

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**ANA CAROLINE MARTINS VIEIRA**

**HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES DE BIOMASSA DO CERRADO: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO**

**Brasília/DF**

**2015**

**ANA CAROLINE MARTINS VIEIRA**

**HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES DE BIOMASSA DO CERRADO: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada a Universidade de Brasília como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sarah Silva Brum

Brasília/DF

2015

**ANA CAROLINE MARTINS VIEIRA**

**HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES DE BIOMASSA DO CERRADO: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada a Universidade de Brasília como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADO em 06 de março de 2015

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sarah Silva Brum – IQ/UnB

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez – IQ/UnB

Prof. Dr. Mário César Guerreiro – UFLA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sarah Silva Brum  
Orientadora

Brasília/DF

2015

Aos meus orientadores de ontem hoje e sempre:

Pacífico, Eraldo e Sarah

Muito obrigada!

"Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho, sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. Da mesma forma, se você quiser construir uma relação amigável com seus filhos, terá que se dedicar a isso, superar o cansaço, arrumar tempo para ficar com eles, deixar de lado o orgulho e o comodismo. Se quiser um casamento gratificante, terá que investir tempo, energia e sentimentos nesse objetivo. O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem. Mas, para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmos resultados. Não se compare à maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso. Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar no horário em que os outros estão tomando chope com batatas fritas. Terá de planejar, enquanto os outros permanecem à frente da televisão. Terá de trabalhar enquanto os outros tomam sol à beira da piscina. A realização de um sonho depende de dedicação, há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão, e a ilusão não tira ninguém de onde está. Em verdade a ilusão é combustível dos perdedores, pois quem quer fazer alguma coisa, encontra um meio. Quem não quer fazer nada, encontra uma desculpa."

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar saúde, por me proteger e guardar todos os dias, por preparar o meu caminho colocando pessoas tão especiais na minha vida e por me impor obstáculos também, me mostrando logo em seguida que eu podia supera-los. Tudo foram dádivas que me tornaram o que sou. Sem Ele nada seria possível;

Aos meus pais, Carlos Eduardo e Maria Helena, minha tia-madrinha Tereza, que me conduziram pelos caminhos certos da vida e me amam incondicionalmente. Obrigada por entender minhas ausências, pelas palavras de carinho e conforto, pelas orações, pelo abraço apertado nas chegadas e partidas, pelo orgulho estampado em suas faces. É por vocês e pra vocês que tento todos os dias ser um Ser Humano melhor. Amo muito vocês!

Ao meu irmão Daniel, vó Ieda e tia Geysa pelas orações diárias, e todos os familiares que me acompanharam e me apoiaram nessa difícil tarefa.

A minha querida orientadora Sarah Brum por toda paciência e dedicação, pelos ensinamentos, por ser sua primeira orientanda, acreditar em mim e me presentear com a grande oportunidade de executar este trabalho. Oh doida, aqui... Sensacional!! Muito obrigada por ser minha orientadora viu! na academia e na vida. Você é uma pessoa de luz e muito querida, e eu tenho o maior orgulho e alegria em trabalhar com você.

Aos Laboratórios de Materiais e Combustíveis (LMC), Catálise (LabCat), Desenvolvimento de Processos Químicos (LDPQ), Química Analítica e Ambiental (LQAA) do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Laboratórios de Meio Ambiente, Construção Civil e Móveis do Instituto Federal de Brasília e aos colegas de bancada que me acolheram com muito carinho, além de me auxiliarem a desenvolver habilidades que farão parte de minha vivência profissional.

A Munique, Nádia, Fernando, Priscila e Juliana pela ajuda constante com análises e por estarem sempre dispostos.

Ao prof. Fabrício Machado pelas orientações, aulas, livros, pela técnica, conselhos diversos e principalmente por disponibilizar todos os recursos necessários para a realização desta pesquisa, inclusive seu tempo. Professor, sem a sua experiência nada seria como foi, sua cooperação é fundamental neste projeto. MUITÍSSIMO obrigada!!

Aos meus companheirinhos de bancada que estiveram sempre comigo me ajudando, me apoiando e me divertindo. Arthur, Fernanda, Meire, Nayara, Lorrynne, Isabella vocês são demais!!

Aos amigos que estiveram presentes nesta caminhada, obrigada pelo incentivo e pelo apoio constantes. Que não lhes faltem saúde, esperança, alegria e muita paz em suas vidas.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste Mestrado.

## RESUMO

O Tingui (*Magonia pubescens*) é um fruto típico do Cerrado Brasileiro e produz um hidrogel natural de características ímpares cuja função principal no Ambiente é a germinação. Hidrogéis são polímeros capazes de absorver grandes quantidades de água e suas aplicações variam de produtos de higiene pessoal como fraldas descartáveis a usos médicos como lentes de contato e liberação controlada de fármacos. Os géis naturais possuem as vantagens de serem biocompatíveis, biodegradáveis e atóxicos, e neste trabalho, o hidrogel de *Magonia pubescens* foi purificado através de métodos oxidativos e modificado com N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) a fim de se obter um produto com características físico-químicas atraentes para sua posterior utilização em diversas aplicações. O Hidrogel Purificado Modificado (HPM) foi avaliado por análises térmicas (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial), espectroscopia na região do infravermelho, análise textural (microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica) e capacidade de absorção de água. O método de purificação empregado se mostrou eficiente não alterando a absorvência do hidrogel e transformando em um produto homogêneo e translúcido. Após a modificação, o HPM apresentou capacidade de absorver e reabsorver mais de 80 vezes sua própria massa. As de análises de FT-IR e TG/DTG/DSC revelaram a incorporação de MBAAm na matriz polimérica pelo do surgimento de bandas características do grupamento amida e maior estabilidade térmica do produto final. As análises texturais mostraram ainda a aparência fibrosa e porosa do material.

**Palavras-chave:** Hidrogel, Tingui, purificação, reticulação.



## ABSTRACT

Tingui (*Magonia pubescens*) is a typical fruit of the Brazilian Cerrado and produces a unique natural hydrogel which the main function in the Environment is germination. Hydrogels are polymers swollen by large amounts of water. They may be applied to hygienic products such as disposable diapers, biomedical applications such as contact lenses and drug delivery. The natural gels have the advantages of being biocompatible, biodegradable and non-toxic and, in this paper, the *Magonia pubescens* hydrogel was purified by oxidative methods and modified with N-N'-methylenebisacrylamide (MBAAm) to obtain a pure product with physic-chemical properties that make them suitable for different applications. Characterization of the Modified Purified Hydrogel (MPH) was performed by thermal analysis (Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry) FT-IR spectroscopy, morphological aspects (Scanning Electron Microscopy and Optical Microscopy) and rate of swelling water. The purification method employed was very efficient not been badly to hydrogels absorbency and making a homogeneous and translucent product. After modifying MPH, the rate of swelling one and twice of the hydrogel was 80 times bigger. From FT-IR spectroscopy and TG / DTG / DSC the cross-linking reaction between MBAAm and Purified Hidrogel (PH) was confirmed by appearance of new amide adsorption bands and thermal stability of the final product. The morphological analysis also showed the fibrous and porous appearance of the material.

**Keywords:** Hydrogel, Tingui, purification methods, crosslinking.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> –	Tingui. (a) flores e fruto; (b) fruto maduro; (c) árvore. ....	19
<b>Figura 2</b> –	Representação estrutural dos carboidratos presentes no envoltório de <i>Magonia pubescens</i> .....	20
<b>Figura 3</b> –	Micrografias eletrônicas de varredura da evolução do processo de hidratação. A- material não hidratado. B – após 30s de imersão. C – 90s de imersão. D e E após 150s de hidratação.....	21
<b>Figura 4</b> –	Esquema da representação da estrutura da rede polimérica de um hidrogel reticulado. A ligação entre polímeros lineares é responsável pela formação de poros que absorvem água e outros líquidos (A). Quando intumescido (B), a água penetra o interior dos poros que se expandem provocando um aumento de volume do hidrogel. ....	22
<b>Figura 5</b> –	Mecanismo de ação dos curativos de hidrogéis .....	27
<b>Figura 6</b> –	Mecanismo de ação dos hidrogéis no solo: a esquerda um esquema em corte da incorporação do gel em uma cova e, à direita, uma ilustração do processo de retenção de umidade pelo hidrogel. ....	29
<b>Figura 7</b> –	Localização dos pontos de amostragem.....	31
<b>Figura 8</b> –	Beneficiamento das sementes: Secagem a temperatura ambiente e separação do envoltório.....	32
<b>Figura 9</b> –	Fluxograma de preparação dos hidrogéis de <i>Magonia pubescens</i> .....	43
<b>Figura 10</b> –	Comparações entre os tratamentos dos envoltórios da semente de Tingui: em A – envoltório <i>in natura</i> ; B – Hidrogel purificado com Clorito de Sódio e C – Hidrogel purificado com hipoclorito de sódio.....	47
<b>Figura 11</b> –	Comparações entre os processos de secagem dos Hidrogéis de Tingui: em A e B – secagem em estufa a 60°C e C – liofilizado .....	47
<b>Figura 12</b> –	Espectroscopia da região do infravermelho do Envoltório <i>in natura</i> da semente de <i>Magonia pubescens</i> e Hidrogel purificado .....	50
<b>Figura 13</b> –	Análise de raios-X do envoltório da semente de Tingui e Hidrogel purificado. ....	51
<b>Figura 14</b> –	Curvas de TG e DTG do Hidrogel <i>in natura</i> da semente de Tingui .....	53
<b>Figura 15</b> –	Curvas de TG e DTG do Hidrogel purificado da semente de Tingui.....	54
<b>Figura 16</b> –	Representação de um hidrogel reticulado .....	54
<b>Figura 17</b> –	Esquema do mecanismo de iniciação química de KPS (persulfato de potássio) catalisada por TEMED para polimerização radicalar. ....	55

<b>Figura 18</b> – Possíveis estruturas do HPM: em A é demonstrada a Polimerização da molécula de MBAAm; B- copolimerização via Grafitização; C- representação do mecanismo de reticulação do Hidrogel; D- Incorporação das duas extremidades da molécula de MBAAm em um mesmo dímero da celulose .....	56
<b>Figura 19</b> – Representação de um Hidrogel de Acrilamida reticulado com N'-N-metilenobisacrilamida (destacado em azul). Da união das cadeias de acrilamida são formados os poros, responsáveis pela absorção de água no gel. ....	57
<b>Figura 20</b> – Comparação dos espectros do envoltório da semente de Tinguí <i>in natura</i> com o hidrogel modificado (HPM6). ....	58
<b>Figura 21</b> – Espectroscopia da região do infravermelho dos Hidrogéis purificados Modificados (HPM). Em A e B destacam-se as diferentes intensidades das bandas dos HPM com 60 e 30% de MBAAm, respectivamente e C- HPM com 60, 30 e 45% de MBAAm .....	59
<b>Figura 22</b> – Micrografias óticas do envoltório da semente de <i>Magonia pubescens in natura</i> . ....	60
<b>Figura 23</b> – Micrografias óticas do hidrogel purificado liofilizado de <i>Magonia pubescens</i> . Em destaque (A) a estrutura fibrosa do material.....	60
<b>Figura 24</b> – Micrografias óticas do Hidrogel HPM6 em processo de hidratação: em A, é possível identificar uma fibra totalmente seca; já em B, a mesma fibra já pode ser visualizada em estado intumescido, se tornando translúcida e com aspecto poroso. Em C, já não são identificadas as fibras componentes do hidrogel, indicando sua solubilização no meio.....	61
<b>Figura 25</b> – Micrografias óticas do Hidrogel HPM8 em seu estado intumescido, destacando a característica porosa e translúcida das fibras quando em solução .....	62
<b>Figura 26</b> – Micrografias Eletrônicas do Envoltório <i>in natura</i> seco em estufa a 60°C identificando a estrutura folhosa típica de materiais lignocelulósicos do material .....	63
<b>Figura 27</b> – Micrografias Eletrônica do Hidrogel purificado e liofilizado. São observados a formação de microesferas de celulose (A e B) e estruturas porosas (C) decorrentes do processo de liofilização.....	64
<b>Figura 28</b> – Micrografia Eletrônica do HPM6 liofilizado. Em destaque, estruturas porosas e cavidades observadas na estrutura destes materiais .....	65
<b>Figura 29</b> – Curvas de TG e DTG do Hidrogel purificado e reticulado .....	67

<b>Figura 30</b> – Comparativo das Análise Térmicas dos HPM segundo a quantidade de Reticulador MBAAm .....	69
<b>Figura 31</b> – Curvas de DSC para os Hidrogéis HPM8, HPM11 e HPM6 .....	70
<b>Figura 32</b> – Intumescimento do Envoltório <i>in natura</i> e hidrogel reticulado .....	71
<b>Figura 33</b> – Re-intumescimento do HPM em água destilada a temperatura ambiente .....	73
<b>Figura 34</b> – Processo de intumescimento dos hidrogéis através do método do saquinho de chá .....	73
<b>Figura 35</b> – Hidrogéis intumescidos: a esquerda o hidrogel purificado e a direita o hidrogel do Envoltório <i>in natura</i> .....	73
<b>Figura 36</b> – Intumescimento máximo do hidrogel de Tingui em diferentes meios.....	74
<b>Figura 37</b> – Influência da concentração de Reticulador MBAAm na absorção de água pelos Hidrogéis .....	75
<b>Figura 38</b> – Cinética de intumescimento dos HPM em água destilada a temperatura ambiente (25°C) .....	77
<b>Figura 39</b> – Cinética de intumescimento dos HPM em Solução Fisiológica (NaCl 0,9%) ...	78
<b>Figura 40</b> – Cinética de intumescimento dos HPM em água destilada a 36°C .....	79
<b>Figura 41</b> – Sistema de entrega de medicamento por Hidrogéis Termoresposivo.....	80
<b>Figura 44</b> – Testes de Estabilidade de Temperatura e pH do envoltório <i>in natura</i> e Hidrogel Purificado .....	82
<b>Figura 45</b> – Estabilidade de Temperatura e pH do envoltório <i>in natura</i> e HP .....	82
<b>Figura 46</b> – Comparativo de pH entre envoltório <i>in natura</i> e Hidrogel purificado .....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Níveis e fatores do planejamento $2^3+3$ .....	39
<b>Tabela 2</b> – Matriz de planejamento.....	39
<b>Tabela 3</b> – Procedimentos para a obtenção dos HPM considerando os processos de purificação, reticulação e secagem empregados .....	40
<b>Tabela 4</b> – Caracterização Físico-Química dos componentes de <i>Magonia pubescens</i> St. Hil: envoltório <i>in natura</i> e Hidrogel purificado (HP).....	48
<b>Tabela 5</b> – Análise Elementar dos envoltórios vegetais e Hidrogel purificado. ....	52
<b>Tabela 6</b> – Grau de Intumescimento do Hidrogéis modificados quimicamente com MBAAm .....	71

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTCP	- Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
AA	- Ácido Acrílico
AAm	- Acrilamida
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
HP	- Hidrogel Purificado
HPM	- Hidrogel Purificado Modificado
NaCl	- cloreto de sódio
NBr	- Norma brasileira
m/m	- Relação entre massa e massa
m/v	- Relação entre massa e volume
MAPA	- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MBAAm	- N'-N-metilenobisacrilamida
TEMED	- N,N,N',N' – tetrametil-etilenodiamina
Tg	- Temperatura de transição vítrea
PSA	- Polímeros Superabsorventes
PAAm	- Poliacrilamida

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1.    Objetivos Gerais.....	16
2.2.    Objetivos específicos .....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1.    O BIOMA CERRADO.....	17
3.2.    TINGUI .....	18
3.2.1. Características químicas da membrana externa da semente .....	19
3.3.    SUPERABSORVENTES DE ÁGUA – HIDROGÉIS .....	21
3.4.    HIDROGÉIS: MÉTODOS DE OBTENÇÃO .....	24
3.4.1. Hidrogéis de origem Natural .....	25
3.4.2. Esterificação/Reticulação.....	26
3.5.    APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
4.1.    AMOSTRAGEM .....	31
4.2.    ANÁLISE DO ENVOLTÓRIO DA SEMENTE DE <i>MAGONIA PUBESCENS</i> ST.HIL.....	31
4.2.1. Umidade .....	32
4.2.2. Holocelulose.....	32
4.2.3. Celulose.....	33
4.2.4. Hemicelulose .....	33
4.2.5. Lignina Klason .....	33
4.2.6. Extraíveis.....	34
4.2.7. Cinzas.....	35
4.2.8. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho - FTIR .....	35
4.2.9. Análises Texturais .....	35
4.2.9.1. Microscopia Ótica de Alta resolução.....	35
4.2.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
4.2.10. Análises Térmicas.....	36
4.2.10.1. Análise Termogravimétrica (TG) e análise Termogravimétrica diferencial (DTG).....	36

4.2.10.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	36
4.2.11.	Raios-X e Cristalinidade .....	36
4.2.12.	Análise elementar – CHNO.....	37
4.2.13.	Metais, macro e micronutrientes .....	37
4.3.	PREPARAÇÃO DO HIDROGEL.....	37
4.3.1.	Purificação.....	37
4.3.1.1.	Tratamento com Clorito de Sódio 30% .....	38
4.3.1.2.	Tratamento com Hipoclorito de Sódio 10%.....	38
4.3.2.	Secagem .....	38
4.3.3.	Modificação dos Hidrogéis purificados com N'-N-metilenobisacrilamida .....	38
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE <i>MAGONIA PUBESCENS</i> ST.HIL .....	43
4.4.1.	Grau de Intumescimento (Q).....	43
4.4.1.1.	Cinética de Intumescimento .....	44
4.4.2.	Estabilidade de Temperatura e pH.....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1.	ESTUDO DAS METODOLOGIAS DE PURIFICAÇÃO E SECAGEM DO ENVOLTÓRIO DE <i>MAGONIA PUBESCENS</i> .....	45
5.2.	ANÁLISE DO ENVOLTÓRIO DE <i>MAGONIA PUBESCENS IN NATURA</i> E HIDROGEL PURIFICADO .....	47
5.2.1.	Caracterização físico-química .....	48
5.2.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho- FTIR .....	49
5.2.3.	Raios-X e Cristalinidade (I) .....	51
5.2.4.	Análise elementar – CHNO.....	52
5.2.5.	Análises Térmicas.....	52
5.2.5.1.	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica diferencial (DTG).....	52
5.3.	ANÁLISE DOS HIDROGÉIS PURIFICADOS E MODIFICADOS COM MBAAm (HPM).....	54
5.3.2.	Análises Texturais .....	59
5.3.2.1.	Microscopia Ótica de Alta Resolução .....	60
5.3.2.2.	Microscopia Eletrônica de varredura.....	62
5.3.3.	Análises Térmicas.....	65



5.3.3.1. Análise Termogravimétrica (TG) e análise Termogravimétrica diferencial (DTG).....	65
5.3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	69
5.3.4. Grau de Intumescimento (Q) em diferentes soluções.....	70
5.3.4.1. Cinética de Intumescimento.....	76
5.3.5. Influência da concentração dos reagentes no intumescimento dos HPM.....	80
5.3.6. Estabilidade de Temperatura e pH.....	81
6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	84
7. CONCLUSÃO.....	85
8. REFERÊNCIAS .....	88

## 1. INTRODUÇÃO

Hidrogéis superabsorventes, também chamados de hidroretentores, são polímeros que tem a capacidade de absorver em sua estrutura grandes quantidade de água ou fluidos biológicos sem sofrer dissolução de suas cadeias. Devido a estas características, são utilizados nos mais variados ramos da indústria, desde utilidades domésticas como fraldas, absorventes descartáveis e artefatos de decoração até produtos de uso médico e farmacêutico como substituição de cartilagens e cápsulas de liberação controlada de medicamentos.

Os hidrogéis superabsorventes mais comuns usados no mercado de produtos descartáveis são produzidos a partir de recursos de petróleo e a sua utilização e consequente acúmulo como resíduo sólido urbano traz impactos ao meio ambiente. Em resposta a esta situação, o uso de recursos renováveis na produção destes polímeros hidroretentores tornou-se o foco das biorrefinarias, que pode oferecer recursos abundantes e de baixo custo de produção, biocompatibilidade e biodegradabilidade (PENG et al, 2014).

Apesar dos primeiros relatos de desenvolvimento e uso de hidrogéis virem da década de 1950, recentemente os pesquisadores Trevors e Pollack (2005) levantaram a possibilidade de que um hidrogel pode ter fornecido várias vantagens para a origem da vida, pois propiciava um ambiente estável não só para o hidrogel, mas também para divisão celular dos primeiros seres que se dava em seu interior, simulando uma membrana celular primitiva. Ainda segundo um grupo de estudos do Departamento de Engenharia Biológica e Ambiental da Universidade de Cornell, em Nova York, este hidrogel teve origem nas argilas minerais do fundo dos primeiros mares que contêm os elementos alumínio, silício e oxigênio (YANG et al, 2013).

Apelidados de “chuva sólida”, os hidrogéis que mais se destacam na agricultura são as poliacrilamidas. Contudo, os hidrogéis podem ser obtidos a partir outras fontes de matéria-prima e por várias formas, tanto pela modificação química de biomassa como a celulose e seus derivados, quanto pela utilização de polímeros naturais como o obtido a partir das sementes de Tingui (*Magonia pubescens* St. Hil), um fruto do Cerrado cujos envoltórios das sementes produzem um hidrogel natural.

A utilização de hidrogéis naturais é de grande importância principalmente nas aplicações médicas pois, por serem, em sua maioria, biocompatíveis e atóxicos podem ser aplicados nos mais variados produtos tanto de usos tópicos quanto de uso interno.

A biodegradabilidade desta classe de hidrogéis de origem natural também deve ser avaliada e explorada pela indústria agroquímica para desenvolvimento de defensivos inteligentes. As vantagens deste tipo de produtos estão na economia de irrigação e aplicação de nutrientes na lavoura além de protegerem o meio ambiente e o usuário de contaminações por lixiviação e contato direto com pesticidas.

Tingui é uma espécie nativa do Cerrado, onde as condições hídricas são pouco favoráveis apresentando ausência de chuvas de 5 até 8 meses. Além disso, todo o Brasil tem sofrido, desde 2013 períodos de recessão hídrica, culminando, neste ano de 2015, em um grande impacto na economia. Estima-se que neste ano poderá haver reduções no rendimento e na produtividade de várias das mais importantes culturas se os períodos mais críticos das safras agrícolas coincidirem com a baixa disponibilidade de água no solo. Dentre elas, estão as culturas de feijão, soja, milho, algodão, trigo, café e cana-de-açúcar (EMBRAPA, 2015). Desta forma, o Hidrogel extraído deste fruto também pode ser muito bem utilizado como condicionante, minimizando os impactos que a baixa precipitação e as elevadas temperaturas provocam no solo, ocasionando baixa disponibilidade de água para as culturas.

Contudo, para evitar a contaminação por compostos presentes nestes hidrogéis naturais e melhorar sua performance para torna-los competitivos com os já existentes no mercado é preciso purifica-los e modifica-los quimicamente.

Portanto, um estudo sobre a produção de hidrogéis superabsorventes a partir do Tingui é de extrema importância pois, além da produção de um material biodegradável e de baixo custo, o Tingui é um fruto do Cerrado e uma espécie pouco explorada cientificamente. O Hidrogel obtido deste fruto apresenta ainda muitas possibilidades de aplicações.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho é desenvolver um hidrogel superabsorvente a partir do hidrogel natural da semente de *Magonia pubescens* St. Hil (Tingui).

### 2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- i. Caracterizar o material lignocelulósico;
- ii. Desenvolver um método de extração e purificação do hidrogel obtido do envoltório das sementes de *Magonia pubescens* St. Hil;
- iii. Potencializar as características do hidrogel purificado através da modificação química com N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm);
- iv. Avaliar o hidrogel reticulado quanto as propriedades de absorção de água, características térmicas e texturais;
- v. Avaliar a estabilidade térmica e de pH do hidrogel.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. O BIOMA CERRADO

O Cerrado ocupa cerca de 24% do território nacional e compreende 14 estados e o Distrito Federal. Fora do país, ocupa áreas na Bolívia e Paraguai. Abriga cerca de 12.356 espécies de plantas nativas (ANDRIGUETO, 2011) de uso medicinal, frutíferas e usadas em áreas degradadas, além de mais de 3.000 espécies de animais. Abriga ainda uma população indígena atual de cerca de 45 mil habitantes, concentrados principalmente nos estados de Tocantins, Goiás, Mato Grosso do Sul e Maranhão e divididos em 26 povos de culturas e características diferenciadas, tais como Xavantes, Karajás, Xerente e Guarani (BARBOSA & SCHMIZ, 1998). O cerrado, segundo maior bioma do Brasil (RIBEIRO & WALTER, 1998), é considerado uma savana tropical, de solo antigo e profundo, ácido, de baixa fertilidade e com altos níveis de ferro e alumínio (SANO & ALMEIDA, 1998; BRASIL, 2012b).

Devido a sua grande extensão, possui onze tipos fitofisionômicos tais como formações florestais, que se subdividem em:

- Mata Ciliar – vegetação que acompanha o curso dos rios, relativamente estreita e composta por árvores predominantemente eretas;
- Mata de Galeria – do tipo inundável ou não-inundável, é a vegetação que acompanha os rios formando corredores fechados (galerias);
- Cerradão – segundo Campos (1943) “é a mata mais rala e fraca” apresentando grande luminosidade, o que propicia formação de arbustos e herbáceas.
- Mata Seca – caracterizada pela queda das folhas durante a estação seca, não está associada a cursos de água e ocorrem em solos mais ricos em nutrientes (ANDRIGUETO, 2011; RIBEIRO & WALTER, 1998; BUSTAMANTE & BITENCOURT, 2002; SANO & ALMEIDA, 1998).

No tocante aos recursos hídricos, 6 das 8 grandes bacias hidrográficas Brasileiras nascem no bioma, destacando-se as bacias do Tocantins, São Francisco e Paraguai/Paraná. Elas representam juntas 14% da produção hídrica superficial do país (LIMA & SILVA, 2002).

O clima é do tipo tropical chuvoso (*Aw* segundo classificação de *Köppen*) caracterizado por invernos secos e verões chuvosos (outubro a março), com precipitação média anual em torno de 1500 mm. No entanto, existem áreas ao longo do bioma que apresentam deficiência hídrica de 5 até 8 meses. As temperaturas médias variam de 22 °C na porção sul e 27 °C na porção norte (SANO & ALMEIDA, 1998; SOUSA-SILVA, 2003; SANO *et al*, 2008).

Apesar da grande importância ambiental e social, o bioma sofre com a extinção de 20% das espécies nativas e endêmicas e pelo menos 137 espécies de animais ameaçadas. Depois da Mata Atlântica, o Cerrado é o bioma brasileiro que mais sofreu alterações com a ocupação humana (BRASIL, 2012b). Segundo Neto (2011) cerca de 60% da área total está destinada à pecuária e 6% aos grãos, principalmente soja. Somente 19,15% correspondem a áreas nas quais a vegetação original ainda está em bom estado.

### 3.2. TINGUI

O Tinguí (Figura 1) é uma espécie nativa do bioma Cerrado e pertencente à família das *sapindaceae*. De nome científico *Magonia pubescens* é ainda conhecido popularmente como cuité, mata-peixe, pau-de-tingui, timbó, timbó-do-cerrado, timpopeba, tingui-açu, tingui-capeta, tingui-de-cola. Ocorrendo nos solos mais ricos em relação a K, Ca e Mg, sua distribuição está no Distrito Federal e nos estados de Rondônia, Bahia, Ceará, Goiás, Maranhão, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Pará, Piauí, São Paulo e Tocantins (SILVA JUNIOR, 2005; BRASIL, 2011c; ALMEIDA *et al*, 1998).

A floração desta espécie ocorre entre os meses de julho a setembro com flores de odor agradável e aspecto amarelo-esverdeado, de até 2,0 cm de diâmetro. A frutificação vai de agosto a novembro e os frutos produzidos são de cor marrom, lenhosos, deiscentes<sup>1</sup> e medem aproximadamente 10,0 cm de diâmetro. No interior, as sementes são aladas e de cor castanha, medindo 8,0 cm de diâmetro e apresentam 13-14 unidades por fruto, em média (MACEDO *et al*, 2009; SILVA JUNIOR, 2005; GUARIM NETO & SANTANA, 2000).

