



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

**JORGE FERREIRA DA SILVA FILHO**

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DO GEL TERMOSENSÍVEL**  
**POLI (N-ISOPROPILACRILAMIDA)**

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 – MG

Outubro de 2005

**JORGE FERREIRA DA SILVA FILHO**

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DO GEL  
POLI (N-ISOPROPILACRILAMIDA)**

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

**Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas**

**Belo Horizonte,**

**2005**

*“A pedra que os edificadores  
rejeitaram tornou-se a pedra angular”*

Lucas 20,17

## AGRADECIMENTOS

Ao Deus Eterno, Uno e Trino, digno de todo louvor e adoração.

A minha Mãe, Maria Santíssima.

Aos meus pais, Cida e Jorge, por terem me educado e pelo carinho.

Aos meus irmãos, Djair e Wagner, por sempre me incentivarem e me apoiarem.

Ao meu orientador, Roberto Freitas, pelos ensinamentos e disponibilidade.

À D. Neide e Jú, por terem me acolhido em seu lar e a toda família Colem pelo apoio e consideração.

À Mari pela amizade e incentivo.

A todos os nobres engenheiros colegas de curso.

A todos do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros da UFMG.

A todos do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

À Luciana Horst e Andrea Baiana, sempre amigas e incentivadoras.

À Marília Goulart, pelos ensinamentos, e a toda sua família, pela disponibilidade e apoio.

Ao Tonholo, professor e amigo de todas as horas.

Ao pessoal do Laboratório de Eletroquímica da UFAL, pelo incentivo e amizade.

Ao Luciano Lima e Priscila Madame, pelo bom convívio e amizade.

Aos colegas da graduação da Engenharia Química - UFMG, de forma especial aos formandos 2005/2.

Ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Nesse trabalho foi feito um estudo de parâmetros de síntese do gel termossensível Poli (N-isopropilacrilamida) – PNIPAAm com o objetivo de se avaliar a sua influência nas características do gel obtido. Tal estudo contribuiu para elucidar um aspecto importante relativo à síntese desse gel, na medida em que, diferentemente de trabalhos anteriores sobre o tema, foi realizada uma variação simultânea dos parâmetros de síntese e os resultados foram estatisticamente analisados e fisicamente discutidos.

Os parâmetros estudados foram a concentração de monômero principal, a concentração de agente reticulante, a concentração de iniciadores e a temperatura de síntese. Como variáveis-resposta, foram escolhidas uma variável cinética, tempo de gelificação, e duas variáveis termodinâmicas, grau de expansão volumétrico e temperatura de transição de fases.

Foi feito um planejamento estatístico de experimentos, utilizando-se a técnica de planejamento fatorial  $2^4$ , envolvendo, portanto, os quatro parâmetros selecionados, com dois níveis para cada um. Isto resultou em uma matriz de experimentos constituída de dezesseis sistemas, correspondendo aos géis sintetizados.

Os resultados obtidos permitiram uma análise segundo três eixos: análise estatística, análise qualitativa dos efeitos considerando-se a teoria de polimerização e a análise qualitativa à luz do modelo teórico de copolimeização via radicais livres.

A variável-resposta que produziu resultados mais significativos em termos de análise foi o tempo de gelificação. Observou-se uma forte influência da concentração de agente reticulante e da temperatura de síntese nesse tempo. Quanto maior cada um desses parâmetros, isoladamente, menor o tempo de gelificação. Observou-se, ainda, um efeito conjugado significativo desses parâmetros.

## ABSTRACT

In this work, the main parameters involved in the Poly (N-isopropylacrylamide) temperature-sensitive gel synthesis were studied, in order to evaluate their influence in the characteristics of the obtained gel. This study contributed to elucidate an important aspect relative to this gel synthesis, considering that, differently from previous works around the same theme, a simultaneous variation of the synthesis parameters was done and the results were statistically analysed and physically discussed.

The studied parameters were the concentration of the main monomer, the concentration of the crosslinking agent, the concentration of initiators and the synthesis temperature. The results were analyzed by using a kinetic variable, the gelation time, and two thermodynamic variables, the volumetric degree of swelling and the phase transition temperature.

An experimental statistical planning was done, by using a  $2^4$  factorial planning, involving the four parameters studied and two levels for each one. It resulted on an experimental matrix with sixteen systems, corresponding to the sixteen synthesized gels.

The obtained results allowed an analysis according to three lines: an statistical analysis, a qualitative analysis of the effects considering the theory of polymerization and a qualitative analysis according to the theoretical kinetic model for copolymerization via free radicals.

The main variable analyzed was the gelation time. A strong effect of the crosslinking agent concentration and of the synthesis temperature was observed. The higher the value of each of these parameters, the lower the gelation time. It was also observed a strong conjugated influence of these parameters.

## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>II.1 Polímeros.....</b>	<b>3</b>
<b>II.2 Formação de Polímeros.....</b>	<b>5</b>
<b>II.3 Cinética de copolimerização via radicais livres.....</b>	<b>8</b>
<b>II.4 Géis poliméricos.....</b>	<b>16</b>
<b>II.5 Géis termossensíveis.....</b>	<b>18</b>
<b>II.6 Aplicações de géis poliméricos.....</b>	<b>20</b>
<b>II.7 Características do gel <i>versus</i> parâmetros de síntese.....</b>	<b>23</b>
<b>II.8 Calorimetria Exploratória Diferencial.....</b>	<b>26</b>
<b>II.9 Planejamento estatístico de experimentos.....</b>	<b>28</b>
<b>III. METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
<b>III.1 Planejamento estatístico de experimentos .....</b>	<b>33</b>
<b>III.2 Purificação do monômero.....</b>	<b>35</b>
<b>III.3 Síntese do gel PNIPAAm.....</b>	<b>35</b>
<b>III.4 Experimentos de DSC ( Calorimetria Exploratória Diferencial).</b>	<b>36</b>
<b>III.5 Tempo de gelificação.....</b>	<b>36</b>
<b>III.6 Grau de expansão volumétrico.....</b>	<b>36</b>
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.1 Tempo de gelificação.....</b>	<b>38</b>
<b>IV.2 Experimentos de DSC.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.3 Grau de expansão volumétrico.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.4 Análise dos efeitos.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.5 Análise por meio de gráficos normais.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.6 Análise dos resultados.....</b>	<b>58</b>
<b>V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>62</b>

<b>VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>64</b>
--	-----------

## NOTAÇÃO

- $\phi$ : fração volumétrica do gel
- $A_{11}$ : fator de frequência para o radical  $M_1$  adicionado ao monômero  $M_1$
- $A_{12}$ : fator de frequência para o radical  $M_1$  adicionado ao monômero  $M_2$
- $E$ : energia de ativação
- $E_{11}$ : energia de ativação da reação de propagação para o radical  $M_1$  adicionado ao monômero  $M_1$
- $E_{12}$ : energia de ativação da reação de propagação para o radical  $M_1$  adicionado ao monômero  $M_2$
- $f_1$ : fração molar do monômero  $M_1$  na alimentação
- $F_1$ : fração molar instantânea do monômero  $M_1$
- $f_2$ : fração molar do monômero  $M_2$  na alimentação
- $F_2$ : fração molar instantânea do monômero  $M_2$
- $Ge_v$ : grau de expansão volumétrico
- $k$ : constante específica de reação
- $k_0$ : fator pré-exponencial da constante de velocidade
- $k_{11}$ : constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_1^*$  adicionada ao monômero  $M_1$
- $k_{12}$ : constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_1^*$  adicionada ao monômero  $M_2$
- $k_{21}$ : constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_2^*$  adicionada ao monômero  $M_1$

- $k_{22}$ : constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_2^*$  adicionada ao monômero  $M_2$
- $k_A$ : constante específica de reação para o comportamento de Arrhenius
- $m_{ge}$ : massa do gel expandido
- $m_{gs}$ : massa do gel seco
- $p$ : extensão de reação
- $p_c$ : extensão crítica de reação no ponto gel
- $R$ : espécie reativa.
- $r_1$ : reatividade do monômero  $M_1$
- $r_2$ : reatividade do monômero  $M_2$
- $T$ : temperatura
- $V_{ge}$ : volume do gel expandido
- $V_{gs}$ : volume do gel seco
- $x_m$ : grau de expansão mássico
- $X_w$ : grau de polimerização mássico médio

## LISTA DE FIGURAS

**Figura II.1:** Formação de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada.

**Figura II.2:** Estruturas possíveis para os copolímeros.

**Figura II.3:** Formação de rede polimérica entre um monômero vinílico e um dieno.

**Figura II.4:** (a) Estrutura química do monômero vinílico N-isopropilacrilamida (NIPAAm) e (b) do monômero divinílico (agente reticulante) N, N'-metilenobisacrilamida (MBAAm).

**Figura II.5:** Comportamento de expansão / contração do gel PNIPAAm (FREITAS, 1986).

**Figura II.6:** Processo de separação utilizando o gel PNIPAAm.

**Figura II.7:** Curva Típica de um experimento de DSC.

**Figura II.8:** Representação gráfica da Equação II.25.

**Figura II.9:** (a) Probabilidades acumuladas para uma amostra aleatória de uma população normal padronizada. (b) Os mesmos pontos colocados numa escala de probabilidade normal.

**Figura IV.1:** Relação entre os fatores de síntese e a variável resposta tempo de gelificação. (a) Tempo de gelificação (min) *versus* Concentração de NIPAAm (mol/L). (b) Tempo de gelificação (min) *versus* Concentração de MBAAm (mol/L). (c) Tempo de gelificação (min) *versus* Concentração de Iniciadores (%).(d) Tempo de gelificação (min) *versus* Temperatura de Síntese (°C).

**Figura IV.2:** Um exemplo de uma curva de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) do gel preparado no ensaio de número 5. A temperatura de transição de fases foi de 31,60 °C.

**Figura IV.3:** Relação entre os fatores de síntese e a variável resposta Temperatura de Transição de Fases. (a) TSCI (°C) *versus* Concentração de NIPAAm (mol/L). (b) TSCI (°C) *versus* Concentração de MBAAm (mol/L). (c) TSCI (°C) *versus* Concentração de Iniciadores (%).(d) TSCI (°C) *versus* Temperatura de Síntese (°C).

**Figura IV.4:** Relação entre os fatores de síntese e a variável resposta Grau de Expansão Volumétrico. (a) *Gev versus* Concentração de NIPAAm (mol/L). (b) *Gev versus* Concentração de MBAAm (mol/L). (c) *Gev versus* Concentração de Iniciadores (%).(d) *Gev versus* Temperatura de Síntese (°C).

**Figura IV.5:** Gráfico normal dos valores da tabela IV.9 para os efeitos na variável-resposta tempo de gelificação.

**Figura IV.6:** Gráfico normal dos valores da tabela IV.10 para os efeitos na variável-resposta TSCI.

**Figura IV.7:** Gráfico normal dos valores da tabela IV.11 para os efeitos na variável-resposta grau de expansão volumétrico.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela III.1:** Fatores estudados e níveis.

**Tabela III.2:** Ensaio e ordem de realização.

**Tabela IV.1:** Tempo de gelificação em minutos para os dezesseis géis sintetizados.

**Tabela IV.2:** Temperatura de transição de fases para os dezesseis géis sintetizados.

**Tabela IV.3:** Grau de Expansão Volumétrico a 25 °C para os dezesseis géis sintetizados.

**Tabela IV.4:** Valores das respostas medidas.

**Tabela IV.5:** Matriz para o cálculo dos efeitos

**Tabela IV.6:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  tendo como variável resposta o tempo de gelificação.

**Tabela IV.7:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  tendo como variável resposta a temperatura de transição de fases.

**Tabela IV.8:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  tendo como variável resposta o grau de expansão volumétrico.

**Tabela IV.9:** Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  e os valores de probabilidade cumulativa para a variável-resposta tempo de gelificação.

**Tabela IV.10:** Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  e os valores de probabilidade cumulativa para a variável-resposta temperatura de transição de fases.

**Tabela IV.11:** Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  e os valores de probabilidade cumulativa para a variável-resposta grau de expansão volumétrico.

## **ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DO GEL POLI (N-ISOPROPILACRILAMIDA)**

### **I. INTRODUÇÃO**

Géis poliméricos têm sido amplamente utilizados em aplicações diversas, especialmente como agentes de separação e dispositivos de liberação controlada de medicamentos. O uso desses géis é diretamente dependente de sua estrutura, obtida a partir da polimerização.

Dentre esses géis, destaca-se o Poli (N-isopropilacrilamida) – PNIPAAm. O gel PNIPAAm é um hidrogel termossensível, isto é, pode sofrer alterações dramáticas no seu volume para uma pequena variação de temperatura. Este gel pode ser obtido por copolimerização em solução, via radicais livres, tendo características finais determinadas pelas condições em que a síntese é realizada.

Condições de síntese como concentração de monômero principal, concentração de agente reticulante, concentração de iniciadores e temperatura podem afetar nas propriedades finas dos géis sintetizados. O grau de expansão, rigidez, porosidade, tempo de gelificação e propriedades térmicas são algumas das propriedades que podem ser correlacionadas a partir das condições de síntese.

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo de alguns parâmetros de síntese do gel Poli (N-isopropilacrilamida) e a sua correlação com algumas características dos géis obtidos. Os parâmetros estudados são a concentração de monômero principal, a concentração de agente reticulante, a concentração de iniciador e a temperatura de síntese. As variáveis-resposta estudadas são o tempo de gelificação, o grau de expansão volumétrico e a temperatura de transição de fases. Os efeitos de tais parâmetros são estatisticamente analisados e qualitativamente discutidos à luz da teoria de polimerização e do modelo teórico de copolimerização via radicais livres.

Esta dissertação é dividida em seis capítulos. Após uma breve introdução, objeto do primeiro capítulo, é feita, no capítulo II, uma revisão bibliográfica sobre o tema, enfocando-se os principais aspectos pertinentes ao estudo proposto e, em especial, uma revisão do estado-da-arte é apresentada. No capítulo III, é descrita a metodologia desenvolvida para a consecução dos objetivos propostos. A seguir, é apresentado, no capítulo IV, os resultados obtidos, bem como a sua discussão, incluindo o tratamento estatístico e a análise qualitativa. No capítulo V, são apresentadas as conclusões assim como sugestões para trabalhos futuros acerca do tema. E, finalmente, no capítulo VI, são relacionadas as referências bibliográficas.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 Polímeros

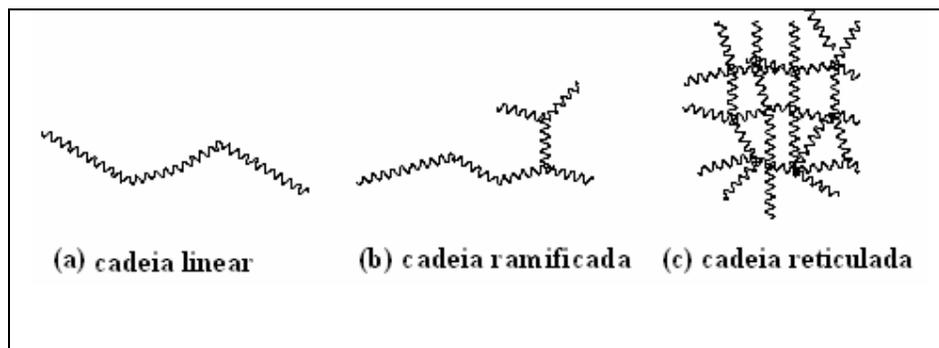
Polímeros são macromoléculas que possuem propriedades especiais, propriedades estas capazes de diferenciá-los das demais espécies de materiais existentes. Podendo ser naturais ou sintéticos, os polímeros encontram uma variedade de possibilidades de utilização de acordo com seus aspectos físicos e químicos. São exemplos de polímeros naturais a borracha natural e a celulose. Os polímeros sintéticos podem ser encontrados em uma grande variedade na indústria química e representam uma das principais áreas de atividade do ramo industrial. O polietileno, as poliamidas, os poliésteres, são exemplos de polímeros sintéticos (GRULKE, 1994).

As propriedades físicas e químicas dos polímeros se diferem das propriedades de moléculas simples. Os polímeros possuem elasticidade, são resistentes à ação atmosférica e são resistentes à deformação e tensão. Podem ser obtidos em baixas temperaturas o que proporciona sua fabricação em larga escala.

