	48,6763	0,0595	0,0629	0,0677
13	13X1X27	28,2880	29,1357	28,9428	5,3906	5,9307	6,1073	28,3213	29,1683	28,9764	0,0333	0,0326	0,0336
14	11X1X33	29,0117	29,4240	28,4768	5,5461	5,3785	5,7417	29,0402	29,4488	28,5051	0,0285	0,0248	0,0283
15	12X1X24	29,3380	28,5650	25,5171	5,5142	5,2935	5,4681	29,3735	28,5996	25,5439	0,0355	0,0346	0,0268
16	10X1X30	34,5177	34,1804	48,4692	5,0778	6,1510	6,4146	34,5466	34,2242	48,5030	0,0289	0,0438	0,0338
17	12X1,5X27	34,3806	41,4402	33,1170	5,9312	5,4396	5,5570	34,4386	41,4817	33,1741	0,0580	0,0415	0,0571
18	12X1,5X27	48,6656	49,1549	33,4575	5,9798	6,2988	5,5708	48,7186	49,2112	33,5056	0,0530	0,0563	0,0481
19	12X1,5X27	32,4401	48,0562	32,4558	5,7954	6,5242	6,3717	32,4964	48,1109	32,5120	0,0563	0,0547	0,0562

**Tabela A.4: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média  $S_{med}$  calculadas para os géis sintetizados a 55°C.**

Gel	S			Smed	desvio padrão
	A	B	C		
1	78,84137	83,02589	73,99026	78,62	4,52
2	70,42776	77,81364	79,20368	75,82	4,72
3	82,91111	83,77581	79,30044	82,00	2,37
4	80,06407	76,47795	83,20332	79,92	3,37
5	134,3153	173,1387	199,101	168,85	32,60
6	183,5034	216,4835	195,0667	198,35	16,73
7	128,9952	152,3737	161,3964	147,59	16,72
8	171,5173	173,2183	177,7595	174,17	3,23
9	74,85395	69,67725	69,19892	71,24	3,14
10	70,70959	69,20248	74,04448	71,32	2,48
11	75,26581	69,87746	71,95879	72,37	2,72
12	89,14958	80,89348	86,77548	85,61	4,25
13	160,8799	180,9233	180,7649	174,19	11,53
14	193,6000	215,875	201,8869	203,79	11,26
15	154,3296	151,9913	203,0336	169,78	28,82
16	174,7024	139,4338	188,7811	167,64	25,42
17	101,2621	130,0747	96,32049	109,22	18,23
18	111,8264	110,8792	114,817	112,51	2,06
19	101,9378	118,2724	112,3754	110,86	8,27

## ANEXO III: DADOS DOS TESTES DE EXPANSÃO X TEMPO

Tabela A.5: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão com tempo para o gel 14 (11X1X33).

Tempo	Vidro de relógio			Gel expandido			Vidro de relógio + gel seco			Gel seco		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
12 hrs	48,4691	50,2567	34,4908	7,0894	7,2121	7,1142	48,5045	50,2925	34,5252	0,0354	0,0358	0,0344
24 hrs	29,2887	29,4656	57,1648	5,9972	5,7188	5,8381	29,3169	29,4924	57,1928	0,0282	0,0268	0,0280
36 hrs	32,9892	33,1164	47,8157	7,0937	5,5360	6,0846	33,0227	33,1435	47,8435	0,0335	0,0271	0,0278
48hrs	29,4240	28,4768	29,0117	5,3785	5,7417	5,5461	29,4494	28,5041	29,0375	0,0254	0,0273	0,0258
72 hrs	49,1557	34,3806	32,8467	6,7880	7,6133	7,7268	49,1877	34,4159	32,8831	0,0320	0,0353	0,0364

Tabela A.6: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média  $S_{med}$  calculadas para os testes de expansão com tempo para o gel 14 (11X1X33).

Tempo	S			Smed	desvio padrão
	A	B	C		
12 hrs	199,2655	200,4553	205,8081	201,84	3,49
24 hrs	211,6667	212,3881	207,5036	210,52	2,64
36 hrs	210,7522	203,2804	217,8705	210,63	7,30
48hrs	210,752	209,3187	213,9651	211,35	2,38
72 hrs	211,125	214,6742	211,2747	212,36	2,01

## ANEXO IV: GÉIS SINTETIZADOS A 18°C E 55°C

Tabela A.7: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão mássica dos géis sintetizados a 18°C.