---

<sup>1</sup> Frutos se abrem quando maduros expondo as sementes

Os usos do Tingui na medicina popular são para tratar úlceras pelo uso das sementes, feridas pelo uso da casca e as raízes usadas como calmante. A resina da casca é tida como inseticida e usada contra piolhos. A cinza e as sementes são também aproveitadas na fabricação caseira de sabão, devido à presença de óleo na semente (GUARIM NETO & SANTANA, 2001).

Em Veterinária, a infusão da casca é usada para curar úlceras de cavalos originadas por picadas de insetos, larvicida de vetores de dengue (Silva *et al*, 1996; GUIMARÃES *et al*, 2001) e ainda na pesca através da intoxicação dos peixes. É devido esta propriedade a origem do nome Tingui, em Tupi *tingya* (SILVA JUNIOR, 2005; ALMEIDA *et al*, 1998). Segundo Brandão *et al* (2002), as sementes dessa árvore causam abortos em bovinos, e sua retirada tem sido providenciada das pastagens.

A espécie é ainda utilizada na apicultura (GUARIM NETO & SANTANA, 2000; SILVA JUNIOR, 2005) e considerada ornamental devido ao aspecto rendilhado da folhagem. Pode também ser indicada para plantios de áreas degradadas de preservação permanente (MACEDO *et al*, 2009). Os frutos e as sementes são ainda muito utilizados por artesãos regionais na fabricação de utensílios domésticos e peças ornamentais. Sua madeira é dura, resistente ao ataque de organismos xilófagos, usada na construção civil, como lenha e carvão (LORENZI, 2000; PAULA & ALVES, 1997).



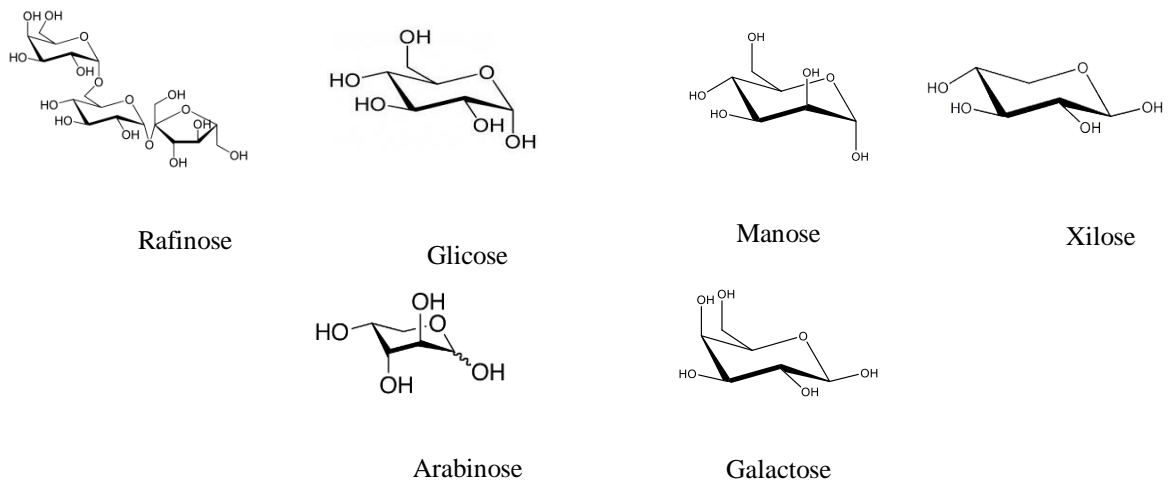
**Figura 1** – Tingui. (a) flores e fruto; (b) fruto maduro; (c) árvore.

### 3.2.1. Características químicas da membrana externa da semente

A membrana externa, ou envoltório da semente, é dividido em cinco diferentes regiões e a segunda mais externa é responsável pela formação de um hidrogel, cuja função é promover a aderência da semente ao solo, além de regular a germinação. Em tempos de seca prolongada

previne a desidratação ou, no caso de excesso de água, a mucilagem pode envolver as sementes evitando a germinação devido à deficiência de oxigênio. (SALGADO-LABOURIAU, 1973; JOLY *et al.*, 1980; FAHN, 1990).

Cada uma das camadas difere entre si quanto a composição química. Enquanto a terceira, quarta e quinta contêm principalmente polissacarídeos, lignina e taninos, a segunda camada dispõe apenas de carboidratos. Os carboidratos presentes na segunda camada, característicos do hidrogel, são: glucose, xilose, manose, rafinose, arabinose e galactose. Eles diferem entre as camadas em relação a proporção de ligações glicosídicas (OLIVEIRA *et al.*, 2001; GORIN, 1996). Na Figura 2 é possível visualizar a representação estrutural de cada uma destes carboidratos, em sua maioria monossacarídeos, a exceção da rafinose, que é um polissacarídeo:



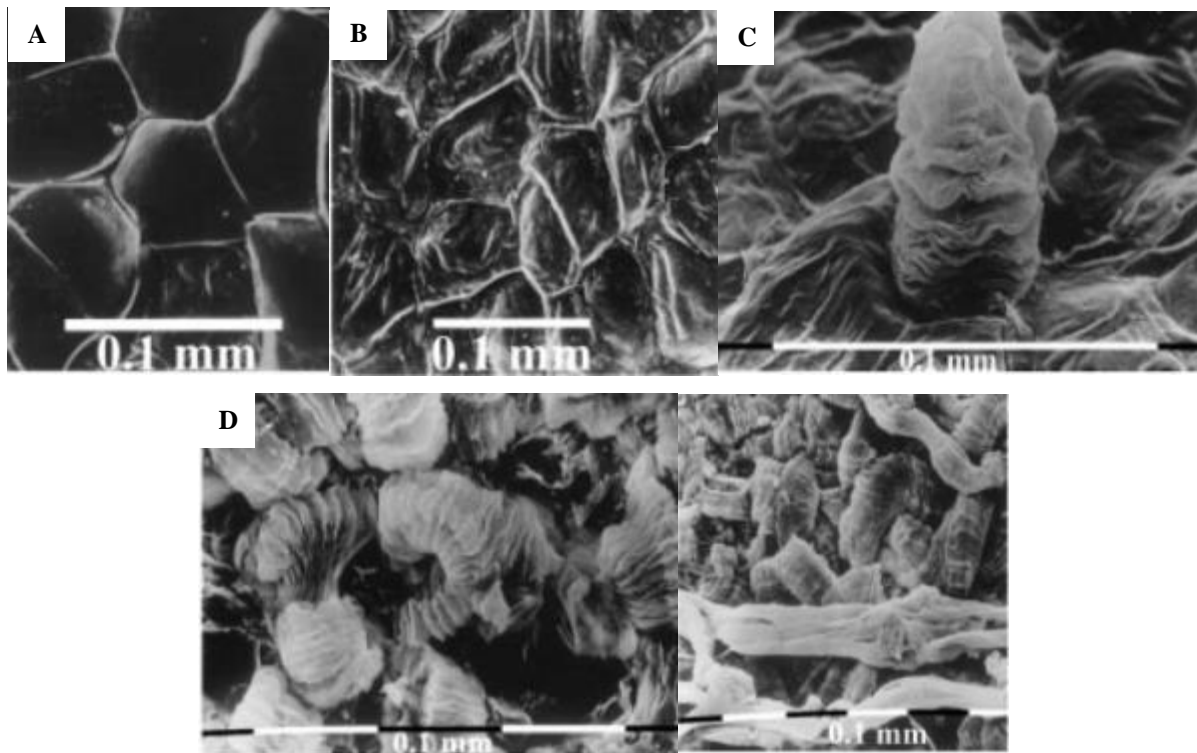
**Figura 2** – Representação estrutural dos carboidratos presentes no envoltório de *Magonia pubescens*

O Hidrogel contido na segunda camada do envoltório da semente de Tingui é singularmente estável até a temperatura de 100°C e possui atividade antifúngica contra *Penicillium*, *Aspergillus*, e *Hormodendrum spp*, contudo essa atividade é aparentemente inibida quando o hidrogel é exposto a altas temperaturas (SALGADO-LABOURIAU, 1973). Uma vez que os polissacarídeos do Tingui contêm unidades de ácido glucurônico ao invés de ácido galacturônico, eles não são considerados substâncias pécticas, que também funcionam em algumas plantas como uma matriz protetora resistente à seca (GORIN, 1996).

Estudando o comportamento desta espécie e suas características quanto a absorção de água pela semente, Oliveira *et al* (2001) acompanharam através de micrografias obtidas de microscópio eletrônico de varredura (MEV) o processo de inchamento do envoltório. A partir



desta técnica, foi possível visualizar deformações características do início do processo de hidratação nas paredes celulares das camadas mais externas do envoltório da semente já nos primeiros 30 segundos de imersão em água. Observou-se que, à medida que o tempo aumenta, maior é a expansão da estrutura laminar mucilaginosa. A Figura 3 demonstra a evolução do processo ao longo do tempo:



**Figura 3** – Micrografias eletrônicas de varredura da evolução do processo de hidratação. A- material não hidratado. B – após 30s de imersão. C – 90s de imersão. D e E após 150s de hidratação.

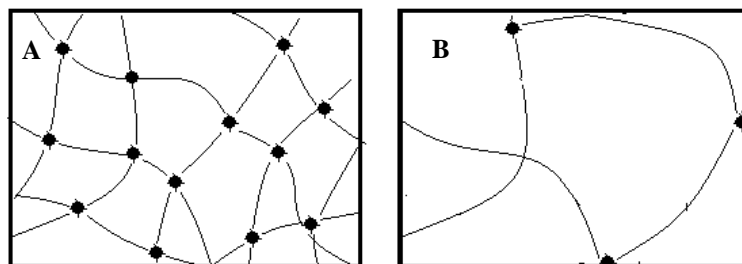
Fonte: Oliveira *et al*, 2001

### 3.3. SUPERABSORVENTES DE ÁGUA – HIDROGÉIS

Hidrogéis superabsorventes são comumente definidos pelos pesquisadores de duas maneiras: a primeira delas é que os hidrogéis são uma rede de polímeros tridimensionais capazes de absorver grandes quantidades de água sem se dissolver, chegando a uma quantidade de 100 a 500 vezes seu próprio peso (CHANG & ZHANG, 2011; KONO & FUJITA, 2012). Outra definição é que ele é uma rede polimérica reticulada a qual intumescce em água, e produzida pela simples reação de monômeros (AHMED, 2013). Essas redes poliméricas podem ser formadas de apenas um monômero, sendo chamados de homopolímeros, ou vários monômeros –

copolímeros (AOUADA & MATTOSO, 2009). São ainda conhecidos e citados na literatura como polímeros superabsorventes (PSA), hidroretentores e hidropolímeros.

Sua alta hidrofiliicidade está intimamente ligada aos grupamentos presentes em suas cadeias como por exemplo -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H; e a insolubilidade se justifica devido as reticulações (ligações covalentes) ou interações físicas das cadeias poliméricas (BAJPAI *et al*, 2008; AOUADA & MATTOSO, 2009; AHMED, 2013). Quando um hidrogel é colocado em meio aquoso (podendo ser também de outra natureza), as cadeias poliméricas podem sofrer interações com o meio. Este fenômeno culmina na expansão destas cadeias, aumentando a distância entre seus retículos e, conseqüentemente, no seu aumento de volume. O estágio de equilíbrio deste hidrogel é alcançado quando as forças osmóticas, ou seja, força que conduz o solvente para o interior do gel, e elástica retrativa, gerada pela mudança conformacional das cadeias poliméricas, se contrabalanceiam (FLORY e REHNER, 1943). Na Figura 4 é esquematizada a representação da estrutura da matriz polimérica, quando o hidrogel está seco (A) e intumescido (B).



**Figura 4** – Esquema da representação da estrutura da rede polimérica de um hidrogel reticulado. A ligação entre polímeros lineares é responsável pela formação de poros que absorverão água e outros líquidos (A). Quando intumescido (B), a água penetra o interior dos poros que se expandem provocando um aumento de volume do hidrogel.

As características funcionais de um hidrogel ideal são (AHMED, 2013):

- Maior capacidade de intumescimento em solução salina, pois a água interage preferencialmente com o sal diminuindo o intumescimento do hidrogel (GUILHERME, 2006);
- Taxa desejada de absorção (tamanho da partícula e porosidade), dependendo do requisito de aplicação;
- Menor teor de solúveis e monômeros residuais;

- Baixo Custo;
- Maior durabilidade e estabilidade no ambiente de intumescimento e durante o armazenamento;
- Biodegradabilidade elevada sem formação de subprodutos tóxicos;
- pH neutro após intumescimento em água;
- Transparente, inodoro e atóxico;
- Fotoestabilidade;
- Capacidade de re-intumescimento (se necessário).

Os hidrogéis podem ser classificados como naturais, artificiais ou uma combinação de ambos, de acordo com sua origem e químicos ou físicos segundo o método de substituição (CHANG & ZHANG, 2011; AHMED, 2013).

- **Artificiais** – Desta classe de materiais, os mais industrialmente utilizados são os hidrogéis derivados de ácido acrílico (AA) e seus sais de sódio e potássio. Os hidrogéis sintéticos tem longa vida útil, elevada capacidade de absorção de água, e elevada resistência do gel. Além disso, são estáveis nas condições de oscilações bruscas de temperaturas (AHMED, 2013). Uma grande desvantagem dos hidrogéis artificiais é que eles não são biodegradáveis (KONO & FUJITA, 2012), o que provoca prejuízos ao meio ambiente.
- **Naturais** – Podem ser divididos em dois grupos principais, isto é, os hidrogéis à base de polissacarídeos e os outros com base em polipeptídios (proteínas) (AHMED, 2013). Os principais representantes dos hidrogéis naturais são os obtidos a partir de celulose, pois além de ser o mais abundante polímero natural da Terra, é ecologicamente correta e produz hidrogéis de baixo custo, representando um substituto viável para materiais à base de petróleo (CHANG & ZHANG, 2011). Outra fonte de hidrogéis naturais é a quitina, o segundo polissacarídeo mais abundante da Terra e encontrado principalmente nas carapaças e exoesqueletos dos insetos, animais marinhos e alguns microrganismos celulares, fazendo parte da constituição da estrutura protetora destes animais. Para aplicações em hidrogéis, a quitina é convertida a quitosana a partir da reação de N-desacetilação da quitina (GONSALVES *et al*, 2011). O alginato é ainda outro polissacarídeo utilizado na produção dos géis superabsorventes. Ele é comumente extraído de uma classe de algas marrons conhecidas como *Phaeophyceae* podendo ainda ocorrer como recobrimento extracelular de bactérias *Pseudomonas aeruginosa*. Os géis de alginato

são formados na presença de cátions bivalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013).

- **Físicos** – São géis formados por interações físicas através de ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Também chamados de géis temporários, sua estrutura pode ser prejudicada por fatores como alteração de pH, variações de temperatura e contato com soluções salinas (CHANG & ZHANG, 2011; AOUADA & MATTOSO, 2009). Embora géis quimicamente reticulados dominem o campo, a associação não-covalente de polímeros através de ligações, ou seja, hidrogéis físicos, por serem sintetizados em condições reacionais mais brandas e na ausência de solventes orgânicos, é menos agressiva a materiais biológicos, que são suscetíveis a ataques químicos que os descaracterizam. Esta classe de géis é, portanto, altamente atraente para aplicações biomédicas. (ALVES *et al*, 2011; COVIELLO, 2007).

• **Químicos** – São formados por ligações covalentes (CHANG & ZHANG, 2011) e, uma vez obtidos, suas redes poliméricas não podem mais ser quebradas (AOUADA & MATTOSO, 2009).

### 3.4. HIDROGÉIS: MÉTODOS DE OBTENÇÃO

Os hidrogéis podem ser obtidos por várias rotas e a partir de matérias-primas sintéticas ou naturais. Como já citado, os hidrogéis artificiais são duráveis e, conseqüentemente, não biodegradáveis, gerando resíduos indesejáveis após a sua utilização. Para tanto, muitos estudos têm sido desenvolvidos visando à modificação química em matérias-primas renováveis. Esta técnica permite que grupos hidrofílicos sejam incorporados a sua rede polimérica, promovendo o aparecimento de um hidrogel natural.

No geral, são três as partes integrantes da preparação hidrogéis: monômero, iniciador e agente de reticulação. Para controlar a temperatura de polimerização e as propriedades finais dos hidrogéis, diluentes podem ser utilizados tais como água ou outras soluções aquosas. Em seguida, a massa de hidrogel deve ser lavada para remover impurezas como monômeros, iniciadores e agentes de reticulação que não reagiram além de produtos de reações paralelas (AHMED, 2013; OLIVEIRA, 2008).

Os hidrogéis destinados a higiene pessoal baseiam-se principalmente em ácidos acrílico e seus sais, já na preparação de produtos agrícolas a Acrilamida é o componente principal (AHMED, 2013).

### **3.4.1. Hidrogéis de origem Natural**

As vantagens da síntese de hidrogéis a base de quitina, alginatos, celulose e seus derivados são sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e abundância na natureza. Em contrapartida, podem apresentar propriedades mecânicas insatisfatórias, conter patógenos ou desencadear respostas inflamatórias não desejáveis (AOUADA & MATTOSO, 2009).

Os hidrogéis podem ser sintetizados por diferentes rotas químicas que incluem procedimentos de etapa única como polimerização e reticulação simultânea de monômeros multifuncionais, assim como processos de etapas múltiplas envolvendo síntese de moléculas poliméricas com grupos reativos e posterior reticulação com reagentes adequados. Pode ainda haver a modificação ou funcionalização de polímeros já existentes, como o que ocorre na preparação de hidrogéis naturais (AHMED, 2013).

Sendo o hidrogel uma rede polimérica hidrofílica e reticulada de forma a produzir uma estrutura elástica, qualquer técnica usada para criar um polímero reticulado pode ser utilizada para produzir um hidrogel. Na prática, para atingir elevados graus de intumescimento, é comum a utilização de polímeros sintéticos que sejam solúveis em água quando na forma não-reticulada (AHMED, 2013). Hidrogéis de celulose são obtidos basicamente por três etapas distintas: solubilização da celulose; reação de Esterificação/Reticulação e lavagem do produto final.

Os solventes de celulose rompem as ligações de hidrogênio, eliminando a estrutura supramolecular da celulose quase na sua totalidade. Neste contexto, o solvente DMSO/TBAF (Fluoreto de Tetrabutilamônio trihidratado em Dimetilsulfóxido) é eficiente e largamente empregado em sínteses homogêneas (GURGEL, 2007). Sistemas de LiCl/DMAc (Cloreto de lítio em Dimetilacetamida) são conhecidos solventes de celulose e constantemente empregados na síntese de hidrogéis. Há ainda os líquidos iônicos (LI), que são ambientalmente corretos e dissolvem a celulose sem causar sua degradação (CHANG & ZHANG, 2011). Álcali/uréia também têm sido estudados como solventes para este material e podem dissolver a celulose

rapidamente a baixas temperaturas em um processo de auto-ajuste entre as pequenas moléculas de solvente e as macromoléculas de celulose (CHANG & ZHANG, 2011).

Porém, os problemas relacionados a seu uso são alto custo e, em alguns casos, aumento da viscosidade da solução de celulose (SEOUD, 2013), podendo tornar o processo de obtenção mais difícil e oneroso.

### **3.4.2. Esterificação/Reticulação**

A reticulação ou entrecruzamento é um tipo de modificação química que visa unir as cadeias poliméricas. Agentes de reticulação são moléculas que apresentam baixa massa molar e grupos funcionais reativos capazes de permitir a formação de ligações dentro e entre as cadeias poliméricas (GONSALVES *et al*, 2011).

A razão estequiométrica dos agentes de reticulação tem influência significativa nas propriedades finais do hidrogel, uma vez que afeta o grau de intumescimento reduzindo a porosidade do material, sua hidrofiliabilidade e a difusão de moléculas entre as redes poliméricas formadas. As reticulações também sofrem influência do tipo e da concentração do reagente químico empregado como agente de entrecruzamento. (SCHMIDT *et al*, 2012).

Modificar as características do biopolímero é, inclusive, a função destes compostos químicos e encontrar as proporções ideais é um desafio na relação custo-benefício do produto final (GONSALVES *et al*, 2011).

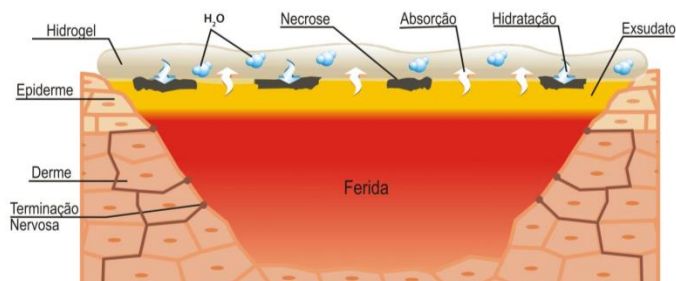
## **3.5. APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES**

Os inúmeros atributos dos hidrogéis superabsorventes fazem deles um atrativo para as mais diversas aplicações. Os primeiros relatos do desenvolvimento e uso deste material em produtos comercializáveis datam de 1954 quando o químico Checo Otto Wichterle em parceria com Drahoslav Lim desenvolveram o primeiro gel superabsorvente, o hidroxietilmetacrilato (HEMA). Eles estavam procurando um material sintético biocompatível para implantes em outras partes do corpo humano e, em 1962, patentearam lentes de contato feitas a partir do HEMA que era transparente, livre de impurezas, permeável ao oxigênio e nutrientes solúveis em água. (JACK SCHAEFFER & BEITING, ?).

Atualmente, suas aplicações ganharam os mais diversos setores industriais, sendo largamente empregados em produtos de higiene pessoal, como as fraldas descartáveis, lenços, absorventes íntimos, etc.

Na medicina, tem grande destaque e importância não somente nas aplicações em lentes de contato, como também na Engenharia de Tecidos, pois, por serem processados em condições mais brandas e a partir de matéria-prima biocompatível, são muitas vezes classificados no campo da biofabricação como biomarcadores. Seu alto teor de água retida facilita a incorporação de células e compostos biologicamente ativos, proporcionando um ambiente aquoso 3D o qual simula as matrizes extracelulares naturais (MALDA, 2013; WANG *et al*, 2014; AHMED, 2013).

Aplicações farmacêuticas têm ganhado mercado e obtido resultados satisfatórios com a utilização dos hidrogéis para uso como curativos. Estes são indicados para promover o desbridamento autolítico (remoção de tecidos mortos pela ação do próprio organismo do paciente e promovido por produtos que garantam a umidade adequada na ferida) e estimular a cicatrização em feridas secas, superficiais ou profundas com ou sem infecção, necrose ou esfacelo (tecido morto de coloração amarela ou acinzentada, mucoide e pouco aderido ao leito da lesão). Além disto, o Hidrogel é ideal para a manutenção da viabilidade de ossos e tendões expostos em feridas profundas. A Figura 5 mostra o mecanismo de ação do curativo de hidrogel na ferida: enquanto o gel promove um ambiente úmido que facilita o processo de cicatrização através da hidratação, conduz ao desbridamento da ferida além de absorver os exsudatos produzidos por ela. Pode ainda provocar alívio de dores locais pela umidificação das terminações nervosas expostas na ferida e estimular a formação de novos vasos sanguíneos (CURATEC, 2014).



**Figura 5** – Mecanismo de ação dos curativos de hidrogéis  
Fonte: Curatec, 2014 (adaptado)

Outras aplicações médicas também devem ser destacadas como liberação controlada de insulina e outros fármacos em pH controlado (MUKHOPADHYAY, 2014), meio de cultura para células tronco (WANG *et al*, 2014), tratamento de queimaduras, substituições de músculos e cartilagens (SILVA, 2007), preservativos sexuais (KISER & SIEGEL, 2006; UOW, 2014), aplicações dermatológicas de fins estéticos para correção de defeitos, contornos, assimetria de tecidos moles de várias partes do corpo e eliminação de alterações específicas da idade na face (ANVISA, 2014).

Na agricultura, são bem aceitos como condicionantes de solo e no controle de erosões, assim como na liberação controlada de nutrientes e pesticidas (AOUADA & MATTOSO, 2009). Segundo a Instrução Normativa nº 35 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA – de 4 de julho de 2006, Condicionadores do solo são produtos que promovem a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo, os quais visam recuperar solos degradados ou desequilibrados nutricionalmente (BRASIL, 2006b). Os condicionantes apresentam as seguintes vantagens de utilização (BRAGA, 2010):

- Aumentam a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo;
- Melhoram a estrutura física dos solos;
- Favorecem os processos energéticos das plantas;
- Melhoram a germinação das sementes;
- Melhoram o desenvolvimento radicular.

Podem ser separados em dois grandes grupos: Orgânicos (Turfa, fibra de coco, serragem, chorume, lodo de esgoto), Minerais (Vermiculita e Gesso) e sintéticos (polímeros hidroretentores).

Estudando o comportamento destes polímeros retentores de água, IDROBO e colaboradores (2010) constataram que uma maior quantidade deste tipo de material aumenta a eficiência da retenção de água em solos arenosos, tornando o hidrogel um complemento essencial para solos com altos níveis de drenagem e pobres em nutrientes. Os dados desta pesquisa ainda corroboram com NARJARY *et al* (2012), que concluiu que o uso de hidrogéis é altamente adequado para elevar a produtividade de culturas agrícola neste tipo de solo, pois, a liberação de água do solo para a planta foi quase 4 vezes maior em solos tratados com gel, além do tempo



de chegada ao conteúdo crítico de água na camada superficial do solo tratado ser de aproximadamente 22 dias.

Os hidrogéis são também utilizados na agricultura como dificultadores do carreamento de nutrientes (IDROBO *et al*, 2010; BRES & WESTON 1993; AOUADA *et al*, 2008). A Figura 6 ilustra uma cova que recebeu hidrogel e sua ação contra a lixiviação de nutrientes e água.



**Figura 6** – Mecanismo de ação dos hidrogéis no solo: a esquerda um esquema em corte da incorporação do gel em uma cova e, à direita, uma ilustração do processo de retenção de umidade pelo hidrogel.

Fonte: Culturamix, 2014

MARQUES e BASTOS (2010) testaram o uso dos hidrogéis na cultura de pimentões e constataram um melhor desenvolvimento das mudas pelo aumento da massa seca da parte aérea e de um maior número de folhas, fatores relacionados pelos autores a um melhor aproveitamento da água de irrigação.

LOPES e colaboradores (2010) trabalharam com mudas de *Eucalyptus urograndis* com seleção para déficit hídrico e constataram que, mesmo em espécies geneticamente preparadas, o hidrogel possibilitou que as plantas permanecessem vivas sem sintomas de falta de água por até 20 dias, em média 7 dias a mais do que quando sem a adição do gel. Ainda neste trabalho, concluíram que o melhor pegamento das mudas aconteceu quando estas foram plantadas com hidrogel, o que implica na redução de replantios e que, por sua vez, resulta em povoamentos mais homogêneos.

Em tempos de alto estresse hídrico e grande demanda de água para fins domésticos, industriais e agrícolas, os hidrogéis tem a grande vantagem de serem “depósitos de água” que,

na agricultura, por exemplo, são de grande utilidade, já que a grande maioria da água consumida (cerca de 72%) é destinada para esta atividade.

Como Condicionadores, tem a capacidade de promover a produtividade em solos em que a oportunidade de irrigação é limitada (NARJARY *et al*, 2012) porém, sua utilização na agricultura ainda é pouco acessível devido ao seu alto custo, pois são materiais sintéticos cuja matéria-prima são de fontes de petróleo. São utilizados de acordo com as recomendações dos fabricantes, na proporção média de 2,0 a 8,0g de produto seco por cova, variando de cultura para cultura (BRAZFOREST, 2014).

A busca por alternativas econômicas e ambientalmente mais vantajosas para o desenvolvimento desta tecnologia tem sido estudada por vários pesquisadores. Os hidrogéis naturais são fortes candidatos a substituírem os sintéticos por dois fatores principais: serem passíveis de degradação biológica pelos microrganismos presentes no solo e por terem sua matéria prima facilmente disponível e em abundância no ambiente.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. AMOSTRAGEM

A coleta foi realizada na região rural de Formosa-GO localizada a LATITUDE:-15.121865, LONGITUDE: -47.075441 (Figura 7) durante o mês de julho e agosto de 2013 de duas maneiras: retirando o fruto diretamente da árvore e em seguida fazendo a extração manual da semente ou coletando as sementes já liberadas nos arredores da árvore produtora.



