

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Hidrogéis híbridos de poliacrilamida e amido: síntese, caracterização e estudo da aplicabilidade em águas contaminadas

Mariana Alves Leite Dutra

Tese de Doutorado
Natal/RN, Agosto de 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIANA ALVES LEITE DUTRA

TESE DE DOUTORADO

HIDROGÉIS HÍBRIDOS DE POLIACRILAMIDA E AMIDO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA APLICABILIDADE EM ÁGUAS
CONTAMINADAS

Tese apresentada como requisito para
obtenção do título de Doutor, pelo
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte.

Orientadora: Dra. Rosangela de
Carvalho Balaban

Coorientadora: Dra. Nívia do
Nascimento Marques

NATAL/RN
2020

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo - Instituto Química - IQ

Dutra, Mariana Alves Leite.

Hidrogéis híbridos de poliacrilamida e amido: síntese, caracterização e estudo da aplicabilidade em águas contaminadas / Mariana Alves Leite Dutra. - Natal: UFRN, 2020.

111f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

Orientador: Dra. Rosângela de Carvalho Balaban.

Coorientadora: Dra. Nívia do Nascimento Marques.

1. Hidrogel - Tese. 2. Adsorção - Tese. 3. Nanopartículas de prata - Tese. 4. SERS - Tese. I. Balaban, Rosângela de Carvalho. II. Marques, Nívia do Nascimento. III. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 54(043.2)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº 28634/2020 - PPGQ/CCET (12.88.00.05)

Nº do Protocolo: 23077.061394/2020-36

Natal-RN, 20 de agosto de 2020.

Mariana Alves Leite Dutra

HIDROGÉIS HÍBRIDOS DE POLIACRILAMIDA E AMIDO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
APLICABILIDADE EM ÁGUAS CONTAMINADAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
em cumprimento às exigências para obtenção do título de
Doutor em Química

Aprovada em: 14 de agosto de 2020

Comissão Examinadora:

Dra. Rosângela de Carvalho Balaban - UFRN (orientadora)

Dr. Marcus Vinícius Gomes Paixão - UFRN - Pesquisador Visitante

Dr. José Luis Cardozo Fonseca - UFRN

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos - EMBRAPA - CE

Dra. Morsyleide de Freitas Rosa - EMBRAPA - CE

Documento não acessível publicamente

(Assinado digitalmente em 21/08/2020 08:14)

JOSE LUIS CARDOZO FONSECA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: 1198847

(Assinado digitalmente em 20/08/2020 12:39)

ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: 1149440

(Assinado digitalmente em 10/09/2020 16:32)

MARCUS VINICIUS GOMES PAIXÃO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 094.410.404-52

(Assinado digitalmente em 20/08/2020 10:56)

MORSYLEIDE DE FREITAS ROSA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 820.892.057-68

(Assinado digitalmente em 21/08/2020 12:58)
ADRIANO LINCOLN ALBUQUERQUE MATTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 050.515.526-50

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrn.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número:
28634, ano: **2020**, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS**, data de emissão: **20/08/2020** e o código de verificação:
9e4704c963

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me proporcionado a aprovação para começar e concluir essa etapa na minha vida que foi o doutorado.

A minha família por me incentivar a estudar cada vez mais. Em especial a minha mãe que batalhou sozinha para me criar dedico essa Tese, fruto de muito estudo, dedicação e perseverança.

Agradeço também a minha Orientadora, Rosangela de Carvalho Balaban e Coorientadora, Nívia do Nascimento Marques que sempre estavam presentes para tirar minhas dúvidas e dar idéias para o desenvolvimento desta tese. Agradeço a você Nívia pela paciência nas correções tanto da tese quanto do artigo que proporcionou uma publicação e que venham mais publicações.

Agradeço ao meu amigo Rafael Fernandes que fez parte deste trabalho com suas ideias que proporcionaram uma das aplicações desse trabalho.

Aos meus amigos de sala: Laura, Liszt, Paulo e Railson que proporcionaram momentos de descontração, mas também de discussão dos trabalhos envolvidos. E também agradeço aos demais colegas de laboratório pela ajuda em alguns experimentos e pela companhia de compartilhar o laboratório.

Agradeço a Embrapa que cedeu o polissacarídeo para estudo e desenvolvimento desta tese.

A CAPES pelo auxílio financeiro cedido para o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Amido obtido da amêndoa do caroço da manga Tommy Atkins foi utilizado na fabricação de hidrogéis com acrilamida. Esses hidrogéis híbridos foram sintetizados por reação radicalar, em meio aquoso, e caracterizados por infravermelho, RMN ^{13}C , MEV, DRX, reometria e grau de intumescimento. As diferentes proporções molares de acrilamida/amido e MBA (*N,N'*-metilenobisacrilamida) utilizadas na síntese provocaram mudanças nas propriedades viscoelásticas, na cinética de gelificação, no grau de intumescimento e na morfologia de superfície. Os hidrogéis sintetizados foram avaliados quanto ao potencial de adsorção de poluentes fenólicos de águas contaminadas, mostrando-se eficientes na remoção desses resíduos. Os valores das capacidades máximas de adsorção no equilíbrio (Q_{eq}) variaram de 2 a 21 mg/g, sendo fortemente dependentes das concentrações de acrilamida, amido e MBA no sistema. O tipo de isoterma de adsorção que se adequou melhor foi a do modelo de Freundlich, com valores de R^2 entre 0.95 – 0.97. Os hidrogéis também apresentaram eficiência na liberação desses poluentes fenólicos, indicando a possibilidade de reutilização desses materiais. Além disso, em uma segunda vertente de aplicabilidade em águas contaminadas, os hidrogéis foram capazes de incorporar nanopartículas de prata em suas redes tridimensionais, com a finalidade de obter nanocompósitos com potencial para detecção de poluentes fenólicos em águas contaminadas. Foi possível detectar o poluente na ordem de 10^{-8} mol.L $^{-1}$, através da técnica de espectroscopia *Raman* amplificada por superfície (SERS).

Palavras-chave: Hidrogel, adsorção, nanopartículas de prata, SERS.

ABSTRACT

Starch obtained from Tommy Atkins mango kernel was applied in the production of acrylamide hydrogels. These hybrid hydrogels were synthesized by free-radical reaction in aqueous medium and characterized by infrared, ^{13}C NMR, SEM, XRD, rheometry and degree of swelling. The different molar proportions of acrylamide/starch and MBA used in the reaction feed led to changes in viscoelastic properties, gelling kinetics, swelling degree and surface morphology. The synthesized hydrogels were evaluated for adsorption potential of phenolic pollutants from contaminated waters, proving to be efficient in removing these residues. The equilibrium adsorption (Q_{eq}) values ranged from 2 to 21 mg/g and were strongly dependent on acrylamide, starch and MBA concentrations in the system. The type of adsorption isotherm that best fitted was that of the Freundlich model, with R^2 values between 0.95 - 0.97. Hydrogels also showed efficiency in the release of these phenolic pollutants, indicating the possibility of reuse of these materials. In addition, in a second strand of applicability in contaminated waters, hydrogels were able to incorporate silver nanoparticles in their three-dimensional networks, in order to obtain nanocomposites with potential to detect phenolic pollutants in waste water. It was possible to detect the pollutant in the order of 10^{-8} mol. L^{-1} using the surface amplified Raman spectroscopy (SERS) technique.

Keywords: Hydrogel; adsorption; silver nanoparticles; SERS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Estrutura de diferentes polissacarídeos	20
Figura 2.2 -	Estrutura da amilose e da amilopectina	21
Figura 2.3 -	Classificação dos hidrogéis	22
Figura 2.4 -	Representação ilustrativa da influência de diferentes estímulos na mudança no volume do hidrogel	25
Figura 2.5 -	Gráficos dos módulos dinâmicos versus frequência do hidrogel S4 (a, b e c) e S10 (d, e, f) hidratados por 1, 2 e 24 h	31
Figura 2.6 -	Propriedades viscoelásticas em água (G' e G'') para os géis do copolímero enxertado de amido-g-PAAm em função da frequência, a 25°C, com 1% de deformação. (a) sintetizado em água e (b) sintetizado em DMSO. Símbolos preenchidos: G' , símbolos abertos: G'' . (●, ○): 5% (wt%); (■, □): 9% (wt%); (▲, △): 13% (wt%)	32
Figura 2.7 -	(a) Séries temporais dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') durante a polimerização de hidrogéis de PA para $C_{bis} = 4$ mmol/L. (b) meio tempo de gelificação (símbolos abertos, eixo da esquerda) e a taxa da produção de ligações cruzadas no meio tempo de gelificação (símbolos preenchidos, eixo direito) versus C_{bis}/C_a	34
Figura 3.1 -	(1) transferência da mistura reacional final para o frasco de diâmetro e espessura fixa para obtenção do produto, (2) retirada do produto após as 24h de repouso e (3) purificação do produto e corte do material em formato cilíndrico	49
Figura 3.2 -	Espectros de infravermelho do amido, PAAm e do hidrogel de PAAm/Amido.....	50
Figura 3.3 -	Espectro de RMN ^{13}C do amido, da PAAm e do hidrogel híbrido AAm20/Amido1/MBA0.1	51
Figura 3.4 -	Padrões de difração de Raios-X do amido e dos hidrogéis de PAAm/Amido: (a) AAm20/Amido2/MBA0.1; (b) AAm20/Amido2/MBA0.2; (c) AAm20/Amido2/MBA0.5; (d) AAm20/Amido1/MBA0.1; (e) AAm20/Amido1/MBA0.2 e (f)	

	55AAm20/Amido1/MBA0.5	53
Figura 3.5 -	Micrografias do amido, da PAAm e dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.....	54
Figura 3.6 -	Grau de intumescimento dos hidrogéis, da PAAm e da PAAm/Amido.....	55
Figura 3.7 -	Comportamento dos módulos dinâmicos dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido em função da tensão de cisalhamento	57
Figura 3.8 -	Comportamento dos módulos G' e G'' em função da frequência de oscilação	59
Figura 3.9 -	Comportamento de G' e G'' em função da evolução temporal do processo de gelificação.....	60
Figura 4.1 -	Curva de calibração do fenol.....	75
Figura 4.2 -	Curva da absorvância em função do comprimento de onda da adsorção de fenol (150 mg.L^{-1}) pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.....	76
Figura 4.3 -	Quantidade de fenol adsorvida em função do tempo (q_t) pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido (amostras I-VI) de soluções com concentrações iniciais de fenol de (a) 200 mg.L^{-1} , (b) 150 mg.L^{-1} , (c) 100 mg.L^{-1} , (d) 50 mg.L^{-1} , (e) 10 mg.L^{-1} e (f) as capacidades de adsorção no equilíbrio dos hidrogéis.....	77
Figura 4.4 -	Curvas linearizadas das isotermas de Freundlich e Langmuir do estudo de adsorção de fenol pelos diferentes tipos de hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.....	78
Figura 4.5 -	Adsorção e dessorção de fenol em função da concentração inicial de fenol para os hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.....	80
Figura 5.1 -	Foto e representação ilustrativa da formação dos nanocompósitos de hidrogéis híbridos condutores de AgNps-PAAm/Amido: (a) hidrogéis imersos em soluções de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ com transferência de íons Ag^+ para os poros dos hidrogéis; (b) adição da solução de NaBH_4 com formação <i>in situ</i> das nanopartículas de prata, Ag^0	95
Figura 5.2 -	Espectros de FT-IR do hidrogel de PAAm/Amido e de AgNPs-PAAm/amido.....	96
Figura 5.3 -	Espectros de UV-Vis do hidrogel de PAAm/Amido e dos hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido	97

Figura 5.4 - Padrões de difração de Raios-X dos hidrogéis de PAAm/Amido e dos hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido.....	98
Figura 5.5 - Micrografias dos hidrogéis de PAAm/Amido e dos hidrogéis incorporados com nanopartículas de prata, AgNPs-PAAm/Amido.....	100
Figura 5.6 - Comportamento de intumescimento dos hidrogéis híbridos puros de PAAm/Amido e de AgNPs-PAAm/Amido	101
Figura 5.7 - Espectro SERS do fenol puro e solução aquosa de fenol de 1×10^{-3} M	103
Figura 5.8 - (a) Espectro SERS da solução de fenol de 1×10^{-3} M no substrato SERS de AgNPs-PAAm/Amido. (b) Microscopia confocal RAMAN do substrato SERS AgNPs-PAAm/Amido mostrando pontos quentes (hot spots) para detecção de fenol. * Sinais referentes ao fenol	104
Figura 5.9 - Espectros SERS correspondentes a diferentes concentrações de fenol (1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} , 1×10^{-6} , 1×10^{-7} , 1×10^{-8} e 1×10^{-9} M)	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Equipamentos utilizados.....	44
Tabela 3.2 - Reagentes utilizados	45
Tabela 3.3 - Formulações e parâmetros de síntese dos hidrogéis de PAAm/Amido.....	46
Tabela 3.4 - Tempo inicial (T_0) para a transição sol-gel dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido	61
Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros das formas lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich	79
Tabela 5.1 - Reagentes usados na síntese dos nanocompósitos de hidrogéis híbridos	91
Tabela 5.2 - Equipamentos utilizados nas análises das nanopartículas de prata	91
Tabela 5.3 - Diâmetro das nanopartículas de prata calculado a partir da equação de Scherrer.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS

AAm	Acrilamida
Amido-g-P(AAmPSA)	Amido- <i>g</i> -Poli(2-acrilamido-2-metil-1-ácido propanosulfônico)
AS	Alginato de Sódio
CMC	Carboximetilcelulose
CS	Ceftriaxona Sódica
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raio-x
FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
MBA	Metilenobisacrilamida
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NCA	Nitrato de cério amoniacal
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropilacrilamida
PAAm	Poliacrilamida
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria
VP	<i>N</i> -Vinilpirrolidona

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO DA TESE	18
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 POLISSACARÍDEOS	22
2.1.1 Amido	21
2.2 HIDROGÉIS	22
2.2.1 Definição	22
2.2.2 Hidrogéis obtidos a partir de polissacarídeos	23
2.2.3 Técnicas de caracterização de hidrogéis	24
2.2.3.1 <i>Comportamento de intumescimento</i>	24
2.2.3.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	26
2.2.3.3 <i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	27
2.2.3.4 <i>Comportamento reológico</i>	28
2.2.3.5 <i>Cinética de gelificação</i>	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
CAPÍTULO 3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS HÍBRIDOS DE PAAm/Amido	41
3.1 INTRODUÇÃO	41
3.2 OBJETIVOS	43
3.2.1 Objetivo geral	43
3.2.2 Objetivos específicos	43
3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44

3.3.1 Equipamentos	44
3.3.2 Reagentes	44
3.3.3 Síntese dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.....	45
3.3.4 Caracterização dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.....	46
3.3.4.1 <i>Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i>	46
3.3.4.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ¹³C) no estado sólido.....</i>	46
3.3.4.3 <i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	46
3.3.4.4 <i>Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)</i>	47
3.3.4.5 <i>Análise de Intumescimento</i>	47
3.3.4.6 <i>Análise Reológica</i>	48
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.4.1 Síntese dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.....	49
3.4.2 Análise por FT-IR dos grupos funcionais	50
3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C) no estado sólido.....	51
3.4.4 Estudo de Difração de raios-X (DRX).....	52
3.4.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
3.4.6 Análise de intumescimento em água	55
3.4.7 Propriedades reológicas dos hidrogéis	56
3.4.7.1 <i>Comportamento dos módulos dinâmicos em função da tensão de cisalhamento</i>	57

3.4.7.2	<i>Comportamento dos módulos dinâmicos em função da frequência</i>	58
3.4.7.3	<i>Estudo cinético de gelificação</i>	59
3.5	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
	CAPÍTULO 4 – APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS HÍBRIDOS NA REMOÇÃO DE POLUENTES FENÓLICOS DE ÁGUAS CONTAMINADAS	68
4.1	INTRODUÇÃO	68
4.2	OBJETIVOS	71
4.2.1	Objetivo geral	71
4.2.2	Objetivos específicos	71
4.3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	72
4.3.1	Estudo de adsorção de poluentes fenólicos pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido	72
4.3.1.1	<i>Construção da curva de calibração do Fenol</i>	72
4.3.1.2	<i>Adsorção do fenol na matriz dos hidrogéis de PAAm/Amido</i>	72
4.3.2	Estudo de liberação do composto fenólico em solução aquosa (REUSABILIDADE)	73
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.4.1	Construção da curva de calibração	75
4.4.2	Estudo da adsorção de fenol de soluções aquosas pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido	75
4.4.3	Estudo das Isotermas de adsorção	78

4.4.4 Liberação de fenol dos sistemas de hidrogéis	79
4.5 CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
CAPÍTULO 5 – INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NOS HIDROGÉIS HÍBRIDOS DE PAAm/Amido E APLICAÇÃO EM SERS	88
5.1 INTRODUÇÃO	88
5.2 OBJETIVOS	90
5.2.1 Objetivo geral	90
5.2.2 Objetivos específicos	90
5.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	91
5.3.1 Reagentes	91
5.3.2 Equipamentos	91
5.3.3 Preparação dos sistemas de hidrogéis híbridos com nanopartículas de prata (AgNPs-PAAm/Amido)	92
5.3.4 Caracterizações dos hidrogéis híbridos incorporados com nanopartículas de prata	92
5.3.4.1 <i>Análise de FT-IR</i>	92
5.3.4.2 <i>Análise de espectroscopia de UV-VIS</i>	92
5.3.4.3 <i>Estudo de difração de raios-X (DRX)</i>	92
5.3.4.4 <i>Estudo de microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	92
5.3.4.5 <i>Estudo de Intumescimento em equilíbrio</i>	92
5.3.5 Análise SERS	93

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.4.1 Síntese dos hidrogéis de nanopartículas AgNPs- PAAm/Amido	95
5.4.2 Espectroscopia de FT-IR	96
5.4.3 Espectroscopia de UV-VIS	97
5.4.4 Estudo de Difração de Raio-x (DRX)	98
5.4.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	99
5.4.6 Estudo de intumescimento.....	101
5.4.7 Estudo SERS.....	102
5.4.7.1 <i>Estudo de intumescimento</i>	<i>102</i>
5.4.7.2 <i>SERS fenol</i>	<i>102</i>
5.4.7.3 <i>Detecção de traços de quantidade de fenol por SERS</i>	<i>103</i>
5.5 CONCLUSÕES	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	111

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO DA TESE

“Há verdadeiramente duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe reside a ignorância.”

Hipócrates

No presente capítulo, o capítulo 1, a organização da tese é descrita em capítulos para uma melhor interpretação e compreensão dos resultados obtidos. No capítulo 2 são apresentadas informações teóricas sobre os polissacarídeos e os hidrogéis, incluindo conceitos, tipos de sínteses, técnicas de caracterização, aplicações, etc.

O capítulo 3 descreve a preparação e a caracterização dos hidrogéis híbridos obtidos neste estudo.

O capítulo 4 aborda a avaliação dos hidrogéis híbridos obtidos como adsorventes de fenóis para descontaminação de águas poluídas. Além disso, estudou-se a capacidade de dessorção dos materiais para fins de reuso.

O capítulo 5 relata a obtenção de nanopartículas de prata nas matrizes dos hidrogéis híbridos, sua caracterização físico-química e sua aplicabilidade em detecção de poluentes fenólicos através da Espectroscopia Raman Aprimorada de Superfície (SERS).

Por fim, o capítulo 6 trata das considerações finais a respeito de todo o estudo feito nesta tese, a aplicabilidade do estudo e as perspectivas futuras.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

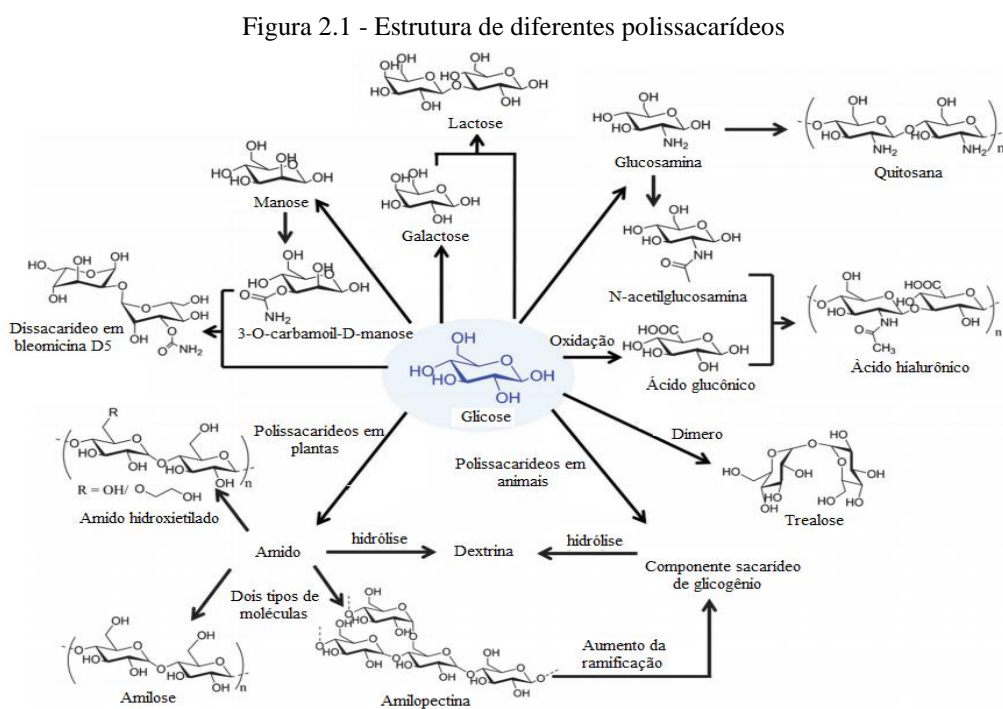
“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

2.1 POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são definidos como macromoléculas compostas de unidades de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas, logo estão incluídos no grupo de moléculas conhecidas como carboidratos. Boa parte dos polissacarídeos é insolúvel em água ou em solventes orgânicos, sendo necessário, na maioria dos casos, o uso de misturas de solventes para a sua solubilização. Suas moléculas podem ser lineares ou ramificadas e podem conter grupos polares não iônicos, catiônicos ou aniônicos. Por serem materiais renováveis, biodegradáveis, não tóxicos e de baixo custo, podem substituir os polímeros sintéticos em relação às aplicabilidades, tais como: na agricultura em liberação controlada de pesticidas, na indústria farmacêutica em liberação controlada de medicamentos e dentre outros (CAMPOS et al., 2015; CUMPSTEY, 2011; GARCÍA-ASTRAIN et al., 2015; KUMAR et al., 2017; LIN; HUANG; DUFRESNE, 2012).

A Figura 2.1 ilustra uma visão geral de algumas relações estruturais de diferentes carboidratos.



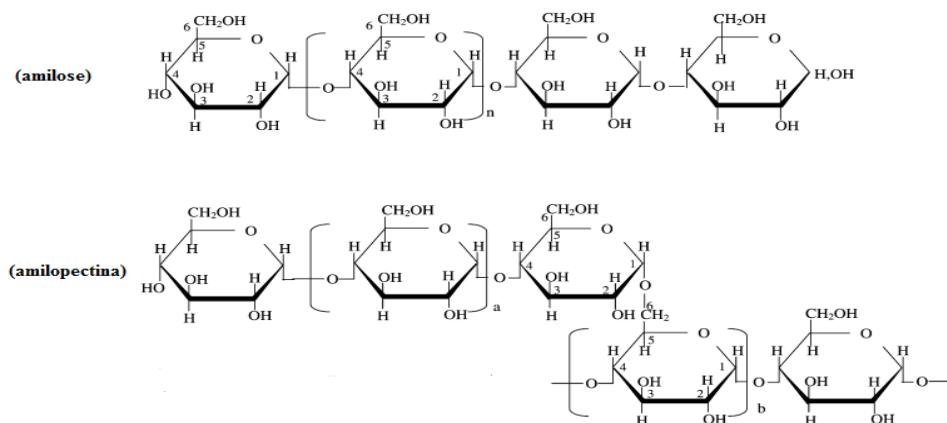
Fonte: adaptado de (KANG et al., 2015)

2.1.1 Amido

O amido é considerado um dos principais polissacarídeos mais abundante encontrado na natureza (POORESMAEIL; NAMAZI, 2019). É um polímero de base biológica que pode ser encontrado em vários grãos de cereais como o milho, batata, mandioca, trigo e arroz. O amido nativo é composto principalmente por dois polímeros de glicose, a amilose (15–30%) e a amilopectina (70–85%), enquanto outros constituintes, como proteínas e lipídios, também podem estar presentes. A relação entre os dois polissacarídeos (amilose e amilopectina) varia de acordo com a origem botânica e as condições de cultivo, fornecendo diferentes propriedades ao amido (COPELAND et al., 2009; MEIMOUN et al., 2018).

A amilose e a amilopectina, ilustradas na Figura 2.2, principais componentes do amido, têm estruturas e propriedades diferentes. A amilose é um polissacarídeo essencialmente linear, com unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4), podendo ter também algumas ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 6). Seu tamanho e sua estrutura variam conforme a origem botânica. Já a amilopectina é um polissacarídeo de cadeia ramificada, bem maior que a amilose, com unidades de D-glicose ligadas cerca de 95% na forma α (1 \rightarrow 4) e os outros 5 % na forma α (1 \rightarrow 6). Da mesma forma que a amilose, a forma, o tamanho e a estrutura da amilopectina variam com a origem botânica (PÉREZ; BERTOFT, 2010; POORESMAEIL; NAMAZI, 2019; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Figura 2.2 - Estruturas da amilose e da amilopectina



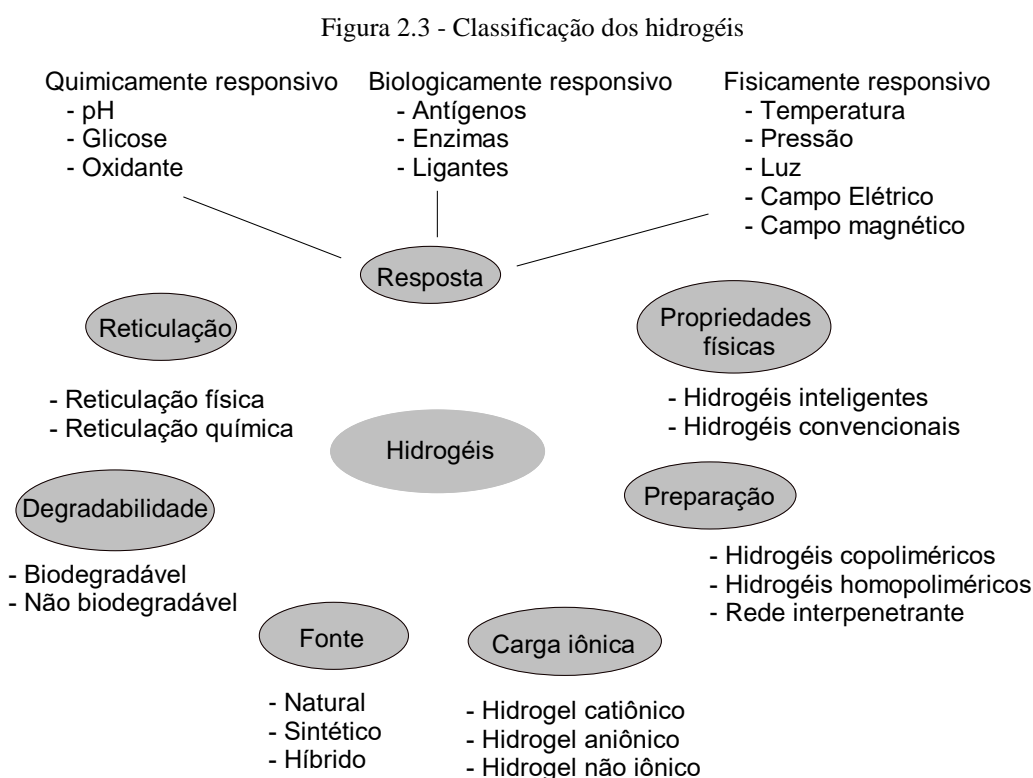
Fonte: adaptado de (TESTER; KARKALAS; QI, 2004)

2.2 HIDROGÉIS

2.2.1 Definição

Hidrogéis são definidos como redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas. Quando os hidrogéis entram em contato com a água ou soluções aquosas, são capazes de inchar centenas de vezes em relação à massa da rede polimérica seca (ABD EL-MOHDY et al., 2016; AHMED, 2015; BAJPAI; BAJPAI; SHARMA, 2006; HEGAZY et al., 2004).