Polímeros podem ser definidos como sendo macromoléculas formadas de unidades estruturais repetidas denominados “meros”. Quanto à disposição das unidades monoméricas na cadeia polimérica, os polímeros podem ser classificados como homopolímeros ou copolímeros. Os homopolímeros são polímeros que possuem suas unidades repetitivas iguais em toda a cadeia. Já os copolímeros são constituídos de duas ou mais unidades monoméricas diferentes na cadeia polimérica (BILLMAYER, 1994).

No processo de polimerização, as unidades monoméricas se ligam quimicamente de modo a formar cadeias que podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas (Figura II.1). As cadeias lineares são dispostas de modo contínuo, as ramificadas possuem grupos laterais em sua estrutura e as reticuladas encontram-se ligadas por ligações covalentes, formando uma estrutura em rede tridimensional. O que determina como essas cadeias

serão arranjadas é a funcionalidade da molécula que é definida como sendo o número de ligações químicas que um monômero pode formar durante a reação (RODRIGUEZ, 1982).



**Figura II.1:** Formação de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada.

A funcionalidade das moléculas formadoras de um polímero constitui um aspecto fundamental para a disposição estrutural que o polímero formado irá apresentar. Quando o monômero de partida é uma molécula de funcionalidade igual a dois ou maior, na formação do polímero ocorrerá ramificação, reticulação ou gelificação. Polímeros reticulados formarão géis se durante a reação existe reticulação suficiente para causar uma aproximação das moléculas de modo que elas se liguem quimicamente, por meio de ligações covalentes. No momento em que o gel é formado, o ponto gel, o polímero torna-se insolúvel no meio reacional e as moléculas assumem a dimensão do recipiente onde ocorreu a síntese (GRULKE, 1994).

A estrutura dos polímeros também é caracterizada pelo arranjo dos monômeros na cadeia. Os polímeros são classificados de acordo com sua conformação e configuração. A configuração de cadeias poliméricas diz respeito à forma de organização de grupamentos químicos ao longo das cadeias, enquanto a conformação está relacionada com a forma que a cadeia polimérica pode apresentar-se no espaço. Geralmente, diz-se que uma mudança de configuração exige o rompimento de ligações químicas, enquanto mudanças de conformação podem ser realizadas sem a necessidade de quebra de ligações primárias. As configurações nos polímeros apresentam-se de três formas: isotático, quando os grupos substituintes da molécula encontram-se ordenados, atático,

quando estão dispostos de forma aleatória e, sindiotático, quando se encontram arranjados de forma alternada (HIEMENZ, 1984).

Uma das principais propriedades dos polímeros é a viscosidade e esta é influenciada diretamente pela temperatura. Os polímeros possuem três estados físicos: estado sólido (amorfo ou semicristalino), estado de borracha e estado líquido viscoso, mais conhecido como estado “melt”. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a transição do estado sólido (amorfo ou semicristalino) para o estado de borracha sem a ocorrência de uma mudança estrutural. A temperatura de fusão ( $T_m$ ) é a transição do polímero do estado de borracha para o estado líquido viscoso (GRULKE, 1994).

A formação de polímeros pode se dar através de reação por crescimento da cadeia ou reação por etapas. Na polimerização por crescimento da cadeia, que também é chamada de polimerização por adição, existem poucos centros ativos durante o processo de polimerização e, por esta razão, o monômero é consumido lentamente, obtendo-se polímeros de alta massa molar, mesmo com baixa conversão. Para este tipo de reação necessita-se de um tempo elevado de reação para que altas conversões sejam atingidas. Na polimerização por etapas existe a presença de grande quantidade de centros ativos e, conseqüentemente, ocorre a formação de muitas cadeias pequenas num tempo de reação muito curto. Altas conversões são obtidas em tempos pequenos. Não obstante, massas molares elevadas só serão obtidas em conversões muito próximas de 100% (RODRIGUEZ, 1982).

No próximo item, é apresentada uma revisão mais detalhada sobre formação de polímeros.

## **II.2 Formação de polímeros**

O processo de formação de polímeros é usualmente chamado de polimerização. 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. Os copolímeros podem ser alternados, aleatórios, em bloco ou enxertados.

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 dito no item II.1, a polimerização pode ser classificada em dois tipos: crescimento da 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 (BILLMAYER, 1994).

Na polimerização por crescimento da 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 (BILLMAYER, 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 (BILLMAYER, 1994).

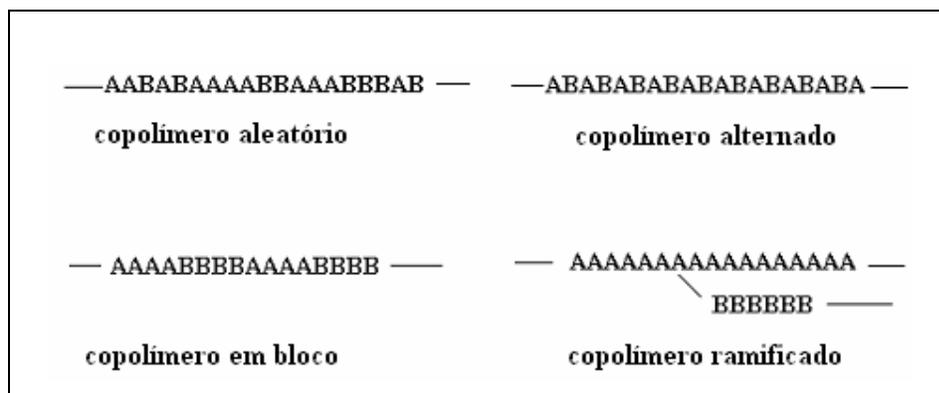
A polimerização pode ser conduzida através de quatro processos: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. A polimerização em solução envolve, além do monômero e do iniciador, a presença de solvente, cujo papel é diminuir a viscosidade do sistema na medida em que o polímero é formado e contribuir 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).

No presente trabalho, conforme dito no Capítulo I – Introdução, será feito um estudo de parâmetros de síntese do gel termossensível Poli(N-isopropilacrilamida). A síntese deste gel é feita através de copolimerização por crescimento da cadeia, em solução, via radicais livres, envolvendo a reação entre espécies com ligação vinílica (N-isopropilacrilamida) e dienos (N,N'-metilenobisacrilamida).

Em vista disso, no item seguinte – II.3, será apresentada uma revisão sobre cinética de copolimerização via radicais livres.

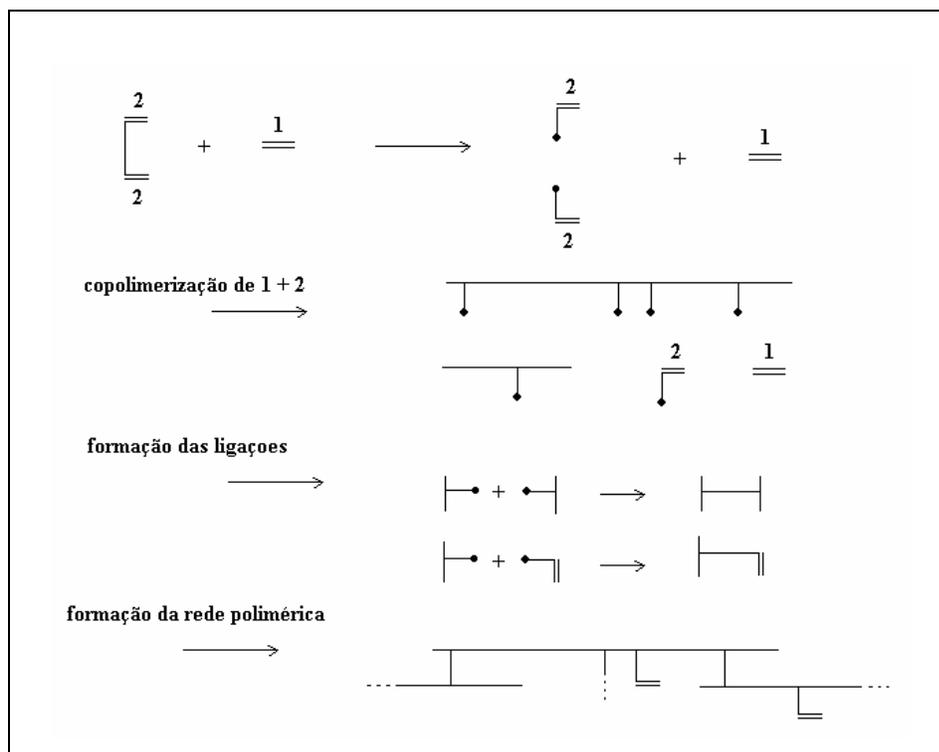
### **II.3 Cinética de copolimerização via radicais livres**

Conforme já dito, copolímeros são polímeros formados a partir de duas ou mais unidades monoméricas diferentes. 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 II.2, na qual A e B representam duas unidades monoméricas diferentes.



**Figura II.2:** Estruturas possíveis para os copolímeros.

Um mecanismo, como o apresentado na Figura II.3, pode ser assumido para a formação da rede polimérica a partir da reação entre espécies com ligação vinílica e dienos.



**Figura II.3:** Formação de rede polimérica entre um monômero vinílico e um dieno.

Como pode ser observado na Figura II.3, 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 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:



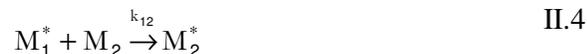
A reação é finalizada com a destruição do centro reativo.

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 II.3-II.6, as velocidades de desaparecimento dos monômeros são expressas da seguinte forma:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad \text{II.7}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad \text{II.8}$$

As Equações II.7 e II.8 podem ser divididas para se chegar na razão das velocidades com que os dois monômeros são adicionados ao copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad \text{II.9}$$

Devido à inviabilidade de medição dos valores de  $[M_1^*]$  e  $[M_2^*]$ , estas duas concentrações devem ser removidas da Equação II.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:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad \text{II.10}$$

A Equação II.10 é então rearranjada e combinada com a Equação II.9 e chega-se a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad \text{II.11}$$

Definindo-se os seguintes parâmetros:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{II.12}$$

E dividindo-se o numerador e o denominador do lado direito da Equação II.11 por  $k_{21}[M_2^*][M_2]$  chega-se a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_1[M_1] + r_2[M_2])} \quad \text{II.13}$$

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  $f$ :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad \text{II.14}$$

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

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad \text{II.15}$$

Combinando as Equações II.14 e II.15 com a Equação II.13, obtém-se:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad \text{II.16}$$

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

$$p_c = \frac{[\mathbf{A}] + [\mathbf{B}]}{[\mathbf{B}]\bar{X}_w} \quad \text{II.17}$$

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

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:

$$p_c = \frac{([A]^2 + 2[A][B] + r[B]^2)^2}{\bar{X}_w [B]([A] + [B])(r_2 [B] + [A])^2} \quad \text{II.18}$$

Que se reduz a:

$$p_c = \frac{[A]r_1^2}{[B]\bar{X}_w} \quad \text{II.19}$$

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

### Reatividade

Na Equação II.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 II.3 dividida pela Equação II.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 II.3 e II.4, conclui-se que, nesta situação, a propagação da cadeia se dá mais pela Equação II.3 que pela Equação II.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 II.4 que pela Equação II.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 têm 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 equimolares 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:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} \frac{\exp(E_{12} - E_{11})}{RT} \quad \text{II.20}$$

sendo  $E_{11}$  e  $A_{11}$  a energia de ativação da reação de propagação e o fator de frequência 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).

### Comportamento de Arrhenius

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:

$$k(T) = k_0 T^m e^{-E/RT} \quad \text{(II.20)}$$

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 II.20 pode ser escrita na forma logarítmica:

$$\ln k_A(T) = \ln k_0 - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.21})$$

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).

#### II.4 Géis poliméricos

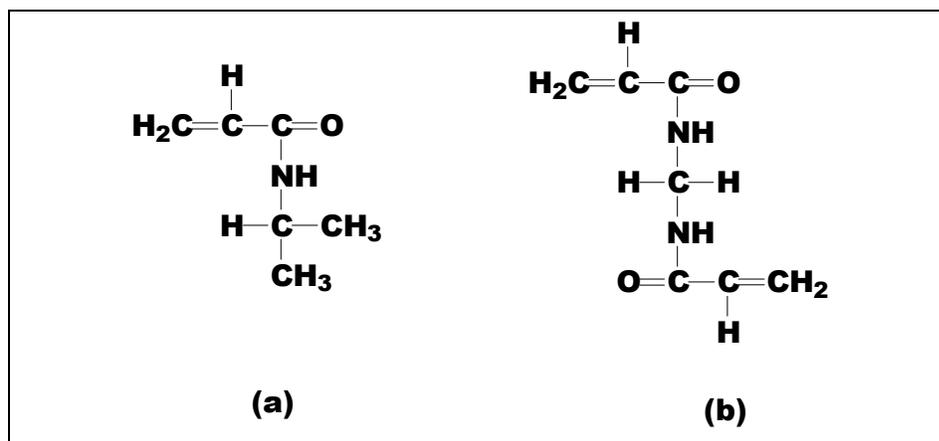
Um gel pode ser definido como sendo uma rede polimérica que se expande quando em contato com um solvente, não ocorrendo a dissolução no mesmo, devido ao fato da presença de ligações cruzadas, reticulações, que conservam a estrutura de rede que o gel possui (FLORY, 1953). Especificamente, hidrogéis são géis que podem se expandir na presença de um solvente aquoso (WANG *et al.*, 1993).

Muitos hidrogéis poliméricos exibem mudanças drásticas no volume em resposta a estímulos externos como mudanças na composição do solvente, pH, campo elétrico e temperatura (TANAKA *et al.*, 1980; TANAKA, 1981; TANAKA *et al.*, 1982; ILAVSKY *et al.*, 1982; ILAVSKY & HROUZ, 1983; FREITAS, 1986, FREITAS *et al.*, 1987).

A estrutura de rede que o gel apresenta é constituída de cadeias poliméricas longas, de forma a se ter um emaranhado, estando essas redes interconectadas por meio das ligações cruzadas. O espaço entre as cadeias em rede no gel expandido pelo qual é possível a passagem de solutos é definido como sendo a “porosidade” ou “porosidade molecular”. Redes macroporosas possuem usualmente um intervalo de dimensão de  $10^1$  a  $10^4$  Å (OKAY, 2000). A rede tridimensional do gel é estabilizada pelas ligações cruzadas, que podem ser atribuídas a ligações covalentes, emaranhados físicos, cristalitos, complexos de cargas, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e hidrofóbicas (GEHRKE, 1993).

Hidrogéis poliméricos podem ser sintetizados a partir de reações de polimerização por crescimento da cadeia via radical livre. O Poli(N-isopropilacrilamida) - PNIPAAm, foco do presente estudo, é um hidrogel polimérico que pode ser formado pela copolimerização entre o monômero N-isopropilacrilamida - NIPAAm e o agente reticulante N,N'-Metilenobisacrilamida – MBAAm, via mecanismo de radical livre. As reações em cadeia precisam da presença de um iniciador. No caso em estudo, um sistema redox, persulfato de amônio e metabissulfito de sódio, é utilizado como iniciador.

A Figura II.4 mostra as estruturas dos monômeros envolvidos na síntese do Poli(N-isopropilacrilamida), monômero principal e agente reticulante.



**Figura II.4:** (a) Estrutura química do monômero vínflico N-isopropilacrilamida (NIPAAm) e (b) do monômero divínico (agente reticulante) N, N'-metilenobisacrilamida (MBAAm).

## II.5 Géis Termossensíveis

Um gel termossensível é aquele que é capaz de exibir um comportamento de expansão/contração como uma função da variação de temperatura. O hidrogel é capaz de se expandir quando em contato com a água e reter uma fração desta em sua estrutura tridimensional (FLORY, 1953). Uma pequena variação na temperatura produz uma grande variação no grau de expansão. O grau de expansão é uma medida importante para a caracterização do gel. Pode ser mássico ou volumétrico.