**Figura 7** – Localização dos pontos de amostragem

### 4.2. ANÁLISE DO ENVOLTÓRIO DA SEMENTE DE *MAGONIA PUBESCENS* ST.HIL

As sementes foram previamente secas a temperatura ambiente (Figura 8) por um dia e posteriormente separadas dos envoltórios para que este fosse moído em Moinho de Facas tipo Willye Super da Fortinox modelo STAR FT-82/2. O material obtido foi então submetido à peneira granulométrica resultando num pó fino e homogêneo de granulometria de 80 a 100 Mesh.

As análises foram realizadas nos Laboratório de Materiais e Combustíveis e Multiuso do departamento de Química da Universidade de Brasília e em parceria com a empresa CAMPO LTDA, localizada em Paracatu-MG. Todas as análises foram realizadas em triplicata.



**Figura 8** – Beneficiamento das sementes: Secagem a temperatura ambiente e separação do envoltório

#### **4.2.1.Umidade**

O teor de umidade foi determinado por gravimetria de acordo com a norma ABNT-NBr 8112: 1986 onde 1,0g de amostra (precisão de  $\pm 0,1$ mg) foi colocada em cadinho de porcelana (previamente preparado e tarado) e submetida a temperatura de  $105 \pm 2$  °C em estufa até peso constante.

#### **4.2.2.Holocelulose**

A Holocelulose foi determinada segundo procedimento descrito por Browing (1963). Em balança de precisão de  $\pm 0,1$ mg, 2,0g de material previamente seco a  $105 \pm 2$ °C foi pesado e transferido para um Erlenmeyer de 125mL, juntamente com 2,0mL de solução de Clorito de sódio 30% (m/v) e 2,0mL de solução de Ácido Acético 1:5 (v/v). O Erlenmeyer foi tampado com outro de 25mL invertido sobre o primeiro e o conjunto levado a aquecimento em banho termostaticado a  $70 \pm 5$ °C. A adição das soluções de Clorito de Sódio e Ácido Acético foi repetida a cada intervalo de 45 minutos, totalizando 5 vezes. A mistura foi resfriada até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa (previamente seco e tarado). A Holocelulose resultante foi lavada repetidas vezes com água fria e uma vez com metanol e, posteriormente, seca em estufa a  $105 \pm 2$ °C até peso constante.

#### **4.2.3.Celulose**

O teor de celulose foi determinado de acordo com o descrito por Kennedy e colaboradores (1987): em balança de precisão ( $\pm 0,1\text{mg}$ ) cerca de 1,0g de Holocelulose anteriormente preparada e seca foi pesada e transferida para capsula de porcelana. A ela, foi adicionado 15mL de solução de Hidróxido de Potássio 24% (m/v) e a mistura resultante deixada sob agitação por 15 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, filtrou-se em cadinho de placa porosa (previamente seco e tarado) e o resíduo remanescente foi lavado por duas vezes com solução de ácido Acético 1%, até atingir a neutralidade com água destilada e, por último, com etanol. A celulose foi submetida a secagem em estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  até peso constante.

#### **4.2.4.Hemicelulose**

A Hemicelulose foi determinada pela diferença, onde a soma da celulose e hemicelulose é equivalente a quantidade de Holocelulose.

#### **4.2.5.Lignina Klason**

A determinação da Lignina Klason seguiu o procedimento descrito por Gomide e Demuner (1986) e a lignina solúvel foi determinada pela equação de Goldchimid (1971) por meio de espectrofotometria no UV/visível.

A primeira etapa se procedeu com a determinação da lignina Klason, e para tanto, foram pesados 0,3g de amostra (precisão de  $\pm 0,1\text{mg}$ ) e logo em seguida transferida para um tubo de ensaio de 30mL e adicionados 3,0 mL de solução de Ácido Sulfúrico 72% (v/v). O tubo foi submetido a aquecimento em banho termostatzado a uma temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e mantido sob constante agitação com o auxílio de um bastão de vidro por um período de uma hora. Logo em seguida, a mistura foi diluída em 84 mL de água e transferida para um frascote de vidro de 100mL. O frasco foi então selado e aquecido a  $120^\circ\text{C}$  por 60 minutos. Posteriormente, a solução resultante foi filtrada em cadinho de placa porosa forrado com fibra de óxido de alumínio, previamente seco e tarado. A fração sólida resultante foi lavada exaustivamente com água fervente e levada a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  em estufa até peso constante.

Para quantificação da Lignina Solúvel, o filtrado coletado na etapa anterior foi diluído a 1000mL e uma alíquota desta solução lida em UV/Vis da marca Shimadzu modelo UV-2450 em dois diferentes comprimentos de onda: 215 e 280 nm. Como referência, utilizou-se uma solução de ácido Sulfúrico 0,024 mol.L<sup>-1</sup> e a porcentagem calculada segundo a seguinte equação:

$$L_{\text{solúvel}} = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280}) \times 100}{300.M_{\text{inicial}}} \quad (1)$$

Onde:  $L_{\text{solúvel}}$  – porcentagem de lignina solúvel;

$A_{215}$  – resultado da absorvância a 215 nm

$A_{280}$  – resultado da absorvância a 280 nm

Esta equação é obtida pela resolução simultânea de:

$$A_{215} = 0,15Cd + 70C_1 \quad (2)$$

$$A_{280} = 0,68Cd + 18C_1 \quad (3)$$

Onde 0,15 e 0,68 são as absorvâncias (Lg<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) dos produtos de degradação dos carboidratos a 215 e 280 nm respectivamente e 70 e 18 as absorvâncias da lignina a 215 e 280 nm respectivamente. Cd é o valor da concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em gL<sup>-1</sup>. A partir do valor de C<sub>1</sub> calcula-se a concentração de lignina solúvel no filtrado e sua porcentagem na amostra (BRUM, 2007).

#### 4.2.6.Extraíveis

Os extrativos totais foram determinados segundo Norma M 3/89 da ABTCP (1974), onde cerca de 2,0g de amostra foram pesados com precisão de 0,1 mg em cadinho de placa porosa previamente preparado e tarado. O cadinho foi cuidadosamente acomodado em um Soxhlet onde se procedeu a extração por um período de 8 horas utilizando-se de uma solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v). Após este período a solução foi trocada por etanol e a extração mantida por mais 8 horas. O sólido do cadinho foi lavado com água fervente até que o filtrado se tornasse transparente. O material foi então seco em estufa a 105 ±2°C por mais 8 horas e a porcentagem de extraíveis determinada por diferença de pesos.

#### **4.2.7.Cinzas**

A quantificação do teor de cinzas foi realizada segundo procedimento sugerido pela norma M 11/77 da ABTCP (1974), onde, em cadinho de porcelana previamente preparado e tarado, cerca de 1,0g de amostra foi pesado com precisão de  $\pm 0,1$ mg e levado para calcinação em mufla a 600°C logo em seguida.

Após um período de 3 horas o material foi resfriado até temperatura ambiente e pesado para determinação das cinzas.

#### **4.2.8.Espectroscopia de absorção na região do infravermelho - FTIR**

Para a obtenção dos espectros foi utilizado um espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier IR Prestige-21 da Shimadzu e as amostras analisadas segundo a técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr) (10:100mg). As amostras foram previamente secas em estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  por 2 horas para eliminação da umidade e homogeneizadas, juntamente com KBr também seco, em almofariz de quartzo. Em seguida, moldadas manualmente em forma de pastilhas com a ajuda de uma prensa hidráulica. As pastilhas resultantes foram então submetidas a leitura no equipamento e os gráficos obtidos, tratados por intermédio do *software* Microcal™ Origin® versão 6.0.

#### **4.2.9.Análises Texturais**

##### **4.2.9.1.Microscopia Ótica de Alta resolução**

As imagens foram adquiridas em microscópio ótico trinocular da Carl Zeiss modelo Axio Imager A2 pertencente ao laboratório de Processos Bioquímicos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA, unidade Agroenergia. As imagens foram realizadas do Envoltório *in natura* e Hidrogel purificado liofilizado, respectivamente, para efeito comparativo e de avaliação do tratamento. Do mesmo modo, foram feitas micrografias dos hidrogéis purificados e modificados em diferentes estágios de inchamento (intumescimento).

#### **4.2.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As análises texturais de microscopia e área superficial foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-7001F da Jeol no laboratório de Técnicas de Caracterização e Análise dos Materiais, do Departamento de Engenharia Mecânica, UnB. Para se obter as micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio (*stubs*) com fita de carbono dupla face colada sobre uma película de papel alumínio e cobertas com ouro.

#### **4.2.10. Análises Térmicas**

##### **4.2.10.1. Análise Termogravimétrica (TG) e análise Termogravimétrica diferencial (DTG)**

As curvas de TG/DTG foram obtidas em um analisador simultâneo modelo SDT-2960 da TA Instruments com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com fluxo de nitrogênio de 100mL por minuto, iniciando a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) a  $1000^{\circ}\text{C}$ , faixa média utilizada para materiais lignocelulósicos. Foram ainda utilizadas para todo o experimento panelinhas de platina e aproximadamente 15mg de amostra em cada corrida.

##### **4.2.10.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram conduzidas utilizando o equipamento DSC-60 da SHIMADZU. Para a realização dos ensaios, as amostras foram pesadas e hermeticamente fechadas em placas de alumínio, utilizando para cada amostra 2 a 5 mg de material. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura máxima de  $550^{\circ}\text{C}$  sob fluxo de  $\text{N}_2$ .

#### **4.2.11. Raios-X e Cristalinidade**

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se variação angular ( $2\theta$ ) de  $5^{\circ}$  a  $40^{\circ}$  com taxa de  $2^{\circ}/\text{min}$ , empregando radiação  $\text{K}\alpha$  de Cu-K ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). O difratômetro utilizado foi Rigaku D/max-2 A/C.



A cristalinidade foi determinada de acordo com o sugerido por Segal *et al* (1959). O método, empírico, determina a celulose cristalina por intermédio das medidas das intensidades  $I_{002}$  da reflexão (002), ( $2\theta$  entre 22 e 23°) e a celulose amorfa  $I_{am}$  medida em  $2\theta = 18^\circ$ . A partir destes dados foi definido um índice de cristalinidade K igual a:

$$K = \frac{I(\sim 22/23^\circ) - I(18^\circ)}{I(\sim 22/23^\circ)} \times 100 \quad (4)$$

#### 4.2.12. Análise elementar – CHNO

Para as análises elementares dos materiais, foi utilizado um analisador Perkin Elmer Series 2400II CHN através do qual se obtiveram as frações em peso dos principais elementos que compõe a biomassa: Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N). O teor de Oxigênio (O) foi obtido por diferença.

#### 4.2.13. Metais, macro e micronutrientes

Os elementos Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cádmiu (Cd), Boro (B), Alumínio (Al), Bário (Ba), Fósforo (P) foram determinados por Espectroscopia de Emissão Baseada em Fontes de Plasma no Laboratório da CAMPO ANÁLISES (Paracatu, MG) utilizando-se de um ICP-Cirius Vision da marca Spectro. Para a calibração foram utilizados padrões da Accustandard.

### 4.3. PREPARAÇÃO DO HIDROGEL

#### 4.3.1. Purificação

Esta etapa visa extrair o hidrogel natural contido no envoltório *in natura* de forma que não haja prejuízos às suas características de absorção de água. Com o objetivo de classificar cada um dos tratamentos como agressivo ou não para os constituintes do hidrogel, foram realizados testes de intumescimento com o material após as extrações oxidativas. Se o gel apresentasse intumescimento, cada um dos tratamentos seria conduzido as etapas posteriores de reticulação. Caso resultado fosse negativo, o tratamento seria descontinuado.

#### **4.3.1.1. Tratamento com Clorito de Sódio 30%**

Em balança de precisão de  $\pm 0,1$ mg, 10,0g dos envoltórios previamente triturados e peneirados foram pesados e transferidos para um Erlenmeyer de 250mL, juntamente com 10mL de solução de Clorito de sódio 30% (m/v) e 10 mL de solução de Ácido Acético 1:5 (v/v). O Erlenmeyer foi tampado com outro de 125 mL invertido sobre o primeiro e o conjunto levado a aquecimento em banho termostaticado a  $70 \pm 5^\circ\text{C}$ . A adição das soluções de  $\text{NaClO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  foi repetida a cada intervalo de 45 minutos por no mínimo 3 vezes ou até que toda a massa estivesse uniformemente branqueada. A mistura foi resfriada até  $5^\circ\text{C}$  e filtrada em cadinho de placa sinterizada (n.º2). O material resultante foi lavado exaustivamente com soluções de água destilada e álcool etílico, ambos a pH 4,0 e, em seguida, água destilada até a neutralidade do filtrado.

#### **4.3.1.2. Tratamento com Hipoclorito de Sódio 10%**

Foi utilizada a mesma metodologia descrita em 4.3.1.1 substituindo o clorito de sódio por hipoclorito de sódio P.A (concentração de 10%) com adição de 10 mL de hipoclorito por cada aplicação, com e sem adição do mesmo volume de ácido acético.

#### **4.3.2. Secagem**

Posteriormente a purificação, os Hidrogéis foram submetidos a dois processos de secagem distintos: secagem a pressão e temperatura reduzida, utilizando para este fim um liofilizador da marca Liotop modelo L101; e secagem em estufa a temperatura controlada de  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ . As amostras secas em liofilizador foram classificadas como grupo A e, em estufa, classificadas em B.

#### **4.3.3. Modificação dos Hidrogéis purificados com N'-N-metilenobisacrilamida**

O hidrogel purificado (HP) de *Magonia Pubescens* foi quimicamente modificado através do agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) na concentração de 30, 45 e 60% em relação a massa seca de HP em solução aquosa. Foi utilizado ainda catalisador

N,N,N',N' – tetrametil-etilenodiamina (TEMED) e Persulfato de Potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) como inicializador da reação de polimerização via radical livre. Para o delineamento dos experimentos, foi utilizado um modelo de planejamento fatorial denominado Experimentos Composto Central com aleatorização. O planejamento resultou portanto na equação:

$$2^n + r \therefore 2^3 + 3 = 11 \quad (5)$$

Onde  $n$  representa a quantidade de fatores e  $r$  a quantidade de réplicas adotadas no ponto central, nos dando um quantitativo de 11 experimentos a serem realizados para cada tratamento. A aleatorização foi adotada por ser um procedimento que conduz ao embaralhamento da ordem de realização dos experimentos evitando assim a propagação de erros. O planejamento apresentou as seguintes características:

**Tabela 1** – Níveis e fatores do planejamento 2<sup>3</sup>+3

FATORES	NÍVEIS		
	+	-	0
MBAAm (%)	60	30	45
TEMED (mL)	0,1	0,05	0,075
KPS (mL)	0,6	0,2	0,4

**Tabela 2** – Matriz de planejamento

EXPERIMENTOS	MBAAm	TEMED	KPS	CORRIDA
1	+	+	+	4
2	-	+	+	10
3	+	-	+	1
4	-	-	+	8
5	+	+	-	6
6	-	+	-	3
7	+	-	-	11
8	-	-	-	7
9	0	0	0	2
10	0	0	0	9
11	0	0	0	5

As reações foram conduzidas a uma temperatura de 40°C e mantida sob agitação máxima (aproximadamente 600rpm) por um tempo total de 10 minutos. Os produtos foram lavados

com água destilada e filtrados em filtros de tecido sintético tipo TNT. Foram realizadas modificações nas amostras dos grupos A e B separadamente e, após a reação, os produtos do grupo A foram submetidos a um processo de secagem em liofilizador por um período de 24 horas e os produtos do grupo B foram secos em estufa a temperatura controlada de  $60\pm 2^{\circ}\text{C}$  até peso constante.

Os produtos gerados foram chamados de Hidrogéis Purificados Modificados (HPM) e numerados de 1 a 44 de acordo com o procedimento de modificação, purificação e secagem empregados. As reações foram realizadas em triplicata. A Tabela 3 descreve todos os produtos e seus respectivos procedimentos de obtenção:

**Tabela 3** – Procedimentos para a obtenção dos HPM considerando os processos de purificação, reticulação e secagem empregados

	PURIFICAÇÃO	SECAGEM	RETICULAÇÃO			SECAGEM
			MBAAm (%)	TEMED (mL)	KPS (mL)	
HPM1	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	60	0,1	0,6	Liofilizador
HPM 2	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	30	0,1	0,6	Liofilizador
HPM 3	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	60	0,05	0,6	Liofilizador
HPM 4	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	30	0,05	0,6	Liofilizador
HPM 5	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	60	0,1	0,2	Liofilizador
HPM 6	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	30	0,1	0,2	Liofilizador
HPM 7	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	60	0,05	0,2	Liofilizador
HPM 8	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	30	0,05	0,2	Liofilizador
HPM 9	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	45	0,075	0,4	Liofilizador
HPM 10	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	45	0,075	0,4	Liofilizador
HPM 11	NaClO <sub>2</sub>	Liofilizador	45	0,075	0,4	Liofilizador
HPM 12	NaClO	Liofilizador	60	0,1	0,6	Liofilizador
HPM 13	NaClO	Liofilizador	30	0,1	0,6	Liofilizador
HPM 14	NaClO	Liofilizador	60	0,05	0,6	Liofilizador

Continuação Tabela 3:

	PURIFICAÇÃO	SECAGEM	RETICULAÇÃO			SECAGEM
			MBAAm (%)	TEMED (mL)	KPS (mL)	
HPM 15	NaClO	Liofilizador	30	0,05	0,6	Liofilizador
HPM 16	NaClO	Liofilizador	60	0,1	0,2	Liofilizador
HPM 17	NaClO	Liofilizador	30	0,1	0,2	Liofilizador
HPM 18	NaClO	Liofilizador	60	0,05	0,2	Liofilizador
HPM 19	NaClO	Liofilizador	30	0,05	0,2	Liofilizador
HPM 20	NaClO	Liofilizador	45	0,075	0,4	Liofilizador
HPM 21	NaClO	Liofilizador	45	0,075	0,4	Liofilizador
HPM 22	NaClO	Liofilizador	45	0,075	0,4	Liofilizador
HPM 23	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	60	0,1	0,6	Estufa
HPM 24	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	30	0,1	0,6	Estufa
HPM 25	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	60	0,05	0,6	Estufa
HPM 26	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	30	0,05	0,6	Estufa
PM 27	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	60	0,1	0,2	Estufa
HPM 28	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	30	0,1	0,2	Estufa
HPM 29	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	60	0,05	0,2	Estufa
HPM 30	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	30	0,05	0,2	Estufa
HPM 31	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	45	0,075	0,4	Estufa
HPM 32	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	45	0,075	0,4	Estufa
HPM 33	NaClO <sub>2</sub>	Estufa	45	0,075	0,4	Estufa
HPM 34	NaClO	Estufa	60	0,1	0,6	Estufa
HPM 35	NaClO	Estufa	30	0,1	0,6	Estufa
HPM 36	NaClO	Estufa	60	0,05	0,6	Estufa

Continuação Tabela 3:

	PURIFICAÇÃO	SECAGEM	RETICULAÇÃO			SECAGEM
			MBAAm (%)	TEMED (mL)	KPS (mL)	
HPM 37	NaClO	Estufa	30	0,05	0,6	Estufa
HPM 38	NaClO	Estufa	60	0,1	0,2	Estufa
HPM 39	NaClO	Estufa	30	0,1	0,2	Estufa
HPM 40	NaClO	Estufa	60	0,05	0,2	Estufa
HPM 41	NaClO	Estufa	30	0,05	0,2	Estufa
HPM 42	NaClO	Estufa	45	0,075	0,4	Estufa
HPM 43	NaClO	Estufa	45	0,075	0,4	Estufa
HPM 44	NaClO	Estufa	45	0,075	0,4	Estufa

Outra modificação foi ainda conduzida simulando um processo de fluxo contínuo com o hidrogel purificado sem nenhum tipo de secagem, utilizando para o cálculo de MBAAm, TEMED e KPS a porcentagem de holocelulose encontrada no envoltório *in natura*. A reação foi conduzida sob os mesmos parâmetros utilizados para os experimentos com secagem. A agitação, porém, foi realizada com a ajuda de um vórtex, pois o volume e peso do gel não foram suportados por agitadores magnéticos. Esta reação, porém, foi realizada apenas com as concentrações que obtiveram o melhor desempenho nos testes de intumescimento. O fluxograma de preparação dos hidrogéis pode ser acompanhado na Figura 9:

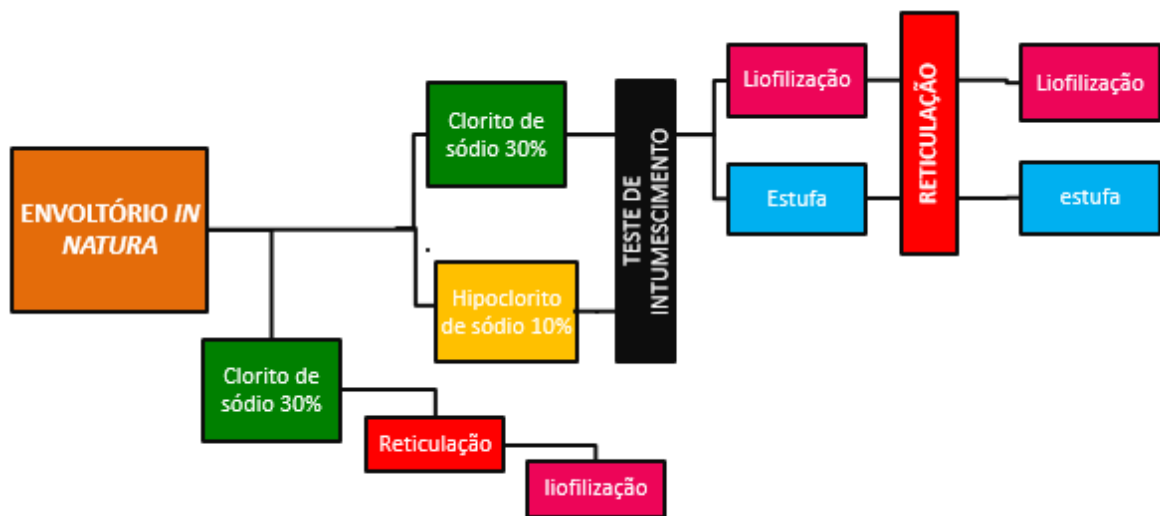


Figura 9 – Fluxograma de preparação dos hidrogéis de *Magonia pubescens*

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE *MAGONIA PUBESCENS* ST.HIL

##### 4.4.1. Grau de Intumescimento (Q)

As propriedades hidrofílicas dos hidrogéis foram definidas de acordo com o grau de intumescimento (Q), definido como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, em equilíbrio, e a massa do hidrogel seco (AOUADA *et al*, 2008).

A capacidade de absorção de água dos produtos foi determinada segundo metodologia JIS – Padrão Industrial Japonês K7223, descrita por Yoshimura *et al* (2006) a qual utiliza folhas de nylon de porosidade de 255 mesh e dimensões de 100 mm x 200 mm (saquinhos de chá) para a realização dos ensaios. 100 mg dos HPM foram introduzidas no saquinho de chá e estes imersos em água a 25°C. A cada intervalo de 1h, o saquinho de chá foi removido da água e o excesso drenado por 10 min. O peso do sachê com os hidrogéis intumescidos ( $P_i$ ) foi medido, e a capacidade de absorção de água, ou grau de intumescimento (Q), foi calculado usando a seguinte equação:

$$Q = \frac{P_i - P_b - P_s}{P_s} \times 100 \quad (6)$$

Onde:  $P_s$  são os pesos do hidrogel seco e  $P_b$  é o peso do saquinho de chá em branco após o tratamento de água.

Foram ainda avaliados a perda de água e o posterior re-intumescimento (R-Q) das amostras. Para tanto, a mesma amostra intumescida submetida à etapa anterior foi deixada em estufa a temperatura controlada de 30°C até que atingisse peso constante, onde foi constatada a total perda de água. Em seguida, esta porção de material foi novamente imersa em água destilada a 25°C e grau de Re-intumescimento (R-Q) determinado segundo a mesma metodologia descrita acima.

#### **4.4.1.1. Cinética de Intumescimento**

Segundo Flory e Rehner (1943) e AHMED (2013), o intumescimento de um polímero é dependente do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, e pode ser afetada por fatores químicos, como variação de pH, composição do solvente, força iônica, e físicos, como temperatura, campo elétrico ou magnético, luz, pressão, e som. A fim de avaliar a influência dos fatores temperatura e força iônica os hidrogéis foram submetidos a três ambientes diferenciados: água destilada em temperatura ambiente, solução fisiológica e água destilada a 36-37°C, mimetizando a Temperatura corporal. As medições de absorvência foram feitas em triplicata e a média dos três valores foi representada graficamente em função do tempo de absorção.

#### **4.4.2. Estabilidade de Temperatura e pH**

O teste foi conduzido utilizando uma peneira ABNT malha 400µm e 10g de amostra seca. O material foi então submetido a intumescimento máximo com água destilada e mantido em temperatura ambiente por um período de 40 dias. Temperatura e pH foram aferidos a cada dois dias e a água perdida por evaporação ou lixiviação repostas. Os equipamentos utilizados foram um pHmetro da marca GEAKA e um termômetro digital.

Os hidrogéis antes e após as modificações foram ainda analisados por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura e Análises Térmicas (TG/DTG/DSC) segundo metodologias descritas em 4.2.8, 4.2.9 e 4.2.10, respectivamente.



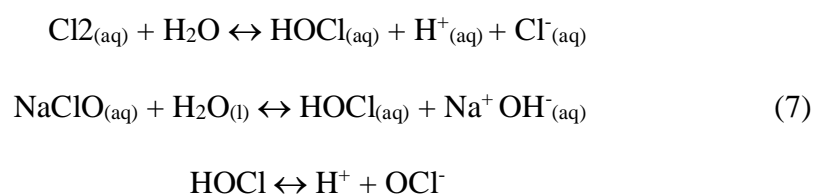
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. ESTUDO DAS METODOLOGIAS DE PURIFICAÇÃO E SECAGEM DO ENVOLTÓRIO DE *MAGONIA PUBESCENS*

Para a obtenção dos hidrogéis foram utilizadas duas metodologias de purificação: a primeira utilizando clorito de sódio 30% e a segunda hipoclorito 10%. Após a realização desta etapa, os géis eram testados quanto sua capacidade de intumescimento a fim de se verificar se os mesmos não haviam perdido suas propriedades de absorção. Caso não apresentassem mais esta propriedade, os envoltórios seriam descartados e tratamento considerado impróprio para a purificação, já que descaracterizaria o hidrogel de Tingui.

Após a realização das purificações com os dois reagentes supracitados, constatou-se que as amostras tratadas com hipoclorito sem adição de ácido acético apesar de branqueadas degradam o hidrogel, fazendo com que não apresente mais intumescimento natural e inviabilizando a continuidade do processo. Isto provavelmente ocorreu pois, como já descrito anteriormente, o hidrogel de Tingui é composto por açúcares que formam a holocelulose e esta, por sua vez, é muito sensível a pH básicos. As soluções de hipoclorito são normalmente produzidas com um residual de soda cáustica em torno de 0,6% que atua como agente estabilizante (ABICLOR, 1993), resultando em um pH em torno de 12,5 para o reagente utilizado. Certamente, o contato com o hipoclorito muito básico provocou a degradação destes açúcares que foi observada pela perda de absorvência do hidrogel.

Para o tratamento com adição de ácido acético ocorreu a queima da biomassa tornando-a com aspecto escurecido e também sem intumescimento. O ácido acético é um agente redutor eficaz em reações de oxidação-redução com a solução de hipoclorito. Quando estes dois compostos reagem entre si, ocorre liberação de gás cloro que, combinado com água, forma ácido clorídrico e ácido hipocloroso, além da própria dissolução do sal, de acordo com as seguintes equações:



Pode-se observar que este caso é o de um equilíbrio químico dependente do pH. Para valores de pH acima de 7,0 prevalece o íon hipoclorito e, abaixo de 7,0, o ácido hipocloroso não dissociado.

Já para a dissociação do Clorito de sódio em contato com ácido em meio aquoso produz dióxido de cloro, responsável pelo branqueamento das fibras.