Os hidrogéis podem ser classificados de acordo com vários fatores, como natureza da reticulação, origem, método de preparo, cargas iônicas e propriedades (Figura 2.3) (QIU; PARK, 2012).



Fonte: adaptado de (ULLAH et al., 2015)

Os hidrogéis reticulados quimicamente são resultado da interconexão de cadeias de polímeros através da formação de ligações covalentes. Já os hidrogéis físicos são resultados de autoassociação entre cadeias poliméricas, não envolvendo a formação de

ligações covalentes, ou seja, suas redes poliméricas são mantidas por forças secundárias como por ligação de hidrogênio, forças iônicas e interações hidrofóbicas (forças de Van der Waals) (IONITA, 2016; YAHIA, 2015; WEERASUNDARA et al., 2020).

2.2.2 Hidrogéis obtidos a partir de polissacarídeos

A utilização de polímeros naturais, como polissacarídeos, na preparação de hidrogéis tem recebido muita atenção, devido à sua biocompatibilidade, hidrofiliabilidade, biodegradabilidade e não toxicidade. Além disso, os polissacarídeos são comumente usados devido à presença de grupos reativos em sua estrutura, o que permite sua modificação química para atingir propriedades desejadas. Vários hidrogéis de polissacarídeos têm sido sintetizados usando alginato, amido, gelatina, quitosana, celulose e seus derivados, com interesse de melhorar as propriedades mecânicas desses materiais (ISMAIL; IRANI; AHMAD, 2013; SADEGHI; HEIDARI, 2010).

Crescenzi e colaboradores (2003) sintetizaram e caracterizaram hidrogéis utilizando dois polissacarídeos, o ácido hialurônico e a quitosana, reticulados com glutaraldeído a fim de obter hidrogéis particularmente promissores para a síntese de biomateriais *in situ*, devido a sua biocompatibilidade. Os autores usaram a espectroscopia de RMN de alto campo e, através de experimentos de RMN 2D, foi possível otimizar o processo de purificação desses materiais e obter os materiais promissores (CRESCENZI et al., 2003).

Pitarresi e colaboradores (2006) prepararam hidrogéis com estrutura polissacarídica com propriedades físico-químicas adequadas para aplicação na área farmacêutica. O método de síntese utilizado foi por irradiação UV, no qual a variação no tempo de irradiação era dependente da produção de hidrogéis de alto rendimento. Foi avaliada a capacidade destes hidrogéis em capturar moléculas de trombina (utilizada para tratamentos de hemorragia) através de estudos de liberação *in vitro*. Foi demonstrado que o hidrogel era capaz de liberar a trombina na forma ativa, tornando-o, dessa forma, adequado ao tratamento de hemorragias (PITARRESI et al., 2006).

Al-Karawi e Al-Daraji (2010) avaliaram o efeito da concentração do iniciador nitrato de cério amoniacal (IV) (NCA) na preparação de amido modificado com

acrilamida. O amido foi modificado através da enxertia de cadeias de acrilamida e várias porcentagens de enxerto foram obtidas alterando a concentração do iniciador. Além disso, estudaram a gelificação do amido e do amido graftizado (enxertado) com acrilamida em três diferentes meios (água destilada, solução salina e solução tampão) e estudaram também a liberação controlada da droga ceftriaxona sódica (CS) nesses meios. O estudo revelou que a taxa de liberação foi maior na solução tampão, seguida da solução salina, e a menor taxa foi na água (AL-KARAWI; AL-DARAJI, 2010).

Hu e colaboradores (2015) sintetizaram e caracterizaram um hidrogel sensível à temperatura usando alginato de sódio (AS), amido, ácido acrílico e *N*-Isopropilacrilamida (NIPAAm). Eles avaliaram o efeito da quantidade do AS, da NIPAAm, do reticulante MBA e do iniciador persulfato de amônio nas propriedades microscópicas, de intumescimento em água, sensibilidade à temperatura, resistividade térmica e resistividade a sais. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram um aumento no tamanho do poro com o aumento da concentração de alginato de sódio, propiciando maior grau de intumescimento. Já o aumento da concentração de NIPAAm no meio diminuiu o grau de intumescimento (HU et al., 2015).

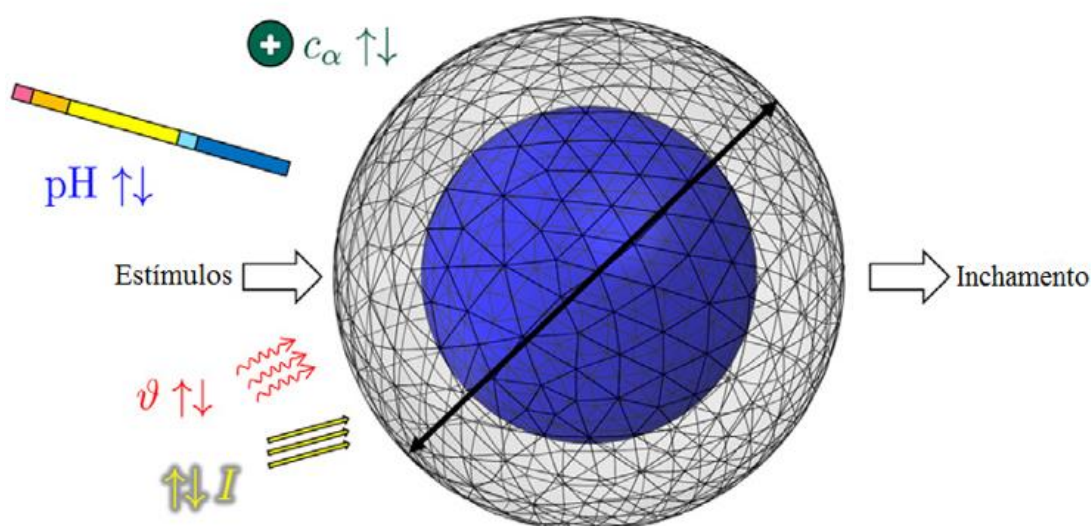
Lara-Valencia e colaboradores (2018) produziram hidrogéis de copolímeros acrílicos com polissacarídeos extraídos da semente de abacate, um resíduo agroindustrial. Foram avaliadas as propriedades de intumescimento em relação às mudanças na composição química (acrilamida/ácido acrílico), variação na concentração do agente reticulante e o tipo de iniciação. Dessa forma, foi observado que o aumento da concentração de acrilamida e do polissacarídeo causou uma diminuição no grau de intumescimento. O tipo de iniciação também afetou o grau de intumescimento (LARA-VALENCIA et al., 2018).

2.2.3 Técnicas de caracterização de hidrogéis

2.2.3.1 Comportamento de inchamento dos hidrogéis

A principal característica dos hidrogéis é a capacidade de absorver água. Mesmo sendo insolúvel em água, devido à sua estrutura de rede tridimensional, mostram mudanças de volume quando adicionados em meio aquoso. É devido a essa propriedade de absorção e capacidade única de transporte de água que esses materiais apresentam variadas aplicações como em sistemas de adsorção, liberação controlada, dentre outros. Há ainda os hidrogéis sensíveis a estímulos (ou também chamados hidrogéis inteligentes), que sofrem grandes mudanças no grau de intumescimento em função de pequena variação nas condições ambientais (Figura 2.4), como temperatura, pH, luz, campo elétrico e pressão (BAJPAI; BAJPAI; SHARMA, 2011; EHRENHOFER; ELSTNER; WALLMERSPERGER, 2018; ERIZAL, 2012; KIM; PARK; KIM, 2003).

Figura 2.4 - Representação ilustrativa da influência de diferentes estímulos na mudança no volume do hidrogel



Fonte: adaptado de (EHRENHOFER; ELSTNER; WALLMERSPERGER, 2018)

Tendo em vista o estudo do comportamento de inchamento de hidrogéis sintetizados utilizando polissacarídeos, Chauhan e colaboradores (2004) sintetizaram hidrogéis de amido-*g*-(Poliacrilamida), amido-*g*-Poli(*N*-isopropilacrilamida) e amido-*g*-Poli(2-acrilamido-2-metil-1-ácido propanosulfônico) (amido-*g*-P(AAmPSA)) e avaliaram o comportamento de inchamento em função da concentração de reticulante, do pH do meio e da temperatura. Verificou-se que as mudanças na condição da síntese alteraram os níveis de absorção de água e que em concentrações baixas de reticulante

houve a maior capacidade de absorção para todos os diferentes tipos de hidrogéis sintetizados (CHAUHAN; KUMARI; SHARMA, 2005).

Zhang e colaboradores (2005) sintetizaram hidrogéis à base de amido incorporando acrilamida (AAm) e *N*-vinilpirrolidona (VP) e estudaram o efeito da variação da quantidade de amido, do tipo de amido, da quantidade de acrilamida e VP e da concentração de reticulante MBA no comportamento de inchamento em água. Foi observado que com os aumentos nas quantidades molares de amido ou AAm, a razão de intumescimento do hidrogel correspondente aumentou inicialmente, mas depois diminuiu. Já com o aumento nas quantidades de VP e MBA, o grau de intumescimento diminuiu (ZHANG et al., 2005).

Em outro estudo foi avaliado o intumescimento de hidrogéis superabsorventes, utilizando amido para modificar a estrutura do copolímero de Poli(acrilamida-co-ácido acrílico), através da técnica de radiação gama. O estudo avaliou a intensidade da irradiação emitida e a mudança na concentração de amido nas mudanças de razão de intumescimento. Foi verificado que o aumento da concentração de amido e da dose de irradiação diminuiu a taxa de intumescimento (ERIZAL, 2012).

Rabbi et al. (2017) sintetizaram copolímero reticulado de amido enxertando a poli(acrilamida) (amido-*g*-PAAm) via copolimerização. Os grupamentos amida dos hidrogéis foram hidrolisados em meio alcalino (NaOH) e foi avaliado seu intumescimento, em diferentes pHs, antes e depois da hidrólise alcalina. O hidrogéis hidrolisados apresentaram maior porcentagem de intumescimento do que os não hidrolisados, e a capacidade máxima de intumescimento foi encontrada em pH 7. Esse comportamento foi observado porque a hidrólise básica converte parte dos grupos amida em carboxilato, tornando o hidrogel mais hidrofílico. Observou-se que a porcentagem de intumescimento aumentou quando o valor de pH também aumentou, mas foi reduzido em meio extremamente básico. Já no caso da PAAm reticulada e do amido-*g*-PAAm não hidrolisado, a capacidade de intumescimento aumentou com o aumento do pH e, em meio básico, hidrólise lenta do grupo amida levou à formação do grupo carboxilato, aumentando o intumescimento (AHASANUR RABBI et al., 2017).

2.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura de hidrogéis

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica eficaz para estudar a morfologia de superfícies, ou seja, a morfologia do material. Em relação ao estudo de hidrogéis por MEV, a morfologia da microestrutura do hidrogel é extremamente importante ser analisada, pois a taxa de retenção de água depende da porosidade e do tamanho médio dos poros do hidrogel. Dessa forma, Hebeish e colaboradores (2015) sintetizaram hidrogéis superabsorventes à base de carboximetilcelulose (CMC) enxertada com dois monômeros hidrofílicos, o ácido acrílico e a acrilamida. Foi observado que, antes da enxertia, a CMC apresentava uma estrutura granular, que foi alterada para uma estrutura macroporosa depois da modificação química, contribuindo para a difusão de água através desses macroporos (HEBEISH et al., 2015).

Dai e Huang (2018) sintetizaram hidrogéis superabsorventes do polissacarídeo CMC, obtido a partir da celulose extraída da casca do abacaxi, enxertando por copolimerização o ácido acrílico e a acrilamida ao longo das cadeias da CMC. Eles estudaram o efeito da adição de um silicato de alumínio, carclazite, no intumescimento e morfologia dos hidrogéis. A morfologia dos hidrogéis após a adição de carclazite apresentou uma superfície ondulante, rugosa e grossa, diferentemente da morfologia granular aglomerada da CMC. Foi observado que a introdução de carclazite melhorou efetivamente a capacidade de intumescimento dos superabsorventes em várias soluções, bem como sua sensibilidade ao sal e ao pH (DAI et al., 2018).

2.2.3.3 Difração de Raios-X (DRX) de hidrogéis

A difração de Raios-X pode ser utilizada para examinar a estrutura cristalina de géis poliméricos. Normalmente géis são materiais amorfos ou semi-cristalinos, dessa maneira pode-se utilizar a DRX para mostrar as mudanças na cristalinidade após a modificação química (TYLISZCZAK; PIELICHOWSKI, 2013).

Os grânulos de amido na natureza apresentam estruturas semicristalinas, devido à fração de amilopectina (cristalinidade de cerca de 20-25% do volume total de grânulos de amido). Dessa forma, Athawale e Lele (1998) sintetizaram hidrogéis a partir do amido de milho enxertado com ácido acrílico e verificaram os padrões de DRX do amido puro e do amido enxertado. Os padrões de difração do amido de milho granulado apresentaram baixa intensidade indicando uma baixa cristalinidade. Depois da

graftização com o ácido acrílico, a cristalinidade foi ainda mais reduzida (ATHAWALE; LELE, 1998).

Spagnol e colaboradores (2012) sintetizaram nanocompósitos de hidrogéis superabsorventes à base de amido-g-poli(acrilato de sódio) e de nanocristais de celulose. Eles obtiveram nanocristais de celulose a partir das fibras de algodão apresentando índice de cristalinidade de 90%, e incorporaram esse material na matriz do amido-g-poli(acrilato de sódio). Com a incorporação dos nanocristais de celulose (material extremamente cristalino) o padrão de difração amorfo permaneceu, mas apresentou o pico característico dos nanocristais, indicando que houve a incorporação dos nanocristais (SPAGNOL et al., 2012).

2.2.3.4 Comportamento reológico de hidrogéis de polissacarídeos

A caracterização reológica é necessária para o entendimento dos sistemas de géis e várias propriedades reológicas determinam como um material se comporta a medida que ele se move de um ambiente estático para um dinâmico e vice-versa. As medidas reológicas em hidrogéis fornecem uma série de características do comportamento viscoelástico, que ajudam a compreender sua estrutura interna, importantes para fins de aplicação (FENG; TARABAN; YU, 2012; SAHINER et al., 2006).

Os hidrogéis à base de polímeros naturais modificados com polímeros sintéticos têm atraído bastante o interesse dos pesquisadores, a fim de obter materiais com melhoria nas propriedades mecânicas. A presença dos biopolímeros garante a biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade dos hidrogéis (SADEGHI; HEIDARI, 2010).

Devido à sua biocompatibilidade e sua capacidade de formar hidrogéis com diferentes funcionalidades químicas e propriedades físicas; os polissacarídeos ganharam destaque em várias aplicações que dependem diretamente dos parâmetros estruturais da rede tridimensional do hidrogel. Logo, a propriedade que os hidrogéis possuem de absorver água garante um grande número de aplicações biomédicas e tecnológicas, como em implantes artificiais, em lentes de contato, em cosméticos, na indústria alimentícia, em processos de separação ou purificação de água, na área de eletroforese,

biosseparações, cromatografia, engenharia de tecidos, etc. Outros campos para aplicações de hidrogéis são a área de tecnologia de liberação controlada, bastante usada em produtos farmacêuticos e agrícolas. Os sistemas de matrizes poliméricas para liberação controlada oferecem várias vantagens em relação aos meios convencionais de aplicação. Uma das grandes vantagens é que esses sistemas permitem que uma menor quantidade de princípio ativo seja utilizada (BAJPAI; GIRI, 2003; IONITA, 2016; ISMAIL; IRANI; AHMAD, 2013; LIRA; MARTINS; TORRESI, 2009; PASQUI; DE CAGNA; BARBUCCI, 2012; ROY et al., 2014; ZHANG et al., 2018).

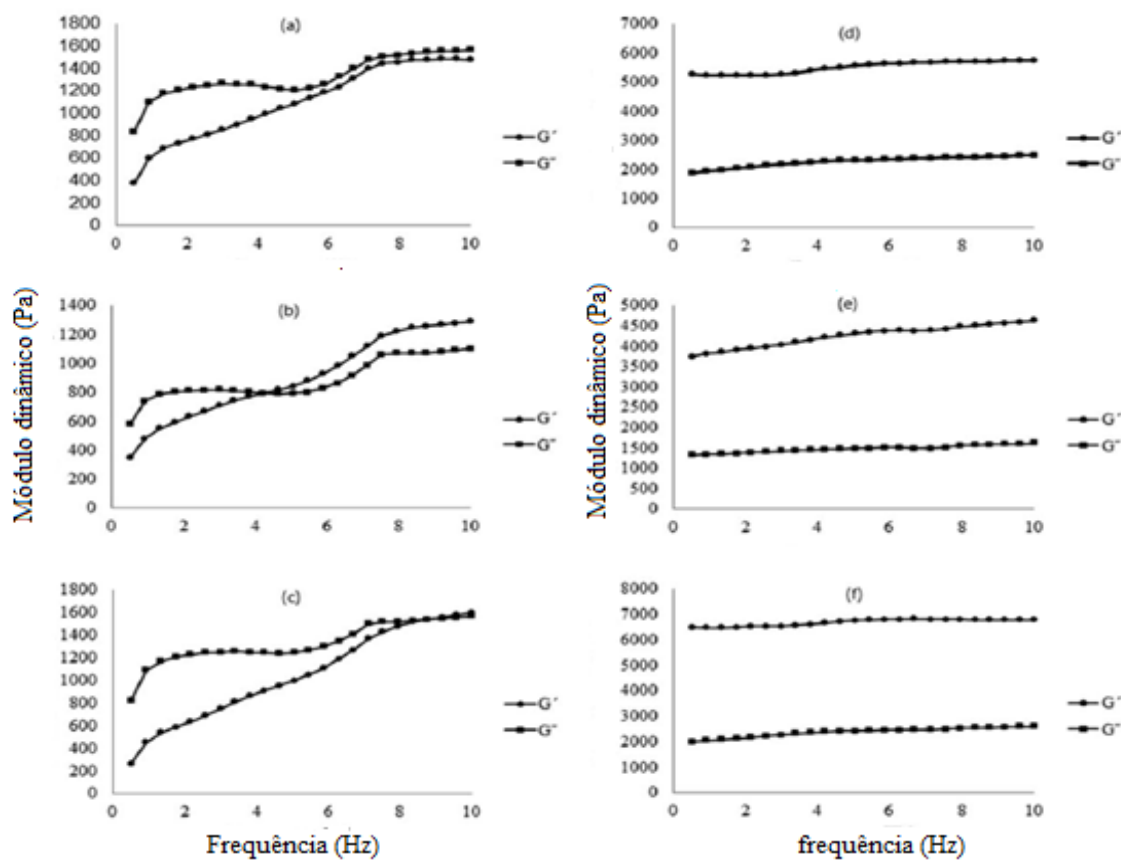
Coviello e colaboradores (2003) sintetizaram um hidrogel a partir do polissacarídeo escleroglucana e do agente de reticulação borax. Os hidrogéis foram utilizados como matriz de liberação controlada de três tipos de medicamentos. As amostras foram caracterizadas em termos dos parâmetros reológicos e mecânicos em duas concentrações diferentes de polímeros (0,7% e 2,3% w/v), na ausência e na presença do borax. Avaliaram-se o módulo elástico (G') e o viscoso (G'') em função da tensão aplicada e da frequência. A varredura de frequência mostrou uma leve dependência da frequência de oscilação para ambas as concentrações. Observou-se que para o sistema com 0,7 % (m/v) de polímero, ocorreu uma pequena diferença em ambos os módulos G' e G'' na ausência e na presença do borax, comparado ao sistema com 2,3 % (m/v). Esse comportamento foi explicado pela presença de uma menor quantidade de polímero por unidade de volume diminuindo a ação da reticulação com o borax, deixando a rede polimérica menos rígida, tratando-se de um gel fraco (COVIELLO et al., 2003).

Chaisawang e Suphantharika (2006) estudaram os efeitos da adição de goma guar e goma xantana sobre as propriedades reológicas e de gelificação do amido nativo e do amido aniônico. Em relação aos resultados da medição da viscoelasticidade dinâmica, os resultados indicaram que a adição das duas gomas aumentou em duas vezes os valores de G' em todas as frequências testadas, com a consequente diminuição da razão G''/G' . Logo, os autores sugeriram que as pastas de amido em que foram adicionadas as gomas, se comportavam de forma mais elástica do que as pastas de amido puro (CHAISAWANG; SUPHANTHARIKA, 2006).

Gałkowska e colaboradores (2014) avaliaram a influência da adição de goma cássia nas propriedades reológicas do amido da batata e do amido do milho. Foi observado uma diminuição e um aumento nos valores de viscosidade dos sistemas de amido de batata e de milho, respectivamente, com o aumento da concentração de goma de Cássia nos sistemas. Logo, o comportamento viscoso diferiu entre os tipos de amido (GAŁKOWSKA et al., 2014).

Parvathy e Jyothi (2014) compararam as propriedades viscoelásticas de polímeros superabsorventes à base de amido de mandioca com acrilamida em função do grau de enxertia e da capacidade de absorção de água. Foram sintetizados, em diferentes condições, 27 tipos de polímeros superabsorventes, envolvendo a copolimerização do amido da mandioca com acrilamida via radicais livres, utilizando como iniciador o nitrato de amônio cérico (IV). Em seguida, foi feita a hidrólise alcalina dos copolímeros enxertados. Dois dos 27 hidrogéis sintetizados foram selecionados, os que tiveram, respectivamente, maior e menor absorção de água, S4 e S10. Foi avaliado o efeito do tempo de hidratação (1, 2 e 24 horas) nos módulos G' e G'' , em função da frequência (Figura 2.5). O hidrogel com maior capacidade de absorção de água (S4), no tempo de hidratação de 1h (Figura 2.5 (a)) apresentou o $G'' > G'$ em todas as frequências, indicando um comportamento menos elástico e mais viscoso. Entretanto, nos tempos de hidratação de 2 e 24h, o polímero apresentou um cruzamento entre os módulos G' e G'' nas frequências 4,2 Hz para o gel com o tempo de 2h (Figura 2.5 (b)) de hidratação e 8,7 Hz para o tempo de 24h (Figura 2.5 (c)) de hidratação. Já para a amostra que apresentou menor capacidade de absorção (S10), em todas as condições de tempo de hidratação, o G' sempre foi maior que o G'' e não apresentou ponto de cruzamento entre os dois módulos, indicando uma natureza sólida. Logo, os testes reológicos mostraram que o hidrogel com maior capacidade de absorção de água exibe menor rigidez mecânica e uma componente viscosa relativamente baixa, em comparação com os hidrogel com menor capacidade de absorção de água (PARVATHY; JYOTHI, 2014).

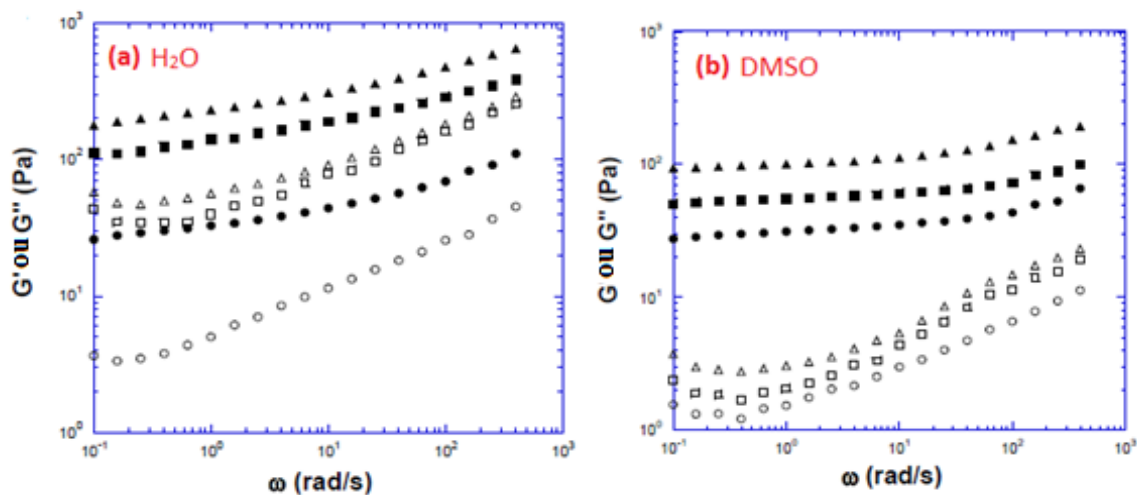
Figura 2.5 - Gráficos dos módulos dinâmicos versus frequência do hidrogel S4 (a, b e c) e S10 (d, e, f) hidratados por 1, 2 e 24 h



Fonte: adaptado de (PARVATHY; JYOTHI, 2014)

Xu e Selling (2017) investigaram as propriedades viscoelásticas lineares de copolímeros enxertados de amido e poliacrilamida, sintetizados em dois tipos de solventes diferentes, um em água e outro em dimetilsulfóxido (DMSO). Em ambos os solventes, os materiais apresentaram propriedades viscoelásticas típicas de sólidos elásticos (Figura 2.6). Os géis físicos de amido-g-PAAm preparados em água (Figura 2.6 a) apresentaram aumento de G' e G'' com o aumento da concentração de PAAm, mas o comportamento do G' em relação à frequência foi bem menos expressivo do que o do G'' . As propriedades reológicas dos géis preparados em DMSO (Figura 2.6 b) tiveram basicamente o mesmo comportamento que os dos géis sintetizados em água, porém os valores dos módulos para os géis preparados em DMSO foram inferiores comparados aos valores dos géis em água na mesma concentração (XU; SELLING, 2017).

Figura 2.6 - Propriedades viscoelásticas em água (G' e G'') para os géis do copolímero enxertado de amido-g-PAAm em função da frequência, a 25°C, com 1% de deformação. (a) sintetizado em água e (b) sintetizado em DMSO. Símbolos preenchidos: G' , símbolos abertos: G'' . (●, ○): 5% (wt%); (■, □): 9% (wt%); (▲, △): 13% (wt%)



Fonte: adaptado de (XU; SELLING, 2017)

Bao e colaboradores usaram o amido de milho com diferentes razões de amilose/amilopectina para observar os efeitos do comportamento reológico na copolimerização da acrilamida e dos hidrogéis resultantes. Verificou-se que os módulos viscoelásticos (G' e G'') aumentaram com o aumento do teor de amilose dentro do sistema, que pode ser explicado por uma diminuição na extensão da microestrutura dos reagentes levando a uma eficiência de enxertia diminuta (BAO et al., 2019).