O grau de expansão mássico ( $x_m$ ) é a razão entre a massa do gel expandido ( $m_{ge}$ ) e a massa do gel seco ( $m_{gs}$ ):

$$x_m = \frac{m_{ge}}{m_{gs}} \quad \text{II.20}$$

O grau de expansão volumétrico  $G_{ev}$ , ou volume relativo é a razão entre o volume do gel expandido ( $V_{ge}$ ) e o volume do gel seco ( $V_{gs}$ ):

$$G_{ev} = \frac{V_{ge}}{V_{gs}} \quad \text{II.21}$$

As medidas devem ser realizadas quando o gel atinge o equilíbrio com o meio com o qual está em contato, sendo este um estado no qual o gel não mais apresenta variação no seu volume. Outra medida relevante é a fração volumétrica do gel  $\phi$ . A fração volumétrica é o inverso do volume relativo:

$$\phi = \frac{1}{G_{ev}} \quad \text{II.22}$$

Substituindo a Equação II.21 em II.22, chega-se a:

$$\phi = \frac{I}{V_{ge}/V_{gs}} = \frac{V_{gs}}{V_{ge}} \quad \text{II.23}$$

Conforme notação sugerida por Hjerten (HJERTEN, 1962), um gel, quanto à composição monomérica, pode ser identificado por dois números, escrita na forma: gel AxB. O primeiro termo, A, corresponde à massa total dos monômeros ( $M_T$ ), em % p/v. A massa total de monômeros envolve o monômero principal,  $M_P$ , e o agente reticulante,  $M_R$ . O segundo termo, B, refere-se à quantidade de agente reticulante, em %, p/p do total de monômeros. O cálculo da quantidade de iniciadores também é feito em relação à porcentagem massa/massa do total de monômeros. Como exemplo, para se preparar um gel 10x1 em 20mL de solução, usando-se a concentração de iniciadores de 0,02%, os valores que devem ser usados serão: para uma de massa total de monômeros 2,0g, 0,02g de agente reticulante, 1,98g de monômero principal e 0,0004g iniciadores.

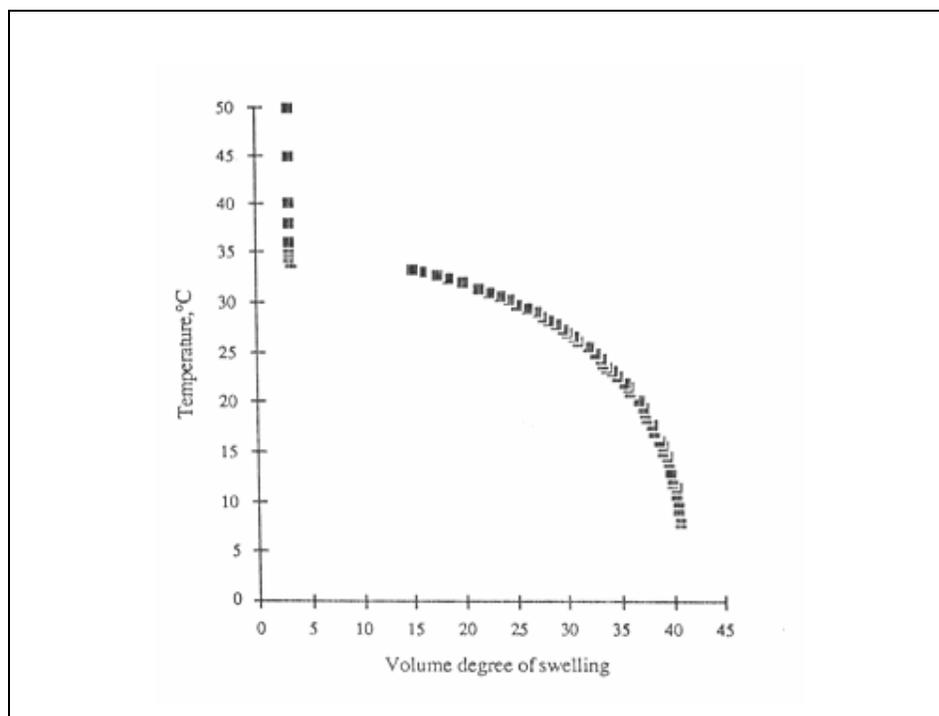
## II.6 Aplicações de géis poliméricos

Devido ao seu comportamento de fases, caracterizado por transições entre estados contraídos (separação de fases) e estados expandidos (solução), contínuas ou descontínuas, em função das condições da vizinhança – pH, temperatura, composição do solvente, campo elétrico, entre outras – géis poliméricos têm sido utilizados em diversas aplicações, incluindo seu uso em processos de concentração e purificação de soluções de macromoléculas (FREITAS E CUSSLER, 1987b), dispositivos de liberação controlada de medicamentos, purificação de águas residuais e usos diversos na área médica, entre outras.

O emprego do gel PNIPAAm em processos de separação e concentração de soluções está diretamente relacionado à característica de expansão e contração em resposta às variações de temperatura do ambiente em que este se encontra. O gel PNIPAAm possui um ponto de transição denominado Temperatura de Solução Crítica Inferior (TSCI), de modo que em temperaturas inferiores a este ponto o gel se expande até atingir um estado de equilíbrio. À medida que a temperatura é elevada, o gel se contrai, passando por uma transição de fase descontínua, em torno de 33°C. Devido ao fato do gel PNIPAAm apresentar esta resposta em função da variação da temperatura, o mesmo é classificado como sendo um gel termosensível. Aliado ao fato de que a estrutura do gel é formada por redes reticuladas que dão um aspecto poroso ao gel, processos se utilizam deste comportamento de expansão / contração do gel para separar substâncias que possam penetrar no gel de substâncias que tenham um tamanho grande o bastante para não penetrar nessa estrutura porosa (FREITAS E CUSSLER, 1987a).

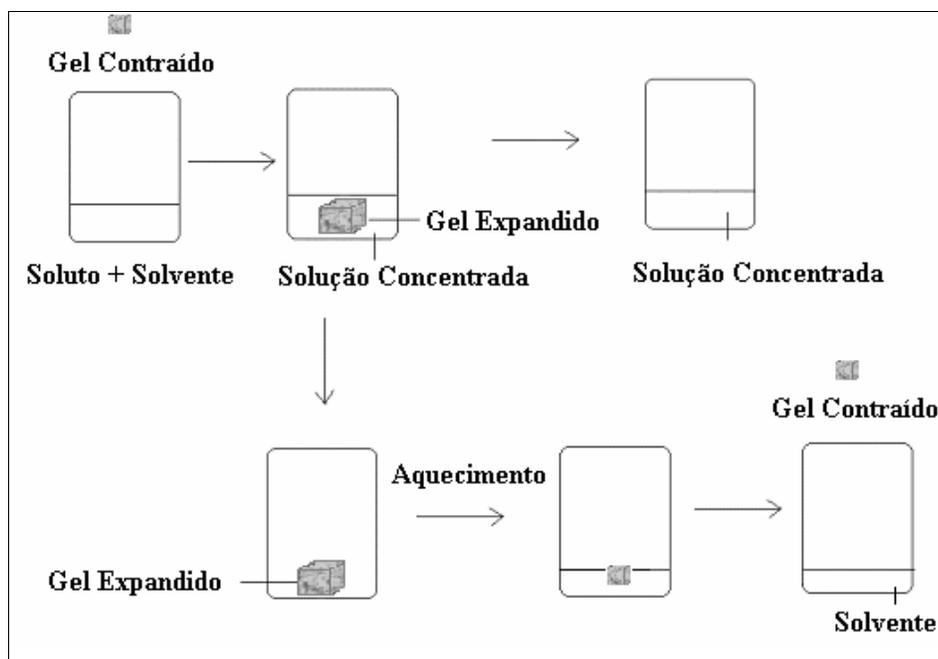
Para o entendimento da cinética de expansão e contração do gel, diversos estudos foram realizados para determinar o mecanismo envolvido neste comportamento. Estudar as mudanças na estrutura interna do gel durante a expansão / contração permite o entendimento das interações hidrofílicas e hidrofóbicas sugeridas para a compreensão desse comportamento (OHTA *et al.*, 1991; TANAKA *et al.*, 1998; SHIROTA *et al.*, 1998; SUN *et al.*, 2003). O estudo da termodinâmica envolvida e da transição de fase do gel também é de grande importância para elucidar a cinética de expansão / contração

do gel (FLORY, 1953; AFROZE *et al.*, 2000; SOUSA, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 2004). A transição descontínua que o gel possui pode ser visualizada na Figura II.5.



**Figura II.5:** Comportamento de expansão / contração do gel PNIPAAm (FREITAS, 1986).

É baseado nesse comportamento de fases apresentado que o processo de separação utilizando o gel é proposto (Figura II.6). Neste processo, o gel contraído é introduzido dentro da solução aquosa a qual pretende-se concentrar. Ocorre, então, a expansão do gel na solução e as espécies menores e/ou de maior afinidade com a rede polimérica são absorvidas excluindo-se espécies maiores e/ou de menor afinidade. Quando o gel atinge seu equilíbrio de expansão, realiza-se a separação física entre o gel e o refinado, expondo-se o gel a um ambiente de temperatura acima da TSCI, de forma a proporcionar a contração do gel e a liberação do extrato. Depois do processo descrito, o gel pode ser reutilizado em um novo processo ou no mesmo para obtenção de uma solução ainda mais concentrada.



**Figura II.6:** Processo de separação utilizando o gel PNIPAAm.

A solubilidade do gel é um comportamento relacionado às interações hidrofílicas e hidrofóbicas apresentadas pela rede do gel. Em temperaturas abaixo da TSCI, as interações hidrofílicas prevalecem, fazendo com que a água “solubilize” o gel, provocando o efeito da expansão do mesmo. Acima da TSCI, as ligações responsáveis pelas interações hidrofílicas são desfeitas e, então, o gel torna-se insolúvel. Este último é o efeito de contração do gel. Nas acrilamidas substituídas, as mudanças significativas da expansão do polímero em água em resposta à temperatura podem ser atribuídas ao delicado balanço hidrofílico / hidrofóbico da cadeia polimérica e afetado pelo tamanho, configuração e mobilidade das cadeias laterais alquil. O desenvolvimento das transições pode ocorrer em um balanço hidrofílico / hidrofóbico ótimo (OKANO *et al.*, 1990).

Um estudo das modificações superficiais do gel em função da variação da temperatura constatou a existência da formação de uma camada em forma de pele que provoca um acúmulo da pressão hidrostática interna do gel. A magnitude da pressão interna pode ser controlada pelo volume do gel, mudanças na temperatura interna e hidrofobicidade

da rede polimérica. O efeito de grandes pressões internas no gel pode ser proporcionado por temperaturas elevadas de contração, volumes grandes e mais redes poliméricas hidrofóbicas (KANeko *et al.*, 1995).

## II.7 Características do gel *versus* Parâmetros de Síntese

As características finais apresentadas pelo gel são essencialmente dependentes das condições em que a síntese é realizada. As principais condições de síntese que podem ser variadas são a concentração dos iniciadores, do monômero principal e do agente reticulante, temperatura de síntese e solvente. Propriedades específicas são muitas vezes desejadas para adequação no processo em que o gel será empregado. Um exemplo de uma propriedade que pode ser aprimorada é o tempo de expansão e contração do gel, que é desejado ser o mínimo possível para que processos, tais como o emprego do gel para separação, sejam otimizados. Uma das maneiras de se ter velocidades maiores de expansão e contração é sintetizar géis macroporosos. Características como rigidez, tempo de gelificação e propriedades térmicas também podem ser modificadas a partir das condições de síntese.

A despeito da importância dos diversos parâmetros de síntese nas características dos géis obtidos, poucos estudos têm sido feitos nessa direção, o que justifica o presente trabalho.

Avaliando-se a dependência das características físicas e químicas do hidrogel PNIPAAm devido à variação de temperatura de preparação, verificou-se que a opacidade do gel foi bastante dependente da temperatura de polimerização, sendo que o gel preparado a 18°C foi totalmente transparente e o preparado a 23°C, branco e totalmente opaco. A TSCI diminuiu com o aumento da temperatura de síntese. Em relação à capacidade de expansão e rapidez de contração, foi demonstrado que as não homogeneidades presentes quebram a continuidade do polímero e reduzem a elasticidade do gel e, com isso, hidrogéis preparados em temperaturas maiores possuem menor grau de expansão (RATHJEN *et al.*, 1995).

Realizando-se a síntese do hidrogel PNIPAAm em uma temperatura acima da TSCI, foi encontrado que o gel preparado a 50°C pode expandir até o estado de equilíbrio até cinco vezes mais rapidamente que o gel preparado a 4°C. Também foi verificado que o gel preparado a 50°C possui uma velocidade maior de expansão e contração em torno da TSCI, fato associado à existência de uma estrutura macroporosa. O gel macroporoso possui uma maior distribuição do tamanho dos poros (YAN E HOFFMAN, 1995).

O tempo de gelificação e o grau de expansão do gel PNIPAAm 10x1 foram avaliados em função da temperatura de síntese e a concentração de iniciadores. Os resultados mostraram que géis preparados em temperaturas maiores possuem maior grau de expansão e são obtidos em tempos de gelificação menores que os preparados em temperaturas menores. Entretanto, para temperaturas elevadas de síntese, os dados de tempo de gelificação e grau de expansão não foram reprodutíveis. A não reprodutibilidade foi atribuída ao fato de que em reações de polimerização em cadeia, considera-se que os monômeros são adicionados aleatoriamente e, portanto, quando a reação termina em um tempo curto, tem-se uma maior probabilidade de se obter géis aleatoriamente diferentes. Quando se aumenta a concentração de iniciador, o tempo de gelificação diminui, devido ao fato de existir mais centros ativos disponíveis para reagir. Não foi verificada a reprodutibilidade nos dados em concentrações baixas de iniciadores, fato também relacionado à formação aleatória do gel (TEIXEIRA E FREITAS, 1991).

Um estudo da variação da temperatura de preparação do gel e da concentração inicial do monômero principal mostrou que as redes macroporosas do gel PNIPAAm podem ser formadas na temperatura de preparação de 22,5°C, em concentrações iniciais do monômero principal maiores que 5% (SAYL E OKAY, 2002).

Ao se estudar a cinética de contração do gel PNIPAAm, preparado a várias temperaturas, fazendo-se uma análise das não homogeneidades nos géis, foi demonstrado que em relação às propriedades ópticas, os géis variam de transparente a opaco com o aumento da temperatura e, em relação às propriedades mecânicas, o gel

muda de elástico para viscoelástico. Estas mudanças observadas nas propriedades mecânicas e ópticas sugerem que os géis preparados em altas temperaturas são heterogêneos (TANAKA *et al.*, 2002).

A variação das concentrações iniciais do monômero principal, NIPAAm, e do agente reticulante, MBAAm, interferem de maneira significativa nas propriedades físicas do gel obtido. Géis preparados com maiores concentrações de MBAAm se contraem mais rapidamente do que os preparados com valores menores de concentração. Já em relação à concentração de NIPAAm, os géis que exibem contração mais rápida são aqueles preparados com concentrações mais baixas em relação aos que são preparados com valores maiores de concentração (SHIBAYMA E NAGAI, 1999).

Analisando-se o efeito da concentração de monômero principal e agente reticulante no gel PNIPAAm, preparado a 25°C, verificou-se que o aumento da quantidade do monômero principal não interfere no tempo de gelificação nem na eficiência de reticulação, apenas no grau de expansão, que diminui com o aumento da quantidade de monômero principal. Já o aumento de agente reticulante diminui o tempo de gelificação e o grau de expansão do gel. A eficiência de gelificação também diminui bastante (GEHRKE *et al.*, 1986).

Uma das técnicas alternativas para obtenção do gel é a partir da aplicação de raios gama na solução de NIPAAm. Com o uso desta técnica, foi obtido um gel PNIPAAm opaco de estrutura microporosa. No entanto, as propriedades deste gel microporoso obtido foram as mesmas que os géis homogêneos preparados pelas técnicas convencionais apresentam. Este gel apresentou uma TSCI em torno de 33°C, possuindo uma velocidade maior de expansão / contração com a mudança na temperatura. (KISHI *et al.*, 1997). Também é possível a produção de géis em solução aquosa utilizando irradiação UV com a vantagem de não ser necessário o uso de agentes reticulantes, aquecimento e aditivos, exceto o persulfato (IKKAI E ADACHI, 2004). O gel PNIPAAm termossensível com resposta rápida foi sintetizado por polimerização e reticulação espontâneas no monômero NIPAAm em solução aquosa por feixe de

elétrons e irradiação gama e investigou-se seu comportamento de equilíbrio e dinâmica de expansão (PANDA *et al.*, 2000).