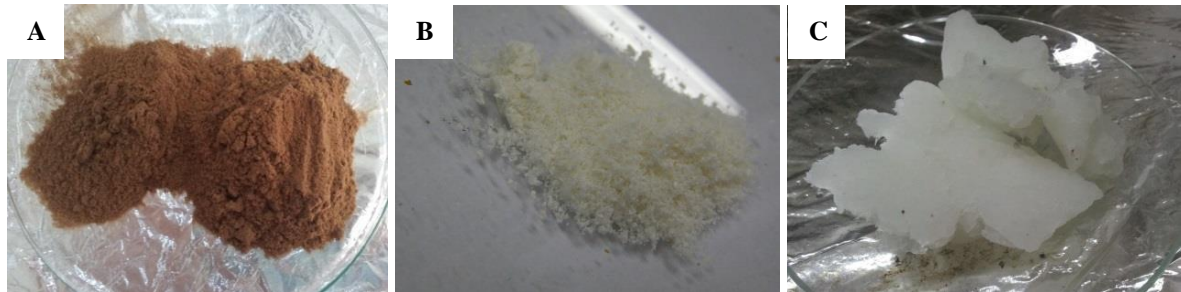
Na proporção de 1:1 (hipoclorito: ácido acético), o pH observado foi de 4,14 e, como já descrito anteriormente, neste pH ocorre a formação preferencial de ácido hipocloroso. O que aconteceu, possivelmente, foi a oxidação da lignina e outros compostos formadores da membrana externa da semente de *Magonia pubescens* acompanhado da queima da biomassa pelo ácido.

O Clorito de sódio 30% foi portanto o reagente escolhido para dar continuidade a esta etapa de purificação, pois além de não comprometer o intumescimento, promoveu um hidrogel homogêneo, transparente (após intumescimento) e inodoro. A Figura 10A apresenta a imagem referente ao Envoltório triturado antes do processo de purificação (*in natura*) e em 10B e C o hidrogel resultante dos tratamentos com clorito e hipoclorito de sódio, respectivamente.

Apesar de o clorito de sódio ser economicamente um reagente mais caro que o hipoclorito de sódio, foi possível obter o hidrogel purificado realizando apenas três aplicações da solução a 30% na proporção de 1:1 (1 mL de Clorito para cada grama de Envoltório triturado), o mínimo recomendado pela metodologia descrita em 4.3.1.1.

O método de secagem também foi avaliado em relação ao grau de intumescimento do material. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o processo de liofilização, no qual a secagem ocorre a baixa pressão e temperatura (Figura 11C). A perda de água por secagem em estufa a 60°C fez com que as camadas de celulose e holocelulose do hidrogel purificado se compactassem tornando-o com aspecto duro ou quebradiço (Figura 11A e B). Além disso, observou-se uma coloração escura, indicando que o produto sofreu degradação a esta temperatura ou queima pelo ácido acético da lavagem que ainda possa ter ficado preso as cadeias do hidrogel intumescido. Devido a grande absorção de água, a lavagem do material é extremamente difícil.

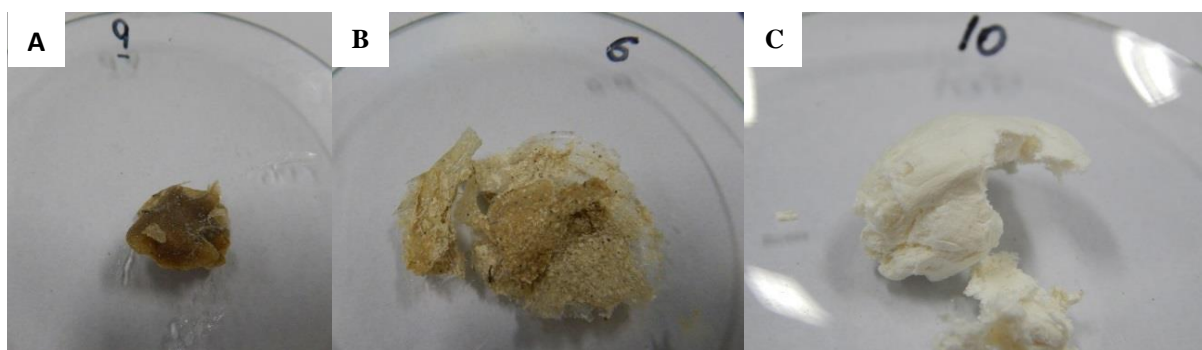
Neste estado, escurecido e compactado, o intumescimento natural do envoltório ficou comprometido, dificultando a etapa de reticulação.



**Figura 10** – Comparações entre os tratamentos dos envoltórios da semente de Tingui: em A – envoltório *in natura*; B – Hidrogel purificado com Clorito de Sódio e C – Hidrogel purificado com hipoclorito de sódio

O envoltório liofilizado apresentou, em contrapartida, coloração bem uniforme, sendo possível sua fragmentação em partículas menores através de peneira ou almofariz. A liofilização também não comprometeu a absorção de água, resultando em um hidrogel que pode ser facilmente intumescido. Por estes motivos descritos, foi escolhido este método de secagem para todos os experimentos subsequentes.

Diante os resultados apresentados ainda na etapa de purificação, os experimentos HPM12 a HPM44 que utilizaram Hipoclorito de Sódio e secagem em estufa não foram submetidos a próxima fase de reticulação.



**Figura 11** – Comparações entre os processos de secagem dos Hidrogéis de Tingui: em A e B – secagem em estufa a 60°C e C – liofilizado

## 5.2. ANÁLISE DO ENVOLTÓRIO DE *MAGONIA PUBESCENS IN NATURA* E HIDROGEL PURIFICADO

### 5.2.1. Caracterização físico-química

Na Tabela 4 são apresentados os valores encontrados para a composição química do envoltório *in natura* e para o hidrogel purificado a fim de compara-los a outros materiais. São apresentados também dados da literatura para envoltórios vegetais, como é o caso do Pergaminho e Polpa do café.

**Tabela 4** – Caracterização Físico-Química dos componentes de *Magonia pubescens* St. Hil: envoltório *in natura* e Hidrogel purificado (HP).

PARÂMETRO	Envoltório <i>in natura</i>	HP	Pergaminho - Café (BRUM, 2007)	Polpa - Café (BRUM, 2007)
Extraíveis (%)	31,17	-	7,00	26,00
Cinzas (%)	4,82	6,14	1,37	9,65
Sólidos Totais (%)	89,77	-	93,00	89,31
Umidade (%)	10,23	-	7,00	10,69
Holocelulose (%)	50,1	100,0	75,97	52,50
Hemicelulose (%)	20,16	39,18	34,77	26,60
Celulose (%)	29,84	60,81	41,20	25,90
Lignina Solúvel (%)	*	-	1,50	1,07
Lignina Klason (%)	24,48	-	20,49	16,48
P (mg/kg)	182,033	18,65	0,002	0,16
B (mg/kg)	10,45	< 0,0002	3,90	33,2
Cu (mg/kg)	3,15	2,65	7,00	13,55
Mn (mg/kg)	114,366	1,1	17,50	32,95
Zn (mg/kg)	1,708	4,475	7,10	9,25
Fe (mg/kg)	24,891	38,675	137,6	172,3
Al (mg/kg)	15,691	< 0,0002	-	-
Cr (mg/kg)	12,425	9,625	-	-
Pb (mg/kg)	6,125	12,075	-	-
Ni (mg/kg)	7,65	11,25	-	-
Co (mg/kg)	0,3	2,15	-	-
Ba (mg/kg)	1,075	1,375	-	-

\*valores abaixo do limite de detecção do método utilizado  
mg/kg – miligrama de metais por quilograma de envoltório

Polpa e pergaminho são resíduos do beneficiamento do café. No processo de despulpa, o epicarpo (casca) e mesocarpo são denominados em conjunto de polpa na primeira fase do

beneficiamento e o pergaminho representa um dos envoltórios que reveste o grão de café, numa segunda e última etapa (BRUM, 2007). Neste sentido a comparação com o envoltório da semente de Tingui se faz pertinente. Os resultados obtidos do envoltório da semente de Tingui são próximos da polpa do café nos parâmetros umidade, sólidos totais e holocelulose.

O parâmetro extraíveis obteve valores superiores ao encontrado na literatura para materiais lignocelulósicos, apresentando coloração vermelho-vinho intensa e uma fração insolúvel visivelmente detectável, justificando seu alto valor encontrado. Estes valores possivelmente estão associados a grandes quantidades de Taninos condensáveis, os quais são responsáveis por algumas características do envoltório como, por exemplo, defesa ao ataque de microrganismos.

A quantificação de metais é de grande importância para se determinar a pureza do hidrogel resultante, pois, a grande incidência de metais tóxicos e/ou bioacumulativos como Cr, por exemplo, podem comprometer a aplicação do produto final. Segundo a Resolução - RDC nº 44, de 9 de agosto de 2012 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o máximo aceitável para incidência impurezas de metais em corantes orgânicos artificiais usados em produtos de uso cosmético é:

- Bário (como  $BaCl_2$ ): 500 ppm;
- Arsênico (como  $As_2O_3$ ): 3 ppm;
- Chumbo: 20 ppm;
- Outros metais pesados: 100 ppm.

Diante o exposto, o hidrogel não ultrapassa, em nenhum dos metais citados na resolução, o índice recomendado quando se pretende aplica-lo em produtos de uso cosmético.

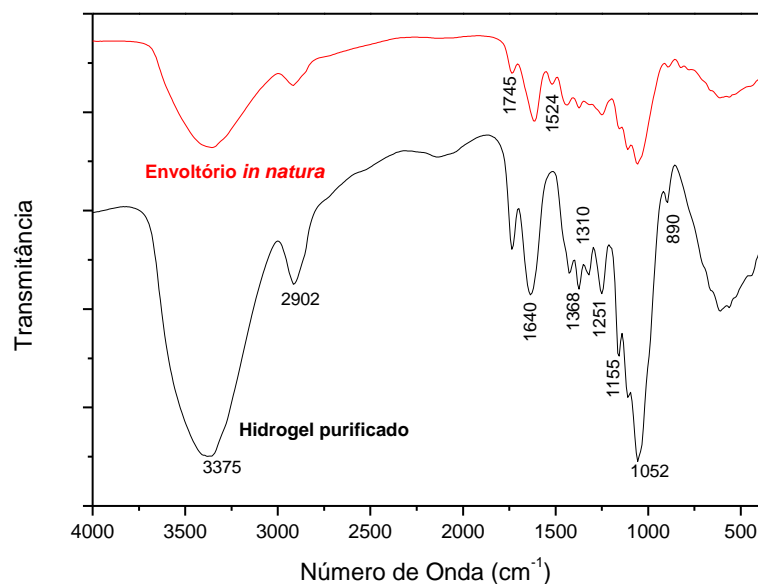
### **5.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho- FTIR**

Na Figura 12 é possível identificar um espectro típico de materiais lignocelulósicos. Dentre os espectros do envoltório *in natura* e Hidrogel purificado (HP), pode-se distinguir uma banda em  $1524\text{ cm}^{-1}$  referente as vibrações do anel aromático da lignina específicos do anel guaiacílico. Por ter sofrido um processo de extração da lignina e outros materiais, esta banda específica não aparece no envoltório purificado. Uma banda forte em  $1052\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração do grupamento C–O–C do anel piranosídico esquelético da celulose e hemicelulose e as bandas em  $1155\text{-}1251\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento do grupo acetil (C–O) (LIU

*et al*, 2007). As bandas de absorção evidenciadas abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são específicas dos grupos hidroxílicos da celulose.

A banda encontrada em  $3375\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento das ligações de OH presente nos materiais lignocelulósicos. Na literatura este estiramento é atribuído a números de onda mais altos ( $3600$  e os  $3700\text{ cm}^{-1}$ ), contudo, segundo BAPTISTA & FERREIRA (2010) o deslocamento para regiões de número de onda menores é devido as interações intramoleculares e intermoleculares. A intensidade desta banda se justifica pelas características do Envoltório de *Magonia pubescens*, que é composto de glucose, xilose, manose, rafinose, arabinose e galactose, além de celulose e outros carboidratos formadores de hemicelulose, ricos em hidroxilas.

Em  $2902\text{ cm}^{-1}$ , identificam-se as bandas características do estiramento das ligações CH alifáticas. As vibrações de estiramento do grupamento carbonila (C=O) dos componentes da hemicelulose surgem em  $1745\text{ cm}^{-1}$  e, em  $1640\text{ cm}^{-1}$  a banda evidenciada é referente a água residual absorvida pela amostra (LIU *et al*, 2007; BAPTISTA & FERREIRA, 2010; YOSHIMURA *et al*, 2006; GURGEL, 2007). Por fim, em  $1368\text{ cm}^{-1}$  revela-se a banda relativa às deformações dos grupos OH (LIU *et al*, 2007).

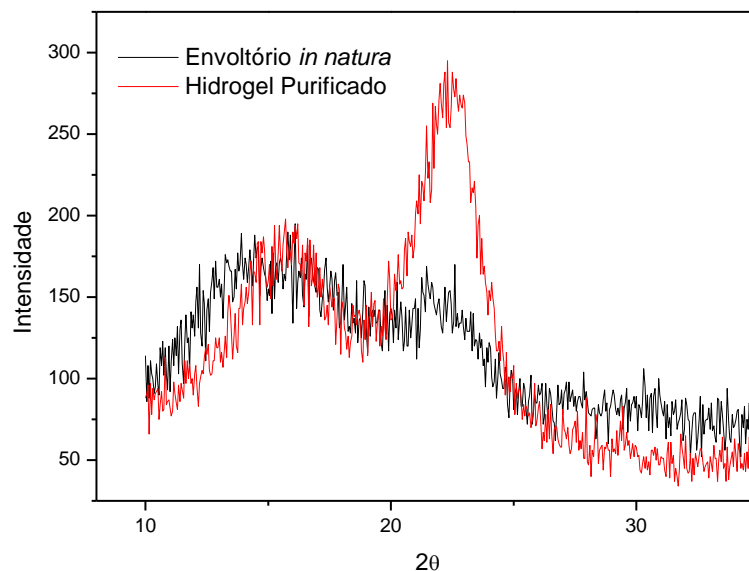


**Figura 12** – Espectroscopia da região do infravermelho do Envoltório *in natura* da semente de *Magonia pubescens* e Hidrogel purificado

### 5.2.3. Raios-X e Cristalinidade (I)

Os resultados de cristalinidade apresentados no difratograma de raios-X da Figura 13 demonstraram um baixo índice de cristalinidade da celulose no envoltório *in natura* (11,73%) e um aumento significativo de cristalinidade no Hidrogel purificado (50,17%). Este incremento na cristalinidade pode ser justificado pela saída de componentes que são amorfos, como lignina e extrativos, aumentando proporcionalmente a quantidade de celulose cristalina do material.

Ainda assim, estes valores apresentados pelo envoltório *in natura* podem ser comparados com outros resíduos lignocelulósicos como pergaminho (envoltório do grão de café), que apresenta 51,8% de cristalinidade (BRUM, 2007) à fibra de algodão (56-65%), e madeiras (63-68%). A Baixa cristalinidade é um bom indicativo quando se pretende hidrolisar ou obter produtos por meio da modificação dos grupos OH da celulose. A biomassa analisada, que é originada de partes não lenhosas da árvore (envoltório da semente) pode ser uma alternativa de matéria-prima para obtenção de celulose de fibra curta com potencial para utilização como material de partida para obtenção de novos produtos (MESHITSUKA & ISOGAI, 1996).



**Figura 13** – Análise de raios-X do envoltório da semente de Tingui e Hidrogel purificado

### 5.2.4. Análise elementar – CHNO

Os resultados de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio listados na Tabela 5 são importantes quando se pretende utilizar o hidrogel como condicionante de solo. Os valores encontrados demonstram que o envoltório *in natura* possui baixa relação C/N, que é de 13,5.

A relação C/N é um parâmetro utilizado para prever a disponibilidade de N no solo durante a decomposição de materiais orgânicos. Pela literatura (GIACOMINI *et al*, 2003; RICCI & NEVES, 2006) os valores recomendados de C/N são de no máximo 30, isto é, o hidrogel em contato com o solo apresentará mineralização superior a imobilização, podendo inferir que haverá um aumento da disponibilidade de N no solo durante sua decomposição.

Apesar de apresentar índices semelhantes de carbono, hidrogênio e oxigênio no hidrogel purificado, as relações C/N do Pergaminho e Polpa ficaram bem diferentes (62,8 e 24,2 respectivamente). Estes resultados podem indicar a presença de compostos nitrogenados oriundos provavelmente de extrativos, que são eliminados na etapa de purificação do hidrogel, justificando o aumento no índice de C e a diminuição de N no envoltório purificado.

A composição elementar do envoltório *in natura* é, no entanto bem semelhante ao bagaço de cana-de-açúcar, ficando inclusive com relação C/N bem próximos (12,3).

**Tabela 5** – Análise Elementar dos envoltórios vegetais e Hidrogel purificado.

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	
Envoltório <i>in natura</i>	45,26	5,11	3,36	46,27	-
Hidrogel Purificado	52,98	8,4	0,41	38,21	-
Polpa - café	38,7	5,4	1,6	54,3	Brum, 2007
Pergaminho - café	44,0	5,4	0,7	49,9	Brum, 2007
Cana-de-açúcar (bagaço)	45.50	5.60	3,70	45.20	Hoi & Martincigh, 2013

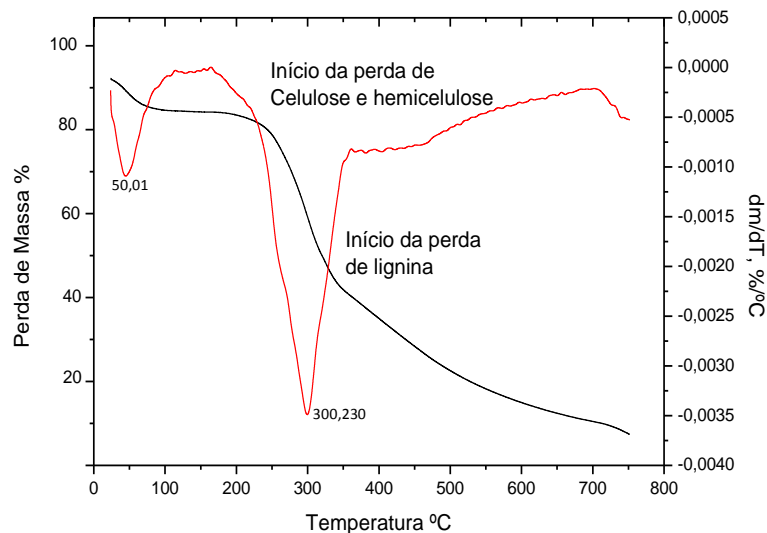
### 5.2.5. Análises Térmicas

#### 5.2.5.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica diferencial (DTG)



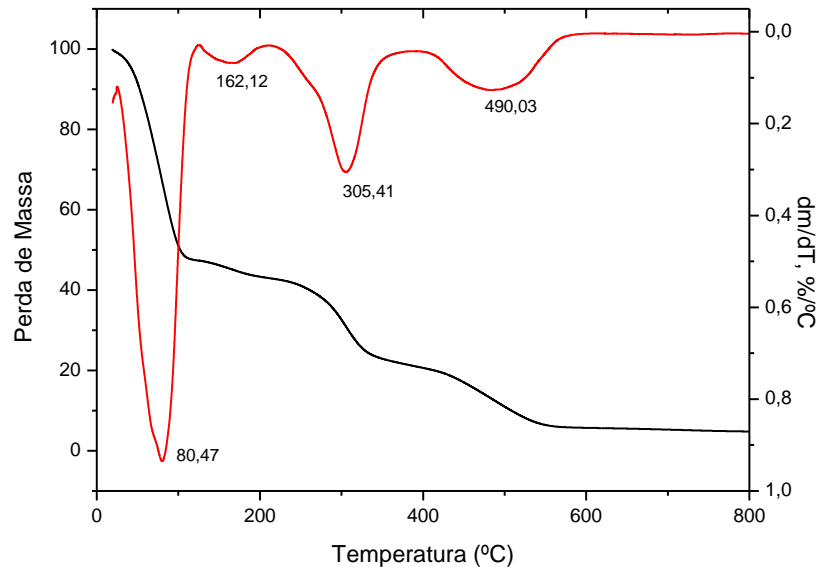
As curvas das análises Termogravimétricas (TG) e Termogravimétrica diferencial (DTG) do envoltório *in natura* da semente de *Magonia pubescens* podem ser verificadas na Figura 14. Observa-se três zonas de perda de massa. O primeiro decaimento é verificado em 50°C, aproximadamente, e é atribuído a uma perda inicial de água. O segundo, e mais significativo, com uma perda de 40,16% ocorre em torno de 300°C devido a decomposição de hemicelulose e celulose. O último, é devido a lignina, a qual se decompõe em torno de 450°C, observando uma perda de massa de 33%.

Os dados de perda de massa corroboram ainda com os resultados encontrados para os componentes do material lignocelulósico: a perda mais significativa é atribuída aos 50,1% de hemicelulose e celulose, seguida de lignina, que corresponde a 24,48%, em massa, da composição do envoltório *in natura*.



**Figura 14** – Curvas de TG e DTG do Hidrogel *in natura* da semente de Tingui

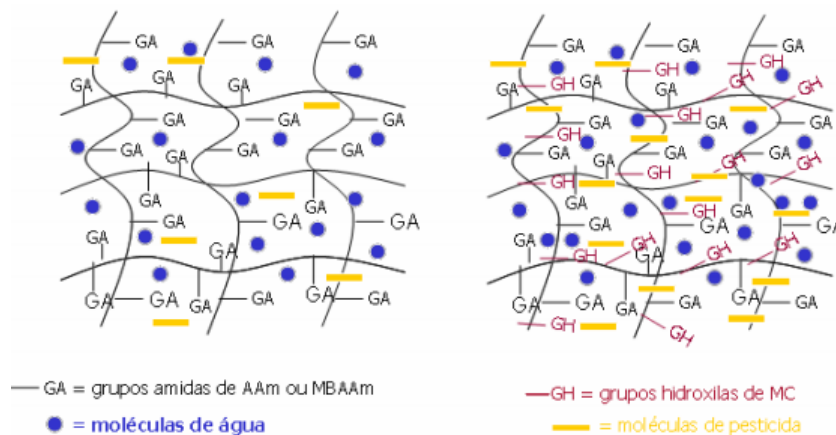
Para o Hidrogel purificado, três principais zonas de perda de massa podem ser destacadas nas curvas de TG/DTG apresentadas na Figura 15. A primeira, ocorrida em torno de 80°C, representa perda de água do material. A segunda em torno de 305°C e pode ser atribuída a degradação de hemicelulose e celulose amorfa. A terceira, na faixa de 490°C, representa a perda de celulose cristalina, proporcionalmente em maior quantidade nesse material. Ocorre ainda, em menor porcentagem (4,3%) uma perda ocorrida em torno de 162°C provavelmente relacionada a perda de alguns carboidratos constituintes do HP.



**Figura 15** – Curvas de TG e DTG do Hidrogel purificado da semente de Tinguí

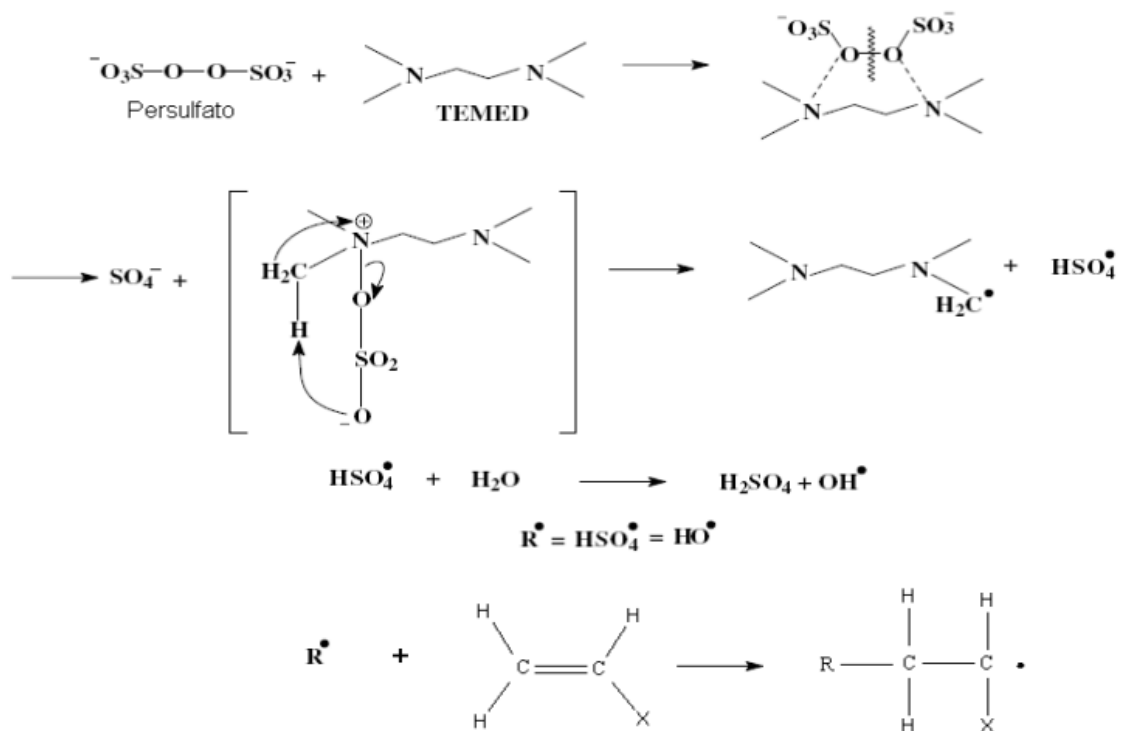
### 5.3. ANÁLISE DOS HIDROGÉIS PURIFICADOS E MODIFICADOS COM MBAAm (HPM)

A modificação do Hidrogel purificado se deu segundo metodologia descrita em 4.3.3 e teve como objetivo potencializar as características do Hidrogel natural proveniente do Envoltório da semente de Tinguí. Segundo Aouada e Mattoso (2009), a conformação dos hidrogéis após a etapa de reticulação pode ser descrita de acordo com a Figura 16:



**Figura 16** – Representação de um hidrogel reticulado  
 Fonte: Aouada e Mattoso (2009)

A polimerização via radicais livres acontece na presença de iniciadores termicamente instáveis, como o persulfato de potássio (KPS), o qual se decompõe formando os radicais ativos  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  que atacam a dupla ligação do MBAAm (C=C). Esta iniciação pode ainda ocorrer de forma mais rápida na presença de catalisadores como TEMED que potencializam a formação dos radicais de KPS em meio aquoso. O esquema do mecanismo de reação entre o KPS e TEMED é elucidado na figura 17:

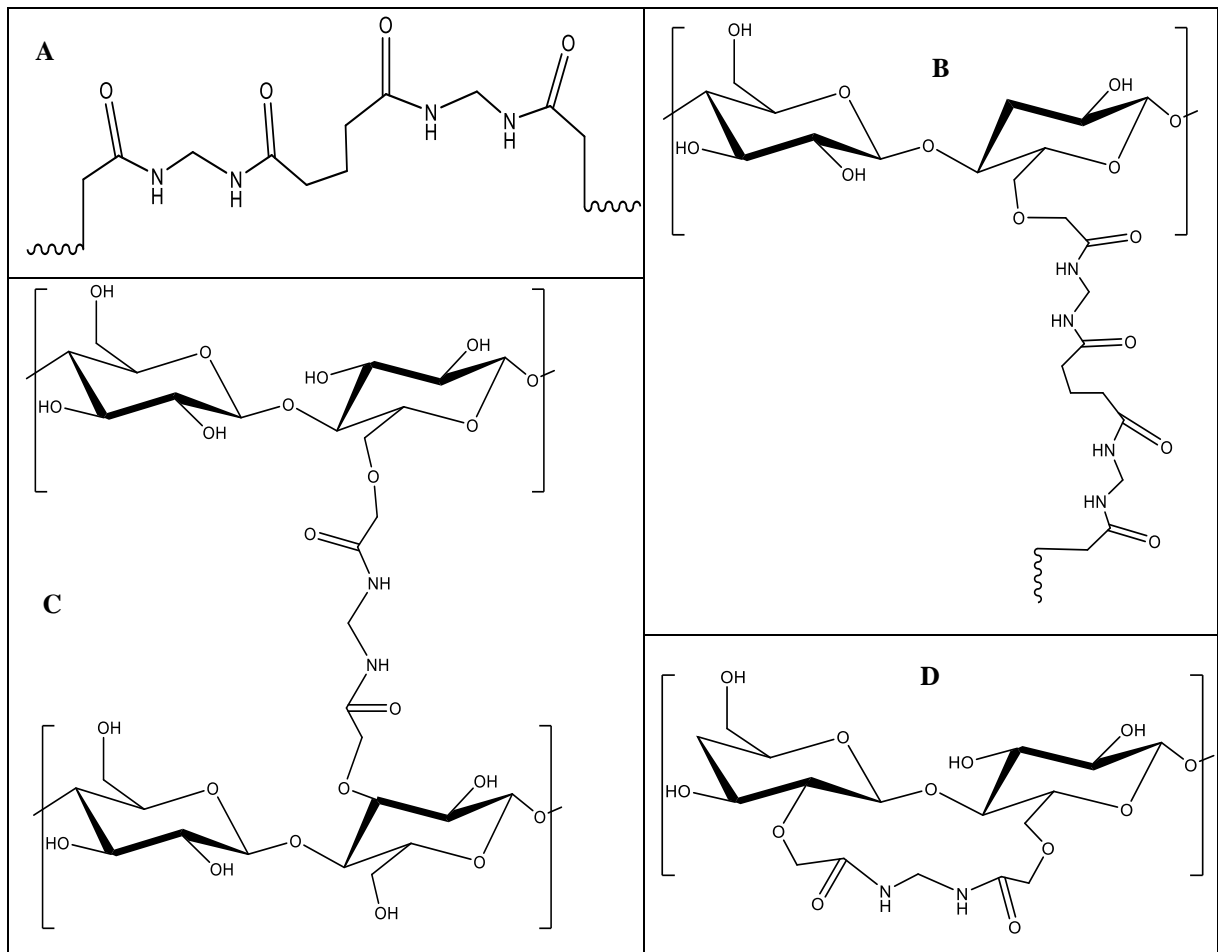


**Figura 17** – Esquema do mecanismo de iniciação química de KPS (persulfato de potássio) catalisada por TEMED para polimerização radicalar.