Gel		Vidro de relógio			Gel expandido			Vidro de relógio + gel seco			Gel seco		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
2	12X2X30	32,5272	32,4402	50,2564	1,9634	2,0273	1,9932	32,5567	32,4728	50,2865	0,0295	0,0326	0,0301
6	11X1X31	29,4208	28,9275	29,1364	3,5444	3,3054	3,5461	29,4604	28,9520	29,1744	0,0396	0,0245	0,0380
8	11X1X28	50,7098	54,6215	50,2657	3,2386	3,2760	3,2401	50,7388	54,6446	50,2952	0,0290	0,0231	0,0295
10	11X3X33	49,6031	68,9315	48,0047	3,1569	2,9890	3,0865	49,6796	69,0042	48,0788	0,0765	0,0727	0,0741
13	13X1X27	29,2915	28,7930	28,9435	3,1209	3,3351	3,2374	29,3188	28,8245	28,9745	0,0273	0,0315	0,0310
17	12X1,5X27	34,0371	48,3455	41,1902	1,9728	2,0165	2,7658	34,0644	48,3738	41,2298	0,0273	0,0283	0,0396
19	12X1,5X27	37,8800	38,1501	51,5462	3,0146	3,1556	3,2160	37,9074	38,1778	51,5735	0,0274	0,0277	0,0273

Tabela A.8: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média  $S_{med}$  calculadas para os géis sintetizados a 18°C.

Gel		S			S <sub>med</sub>	desvio padrão
		A	B	C		
2	12X2X30	65,55593	61,18712	65,21927	63,99	2,07
6	11X1X31	88,50505	133,9143	92,31842	104,91	21,33
8	11X1X28	110,6759	140,8182	108,8339	120,11	16,22
10	11X3X33	40,26667	40,11417	40,65317	40,34	0,27
13	13X1X27	113,3187	104,8762	103,4323	107,21	1,91
17	12X1,5X27	71,26374	70,25442	68,84343	70,12	0,78
19	12X1,5X27	109,0219	112,9206	116,8022	112,91	2,24

## ANEXO V: DADOS DOS TESTES DE EXPANSÃO X TEMPERATURA

Tabela A.9: Medidas de massa, em gramas, dos testes de expansão com temperatura para os géis 6 (11X1X31), 13 (13X1X27) e 15(12X1X24).

GEL 06 (11X1X31)

Temp.	Vidro de relógio			Gel expandido			Vidro de relógio + gel seco			Gel seco		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
50 °C	66,4931	53,2854	68,9343	7,4913	9,4960	8,1617	66,5237	53,3246	68,9682	0,0306	0,0392	0,0339
40°C	65,8610	51,5446	57,1640	7,2997	6,4772	9,1292	65,8960	51,5759	57,2060	0,0350	0,0313	0,0420
30°C	53,2843	68,9318	66,4932	4,7099	5,1462	5,9811	53,3102	68,9610	66,5275	0,0259	0,0292	0,0343
20°C	65,8602	51,5452	68,5382	4,9182	5,0940	5,8337	65,8858	51,5709	68,5679	0,0256	0,0257	0,0297

GEL 13 (13X1X27)

Temp.	Vidro de relógio			Gel expandido			Vidro de relógio + gel seco			Gel seco		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
50 °C	38,1501	39,7388	41,3328	7,4197	7,1895	7,7588	38,1719	39,7607	41,3568	0,0218	0,0219	0,0240
40°C	29,4246	22,0728	29,2881	8,0318	6,5082	7,0624	29,4518	22,0940	29,3120	0,0272	0,0212	0,0239
20°C	28,2880	29,1357	28,9428	5,3906	5,9307	6,1073	28,3213	29,1683	28,9764	0,0333	0,0326	0,0336

GEL 15 (12X1X24)

Temp.	Vidro de relógio			Gel expandido			Vidro de relógio + gel seco			Gel seco		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
50 °C	28,9264	28,7845	66,4915	6,3363	6,3163	6,0624	28,9472	28,8028	66,5181	0,0208	0,0183	0,0266
40°C	48,6083	48,0553	28,9417	6,3920	6,4180	5,4140	48,6395	48,0854	28,9685	0,0312	0,0301	0,0268
30°C	51,5452	65,8619	68,5398	5,4993	6,4140	6,4567	51,5733	65,8942	68,5729	0,0281	0,0323	0,0331
20°C	33,9077	33,4570	48,6651	5,2581	5,7325	6,2969	33,9360	33,4881	48,7013	0,0283	0,0311	0,0362

Tabela A.10: Capacidade de expansão S e capacidade de expansão média  $S_{med}$  calculadas para os testes de expansão com temperatura para os géis 6 (11X1X31), 13 (13X1X27) e 15(12X1X24).