2.2.3.5 Cinética de gelificação de hidrogéis

Além do estudo das propriedades mecânicas como a viscoelasticidade do material, observações de mecanismo de gelificação e o comportamento do material durante o fluxo é fundamental para escolher a área de aplicação do hidrogel (JYOTI; BAEK, 2016; YAN; POCHAN, 2010).

A interpretação dos mecanismos de gelificação explica como será o caminho de formação de uma rede de hidrogel. É possível verificar a cinética de gelificação monitorando a evolução temporal dos módulos dinâmicos (G' e G'') em uma tensão de

cisalhamento pré-determinada na região viscoelástica linear, a fim de garantir que os valores dos módulos dinâmicos não sejam dependentes da tensão. Logo, pode-se observar o comportamento do hidrogel monitorando o módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em uma determinada frequência de oscilação em função do tempo (YAN; POCHAN, 2010).

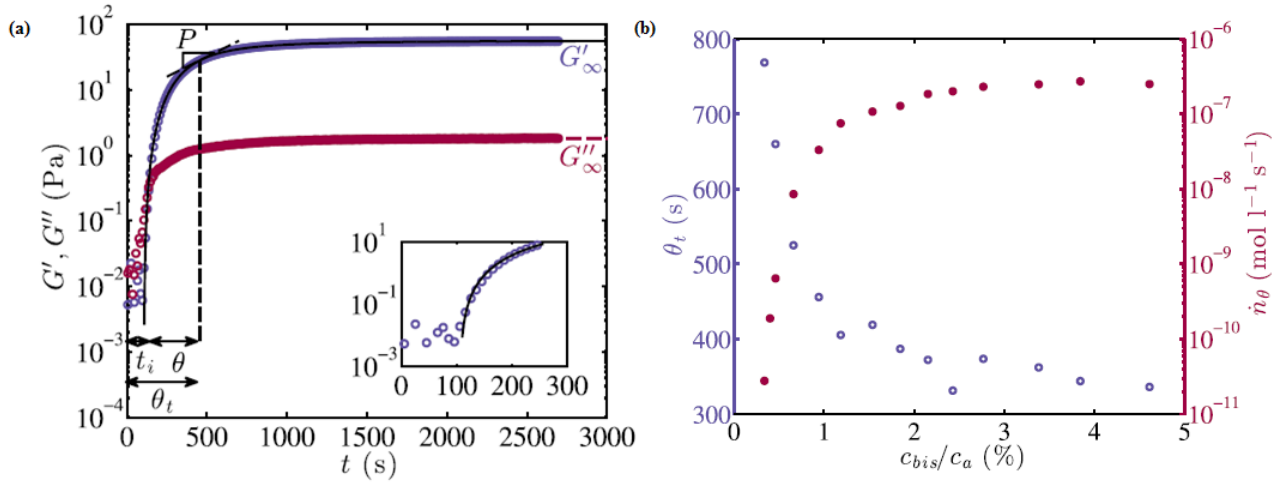
O estudo cinético de gelificação pode ser realizado *in situ*, monitorando os parâmetros reológicos em função do tempo, usando testes de deformação oscilatória. Dessa forma, é possível relacionar as propriedades de diferentes géis devido às mudanças na composição da polimerização, como densidade de ligações cruzadas, temperatura de polimerização e tipo de iniciador (CALVET; WONG; GIASSON, 2004).

Funami e colaboradores (2009) avaliaram o comportamento de gelificação do alginato de sódio (polissacarídeo produzido principalmente a partir de algas castanhas e muito utilizado nas indústrias de alimentos, farmacêuticas e de tratamentos de esgoto), baseado na sua capacidade de formar gel através de ligações com cátions, utilizando o Ca^{2+} como o agente de reticulação. Foi verificado que uma quantidade maior de íons Ca^{2+} não leva necessariamente a uma maior elasticidade do sistema. Logo, o objetivo do estudo foi aumentar o conhecimento sobre o mecanismo de gelificação do alginato de sódio para obter um melhor aproveitamento de polissacarídeos nas indústrias (FUNAMI et al., 2009).

Adibnia e Hill (2016) propuseram um estudo, *in situ*, de cinética de gelificação de hidrogéis de poli(acrilamida) usando uma concentração muito baixa do monômero acrilamida (C_a), 0,42 mol/L, a fim de identificar como a densidade de reticulação e o estiramento da cadeia afetam a rigidez do hidrogel. A cinética de gelificação, para um tipo de hidrogel com uma concentração de reticulante de 4 mmol/L, mostrou um típico comportamento no qual os módulos G' e G'' aumentam rapidamente até atingirem um valor constante (Figura 2.7 (a)). Na Figura 2.7 (b), tem-se os parâmetros cinéticos θ_t (meio tempo de gelificação) e \dot{n}_θ (taxa de reticulações elasticamente efetivas) em função da concentração de reticulante (C_{bis}). Observou-se que o aumento de C_{bis} reduziu o valor de θ_t , mas em $C_{bis}/C_a \geq 2,5\%$, o valor de θ_t foi independente da C_{bis} , sugerindo que a concentração de acrilamida é determinante da taxa. Os módulos G' e G'' mudaram de

forma diferente com o grau de reticulação e o melhor valor de C_{bis}/C_a para atingir a máxima eficiência de reticulação foi de 2,5 % (ADIBNIA; HILL, 2016).

Figura 2.7 - (a) Séries temporais dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') durante a polimerização de hidrogéis de PA para $C_{bis}=4$ mmol/L. (b) meio tempo de gelificação (símbolos abertos, eixo da esquerda) e a taxa da produção de ligações cruzadas no meio tempo de gelificação (símbolos preenchidos, eixo direito) versus C_{bis}/C_a



Fonte: (ADIBNIA; HILL, 2016)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-MOHDY, H. L. et al. Synthesis, characterization and properties of radiation-induced Starch/(EG-co-MAA) hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1627–S1635, 2016.

ADIBNIA, V.; HILL, R. J. Universal aspects of hydrogel gelation kinetics, percolation and viscoelasticity from PA-hydrogel rheology. **Journal of Rheology**, v. 60, n. 4, p. 541–548, 2016.

AHASANUR RABBI, M. et al. Swelling behaviors of starch-g-polyacrylamide hydrogel: before and after saponification. v. 4, n. 5, p. 19–22, 2017.

AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015.

AL-KARAWI, A. J. M.; AL-DARAJI, A. H. R. Preparation and using of acrylamide grafted starch as polymer drug carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 769–774, 2010.

ATHAWALE, V. D.; LELE, V. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of it's hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, n. 1–2, p. 21–27, 1998.

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

BAJPAI, S. K.; BAJPAI, M.; SHARMA, L. Investigation of water uptake behavior and mechanical properties of superporous hydrogels. **Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 507–524, 2006.

BAJPAI, S. K.; BAJPAI, M.; SHARMA, L. In situ formation of silver nanoparticles in poly(n-isopropyl acrylamide) hydrogel for antibacterial applications. **Designed Monomers and Polymers**, v. 14, n. 4, p. 383–394, 2011.

BAO, X. et al. How rheological behaviors of concentrated starch affect graft copolymerization of acrylamide and resultant hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, n. December 2018, p. 395–404, 2019.

CALVET, D.; WONG, J. Y.; GIASSON, S. Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7762–7771, 2004.

CAMPOS, E. V. R. et al. Polymeric and Solid Lipid Nanoparticles for Sustained Release of Carbendazim and Tebuconazole in Agricultural Applications. **Scientific Reports**, v. 5, n. September, p. 1–14, 2015.

CHAISAWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 641–649, 2006.

- CHAUHAN, G. S.; KUMARI, A.; SHARMA, R. Synthesis and characterization of starch and acrylamides based hydrogels. **Polymers and Polymer Composites**, v. 13, n. 2, p. 151–165, 2005.
- COPELAND, L. et al. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.
- COVIELLO, T. et al. Structural and rheological characterization of Scleroglucan/borax hydrogel for drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 32, n. 3–5, p. 83–92, 2003.
- CRESCENZI, V. et al. Synthesis and partial characterization of hydrogels obtained via glutaraldehyde crosslinking of acetylated chitosan and of hyaluronan derivatives. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 4, p. 1045–1054, 2003.
- CUMPSTEY, I. Chemical Modification of Polysaccharides. v. 2013, p. 383–406, 2011.
- DAI, H. et al. Enhanced swelling and multiple-responsive properties of gelatin/sodium alginate hydrogels by the addition of carboxymethyl cellulose isolated from pineapple peel. **Cellulose**, v. 25, n. 1, p. 593–606, 2018.
- EHRENHOFER, A.; ELSTNER, M.; WALLMERSPERGER, T. Normalization of hydrogel swelling behavior for sensoric and actuatoric applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 1343–1353, 2018.
- ERIZAL. Synthesis of poly(acrylamide-co-acrylic acid)-starch based superabsorbent hydrogels by gamma radiation: Study its swelling behavior. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 113–118, 2012.
- FENG, Y.; TARABAN, M.; YU, Y. B. The effect of ionic strength on the mechanical, structural and transport properties of peptide hydrogels. **Soft Matter**, v. 8, n. 46, p. 11723–11731, 2012.
- FUNAMI, T. et al. Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca²⁺ binding. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1746–1755, 2009.
- GĄLKOWSKA, D. et al. Influence of cassia gum on rheological and textural properties of native potato and corn starch. **Starch/Staerke**, v. 66, n. 11–12, p. 1060–1070, 2014.
- GARCÍA-ASTRAIN, C. et al. Biocompatible Hydrogel Nanocomposite with Covalently Embedded Silver Nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 4, p. 1301–1310, 2015.
- HEBEISH, A. et al. Synthesis and properties of superabsorbent carboxymethyl cellulose graft-poly(acrylic acid-co-acrylamide). **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 721–739, 2015.
- HEGAZY, E. S. A. et al. Radiation Synthesis and Characterization of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/ acrylic acid) and Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylamide) Hydrogels for Some Metal-Ion Separation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 4, p. 2642–2652, 2004.

HU, X. et al. Synthesis and characterization of a temperature-sensitive hydrogel based on sodium alginate and N-isopropylacrylamide. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 11, p. 1340–1345, 2015.

IONITA, G. Characterization and Tailoring the Properties of Hydrogels Using Spectroscopic Methods. **Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels**, 2016.

ISMAIL, H.; IRANI, M.; AHMAD, Z. Starch-based hydrogels: Present status and applications. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 62, n. 7, p. 411–420, 2013.

JYOTI, B. V. S.; BAEK, S. W. Rheological Characterization of Ethanolamine Gel Propellants. **Journal of Energetic Materials**, v. 34, n. 3, p. 260–278, 2016.

KANG, B. et al. Carbohydrate nanocarriers in biomedical applications: Functionalization and construction. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 22, p. 8301–8325, 2015.

KIM, S. J.; PARK, S. J.; KIM, S. I. Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan. **Reactive and Functional Polymers**, v. 55, n. 1, p. 53–59, 2003.

KUMAR, D. et al. A Review on the Modification of Polysaccharide Through Graft Copolymerization for Various Potential Applications. **The Open Medicinal Chemistry Journal**, v. 11, n. 1, p. 109–126, 2017.

LARA-VALENCIA, V. A. et al. The use of polysaccharides extracted from seed of *Persea americana* var. Hass on the synthesis of acrylic hydrogels. **Quimica Nova**, v. 41, n. 2, p. 140–150, 2018.

LIN, N.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: A review. **Nanoscale**, v. 4, n. 11, p. 3274–3294, 2012.

LIRA, L. M.; MARTINS, K. A.; TORRESI, S. I. C. DE. Structural parameters of polyacrylamide hydrogels obtained by the Equilibrium Swelling Theory. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 1232–1238, 2009.

MEIMOUN, J. et al. Modification of starch by graft copolymerization. **Starch/Staerke**, v. 70, n. 1–2, p. 1–23, 2018.

PARVATHY, P. C.; JYOTHI, A. N. Rheological and thermal properties of saponified cassava starch-g-poly(acrylamide) superabsorbent polymers varying in grafting parameters and absorbency. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, p. 1–11, 2014.

PASQUI, D.; DE CAGNA, M.; BARBUCCI, R. Polysaccharide-based hydrogels: The key role of water in affecting mechanical properties. **Polymers**, v. 4, n. 3, p. 1517–1534, 2012.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review.

Starch/Staerke, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.

PITARRESI, G. et al. Photo-cross-linked hydrogels with polysaccharide-poly(amino acid) structure: New biomaterials for pharmaceutical applications. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 4, p. 1302–1310, 2006.

POORESMAEIL, M.; NAMAZI, H. **Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

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

ROY, A. et al. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Central European Journal of Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 453–469, 2014.

SADEGHI, M.; HEIDARI, B. Crosslinked graft copolymer of methacrylic acid and gelatin as a novel hydrogel with ph-responsiveness properties. **Materials**, v. 4, n. 3, p. 543–552, 2010.

SAHINER, N. et al. Rheological characterization of a charged cationic hydrogel network across the gelation boundary. **Polymer**, v. 47, n. 4, p. 1124–1131, 2006.

SPAGNOL, C. et al. Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1225–1237, 2012.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.

TYLISZCZAK, B.; PIELICHOWSKI, K. Novel hydrogels containing nanosilver for biomedical applications - Synthesis and characterization. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 7, 2013.

ULLAH, F. et al. Classification, processing and application of hydrogels: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 57, p. 414–433, 2015.

WEERASUNDARA, L. et al. Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–45, 2020.

XIAO, C. Current advances of chemical and physical starch-based hydrogels. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 1–2, p. 82–88, 2013.

XU, J.; SELLING, G. W. Rheology : Open Access A Comparison of the Viscoelastic Properties of Starch-polyacrylamide Graft Copolymers Produced in Dimethyl Sulfoxide and Water. v. 1, n. 2, p. 1–6, 2017.

YAHIA, LH. History and Applications of Hydrogels. **Journal of Biomedical Sciences**, v. 04, n. 02, p. 1–23, 2015.

YAN, C.; POCHAN, D. J. Rheological properties of peptide-based hydrogels for biomedical and other applications. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 9, p. 3528–3540, 2010.

ZHANG, L. M. et al. A new class of starch-based hydrogels incorporating acrylamide and vinyl pyrrolidone: Effects of reaction variables on water sorption behavior. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 20, n. 5, p. 491–501, 2005.

ZHANG, R. et al. Rheological and controlled release properties of hydrogels based on mushroom hyperbranched polysaccharide and xanthan gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, n. xxxx, p. 2399–2409, 2018.

**CAPÍTULO 3 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DE HIDROGÉIS HÍBRIDOS DE POLIACRILAMIDA
(PAAm/AMIDO)**

*O importante na ciência não é obter novos dados, mas descobrir novas maneiras de
pensar sobre eles"*

William Lawrence Bragg

3.1 INTRODUÇÃO

O conceito de hidrogel já é bastante conhecido na comunidade científica. Sua estrutura tridimensional hidrofílica, constituída de materiais poliméricos reticulados, apresenta variadas aplicações. As propriedades desses materiais podem mudar severamente quando expostos a estímulos externos. Dessa forma, diversos pesquisadores têm estudado o comportamento desses materiais frente a mudanças físicas e químicas (BAJPAI; BAJPAI; SHARMA, 2006; EHRENHOFER; ELSTNER; WALLMERSPERGER, 2018; ERIZAL, 2012; KIM; PARK; KIM, 2003).

Os hidrogéis mais comuns são à base de acrilamida por serem estáveis e não tóxicos. São usados em uma infinidade de aplicações (TANGRI, 2014; YANG; YIN; SUO, 2019). Porém, com a crescente preocupação acerca da utilização de materiais biocompatíveis e biodegradáveis, tem chamado a atenção o uso de polissacarídeos, como celulose, amido e quitosana, na produção de hidrogéis. O amido é considerado a segunda maior biomassa produzida, atrás apenas da celulose. Com isso, pode ser usado como recurso abundante, ecológico, econômico e renovável (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; JANE, 1995).

Para definir a aplicabilidade do hidrogel obtido, é importante avaliar as propriedades mecânicas dos mesmos. Uma forma de medir as propriedades mecânicas é através do monitoramento dos parâmetros reológicos dos hidrogéis. Esses parâmetros fornecem uma série de características do comportamento viscoelástico do material, a fim de compreender sua estrutura interna. Entretanto, há poucos estudos sobre o comportamento reológico de hidrogéis na literatura (SAHINER et al., 2006; FENG; TARABAN; YU, 2012).

Todo esse estudo em relação às propriedades reológicas é importante, pois o amido em conjunto com monômeros vinílicos e reticulantes, pode apresentar propriedades reológicas distintas que são influenciadas por diversos fatores, como tipo de estrutura presente no sistema, concentração dos reagentes no meio reacional, temperatura de síntese, pH do meio, etc (LEE; JO; YOO, 2017; YOO; YOO, 2005).

Por outro lado, não há trabalhos envolvendo o estudo cinético de gelificação de hidrogéis à base de amido. Além disso, o amido utilizado neste trabalho foi extraído da

amêndoa do caroço da manga Tommy Atkins, proveniente dos resíduos agroindustriais. A manga Tommy Atkins é uma das preferidas dos agricultores brasileiros, sendo encontrada em 95% da área total cultivada no Brasil. Entretanto, após o processamento industrial, quantidades consideráveis de resíduos são geradas (KAUR et al., 2004).

Dessa forma, nesse trabalho foram obtidos hidrogéis híbridos a partir do amido extraído do caroço da manga, combinados com poliacrilamida e o agente reticulante *N,N'*-metilenobisacrilamida, por via radicalar, em meio aquoso. Os hidrogéis foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C), termogravimetria (TG), difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além das análises reológicas e de intumescimento.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo geral

O principal objetivo desta parte do trabalho foi utilizar o amido da manga, extraído de um subproduto advindo de resíduos agroindustriais, o caroço da manga, e utilizá-lo na fabricação de hidrogéis híbridos de poliacrilamida e amido (PAAm/Amido).

3.2.2 Objetivos específicos

- Determinar as condições adequadas para sintetizar hidrogéis híbridos de PAAm/Amido através das técnicas de FT-IR, RMN C¹³, MEV e DRX;
- Caracterizar o comportamento de intumescimento dos hidrogéis em soluções aquosas;
- Determinar o efeito da adição do amido e do reticulante no comportamento viscoelástico dos hidrogéis através de análises reológicas.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.3.1 Equipamentos

Na Tabela 3.1, encontram-se os equipamentos utilizados durante o procedimento experimental.

Tabela 3.1. Equipamentos utilizados

Equipamento	Modelo	Marca
Agitador Magnético	M13	Robax
Balança Analítica	Eputec	Mettler
Liofilizador	Modulyod	Thermo Savant
FT-IR	Spectrum65	PerkinElmer
CHN	EA3000	EURO EA
DSC	SDTQ600	TA Instruments
Espectrômetro de RMN	600 MHz	Bruker Advance III
Reômetro	Modelo Haake Mars	Thermo Scientific
MEV-FEG	Auriga	Carl Zeiss
DRX	Eco D8 Advance	Bruker

Fonte: autor (2020)

3.3.2 Reagentes

Os reagentes utilizados durante o procedimento experimental estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Reagentes utilizados

Produto	Fórmula	Origem
Acrilamida (AAm)	$C_6H_{11}NO$	Sigma Aldrich
Amido da manga	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Manga (SIGGEN: AD3DC70)
Nitrato de amônio cérico (IV)	$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	Alphatec Química Fina
<i>N,N'</i> -metilenobisacrilamida (MBA)	$(CH_2CHCONH)_2CH_2$	Lafan Química Fina
Álcool isopropílico	C_3H_8O	ProQuímicos
Nitrato de prata	$AgNO_3$	Sigma Aldrich
Borohidreto de sódio	$NaBH_4$	Sigma Aldrich

Fonte: autor (2020)

3.3.3 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS HÍBRIDOS DE PAAm/AMIDO

A síntese foi realizada em um reator de 500 mL, equipado com agitador mecânico, termômetro, condensador e mangueira para entrada de nitrogênio gasoso. O amido foi disperso em 50 mL de água Milli-Q, a 300 rpm, sob aquecimento, até a temperatura de 80 °C por 40 minutos, para a gelatinização do amido. Em seguida, o amido foi resfriado a uma temperatura de 30 °C e 5 mM do iniciador nitrato de cério amoniacal (NCA) foram adicionados ao reator, sob atmosfera de nitrogênio. MBA e acrilamida foram, então, adicionados ao sistema, de acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 3.3. Dois minutos após a mistura, o sistema foi desmontado rapidamente e a solução foi transferida para um frasco retangular, para obtenção de géis com espessura fixa. Os géis permaneceram em repouso por 24h e, então, foram imersos em água Milli-Q por 48h, para remover os reagentes que não reagiram durante a reação. Durante este período, a água foi trocada a cada 6h. Após a purificação, os hidrogéis foram secos em estufa, a 50 °C, por 24h. Foram feitas também sínteses da PAAm para fins de comparação com alguns resultados. A síntese foi feita nas mesmas proporções, retirando apenas o amido do procedimento descrito.

Tabela 3.3. Formulações e parâmetros de síntese dos hidrogéis de PAAm/Amido

Hidrogel de PAAm/Amido*	Amido (mM)	Acrilamida (mM)	Concentração de MBA (mM)
AAm20/Amido1/MBA0.1	20	400	2
AAm20/Amido1/MBA0.2	20	400	4
AAm20/Amido1/MBA0.5	20	400	10
AAm20/Amido2/MBA0.1	40	400	2
AAm20/Amido2/MBA0.2	40	400	4
AAm20/Amido2/MBA0.5	40	400	10

*o número nos códigos representa a quantidade molar de cada reagente dividido por 20

Fonte: autor (2020)

3.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE PAAm/AMIDO

3.3.4.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Perkin Elmer, modelo Spectrum65, com um acessório de reflectância total atenuada (ATR). As amostras foram analisadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Para a obtenção de espectros de boa resolução, as amostras foram liofilizadas e posteriormente colocadas para análise.

3.3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C) no estado sólido

A fim de obter informações sobre a estrutura dos hidrogéis, foi realizada a espectroscopia de RMN de carbono 13 no estado sólido em um espectrômetro da marca BRUKER AVANCE III, equipado com uma unidade BCU II com frequência de 600 MHz.

3.3.4.3 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X foi utilizada para observar a estrutura cristalina e amorfa dos hidrogéis obtidos. Os difratogramas foram obtidos pelo difratômetro Eco D8 Advance da Bruker. Os padrões de DRX foram registrados em uma faixa de 5 a 80°, em um ânodo de cobre e filtro detector de níquel, com tempo de passos de 0,3 segundos.

3.3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do amido e dos hidrogéis de PAAm/Amido foi obtida por um microscópio eletrônico de varredura, modelo Auriga, da marca Carl Zeiss. O procedimento para preparo das amostras para a análise microscópica seguiu o seguinte roteiro:

- i. Suspensões aquosas dos hidrogéis foram congeladas em nitrogênio líquido;
- ii. Liofilização das amostras em liofilizador;
- iii. Fratura das amostras liofilizadas em nitrogênio líquido;
- iv. Metalização das amostras com ouro;
- v. Análise no MEV-FEG.

3.3.4.5 Estudo do grau de intumescimento

O inchamento dos hidrogéis de PAAm/Amido no equilíbrio foi analisado. Para tanto, os hidrogéis secos de PAAm/amido foram pesados e acondicionados em água, a 25 °C, por 2 dias. O grau de inchamento (GI%) dos hidrogéis foi determinado pela Equação 1.

$$GI (g/g) = \left(\frac{M_{eq} - M_s}{M_s} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

M_{eq} = massa do gel intumescido no equilíbrio, M_s = massa do gel seco.

3.3.4.6 Análise Reológica

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro Haake, equipado com sensor do tipo placa-placa (35 mm de diâmetro e gap de 1 cm).

Os módulos elástico (G') e viscoso (G'') dos hidrogéis de PAAm/Amido foram determinados em função da tensão de cisalhamento, da frequência de deformação e do tempo (cinética de gelificação).

As medidas de tensão de cisalhamento e frequência angular foram realizadas 24h após as sínteses dos hidrogéis de PAAm/Amido. A cinética de gelificação foi analisada *in situ*, ou seja, as sínteses dos hidrogéis foram realizadas no equipamento a fim de obter informações sobre o tempo em que se inicia a gelificação do produto.

Seguem abaixo as condições experimentais de cada teste reológico:

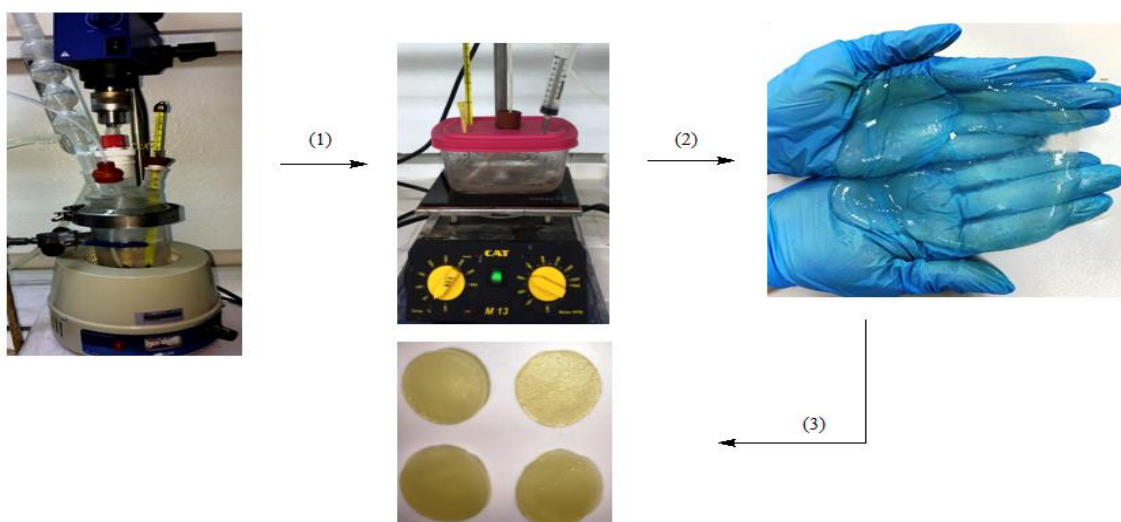
- i. Testes de varredura de tensão cisalhante: temperatura 25 °C; frequência de oscilação 1 Hz; variação de tensão de cisalhamento 0 – 50 Pa;
- ii. Testes de varredura de frequência angular: temperatura 25 °C; tensão cisalhante 1 Pa; intervalo de frequência 0,1 – 10 Hz;
- iii. Testes de varredura do tempo (cinética de gelificação): temperatura 25 °C; frequência angular 1 Hz; tensão cisalhante 1 Pa; tempo de reação 2 h.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Síntese dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido

As sínteses dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido foram realizadas a fim de observar a influência da concentração de amido, de acrilamida e de reticulante na formação dos hidrogéis híbridos. A Figura 3.1 mostra o aparato para a realização da síntese e o produto obtido.