Fonte: Guilherme, 2004

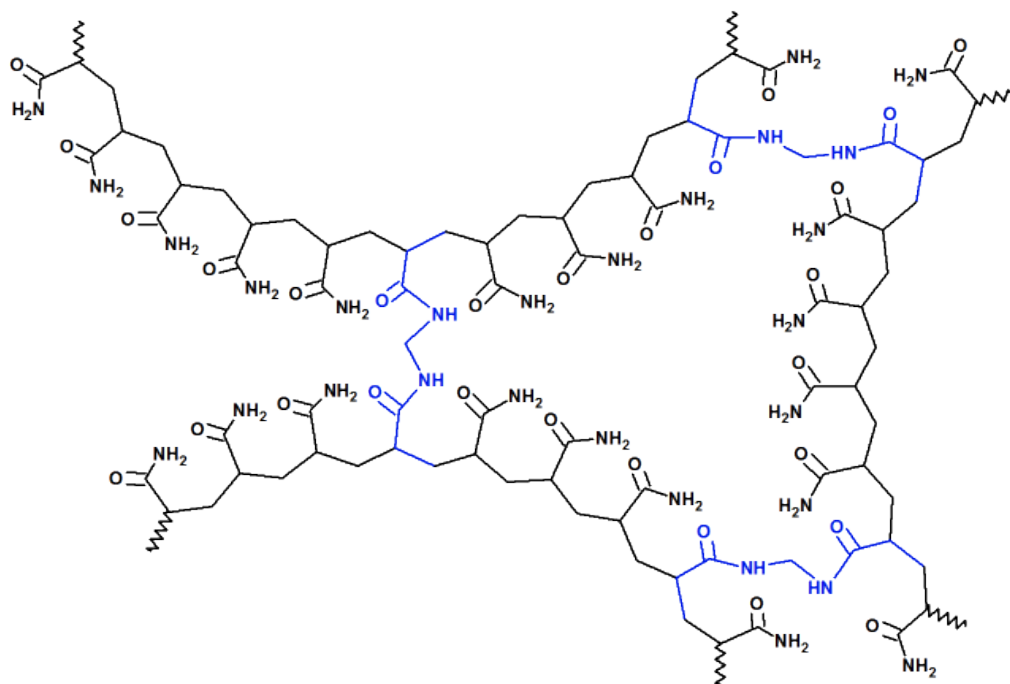
Para o hidrogel de Tingui, no entanto esta reticulação química acontece pelo entrecruzamento da matriz com o agente de reticulação MBAAm. No entanto, as ligações duplas na MBAAm também servem como um alvo para os radicais  $\text{HSO}_4^{\bullet}$  e  $\text{HO}^{\bullet}$  da reação, possuindo dois locais onde pode se juntar a outra molécula de MBAAm. Outra possível reação ocorrida é a grafitação, onde uma molécula de bisacrilamida é incorporada ao Hidrogel por uma das extremidades e polimerizada pela outra.

Na Figura 18, são propostas as estruturas para as três possibilidades de incorporação de MBAAm ao HPM. Em A, são demonstradas as reações de polimerização e reticulação que podem eventualmente ocorrer entre duas moléculas de MBAAm. Na Figura 18B, ocorre a copolimerização via Grafitação, onde o grupo funcional terminal do polímero de MBAAm interage com os grupos funcionais da cadeia principal da celulose ou hemicelulose. Nas figuras 18C e D são ainda demonstrados a reticulação do HP, outra possibilidade de incorporação do MBAAm ao Hidrogel purificado. Na reticulação, a MBAAm se liga a duas moléculas de celulose ou hemicelulose diferentes ou ainda a uma mesma através das hidroxilas disponíveis. Entretanto, os três tipos de ligação podem ocorrer simultaneamente dentro do hidrogel.



**Figura 18** – Possíveis estruturas do HPM: em A é demonstrada a Polimerização da molécula de MBAAm; B- copolimerização via Grafitação; C- representação do mecanismo de reticulação do Hidrogel; D- Incorporação das duas extremidades da molécula de MBAAm em um mesmo dímero da celulose

Na Figura 19 é apresentada a estrutura de um Hidrogel clássico de acrilamida reticulado com MBAAm, onde pode ser observada a formação de poros.

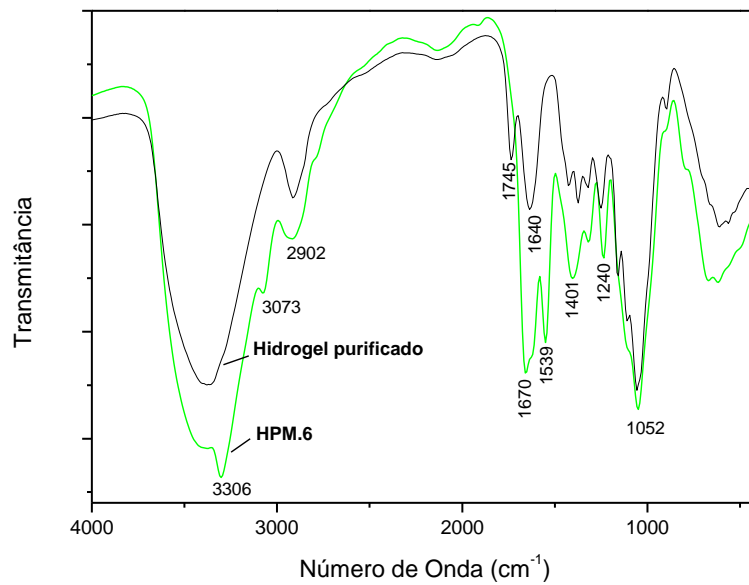


**Figura 19** – Representação de um Hidrogel de Acrilamida reticulado com N'-N-metilenobisacrilamida (destacado em azul). Da união das cadeias de acrilamida são formados os poros, responsáveis pela absorção de água no gel.

### 5.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho- FTIR

Na Figura 20 podemos visualizar os Espectros dos Hidrogéis Purificados Modificados (HPM). A partir das informações contidas neles, é possível constatar o surgimento de algumas bandas de absorção que são atribuídas a funções nitrogenadas existentes na estrutura do agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida. A banda de absorção intensa, que aparece em 3306 – 3073  $\text{cm}^{-1}$  é característica de amidas secundárias, assim como em 1539  $\text{cm}^{-1}$  representa uma deformação angular no plano do grupamento NH.

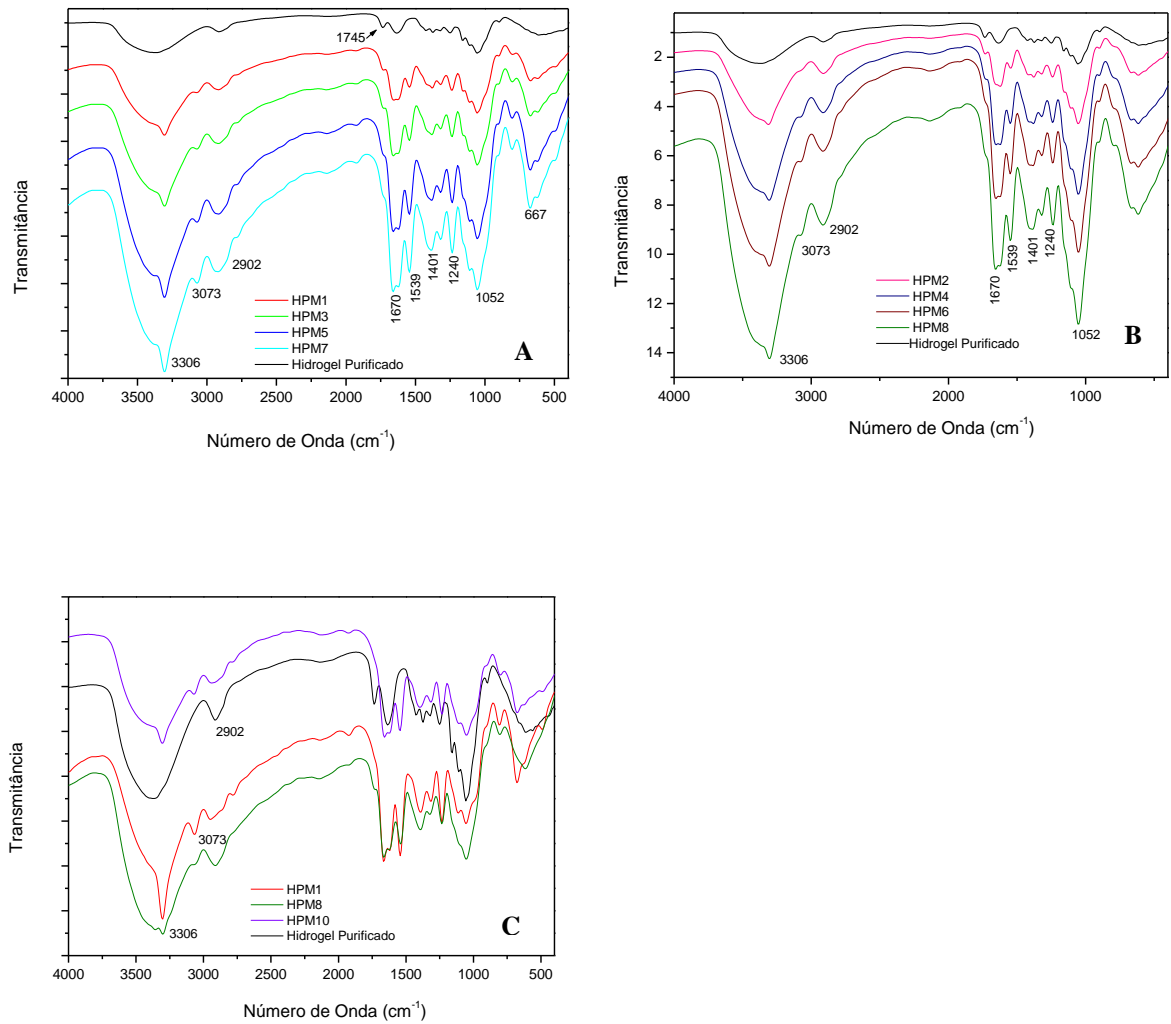
Ocorre ainda o deslocamento das bandas relativas a carbonila anteriormente ocorridas em 1745  $\text{cm}^{-1}$ , para 1670  $\text{cm}^{-1}$ , observadas nos espectros como um pico de grande intensidade devido a incorporação das carbonilas de amidas primárias, presentes na MBAAm. O sinal em 1240  $\text{cm}^{-1}$  é ainda atribuído ao CN do grupamento amida (ISIKVER & SARAYDIN, 2014). A partir desta análise espectral, pode concluir-se que a modificação foi realizada devido a presença dos grupos funcionais observados no hidrogel purificado de *Magonia pubescens*.



**Figura 20** – Comparação dos espectros do envoltório da semente de Tingui *in natura* com o hidrogel modificado (HPM6).

Através de uma análise comparativa entre os espectros dos HPM que receberam concentrações diferentes de Reticulador MBAAm (Figura 21A e B), é possível observar a diferença nas intensidades das bandas  $3306 - 3073 \text{ cm}^{-1}$ , mais acentuadas para HPM1, HPM3, HPM5 e HPM7, característica de amidas secundárias. Nos hidrogéis, teoricamente, quanto maior a quantidade de MBAAm, maior a reticulação das cadeias poliméricas e menor é a absorção de água devido a formação de cadeias mais rígidas, que não permitem a expansão total do material em meio aquoso. Em contrapartida, quanto mais reticulado maior é sua estabilidade térmica.

Em uma análise isolada dos espectros, a visualização do efeito da variação das quantidades de catalisador e inicializador naqueles produtos que receberam mais ou menos MBAAm é de difícil determinação. Contudo, ao se comparar os espectros dos HPM dos pontos máximo, mínimo e central do Planejamento Fatorial, os quais representam os produtos HPM1, HPM8 e HPM10, respectivamente, é possível verificar as modificações causadas pelas três variáveis. Na Figura 21C pode-se observar que, além da intensidade das bandas relacionadas a MBAAm, a banda referente ao estiramento das ligações CH ( $2902 \text{ cm}^{-1}$ ) se torna menos característica a medida que se aumenta as quantidades de reagentes na modificação.



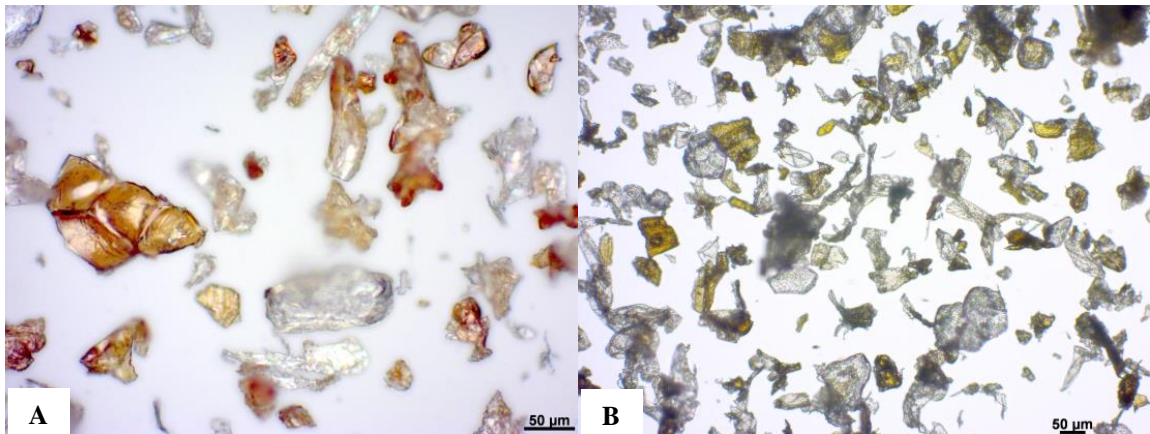
**Figura 21** – Espectroscopia da região do infravermelho dos Hidrogéis purificados Modificados (HPM). Em A e B destacam-se as diferentes intensidades das bandas dos HPM com 60 e 30% de MBAAm, respectivamente e C- HPM com 60, 30 e 45% de MBAAm

Apesar de uma possível eterificação dos grupamentos hidroxila, não foi observada uma redução na intensidade da banda OH ocorridas em  $3375\text{ cm}^{-1}$  pois, como já mencionado, o material é uma mistura de vários carboidratos ricos em hidroxilas, que não foram acessíveis à modificação.

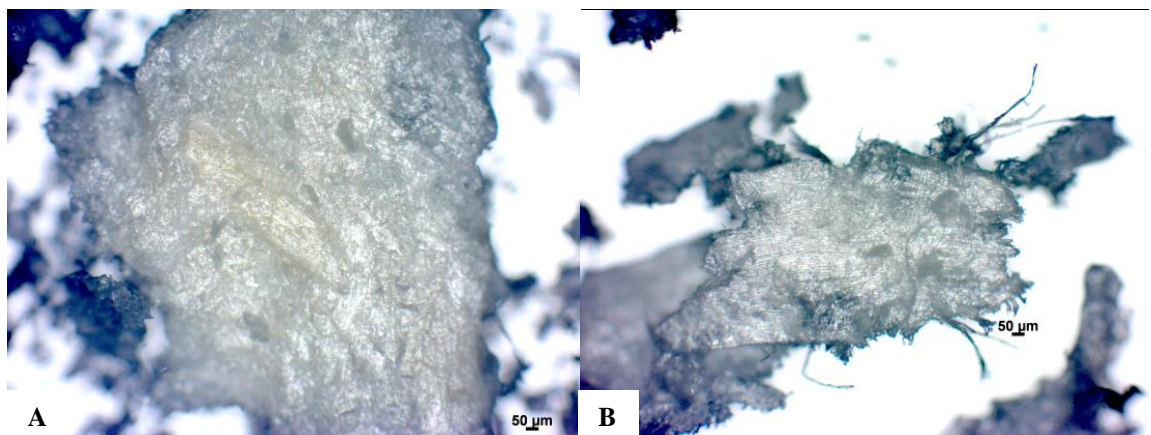
### 5.3.2. Análises Texturais

### 5.3.2.1. Microscopia Ótica de Alta Resolução

As Figuras 22 e 23 apresentam o envoltório *in natura* e o Hidrogel Purificado (HP), respectivamente. Pelas imagens, pode-se identificar no envoltório *in natura* (Figura 22) a coloração referente a presença de ligninas e extraíveis. Na Figura 22B observa-se fragmentos compostos por uma mistura de Carboidratos estruturais (holocelulose) e não estruturais, os quais são os responsáveis pela absorção de água e formação dos hidrogéis após o intumescimento. Na Figura 23, é possível observar mais claramente a estrutura fibrosa do material purificado e liofilizado. Comparando as imagens (Figuras 22 e 23), é possível observar o desaparecimento quase total da coloração após o tratamento.



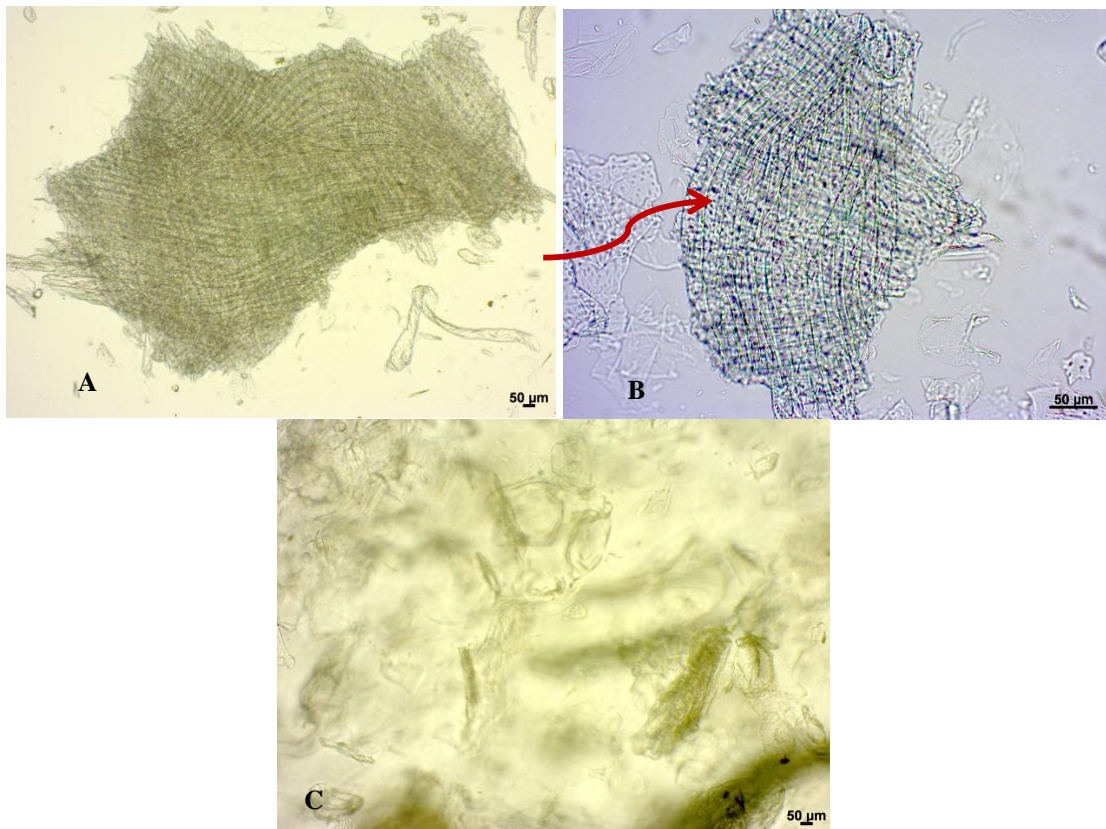
**Figura 22** – Micrografias óticas do envoltório da semente de *Magonia pubescens in natura*.



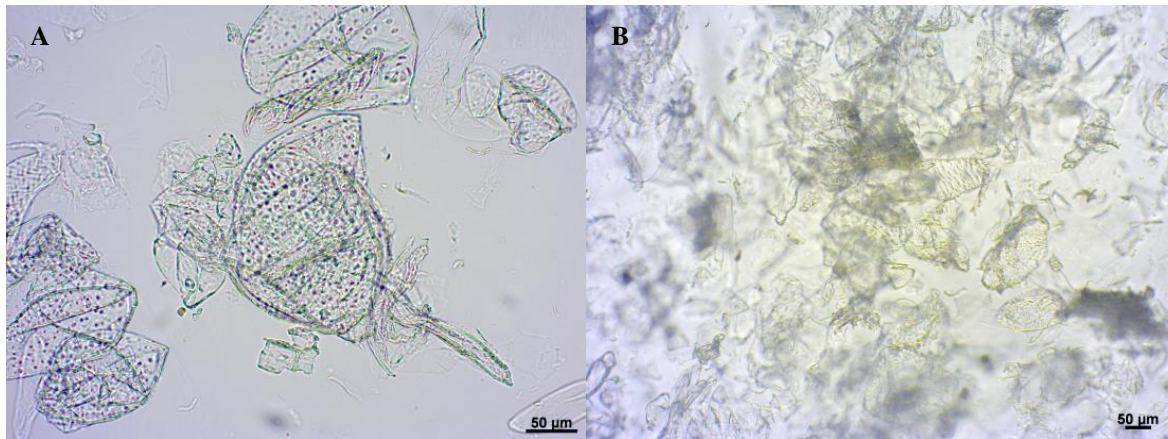
**Figura 23** – Micrografias óticas do hidrogel purificado liofilizado de *Magonia pubescens*. Em destaque (A) a estrutura fibrosa do material



As análises texturais dos HPM foram realizadas com os Hidrogéis Intumescidos, possibilitando uma visualização de sua conformação enquanto hidratado bem como acompanhar as etapas de absorção de água. As Figuras 24 e 25 representam os hidrogéis purificados e modificados em dois estágios de intumescimento. Nas imagens da figura 24B pode-se ver a direita uma fibra aparentemente seca em meio a outras fibras já intumescidas a esquerda. Em C, a mesma fibra aparece em um nível mais avançado de intumescimento. Na figura 25, entretanto, o gel está completamente intumescido, sendo possível o reconhecimento de sua estrutura totalmente translúcida.



**Figura 24** – Micrografias óticas do Hidrogel HPM6 em processo de hidratação: em A, é possível identificar uma fibra totalmente seca; já em B, a mesma fibra já pode ser visualizada em estado intumescido, se tornando translúcida e com aspecto poroso. Em C, já não são identificadas as fibras componentes do hidrogel, indicando sua solubilização no meio.

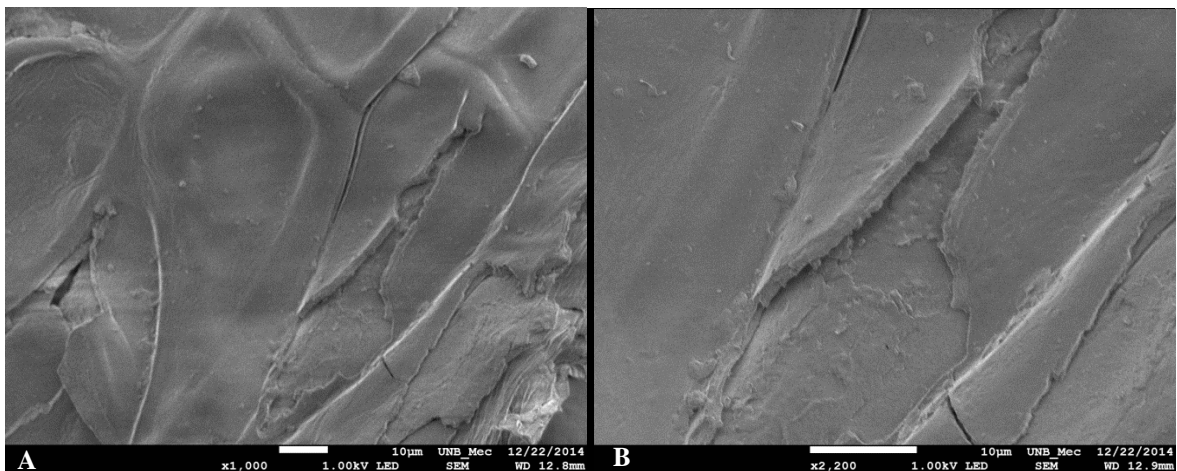


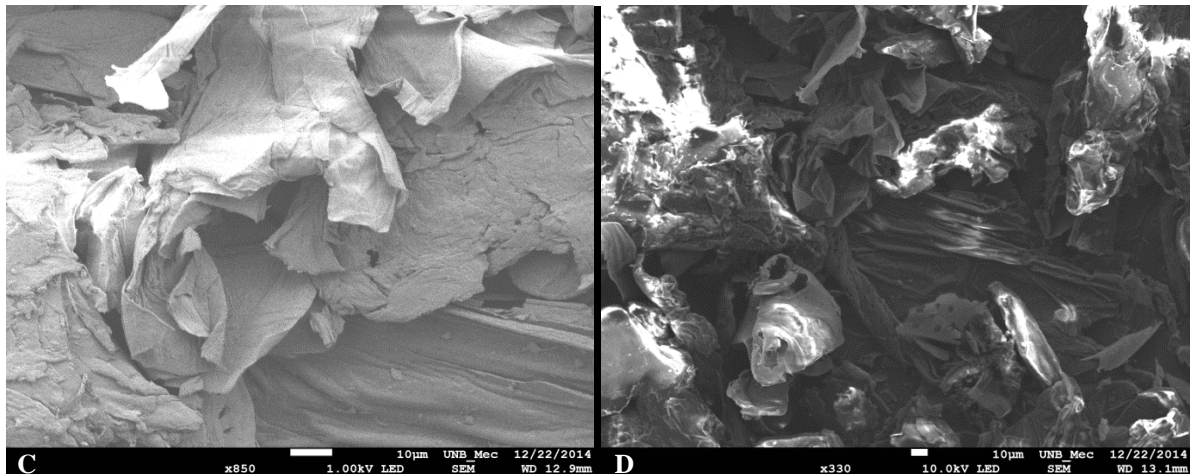
**Figura 25** – Micrografias óticas do Hidrogel HPM8 em seu estado intumescido, destacando a característica porosa e translúcida das fibras quando em solução

### 5.3.2.2. Microscopia Eletrônica de varredura

Para a realização das análises morfológicas em microscópio Eletrônico de varredura, todas as amostras (HP e HPM6) foram previamente liofilizadas, a exceção do Envoltório *in natura*, que foi seco me estufa a 60°C.

As micrografias do envoltório *in natura* (Figura 26) apresentaram a morfologia típica dos materiais celulósicos. Na Figura 26A e B é possível observar o aspecto “folhoso” ou lamelar do material, com formação em camadas e estruturas de canais.