A pressão de preparação também é um fator que influencia nas características finais do gel. Quando o gel PNIPAAm foi preparado sob alta pressão, em torno de 200 MPa, foi visto que a rede do gel possui estrutura não homogênea, sendo que estes géis se contraem a um taxa muito mais rápida do que os géis considerados homogêneos (KITADA, 2001).

## II.8 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC é uma técnica capaz de medir a diferença entre uma referência e uma amostra ao se submeter esta a uma mudança controlada de temperatura. Uma maneira de se obter dados de capacidade calorífica e mudanças entálpicas utilizando-se da DSC, é submeter a amostra a mudanças na taxa de aquecimento em relação à referência. Os experimentos de DSC podem ser realizados tanto em condição isotérmica ou variando-se a temperatura com o tempo.

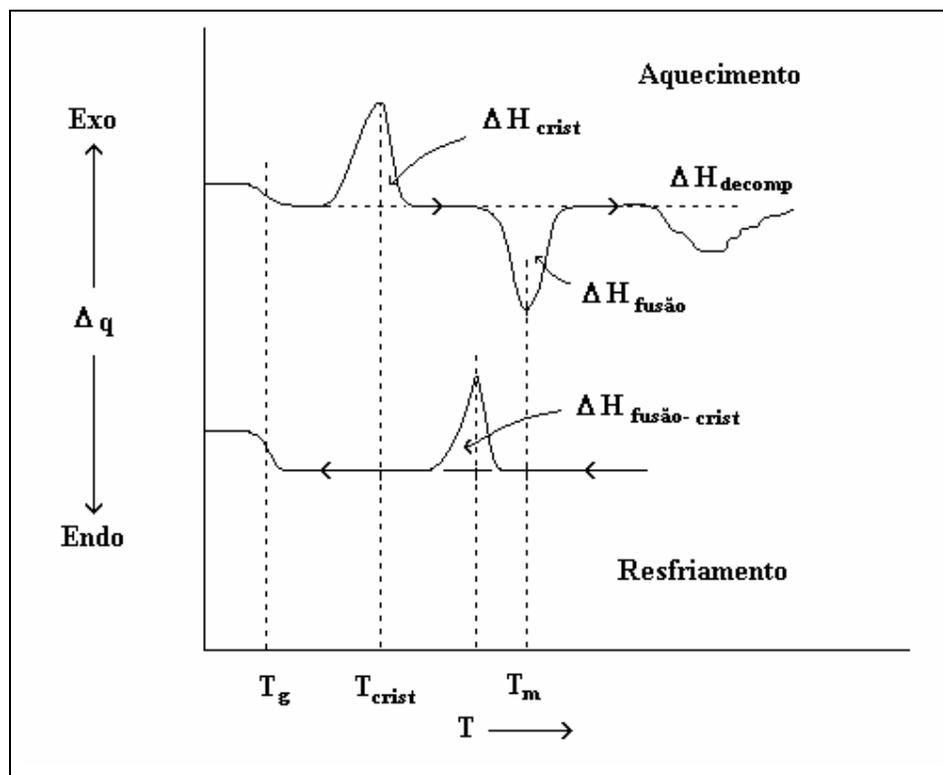
A amostra e o material de referência são colocados em pequenas células que devem estar hermeticamente seladas para reter quaisquer materiais voláteis.

A DSC é capaz de registrar todos os eventos térmicos incluindo as reações químicas, transições físicas, liberação de deformações e perdas por volatilidade e decomposição (GRULKE, 1994).

A Figura II.7 mostra uma curva típica obtida em experimentos de DSC para um aquecimento e resfriamento de uma amostra polimérica. Nesta figura, é possível detectar os eventos exotérmicos como picos e os endotérmicos como vales. Em temperaturas mais baixas, são observadas pequenas mudanças no fluxo de energia dentro da amostra, em relação à referência, sendo que a curva de fluxo de calor é horizontal. Muitos polímeros têm uma quantidade significativa de material amorfo ao

exibir uma transição vítrea. Em  $T_g$ , a capacidade calorífica do material muda a curva que exibe uma queda para valores inferiores de fluxo de calor.  $T_g$  é um evento endotérmico com fluxos de calor dentro da amostra associados ao movimento dos segmentos da cadeia.

Um evento de extrema importância para os géis poliméricos é a Temperatura de Solução Crítica Inferior (TSCI). Esta temperatura pode ser determinada pelo uso da técnica de DSC, sendo este evento observado como um vale, por se tratar de um evento endotérmico.



**Figura II.7:** Curva Típica de um experimento de DSC.

## II.9 Planejamento Estatístico de Experimentos

O planejamento estatístico trata-se de um método que possibilita a análise das respostas de interesse a partir da variação de todos os parâmetros ao mesmo tempo. Foi escolhido um planejamento  $2^4$ , ou seja, um planejamento de dois níveis a partir de quatro parâmetros. O nível inferior foi definido com o sinal negativo (-) e o superior com o sinal positivo (+).

A partir das respostas obtidas nos experimentos são calculados os efeitos que podem ser efeitos principais ou efeitos de interação. O efeito principal é definido como sendo a média entre os valores de resposta para dois níveis estudados. O efeito de interação corresponde aos efeitos de dois parâmetros simultaneamente. Para que os efeitos sejam calculados de uma única vez através de operação de matrizes, é necessário montar uma tabela de coeficientes de contrastes. Esta tabela é montada acrescentando-se à matriz de planejamento, uma coluna de sinais positivos, a primeira, e as correspondentes aos efeitos de interação são calculadas pelo produto dos sinais das colunas correspondente a cada efeito desejado.

Para calcular cada efeito faz-se o produto de cada coluna pelo valor da resposta obtida correspondente a cada ensaio, somam-se estes valores e divide-se pela metade do número de ensaios realizados. Para avaliar se os efeitos são significativos deve-se construir um intervalo de confiança para os valores obtidos, usando-se o valor do erro padrão e a distribuição de Student (BARROS *et al.*, 1995).

$$\hat{\eta} - t_v \times s(\text{efeito}) < \eta < \hat{\eta} + t_v \times s(\text{efeito}) \quad \text{II.24}$$

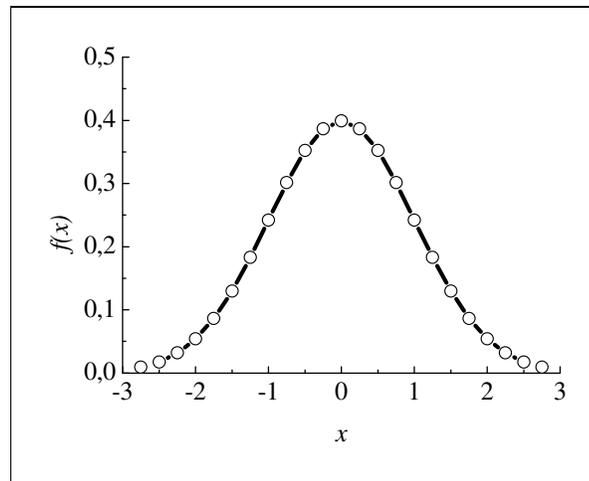
Na Equação II.24,  $\eta$  representa o verdadeiro valor do efeito, ou seja, o valor populacional, e o acento circunflexo indica a estimativa desse valor a partir dos ensaios. Fazendo-se uma aplicação prática dessa equação, avalia-se que só se devem considerar estatisticamente significativos os efeitos cujas estimativas, obtidas no experimento, forem superiores em valor absoluto ao produto do erro padrão pelo ponto da distribuição Student, porque só assim o intervalo de confiança não incluirá o valor zero.

### Análise por meio de gráficos normais

Além da análise de significância dos efeitos, a construção de gráficos normais também é uma ferramenta importante que pode ser usada para distinguir quais valores correspondem aos efeitos daqueles que são devido apenas a ruídos do processo. A partir da definição de probabilidade cumulativa, toma-se uma variável aleatória  $x$  distribuída normalmente. Essa distribuição obedecerá à seguinte equação:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad \text{II.25}$$

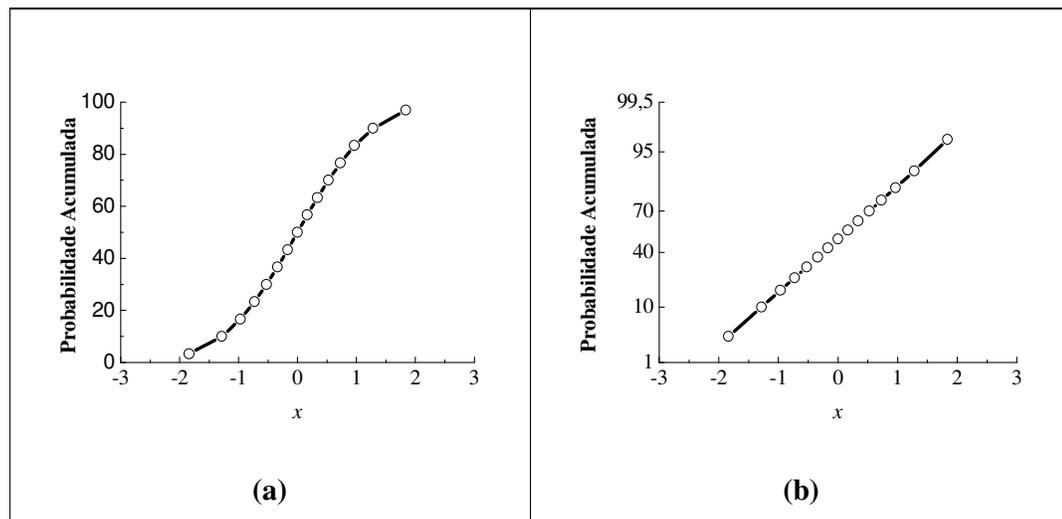
A representação gráfica desta equação é uma curva em forma de sino, conforme pode ser visto na Figura II.8.



**Figura II.8:** Representação gráfica da Equação II.25.

Tomando-se um valor específico de  $x$ ,  $x_1$  por exemplo, a área da cauda à esquerda de  $x_1$ , Figura II.8, é o que se chama de probabilidade cumulativa do valor  $x_1$ . Essa área é a área correspondente à probabilidade de se observar um valor de  $x$  menor ou igual a  $x_1$ . Esse valor aumenta à medida que  $x$  se desloca para a direita, tendendo para 1, que

corresponde ao valor total da área sob a curva da Figura II.8, quando  $x$  tende para  $+\infty$ . O gráfico de probabilidade cumulativa possui a forma de uma curva monotonamente crescente, em forma de  $S^3$ , indo de forma assintótica de zero, à esquerda para 1, à direita, Figura II.9a. Porém, se esses dados forem apresentados numa escala de probabilidade normal, os pontos serão ajustados a uma reta, Figura II.9b. Essa mudança na escala de apresentação dos dados permite uma análise do teste de hipótese nula.



**Figura II.9:** (a) Probabilidades acumuladas para uma amostra aleatória de uma população normal padronizada. (b) Os mesmos pontos colocados numa escala de probabilidade normal.

Ao tomar-se uma amostra aleatória com 16 ensaios realizados, para representar essa amostra em um gráfico normal, a primeira ação que deve ser feita é colocar os valores da resposta obtida em ordem crescente. Tomando-se a hipótese de que cada elemento dessa amostra represente uma fatia da amostra total, o primeiro elemento irá representar 6,67% da área total da distribuição. Esse primeiro elemento representa os primeiros 6,67% da cauda à esquerda, o segundo elemento representa a região que vai de 6,67% a 13,33%, e os outros elementos são assumidos da mesma forma até o último elemento que representa a região de 93,33 a 100%. A próxima etapa é associar a cada ponto, a probabilidade acumulada do centro do intervalo que ele representa. Desta forma, o primeiro ponto que se encontra no intervalo que vai de 0 a 6,67% corresponde à

probabilidade acumulada de 3,33%, todos são calculados similarmente até o último intervalo que vai de 93,33 a 100% e cujo valor correspondente à probabilidade acumulada é 96,67%. Esses pontos quando são colocados em um gráfico de escalar linear possui a forma de uma curva sigmóide como é mostrado na Figura II.9a. No entanto, se o eixo for mudado para uma escala de probabilidade normal, os postos serão ajustados sob a forma de uma reta, Figura II.9b.

Fazer um teste da hipótese nula, que corresponde a dizer que os valores numéricos obtidos refletem apenas os erros aleatórios do processo, é da mesma forma afirmar que nenhum dos 15 efeitos calculados no planejamento  $2^4$  existe de fato, ou seja, que o verdadeiro valor deles é zero. Esta hipótese é testada pela aplicação do teorema do limite central, considerando-se que os efeitos pertencem a uma amostra aleatória retirada de uma distribuição aproximadamente normal, com média populacional zero. Pode-se então traçar um gráfico normal dos quinze valores dos efeitos e usá-lo para testar a hipótese de que esses efeitos não existem (BARROS *et al.*, 1995).

### III. METODOLOGIA

Conforme dito no Capítulo I - Introdução, o presente trabalho tem por objetivo o estudo de alguns parâmetros de síntese do gel termossensível Poli(N-isopropilacrilamida), estabelecendo o seu efeito associado a algumas características do gel obtido. Os resultados serão correlacionados em termos da cinética de copolimerização por crescimento da cadeia, via radicais livres, analisando-se o efeito isolado de cada variável e o efeito conjugado.

Nesse sentido, foram escolhidos quatro parâmetros a serem estudados: concentração de monômero principal – NIPAAm, concentração de agente reticulante – MBAAm, temperatura de síntese e concentração de iniciadores. Para cada um desses parâmetros foram escolhidos, inicialmente, dois níveis.

Foram selecionadas as seguintes variáveis-resposta a serem estudadas: tempo de gelificação, grau de expansão volumétrico e temperatura de transição de fases. Dessas, a mais importante para o presente estudo é a primeira, que é uma variável cinética. As outras duas, variáveis termodinâmicas, são importantes tendo em vista as diversas aplicações sugeridas para os géis termossensíveis.

Com esta definição, as seguintes etapas metodológicas foram desenvolvidas:

- 1) Planejamento estatístico de experimentos;
- 2) Purificação do monômero principal;
- 3) Síntese dos géis;
- 4) Determinação do tempo de gelificação;
- 5) Determinação do grau de expansão volumétrico;
- 6) Determinação da temperatura de transição de fases;
- 7) Análise qualitativa do efeito dos diversos parâmetros estudados;
- 8) Correlação desses efeitos com a cinética de polimerização

A seguir, serão descritas as diversas etapas da metodologia.

### III.1 Planejamento estatístico de experimentos

Esta etapa visava o desenvolvimento do planejamento experimental estatístico que pudesse auxiliar na escolha de parâmetros de síntese com maior relevância na síntese do gel PNIPAAm.

A Tabela III.1 apresenta os fatores com os respectivos níveis. O nível inferior foi definido com o sinal negativo (-) e o superior com o sinal positivo (+).

**Tabela III.1:** Fatores estudados e níveis

Fator		Nível	
		( - )	( + )
1	Concentração de NIPAAm (mol/L)	0,874	1,749
2	Concentração de MBAAm (mol/L)	$6,485 \times 10^{-3}$	$12,97 \times 10^{-3}$
3	Concentração de Iniciadores ( % p/p )	0,25	0,5
4	Temperatura ( °C )	8	16

Os valores do nível inferior foram escolhidos por terem sido sugeridos como sendo capazes de produzir géis reprodutíveis (TEIXEIRA E FREITAS, 1991). Para estudar o efeito dos fatores nas respostas, o nível superior foi definido como sendo o dobro dos valores do nível inferior. As concentrações de monômero foram calculadas em mol/L e as de iniciadores foram calculadas de acordo com a nomenclatura de Hjerten (HJERTEN, 1962).

As variáveis-resposta analisadas foram:

- √ Tempo de gelificação;
- √ Grau de expansão volumétrico;
- √ Temperatura de transição de fases.