Figura 3.1 - (1) transferência da mistura reacional final para o frasco de diâmetro e espessura fixa para obtenção do produto, (2) retirada do produto após as 24h de repouso e (3) purificação do produto e corte do material em formato cilíndrico



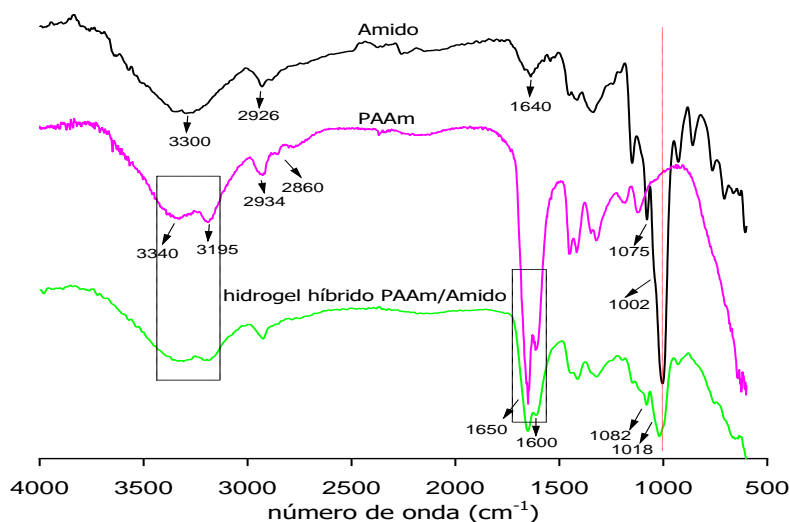
Fonte: autor (2020)

O processo foi realizado através da polimerização radicalar. O iniciador, constituído de íons de metal de transição, Cério (Ce^{4+}), gera radicais livres, através da formação de um complexo quelato do metal com o polissacarídeo, por oxidação direta. Dessa forma, os radicais livres gerados no polissacarídeo irão iniciar a reação de copolimerização dos monômeros de acrilamida e do MBA, gerando o hidrogel (ISMAIL; IRANI; AHMAD, 2013). Antes de cada reação, o amido apresentava aspecto leitoso, que mudava para uma coloração mais escura quando o iniciador era adicionado, indicando que houve a quelação por oxidação direta com o polissacarídeo.

3.4.2 Análise de FT-IR dos grupos funcionais

A fim de comprovar a formação dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido, espectros de infravermelho do amido, da poliacrilamida reticulada (PAAm) e dos hidrogéis híbridos foram obtidos e analisados (Figura 3.2). Observou-se no amido bandas de absorção em 3300 cm^{-1} e 2926 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação O-H e estiramento da ligação C-H (sp^3), respectivamente. A banda em 1640 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular da ligação C-O associada ao grupo OH. Em 1075 e 1002 cm^{-1} , tem-se as bandas de absorção referentes ao estiramento da ligação C-O. Para o espectro de infravermelho da PAAm, as bandas de absorção em 3340 cm^{-1} e 3195 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação N-H (amidas primárias geram duas bandas de absorção). Apareceram também as bandas de absorções em 2934 e 2860 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupamento CH_2 da PAAm, respectivamente. Em 1650 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , tem-se as bandas de absorção referentes ao estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e de alongamento da ligação N-H, respectivamente. No espectro referente aos hidrogéis híbridos, detectou-se a presença de bandas anteriormente observadas em ambos os constituintes (amido e PAAm). Os espectros dos outros hidrogéis híbridos foram semelhantes à deste hidrogel (dados não mostrados).

Figura 3.2 - Espectros de infravermelho do amido, PAAm e do hidrogel de PAAm/Amido

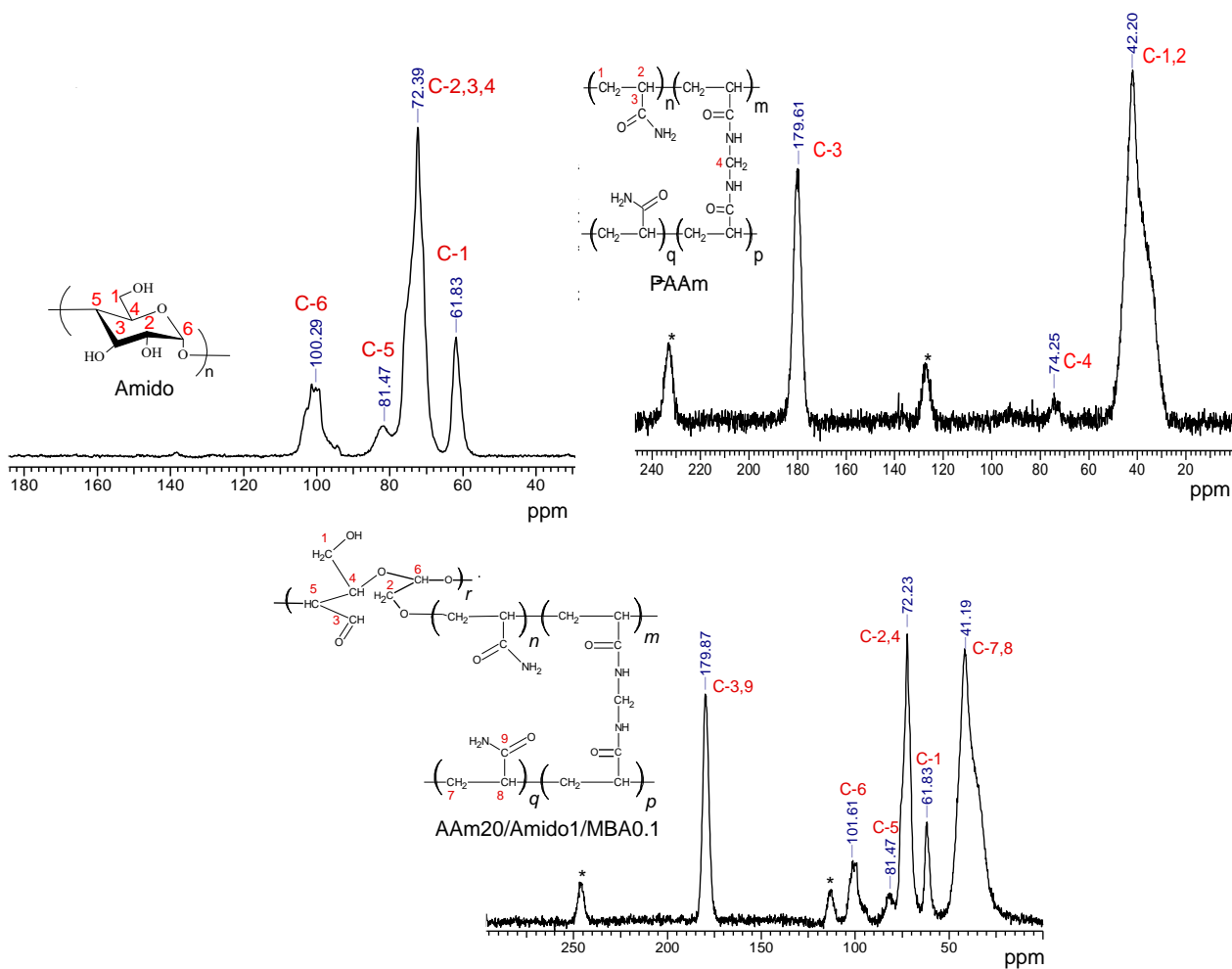


Fonte: autor (2020)

3.4.3 Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C)

Os espectros de RMN ¹³C do amido, da poliacrilamida reticulada (PAAm) e dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido foram obtidos no estado sólido (Figura 3.3).

Figura 3.3. Espectro de RMN ¹³C do amido, da PAAm e do hidrogel híbrido AAm20/Amido1/MBA0.1



Fonte: autor (2020)

O espectro do amido apresentou deslocamentos químicos entre 62 e 101 ppm. Os sinais intensos em 62 e 72 são referentes, respectivamente, aos carbonos C-1, C-2, C-3 e C-4, conforme indicados na Figura 3.3. Os deslocamentos químicos em 81 e 101 correspondem aos carbonos C-5 e C-6, respectivamente. Os sinais do espectro de ¹³C corroboraram com a estrutura do amido obtido na literatura (FLANAGAN; GIDLEY; WARREN, 2015; JENNY et al., 2007).

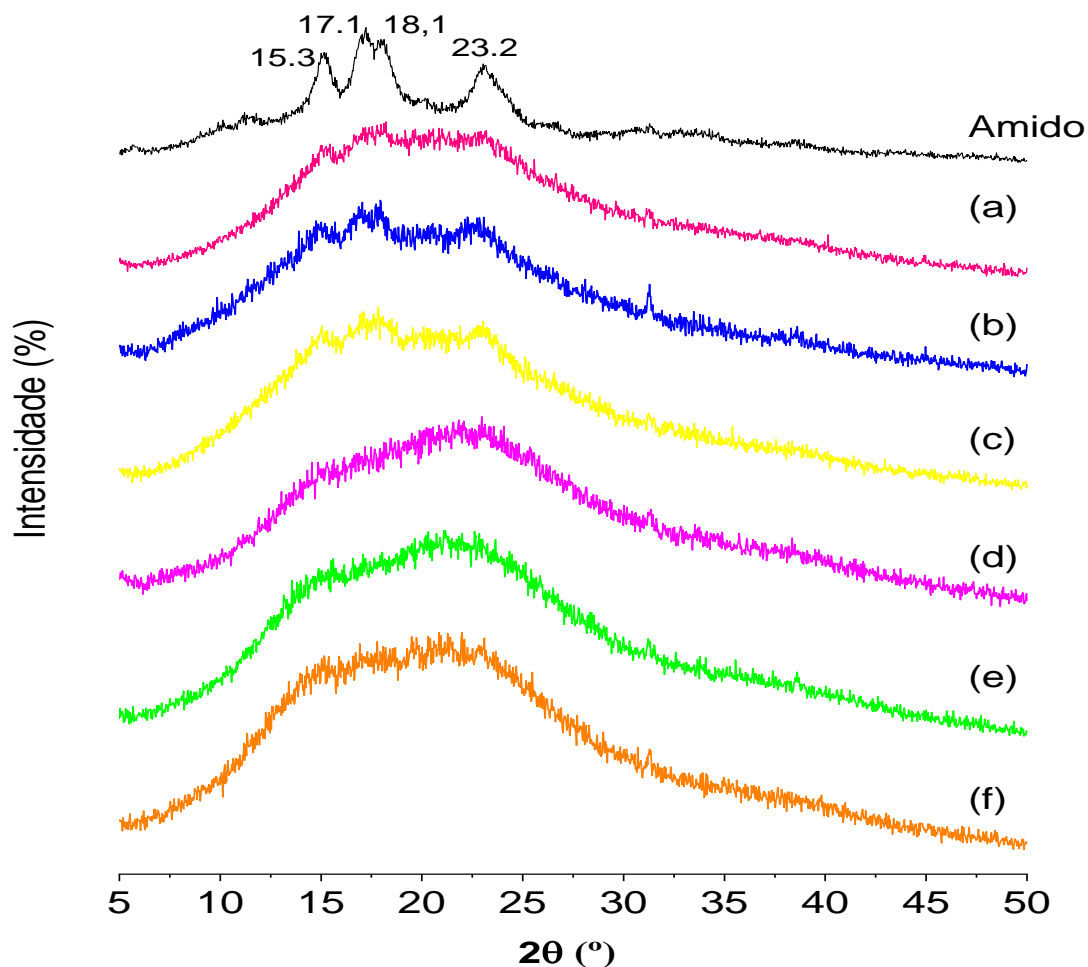
Em relação à PAAm, foram observados dois sinais intensos com deslocamentos químicos (δ) em 42,2 e 179,61 ppm, atribuídos aos carbonos C-1,2 e C-3, respectivamente. Observou-se ainda um pequeno sinal em 74,25 ppm, referente ao carbono $-\text{CH}_2$ (C-4), que está ligado a dois nitrogênios vizinhos. Os picos demarcados com asteriscos são bandas laterais que podem ocorrer durante a análise devido a não homogeneidade do campo magnético (HERZFELD; BERGER, 1980; MARICQ; WAUGH, 1979).

Devido a mudanças nas composições molares, os espectros de RMN ^{13}C dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido apresentaram picos com diferentes intensidades, porém, os sinais ocorreram em deslocamentos químicos idênticos (dados não mostrados). Dessa forma, é mostrado o espectro do AAm20/Amido2/MBA0.5 para ilustrar o perfil espectral dos hidrogéis híbridos. Observou-se uma pequena mudança no valor do deslocamento químico para os carbonos C-7 e C-8, passando de 42.2 ppm na poliacrilamida reticulada para 41.1 ppm no hidrogel híbrido. Isso indica possíveis interações desses grupamentos presentes na PAAm com o polissacarídeo. Além disso, os sinais em aproximadamente 101, 81, 72 e 62 ppm presentes dos espectros dos hidrogéis indicam a presença do amido na estrutura. Dessa forma, pode-se concluir que foi possível sintetizar hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.

3.4.4 Estudo de difração de Raios-X (DRX)

De acordo com dados da literatura, através de análise por DRX é possível distinguir entre os três tipos de cristalinidade para os grânulos de amido que, dependendo de sua forma e estrutura cristalina, denominam-se tipos A, B e C (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; SINGH et al., 1995). A Figura 3.4 apresenta os padrões de difração de Raios-X do amido e dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.

Figura 3.4 - Padrões de difração de Raios-X do amido e dos hidrogéis de PAAm/Amido: (a) AAm20/Amido2/MBA0.1; (b) AAm20/Amido2/MBA0.2; (c) AAm20/Amido2/MBA0.5; (d) AAm20/Amido1/MBA0.1; (e) AAm20/Amido1/MBA0.2 e (f) AAm20/Amido1/MBA0.5



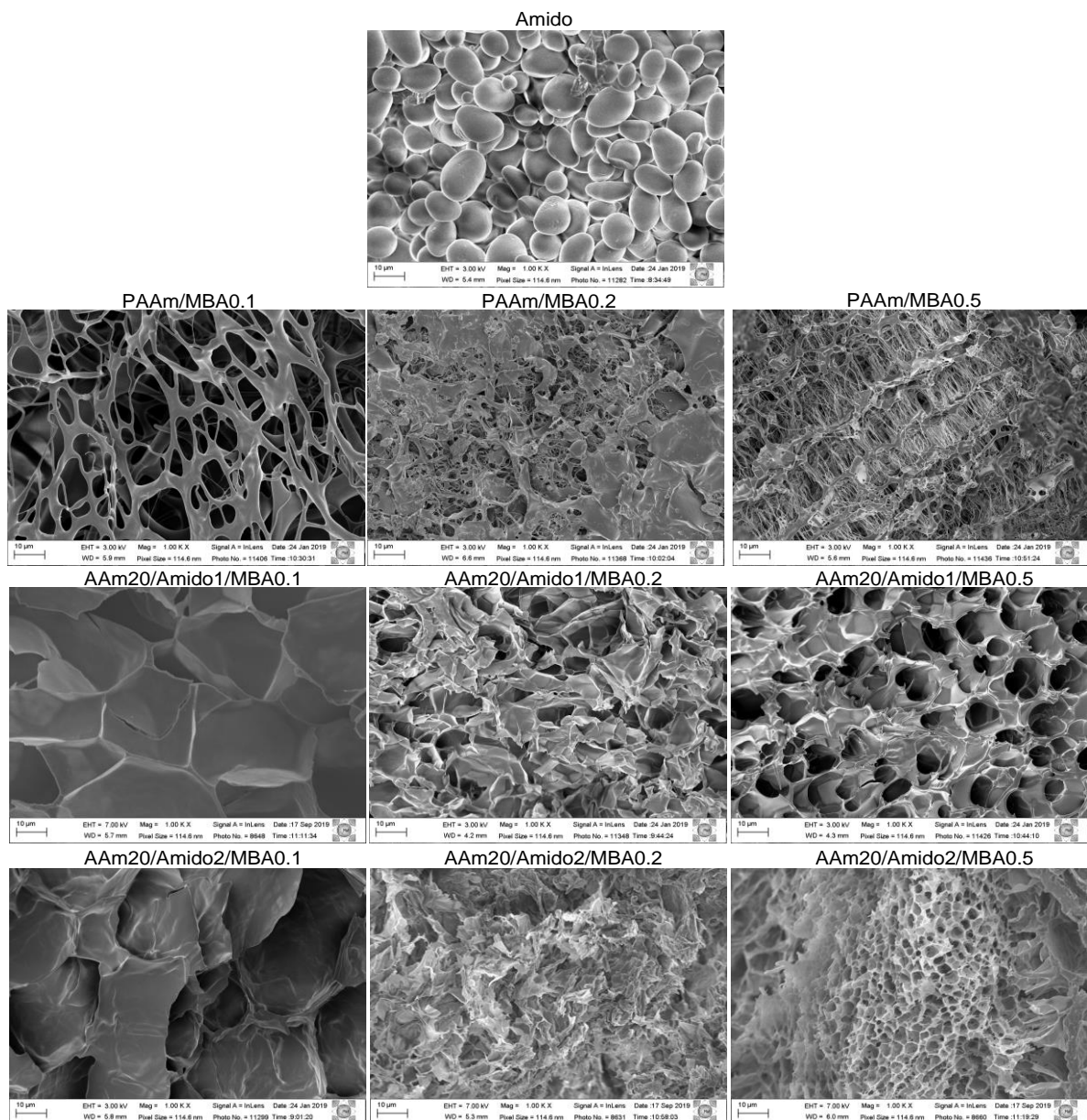
Fonte: autor (2020)

Devido aos picos em 15.3°; 17.1°; 18.1° e 23.2°, o amido de manga apresenta estrutura cristalina do tipo A, como indicado na literatura (SOEST; VLIEGENTHART, 1997). As análises de DRX dos hidrogéis híbridos indicaram a presença de um estado amorfo, que aumentou com a diminuição da proporção molar de amido na síntese (WILLETT; FINKENSTADT, 2003). Esse resultado é esperado visto que a síntese de hidrogéis caracteriza a formação de um estado amorfo em sua estrutura.

3.4.5 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 3.5 são apresentadas as micrografias do amido, da PAAm e dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido.

Figura 3.5. Micrografias do amido, da PAAm e dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido



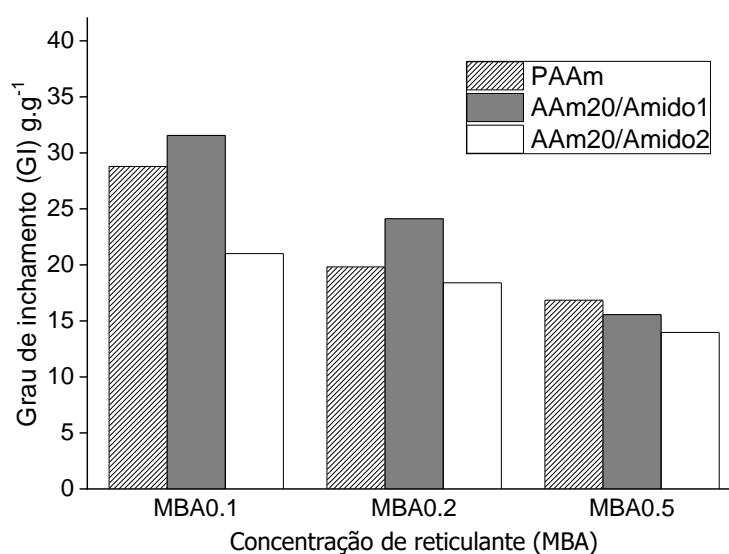
Fonte: autor (2020)

Pode-se observar na micrografia do amido a presença de grânulos pequenos, com tamanhos variados e ausência de poros. Já nos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido, os grânulos de amido foram desfeitos e estruturas com poros foram formadas. A gelatinização do amido contribuiu para que os domínios cristalinos presentes nos grânulos fossem desfeitos, facilitando a modificação química do amido pela inserção de enxertos de PAAm, reticulados com MBA, criando uma estrutura mais amorfa e com poros interconectados. Os hidrogéis apresentaram distribuição e tamanho de poros variáveis. Essa variação está associada a diferenças no grau de reticulação e na proporção molar de amido e acrilamida. As formulações de menor grau de reticulação (menor concentração de agente reticulante) apresentaram poros mais largos com diâmetro maior (AAm20/Amido1/MBA0.1 e AAm20/Amido2/MBA0.1). Além disso, comparando os hidrogéis de mesmo grau de reticulação (mesma concentração de MBA), o aumento da concentração de amido reduziu o diâmetro dos poros, pois a estrutura rígida do polissacarídeo dificulta o intumescimento do material.

3.4.6 Análise de intumescimento em água

A Figura 3.6 apresenta os valores obtidos da análise do grau de intumescimento em água..

Figura 3.6 - Grau de intumescimento dos hidrogéis, da PAAm e da PAAm/Amido



Fonte: autor (2020)

O comportamento de absorção de água pelos hidrogéis foi influenciado pela variação na concentração de reticulante e pela variação na razão acrilamida/amido. Para todos os diferentes tipos de hidrogéis, o aumento na concentração de reticulante resultou no decréscimo do grau de intumescimento. Pode-se dizer que, maiores concentrações de MBA aumentam a densidade de ligações cruzadas, formando redes mais compactas, com menores diâmetros de poros (também observado por MEV), dificultando o intumescimento. Nesse sentido, os hidrogéis com maior capacidade de intumescimento foram os preparados com concentração de 2 mmol.L^{-1} de MBA (MBA0.1) no sistema reacional.

Observou-se também que o aumento da proporção molar de amido nas formulações dos hidrogéis levou a uma diminuição da capacidade de intumescimento. Nesse caso, o aumento na rigidez do hidrogel, em função do aumento da quantidade de cadeias de polissacarídeo, dificultou o intumescimento do hidrogel.

3.4.7 Propriedades reológicas dos hidrogéis

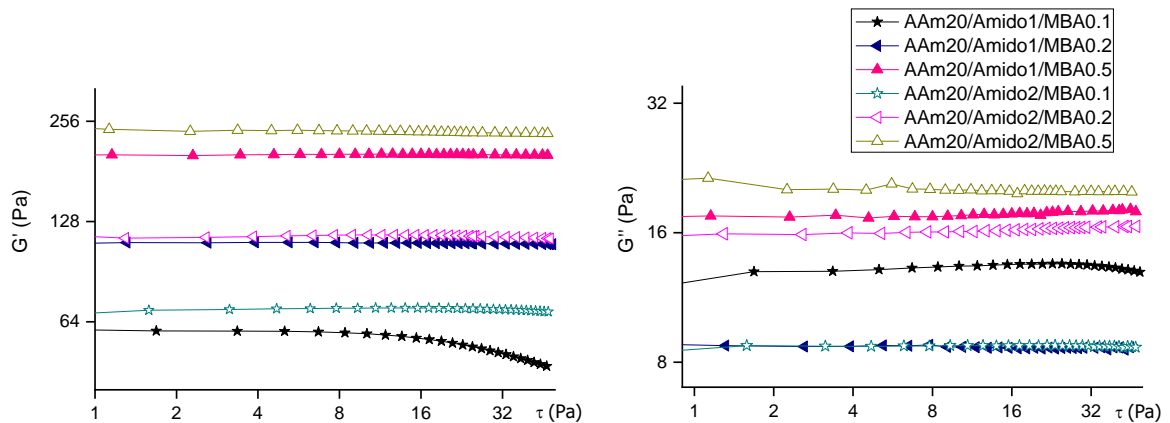
A caracterização das propriedades viscoelásticas de hidrogéis pode ser realizada através de testes dinâmicos ou oscilatórios. O comportamento de escoamento ou deformação, que é a resposta a um estresse aplicado, é definido pela viscosidade dinâmica, elasticidade ou viscoelasticidade, módulos dinâmicos de armazenamento (G') e de perda (G''). Em vista disso, caracterizou-se o comportamento viscoelástico acompanhando a resposta dos módulos dinâmicos (G' e G''), em função da tensão cisalhante e da frequência de oscilação. Além disso, pôde-se monitorar a formação de um gel em função do tempo (cinética de gelificação), em que se mantêm constantes a frequência de oscilação, a tensão cisalhante e a temperatura. Neste caso, o estudo cinético foi realizado *in situ*. Todas essas medidas foram usadas para acrescentar informações a respeito da estrutura do gel e do comportamento mecânico.

3.4.7.1 Comportamento dos módulos dinâmicos em função da tensão de cisalhamento

Para avaliar quantitativamente as propriedades mecânicas, as medições devem ser realizadas dentro da região viscoelástica linear. Assim, garante-se que as propriedades medidas dos hidrogéis sejam independentes da magnitude da tensão cisalhante. Caso se aplique uma tensão fora dessa região, poderá ocorrer destruição total do material. Portanto, para não destruir a estrutura do material é necessário fazer os estudos em tensões dentro do regime viscoelástico linear. Com isso, ao se monitorar G' e G'' em função da tensão, determina-se a região viscoelástica linear na qual G' e G'' são independentes da tensão aplicada. Dessa forma, as amostras são submetidas a tensões de cisalhamento sinusoidal crescentes, em que se avalia o desempenho dos módulos dinâmicos, mantendo constante a frequência de oscilação e a temperatura.

O comportamento dos módulos G' e G'' para os diferentes tipos de hidrogéis de PAAm/Amido em função da tensão de cisalhamento estão apresentados na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Comportamento dos módulos dinâmicos dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido em função da tensão de cisalhamento



Fonte: autor (2020)

Exceto para o AAm20/Amido1/MBA0.1, as curvas de G' e G'' apresentaram comportamento linear com o aumento de tensão. A diminuição acentuada no valor de G' em função da tensão para o AAm20/Amido1/MBA0.1, pode ser atribuída à menor quantidade de amido e de agente reticulante presente nessa formulação de hidrogel.

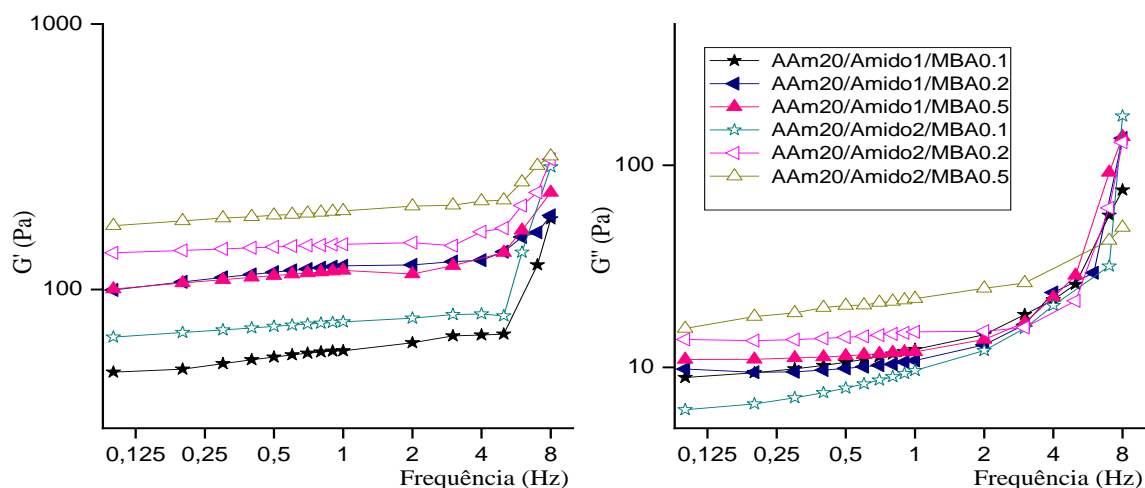
Quantidades menores de amido e de MBA apresentaram valores mais baixos de G' , obtendo hidrogéis com propriedades mecânicas mais fracas. Em todos os tipos de hidrogéis, os módulos elásticos foram superiores aos viscosos, indicando a formação de géis bem estruturados. Além disso, foi possível observar que géis mais fortes foram obtidos com maiores concentrações de amido e de reticulante (maiores valores de G'). Esse comportamento pode ser correlacionado aos resultados de MEV e grau de intumescimento, em que o aumento de MBA gera redes mais densas e grandes quantidades de amido dificultam o intumescimento do hidrogel.