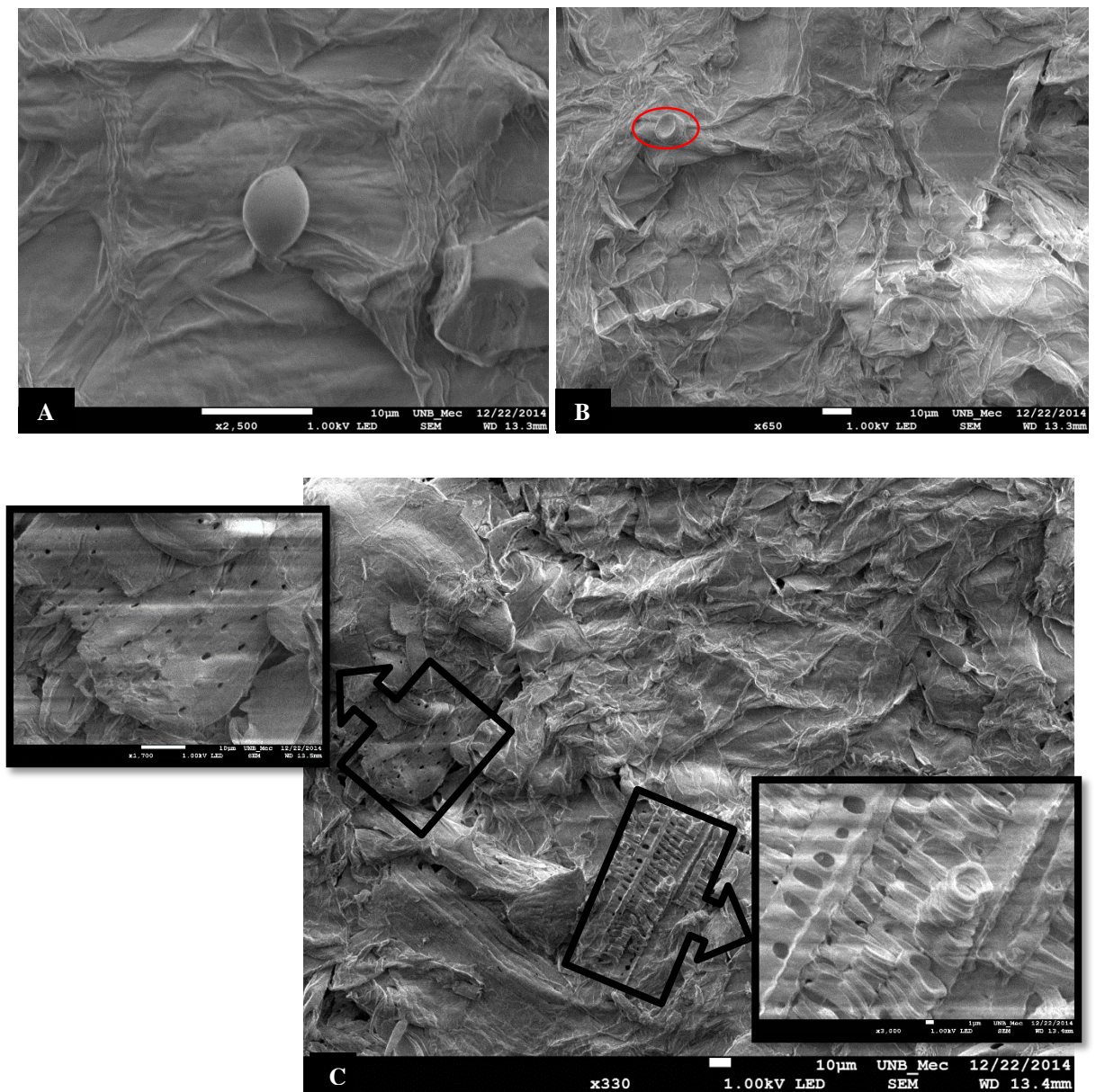




**Figura 26** – Micrografias Eletrônicas do Envoltório *in natura* seco em estufa a 60°C identificando a estrutura folhosa típica de materiais lignocelulósicos do material

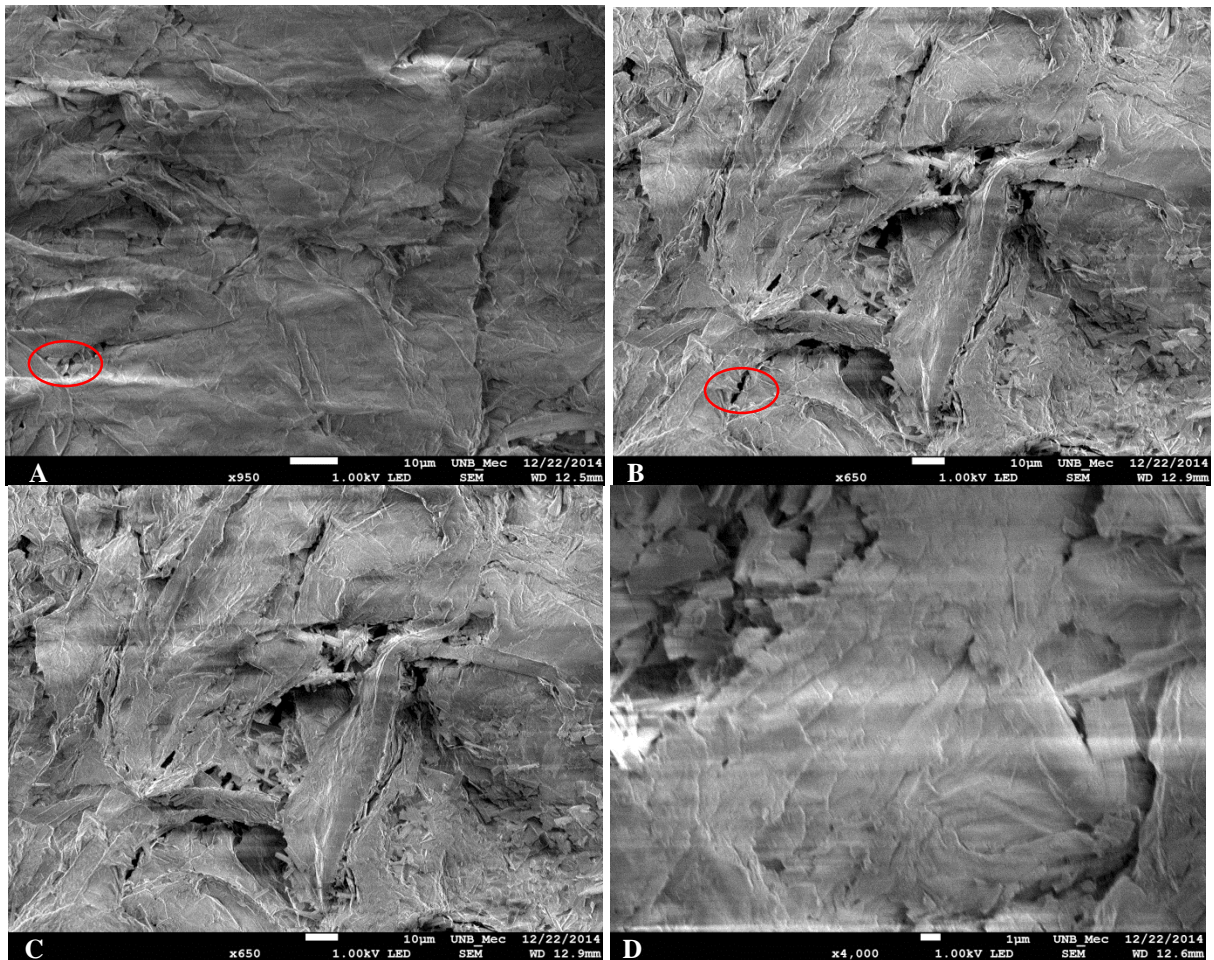
Já no Hidrogel purificado e liofilizado, explicitado nas micrografias da Figura 27, podemos visualizar as fibras de celulose (Figura 27A e B) e várias estruturas porosas (Figura 27C), diferentes das estruturas da parede celular do envoltório *in natura*.

Pôde ser observada ainda algumas formações de pellets de celulose (Figura 27A). A formação destas microesferas é descrita por Wang & Wang (2002) e Gericke e seus colaboradores (2013) e pode ser explicada por um procedimento de obtenção de microesferas denominado emulsão e evaporação, que ocorre quando o polímero é solubilizado em solvente orgânico e posteriormente ele é emulsificado em solução aquosa contendo um agente emulsificante sob agitação, neste caso, o próprio agente de reticulação N',N-metilenobisacrilamida. A evaporação do solvente em liofilizador pode ter propiciado, portanto, a formação destas micropartículas, assim como os poros observados na superfície do material, diferentemente dos materiais não liofilizados onde possivelmente ocorre o colapso das camadas.



**Figura 27** – Micrografias Eletrônica do Hidrogel purificado e liofilizado. São observados a formação de microesferas de celulose (A e B) e estruturas porosas (C) decorrentes do processo de liofilização

As imagens realizadas dos HPM liofilizados (Figura 28) não diferem muito do Hidrogel purificado, sendo ainda possível a visualização de estruturas porosas com tamanho médio de 2 a 4  $\mu\text{m}$ . Segundo Aouada & Mattoso (2009) e Guilherme (2006), Hidrogéis com poros grandes tem forte interação com água, proporcionando a este hidrogel maior absorção e em maior velocidade.



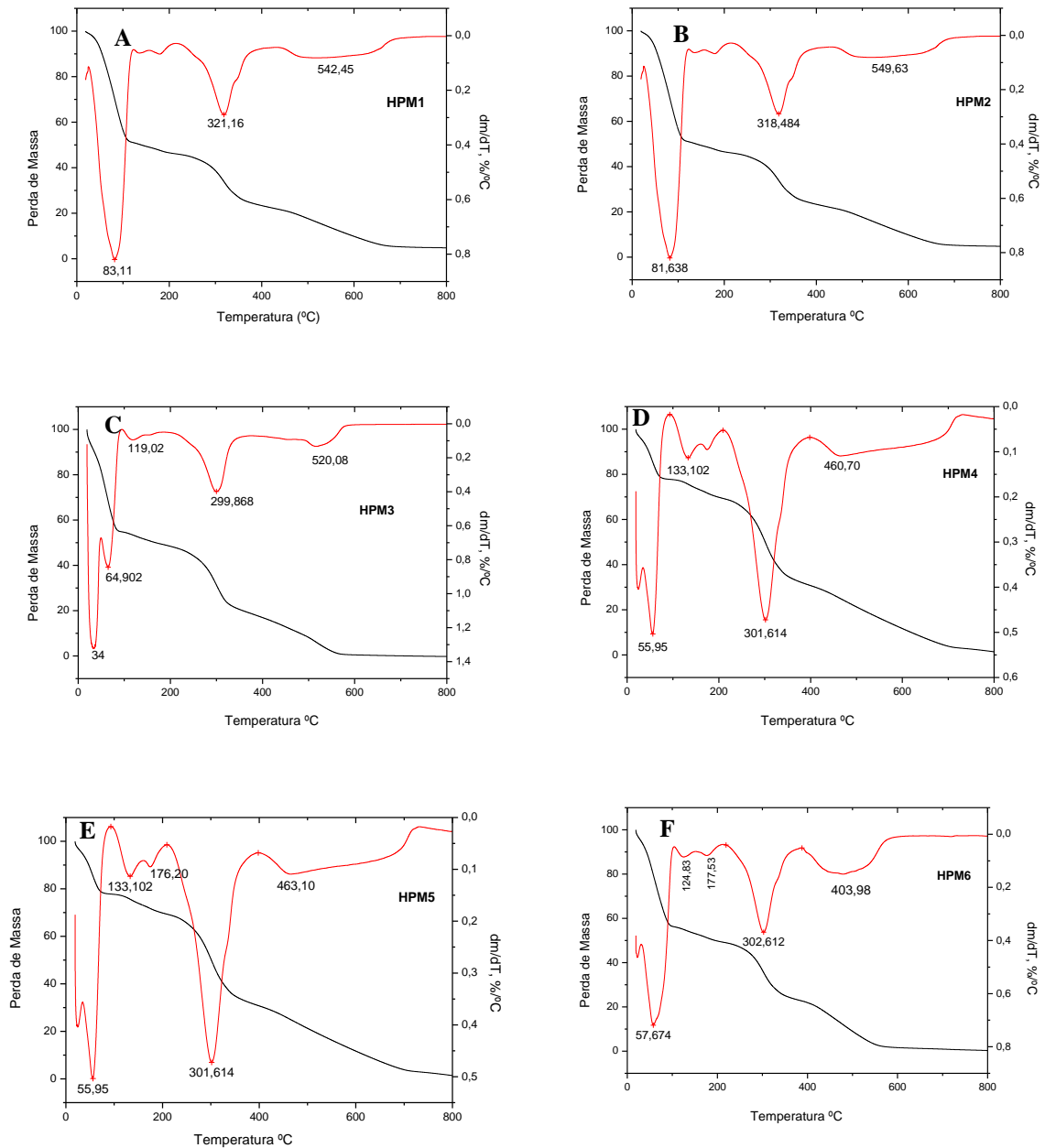
**Figura 28** – Micrografia Eletrônica do HPM6 liofilizado. Em destaque, estruturas porosas e cavidades observadas na estrutura destes materiais

### 5.3.3. Análises Térmicas

#### 5.3.3.1. Análise Termogravimétrica (TG) e análise Termogravimétrica diferencial (DTG)

As curvas das análises Termogravimétricas (TG) e Termogravimétrica diferencial (DTG) dos HPM podem ser vistas nas Figuras 29. Os experimentos foram realizados em duplicata e, nos termogramas, podem ser visualizados, as quatro zonas de perda de massa já relacionadas para o Hidrogel Purificado. O primeiro decaimento, verificado de 50 a 80°C, pode estar relacionado a um residual de TEMED, o qual apresenta decomposição nesta faixa de temperatura (Figura 29M) e, pelo material ser poroso, reteve em sua estrutura certa quantidade deste catalisador.

O início da perda de hemicelulose pode ainda ser observado em alguns termogramas a partir de 167°C e fica ainda mais pronunciado em torno de 300°C onde começa a ocorrer também a decomposição de celulose. A decomposição do agente de reticulação MBAAm também é relatada em torno de 319°C (Figura 29 L), tornando esta zona de perda de massa ainda mais importante.



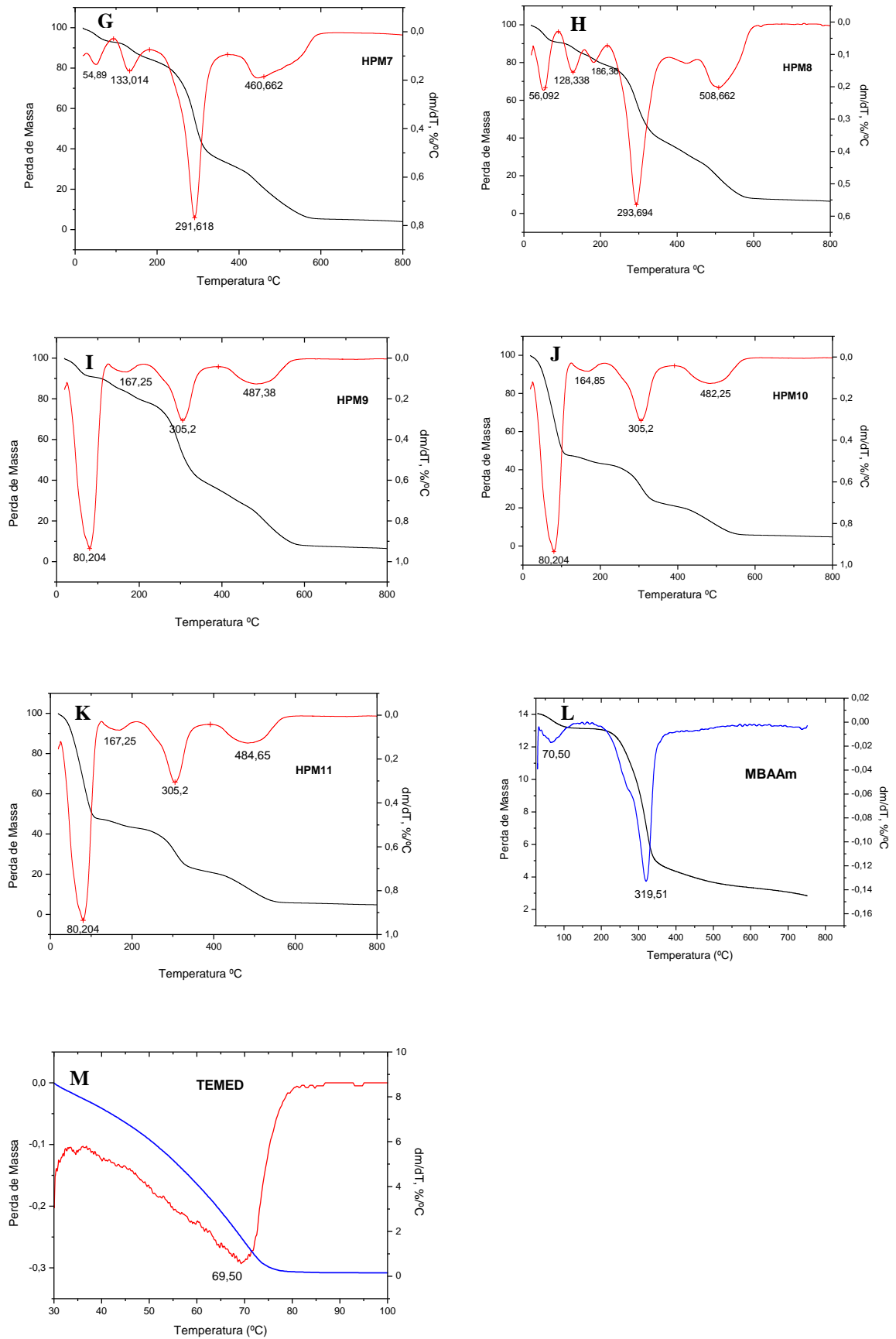
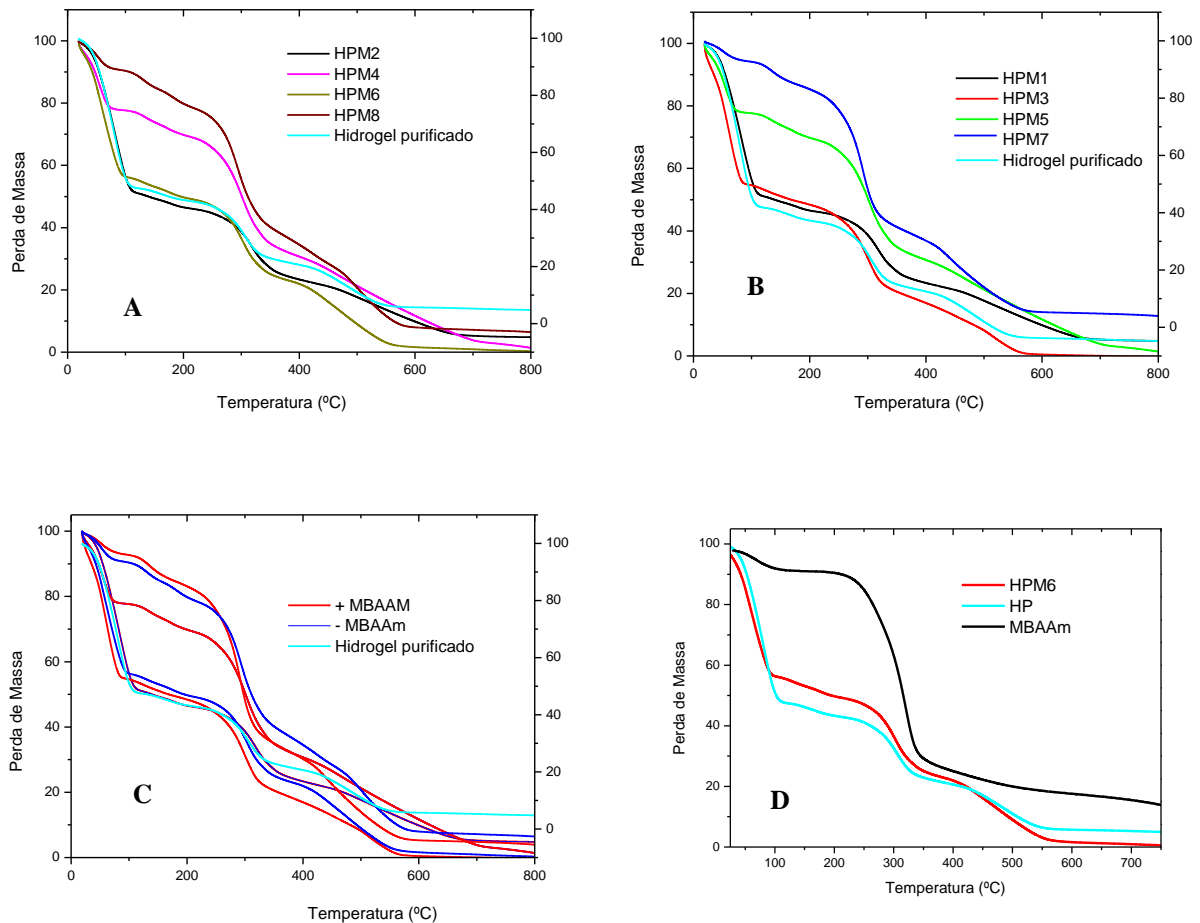


Figura 29 – Curvas de TG e DTG do Hidrogel purificado e reticulado

O aumento da reticulação na celulose exerce um efeito positivo na estabilidade térmica, fazendo com que ela se decomponha a uma temperatura superior da observada para o Hidrogel purificado, chegando a picos de até 549°C. Este efeito é comparável a cristalinidade, onde as moléculas estão mais arranjadas e, conseqüentemente, menos suscetíveis, resultando numa decomposição a temperaturas mais elevadas.

Na Figura 30 a visualização do comportamento térmico dos HPM pode ser melhor interpretada. Foi observado ainda comportamentos diferentes para os HPM4, HPM5, HPM7 e HPM8, os quais apresentam uma perda menos significativas para as bandas de água. Enquanto a maiorias dos produtos tem uma perda inicial de cerca de 45 a 50%, os HPM4 e HPM 5 sofrem redução apenas 12,5%. Conseqüentemente, um aumento na perda de massa em torno de 300°C pode estar correlacionado a presença de MBAAm na estrutura, sendo esta ainda a temperatura de decomposição deste composto (Figura 30 D). Esta observação está relacionada a umidade dos materiais que não necessariamente têm relação direta com a maior ou menor reticulação.





**Figura 30** – Comparativo das Análise Térmicas dos HPM segundo a quantidade de Reticulador MBAAm

A DTG ainda indica que pode haver outra perda de água na faixa de 128 a 133°C para vários produtos. Segundo Silva (2007) a perda de água em temperaturas maiores representa a água quimicamente ligada aos grupos funcionais da matriz polimérica por ligações de hidrogênio ou outras interações intermoleculares, enquanto a água livre, que está apenas absorvida na matriz polimérica, é liberada mais rapidamente.

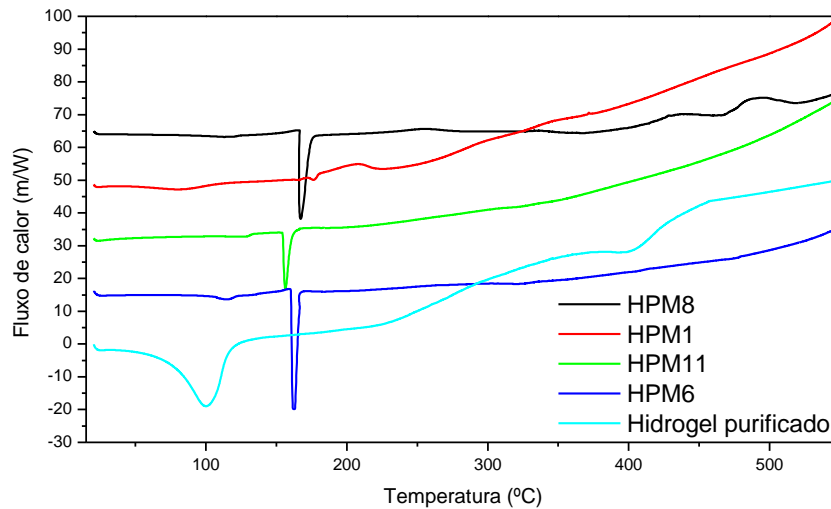
Comparando a estabilidade dos materiais, pode-se inferir que, de maneira geral, aqueles com maior quantidade de MBAAm foram os que tiveram decomposição mais retardada (HPM5, HPM7). O alto grau de reticulação contribui para o aperfeiçoamento das características estruturais de materiais poliméricos, no entanto é esperado ainda que estes materiais tenham uma capacidade de absorção reduzida devido ao efeito de enrijecimento das cadeias poliméricas, não permitindo que o Hidrogel se expanda completamente.

### **5.3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As curvas de DSC foram realizadas com os experimentos HPM1, HPM8, HPM11 e HPM6, que representam os pontos máximo, mínimo e central do Planejamento Experimental fatorial e o produto com melhor desempenho quanto ao Teste de Intumescimento em água destilada a temperatura ambiente, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 31, houve perda significativa com característica endotérmica no Hidrogel Purificado a 100°C referentes a perda de água e, em aproximadamente 390°C, relacionada a fusão da celulose. Contudo, os picos endotérmicos relacionadas a fusão da celulose e hemicelulose dos HPM não estão muito bem definidos, provavelmente devido a decomposição da mesma.

Para os experimentos HPM8, HPM11 e HPM6 ocorre fusão em 160°C, como a Temperatura de Transição vítrea (Tg) reportada na literatura para polímeros de Acrilamida é de aproximadamente 109°C (BAJPAI *et al*, 2013), é possível que as moléculas de MBAAm tenham se polimerizado e sofrido decomposição a esta temperatura.



**Figura 31** – Curvas de DSC para os Hidrogéis HPM8, HPM11 e HPM6

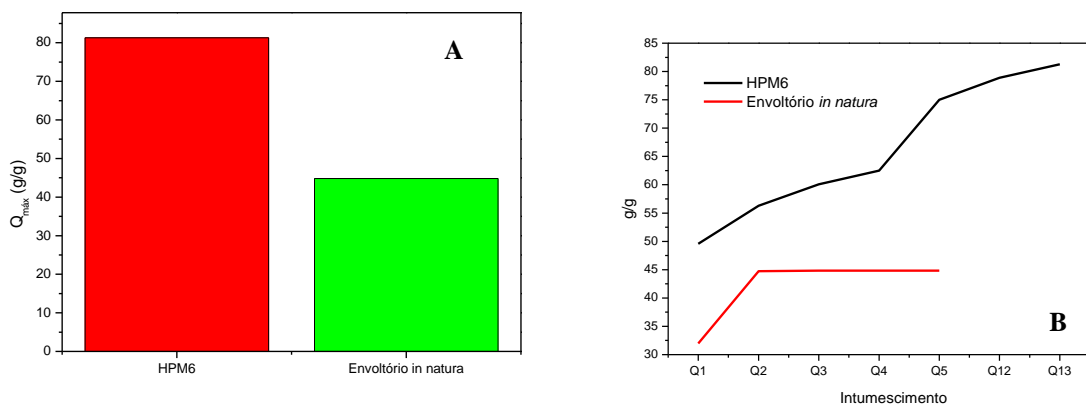
#### 5.3.4. Grau de Intumescimento (Q) em diferentes soluções

O intumescimento máximo do Envoltório *in natura* em água destilada a temperatura ambiente se dá nas primeiras duas horas de imersão, alcançando um valor de 44,8 g/g, valor superior aos hidrogéis químicos de poliacrilato comercializados, que absorvem, em média, 35 vezes sua massa (MARCONATO & FRANCHETTI, 2002).

As médias das triplicatas dos valores de Q dos hidrogéis modificados quimicamente são descritas na Tabela 6. Para estes materiais, os valores de Q alcançaram até 82 g/g (HPM6), evidenciando que a modificação provocou um acréscimo na absorção de água pela matriz polimérica do gel. Estes resultados são demonstrados na Figura 32, que traça um comparativo entre o envoltório *in natura* e o HPM: Em A, é demonstrada a melhora de cerca de 85% na capacidade de absorção de água pelo HPM em relação ao Hidrogel Purificado. Em B é possível ainda observar que, enquanto o Envoltório *in natura* tem seu intumescimento estabilizado após a segunda hora, o Hidrogel modificado apresenta uma maior capacidade de retenção de água em menor tempo de contato e continua absorvendo água progressivamente por cerca de mais 12h.