A Tabela III.2 apresenta os ensaios e as ordens de suas realizações que foram construídas de maneira aleatória:

**Tabela III.2:** Ensaios e ordem de realização

Ensaio	1	2	3	4	Ordem
1	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	10
2	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	1
3	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	8
4	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	13
5	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	3
6	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	14
7	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	7
8	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	16
9	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	4
10	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	12
11	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	6
12	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	5
13	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	15
14	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	2
15	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	9
16	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	11

**Legenda:** **1:** Concentração de NIPAAm (mol/L), **2:**Concentração de MBAAm (mol/L),  
**3** Concentração de Iniciadores ( % ); **4:**Temperatura ( °C )

### III.2 Purificação do Monômero

O monômero NIPAAm (Aldrich) foi purificado pelo método de recristalização. Foram pesados 20 gramas do monômero que foram dissolvidos numa solução contendo 36mL de hexano e 4mL de tolueno. A mistura foi aquecida sob agitação até a temperatura de 50°C, que foi mantida durante 15 minutos. A solução foi deixada à temperatura ambiente até que fosse observada a precipitação do monômero. A fase sólida foi filtrada em funil Buchner. Este sólido filtrado foi dissolvido em uma solução contendo 26mL de hexano e 2,6mL de tolueno. O sólido decantado também foi filtrado. Este procedimento foi repetido até que sólido obtido adquirisse coloração branca (Sousa, 1993).

### III.3 Síntese do Gel PNIPAAm

Os recipientes utilizados para as sínteses foram tubos de vidro inicialmente fechados com uma rolha na parte inferior do tubo e depois do início da reação fechados na parte superior. Para todas as sínteses realizadas o monômero N-isopropilacrilamida (Aldrich) foi dissolvido juntamente com o agente reticulante N',N'-metilenobisacrilamida (Aldrich padrão eletroforese) em água destilada deionizada. A solução foi submetida a borbulhamento de nitrogênio por 10 minutos para remoção do oxigênio. É fundamental a remoção do oxigênio da solução por esta ser uma reação via radical livre e, portanto, o oxigênio age como inibidor e retarda a reação, já que ele reage com os radicais formados. Decorridos 10 minutos, adicionou-se o Persulfato de Amônio - PA (Vetec P.A.) e borbulhou-se nitrogênio por 5 minutos. Em seguida, foi adicionado o Metabissulfito de Sódio - MS (Synth P.A. ACS) e novamente o nitrogênio foi borbulhado na solução. Concluída a adição do par redox – PA/MS, a entrada superior do tubo foi fechada com uma rolha de borracha. Após as sínteses, os géis foram cortados em forma de cubos e colocados em água destilada deionizada por 2<sup>4</sup> horas. Os géis foram submetidos a lavagem fazendo-se a troca da água e proporcionando-se a expansão e contração do gel para que fossem extraídos os resíduos reacionais. O procedimento foi repetido até se observar que a solução ficou totalmente transparente.

### **III.4 Experimentos de DSC ( Calorimetria Exploratória Diferencial)**

A temperatura de transição de fases dos géis foi determinada em um equipamento de DSC (Equipamento DSC 50 SHIMADZU acoplado à um analisador térmico TA-501 SHIMADZU). A faixa de temperatura da varredura foi de 20 a 45° C, com uma taxa de aquecimento de 3,5°C/min. A temperatura de transição de fases foi determinada por meio de análise gráfica, traçando-se uma tangente na curva correspondente ao início da transição. Os géis previamente lavados e cortados foram colocados em células de alumínio seladas. O fluxo de nitrogênio foi fixado em 20mL/min. As massas de gel para estes experimentos foram sempre inferiores a 5mg, de forma a se evitar o vazamento quando da contração dos géis.

### **III.5 Tempo de Gelificação**

O tempo de gelificação foi observado de acordo com o método de inclinação do tubo de reação. O tempo zero foi marcado a partir do momento em que o tubo foi fechado. O tempo final de gelificação foi estabelecido como sendo aquele no qual ao se inclinar o tubo de reação não mais ocorreu o escoamento da solução.

### **III.6 Grau de Expansão Volumétrico**

Para os experimentos de expansão e equilíbrio o gel foi passado através de uma peneira e secado por um período de tempo de, no mínimo, 8 horas sob vácuo, a uma temperatura de 50°C. Assumindo que esta condição era suficiente para a eliminação de qualquer umidade residual do gel. O gel seco foi colocado em uma proveta e a altura formada pelo volume do gel foi medida com o auxílio de um catetômetro. Adicionou-se água destilada e deionizada até a marca de 6mL, volume suficiente para o gel se expandir. Foram medidas as alturas correspondentes aos géis expandidos e os volumes foram calculados em relação às alturas iniciais do gel seco. Foram realizados experimentos na temperatura de 25°C.

Vale ressaltar que o grau de expansão volumétrico do gel é uma medida relativa e assume-se nessas medições que os espaços vazios entre as partículas do gel a qualquer temperatura se mantêm constantes. Esta aproximação é válida desde que o diâmetro da proveta seja muito maior que os tamanhos das partículas do gel.

#### **IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste item são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios que foram realizados tendo como base o planejamento estatístico de experimentos. Primeiramente serão apresentadas as respostas em razão de cada síntese e na seqüência a análise desses resultados a partir do tratamento estatístico previsto no planejamento de experimentos através do cálculo dos efeitos. Ainda dentro do propósito deste item, também será feita uma discussão em torno da interpretação física dos resultados.

##### **IV.1 Tempo de Gelificação**

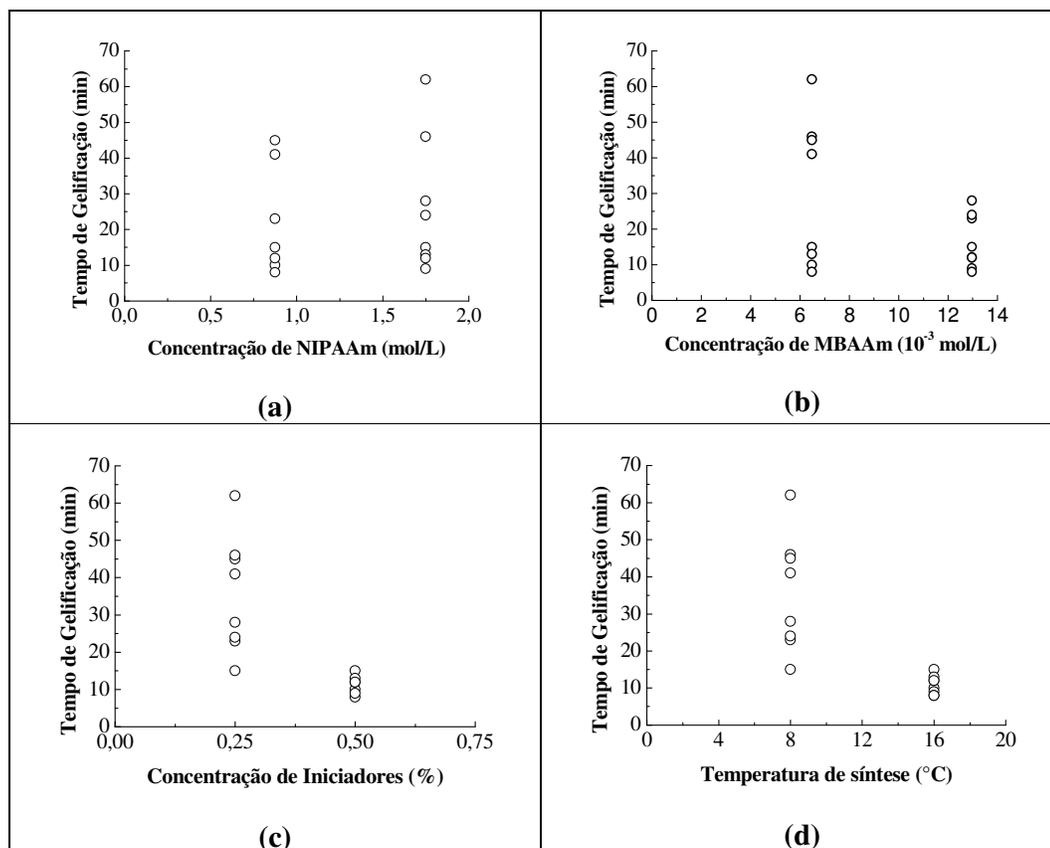
Os tempos de gelificação para todos os 16 géis sintetizados foram determinados como descrito no item III.5. Os resultados para todas as composições são mostrados na Tabela IV.1.

**Tabela IV.1:** Tempo de gelificação em minutos para os dezesseis géis sintetizados

Ensaio	1	2	3	4	t <sub>gel</sub> (min)
1	0,874	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	8	41
2	1,749	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	8	46
3	0,874	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	8	23
4	1,749	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	8	28
5	0,874	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	8	45
6	1,749	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	8	62
7	0,874	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	8	15
8	1,749	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	8	24
9	0,874	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	16	10
10	1,749	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	16	15
11	0,874	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	16	12
12	1,749	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	16	9
13	0,874	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	16	8
14	1,749	6,485 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	16	13
15	0,874	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	16	8
16	1,749	12,97 x 10 <sup>-3</sup>	0,5	16	12

**Legenda:** **1:** Concentração de NIPAAm (mol/L), **2:**Concentração de MBAAm (mol/L),  
**3** Concentração de Iniciadores ( % ); **4:**Temperatura ( °C )

A partir dos dados mostrados na Tabela IV.1, é possível fazer-se uma análise isolada entre os dados obtidos para o tempo de gelificação em função da temperatura de síntese. A Figura IV.1 mostra o gráfico gerado a partir dos dados de tempo de gelificação para os dois níveis dos quatro parâmetros analisados no planeamento.



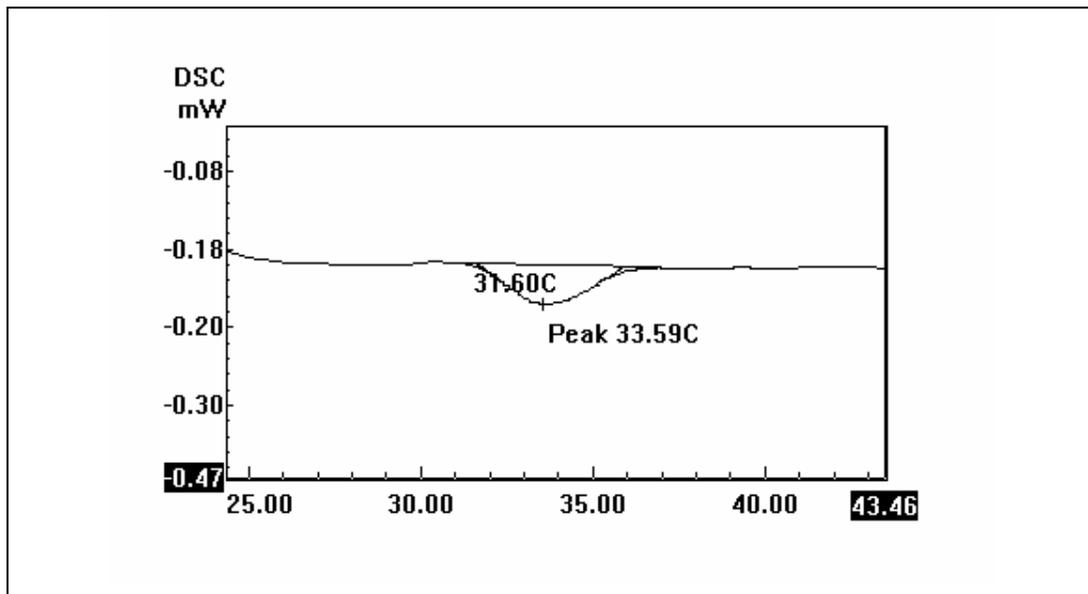
**Figura IV.1:** Relação entre os fatores de síntese e a variável resposta tempo de gelificação. (a) Tempo de gelificação (min) *versus* Concentração de NIPAAm (mol/L). (b) Tempo de gelificação (min) *versus* Concentração de MBAAm (mol/L). (c) Tempo de gelificação (min) *versus* Concentração de Iniciadores (%). (d) Tempo de gelificação (min) *versus* Temperatura de Síntese ( $^{\circ}$ C).

Analisando-se a Figura IV.1a é possível observar que alguns dos pontos referentes ao nível superior de concentração de NIPAAm parecem apresentar uma tendência de estarem localizados numa região correspondente a valores maiores do tempo de gelificação em relação aos pertencentes aos dados do nível inferior de concentração de NIPAAm. Na Figura IV.1b observa-se que no nível superior de concentração de MBAAm os pontos estão localizados numa região de valores de tempo de gelificação menores. Os pontos referentes ao nível superior de concentração de MBAAm, um grupo de pontos está localizado numa região onde os valores de tempo de gelificação são maiores que 40 minutos e o outro grupo numa região onde os valores são menores

que 20 minutos. Este tipo de distribuição sugere que este parâmetro, concentração de MBAAm, pode influenciar no tempo de gelificação de maneira conjugada com outra variável. O cálculo dos efeitos e a análise por gráficos de teste de hipótese nula são ferramentas que serão utilizadas para auxiliar a compreensão deste tipo de tendência observada. No gráfico que relaciona o tempo de gelificação com a concentração de iniciadores, Figura IV.1c, os pontos referentes ao nível inferior estão todos localizados numa região em que os valores da variável-resposta são nitidamente maiores que os do nível superior, o que também é observado para o parâmetro temperatura de síntese.

## IV.2 Experimentos de DSC

A temperatura de transição de fases foi medida da mesma forma feita por Rathjen e co-autores (RATHJEN *et al.*, 1995). Foi traçada uma tangente sob a curva descendente do vale correspondente á transição de fases do gel. A Figura IV.2 mostra um exemplo para a TSCI do gel obtido no ensaio 6. Este método gráfico foi aplicado para analisar a TSCI de todos os géis sintetizados.



**Figura IV.2:** Um exemplo de uma curva de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) do gel preparado no ensaio de número 5. A temperatura de transição de fases foi de 31,60 °C.

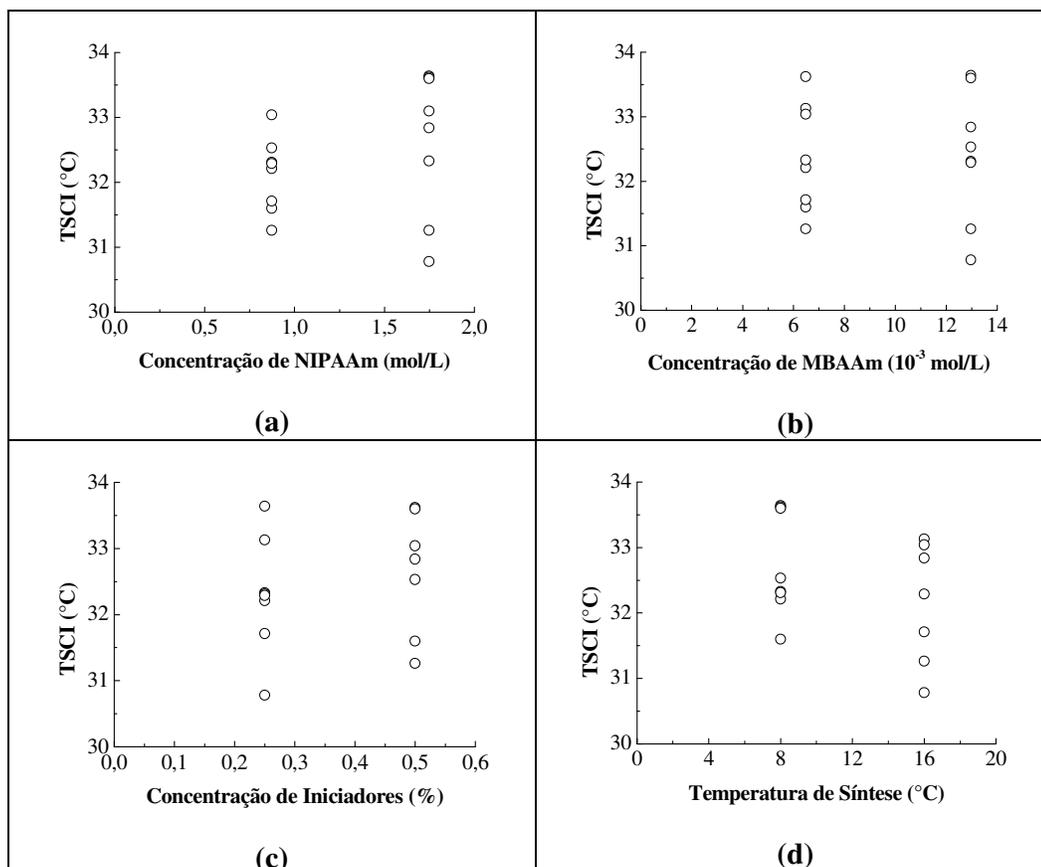
Os valores das TSCI obtidas para cada gel são mostrados na Tabela IV.2.