Pelos resultados mostrados acima, foi escolhida a tensão de cisalhamento de 1 Pa para os testes subsequentes. Essa tensão está dentro da região de viscoelasticidade linear e permitiu gerar um sinal reprodutível sem desfazer a estrutura do gel.

3.4.7.2 Comportamento dos módulos dinâmicos em função da frequência

Varreduras de frequência de 0.01 a 10 Hz foram feitas dentro da região viscoelástica linear, na tensão de 1 Pa, como ilustra a Figura 3.8. Em frequências abaixo de 4 Hz, os valores de G' foram praticamente independentes da frequência para todos hidrogéis avaliados. Já os valores de G'' tornaram-se crescentes a partir de 2 Hz de frequência. Além disso, os hidrogéis com menores concentrações de amido e de reticulante apresentaram um crescimento mais acentuado nos valores dos módulos em função da frequência de oscilação. Isto porque, como já dito anteriormente, maiores concentrações de amido e de reticulante melhoram as propriedades mecânicas dos hidrogéis, aumentando os valores de G' e G'' , tornando-os menos dependentes da frequência, mais elásticos e mais resistentes.

Figura 3.8 - Comportamento dos módulos G' e G'' em função da frequência de oscilação



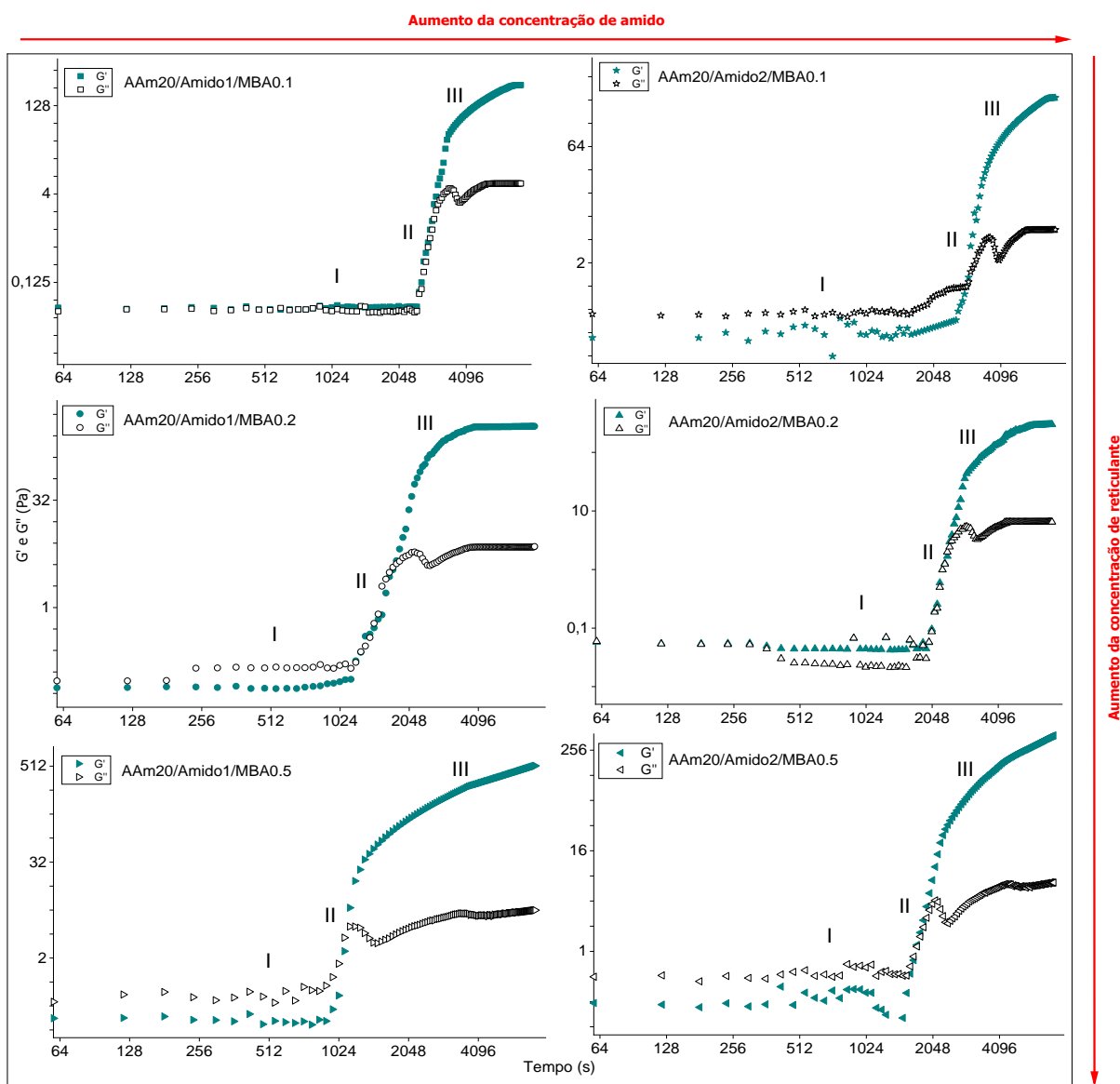
Fonte: autor (2020)

3.4.7.3 Estudo cinético de gelificação dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido

O estudo cinético de formação de gel é um parâmetro importante quando se deseja aplicar hidrogéis na engenharia de tecidos, por exemplo, como na administração de medicamentos, genes ou células, no local de lesões para regeneração de tecidos. O tempo na formação do gel pode afetar a forma como o material se adapta no local do implante; hidrogéis com tempos de gelificação longos podem gerar vazamentos no local do implante, alterando o objetivo da aplicação, já hidrogéis com tempo de gelificação curtos podem não se moldar corretamente à geometria da lesão, criando uma incompatibilidade no tecido (ZUIDEMA et al., 2013).

O teste de varredura em função do tempo possibilita monitorar os módulos elásticos e viscosos, para determinar o início do processo de gelificação. Foi avaliado o efeito da variação da concentração de reticulante e da quantidade molar amido/acrilamida no tempo de gelificação (Figura 3.9). O estudo foi realizado *in situ*, sob atmosfera de nitrogênio, para evitar a inibição da polimerização pelo oxigênio. Foi usada uma frequência de oscilação de 1Hz e tensão cisalhante de 1 Pa, à uma temperatura de 25 °C.

Figura 3.9 - Comportamento de G' e G'' em função da evolução temporal do processo de gelificação



Fonte: autor (2020)

Três regiões distintas foram observadas para todos os hidrogéis. A primeira região (I) corresponde ao período de iniciação ou indução, em que os módulos elásticos e viscosos são relativamente baixos (próximos à zero). Nessa região, durante esse primeiro intervalo de tempo, pode-se dizer que a quantidade de ligações formadas entre as moléculas ainda é pequena, logo os fluidos apresentam comportamento de líquidos viscosos, evidenciado pelo valor de G'' superior ao valor de G' . Na segunda região (II) ocorre um aumento brusco dos módulos dinâmicos, em que há o ponto de cruzamento de G' e G'' (G' igual a G''). Esse ponto é definido como o início da formação do gel. A

terceira região (III) corresponde a fase em que a estrutura tridimensional do gel se aproxima do equilíbrio e os valores dos módulos aumentam gradualmente até atingirem um patamar constante. Segundo Madbouly e Otaigbe (2005), o processo de gelificação é identificado pela mudança brusca no escoamento devido ao surgimento de uma macromolécula com massa molar infinita (MADBOULY; OTAIGBE, 2005). Além disso, o processo de formação da rede tridimensional finaliza quando G' e G'' alcançam valores constantes ao longo do tempo (CALVET; WONG; GIASSON, 2004).

A região II traz informações importantes para o entendimento do processo de gelificação. Observa-se que o tempo necessário para ocorrer o ponto de cruzamento de G' e G'' torna-se menor com o aumento da concentração de reticulante. A Tabela 3.4 mostra os tempos iniciais (T_0) do processo de gelificação.

Tabela 3.4. Tempo inicial (T_0) para a transição sol-gel dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido

Hidrogéis de PAAm/Amido	T_0 transição sol-gel (s)
AAm20/Amido1/MBA0.1	2590
AAm20/Amido1/MBA0.2	1400
AAm20/Amido1/MBA0.5	1107
AAm20/Amido2/MBA0.1	2988
AAm20/Amido2/MBA0.2	1929
AAm20/Amido2/MBA0.5	1665

Fonte: autor (2020)

Alguns pesquisadores obtiveram resultados similares com outros tipos de hidrogéis, que também demonstraram o efeito de diminuição no tempo de transição sol-gel com o aumento da concentração de agente reticulante. Outros pesquisadores encontraram, também, a concentração máxima de reticulante a partir da qual não se observa mais mudanças no tempo de gelificação (ADIBNIA; HILL, 2016; BASELGA et al., 1988; CALVET; WONG; GIASSON, 2004). Dessa maneira, com o aumento da concentração de reticulante, mais moléculas de MBA estavam disponíveis para colisões efetivas com energia suficiente para que a reação de reticulação química ocorra.

Além da influência da concentração de reticulante, observou-se, também, que os hidrogéis com maiores concentrações de amido necessitaram de tempos maiores para que o início da transição sol-gel fosse detectado. A presença do amido tem efeito

significativo no processo de gelificação. Como o amido é composto por cadeias flexíveis de amilose e cadeias rígidas de amilopectina, a reação dos monômeros com os pontos reativos do polissacarídeo é dificultada, pois como existe um percentual maior de cadeias rígidas de amilopectina, a macromolécula do amido dificulta a orientação adequada para uma colisão efetiva. Dessa forma, os resultados obtidos permitiram concluir que mudanças no grau de reticulação e na proporção molar amido/acrilamida modificaram o comportamento reológico dos hidrogéis híbridos.

3.5 CONCLUSÕES

Com base no que foi proposto e discutido, pode-se concluir que os hidrogéis de PAAm/Amido, reticulados com MBA, foram adequadamente sintetizados via radicais livres. Além disso, os diferentes tipos de hidrogéis híbridos apresentaram comportamento distinto em relação ao grau de intumescimento, às morfologias de superfície e às propriedades reológicas. As mudanças de comportamento dos hidrogéis ocorreram devido às variações nas composições molares da síntese.

Os hidrogéis que possuíam a menor concentração de reticulante e de amido no meio reacional, foram os que obtiveram maiores graus de intumescimento. Entretanto, o efeito desses parâmetros na cinética de gelificação foi oposto. Quanto menor concentração de MBA, mais lenta a velocidade de gelificação, ao passo que o aumento na concentração de amido é que diminui a velocidade de gelificação.

Por fim, de acordo com os resultados obtidos, o hidrogel híbrido de AAm20/Amido1/MBA0.1 foi o que obteve as melhores propriedades tanto em termos de intumescimento, como em termos de propriedades viscoelásticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADIBNIA, V.; HILL, R. J. Universal aspects of hydrogel gelation kinetics, percolation and viscoelasticity from PA-hydrogel rheology. **Journal of Rheology**, v. 60, n. 4, p. 541–548, 2016.

ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015.

BAJPAI, S. K.; BAJPAI, M.; SHARMA, L. Investigation of water uptake behavior and mechanical properties of superporous hydrogels. **Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 507–524, 2006.

BASELGA, J. et al. Polyacrylamide networks. sequence distribution of crosslinker. **European Polymer Journal**, v. 24, n. 2, p. 161–165, 1988.

CALVET, D.; WONG, J. Y.; GIASSON, S. Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7762–7771, 2004.

EHRENHOFER, A.; ELSTNER, M.; WALLMERSPERGER, T. Normalization of hydrogel swelling behavior for sensoric and actuatoric applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 1343–1353, 2018.

ERIZAL. Synthesis of poly(acrylamide-co-acrylic acid)-starch based superabsorbent hydrogels by gamma radiation: Study its swelling behavior. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 113–118, 2012.

FENG, Y.; TARABAN, M.; YU, Y. B. The effect of ionic strength on the mechanical, structural and transport properties of peptide hydrogels. **Soft Matter**, v. 8, n. 46, p. 11723–11731, 2012.

FLANAGAN, B. M.; GIDLEY, M. J.; WARREN, F. J. Rapid quantification of starch molecular order through multivariate modelling of ^{13}C CP / MAS NMR spectra †. **Chemical Communications**, 2015.

HERZFELD, J.; BERGER, A. E. Sideband intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle. **The Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 12, p. 6021–6030, 1980.

JANE, J. Starch Properties, Modifications, and Applications. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 32, n. 4, p. 751–757, 1995.

JENNY, C. K. et al. Effects of starch synthase IIa gene dosage on grain , protein and starch in endosperm of wheat E V ects of starch synthase IIa gene dosage on grain , protein and starch in endosperm of wheat. n. May 2014, 2007.

KAUR, M. et al. Physicochemical , morphological , thermal and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L .) §. v. 85, p. 131–140, 2004.

- KIM, S. J.; PARK, S. J.; KIM, S. I. Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan. **Reactive and Functional Polymers**, v. 55, n. 1, p. 53–59, 2003.
- LEE, H. Y.; JO, W.; YOO, B. Rheological and microstructural characteristics of rice starch–tara gum mixtures. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. August, p. 1879–1889, 2017.
- MADBOULY, S. A.; OTAIGBE, J. U. Rheokinetics of thermal-induced gelation of waterborne polyurethane dispersions. **Macromolecules**, v. 38, n. 24, p. 10178–10184, 2005.
- MARICQ, M. M.; WAUGH, J. S. NMR in rotating solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 7, p. 3300–3316, 1979.
- PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.
- SAHINER, N. et al. Rheological characterization of a charged cationic hydrogel network across the gelation boundary. **Polymer**, v. 47, n. 4, p. 1124–1131, 2006.
- SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. **Resistant starch - A review** **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, 2006.
- SINGH, V. et al. X-ray analysis of different starch granules. **Bulletin of Materials Science**, v. 18, n. 5, p. 549–555, 1995.
- SOEST, J. J. G. VAN; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics : consequences for material properties. v. 15, n. June, 1997.
- TANGRI, A. Polyacrylamide based hydrogels: Synthesis ,characterization and applications. **International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences**, v. 4, n. 4, p. 951–959, 2014.
- WILLETT, J. L.; FINKENSTADT, V. L. Preparation of Starch-Graft-Polyacrylamide Copolymers by Reactive Extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, n. 10, p. 1666–1674, 2003.
- XIAO, C. Current advances of chemical and physical starch-based hydrogels. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 1–2, p. 82–88, 2013.
- YAN, C.; POCHAN, D. J. Rheological properties of peptide-based hydrogels for biomedical and other applications. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 9, p. 3528–3540, 2010.
- YANG, C.; YIN, T.; SUO, Z. Polyacrylamide hydrogels. I. Network imperfection. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 131, p. 43–55, 2019.
- YOO, D.; YOO, B. Rheology of rice starch-sucrose composites. **Starch/Staerke**, v. 57, n. 6, p. 254–261, 2005.
- ZUIDEMA, J. M. et al. A protocol for rheological characterization of hydrogels for

tissue engineering strategies. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 102, n. 5, p. 1063–1073, 2014.

**CAPÍTULO 4 – APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS HÍBRIDOS NA
REMOÇÃO DE POLUENTES FENÓLICOS DE ÁGUAS
CONTAMINADAS**

*“Faça as coisas o mais simples que você puder, porém não se restrinja às mais
simples.”*

Albert Einstein

4.1 INTRODUÇÃO

O ambiente aquático vem sendo cada vez mais alvo de deposição de produtos químicos gerados pelas atividades agrícolas, industriais e domésticas. Dentre esses compostos, encontram-se os compostos fenólicos que são de alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações (ANKU; MAMO; GOVENDER, 2017; VILLEGAS et al., 2016).

Os compostos fenólicos estão presentes em várias atividades industriais da indústria petroquímica, farmacêutica, na fabricação de resinas, plásticos, tintas, celulose, papel, pesticidas e tantas outras. O descarte inadequado desses poluentes fenólicos causa efeitos graves e danosos aos animais e aos seres humanos. Concentrações entre 9 – 25 mg.L⁻¹ já estão dentro do nível de toxicidade. Por isso, o fenol foi considerado um poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos e pelo Inventário Nacional de Liberação de Poluentes (NPRI) do Canadá. A EPA estabeleceu um padrão de pureza da água inferior a 1 ppb para o fenol na água. Além disso, os compostos fenólicos são altamente reativos com outros compostos presentes no meio, como substâncias inorgânicas e orgânicas, podendo gerar compostos ainda mais perigosos ao ambiente (ANKU; MAMO; GOVENDER, 2017; BASHA; RAJENDRAN; THANGAVELU, 2010; KAZEMI et al., 2014; VILLEGAS et al., 2016).

Existem vários métodos para remover compostos fenólicos da água e, além de implantar essas tecnologias para a remoção eficaz desses poluentes, é possível recuperar esses compostos e usá-los como subprodutos de valor agregado para outras indústrias. Dentre os métodos utilizados de remoção de fenol, têm-se os métodos por polimerização (MASUDA; SAKURAI; SAKAKIBARA, 2001), degradação fotocatalítica (ABDOLLAHI et al., 2012; MIRIAN; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2016), ozonação (FELIS; MIKSCH, 2015; KUOSA; KALLAS; HÄKKINEN, 2015), eletrocoagulação (EL-ASHTOUKHY et al., 2013), extração (LIU et al., 2013), oxidação avançada (ESPLUGAS et al., 2002; RUBALCABA et al., 2007; ZHANG; LI, 2014), troca iônica (AHMED; LYNE; SHAHRABANI, 2000; CARMONA et al., 2006; VÍCTOR-ORTEGA; OCHANDO-PULIDO; MARTÍNEZ-FÉREZ, 2016), destilação (SKLAVOS et al., 2015), tratamento biológico (MARROT et al., 2006), tratamento enzimático (REZVANI et al., 2015; STEEVENSZ et al., 2014; TORRES et al., 2016),

método Eletro-Fenton (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; UN et al., 2015) e adsorção (AKL, 2014; CARVAJAL-BERNAL et al., 2015; MUKHERJEE et al., 2007).

O mecanismo de adsorção é um método bastante eficaz na remoção de poluentes fenólicos do meio aquoso. É possível remover concentrações vestigiais e até altas concentrações de resíduos tóxicos, além de o material adsorvente, em alguns casos, ser reutilizável. Para o resíduo fenólico ser removido da solução, é necessário que o adsorvente seja eficiente. A eficiência vai depender das propriedades do material adsorvente, como composição, área de superfície, distribuição do tamanho de poros, natureza e concentração do adsorbato (resíduo a ser removido), além da competição de outros resíduos pela área superficial do adsorvente. A adsorção é baseada na migração do adsorbato, saindo da solução para os locais ativos da superfície dos poros do adsorvente por difusão (AKSU; YENER, 2001; BHATNAGAR; MINOCHA, 2006).

Portanto, a adsorção é uma tecnologia competitiva para o controle de poluentes em águas superficiais sendo interessante a produção de adsorventes que aperfeiçoem o processo de adsorção para a descontaminação de efluentes industriais da água, além de oferecer uma compensação financeira satisfatória para esse controle (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DĄBROWSKI, 2001).

Para ter um entendimento adequado do processo de adsorção, é necessário informações a respeito do equilíbrio de adsorção envolvido, que pode ser determinado utilizando modelos matemáticos de isotermas de adsorção, como as de Langmuir e Freundlich. Logo, a modelagem de isotermas de adsorção é um bom parâmetro para prever o tipo de mecanismo envolvido no sistema de adsorção e observar a eficácia da remoção dos poluentes (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; EL-KHAIARY, 2008; SHOOTO et al., 2016).

O estudo de adsorção de fenol envolve o uso de diferentes materiais adsorventes, como carbono ativado (MA et al., 2013), algas (NAVARRO et al., 2016, 2008; RUBÍN et al., 2006) (RUBÍN et al., 2006; NAVARRO et al., 2008; NAVARRO et al., 2016), zeólitas (KHALID et al., 2004), grafenos (WANG et al., 2018). No entanto, o uso desses materiais adsorventes é caro, tornando o uso inviável industrialmente, além de muitos não serem reutilizados em outras remoções.

Na última década alguns estudos relataram o uso de hidrogéis no tratamento de água, pois suas características superabsorventes em relação à absorção de água e à remoção de contaminantes possuem uma grande vantagem na purificação de água. Entretanto hidrogéis puros pode não ser aplicável para a remoção de todos os contaminantes no meio aquoso, como é o caso da poliacrilamida pura que não possui capacidade de absorver fenol em meio aquoso. Porém hidrogéis de polímeros a base de poliacrilamida mostraram capacidades significativas de remoção fenólica (WEERASUNDARA et al., 2020).

Dois estudos recentes na área de polímeros foram desenvolvidos aplicando hidrogéis na remoção de poluentes fenólicos. Wang e colaboradores (2018) desenvolveram hidrogéis poliméricos compostos de hidroxipropilcelulose e óxido de grafeno, que apresentaram boa capacidade de adsorção de fenol a partir de soluções aquosas (SI et al., 2019; WANG et al., 2018). Si e colaboradores (2019) sintetizaram hidrogéis com características responsivas à base de *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm) para aplicação na adsorção e liberação de contaminantes fenólicos. Observaram que o processo de adsorção era controlado pela temperatura.

Dessa forma, devido ao alto custo de materiais adsorventes usados em descontaminação de águas industriais, foram desenvolvidos nesse trabalho hidrogéis híbridos à base de amido do caroço da manga, para avaliação da capacidade de remoção de compostos fenólicos de águas contaminadas.

4.2 OBJETIVOS

4.2.1 Objetivo geral

Estudar a capacidade de adsorção de poluentes fenólicos pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido em águas contaminadas.

4.2.2 Objetivos específicos

- Descrever a influência da composição dos hidrogéis no processo de adsorção/dessorção do poluente fenólico;
- Investigar a cinética de adsorção, a eficiência no processo de adsorção e o tipo de adsorção através da construção de modelos de isoterms de adsorção de Langmuir e Freundlich.

4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.3.1 Estudo de adsorção de poluentes fenólicos pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido

4.3.1.1 Construção da curva de calibração do Fenol

As medidas espectroscópicas de UV-Vis foram realizadas em cubeta de quartzo de 1 cm, utilizando um equipamento da marca Shimadzu 1800, na faixa de comprimento de onda de 500 a 190 nm. A curva de calibração foi construída a partir dos valores de absorção máxima ($\lambda = 269$ nm) em função da concentração do analito.

4.3.1.2 Adsorção do fenol na matriz dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido

O estudo de adsorção do composto fenólico na matriz dos hidrogéis foi realizado mediante a inserção de uma quantidade conhecida de hidrogel em uma solução de concentração conhecida de fenol (C_0). As medidas de absorbância foram feitas no espectrofotômetro de UV-VIS em função do tempo até não se observar mais mudança na absorbância. As alíquotas eram devolvidas à solução após a medida. A quantidade de fenol adsorvida no hidrogel em função do tempo foi determinada usando a curva de calibração obtida no item anterior.

Dessa forma, a concentração de fenol adsorvida foi determinada pela Equação 2.

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Em que Q_{eq} representa a quantidade de fenol adsorvida em mg por grama de hidrogel (mg/g), C_0 é a concentração inicial de fenol na solução e C_t representa a concentração de fenol na solução em função do tempo e, por fim, V e m representam, respectivamente, o volume da fase aquosa e a massa de hidrogel seco que foi adicionado.

O estudo de adsorção foi realizado em diferentes concentrações diferentes de fenol, a fim de avaliar o tipo de adsorção. Dessa forma, foram construídas isotermas de adsorção através de dois modelos matemáticos, as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 3 linearizada.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_{eq} \quad \text{Equação 3}$$

Em que K_L é a constante de Langmuir, que fornece a capacidade adsorptiva teórica na monocamada ($L.g^{-1}$), Q_m representa a constante relacionada com a energia de adsorção ($L.mg^{-1}$), C_{eq} é a concentração na solução do adsorbato (no caso, o fenol) no equilíbrio ($mg.L^{-1}$) e q_{eq} é a quantidade adsorvida do adsorbato por grama de adsorvente ($mg.g^{-1}$). Através da Equação 3, plota-se o gráfico $\frac{C_{eq}}{q_{eq}}$ em função de C_{eq} , obtendo-se uma reta com coeficiente linear $\frac{1}{Q_m K_L}$ e inclinação $\frac{1}{K_L}$.

A isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 5 linearizada.

$$\ln Q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad \text{Equação 4}$$

Em que K_F é a constante de Freundlich, que está relacionada com a capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$), e n é um parâmetro empírico, que se relaciona com a intensidade de adsorção. Dessa forma, através do gráfico de $\ln Q_{eq}$ em função de $\ln C_{eq}$, obtém-se uma reta com coeficiente linear $\ln K_F$ e inclinação $\frac{1}{n}$.

4.3.2 Estudo de liberação do composto fenólico em solução aquosa (REUSABILIDADE)

Os hidrogéis de PAAm/Amido, contendo fenol adsorvido, foram retirados da solução de C_0 conhecida e colocados em um volume conhecido de água destilada. Em determinados intervalos de tempo, alíquotas das soluções foram retiradas e a concentração de fenol foi quantificada em espectrofotômetro UV-Vis, utilizando o comprimento de onda de absorção máxima determinado anteriormente. Após cada

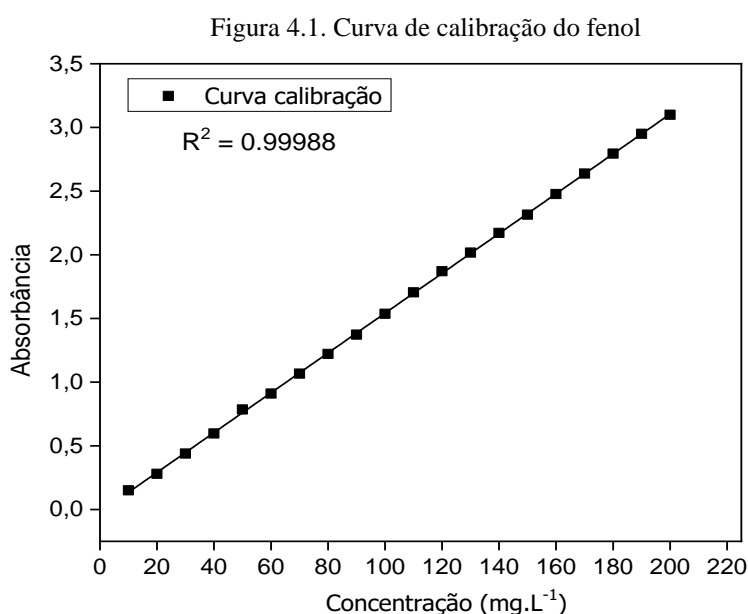
retirada de alíquota, o volume do meio aquoso era mantido constante pela adição de água ao sistema. Os resultados de liberação de fenol em água foram determinados em função do tempo, de acordo com a Equação 6, em que $Q_{(t)}$ é a quantidade de fenol liberada pelos hidrogéis no tempo t e Q_{∞} é a quantidade total de fenol que foi adsorvida pelos hidrogéis.

$$\text{Porcentagem Liberada (\%)} = \frac{Q_{(t)}}{Q_{\infty}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Construção da curva de calibração

A Figura 4.1 apresenta a curva de calibração construída a partir de diferentes concentrações de fenol, no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda = 269$ nm). A partir desta curva obteve-se a equação da reta necessária para os cálculos do estudo de adsorção.