**Tabela 6** – Grau de Intumescimento do Hidrogéis modificados quimicamente com MBAAm

AMOSTRA	INTUMESCIMENTO (Q) g/g		
	ÁGUA DESTILADA A TEMPERATURA AMBIENTE	ÁGUA DESTILADA A 36°C	SOLUÇÃO FISIOLÓ- GICA
	HPM1	51,97	35,47
HPM 2	76,42	43,36	14,63
HPM 3	50,13	32,63	15,10
HPM 4	66,37	42,64	15,23
HPM 5	59,26	44,44	12,63
HPM 6	81,29	50,48	13,58
HPM 7	56,30	40,76	13,30
HPM 8	52,01	32,52	12,59
HPM 9	61,61	39,72	13,87
HPM10	58,24	38,08	13,79
HPM11	61,59	38,58	12,26
Envoltório <i>in natura</i>	44,8	-	-

**Figura 32** – Intumescimento do Envoltório *in natura* e hidrogel reticulado

Segundo Silva, (2007) o mecanismo de absorção de água pelo Hidrogel se dá pelo primeiro contato das moléculas de água na matriz do hidrogel, que hidratam os grupos hidrofílicos polares. Essa ligação é chamada de ligação primária da água e resulta no início da expansão do polímero. Como consequência, os grupos apolares ficam mais expostos e também interagem com as moléculas de água (ligação secundária da água). Neste interim, a água livre entra na

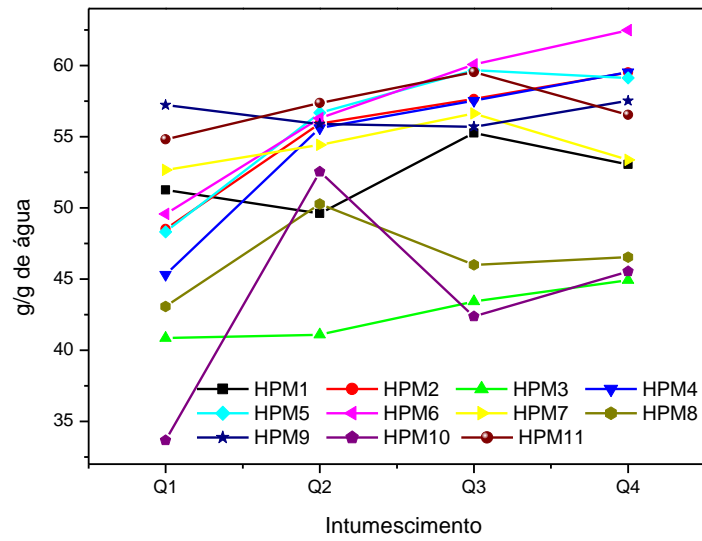
estrutura do gel por osmose preenchendo o espaço entre as cadeias poliméricas e os poros vazios do hidrogel.

O intumescimento do hidrogel está intimamente ligado tanto ao grau de reticulação, quanto ao tipo e quantidades de grupos presentes, como hidroxilas e aminas, os quais vão determinar o grau de hidrofiliabilidade do material. Encontrar uma relação para esses parâmetros é uma tarefa bastante complexa. Observou-se que, de maneira geral, a reticulação melhora o grau de intumescimento e as propriedades do hidrogel. Contudo, o alto grau de reticulação deixa as cadeias mais densas e rígidas, diminuindo a absorção de água. Por outro lado, uma menor reticulação faz com as cadeias sejam menos densas e rígidas, formando estruturas mais "frouxas" e facilitando a absorção de água. Porém, esses materiais são mais frágeis e de difícil manipulação.

Fenômeno semelhante foi observado por Aouada e Mattoso (2009) que, estudando a reticulação química da Metil-Celulose com MBAAm, constataram que o valor de Q aumentava com a diminuição da concentração de AAm. Os autores atribuíram este resultado ao aumento de grupamentos hidroxilas livres provenientes da Metil-Celulose. O mesmo efeito foi observado por Mukhopadhyay e colaboradores (2014) quando produziram hidrogéis de Quitosana copolimerizado com acrilamida com diferentes concentrações de agente de entrecruzamento: quando o hidrogel era reticulado com menores quantidades de MBAAm a absorção de água foi gradualmente maior.

Para verificar a possibilidade de reutilização dos materiais, o grau de re-intumescimento (R-Q) foi avaliado após a total perda de água do Hidrogel. Para o envoltório *in natura*, o ganho de massa ocorreu linearmente, atingindo o nível máximo após 24 h de imersão, não alcançando, porém, os níveis correspondentes ao primeiro ciclo de hidratação. Para os HPM no entanto, o re-intumescimento ocorreu de forma similar ao intumescimento, alcançando resultados próximos ao da primeira hidratação. Estes resultados são importantes em diversas aplicações como curativos cutâneos e condicionantes de solo, onde esses hidrogéis precisam ser re-intumescidos. O re-intumescimento dos HPM podem ser verificados na Figura 33.

Nas Figuras 34 e 35 estão representadas as etapas da análise de intumescimento e a comparação dos Hidrogel Purificado (HP) e o Envoltório *in natura*, evidenciando sua completa transformação através dos processos de purificação e reticulação.



**Figura 33** – Re-intumescimento do HPM em água destilada a temperatura ambiente

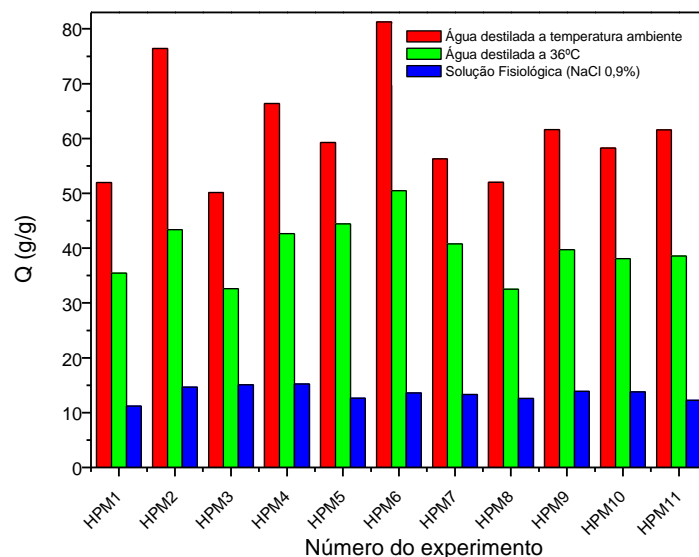


**Figura 34** – Processo de intumescimento dos hidrogéis através do método do saquinho de chá



**Figura 35** – Hidrogéis intumescidos: a esquerda o hidrogel purificado e a direita o hidrogel do Envoltório *in natura*

Foram ainda realizados testes de absorção dos HPM em solução fisiológica e água destilada a 36°C a fim de se pesquisar sua aplicação para absorção de fluidos biológicos, sistema de entrega de fármacos e/ou soluções de nutrientes para liberação no solo. A seguir são apresentados os gráficos de intumescimento máximo dos hidrogéis em solução fisiológica (NaCl 0,9%), água destilada a 36°C e água destilada a temperatura ambiente (Figura 36). Nele pode-se observar claramente que o intumescimento preferencial das cadeias poliméricas do HPM se dá em água destilada a temperatura ambiente, seguido de água destilada a 36°C e por último em solução Fisiológica.



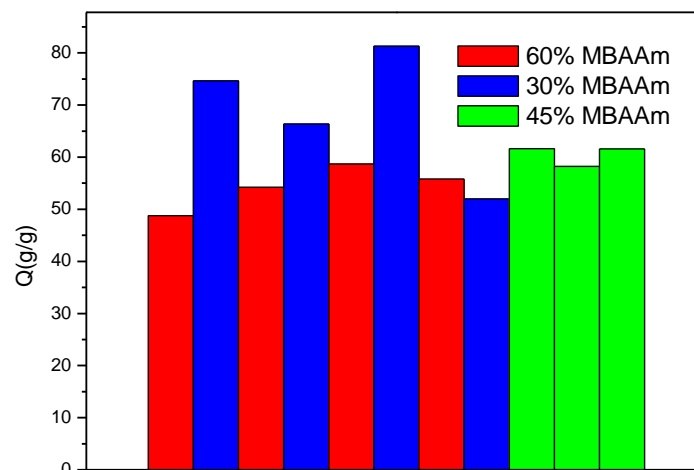
**Figura 36** – Intumescimento máximo do hidrogel de Tingui em diferentes meios

Para os Hidrogéis modificados em contato com solução fisiológica (NaCl 0,9%) foram observados os menores índices de Q. Este fenômeno ocorre pois quando o hidrogel é imerso em uma solução contendo íons positivos, podem ocorrer interações localizadas entre os grupamentos hidroxila da celulose e hemicelulose com os contra-íons  $\text{Na}^+$  do sal, o que pode induzir a formação de pares iônicos (ou complexos iônicos)  $-\text{O}^--\text{Na}^+$  entre as espécies. Ainda em soluções aquosas contendo NaCl ocorre a formação das espécies iônicas  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , que interagem fortemente com as moléculas de água (GUILHERME, 2006; BORTOLIN *et al*, 2012).

No intumescimento conduzido a temperatura de 36°-37°C em água destilada, os valores de Q se mantiveram bem próximos, se destacando o produto HPM6 com intumescimento médio de 50,48 g/g. Esses resultados são menores que os apresentados em água destilada a temperatura ambiente, mostrando que o aumento de temperatura interfere negativamente no grau de absorção de água.

A influência do grau de reticulação pode ser melhor observada na Figura 37, a qual destaca os tratamentos com mais e menos agente de reticulação MBAAm, respectivamente. Nela, pode-se observar nitidamente que os produtos com maior capacidade de absorção de água foram os que receberam menos MBAAm. Contudo, o HPM8, participante deste grupo, não teve um desempenho semelhante aos demais pois representa o ponto mínimo do Planejamento Fatorial recebendo também menores quantidades de catalisador e inicializador. Com o já descrito na Tabela 7, o HPM8 e HPM1 tiveram intumescimento semelhante, demonstrando ainda que não só a grande quantidade de MBAAm mas ainda de catalisador e inicializador também contribuem negativamente para a absorção de água. Existe, portanto uma correlação entre as três variáveis e, neste trabalho, o ponto ótimo foi encontrado no HPM6.

No grupo dos HPM que receberam mais MBAAm, em vermelho no gráfico da Figura 37, o HPM5 foi o que apresentou maior intumescimento. Observando ainda a matriz de Planejamento (Tabela 2), HPM5 e HPM6 diferem entre si apenas pela quantidade de reticulador, confirmando mais uma vez que este é um fator de grande importância para a variável Intumescimento.



**Figura 37** – Influência da concentração de Reticulador MBAAm na absorção de água pelos Hidrogéis

Analisando os gráficos somente pela concentração de TEMED é possível ainda inferir que, à exceção do HPM1 que sofre interferência de outros fatores, aqueles que receberam uma concentração maior de catalisador tiveram melhor desempenho de absorção de água (HPM2, HPM5 e HPM6). Para o fator inicializador não foram encontradas, através somente da análise destes dados, correlação específica para sua interferência nos resultados de Intumescimento.

Ainda neste contexto, o procedimento escolhido para a modificação do Hidrogel Purificado sem a etapa de secagem precedente foi o executado para a obtenção do HPM6, o qual apresentou o intumescimento mais alto em relação as demais com menor uso de matéria-prima sendo, portanto, a de melhor relação Custo/Benefício. Foi utilizada para este ensaio 10g de envoltório *in natura* e considerado um teor de holocelulose de 50,1%.

O Hidrogel foi então extraído do envoltório da semente de *Magonia pubescens* pelo método oxidativo com Clorito de Sódio (metodologia 4.3.1.1) e imediatamente submetido a modificação química. Foi possível observar a mudança de viscosidade do sistema, indicativo da reação da massa polimérica. O produto foi então conduzido a etapa de secagem em liofilizador, método de secagem padronizado para todos os experimentos, assim como descrito em 4.3.2. Os resultados de intumescimento para esta amostra também apresentaram comportamento semelhante do executado com liofilização alcançando  $Q=80\text{g/g}$ .

#### 5.3.4.1. Cinética de Intumescimento

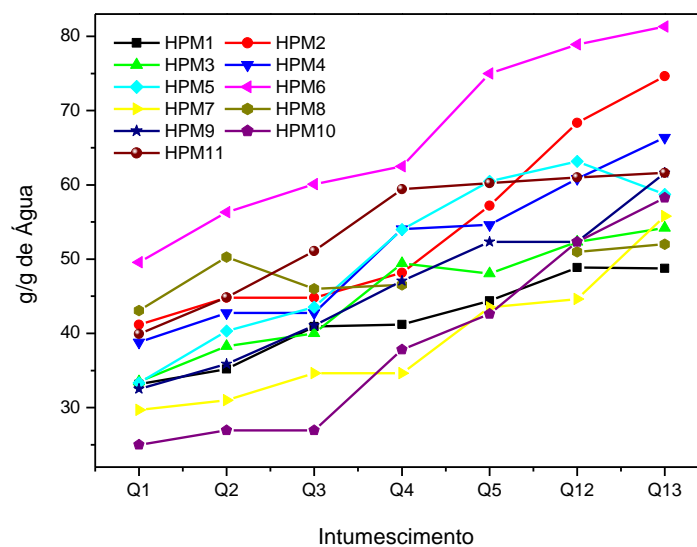
A cinética de intumescimento em água destilada a temperatura ambiente dos hidrogéis modificados é representada na Figura 38. Através destes gráficos, é possível observar o comportamento dos Hidrogéis e, como esperado, aqueles que possuíam maior quantidade de MBAAm, HPM1, HPM7 e HPM3, foram os que apresentaram os menores valores de  $Q$ . Como mencionado anteriormente, estes produtos possivelmente sofrem um enrijecimento de suas cadeias devido ao alto grau de reticulação.

O ganho de massa pelos Hidrogéis ao longo do tempo de contato com a solução de Intumescimento não ocorre de forma linear, ocorrendo vários pontos de oscilação de massa em



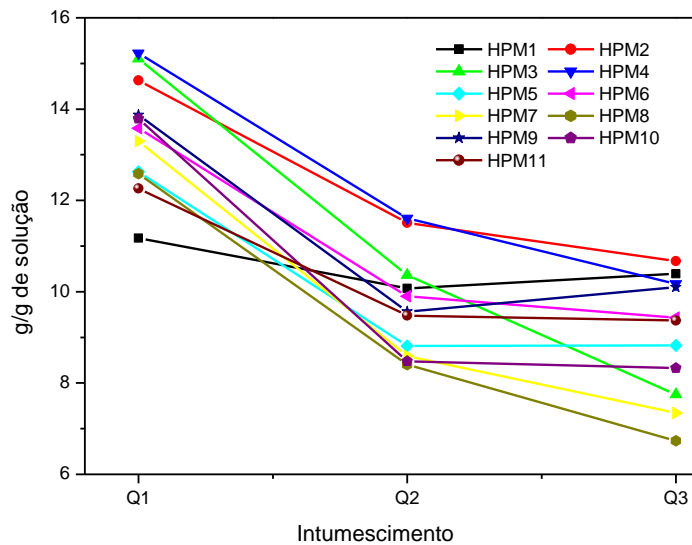
todos os produtos. No entanto, logo na primeira hora de imersão já ultrapassava, para a maioria dos produtos, 30 vezes seu peso inicial, a exceção de HPM11.

A variável Tempo também deve ser analisada na absorção de água pelos hidrogéis. Enquanto alguns autores relatam que os géis precisam de um intervalo de dias para alcançarem o equilíbrio (KONO *et al*, 2013), os HPM, em água destilada a temperatura ambiente, atingiram seu grau máximo de intumescimento após 12 horas de imersão.



**Figura 38** – Cinética de intumescimento dos HPM em água destilada a temperatura ambiente (25°C)

Para a maioria dos experimentos intumescidos em solução salina (Figura 39), o valor de  $Q$  máximo é obtido já na primeira hora de contado do hidrogel com a solução e sofre decréscimo após a segunda hora de. Possivelmente, isto ocorre pela substituição da molécula de água dentro da matriz polimérica por um íon sódio. Gonzalez (2008) estudando o comportamento de Hidrogéis de N-isopropilacrilamida copolimerizado com ácido acrílico observou, através de Microscopia Eletrônica de Varredura, a formação de cristais de NaCl no interior dos poros do Hidrogel, reduzindo sua capacidade de absorção de água. Para este experimento, o  $Q_{\text{máx}}$  variou apenas de 11g/g (HPM1) a 15g/g (HPM4).

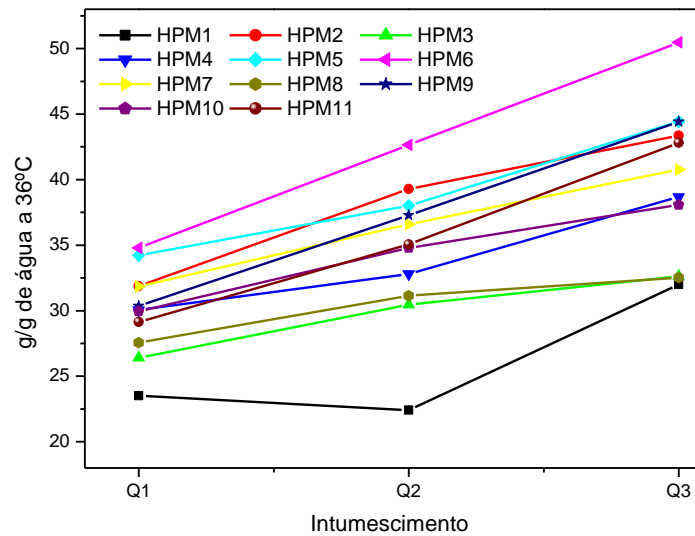


**Figura 39** – Cinética de intumescimento dos HPM em Solução Fisiológica (NaCl 0,9%)

O intumescimento a temperatura de 36°C (Figura 40) também apresentou ganhos de massa menores, ficando o HPM6 com o melhor desempenho desta categoria. Realizando testes de Intumescimento a temperaturas entre 22 e 37°C, Chauhan & Mahajan (2003) também observaram um inchamento menor das cadeias poliméricas dos copolímeros de Poli(N-Isopropilacrilamida) e Hidroxipropil-Celulose quando a temperatura ultrapassava os 32°C. Enquanto no intervalo de 22- 27 °C o aumento no ganho de massa foi de 200%, ou seja 20g/g, a temperaturas superiores este valor caiu para apenas 80% (8g/g).

Há a possibilidade, portanto, do HPM desenvolvido ser um hidrogel Termoresponsivo, apresentando transição de fase dependente da temperatura. Este fenômeno ocorre quando um dos componentes do hidrogel é insolúvel no meio, abaixo ou acima da chamada temperatura crítica (em Inglês *Lower Critical Solution Temperature – LCST* e *Upper Critical Solution Temperature – UCST*).

Abaixo da LCST, as ligações de Hidrogênio realizada pelos grupos OH da celulose e hemicelulose com a água são predominantes, favorecendo a solubilidade do polímero no meio. Em contrapartida, acima da LCST, as ligações de Hidrogênio se enfraquecem e o HPM se desidrata compactando a cadeia polimérica (BAJPAI *et al*, 2008).

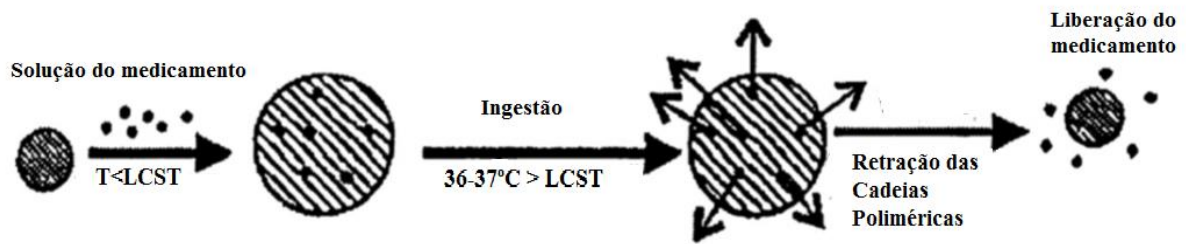


**Figura 40** – Cinética de intumescimento dos HPM em água destilada a 36°C

Alguns autores afirmam ainda que a adição de Acrilamida na cadeia polimérica ameniza os efeitos da LCST, por ser um polímero hidrofílico. No entanto, as poliacrilamidas N-substituídas representam um dos grupos de polímeros termosensíveis tais como poli(N-isopropilacrilamida), poli(N,N'-dietilacrilamida), poli(N-(L)-(1-hidroximetilpropilmetacrilamida), poli(2-carboxiisopropilacrilamida), entre outros (LIMA, 2014).

Alguns derivados da celulose são ainda reportados na literatura como sensíveis a temperatura, como a metilcelulose (MC) e hidroxipropilcelulose (HPMC) exibindo LCST aproximada de 80 e 55°C, respectivamente (LIMA, 2014). No geral, a característica comum dos hidrogéis termosensíveis é a presença de grupamentos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{C}_3\text{H}_7$  (BAJPAI *et al*, 2008).

Este efeito pode ainda ser interessante para os sistemas de entrega de fármacos onde a substância a ser ingerida é adicionada a matriz do hidrogel em temperaturas abaixo da LCST e, ao ser ingerido, sua temperatura entra em equilíbrio com a temperatura corpórea (maior que a LCST) fazendo com que o hidrogel sofra retração e libere água juntamente com o medicamento (BAJPAI, 2008; Gonzalez, 2008). O esquema deste mecanismo pode ser melhor compreendido na Figura 41.



**Figura 41** – Sistema de entrega de medicamento por Hidrogéis Termoresponsivo  
 Fonte: BAJPAI, 2008 (adaptado)

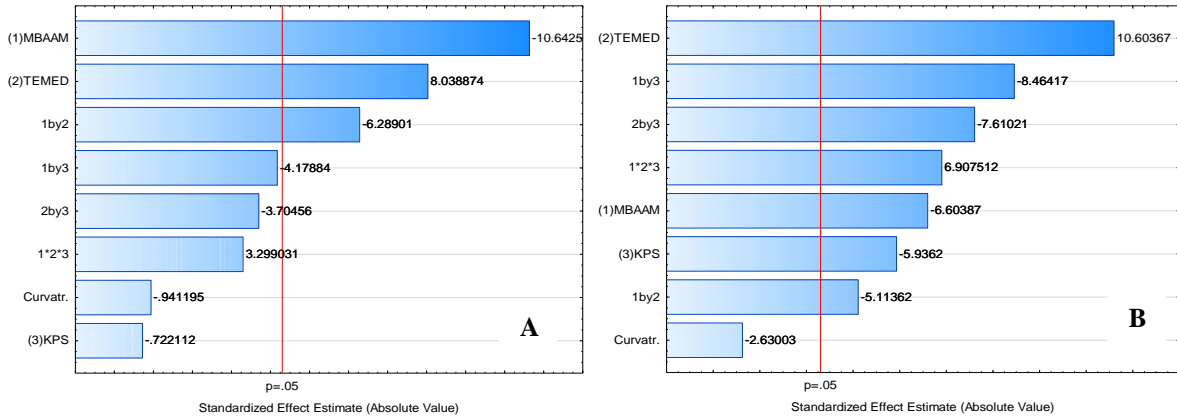
Polímeros naturais são bastante difundidos no meio acadêmico como materiais biocompatíveis e vem sendo largamente estudado por diversos pesquisadores para aplicações médicas (BAJPAI *et al*, 2008, SILVA, 2007; CHAUHAN, 2003; CIOLACU, 2012; MUKHOPADHAY *et al*, 2014, WANG *et al*, 2014). Esta característica para o HPM desenvolvido é de muita relevância pois, sendo um Hidrogel natural constituído de polissacarídeos pode, segundo a literatura, ser considerado biocompatível. É ainda de fácil obtenção, oriundo de fontes renováveis e, conseqüentemente, de custos reduzidos. Estas características apresentadas o torna um material de grande potencial para testes de aplicação médica de entrega controlada de fármacos em forma de curativos tópicos, por exemplo.

### 5.3.5. Influência da concentração dos reagentes no intumescimento dos HPM

Para se conhecer a real influência da concentração dos reagentes no grau de intumescimento dos HPM foram realizadas análises estatísticas multivariadas para os intumescimentos realizados em água destilada a temperatura ambiente e a  $36^{\circ}C$ . As análises estatísticas não foram realizadas para intumescimento em solução fisiológica pois a concentração de sal é uma variável não controlada no processo.

Conforme observado na figura 43, quando o intumescimento é realizado em água destilada a temperatura ambiente, os fatores MBAAm, TEMED e a combinação deles são variáveis significantivas. Já quando o mesmo teste estatístico é realizado para intumescimento em  $36^{\circ}C$ , todas as variáveis (TEMED, MBAAm e KPS) se mostraram significantivas. No entanto, pode-se observar uma tendência em ambos os casos: quanto menor a concentração de MBAAm e

maior a de TEMED maior é o grau de intumescimento dos HPMs, corroborando com os dados já observados durante a realização dos testes de intumescimento.

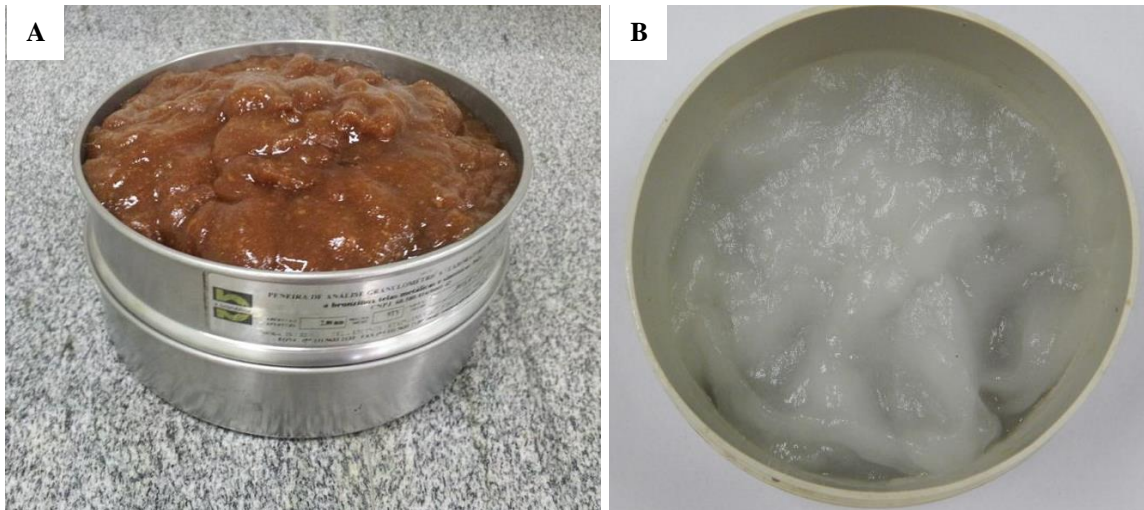


**Figura 43** – Diagrama de Pareto dos HPM intumescidos a Temperatura Ambiente (A) e a 36°C (B) mostrando a significância da concentração dos reagentes no desempenho do produto final

### 5.3.6. Estabilidade de Temperatura e pH

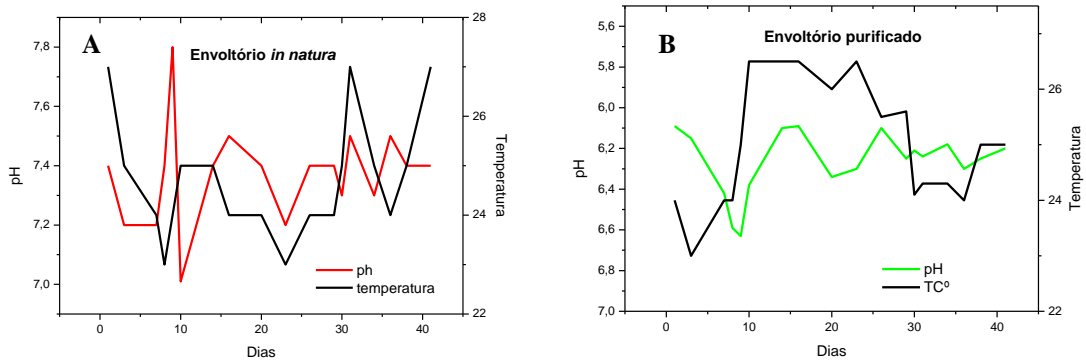
Os hidrogéis foram submetidos a aferições diárias de pH e temperatura por 40 dias e mantidos em Q máximo durante todo o período (Figura 44). Este teste fornece informações sobre a estabilidade do hidrogel, informando se o mesmo produz componentes que podem ser potencialmente prejudiciais em seu processo natural de decomposição, o que compromete sua deposição no solo como condicionante e impossibilita seu uso em aplicações médicas e farmacêuticas.