**Tabela IV.2:** Temperatura de transição de fases para os dezesseis géis sintetizados

Ensaio	1	2	3	4	TSCI (° C)
1	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	32
2	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	32
3	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	32
4	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	34
5	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	32
6	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	34
7	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	33
8	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	34
9	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	32
10	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	33
11	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	32
12	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	31
13	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	33
14	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	31
15	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	31
16	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	33

**Legenda:** **1:** Concentração de NIPAAm (mol/L), **2:**Concentração de MBAAm (mol/L),  
**3** Concentração de Iniciadores ( % ); **4:**Temperatura ( °C )

A partir dos dados mostrados na Tabela IV.2 foi feita uma comparação isolada entre os dados obtidos para o tempo de gelificação em função da temperatura de solução crítica inferior. A Figura IV.3 mostra o gráfico gerado a partir dos dados de temperatura de transição de fases para os dois níveis dos parâmetros estudados.



**Figura IV.3:** Relação entre os fatores de síntese e a variável resposta Temperatura de Transição de Fases. (a) TSCI (°C) *versus* Concentração de NIPAAm (mol/L). (b) TSCI (°C) *versus* Concentração de MBAAm (mol/L). (c) TSCI (°C) *versus* Concentração de Iniciadores (%). (d) TSCI (°C) *versus* Temperatura de Síntese (°C).

Avaliando-se a Figura IV.3 observa-se que os gráficos das Figuras IV-3a, IV-3b e IV-3c não apresentam qualquer tendência de fácil percepção. Já no gráfico da Figura IV-3d, os pontos correspondentes ao nível inferior da temperatura de síntese, 8°C, aparentemente estão deslocados numa região com valores de TSCI maiores, em comparação aos valores do nível superior de temperatura de síntese, 16°C.

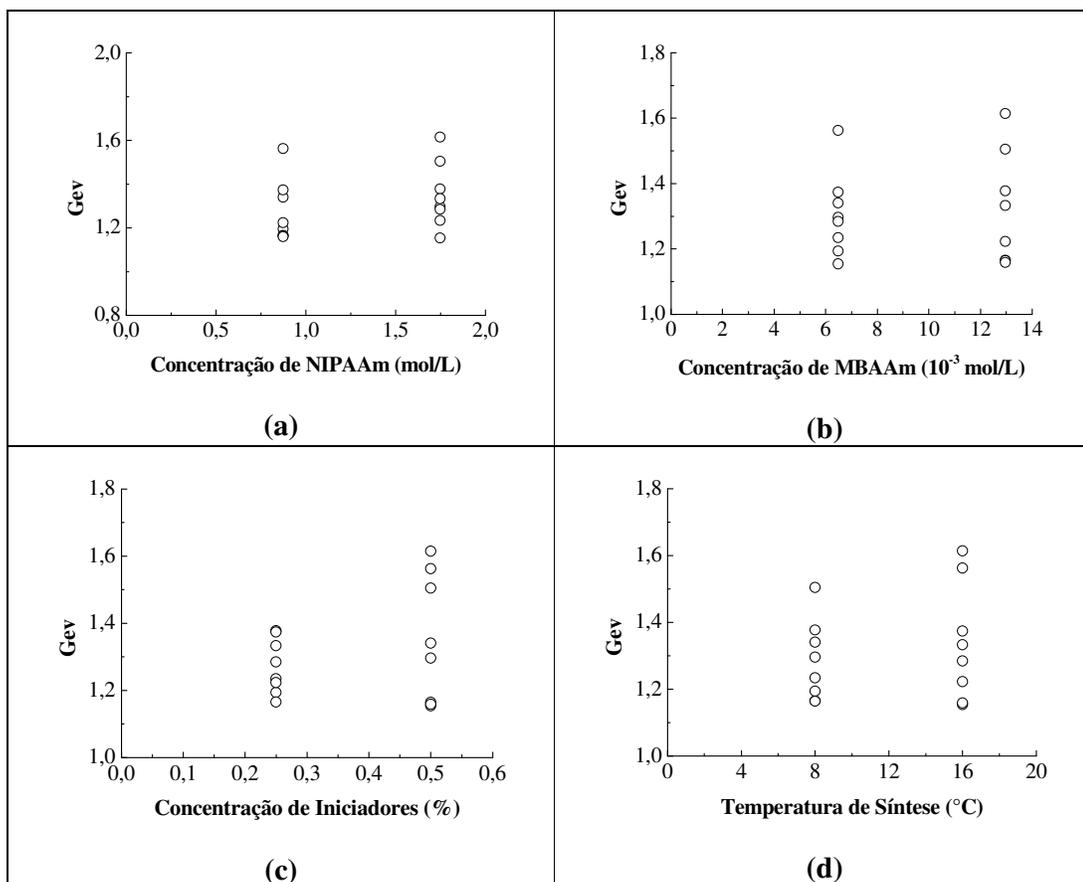
### IV.3 Grau de Expansão Volumétrico

O grau de expansão volumétrico para cada amostra foi medido a 25°C e os valores obtidos são mostrados na Tabela IV.3.

**Tabela IV.3:** Grau de Expansão Volumétrico a 25°C para os dezesseis géis sintetizados.

Ensaio	1	2	3	4	Gev
1	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	1.19
2	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	1.23
3	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	1.17
4	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	1.38
5	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	1.34
6	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	1.30
7	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	1.16
8	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	1.50
9	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	1.37
10	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	1.28
11	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	1.22
12	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	1.33
13	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	1.56
14	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	1.15
15	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	1.16
16	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	1.61

**Legenda:** **1:** Concentração de NIPAAm (mol/L), **2:** Concentração de MBAAm (mol/L),  
**3** Concentração de Iniciadores ( % ); **4:** Temperatura ( °C )



**Figura IV.4:** Relação entre os fatores de síntese e a variável resposta Grau de Expansão Volumétrico. **(a)** *Gev versus* Concentração de NIPAAm (mol/L). **(b)** *Gev versus* Concentração de MBAAm (mol/L). **(c)** *Gev versus* Concentração de Iniciadores (%). **(d)** *Gev versus* Temperatura de Síntese ( $^{\circ}$ C).

Comparando-se a resposta grau de expansão com os parâmetros variados, a única tendência mais evidente é em relação à concentração de iniciadores, sendo observados pontos agrupados numa região de valores de grau de expansão inferiores a 1,4 e outro grupo distribuído em toda a região da amplitude dos dados. Este comportamento parece estar relacionado à interferência de outro parâmetro.

#### IV.4 Análise dos Efeitos

De posse de todos os resultados obtidos, o primeiro passo para análise das respostas obtidas é a execução do cálculo dos efeitos correspondentes a cada parâmetro de síntese. A Tabela IV.4 reúne os valores dos parâmetros de síntese para todos os ensaios realizados assim como as respostas que foram obtidas.

**Tabela IV.4:** Valores das respostas medidas

Ensaio	1	2	3	4	$t_{gel}(\text{min})$	TSCI (° C)	Gev
1	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	41	32	1,19
2	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	8	46	32	1,23
3	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	23	32	1,17
4	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	8	28	34	1,38
5	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	45	32	1,34
6	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	8	62	34	1,30
7	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	15	33	1,16
8	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	8	24	34	1,50
9	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	10	32	1,37
10	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,25	16	15	33	1,28
11	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	12	32	1,22
12	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,25	16	9	31	1,33
13	0,874	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	8	33	1,56
14	1,749	$6,485 \times 10^{-3}$	0,5	16	13	31	1,15
15	0,874	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	8	31	1,16
16	1,749	$12,97 \times 10^{-3}$	0,5	16	12	33	1,61

**Legenda:** **1:** Concentração de NIPAAm (mol/L), **2:** Concentração de MBAAm (mol/L),  
**3** Concentração de Iniciadores ( % ); **4:** Temperatura ( °C )

Para que os efeitos sejam calculados é preciso gerar uma matriz contendo, ao invés dos valores de cada parâmetro, os sinais correspondentes a cada nível escolhido, lembrando

que o nível superior foi definido com o sinal positivo (+) e o nível inferior com o sinal negativo (-). Essa matriz é mostrada na Tabela IV.5.

**Tabela IV.5:** Matriz para o cálculo dos efeitos

M	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-
+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+
+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+
+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+
+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+
+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-
+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Na matriz apresentada na Tabela IV.5 cada valor nas colunas **1**, **2**, **3** e **4** foi substituído pelo sinal correspondente ao nível. A coluna da média, representada por **M**, é preenchida por sinais positivos. As colunas correspondentes aos efeitos de interação são calculadas fazendo-se o produto dos efeitos principais envolvidos. Por exemplo, os sinais da coluna **12** são os resultados dos produtos dos sinais da coluna **1** pelos da coluna **2**. Para calcular os efeitos, cada sinal é associado aos valores de resposta obtidos. Somam-se esses valores e divide-se por 8, que corresponde ao número de pares de níveis superior e inferior associados num total de 16 valores, para que a média entre eles seja calculada. Para o cálculo da média dos valores da resposta o resultado da soma é

dividido por 16 já que apenas valores positivos estão envolvidos no cálculo. A Tabela IV.6 apresenta os resultados dos efeitos para a variável-resposta tempo de gelificação.

**Tabela IV.6:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  tendo como variável-resposta o tempo de gelificação

<b>Média:</b>		23,188	
<b>Efeitos principais:</b>			
1 (Concentração de NIPAAm)		5,875	
2 (Concentração de MBAAm)		-13,625	
3 (Concentração de Iniciadores)		0,375	
4 (Temperatura)		-24,625	
<b>Interação de dois fatores:</b>			
12	-2,125	13	2,875
14	-3,125	23	-3,625
24	12,375	34	-1,625
<b>Interação de três fatores:</b>			
123	-0,125	124	-0,125
134	-1,125	234	4,375
<b>Interação de quatro fatores:</b>			
1234		1,875	

Para que os valores mostrados na Tabela IV.6 sejam interpretados, é necessário que se faça o cálculo da significância dos valores obtidos. Primeiramente é necessário se calcular o erro padrão para o universo de valores analisados. Como os experimentos não foram realizados em duplicata, a variância será calculada atribuindo-se que os valores a partir da interação de 3 fatores são associados a ruídos do processo. Assim, a variância encontrada para estes valores foi de 4,7906, e a estimativa do erro padrão é a raiz quadrada desse valor, que é 2,1887. O índice de significância é o produto do erro padrão pelo ponto da distribuição de Student correspondente ao número de respostas obtidas. Logo, o índice de significância para estes valores é 4,640. Portanto, só são considerados estatisticamente significativos, com 95% de confiança, os valores de efeito

superiores a 4,640. Pela Tabela IV.6, os efeitos principais que podem ser considerados significativos são: **1**, concentração do monômero principal, **2**, concentração do agente reticulante, **4**, Temperatura de síntese. O efeito **24**, temperatura de síntese simultaneamente com concentração de agente reticulante, foi o único fator de interação significativo.

Da mesma forma, também foram calculados os efeitos dos parâmetros de síntese tendo-se como resposta a Temperatura de Transição de Fases. A Tabela IV.7 apresenta os efeitos principais e de interação para esta variável-resposta.

**Tabela IV.7:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  tendo como variável resposta a temperatura de transição de fases

<b>Média:</b>		32,38438	
<b>Efeitos principais:</b>			
<b>1</b> (Concentração de NIPAAm)		0,53125	
<b>2</b> (Concentração de MBAAm)		0,04375	
<b>3</b> (Concentração de Iniciadores)		0,16875	
<b>4</b> (Temperatura)		-0,69125	
<b>Interação de dois fatores:</b>			
<b>12</b>	0,08625	<b>13</b>	0,19125
<b>14</b>	-0,60375	<b>23</b>	0,13375
<b>24</b>	-0,53625	<b>34</b>	-0,04625
<b>Interação de três fatores:</b>			
<b>123</b>	0,51625	<b>124</b>	0,02125
<b>134</b>	-0,21875	<b>234</b>	0,25875
<b>Interação de quatro fatores:</b>			
<b>1234</b>	1,05625		

Para um índice de significância de 0,654947, verifica-se que o único efeito principal é o **4**, temperatura de síntese do gel. O único efeito de interação que se mostrou

significativo foi o **1234**, todos os efeitos simultaneamente, e tal efeito possivelmente não fornece qualquer interpretação que tenha relevância.

A terceira variável-resposta analisada no planejamento estatístico foi o grau de expansão volumétrico. A Tabela IV.8 apresenta os efeitos calculados para esta variável-resposta.

**Tabela IV.8:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  tendo como variável-resposta o grau de expansão volumétrico

<b>Média:</b>		1,311184	
<b>Efeitos principais:</b>			
<b>1</b> (Concentração de NIPAAm)		0,077059	
<b>2</b> (Concentração de MBAAm)		0,012633	
<b>3</b> (Concentração de Iniciadores)		0,076471	
<b>4</b> (Temperatura)		0,053453	
<b>Interação de dois fatores:</b>			
<b>12</b>	0,202482	<b>13</b>	0,008847
<b>14</b>	-0,06005	<b>23</b>	0,00958
<b>24</b>	-0,02398	<b>34</b>	-0,00742
<b>Interação de três fatores:</b>			
<b>123</b>	0,109649	<b>124</b>	0,063361
<b>134</b>	-0,00215	<b>234</b>	0,030139
<b>Interação de quatro fatores:</b>			
<b>1234</b>		0,056	

Para os efeitos mostrados na Tabela IV.8, o índice de significância calculado foi de 0,095455. Com base neste valor, nota-se que nenhum dos efeitos principais mostrou-se significativo. Dos efeitos de interação de segunda ordem, o efeito **12**, concentração de monômero principal simultaneamente com concentração de agente reticulante, foi o único que se mostrou significativo. O valor desse efeito foi de 0,012633. Já entre os

efeitos de terceira ordem, o efeito **123**, com o valor de 0,109649, foi o único significativo. O efeito de quarta ordem não se mostrou significativo.