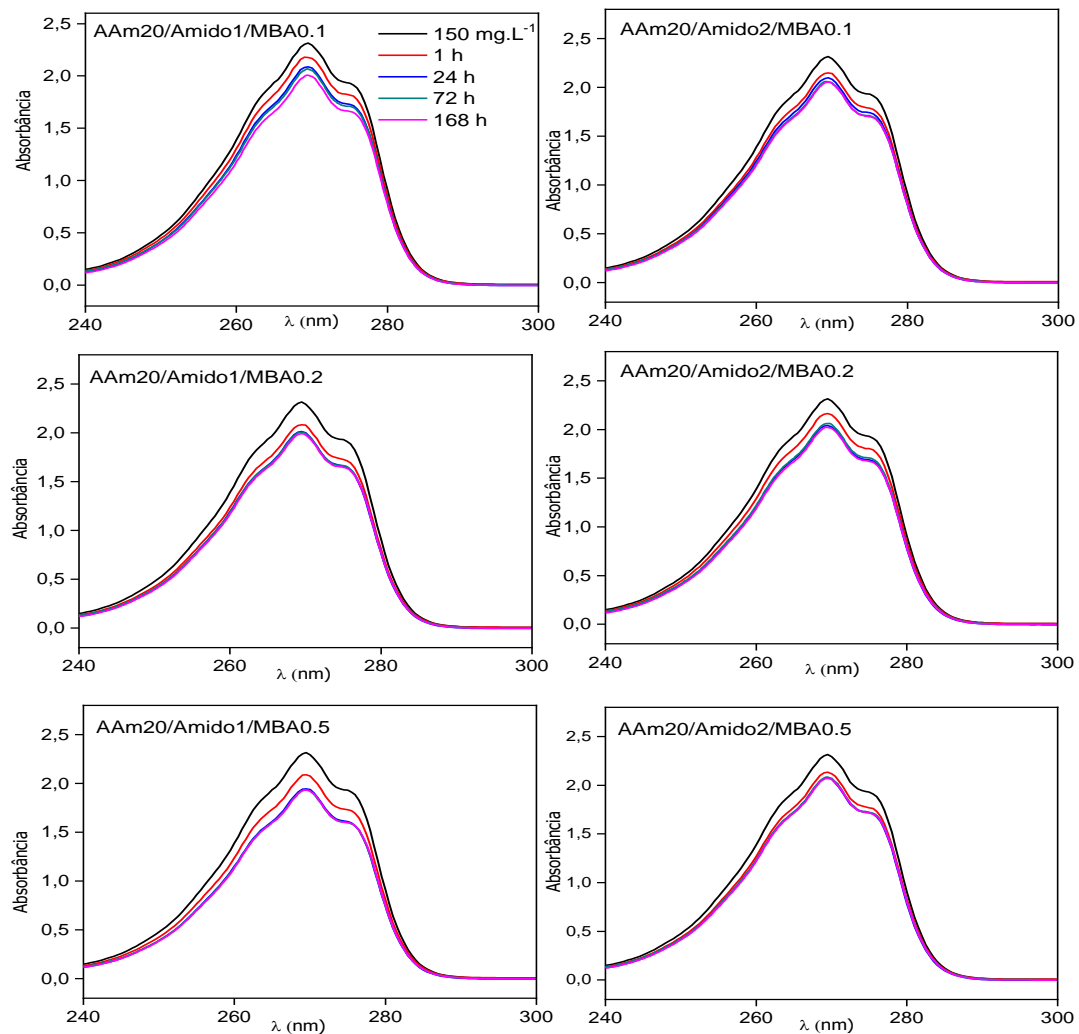


Fonte: autor (2020)

4.4.2 Estudo da adsorção de fenol de soluções aquosas pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido

Diferentes concentrações de fenol em água (10 a 200 mg.L⁻¹) foram utilizadas para o estudo de adsorção pelos hidrogéis de PAAm/Amido. A Figura 4.2 ilustra a mudança da absorbância em função do tempo durante o processo de adsorção para uma concentração inicial de fenol de 150 mg.L⁻¹. De imediato, foi possível observar que todos os hidrogéis foram capazes de adsorver o contaminante.

Figura 4.2. Curva da absorbância em função do comprimento de onda da adsorção de fenol (150 mg.L^{-1}) pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido



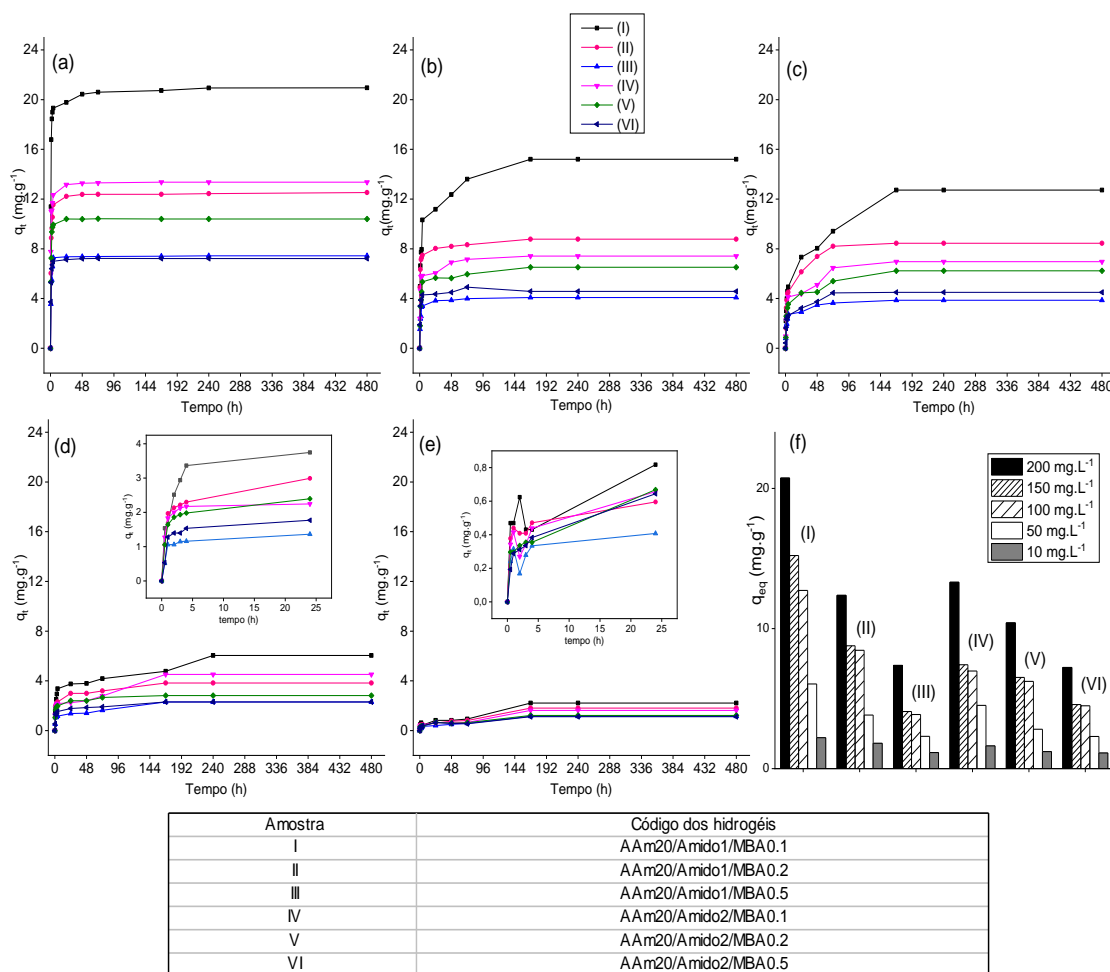
Fonte: autor (2020)

De acordo com os gráficos da variação espectral foi possível visualizar diminuição da absorbância com o tempo, em função da diminuição da concentração de fenol no meio aquoso. Isso indica que os hidrogéis foram capazes de adsorver o poluente fenólico.

A quantidade de fenol adsorvida em função da composição do hidrogel e da concentração inicial de fenol no meio aquoso é apresentada na Figura 4.3. Com o aumento na concentração de fenol no meio aquoso, o equilíbrio de adsorção foi alcançado mais rapidamente e a máxima concentração de fenol adsorvida (Q_{eq}) aumentou. Esse comportamento pode ser explicado em função da alta força motriz

promovida pela diferença de concentração de fenol entre o hidrogel e o meio aquoso externo.

Figura 4.3 - Quantidade de fenol adsorvida em função do tempo (q_t) pelos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido (amostras I-VI) de soluções com concentrações iniciais de fenol de (a) 200 mg.L⁻¹, (b) 150 mg.L⁻¹, (c) 100 mg.L⁻¹, (d) 50 mg.L⁻¹, (e) 10 mg.L⁻¹ e (f) as capacidades de adsorção no equilíbrio dos hidrogéis



Fonte: autor (2020)

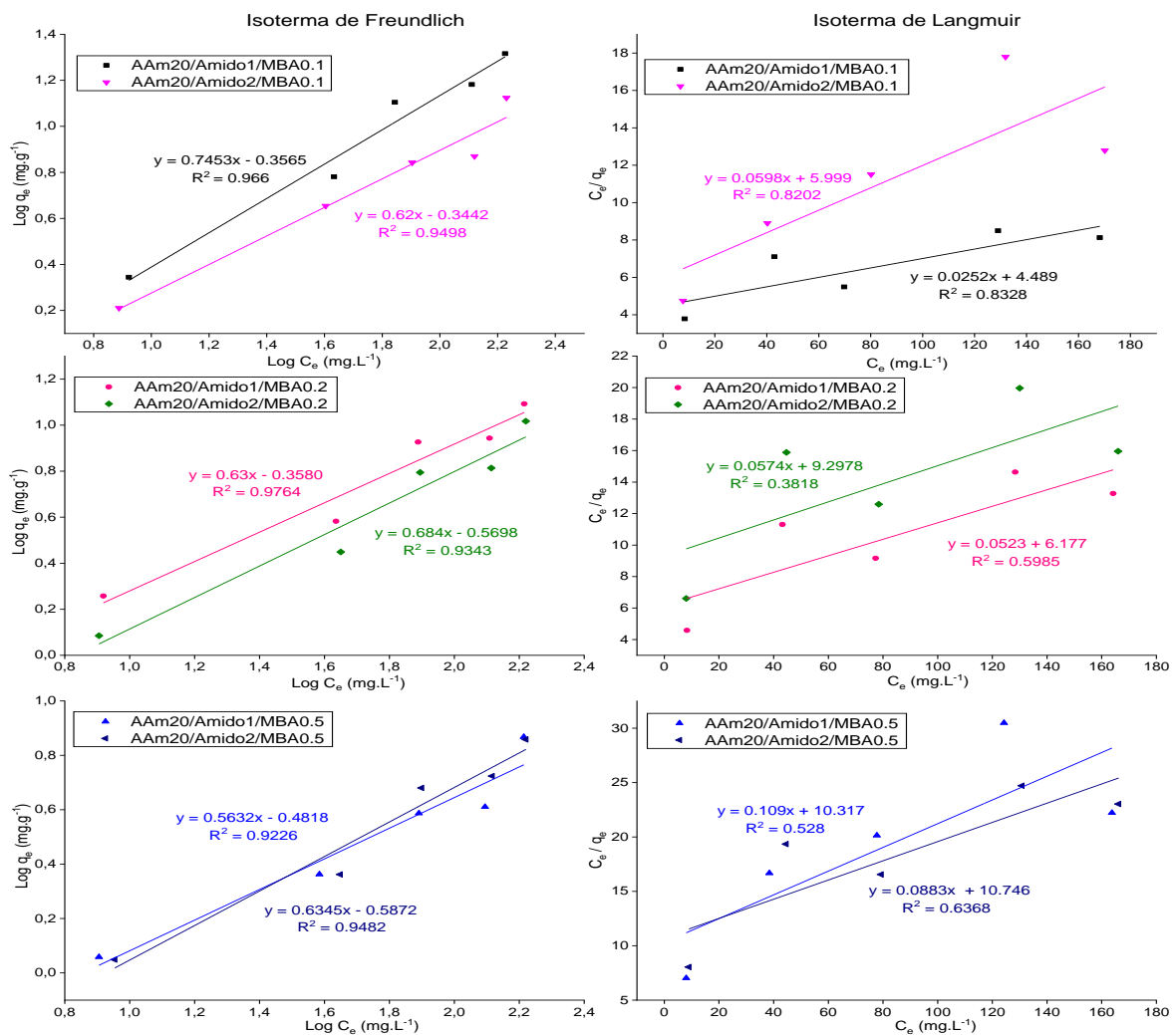
Os maiores valores de Q_{eq} foram atribuídos ao hidrogel híbrido de AAm20/Amido1/MBA0.1, cuja capacidade máxima de adsorção (Q_{eq}), na concentração de 200 mg.L⁻¹, foi de 21 mg.g⁻¹. Esses resultados são condizentes com a micrografia e o grau de intumescimento apresentado nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente (capítulo 3). O hidrogel de AAm20/Amido1/MBA0.1 apresentou poros maiores e maior intumescimento em água, possibilitando uma maior adsorção do fenol.

O aumento da concentração de reticulante e de amido na composição do hidrogel, provocou uma diminuição na quantidade máxima de fenol adsorvida. Isso pode ser atribuído à presença de poros menores e de uma rede tridimensional mais rígida, dificultando a incorporação do poluente na matriz polimérica.

4.4.3 Estudo das Isotermas de adsorção

Os estudos da eficiência do processo de adsorção e do tipo de adsorção foram realizados através da avaliação das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich, (Equações 3 e 5, respectivamente), conforme apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4. Curvas linearizadas das isotermas de Freundlich e Langmuir do estudo de adsorção de fenol pelos diferentes tipos de hidrogéis híbridos de PAAm/Amido



Fonte: autor (2020)

As equações das isotermas incluem constantes que indicam as propriedades de superfície e a afinidade do adsorvente e estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros das formas lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich

Hidrogel PAAm/Amido	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	R ²	Q _m (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R ²	K _f	1/n
AAm20/Amido1/MBA0.1	0.8328	39.7	5.6x10 ⁻³	0.966	0.440	0.745
AAm20/Amido1/MBA0.2	0.5985	19.1	8.47x10 ⁻³	0.9764	0.438	0.638
AAm20/Amido1/MBA0.5	0.528	9.17	0.011	0.9226	0.330	0.563
AAm20/Amido2/MBA0.1	0.8202	16.7	9.98x10 ⁻³	0.9498	0.452	0.620
AAm20/Amido2/MBA0.2	0.3818	17.4	6.18x10 ⁻³	0.9343	0.269	0.680
AAm20/Amido2/MBA0.5	0.6368	11.32	8.21x10 ⁻³	0.9482	0.258	0.630

Fonte: autor (2020)

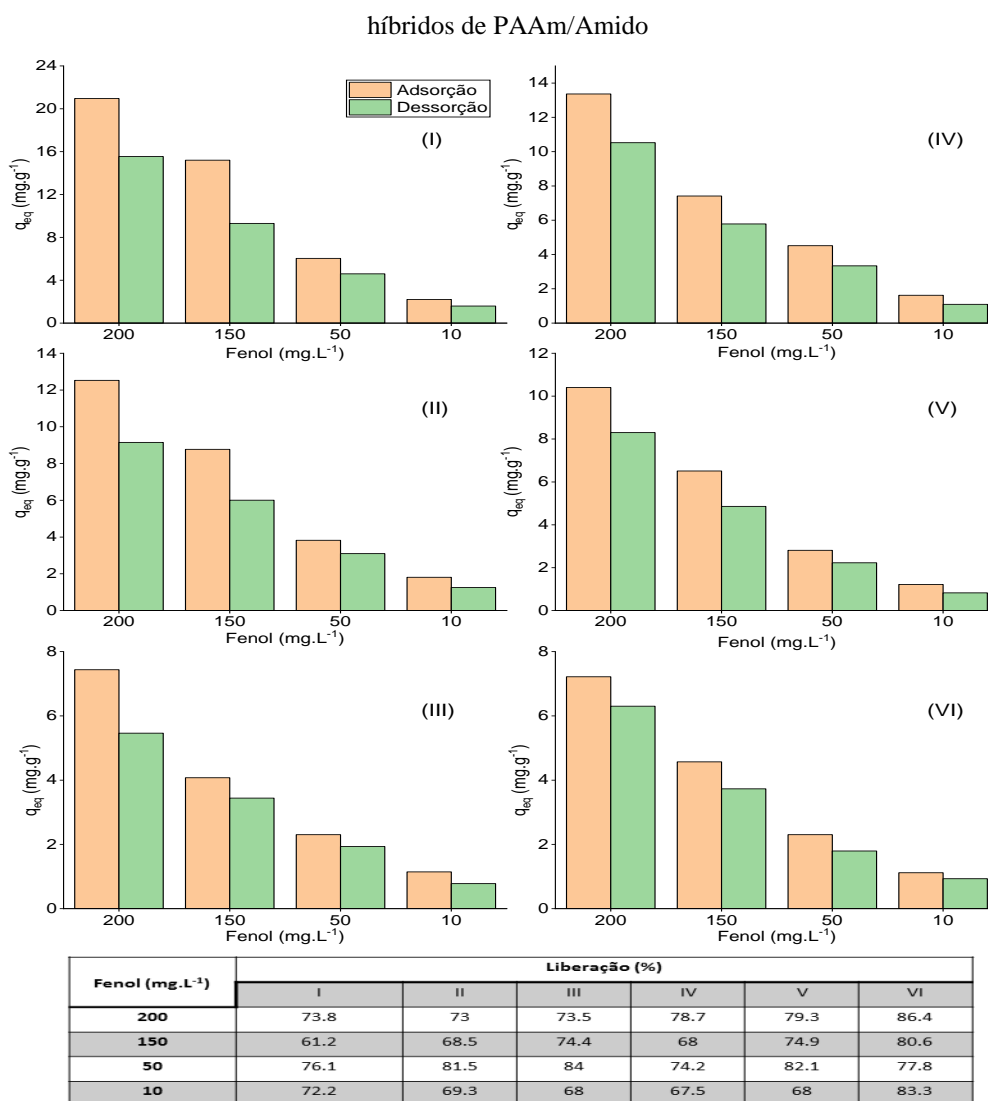
Esses dois modelos de isotermas são os mais usados para descrever a distribuição do transporte do adsorbato de uma fase líquida para uma fase sólida (adsorvente). Essa distribuição é direcionada por aspectos termodinâmicos e de equilíbrio, com base em equações matemáticas (VOLESKY, 2003). Dessa forma, a aplicabilidade dos modelos isotérmicos é expressa pelo valor do coeficiente de correlação R². Em vista disso, o modelo mais apropriado para descrever o comportamento de sorção foi o de Freundlich, sugerindo uma sorção tanto em mono e multicamadas, quimissorção e fisissorção, além de uma superfície heterogênea de adsorção.

Os valores de R² diminuíram quando se aumentou a concentração de reticulante e de amido na formulação dos hidrogéis. O parâmetro K_f está relacionado com a capacidade de adsorção. Observou-se um decréscimo no valor de K_f à medida que se aumenta a concentração de reticulante. Esse resultado é coerente com a diminuição da capacidade de adsorção apresentada na Figura 29. Todos valores de 1/n indicaram um comportamento favorável à adsorção, 0 < (1/n) < 1. O hidrogel de AAm20/Amido1/MBA0.2 apresentou o valor mais próximo de 1, indicando o máximo do processo de adsorção (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; HAMZAOU; BESTANI; BENDERDOUCHE, 2017).

4.4.4 Liberação de fenol dos sistemas de hidrogéis

Esse estudo teve por finalidade observar se os hidrogéis, após adsorverem o poluente fenólico, eram capazes de liberá-lo em solução aquosa. A Figura 4.5 ilustra a porcentagem liberada de fenol pelos hidrogéis que, anteriormente, foram submetidos a adsorções em 150 mg.L^{-1} de fenol.

Figura 4.5. Adsorção e dessorção de fenol em função da concentração inicial de fenol para os hidrogéis



Fonte: autor (2020)

De maneira geral, os hidrogéis com maior quantidade de reticulante e de amido apresentaram maior capacidade de liberação, comportamento inverso ao processo de

adsorção. Ou seja, quanto menor a interação hidrogel-fenol, mais fácil para liberar o poluente da matriz polimérica. Provavelmente, quanto mais fraca for a interação com o adsorvente, mais fácil será o processo de liberação. Os hidrogéis apresentaram uma liberação mínima de cerca de 60%, indicando uma boa capacidade de reutilização.

Há ainda a possibilidade de estudos de ciclos de adsorções, em que esses hidrogéis reciclados (recuperados) seriam submetidos a novos estudos de adsorções e se observaria a porcentagem da capacidade adsorptiva comparando com a primeira adsorção. Esse estudo ficaria para trabalhos futuros.

4.5 CONCLUSÕES

Nesse estudo, hidrogéis híbridos de PAAm/amido foram capazes de adsorver um poluente de águas contaminadas, o fenol. Pelos valores de Q_{eq} , os hidrogéis podem ser considerados adsorventes eficazes na descontaminação de águas com fenol. Os hidrogéis com menores quantidades de amido e MBA em sua composição apresentaram maior capacidade de adsorção e menor capacidade de liberação do fenol.

Em relação aos modelos das isothermas de adsorção, todos os hidrogéis se adequaram bem ao modelo de Freundlich, com valores de R^2 do coeficiente de regressão entre 0.97 – 0.95, indicando boa aceitabilidade ao modelo proposto.

Por fim, todos os resultados dos estudos de adsorção indicaram que o hidrogel híbrido AAm20/Amido1/MBA0.1 mostrou o melhor potencial de adsorção, podendo ser usado para aplicações futuras na remoção de poluentes fenólicos de soluções aquosas contaminadas por efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLLAHI, Y. et al. Photocatalytic degradation of p-cresol by zinc oxide under UV irradiation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 1, p. 302–315, 2012.
- AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015.
- AHMED, Z. M.; LYNE, S.; SHAHRABANI, R. Removal and recovery of phenol from phenolic wastewater via ion exchange and polymeric resins. **Environmental Engineering Science**, v. 17, n. 5, p. 245–255, 2000.
- AKL, M. A. Efficient Removal of Phenol from Water Samples Using Sugarcane Bagasse Based Activated Carbon. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, v. 5, n. 2, 2014.
- AKSU, Z.; YENER, J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. **Waste Management**, v. 21, n. 8, p. 695–702, 2001.
- ANKU, W. W.; MAMO, M. A.; GOVENDER, P. P. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. In: **Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications**. [s.l.] InTech, 2017.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. **Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms** **Journal of Chemistry**, 2017.
- BASHA, K.; RAJENDRAN, A.; THANGAVELU, V. Recent advances in the biodegradation of phenol: a review. **Asian J Exp Biol Sci**, v. 1, n. 2, p. 219–234, 2010.
- BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. **Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review** **Indian Journal of Chemical Technology**, 2006.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. [s.l.: s.n.].
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.
- CARMONA, M. et al. Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 2, p. 155–160, 2006.
- CARVAJAL-BERNAL, A. M. et al. Chemical modification of activated carbons and its effect on the adsorption of phenolic compounds Modificación química de carbones activados y su efecto en la adsorción de compuestos fenólicos. **Ingeniería Y Competitividad**, v. 17, n. 1, p. 109–119, 2015.
- DĄBROWSKI, A. **Adsorption - From theory to practice** **Advances in Colloid and Interface Science**, 2001.

EL-ASHTOUKHY, E. S. Z. et al. Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 1534–1550, 2013.

EL-KHAIARY, M. I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 1, p. 73–87, 2008.

ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002.

FELIS, E.; MIKSCH, K. Nonylphenols degradation in the UV, UV/H₂O₂, O₃ and UV/O₃ processes - Comparison of the methods and kinetic study. **Water Science and Technology**, v. 71, n. 3, p. 446–453, 2015.

KAZEMI, P. et al. Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 2, p. 375–383, 2014.

KHALID, M. et al. Removal of phenol from water by adsorption using zeolites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 17, p. 5275–5280, 2004.

KUOSA, M.; KALLAS, J.; HÄKKINEN, A. Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 325–332, 2015.

LIU, J. et al. Solvent extraction of phenol with cumene from wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 19–21, p. 3826–3831, 2013.

M. HAMZAOUI, B. BESTANI, N. B. The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. **Journal of Material and Environmental Sciences**, v. 9, n. 4, p. 1110–1118, 2018.

MA, Y. et al. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 7, n. 2, p. 158–165, 2013.

MARROT, B. et al. Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 174–183, 2006.

MASUDA, M.; SAKURAI, A.; SAKAKIBARA, M. Effect of reaction conditions on phenol removal by polymerization and precipitation using *Coprinus cinereus* peroxidase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, n. 4–5, p. 295–300, 2001.

MIRIAN, Z. A.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Removal of phenol content of an industrial wastewater via a heterogeneous photodegradation process using supported FeO onto nanoparticles of Iranian clinoptilolite. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 35, p. 16483–16494, 2016.

MUKHERJEE, S. et al. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 133–142, 2007.

NAVARRO, A. et al. Bioremoval of Phenol from Aqueous Solutions Using Native Caribbean Seaweed. **Environments**, v. 4, n. 1, p. 1, 2016.

NAVARRO, A. E. et al. Adsorptive removal of 2-nitrophenol and 2-chlorophenol by cross-linked algae from aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 11–12, p. 3183–3199, 2008.

REZVANI, F. et al. Experimental study and CFD simulation of phenol removal by immobilization of soybean seed coat in a packed-bed bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 101, p. 32–43, 2015.

RUBALCABA, A. et al. **Phenol wastewater remediation: Advanced oxidation processes coupled to a biological treatment.** Water Science and Technology. *Anais...*2007

RUBÍN, E. et al. Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 7, p. 1093–1099, 2006.

SHOOTO, N. D. et al. Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution. **Asian Journal of Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 277–281, 2016.

SI, Z. et al. Thermo-responsive molecularly imprinted hydrogels for selective adsorption and controlled release of phenol from aqueous solution. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. JAN, p. 1–10, 2019.

SKLAVOS, S. et al. Use of solar distillation for olive mill wastewater drying and recovery of polyphenolic compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 162, p. 46–52, 2015.

STEEVENSZ, A. et al. Crude soybean hull peroxidase treatment of phenol in synthetic and real wastewater: Enzyme economy enhanced by Triton X-100. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 55, p. 65–71, 2014.

TORRES, J. A. et al. Evaluation of the protective effect of chemical additives in the oxidation of phenolic compounds catalysed by peroxidase. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 37, n. 10, p. 1288–1295, 2016.

UN, U. T. et al. Treatment of Tissue Paper Wastewater: Application of Electro-Fenton Method. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, n. 6, p. 415–418, 2015.

VÍCTOR-ORTEGA, M. D.; OCHANDO-PULIDO, J. M.; MARTÍNEZ-FÉREZ, A. Equilibrium studies on phenol removal from industrial wastewater through polymeric resins. **Chemical Engineering Transactions**, v. 47, p. 253–258, 2016.