Ao final do período, os valores médios de pH foram 7,4 para o Envoltório *in natura* e 6,5 para o hidrogel purificado (Figura 45 e 46). O parâmetro temperatura obteve média de 24,7 e 26°C para ambos os hidrogéis, respectivamente, variando apenas de acordo com a temperatura ambiente do dia.

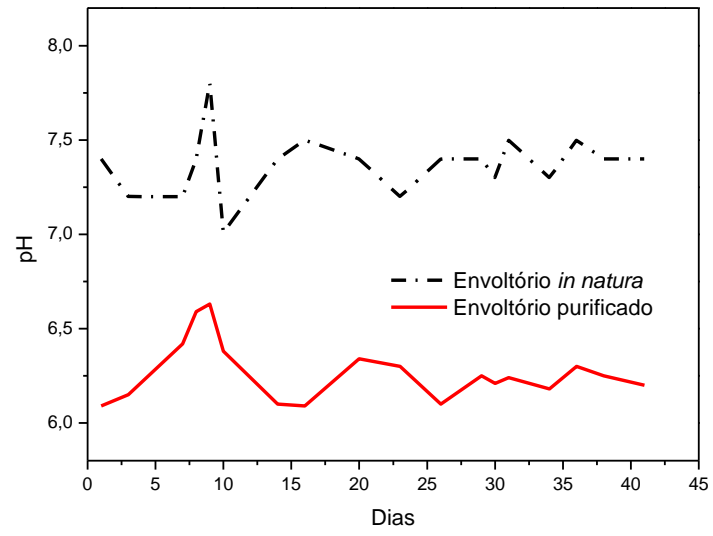


**Figura 44** – Testes de Estabilidade de Temperatura e pH do envoltório *in natura* e Hidrogel Purificado

Para aplicações cutâneas, no caso de curativos, é preciso que o material não altere o pH natural da pele, que é levemente ácida (pH entre 4,6 – 5,8), pois esta característica contribui para que ocorra proteção bactericida e fungicida em sua superfície (Leonardi *et al*, 2002). Ainda segundo o Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos da Anvisa (2004), a estabilidade de pH garante a estabilidade dos ingredientes da formulação, eficácia e segurança do produto.



**Figura 45** – Estabilidade de Temperatura e pH do envoltório *in natura* e HP



**Figura 46** – Comparativo de pH entre envoltório *in natura* e Hidrogel purificado

## 6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Estão ainda sendo propostas e avaliadas aplicações do produto desenvolvido para vários ramos da indústria, entre eles o agronegócio. O Hidrogel de Tingui deve ser testado como condicionante atuando não só como retentor de água mas também como Veículo para adição de nutrientes ao solo. Para tanto, outras análises foram executadas, entre elas a Capacidade de Troca catiônica – CTC e Capacidade de Retenção de Água- CRA.

Foi observado que o Hidrogel apresenta uma elevada capacidade de retenção de água e uma elevada capacidade de troca catiônica, o que fornece a este material, um grande potencial para utilização na agricultura. Testes realizados em laboratório indicaram uma capacidade de retenção de água de até 30 a 50 g.g<sup>-1</sup> e CTC de 240 a 300 mmol.kg<sup>-1</sup>. Estes resultados conferem ao Hidrogel de Tingui características suficientes para serem utilizados como condicionadores de solo, atendendo inclusive a Instrução Normativa nº 35 de 2011 do Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento – MAPA que especifica uma CTC mínima de 200 mmol.kg<sup>-1</sup> e Capacidade de Retenção de Água- CRA de 60% no mínimo. Aqui já se observa um diferencial do material produzido, onde pode ser observar uma CTC até 50% acima do mínimo especificado pela legislação e CRA de até 80 vezes o mínimo especificado pela legislação. Estudos de Neto *et al* (2001) indicam que vários condicionadores de solo comercializados no Brasil apresenta um CRA de até 3 vezes o mínimo exigido pela legislação, o que indica que os produtos comerciais apresentam menor CRC quando comparado com ao Hidrogel produzido.

Para uma melhor caracterização do Hidrogel modificado, serão ainda conduzidos vários ensaios tais como testes laboratoriais de biodegradabilidade a fim se se conhecer o real tempo de degradação deste material no solo por agentes biológicos. Também serão conduzidos ensaios para se conhecer a real estrutura no polímero formado, além de análises de suas características reológicas, como viscosidade, por exemplo.

Para determinar seu potencial para utilização como curativos de uso tópicos ou ainda usos cosméticos serão necessários testes de toxicidade e potencial para liberação de compostos ativos farmacêuticos.

Também já estão sendo realizados testes de absorção seletiva em soluções mistas de solventes orgânicos e água. Neste caso, o Hidrogel poderá ser empregado na purificação de produtos onde a separação de fases é difícil ou uma etapa muito cara do processo produtivo.



## 7. CONCLUSÃO

O método de purificação do Envoltório *in natura* de *Magonia pubescens* (Tingui) para obtenção do Hidrogel purificado se mostrou muito eficiente quando realizado com clorito de sódio 30%, não alterando a absorvência do hidrogel e transformando-o em um gel homogêneo, inodoro e translúcido após intumescido. A purificação foi confirmada através de análise Elementar (CHNO), Raio-X e Cristalinidade, Lignina Klason e análises térmicas, as quais comprovaram a retirada de lignina extrativos do Hidrogel além da redução de alguns metais incidentes no Envoltório da semente de Tingui

Afim de melhorar suas propriedades de intumescimento foi então conduzido uma modificação química com o agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm). Através de análises de FTIR e TG/DTG/DSC pode-se observar a incorporação de MBAAm na matriz polimérica pelo surgimento de bandas características do grupamento amida e maior estabilidade térmica do produto final. As análises texturais mostraram ainda a aparência fibrosa e porosa do material. Foi possível também acompanhar a absorção de água pelas fibras do hidrogel, observando sua mudança de textura, coloração e volume durante este processo.

Após a modificação química, o hidrogel apresentou capacidade de absorver e reabsorver água mais de 80 vezes sua própria massa a temperatura ambiente. O produto que melhor atendeu as características eficiência de absorção e menor custo de produção foi o HPM6, o qual utiliza uma menor quantidade de MBAAm e inicializador Persulfato de Potássio (KPS). Este produto foi ainda produzido em maior escala utilizando para isto um mixer e o resultado correspondeu ao obtido em menor escala.

Foi testado o Intumescimento em solução fisiológica e em água destilada em temperatura equivalente a temperatura corporal. Para a primeira, como já esperado, o Hidrogel sofreu uma retração devido as interações do sal com a matriz polimérica e o resultado observado foi uma perda de massa ao longo do tempo de exposição do hidrogel ao meio devido a ocupação dos poros do hidrogel por íons sódio.

O intumescimento em água destilada a temperatura de 36-37°C também apresentou retração das cadeias poliméricas, conseguindo absorver pouco mais de 50g de água por grama de

material. Este comportamento, no entanto, pode ser comparável a um Hidrogel Termoresponsivo, onde o Hidrogel sofre um aumento ou diminuição na sua resposta de absorção quando ultrapassada sua Temperatura crítica inferior (LCST). A característica de ser responsivo pode dar ao Hidrogel purificado e Modificado (HPM) a possibilidade de ser testado como liberador inteligente de fármacos.

O teste de estabilidade de pH e temperatura mostrou que o Hidrogel é estável, não sofrendo variações significativas de nenhuma das duas variáveis analisadas. A partir deste teste foi ainda constatada a formação de colônias na superfície do gel, que foi observada somente após a conclusão do ensaio. Esta observação dá um indicativo da biodegradabilidade do material, característica desejada para diversas aplicações tais como fraldas, absorventes íntimos e ainda na disposição do hidrogel no solo como condicionante.

Além disso, o Hidrogel purificado e modificado (HPM), obtido de biomassa natural do Cerrado brasileiro apresenta muitas das características de um hidrogel ideal mencionadas por Ahmed (2013), como por exemplo:

- O preço mais baixo: a matéria-prima é obtida a partir do envoltório da semente de *Magonia pubescens*, um fruto do Cerrado disponível em abundância;
- Taxa desejada de absorção: O hidrogel purificado e modificado foi capaz de absorver 80 vezes sua massa;
- Capacidade de re-intumescimento;
- Maior durabilidade e estabilidade no ambiente de intumescimento e durante o armazenamento e pH neutro após intumescimento em água: conclusão obtida após a realização do ensaio de estabilidade de temperatura e pH no qual o hidrogel passou um período de 40 dias sendo monitorado regularmente
- Biodegradabilidade elevada sem formação de subprodutos tóxicos: um indicativo da alta biodegradabilidade do material foi a formação de colônias observadas dias após a submissão do Hidrogel ao teste de estabilidade;
- Transparente e inodoro.

Portanto, a utilização do hidrogel natural de *Magonia pubescens* St. Hil pode representar uma grande vantagem frente aos demais pois, além de representar uma inovação tecnológica na produção de hidrogéis naturais, pode ainda impulsionar a economia local pela extração das

sementes, configurando, portanto, o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que devem ser aplicadas nos mais variados ramos da indústria, como por exemplo a agroindústria, farmacêutica, médica e cosmética.

## 8. REFERÊNCIAS

- AHMED, E.M. **Hydrogel**: Preparation, characterization, and applications. *Journal of Advanced Research*, 2013. No prelo
- ALVES, M.H; JENSEN, B.E.B.; SMITH, A.A.A.; ZELIKIN, A.N. **Poly (Vinyl Alcohol) Physical Hydrogels: New Vista on a Long Serving Biomaterial**. *Macromolecular Bioscience*, vol.11. 2011.
- ALMEIDA, S.P.DE; PROENÇA, C. E.B.; SANO, S.M.; RIBEIRO, J. F. - **Cerrado**: espécies vegetais úteis. Planaltina: Embrapa-CPAC, p. 231-234, 1998.
- ANDRIGUETO, J. R.(coord). **Guia do Observador de árvores do Cerrado**. Semeando o Bioma cerrado. Brasília: Rede de sementes do Cerrado, 2011.
- AOUADA, F.A.; MATTOSO, L.H.C. **Hidrogéis biodegradáveis**: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 32 p, 2009.
- AOUADA, F.A.; MOURA, M.R.; MENEZES, E.A.; NOGUEIRA, A.R.A.; MATTOSO, L.H.C. **Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio**. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*. p.1643-1649, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÁLCALIS E CLOROS DERIVADOS – ABICLOR. **Manual do Hipoclorito de Sódio**. Rio de Janeiro, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Carvão Vegetal - Análise Imediata**. NBR-8112 (MB1857), Outubro 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. **Normas técnicas ABTCP M 11/77**. São Paulo, 1974.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas técnicas ABTCP M 3/89**. São Paulo, 1974.
- BAJPAI, A.K.; SHUKLA, S.K.; BHANU, S. KANKANE, S. **Responsive Polymers in controlled drug delivery**. *Progress in Polymer Science*, v.33, p.1088-1118, 2008.
- BAJPAI, A.K.; CHAND, N.; MAHENDRA, M. **In Situ Formation of Silver Nanoparticles in Poly(methacrylic acid) Hydrogel for Antibacterial Applications**. *Polymer Engineering and Science*, 2013.
- BAPTISTA, A.C.; BORGES, J.P.; FERREIRA I. **Produção de Biobaterias a partir de Membranas obtidas pela Técnica de Electrofiação**. *C.Tecn. Mat.* v.22 n.1-2. Lisboa, 2010.
- BARBOSA, A.S.; SCHMIZ, P.I. Ocupação Indígena do Cerrado: aspectos pedológicos. *In*: SANO, S.P.; ALMEIDA, S. P. **Cerrado**: ambiente e flora. Planaltina: Embrapa-CPAC, p.3-43, 1998.

BOTARO, V.R.; SANTOS, C.G.; OLIVEIRA, V.A. **Hidrogéis Superabsorventes a Base de Acetato de Celulose Modificado por Dianidrido 3, 3', 4, 4' Benzofenona Tetracarboxílico (BTDA): Síntese, Caracterização e Estudos Físico-Químicos de Absorção.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 4, p. 278-284, 2009.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F.A.; LONGO, E.; MATTOSO, L.H. C. **Investigação do Processo de Absorção de Água de Hidrogéis de Polissacarídeo: Efeito da Carga Iônica, Presença de Sais, Concentrações de Monômero e Polissacarídeo.** Polímeros, vol. 22, nº. 4, p.311-317, 2012.

BRAGA, G.N.M. **Condicionadores de Solos - Ácidos Húmicos e Fúlvicos.** Disponível em: <<http://agronomiacomgismonti.blogspot.com.br/2010/06/condicionadores-de-solos-acidos-humicos.html>>. Acesso em 10/08/2014.

BRANDÃO, M.; LACA-BUENDIA, J.P.; MACEDO, J.F. **Árvores nativas e exóticas do Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte: EPAMIG, 528p.2002.

BRAZFOEST. <<http://www.brazforest.com.br/pt/home/uso.html>>. Acesso em 10/08/2014.

BRASIL (b). Ministério do Meio Ambiente – MMA. **O Bioma Cerrado.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/biomas/cerrado>>. Acessado em 15/11/2012.

BRASIL (c). Ministério do Meio Ambiente – MMA. **Guia de Campo: Vegetação do Cerrado 500 espécies.** Série Biodiversidade 43. Brasília, 2011.

BRASIL (d). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Instrução Normativa nº 35. Anexo I: **Definições e normas sobre as especificações e as garantias, as Tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos Corretivos de acidez, corretivos de alcalinidade, corretivos de Sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à Agricultura.** 4 de julho de 2006.

BRASIL (e). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Resolução - RDC nº 44.** Brasília, 2012.

BRASIL (f). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Esclarecimento:** situação do produto Hidrogel Aqualift. Brasília, 2014.

BRASIL (g). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Cosméticos: Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos.** Séries Temáticas: Qualidade, v.1, 2004.

BRASIL (h). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA. **Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos.** Brasília, 2013.

BRES, W.; WESTON, L.A. Influence of gel additives on nitrate, ammonium, and water retention and tomato growth in a soilless medium. *Horticulture Science*, v.28, n.10, p.1005-1007, 1993. In: AZEVEDO, T.L.F; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A.C.A. **Uso de hidrogel na agricultura**. Revista do Programa de Ciências Agroambientais, Alta Floresta, v.1, n.1, p.23-31, 2002.

BROWING, B.L. **The Chemistry of Wood**. New York: Interscience, 1963. 574p.

BRUM, S.S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do Café para produção de novos materiais**. Dissertação (mestrado). Universidade federal de Lavras. Lavras-MG, 2007.

BUSTAMANTE, J.A. B; BITENCOURT, M.D. 2002. Mapeamento temático de fisionomias de Cerrado usando classificação supervisionada *Fuzzy*. In: MONTORO, G.R. **Morfologia de Plântulas de Espécies Lenhosas do Cerrado**. Dissertação (mestrado). Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

CHANG, C.; ZHANG, L. **Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects**. *Carbohydrate Polymers*, 84. p.40–53. 2011.

COVIELLO, T.; MATRICARDI, P.; MARIANECCI, C.; ALHAIQUE, F. **Polysaccharide hydrogels for modified release formulations**. *Journal of Controlled Release*, v.119, p.5–24, 2007.

CURATEC. Disponível em <<http://www.curatec.com.br/ver-produtos/>>. Acesso em: 10/10/2014

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Embrapa. **Água na Agricultura: Análise da disponibilidade hídrica na safra 2014/2015**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agua-na-agricultura/observatorio/analise-da-disponibilidade-hidrica-na-safra-2014-2015-inicio-da-safra-ate-12-02-15>>. Acesso em: 12/02/2015.

FAHN, A. **Plant anatomy**. Londres, Inglaterra: Pergamon Press; 4º ed. 1990.

FLORY, P. J.; REHNER, J. J. **Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II: Swelling**. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, p.521-526, 1943.

GERICKE, M.; TRYGG, J.; FARDIM, P. Functional Cellulose Beads: Preparation, Characterization, and Applications. *Chemical Review*, v. 113, p.4812–4836, 2013.

GIACOMINI, S.J; AITA, C; VENDRUSCOLO, E.R.O; CUBILLA, M; NICOLOSO, M.R, FRIES, S. **Matéria seca, relação C/N e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio em misturas de plantas de cobertura de solo**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, vol. 27, n. 2, p. 325-334, 2003.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, E.B.J. **Determinação do teor de Lignina em material lenhoso: método Klason modificado**. *O Papel*, v.47, n.8, p.36-38, 1986.

GONSALVES, A.A.; ARAÚJO, C.R.M.; SOARES, N.A.; GOULART, M.O.F.; ABREU, F.C. **Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana**. Química Nova, São Paulo, v.34, n. 7, 2011.

GONZALEZ, R.S. **Preparação, caracterização morfológica e aplicações de hidrogéis de P(N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico)**. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

GOOGLE MAPS. Disponível em: <<http://goo.gl/maps/mrq4t>>. Acesso em: 16/07/2013

GORIN, P. A.J.; TEIXEIRA, A. Z.A.; TRAVASSOS, L. R.; LABOURIAU, M. L. S; IACOMINI, M. **Characterization of carbohydrate components of an unusual hydrogel formed by seed coats of *Magonia pubescens* (Tingui)**. Carbohydrate Research 282. 325-333p. 1996.

GUARIM NETO, G.; SANTANA, S. R. **A família Sapindaceae para a flora do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. In: Simpósio sobre recursos naturais e sócio econômicos do pantanal 3. Corumbá-MT, 2000.

GUILHERME, M.R. **Desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes para uso eficiente de água**. Universidade Estadual do Maringá, 2006.

GUIMARÃES, V.P.; SILVA, I. G. da; SILVA, H.H.G. da; ROCHA, C. **Atividade Larvicida do Extrato Bruto Etanólico da Casca do Caule de *Magonia Pubescens* St. Hil. sobre *Aedes Afbopictus* (Skuse, 1894) (DIPTERA, CULICIDAE)**. Revista de Patologia Tropical vol. 30, p.243-249. 2001.

GURGEL, L.V.A.; **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.

IDOBRO, H.J; RODRÍGUEZ, A.M; ORTÍZ, J.E.D. **Comportamiento del Hidrogel em Suelos Arenosos**. Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, n.9, p.33-37, 2010.

ISIKVER, Y; SARAYDIN, D. **Environmentally Sensitive Hydrogels: N-isopropyl acrylamide/ Acrylamide/ Mono-, Di-, tricarboxylic Acid Crosslinked Polymers**. Polymer Engineering and Science, 2014.

JACK SCHAEFFER, O.D. & BEITING, J. **The Early History of Contact Lenses**. Disponível em: <[http://legacy.revoptom.com/contactlens/pdf/clp\\_3.pdf](http://legacy.revoptom.com/contactlens/pdf/clp_3.pdf)>. Acessado em 29/06/2014.

JOLY, C.A; FELIPPE, G.M.; DIETRICH, S.M.; CAMPOS- TAKAKI, G.M. **Physiology of germination and seed gel analysis in two populations of *Magonia pubescens* St. Hil**. Revista Brasileira de Botânica. Vol. 3, 1980.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, E.P.A. **Wood and Cellulosics: Industrial Utilization, Biotechnology, Structure and Properties**. Ellis Horwood, 1987. 1130p.

KISER P.; SIEGEL, L. **A Molecular Condom Against AIDS**. University of Utah, 2006. Disponível em: < <http://www.unews.utah.edu/old/p/111706-2.html>>. Acesso em 11/11/2014.

KONO, H.; FUJITA, S. **Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride**. Carbohydrate Polymers, 87. p.2582– 2588. 2012.

KONO, H.; FUJITA, S; OEDA, I. **Comparative Study of Homogeneous Solvents for the Esterification Crosslinking of Cellulose with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Dianhydride and Water Absorbency of the Reaction Products**. Journal of Applied Polymer. 2013.

LIMA, B.V. **Avaliação de propriedades físico-químicas de sistemas a base de corboximetilcelulose e poli(n\_isopropilacrilamida) em soluções aquosas para aplicação na indústria do petróleo**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós graduação em Química, Natal-RN, 2014.

LIMA, J. E. F. W.; SILVA, E. M. da. **Contribuição hídrica do Cerrado para as grandes bacias hidrográficas brasileiras**. In: Simpósio de Recursos Hídricos do Centro-Oeste –SIMPORH, 2. Campo Grande-MS, 2002.

LIU, C.F; SUN, R.C; ZHANG; A.P; REN, J.L. **Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium**. Carbohydrate Polymers v.68 p.17–25, 2007.

LEONARDI, G.R.; GASPAR, L.R.; CAMPOS, P.M.B.G.M. **Study of pH variation on the skin using cosmetic formulation with and without vitamins A, E or ceramide: by a non-invasive method**. Anais Brasileiros de Dermatologia, Rio de Janeiro-RJ, v.77, nº.5, p.563-569, 2002.

LOPES, J. L.W.; da SILVA, M.R.; SAAD, J.C.C.; ANGÉLICO, T. dos S. **Uso de hidrogel na sobrevivência de mudas de *eucalyptus urograndis* produzidas com diferentes substratos e manejos hídricos**. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 20, nº. 2, p.217-224, 2010.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 3.ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, v.1, 327p, 2000.

MACEDO, M.C. de; SCALON, S.P.Q.; SARI, A.P.; SCALON FILHO, H.; ROSA, Y.B. C.J.; ROBAINA, A.D. **Biometria de frutos e sementes e germinação de *Magonia pubescens* st.hil (sapindaceae)**. Revista Brasileira de Sementes, v.31, nº 2, p.202-211, 2009.

MALDA, J.; VISSER, J.; MELCHELS,F.P.; JÜNGST,T.; HENNINK,W.E.; DHERT, W.J.A.;GROLL, J. HUTMACHER, D.W.**25th Anniversary Article: Engineering Hydrogels for Biofabrication**. Advanced Materials, v.25, p.5011–5028, 2013.

MARQUES, P.A.A.; BASTOS, R.O. **Uso de diferentes doses de hidrogel para produção de mudas de pimentão**. Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia, v.3, nº.2, p.53-57, 2010.



MARCONATO, J.C.; FRANCHETTI, S.M.M. **Polímeros superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros.** Química Nova na Escola, nº.15, 2002.

MESHITSUKA, G.; ISOGAI, A. **Chemical structures of cellulose, Hemicellulose and Lignin.** In: HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). Chemical modification of lignocellulosic materials. New York: M. Dekker. p.35-96, 1996.

MUKHOPADHYAYA, P.; SARKAR, K.; BHATTACHARYA, S.; BHATTACHARYYA, A.; MISHRA, R.; KUNDU, P.P. **pH sensitive N-succinyl chitosan grafted polyacrylamide hydrogel for oral insulin delivery.** Carbohydrate Polymers 112 p. 627–637, 2014.

NARJARY, B.; AGGARWAL, P.; SINGH, A.; CHAKRABORTY, D.; SINGH, R. **Water availability in different soils in relation to hydrogel application.** Geoderma 187–188, p. 94–101, 2012.

NETO, A.F. **Utilização de lodo de estação de tratamento de água na produção de mudas de árvores com ocorrência no Cerrado.** Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Goiás, PPGEMA, Goiânia-GO, 2011.

OLIVEIRA, C.M.R. de; IACOMINI, M.; ALQUINI, Y.; GORIN, P.A.J. **Microscopic and NMR analysis of the external coat from seeds of *Magonia pubescens*.** New Phytologist. 501-509p. 2001. (a)

OS Alginatos e suas múltiplas aplicações. São Paulo: FoodIngredients Brasil nº 26, 2013.

PAULA, J.E.; ALVES, J.L.H. **Madeiras nativas: anatomia, dendrologia, dendrometria, produção e uso.** Brasília- DF: Fundação Mokiti Okada, 541p.1997.

PENG, F.; GUANA, Y.; ZHANGA, B.; BIANA, J.; RENB, JUN-LI; YAOA, CHUN-LI; SUN, RUN-CANG. **Synthesis and properties of hemicelluloses-based semi-IPN hydrogels.** International Journal of Biological Macromolecules, vol.65, p.564–572. 2014.

RIBEIRO, C. A; LEYVA, M.E; QUEIROZ, A.A.A. de. **Síntese eletro-iniciada e caracterização de hidrogéis termosensíveis de Poli (n-isopropilacrilamida).** Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Natal-RN, 2012.

RIBEIRO, J.F.; WALTER, B.M.T. Fitofisionomias do Bioma Cerrado. In: SANO, S.M.; ALMEIDA, S.P. **Cerrado: ambiente e flora.** Planaltina: EMBRAPA-CPAC, p.89-168.1998.

RICCI, M, S, F; NEVES, M,C,P. **Cultivo do Café Orgânico.** Embrapa Agrobiologia, Sistemas de Produção, 2ª ed, 2006.

SALGADO-LABOURIAU, M. L. **A semente de *Magonia pubescens* St. Hill: Morfologia e germinação.** Anais da Academia Brasileira de Ciências, Brasil, v. 45, n.3/4, p.501-537, 1973.

SANO, S.M.; ALMEIDA, S.P. **Cerrado: ambiente e flora.** Planaltina: EMBRAPA-CPAC, p.89-168.1998.

SANO, S.M.; ALMEIDA, S.P; RIBEIRO, J.F. **Cerrado: ecologia e flora vol.1.** Brasília-DF: Embrapa Cerrados, p.87.2008.

SCHMIDT, D. M.; DA SILVA, B.B.R. ; FERREIRA, C.A. **Síntese e caracterização de hidrogéis poliméricos superabsorventes para uso na agricultura.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 20. Joinville-SC, 2012.

SEGAL, L. et al. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer.** Textile Res. Journal, v.29, p.786, 1959

SEOUD, O.A.E.L.; **Solventes "verdes":** química e aplicações de líquidos iônicos em catálise; colóides, e derivatização de biopolímeros. (Projeto de pesquisa) Fapesp, 2013.

SILVA JUNIOR, M. C. da - **100 Árvores do Cerrado:** Guia de Campo, Brasília, 244p. 2005.

SILVA, L. B. J. **Novo Hidrogel eletro, pH e termoresponsivo para aplicações em Músculos Artificiais e Atuadores.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas – PPGEMM. Belo Horizonte/MG, 2007.

SILVA, I.G; SANTOS, A.H. FERRI, P.H.; ALVES, F.B.N. MELO, R.Q.; PEIXOTO, L.; SILVA. H.H.G.; ELIAS CN, ISAC E, LIRA KS. CAMARGO, M.F. **Ação larvicida de extrato bruto etanólico de *Magonia pubescens* St. Hil (tingui-do-Cerrado), sobre o *Aedes aegypti* (Lin.) em laboratório.** Revista de Patologia Tropical vol. 25, pág. 51-59. 1996.

SOUSA-SILVA, J. C. **A Biodiversidade do Cerrado e a cultura do algodão.** In: Congresso Brasileiro do Algodão, 4. Goiânia-GO. Palestra. 2003.

TREVORS, J.T.; POLLACK, G.H. **Hypothesis: the origin of life in a hydrogel environment.** Progress in Biophysics and Molecular Biology, vol.89, p.1–8.2005.

UOW researchers win gates foundation grant to make next generation condoms. Austrália: University of Wollongong, 2014. Disponível em: <<http://media.uow.edu.au/releases/UOW172712.html>>. Acesso em 11/11/2014.

WANG, X.; LIU, S.; ZHAO, Q.; LI, N.; ZHANG, H.; ZHANG, X.; LEI, X. ZHAO, H.; DENG, Z. QIAO, J.; CAO, Y.; NING, L.; LIU, S.; DUAN, E. **Three-dimensional hydrogel scaffolds facilitate in vitro self-renewal of human skin-derived precursors.** Acta Biomaterialia vol.10 p.3177–3187. 2014.

YANG, D.; PENG, S.; HARTMAN, M. R.; GUPTON-CAMPOLONGO, T.; RICE, E.J.; CHANG, A. K.; GU, Z.; LU, G. Q. (MAX); LUO, D. **Enhanced transcription and translation in clay hydrogel and implications for early life evolution.** Disponível em: <<http://www.nature.com/srep/2013/131107/srep03165/pdf/srep03165.pdf>>. Acesso em 23/11/2014.

YOSHIMURA, T.; MATSUO, K.; FUJIOKA, R. **Novel Biodegradable Superabsorbent Hydrogels Derived from Cotton Cellulose and Succinic Anhydride: Synthesis and Characterization.** Journal of Applied Polymer Science, V.99, p.3251–3256, 2006.