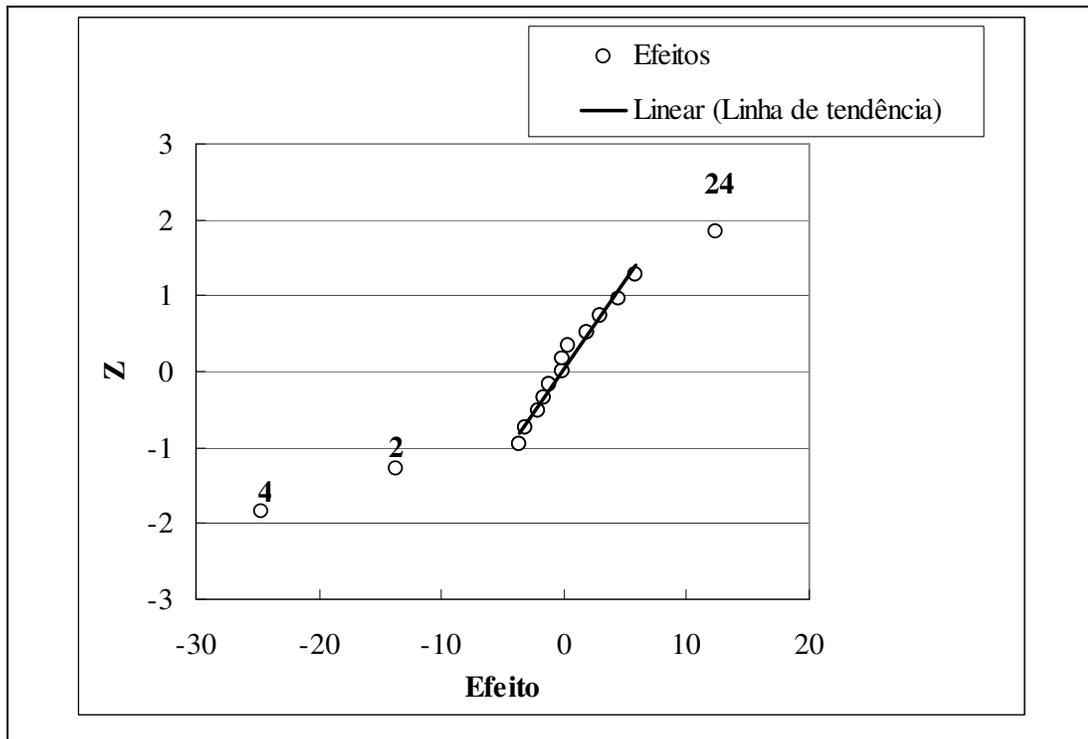
#### **IV.5 Análise por meio de gráficos normais**

Fazer um teste da hipótese nula, que corresponde a dizer que os valores numéricos obtidos refletem apenas os erros aleatórios do processo, é da mesma forma afirmar que nenhum dos 15 efeitos calculados no planejamento  $2^4$  existe de fato, ou seja, que o verdadeiro valor deles é zero. Esta hipótese é testada pela aplicação do teorema do limite central, considerando-se que os efeitos pertencem a uma amostra aleatória retirada de uma distribuição aproximadamente normal, com média populacional zero. Pode-se então traçar um gráfico normal dos quinze valores dos efeitos e usá-lo para testar a hipótese de que esses efeitos não existem. Os dados necessários para a construção desse gráfico são mostrados na Tabela IV.9.

**Tabela IV.9:** Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  e os valores de probabilidade cumulativa para a variável-resposta tempo de gelificação.

Ordem	Efeito	Parâmetro Principal/ Interação	Região de Probabilidade cumulativa (%)	Ponto central	Z
1	-24,625	<b>4</b>	0 – 6,67	3,33	-1,838
2	-13,625	<b>2</b>	6,67 – 13,33	10,00	-1,282
3	-3,625	<b>23</b>	13,33 – 20,00	16,67	-0,9673
4	-3,125	<b>14</b>	20,00 – 26,67	23,33	-0,7280
5	-2,125	<b>12</b>	26,67 – 33,33	30,00	-0,5244
6	-1,625	<b>34</b>	33,33 – 40,00	36,67	-0,3406
7	-1,125	<b>134</b>	40,00 – 46,67	43,33	-0,1680
8	-0,125	<b>123</b>	46,67 – 53,33	50,00	0,00
9	-0,125	<b>124</b>	53,33 – 60,00	56,67	0,1680
10	0,375	<b>3</b>	60,00 – 66,67	63,33	0,3406
11	1,875	<b>1234</b>	66,67 – 73,33	70,00	0,5244
12	2,875	<b>13</b>	73,33 – 80,00	76,67	0,7280
13	4,375	<b>234</b>	80,00 – 86,67	83,33	0,9673
14	5,875	<b>1</b>	86,67 – 93,33	90,00	1,282
15	12,375	<b>24</b>	93,33 – 100,00	96,97	1,838

Nesta tabela, cada efeito é associado a um valor de probabilidade acumulada. Para traçar o gráfico coloca-se no eixo das abscissas os valores dos efeitos e no eixo das ordenadas os valores correspondentes ao valor normal padronizada, Z. O gráfico dos efeitos é mostrado na Figura IV.5.



**Figura IV.5:** Gráfico normal dos valores da tabela IV.9 para os efeitos na variável-resposta tempo de gelificação.

Analisando-se a Figura IV.5, vê-se que os pontos centrais se ajustam a uma reta que cruza a probabilidade acumulada de 50%, e se localiza praticamente sobre o eixo zero das abscissas. Assim, é de grande concordância considerar esses pontos como vindos de uma população normal de média zero. De uma forma mais clara, significa dizer que eles representam “efeitos” sem nenhum significado físico.

Já os outros valores, que aparecem na Figura IV.5 com o número correspondente aos efeitos que representam, são valores muito afastados da reta e dificilmente poderiam ser associados como pertencentes à mesma população que produziu os pontos centrais. Os pontos afastados são então interpretados como sendo os efeitos realmente significativos, e esta significância aumenta à medida que o valor se afasta da região central do gráfico. Isto confirma os resultados obtidos pelo cálculo na significância e cujos valores são mostrados na Tabela IV.6, que os efeitos mais significativos são **2**, **4** e **24**, que

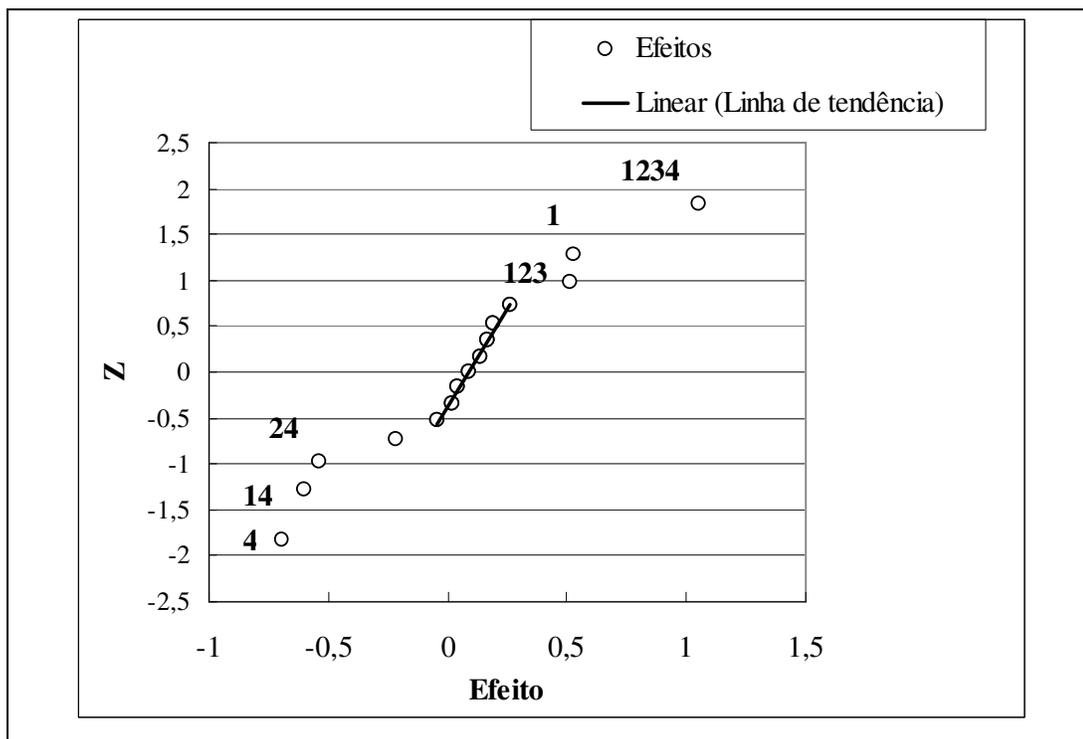
correspondem à concentração de agente reticulante, temperatura e o efeito de interação entre concentração de agente reticulante e temperatura, respectivamente.

Os efeitos associados à variável-resposta temperatura de transição de fases, também serão analisados usando-se o teste de hipótese nula. Os dados necessários para a construção do gráfico normal são mostrados na Tabela IV.10.

**Tabela IV.10:** Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento 2<sup>4</sup> e os valores de probabilidade cumulativa para a variável-resposta temperatura de transição de fases.

Ordem	Efeito	Parâmetro Principal/ Interação	Região de Probabilidade cumulativa (%)	Ponto central	Z
1	-0,69125	<b>4</b>	0 – 6,67	3,33	-1,838
2	-0,60375	<b>14</b>	6,67 – 13,33	10,00	-1,282
3	-0,53625	<b>24</b>	13,33 – 20,00	16,67	-0,9673
4	-0,21875	<b>134</b>	20,00 – 26,67	23,33	-0,7280
5	-0,04625	<b>34</b>	26,67 – 33,33	30,00	-0,5244
6	0,02125	<b>124</b>	33,33 – 40,00	36,67	-0,3406
7	0,04375	<b>2</b>	40,00 – 46,67	43,33	-0,1680
8	0,08625	<b>12</b>	46,67 – 53,33	50,00	0,00
9	0,13375	<b>23</b>	53,33 – 60,00	56,67	0,1680
10	0,16875	<b>3</b>	60,00 – 66,67	63,33	0,3406
11	0,19125	<b>13</b>	66,67 – 73,33	70,00	0,5244
12	0,25875	<b>234</b>	73,33 – 80,00	76,67	0,7280
13	0,51625	<b>123</b>	80,00 – 86,67	83,33	0,9673
14	0,53125	<b>1</b>	86,67 – 93,33	90,00	1,282
15	1,05625	<b>1234</b>	93,33 – 100,00	96,97	1,838

O gráfico normal para os resultados dos efeitos na variável-resposta TSCI é mostrado na Figura IV.6.



**Figura IV.6:** Gráfico normal dos valores da Tabela IV.10 para os efeitos na variável-resposta TSCI.

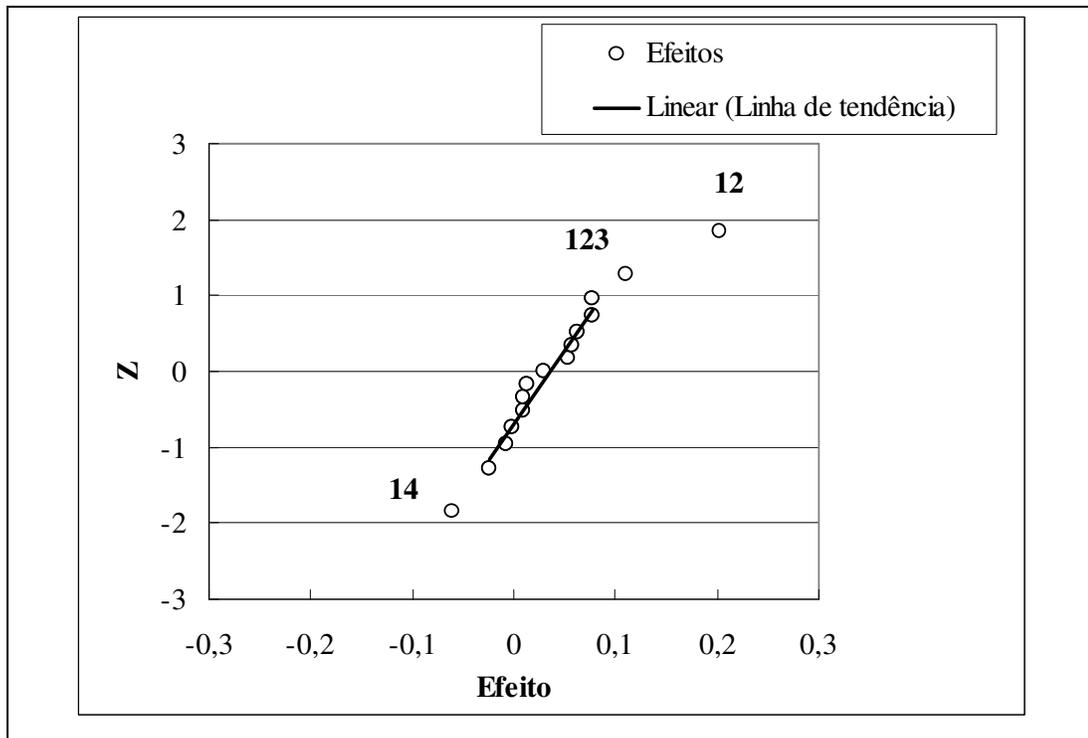
Ao se analisar o gráfico normal na Figura IV.6 não se pode chegar a uma conclusão mais precisa sobre quais efeitos são mais significativos, pois não existem muitos valores de várias ordens que aparecem fora de uma tendência. O ponto correspondente ao efeito de interação de quarta ordem, **1234**, aparece bem distante e sugere ser este significativo, o que também foi visto no cálculo dos efeitos da Tabela IV.7, porém, este valor de efeito não é confiável, já que termos de ordem muito superiores não são desejados em modelos estatísticos. O efeito principal **4**, temperatura de síntese, é o mais distante no sentido dos efeitos que interferem no sentido de diminuir o valor da TSCI, o que também foi demonstrado pelo cálculo dos efeitos.

Assim como foi feito para as duas variáveis-resposta anteriormente avaliadas, agora serão analisados usando-se o teste de hipótese nula para os efeitos correspondentes à variável-resposta grau de expansão volumétrico. Os dados necessários para a construção do gráfico normal são mostrados na Tabela IV.11.

**Tabela IV.11:** Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  e os valores de probabilidade cumulativa para a variável-resposta grau de expansão volumétrico.

Ordem	Efeito	Parâmetro Principal/ Interação	Região de Probabilidade cumulativa (%)	Ponto central	Z
1	-0,06005	<b>14</b>	0 – 6,67	3,33	-1,838
2	-0,02398	<b>24</b>	6,67 – 13,33	10,00	-1,282
3	-0,00742	<b>34</b>	13,33 – 20,00	16,67	-0,9673
4	-0,00215	<b>134</b>	20,00 – 26,67	23,33	-0,7280
5	0,00884	<b>13</b>	26,67 – 33,33	30,00	-0,5244
6	0,00958	<b>23</b>	33,33 – 40,00	36,67	-0,3406
7	0,01263	<b>2</b>	40,00 – 46,67	43,33	-0,1680
8	0,03013	<b>234</b>	46,67 – 53,33	50,00	0,00
9	0,05345	<b>4</b>	53,33 – 60,00	56,67	0,1680
10	0,056407	<b>1234</b>	60,00 – 66,67	63,33	0,3406
11	0,06336	<b>124</b>	66,67 – 73,33	70,00	0,5244
12	0,07647	<b>3</b>	73,33 – 80,00	76,67	0,7280
13	0,07705	<b>1</b>	80,00 – 86,67	83,33	0,9673
14	0,10964	<b>123</b>	86,67 – 93,33	90,00	1,282
15	0,20248	<b>12</b>	93,33 – 100,00	96,97	1,838

O gráfico normal que mostra o teste de hipótese nula dos efeitos na variável-resposta grau de expansão volumétrico é mostrado Figura IV.7.



**Figura IV.7:** Gráfico normal dos valores da Tabela IV.11 para os efeitos na variável-resposta grau de expansão volumétrico,

Na Figura IV.7, teste de hipótese nula demonstra que dois efeitos de segunda ordem, **14** e **12**, e um de terceira ordem, **123**, podem ser considerados significativos, respectivamente. Esses resultados confirmam os que foram encontrados no cálculo dos efeitos, exceto para o efeito **14**, que não apresentou valor significativo. Pelo gráfico, os efeitos **12** e **123** interferem no sentido de aumentar o grau de expansão volumétrico.

## IV.6 Análise dos Resultados

De posse dos resultados obtidos nos experimentos e dos tratamentos aplicados a esses dados, este item tem por objetivo relacionar as tendências observadas à teoria de gelificação e às evidências sugeridas em pesquisas similares.

Analisando-se a variável-resposta tempo de gelificação, foi visto na Figura IV.1a que os pontos referentes aos valores de concentração de NIPAAm no nível superior mostraram uma pequena tendência de possuir valores maiores. Esta tendência é confirmada pela análise dos efeitos, que mostrou que esta variável, quando avaliada separadamente, possui um efeito significativo, no sentido de aumentar o tempo de gelificação, quando a concentração vai do nível inferior para o nível superior. Fisicamente este resultado faz sentido tendo em vista o mecanismo assumido, onde a reatividade do monômero principal é muito maior que a reatividade do agente reticulante. Logo, assume-se que a NIPAAm adiciona-se no sentido linear do crescimento da cadeia e o MBAAm entra na estrutura de rede como colunas que unem as cadeias em crescimento. Este mecanismo foi mostrado na Figura II.3. Assim, um aumento na concentração do monômero principal influencia no sentido de aumentar o tempo de gelificação.