VILLEGAS, L. G. C. et al. **A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater** *Current Pollution Reports* *Current Pollution Reports*, , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>>

WANG, J. et al. Adsorptive removal of phenol by single and double network composite hydrogels based on hydroxypropyl cellulose and graphene oxide. **Journal of Materials**

Research, v. 33, n. 23, p. 3898–3905, 2018.

WEERASUNDARA, L. et al. Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–45, 2020.

ZHANG, A.; LI, Y. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 307–323, 2014.

CAPÍTULO 5 – INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NOS HIDROGÉIS HÍBRIDOS DE PAAm/AMIDO E APLICAÇÃO EM SERS

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

5.1 INTRODUÇÃO

A necessidade de obtenção de materiais capazes de suprir a demanda tecnológica, como nas áreas de biotecnologia, medicina, meio ambiente e catálise tem estimulado cada vez mais a pesquisa na área de nanomateriais (SKRABALAK; XIA, 2009; TOLAYMAT et al., 2010). Dentre os materiais nanoestruturados, as nanopartículas de prata (AgNPs) encontram-se entre as mais pesquisadas devido às suas propriedades específicas, como tamanho, forma, estabilidade, propriedades óticas, elétricas e magnéticas (ABBASI et al., 2014; ZHANG et al., 2016; GUDIKANDULA; MARINGANTI, 2016). O grande interesse nas sínteses de AgNPs está na sua ampla faixa de aplicação, como em áreas de biossensores, fotografias, fibras, componentes eletrônicos, antibactericida, antifúngica, antimicrobiano, etc (ALBRECHT; EVANS; RASTON, 2006; SMITH et al., 2006; CARO et al., 2010).

Comumente, a síntese de AgNPs inclui métodos químicos, físicos e biológicos. Os métodos físicos possuem a vantagem de usar radiações como agentes redutores e de possuir rapidez no processo, porém apresentam baixo rendimento, alto consumo energético e distribuição de tamanho não uniforme (ELSUPIKHE et al., 2015; SHAMELI, K., AHMAD, M. B., JAZAYERI, S. D., SHABANZADEH, P., SANGPOUR, P., JAHANGIRIAN, H., & GHARAYEBI, 2012; SHAMELI et al., 2011). Já os métodos biológicos surgiram como métodos alternativos, sendo “ambientalmente amigáveis”, incluindo o uso de fungos, bactérias, extratos de plantas, aminoácidos, vitaminas e biomoléculas como amido (KUMAR et al., 2017; LEUNG; WONG; XIE, 2010; SHANKAR; RHIM, 2015). Entretanto, o controle e a obtenção de nanopartículas com distintas faixas de tamanho e formatos, através dos métodos biológicos, possuem limitações (PAL; TAK; SONG, 2007). Por outro lado, os métodos químicos estão entre os que possuem um melhor rendimento e o mais utilizado é o da redução química usando redutores, como o borohidreto de sódio (NaBH_4), citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$), polivinilpirrolidona (PVP) e outros (WANG; FLYNN; LANGER, 2004; ZHANG et al., 2016). Além disso, os métodos químicos baseados na redução química por co-precipitação e estabilização com polímeros produz nanopartículas com distribuição de tamanho reduzida (CHOU; LAI, 2004; OKAMOTO et al., 2000).

As AgNPs possuem propriedades condutoras (elétricas e térmicas) e sua utilização requer a construção de sistemas químicos integrados, que funcionam como suporte para as nanopartículas. Os suportes mais comuns são feitos de polímeros (PICH et al., 2006; TYLKOWSKI et al., 2019; WANG; FLYNN; LANGER, 2004). Em vista disso, a incorporação de nanopartículas em uma rede de polímeros reticulados (hidrogéis) produz nanocompósitos de hidrogéis híbridos condutores com propriedades aprimoradas para aplicação em diversos campos tecnológicos (GARCÍA-ASTRAIN et al., 2015; MIN; PATEL; KOH, 2018). Assim, as redes de hidrogéis facilitam a dispersão e estabilização das AgNPs sem elevada formação de agregados, além de melhorar as propriedades mecânicas dos hidrogéis condutores (DEEN; CHUA, 2015; FULLENKAMP et al., 2012; MOHAN et al., 2006; ZHANG et al., 2015).

Atualmente, a síntese de nanocompósitos de hidrogéis condutores tem se destacado em diferentes campos, ampliando significativamente as aplicações desses materiais em diversas áreas (DAI et al., 2016; DEEN; CHUA, 2015; LUSTOSA et al., 2017; TAN; TEOW; PUSHPAMALAR, 2019).

Assim sendo, foi desenvolvida, nesta parte do trabalho, a síntese de nanopartículas de prata ancoradas nas redes tridimensionais de hidrogéis híbridos de PAAm/Amido. Além disso, foi realizada a caracterização físico-química, para avaliar os aspectos estruturais e funcionais dos produtos. Dentre as técnicas analíticas destacam-se: espectroscopia na região do UV-visível, difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por fim, os hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido foram avaliados como sistemas de detecção de poluentes fenólicos através da espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS).

5.2 OBJETIVOS

5.2.1 Objetivo geral

Utilizar nanocompósitos de hidrogéis híbridos de AgNPs-PAAm/Amido na detecção de resíduos tóxicos em águas contaminadas por Espectroscopia *Raman* amplificada por superfície (SERS).

5.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar as nanopartículas de AgNPs dentro das redes tridimensionais dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido;
- Caracterizar os materiais obtidos por FT-IR, UV-Vis, DRX, MEV e análise de intumescimento;
- Observar as mudanças nas propriedades dos nanocompósitos obtidos em relação às diferentes composições molares dos sistemas;
- Avaliar a aplicabilidade dos nanocompósitos em sistemas de detecção de resíduos de baixa concentração em águas contaminadas através da SERS.

5.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.3.1 Reagentes

Os reagentes que foram utilizados durante o desenvolvimento desta parte do trabalho encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Reagentes usados na síntese dos nanocompósitos de hidrogéis híbridos

Produto	Fórmula	Origem
Nitrato de prata	AgNO ₃	Sigma Aldrich
Boro hidreto de sódio	NaBH ₄	Sigma Aldrich
Hidrogéis híbridos	PAAm/Amido	Capítulo 3 desta tese

Fonte: autor (2020)

5.3.2 Equipamentos

Na Tabela 5.2, estão listados os equipamentos utilizados nas caracterizações das nanopartículas de prata.

Tabela 5.2. Equipamentos utilizados nas análises das nanopartículas de prata

Equipamento	Modelo	Marca
Balança Analítica	Eputec	Mettler
FT-IR	Spectrum65	PerkinElmer
UV-VIS	1800	Shimadzu
MEV-FEG	Auriga	Carl Zeiss
DRX	Eco D8 Advance	Bruker
RAMAN	LabRAM HR Evolution	Horiba

Fonte: autor (2020)

5.3.3 Preparação dos sistemas de hidrogéis híbridos com nanopartículas de prata (AgNPs-PAAm/Amido)

Os hidrogéis sintetizados no procedimento experimental do Capítulo 3 foram imersos em água mili-Q, por 48h. Logo após, foram transferidos para um frasco contendo 100 mL de uma solução aquosa de AgNO_3 0.01 mol.L^{-1} , onde foram mantidos por 48h. Durante esse período, íons pratas (Ag^+) foram gradualmente transferidos da solução para os poros dos hidrogéis, até se obter o equilíbrio de absorção. Em seguida, os hidrogéis foram retirados da solução e lavados superficialmente com água para retirar o excesso de AgNO_3 da superfície dos materiais. Posteriormente, foram colocados em um frasco contendo 50 mL de uma solução aquosa de NaBH_4 0.01 mol.L^{-1} , e mantidos em repouso por 6h. Durante esse período, os íons adsorvidos dentro do hidrogel foram reduzidos a nanopartículas de prata (Ag^0).

5.3.4 Caracterizações dos hidrogéis híbridos incorporados com nanopartículas de prata

Espectroscopia de UV-VIS

Os nanocompósitos de AgNPs-PAAm/Amido foram triturados e colocados em solução aquosa (cerca de 10 mg/mL) por 3 dias (tempo mínimo necessário para se observar a banda de ressonância plasmônica observados durante o desenvolvimento da análise). Em seguida, medidas de absorbância para esses sistemas foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 190 a 600 nm.

Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas dos nanocompósitos de AgNPs-PAAm/Amido foram obtidos pelo difratômetro Eco D8 Advance, da Bruker, em uma faixa de angulação de 5 a 80° . Para o cálculo do diâmetro dos materiais foi usada a Equação de Scherrer (Equação 7).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Equação 7

Em que, D = Diâmetro médio das partículas; K = Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94); λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética; θ = Ângulo de difração; β (2θ) = Largura na metade da altura do pico de difração.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos nanocompósitos de AgNPs-PAAm/Amido foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, modelo Auriga, da marca Carl Zeiss. O procedimento para preparo das amostras para a análise microscópica seguiu o mesmo roteiro que o dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido mencionado no Capítulo 3.

Intumescimento

A fim de avaliar a mudança no grau de intumescimento dos materiais obtidos, os hidrogéis de PAAm/Amido e nanocompósitos de AgNPs-PAAm/Amido secos foram pesados e acondicionados em água a 25 °C, por 48h. Em seguida foram retirados da água e pesados. O valor do grau de intumescimento (GI%) foi obtido pela Equação 1, da mesma forma que para os hidrogéis, conforme procedimento experimental do Capítulo 3.

5.3.5 Análise SERS

Soluções com diferentes concentrações de fenol (1×10^{-3} a 1×10^{-9} M) foram previamente preparadas a partir da diluição de uma solução estoque a 1,0 M. O solvente (água deionizada) sem fenol foi usado como controle. As gotas das soluções preparadas foram introduzidas no substrato AgNPs-PAAm/Amido previamente seco e foram deixadas secar por 30 minutos. As medições de SERS foram realizadas em um espectrômetro Raman (Horiba, LabRAM HR Evolution) equipado com um microscópio (Olympus BX 41) e um detector de dispositivo acoplado a carga (CCD). A excitação foi fornecida por um laser He – Ne (633 nm) com potência controlada do laser de 50 mW

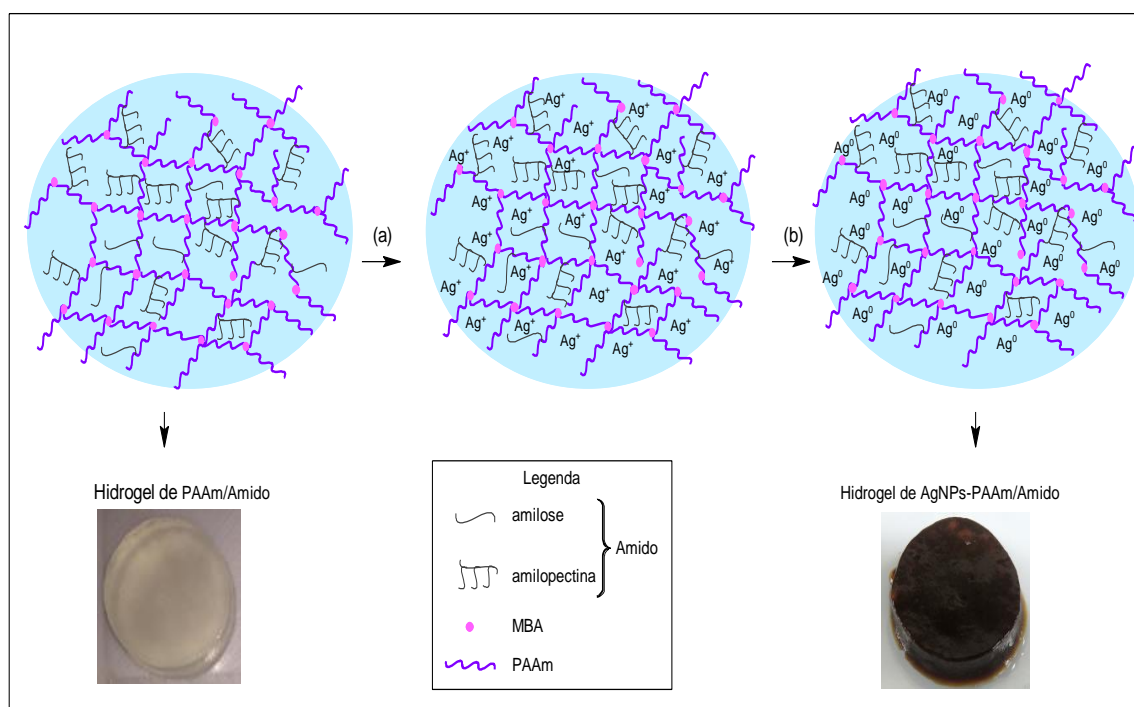
para o fenol puro e de 0,1-1 mW para o substrato com diferentes concentrações de fenol (para evitar a degradação do substrato).

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Síntese dos hidrogéis de nanopartículas AgNPs-PAAm/Amido

A formação das nanopartículas de prata no interior dos hidrogéis híbridos foi confirmada pela mudança de coloração do hidrogel, que passou de branco para marron, como ilustra a Figura 5.1.

Figura 5.1 - Foto e representação ilustrativa da formação dos nanocompósitos de hidrogéis híbridos condutores de AgNps-PAAm/Amido: (a) hidrogéis imersos em soluções de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ com transferência de íons Ag^+ para os poros dos hidrogéis; (b) adição da solução de NaBH_4 com formação *in situ* das nanopartículas de prata, Ag^0



Fonte: autor (2020)

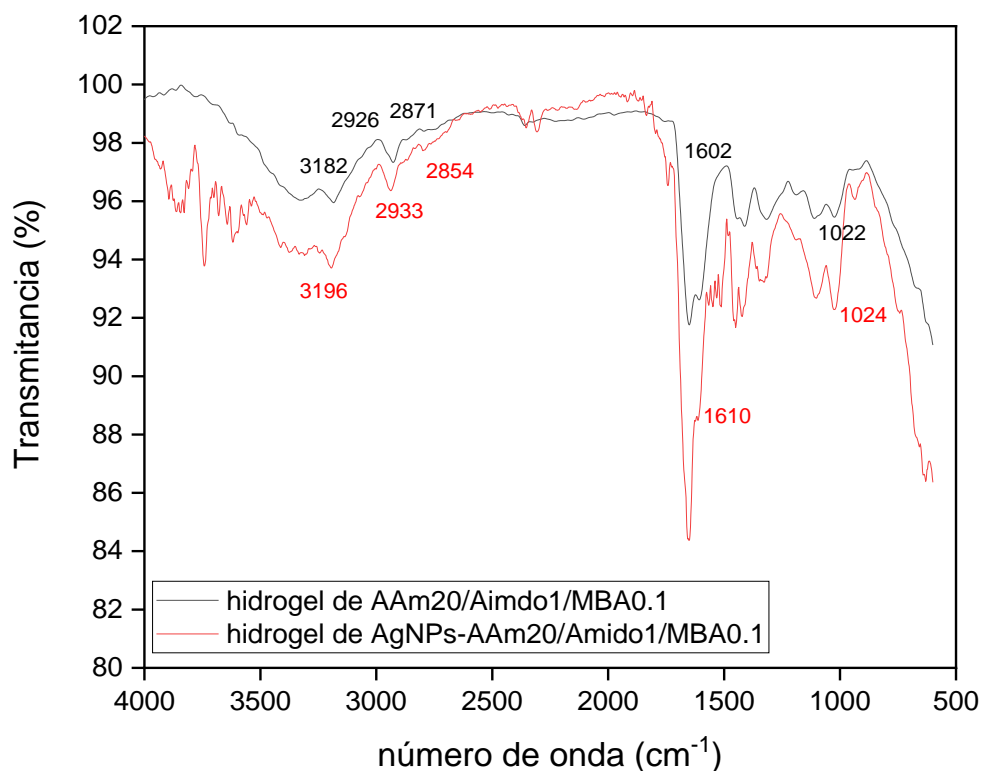
A mudança na coloração para marron indica que houve a transferência de íons Ag^+ da solução de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ para os interstícios dos hidrogéis. Com isso, os hidrogéis carregados com Ag^+ tiveram o metal reduzido para Ag^0 pelo NaBH_4 , formando nanopartículas de prata no interior da matriz polimérica. O aprisionamento das AgNPs pode ser atribuído às interações com os heteroátomos presentes na matriz do hidrogel.

Além disso, devido a elevada energia superficial as AgNPs formam uma esfera de hidratação no interior da rede, gerando um efeito de complexação com os heteroátomos favorecendo a estabilização.

5.4.2 Espectroscopia de FT-IR

De maneira similar aos resultados da literatura, a inserção de nanopartículas de prata produz uma mudança muito sutil no espectro dos hidrogéis (Figura 5.2). O espectro do hidrogel de PAAm/Amido (AAm20/Amido1/MBA0.1) apresenta bandas de absorção em 3182, 2926, 2871, 1602 e 1022 cm^{-1} , característicos de estiramento da ligação N-H e O-H, estiramento da ligação C-H (sp^3), estiramento assimétrico da ligação C-H do grupo CH_2 , deformação angular da ligação N-H e estiramento da ligação C-O (do amido), respectivamente. Esses sinais foram deslocados para 3196, 2933, 2854, 1610, 1024 cm^{-1} no hidrogel de AgNPs-PAAm/Amido (AgNPs-AAm20/Amido1/MBA0.1).

Figura 5.2 - Espectros de FT-IR do hidrogel de PAAm/Amido e de AgNPs-PAAm/amido

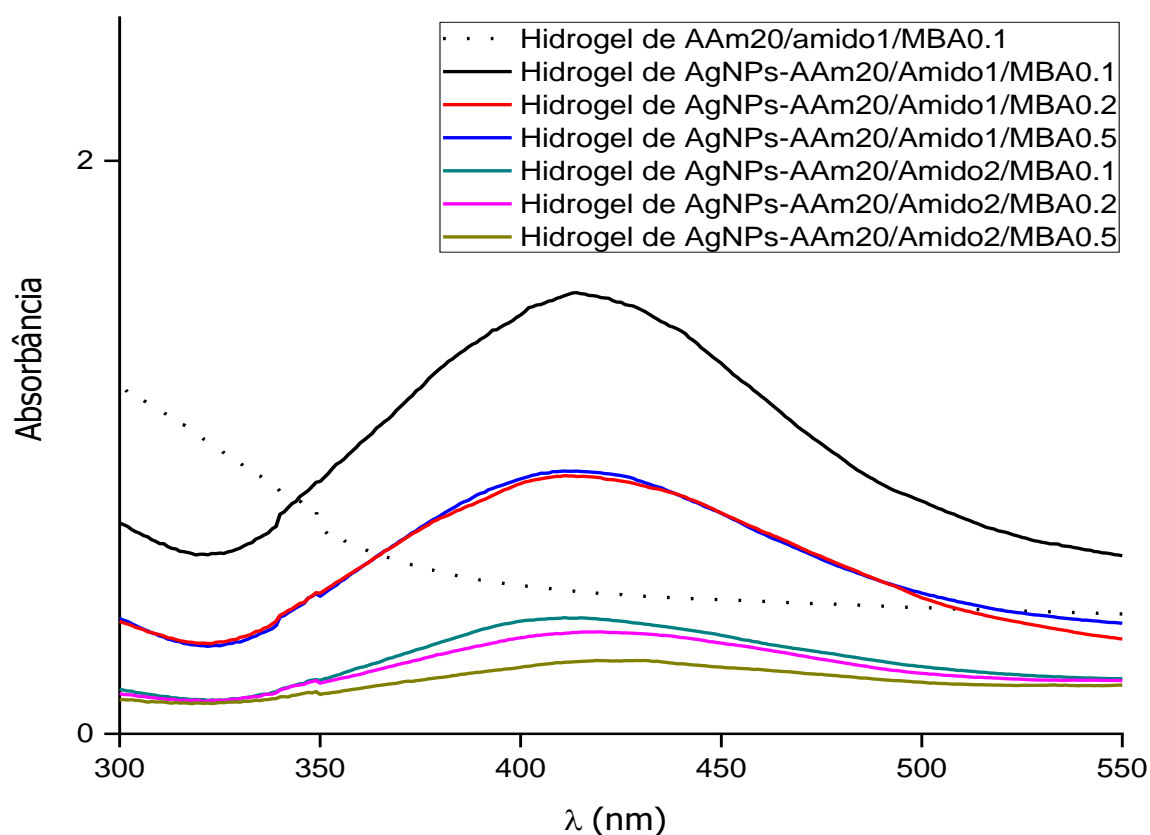


Fonte: autor (2020)

5.4.3 Espectroscopia de UV-Vis

A Figura 5.3 apresenta os espectros de absorção do hidrogel de PAAm/Amido e dos hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido incorporados com nanopartículas de prata. A presença de nanopartículas de prata nas redes tridimensionais dos hidrogéis foi confirmada pelo surgimento de banda plasmônica entre 400 e 420 nm, característica de nanopartículas de prata (REMITA et al., 2007; YOKSAN; CHIRACHANCHAI, 2009).

Figura 5.3. Espectros de UV-Vis do hidrogel de PAAm/Amido e dos hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido



Fonte: autor (2020)

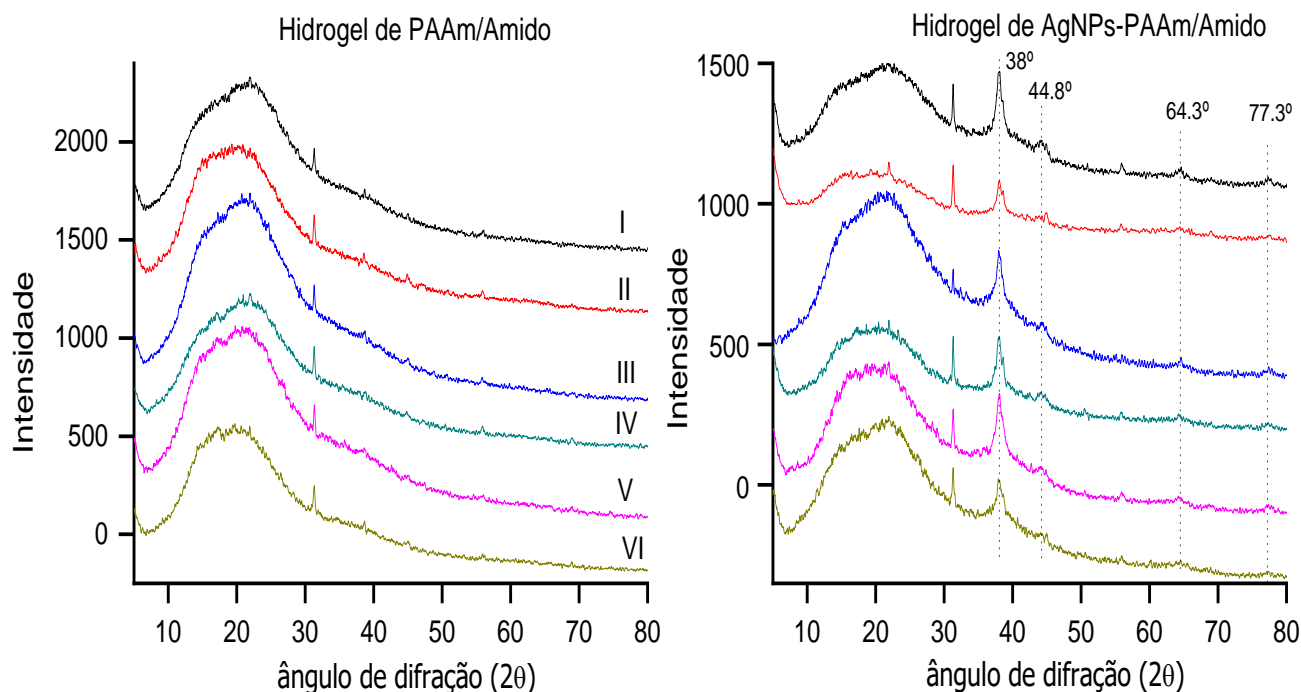
Como mostra a Figura 5.3, a banda formada não é simétrica para todos os hidrogéis incorporados com AgNPs. Isto evidencia que a formação das nanopartículas dentro das redes tridimensionais dos hidrogéis é um processo totalmente dependente da estrutura dessas redes, o que pode levar à formação de tamanhos variados de nanopartículas. Além disso, pode-se avaliar a distribuição do tamanho de partículas pelo formato das bandas de absorção formadas. Dessa forma, sinais mais intensos e

mais largos podem significar maior rendimento e maior distribuição de tamanho de nanopartículas.

5.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX das amostras de hidrogéis sem nanopartículas e com nanopartículas de prata, respectivamente, são apresentados na Figura 5.4. A cristalinidade dos hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido foi confirmada através da obtenção de cinco picos de difração bem definidos, em um ângulo, $2\theta = 38; 44,8; 55,87; 64,3$ e $77,3$, correspondentes às reflexões de Brags dos planos (111), (200), (220) e (311). Além disso, podem ser observados dois picos amplos de difração em um ângulo $2\theta = 20$ e 31 para hidrogéis com e sem as AgNps, que podem ser atribuídos à rede amorfa do amido e da PAAm do hidrogel híbrido.

Figura 5.4 - Padrões de difração de Raios-X dos hidrogéis de PAAm/Amido e dos hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido



Fonte: autor (2020)

O tamanho das nanopartículas de prata formadas foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 7) e os resultados são apresentados na Tabela 5.3. Os valores dos diâmetros obtidos foram dependentes das composições molares da síntese dos hidrogéis. Em concentrações mais altas de reticulante, ocorreu um aumento no diâmetro das nanopartículas, enquanto o aumento na concentração do amido resultou em menores diâmetros nas nanopartículas de prata.