GEL 06 (11X1X31)					
Temp.	S			Smed	desvio padrão
	A	B	C		
50 °C	243,8137	241,2449	239,7581	241,61	2,05
40°C	207,5629	205,9393	216,3619	209,95	5,61
30°C	180,8494	175,2397	173,3761	176,49	3,89
20°C	191,1172	197,2101	195,4209	194,58	3,13
GEL 13 (13X1X27)					
Temp.	S			Smed	desvio padrão
	A	B	C		
50 °C	339,3532	327,2877	322,2833	329,64	8,77
40°C	294,2868	305,9906	294,4979	298,26	6,70
20°C	160,8799	180,9233	180,7649	180,84	11,53
GEL 15 (12X1X24)					
Temp.	S			Smed	desvio padrão
	A	B	C		
50 °C	303,6298	344,153	226,9098	291,56	59,55
40°C	203,8718	212,2226	201,0149	205,70	5,82
30°C	194,7046	197,5759	194,0665	195,45	1,87
20°C	184,7986	183,3248	172,9475	180,36	6,46

## ANEXO VI: DADOS DOS TESTES CINÉTICA DE EXPANSÃO

Tabela A.11: Medidas de massa, em gramas, e capacidade de expansão S e capacidade de expansão média  $S_{med}$  calculadas para os testes de cinética de expansão para os géis 13 (13X1X27) e 14 (11X1X33).

GEL 13 (13X1X27)												
Tempo	Vidro		Expandido		vidro + seco		Gel seco		S		Smed	desvio padrão
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
0:30	29,4212	29,4243	0,938	0,9563	29,4805	29,4864	0,0593	0,0621	14,81788	14,39936	14,61	0,30
01:00	28,2879	28,4771	0,9848	0,7925	28,3109	28,507	0,023	0,0299	41,81739	25,50502	33,66	11,53
01:30	13,6397	22,0729	0,7545	0,7745	13,6851	22,127	0,0454	0,0541	15,61894	13,31608	14,47	1,63
02:00	28,5658	28,7855	1,2728	1,6047	28,5828	28,8898	0,017	0,1043	73,87059	14,38543	44,13	42,06
03:00	38,1499	28,2689	2,8214	2,2958	38,2055	28,3662	0,0556	0,0973	49,7446	22,59507	36,17	19,20
04:00	33,4579	34,4911	2,0076	2,1926	33,5031	34,5157	0,0452	0,0246	43,41593	88,13008	65,77	31,62
05:00	33,4006	34,3808	3,0395	2,7566	33,4128	34,3918	0,0122	0,011	248,1393	249,6	248,87	1,03
06:00	25,5173	29,3382	2,6629	2,4569	25,5269	29,3475	0,0096	0,0093	276,3854	263,1828	269,78	9,34
GEL 14 (11X1X33)												
0:30	28,4714	29,012	0,6488	0,6624	28,4949	29,0586	0,0235	0,0466	26,60851	13,21459	19,91	9,47
01:00	28,7934	29,4665	0,9646	0,8445	28,8308	29,4883	0,0374	0,0218	24,79144	37,73853	31,26	9,15
01:30	29,2885	28,9436	1,0698	1,2654	29,3063	28,9877	0,0178	0,0441	59,10112	27,69388	43,40	22,21
02:00	28,9265	29,1368	1,8115	2,0078	28,9647	29,1582	0,0382	0,0214	46,42147	92,82243	69,62	32,81
03:00	41,333	39,739	3,1201	3,4403	41,3803	39,7754	0,0473	0,0364	64,96406	93,51374	79,24	20,19
04:00	33,1188	48,3448	2,2615	2,0473	33,1322	48,36	0,0134	0,0152	167,7687	133,6908	150,73	24,10
05:00	34,3037	32,9909	2,2241	2,7893	34,3158	33,0034	0,0121	0,0125	182,8099	222,144	202,48	27,81
06:00	32,8471	32,5278	3,7454	3,3233	32,8611	32,5402	0,014	0,0124	266,5286	267,0081	266,77	0,34