Este resultado também pode ser confirmado com o que é previsto pela Equação II.19, da extensão crítica de reação no ponto gel para o caso em que a concentração de monômero principal é muito maior que a de agente reticulante, mostrando que a extensão crítica é diretamente proporcional à concentração de monômero principal.

A tendência observada para os dados de concentração de MBAAm na Figura IV.1b aponta que, na concentração correspondente ao nível superior, os valores para a variável-resposta tempo de gelificação são menores em relação ao nível inferior de concentração de agente reticulante. A análise dos efeitos confirma essa tendência, mostrando que a concentração de agente reticulante influencia no sentido de diminuir o tempo de gelificação. A análise por meio de gráficos normais, Figura IV.5, confirmou que este efeito pode ser considerado significativo. Tomando-se novamente o mecanismo proposto na Figura II.3, o aumento na concentração de MBAAm faz com que se

formem mais “colunas” durante a propagação, para unir as cadeias lineares em crescimento, o que faz com que o ponto gel ocorra num tempo relativamente menor.

Na Equação II.19, a extensão crítica de reação é inversamente proporcional à concentração de agente reticulante, o que sugere que quanto maior for a concentração de MBAAm, menores serão os valores de extensão crítica, o que na prática quer dizer que o ponto gel será atingido relativamente mais rápido.

Apesar da Figura IV-1c sugerir existir uma tendência nos dados de tempo de gelificação com a concentração de iniciadores, a análise de efeitos mostrou que isoladamente esta variável não tem significância sobre a resposta.

Na Figura IV-1d observa-se nitidamente que todos os pontos relacionados ao nível inferior de temperatura de síntese possuem valores maiores de tempo de gelificação que os valores de temperatura referente ao nível superior. O cálculo de efeitos mostrou que, das quatro variáveis isoladas, a temperatura foi a que apresentou maior significância no sentido de diminuir o tempo de gelificação. A análise por meio de gráficos normais também confirmou que a temperatura de síntese influencia significativamente. Em relação às variáveis cinéticas, no item II.4 foi citado que a reatividade não sofre influência significativa com o aumento da temperatura, no entanto, os valores das constantes de velocidade são fortemente influenciados pela variação da temperatura, Isso mostra que, com o aumento da temperatura de síntese, as reações sugeridas nas Equações II.3-II.6, terão valores de constante de velocidade maiores que em níveis inferiores de temperatura. Ainda, foi assumido que essas reações da etapa de propagação ocorram apenas no sentido direto e irreversivelmente, justificando assim, que em níveis superiores de temperatura de síntese os tempos de gelificação sejam menores em relação aos níveis inferiores. Teixeira e Freitas sugeriram que o aumento da temperatura de síntese afeta diretamente aumentando a velocidade de reação e também aumenta a facilidade de difusão dos monômeros no meio reativo. Tal fato influencia facilitando a etapa de iniciação, como também no crescimento das cadeias, e com isso, serão obtidos tempos de gelificação menores (TEIXEIRA E FREITAS, 1991).

O efeito conjugado concentração de agente reticulante / temperatura de síntese, observado na análise estatística, indica que a variação simultânea desses dois parâmetros resulta em um efeito significativo do tempo de gelificação. Esses dois parâmetros, no seu nível superior, conforme experimentos 11, 12, 15 e 16, resultaram em tempos de gelificação médio da ordem de 10 minutos, entre um mínimo de 8 e um máximo de 12 minutos. Já no seu nível inferior, conforme experimentos 1, 2, 5 e 6, resultaram em um tempo de gelificação médio de 49 minutos, entre um mínimo de 41 e um máximo de 62 minutos. Fisicamente, esse resultado pode estar associado à solubilidade do agente reticulante, bastante dificultada em temperaturas inferiores. Entretanto, tal resultado requer estudos posteriores e uma maior reflexão para a sua melhor compreensão.

Em relação à temperatura de transição de fases, TSCI, as Figuras IV-3a, IV-3b e IV-3c não apresentaram qualquer tendência nos dados em relação aos níveis dos parâmetros. Apenas na Figura IV-3d observa-se alguma tendência, na qual os valores de TSCI no nível inferior de temperatura de síntese exibem uma pequena tendência a serem maiores em relação ao nível superior. No cálculo de efeitos, o efeito principal da temperatura de síntese foi o único a se mostrar significativo, influenciando no sentido de diminuir o valor da TSCI. Num estudo dessa variável, Rathjen e co-autores encontraram resultados semelhantes e sugeriu que tal comportamento se deve ao fato de que quanto maior a temperatura de síntese, mais opaco será o gel obtido e, com isso, a energia necessária para se atingir a TSCI é maior para os géis transparentes (RATHJEN *et al.*, 1995). No entanto, deve ser levado em consideração que a TSCI tem outro fator que pode ser muito mais significativo, que é o comportamento termodinâmico do gel.

Nos gráficos que relacionam os parâmetros de síntese com a variável resposta grau de expansão volumétrico, Figura IV-4a a IV-4d, não se observa qualquer tendência significativa. No cálculo dos efeitos, apenas o efeito de interação de segunda ordem **12**, concentração de monômero principal simultaneamente com concentração de agente reticulante, foi o que se mostrou significativo. O efeito de terceira ordem, **123**, também foi significativo. Fazendo-se uma referência à formação da estrutura tridimensional do gel, o aumento simultâneo na concentração dos monômeros sugere que a rede formada

será mais espaçosa e flexível já que, como já foi comentado, em relação à formação da rede polimérica, a concentração de monômero principal terá uma influência maior por ser a concentração deste muito superior à concentração de agente reticulante. O efeito de terceira ordem poderia ser analisado da mesma forma, no entanto, efeitos de ordens superiores devem ser analisados com mais cautela, pois dentro de um modelo esses efeitos diminuem de importância.

Em relação ao grau de expansão volumétrico, Tanaka sugeriu que no estado expandido, a 20 °C, o grau de expansão aumenta com o aumento da temperatura de preparação, fato atribuído à formação de uma rede mais flexivelmente conectada por domínios de aglomerados de NIPAAm, (TANAKA, 2002). Sayl demonstrou que o grau de expansão volumétrico varia muito pouco com o aumento da temperatura. No entanto, quando a concentração inicial de monômero é diminuída, ambos os graus de expansão volumétrico e mássico diminuem continuamente, (SAYL, 2002).

## V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho, foi feito um estudo dos principais parâmetros envolvidos na síntese do gel termossensível Poli (N-isopropilacrilamida) – concentração de monômero principal, concentração de agente reticulante, temperatura de síntese e concentração de iniciadores. Os efeitos desses parâmetros foram correlacionados com o tempo de gelificação, o grau de expansão volumétrico e a temperatura de transição de fases.

Diferentemente de estudos anteriores, nesse trabalho os parâmetros estudados foram simultaneamente variados, tendo o planejamento estatístico como uma ferramenta fundamental de definição dos experimentos e de análise dos efeitos. A análise dos resultados foi alicerçada em três eixos: estudo estatístico, avaliação qualitativa dos efeitos, à luz da teoria de copolimerização, e avaliação qualitativa dos parâmetros tendo o modelo teórico de copolimerização via radicais livres como referência, incluindo o comportamento das reatividades com a temperatura.

A principal variável-resposta estudada foi o tempo de gelificação. Isoladamente, observou-se que duas variáveis têm uma influência mais significativa nesse tempo: a concentração de agente reticulante e a temperatura de síntese. Quando, de maneira independente, esses parâmetros aumentam, o tempo de gelificação diminui. Observou-se, através do estudo estatístico, a importância do efeito conjugado dessas duas variáveis. Ainda em relação ao tempo de gelificação, a análise dos resultados mostrou que a concentração de monômero principal também influencia nesse tempo, porém de uma forma menos significativa que os dois parâmetros anteriores. O tempo de gelificação cresce com a concentração de monômero principal. Nos níveis estudados, não foi observado qualquer efeito significativo da concentração de iniciadores no tempo de gelificação. Em termos de efeitos conjugados dos parâmetros nessa variável-resposta, à exceção do já mencionado efeito concentração de reticulante / temperatura de síntese, não foi observada qualquer outra interação importante,

Relativamente ao grau de expansão volumétrico, o estudo indicou a pouca relevância de qualquer dos parâmetros isoladamente. Não obstante, as interações, dupla, concentração de monômero principal / concentração de agente reticulante, e tripla, concentração de monômero principal / concentração de agente reticulante / concentração de iniciadores, apresentaram alguma significância no grau de expansão volumétrico.

Os resultados obtidos para a temperatura de transição de fases pouco acrescentaram ao conhecimento já existente sobre o tema. A sua importância para o presente estudo foi basicamente associada à exposição à técnica de análise térmica e a confirmação de alguns resultados já obtidos em estudos anteriores pelo próprio grupo de pesquisa em géis e polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

Como sugestões para trabalhos futuros em torno do tema, pode-se destacar as seguintes:

- √ construção de um modelo cinético empírico, fazendo-se a variação sistemática de cada um dos parâmetros de síntese e a sua posterior correlação em uma equação cineticamente consistente;
- √ estudo da polimerização, fazendo-se sínteses adiabáticas e determinando-se “on-line”, as variações térmicas ao longo da reação;
- √ avaliação do comportamento termodinâmico com a temperatura, determinando-se curvas de grau de expansão volumétrico para os diferentes géis sintetizados;
- √ estudo mais rigoroso da influência das condições de síntese na temperatura de transição de fases.

**VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AFROZE. F., Nies, E., Berghmans, H., Phase transitions in the system poly(*N*-isopropylacrylamide)/water and swelling behaviour of the corresponding networks. *Journal of Molecular Structure*, 554, 1, 55-68, 2000.

BARROS NETO, Bruns, R. E. B., Scarminio, Y. S. Planejamento de Experimentos, UNICAMP, 1<sup>a</sup> ed., 2003.

BILLMAYER, F.W. Textbook of Polymer Science, Wiley, 3<sup>a</sup> ed., New York, 1994.

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

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 3<sup>a</sup> ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.

FREITAS, R. F. S. “Extractions with and phase behavior of temperature-sensitive gels”, Tese de Doutorado, University of Minnesota, USA, 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.

GEHRKE, S. H., Synthesis, equilibrium swelling, kinetics, permeability and applications of environmentally responsive gels. *Advances in Polymer Science. Responsive Gels: Volume Transitions II, Springer-Verlag, Berlin*, 67-79, 1993.

- GEHRKE, S. H.; Andrews, G. P.; Cussler, E. L., Chemical aspects of gel extraction. *Chemical Engineering Science*, 61, 8, 2153-2160, 1986.
- GRULKE, E. A. Polymer Process Engineering, PTR PH, New Jersey, 1994.
- HIEMENZ, P. C. Polymer Chemistry: The basic concepts, Marcel Dekker, New York, 1984.
- HJERTEN, S., Molecular sieve chromatography on polyacrylamide gels, prepared according to a simplified method. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 147- & Suppl, 1, 1962.
- IKKAI, F., Adachi, E., Novel method of producing polymer gels in aqueous solution using UV irradiation. *Macromolecular Rapid Communications*, 25,16, 1514-1517, 2004.
- ILAVSKY, M., Phase-Transition in Swollen Gels 2: Effect of charge concentration on the collapse and mechanical-behavior of polyacrylamide networks. *Macromolecules*, 15, 782-188, 1982.
- ILAVSKY, M.; Hrouz, J., Phase-Transition in Swollen Gels 5: Effect of the amount of diluent at network formation on the collapse and mechanical-behavior of polyacrylamide networks. *Polymer Bulletin*, 9,159-166, 1983.
- KANEKO, Y.; Yoshida, R.; Sakai, K.; Sakurai; Y.; Okano, T., Temperature-responsive shrinking kinetics of poly (N-isopropylacrylamide) copolymer gels with hydrophilic and hydrophobic comonomers. *Journal of Membrane Science*, 101, 1-2,13-22, 1995.
- KISHI, R., Hirasa, O.,Ichijo, H., Fast responsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by  $\gamma$ -ray irradiation. *Polymer Gels and Networks*, 5 (2), 145-151, 1997.

- KITADA, T., Kinetics of the volume phase transition in poly(N-isopropylacrylamide) gels prepared under high pressure. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 39 13, 2315-2325, 2001.
- ODIAN, George G. Principles of polimerization, 2<sup>st</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
- OHTA, H., Ando, I., Fujishige, S., Kubota, K., A <sup>13</sup>C PST/MAS NMR study of poly (N-Isopropylacrylamide) in solution and in the gel phase. *Journal of Molecular Structure*, 245, 3-4,391-397, 1991.
- OKANO, T., Bae, Y. H., Jacobs, H., Kim, S.W., Thermally on-off switching polymers for drug permeation and release. *Journal of Controlled Release*, 11, 255-26, 1990.
- OKAY, O., Macroporous copolymer networks. *Progress in Polymer Science*, 25, 711-779, 2000.
- OLIVEIRA, E. D., Silva, A. F. S., Freitas, R. F. S., Contributions to the thermodynamics of polymer hydrogel systems. *Polymer*, 45, 4, 1287-1293, 2004,
- PANDA, A.; Manohar, S. B.; Sabharwal, S.; Bhardwaj, Y. K.; Majali; A. B., Synthesis and swelling characteristics of poly (N-isopropylacrylamide) temperature sensitive hydrogels crosslinked by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 58, 1, 101-110, 2000.
- RATHJEN, C. M., Park, Chang-Ho, Goodrich, P. R., The effect of preparation temperature on some properties of a temperature-sentitive hydrogel. *Polymer Gels and Networks*, 3, 101-115, 1995.
- RODRIGUEZ, F. Principles of polymer systems, McGraw-Hill, 2<sup>nd</sup> ed., New York, 1982.

- SAYL, C.; Okay, O.; Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) networks. *Polymer Bulletin*, 48, 499-506, 2002.
- SHIBAYAMA, M., Nagai, K., Shrinking kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) gels T-Jumped across their volume phase transition temperatures. *Macromolecules*, 32, 7461-7468, 1999.
- SHIROTA, H., Endo, N., Horie, K., Volume phase transition of polymer gel in water and heavy water. *Chemical Physics*, 238, 3, 487-494, 1998.
- SOUSA, R. G. “Caracterização termodinâmica de géis termossensíveis no contexto do ponto crítico e transição de fases”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 1993.
- STEPTO, R. T. F. *Polymer Networks: Principles of their formation structure and properties*, Chapman & Hall, 1<sup>st</sup> ed., London, 1998.
- SUN, P., Li, B., Wang, Y., Ma, J., Ding, D., He, B., <sup>1</sup>H NMR studies of poly(N-isopropylacrylamide) gels near the phase transition. *European Polymer Journal*, 39, 5, 1045-1050, 2003.
- TANAKA, N., Matsukawa, S., Kurosu, H., Ando, I., A study on dynamics of water in crosslinked poly (N-isopropylacrylamide) gel by n,m,r, spectroscopy. *Polymer*, 39, 20, 4703-470, 1998.
- TANAKA, S., Suzuki, K., Norisuy, T., Shibayama, M., Dependence of shrinking kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) gels on Preparation Temperature. *Polymer*, 43, 3101-3107, 2002.
- TANAKA, T.; Fillmore, D.; Sun, S. T.; Nishio, I.; Swislow, G.; Shah, A., Phase transitions in ionic gels. *Physical Review Letters*, 45, 1936-1639, 1980.

TANAKA, T.; Gels. *Scientific American*, 224, 124-&, 1981.

TANAKA, T.; Nishio, I.; Sun, S. T.; Ueno-Nishio, S., Collapse of gels in an electric-field. *Science*, 218, 467-469, 1982.

TEIXEIRA, D. O., Freitas, R. F. S. Estudo da cinética de polimerização do gel poli(N-isopropilacrilamida). Relatório Semestral de Iniciação Científica, UFMG, 1991.

WANG, K. L.; Burban, J. H.; Cussler, E. L., Hydrogels as separation agents. *Advances in Polymer Science, Responsive Gels: Volume Transitions II*, Springer-Verlag, Berlim, 67-79, 1993.

YAN, Q., Hoffman, A. S., Synthesis of macroporous hidrogels with rapid swelling and deswelling properties for delivery of macromolecules. *Polymer Communications*, 36, 4, 887-889, 1995.