Tabela 5.3. Diâmetro das nanopartículas de prata calculado a partir da equação de Scherrer

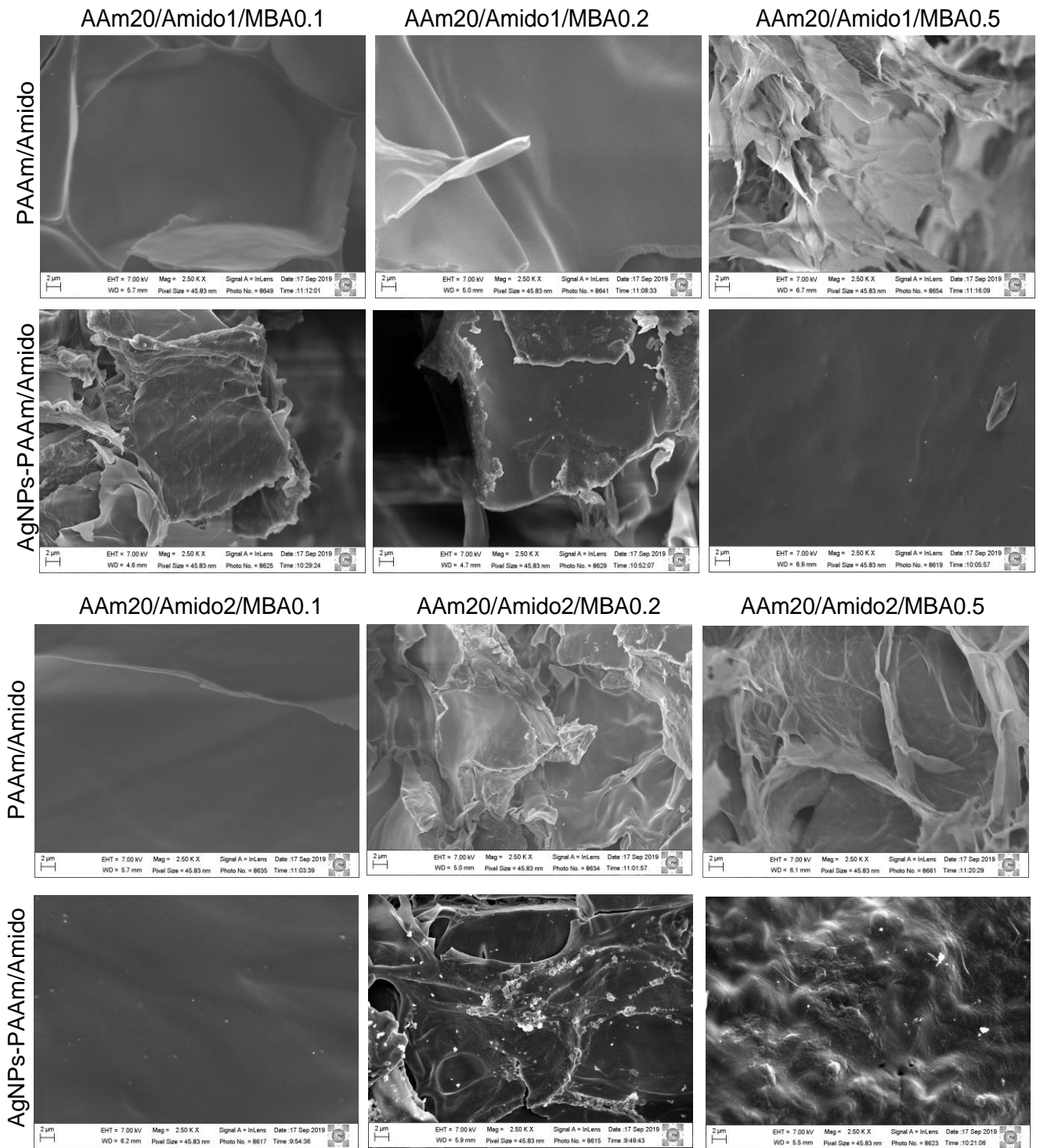
Proporção molar	Códigos	Diâmetro (nm)
AAm20/Amido1/MBA0.1	I	75
AAm20/Amido1/MBA0.2	II	80
AAm20/Amido1/MBA0.5	III	93
AAm20/Amido2/MBA0.1	IV	72
AAm20/Amido2/MBA0.2	V	67
AAm20/Amido2/MBA0.5	VI	81

Fonte: autor (2020)

5.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias de superfície dos hidrogéis de PAAm/Amido e dos AgNPs-PAAm/Amido, encontradas na Figura 5.5, foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura. É possível observar a presença de uma superfície limpa e sem sinais de partículas dispersas nos hidrogéis puros de de PAAm/Amido. Enquanto a presença de nanopartículas polidispersas foi confirmada nas micrografias dos hidrogéis de AgNPs-PAAm/Amido. Além disso, não foram observadas nanopartículas dispersas fora da matriz polimérica, indicando que há uma forte interação das AgNPs com a rede do hidrogel.

Figura 5.5. -Micrografias dos hidrogéis de PAAm/Amido e dos hidrogéis incorporados com nanopartículas de prata, AgNPs-PAAm/Amido

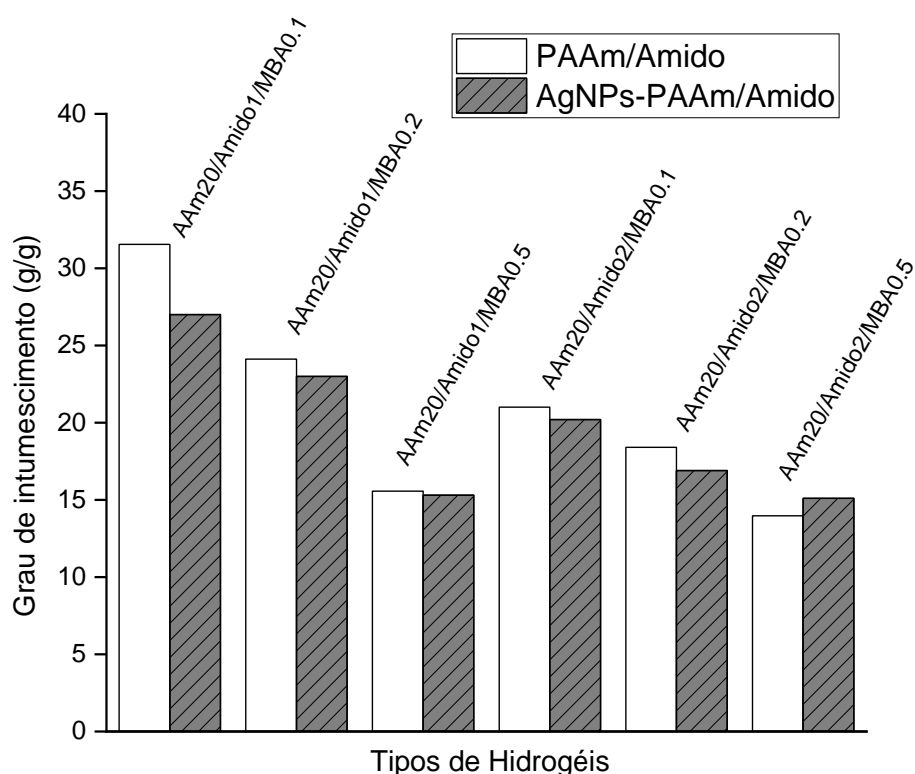


Fonte: autor (2020)

5.4.6 Intumescimento

A Figura 5.6 mostra o grau de inchamento das diferentes proporções dos hidrogéis de PAAm/Amido e dos hidrogéis com nanopartículas incorporadas, AgNPs-PAAm/Amido.

Figura 5.6. Comportamento de intumescimento dos hidrogéis híbridos puros de PAAm/Amido e de AgNPs-PAAm/Amido



Fonte: autor (2020)

A capacidade de intumescimento dos hidrogéis puros foi um pouco maior do que a dos hidrogéis carregados com AgNPs, provavelmente porque a presença de nanopartículas de prata na matriz de hidrogéis dificulta a difusão da água nas redes de hidrogéis, pois as AgNPs formam uma esfera de hidratação, competindo com a estrutura polimérica pela preferência com a água. Resultados semelhantes foram relatados na literatura (BAL et al., 2015; BOZTEPE et al., 2017; DEEN; SANTHA, 2013; MOHAN et al., 2006). Houve também uma diminuição na capacidade de intumescimento de

hidrogéis puros com o aumento do teor de amido e reticulante. Essa mudança foi atribuída à formação de redes mais rígidas, com diâmetros de poros menores.

5.4.7 Estudo SERS

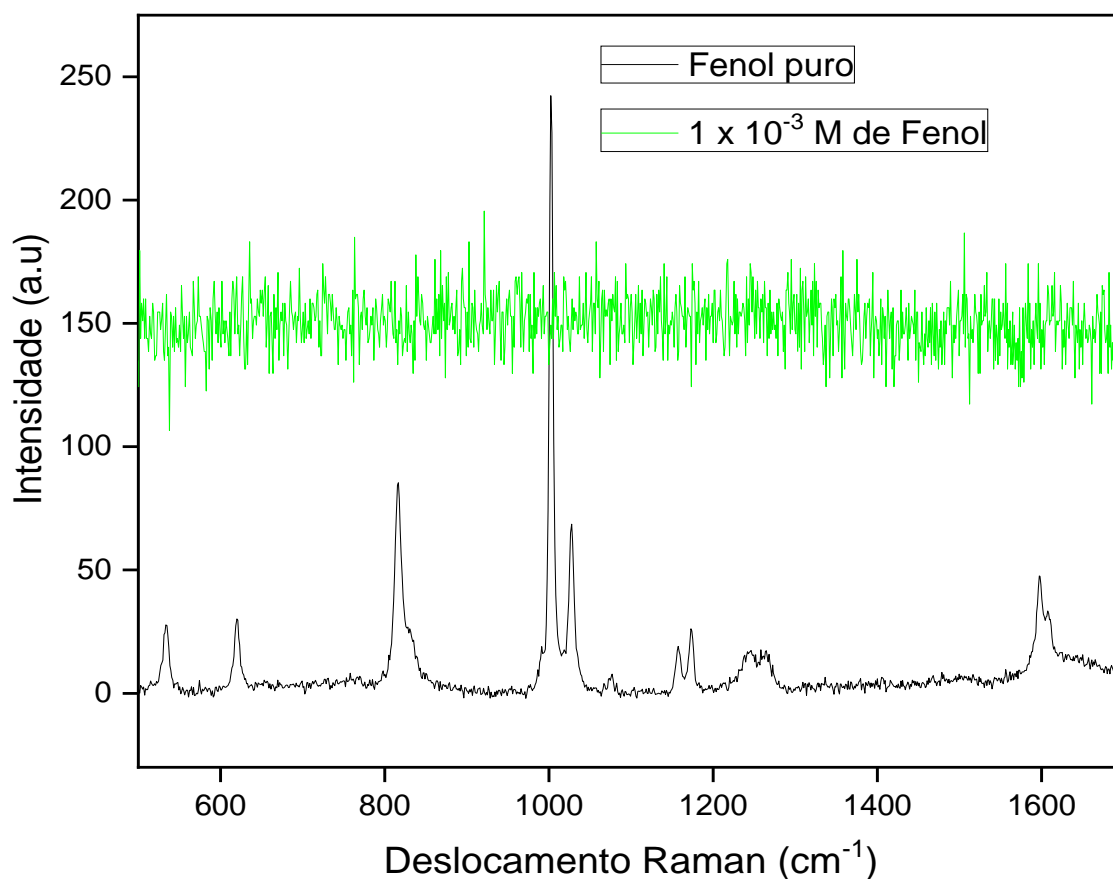
5.4.7.1 Escolha do hidrogel de AgNPs-PAAm/Amido mais apropriado como substrato SERS

Sabe-se que os hidrogéis de polímeros incorporados com nanopartículas são promissores para uso como substratos em SERS para a detecção de contaminantes na água (CONTRERAS-CÁCERES et al., 2010; FATEIXA et al., 2014; GONG et al., 2014; QUINN, A., YOU, Y.-H., & MCSHANE, 2019; SHIN et al., 2013). O analito migra através das regiões porosas interconectadas presentes no hidrogel e interage com as nanopartículas para produzir o sinal por SERS. Alguns pesquisadores relataram que o desempenho efetivo do SERS é atribuído a grandes quantidades de pequenas nanopartículas distribuídas nas redes de hidrogel com alta capacidade de inchamento (CONTRERAS-CÁCERES et al., 2010; GONG et al., 2014; SHIN et al., 2013; SOLÍS et al., 2017). Isso sugere que, de acordo com os resultados obtidos, o hidrogel de AgNPs-AAm20/ Amido1/MBA0.1 é o mais favorável à aplicação em SERS.

5.4.7.2 SERS do Fenol

Para validar a aplicação do método de detecção por SERS, é necessário conhecer os sinais Raman do analito de interesse. A Figura 5.7 mostra os espectros SERS do fenol puro e da solução de fenol em 1×10^{-3} M sem substrato, ambos obtidos usando uma intensidade de potência do laser de 50 mW. Sinais bem definidos foram observados para o fenol puro e a faixa espectral mais intensa do fenol foi em torno de 1000 cm^{-1} . As intensidades citadas foram consistentes com os resultados anteriores dos sinais Raman para compostos fenólicos (CAMERLINGO et al., 2019; MARLEY; MANN; VICKERS, 1984; POMPEU et al., 2018). Por outro lado, as bandas características não eram visíveis para a concentração de fenol em 1×10^{-3} M.

Figura 5.7. Espectro SERS do fenol puro e solução aquosa de fenol de 1×10^{-3} M

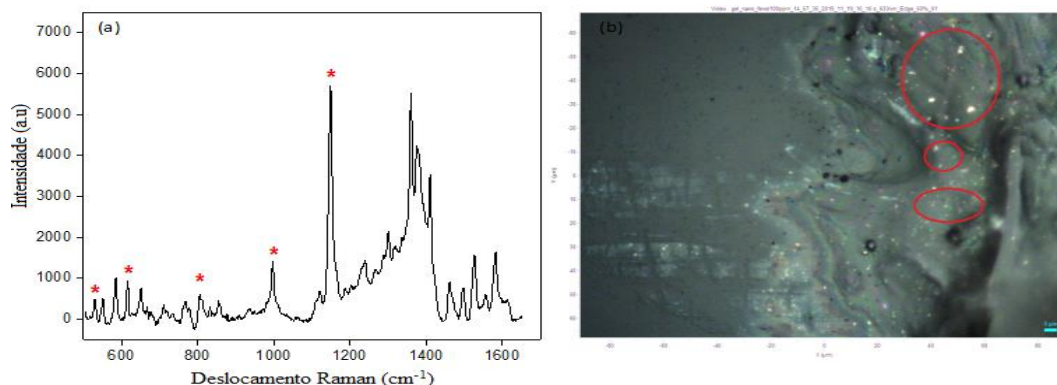


Fonte: autor (2020)

5.4.7.3 Detecção de traços de quantidades de fenol por SERS

O comportamento do hidrogel de AgNPs-AAm20/Amido1/MBA0.1 como substrato SERS é apresentado na Figura 5.8. O hidrogel de AgNPs-PAAm/Amido produziu sinais Raman de alta intensidade, indicando que pode ser facilmente usado como substrato ativo SERS para identificar poluentes fenólicos. O fator para o desempenho do substrato SERS pode estar associado à densidade de *hot spot* presente na morfologia porosa do hidrogel, promovendo a formação de regiões com alta sensibilidade ao SERS (BRAUN et al., 2007; CAMDEN et al., 2008; DOERING; NIE, 2002; LIU et al., 2014). A localização desses pontos quentes contendo o poluente orgânico pode ser facilmente encontrada usando microscopia confocal, como visto na Figura 5.8 (b). A intensidade e o aprimoramento do sinal SERS aumentaram devido à presença de AgNPs dispersos na matriz de hidrogel (SHIN et al., 2013).

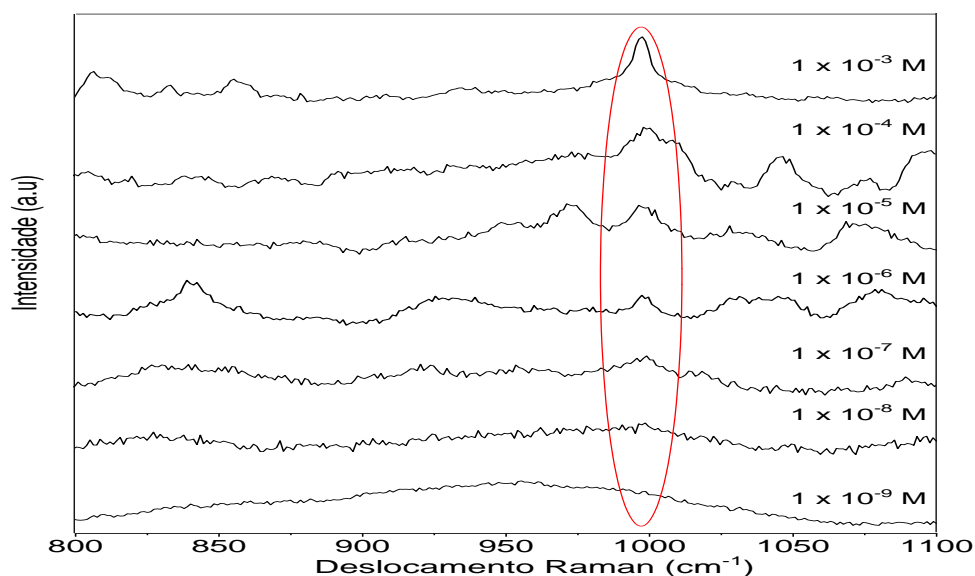
Figura 5.8 - (a) Espectro SERS da solução de fenol de 1×10^{-3} M no substrato SERS de AgNPs-PAAm/Amido. (b) Microscopia confocal RAMAN do substrato SERS AgNPs-PAAm/Amido mostrando pontos quentes (hot spots) para detecção de fenol. * Sinais referentes ao fenol



Fonte: autor (2020)

Além disso, soluções a diferentes concentrações de fenol foram preparadas e colocadas em contato com o substrato AgNPs-PAAm/Amido, a fim de avaliar seu potencial de detecção. Os espectros de SERS são mostrados na Figura 5.9. A banda a 1000 cm^{-1} foi usada para identificar a presença de fenol, que ainda pode ser vista até uma concentração mínima de 1×10^{-8} M. Consequentemente, o substrato SERS de hidrogel de AgNPs-PAAm/Amido promoveu um aumento significativo na sensibilidade da técnica, permitindo a detecção em soluções de fenol altamente diluídas.

Figura 5.9 - Espectros SERS correspondentes a diferentes concentrações de fenol (1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} , 1×10^{-6} , 1×10^{-7} , 1×10^{-8} e 1×10^{-9} M)



Fonte: autor (2020)

5.5 CONCLUSÕES

A estratégia utilizada de síntese de nanopartículas de prata nas matrizes poliméricas dos hidrogéis híbridos de PAAm/Amido foi eficaz. O método de síntese por redução química com boro hidreto de sódio formou nanopartículas nas redes das diferentes formulações de hidrogéis. A formação das AgNPs foi confirmada pelas análises de caracterização realizadas. Os diâmetros das AgNPs variaram conforme a variação na proporção molar dos hidrogéis híbridos. Por fim, o hidrogel de composição molar AAm20/Amido1/MBA0.1 mostrou o perfil mais aprimorado para ser usado como um novo tipo de substrato SERS. Este novo substrato ofereceu pontos quentes (hot spots) ricos, como mostrado na microscopia confocal, aprimorando o sinal SERS para a detecção de traços de poluentes fenólicos na água. O limite de detecção identificado foi reduzido para uma concentração mínima de 1×10^{-8} M de fenol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, E. et al. Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 42, n. 2, p. 173–180, 2016.
- ALBRECHT, M. A.; EVANS, C. W.; RASTON, C. L. Green chemistry and the health implications of nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 417–432, 2006.
- BAL, A. et al. Synthesis and characterization of copolymeric and terpolymeric hydrogel-silver nanocomposites based on acrylic acid, acrylamide and itaconic acid: Investigation of their antibacterial activity against gram-negative bacteria. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 509–518, 2015.
- BOZTEPE, C. et al. Synthesis and characterization of acrylamide-based copolymeric hydrogel-silver composites: Antimicrobial activities and inhibition kinetics against E. coli. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 66, n. 18, p. 934–942, 2017.
- BRAUN, G. et al. Chemically patterned microspheres for controlled nanoparticle assembly in the construction of SERS hot spots. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 25, p. 7760–7761, 2007.
- CAMDEN, J. P. et al. Probing the structure of single-molecule surface-enhanced Raman scattering hot spots. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 38, p. 12616–12617, 2008.
- CAMERLINGO, C. et al. Surface-enhanced raman spectroscopy for monitoring extravirgin olive oil bioactive components. **Journal of Chemistry**, v. 2019, 2019.
- CARO, C. et al. Silver Nanoparticles: Sensing and Imaging Applications. **Silver Nanoparticles**, p. 201–225, 2010.
- CHOU, K. SEN; LAI, Y. S. Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, n. 1, p. 82–88, 2004.
- CONTRERAS-CÁCERES, R. et al. Growing Au/Ag nanoparticles within microgel colloids for improved surface-enhanced Raman scattering detection. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 31, p. 9462–9467, 2010.
- DAI, L. et al. Silver nanoparticles-containing dual-function hydrogels based on a guar gum-sodium borohydride system. **Scientific Reports**, v. 6, n. August, p. 7–12, 2016.
- DEEN, G.; CHUA, V. Synthesis and Properties of New “Stimuli” Responsive Nanocomposite Hydrogels Containing Silver Nanoparticles. **Gels**, v. 1, n. 1, p. 117–134, 2015.
- DEEN, G. R.; SANTHA, S. Influence of a new stiff crosslinker on the swelling of poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels and silver nanocomposite.

International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, v. 62, n. 10, p. 517–523, 2013.

DOERING, W. E.; NIE, S. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: Examining the roles of surface active sites and chemical enhancement. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 311–317, 2002.

ELSUPIKHE, R. F. et al. Green sonochemical synthesis of silver nanoparticles at varying concentrations of κ -carrageenan. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2015.

FATEIXA, S. et al. Raman signal enhancement dependence on the gel strength of Ag/hydrogels used as SERS substrates. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 19, p. 10384–10392, 2014.

FULLENKAMP, D. E. et al. Mussel-inspired silver-releasing antibacterial hydrogels. **Biomaterials**, v. 33, n. 15, p. 3783–3791, 2012.

GARCÍA-ASTRAIN, C. et al. Biocompatible Hydrogel Nanocomposite with Covalently Embedded Silver Nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 4, p. 1301–1310, 2015.

GONG, Z. et al. A silver nanoparticle embedded hydrogel as a substrate for surface contamination analysis by surface-enhanced Raman scattering. **Analyst**, v. 139, n. 20, p. 5283–5289, 2014.

GUDIKANDULA, K.; CHARYA MARINGANTI, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 9, p. 714–721, 2016.

KUMAR, D. et al. A Review on the Modification of Polysaccharide Through Graft Copolymerization for Various Potential Applications. **The Open Medicinal Chemistry Journal**, v. 11, n. 1, p. 109–126, 2017.

LEUNG, T. C. Y.; WONG, C. K.; XIE, Y. Green synthesis of silver nanoparticles using biopolymers, carboxymethylated-curdlan and fucoidan. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 3, p. 402–405, 2010.

LIU, X. et al. Highly Uniform and Reproducible Surface Enhanced Raman Scattering on Air-stable Metallic Glassy Nanowire Array. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–7, 2014.

LUSTOSA, A. K. M. F. et al. In situ synthesis of silver nanoparticles in a hydrogel of carboxymethyl cellulose with phthalated-cashew gum as a promising antibacterial and healing agent. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, 2017.

MARLEY, N. A.; MANN, C. K.; VICKERS, T. J. Determination of Phenols in Water Using Raman Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 38, n. 4, p. 540–543, 1984.

MIN, J. H.; PATEL, M.; KOH, W. G. Incorporation of conductive materials into hydrogels for tissue engineering applications. **Polymers**, v. 10, n. 10, p. 1–36, 2018.

MOHAN, Y. M. et al. Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 16, p. 1346–1354, 2006.

- OKAMOTO, M. et al. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. **Polymer**, v. 41, n. 10, p. 3887–3890, 2000.
- PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 6, p. 1712–1720, 2007.
- PICH, A. et al. Preparation of hybrid microgels functionalized by silver nanoparticles. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 5, p. 344–350, 2006.
- POMPEU, D. R. et al. Characterization and discrimination of phenolic compounds using Fourier transform Raman spectroscopy and chemometric tools. **Biotechnology, Agronomy and Society and Environment**, v. 22, n. 1, p. 13–28, 2018.
- QUINN, A., YOU, Y.-H., & MCSHANE, M. J. Hydrogel Microdomain Encapsulation of Stable Functionalized Silver Nanoparticles for SERS pH and Urea Sensing. **Sensors**, v. 19, n. 16, p. 1–15, 2019.
- REMITA, S. et al. X-ray radiolysis induced formation of silver nano-particles: A SAXS and UV-visible absorption spectroscopy study. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 263, n. 2, p. 436–440, 2007.
- SHAMELI, K., AHMAD, M. B., JAZAYERI, S. D., SHABANZADEH, P., SANGPOUR, P., JAHANGIRIAN, H., & GHARAYEBI, Y. Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method. **Chemistry Central Journal**, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2012.
- SHAMELI, K. et al. Synthesis of silver nanoparticles in montmorillonite and their antibacterial behavior. **International Journal of Nanomedicine**, p. 581, 2011.
- SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 353–363, 2015.
- SHIN, K. et al. Au nanoparticle-encapsulated hydrogel substrates for robust and reproducible SERS measurement. **Analyst**, v. 138, n. 3, p. 932–938, 2013.
- SKRABALAK, S. E.; XIA, Y. Pushing nanocrystal synthesis toward nanomanufacturing. **ACS Nano**, v. 3, n. 1, p. 10–15, 2009.
- SMITH, A. M. et al. A systematic examination of surface coatings on the optical and chemical properties of semiconductor quantum dots. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 33, p. 3895–3903, 2006.
- SOLÍS, D. M. et al. Optimization of Nanoparticle-Based SERS Substrates through Large-Scale Realistic Simulations. **ACS Photonics**, v. 4, n. 2, p. 329–337, 2017.
- TAN, H. L.; TEOW, S. Y.; PUSHPAMALAR, J. Application of metal nanoparticle–hydrogel composites in tissue regeneration. **Bioengineering**, v. 6, n. 1, 2019.

TOLAYMAT, T. M. et al. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 5, p. 999–1006, 2010.

TYLKOWSKI, B. et al. Applications of silver nanoparticles stabilized and/or immobilized by polymer matrixes. **Physical Sciences Reviews**, v. 2, n. 7, p. 1–15, 2019.

WANG, C.; FLYNN, N. T.; LANGER, R. Controlled structure and properties of thermoresponsive nanoparticle-hydrogel composites. **Advanced Materials**, v. 16, n. 13, p. 1074–1079, 2004.

YOKSAN, R.; CHIRACHANCHAI, S. Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: Preparation by γ -ray irradiation and their antimicrobial activities. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 1, p. 296–302, 2009.

ZHANG, X. F. et al. Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, 2016.

ZHANG, Z. et al. The in situ synthesis of Ag/amino acid biopolymer hydrogels as mouldable wound dressings. **Chemical Communications**, v. 51, n. 87, p. 15862–15865, 2015.

CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

“A ciência nunca resolve um problema sem criar mais 10”

George Bernard Shaw

Nesta tese, utilizou-se o amido extraído da amêndoa do caroço da manga Tommy Atkins em formulações de hidrogéis híbridos de amido com o poliacrilamida. Os hidrogéis sintetizados em diferentes proporções molares de amido, acrilamida e *N,N'*-metilenobisacrilamida promoveram características físico-químicas distintas e sua utilização dependerá da finalidade da aplicação. O amido possibilitou aprimorar as propriedades mecânicas dos hidrogéis híbridos.

Na segunda parte da tese, os hidrogéis híbridos foram aplicados em estudos de adsorção de poluentes orgânicos em águas contaminadas. Os hidrogéis mostraram eficiência no processo de adsorção de fenol de soluções aquosas. Além disso, a dessorção do fenol dentro dos hidrogéis também foi possível, tornando o material reutilizável para outras adsorções. A finalidade da dessorção seria, além de reutilizar o material sintetizado, aproveitar o composto orgânico dessorvido para outros fins tecnológicos, tendo em vista que esses compostos são bastante nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, devido à carga que é despejada nas águas.

Na terceira parte da tese, os hidrogéis híbridos foram utilizados como suporte para incorporar nanopartículas de prata em sua rede polimérica, formando nanocompósitos de hidrogéis híbridos condutores. Os hidrogéis foram capazes de incorporar nanomateriais suportados na rede que foram utilizados em estudos de detecção de poluentes orgânicos por aprimoramento do sinal Raman, por espectroscopia Raman amplificada por superfície.

Enfim, os hidrogéis híbridos sintetizados nesse trabalho mostraram versatilidade de usos, sendo eficazes em diversas aplicações.