



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS
SUPERABSORVENTES A PARTIR DE QUITOSANA E
POLIACRILONITRILA**

CAROLINE MOTTA

Florianópolis
novembro/2009

Caroline Motta

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS
SUPERABSORVENTES A PARTIR DE QUITOSANA E
POLIACRILONITRILA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Dr. Mauro César Marguetti Laranjeira

Florianópolis
novembro/2009

Caroline Motta

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS
SUPERABSORVENTES A PARTIR DE QUITOSANA E
POLIACRILONITRILA**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mauro César Marguetti Laranjeir
Orientador

Dra. Rosely Aparecida Peralta

Dra. Maryene Alves Camargo

Florianópolis
novembro/2009

É com muita satisfação
que dedico este trabalho
aos meus pais Levi e
Regina, que sempre
apostaram tudo em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças para nunca desistir apesar das dificuldades.

A toda minha família, em especial aos meus pais Levi e Regina, e a minha irmã Gislana, pelo amor, valores ensinados, exemplo de vida, e principalmente pelo apoio nos momentos difíceis e pela compreensão quando eu estive ausente. Vocês são a coisa mais importante da minha vida!

As amigas/irmãs Marcela e Paula, que apesar da distância estiveram sempre presentes, e a Renata. Pra todas as horas.

Aos amigos Monique, Alessandra, Francielly, Isadora, Dieguinho, Tiago, Tito, Pedro, Fabrício, Julinho, Elaine, Betha, Nine, Misael, Leko, Rodrigo, La Cuca, Gabi, Bode, Morça. Vocês são indispensáveis, agradeço a cada um por fazerem parte da minha vida, afinal ninguém é feliz sem ter amigos.

Aos amigos do QUITTECH pelo apoio e companheirismo, em especial ao Alexandre e a Denice, pela colaboração em algumas etapas deste trabalho.

Ao professor Dr. Mauro C. M. Laranjeira pela oportunidade e pela confiança em mim depositada.

As doutoras, Rosely A. Peralta e Maryene A. Camargo, por aceitar gentilmente o convite para participar da banca examinadora.

Aos professores que contrubuíram para minha formação.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, por toda a atenção.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço físico fornecido.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
RESUMO.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. <i>Biocopolímero Quitosana (QTS)</i>	8
2.2. <i>Poliacrilonitrila (PAN)</i>	10
3. OBJETIVOS.....	12
3.1. <i>Objetivo Geral</i>	12
3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	12
4. METODOLOGIA.....	13
4.1. <i>Materiais</i>	13
4.2. <i>Métodos</i>	13
4.2.1. <i>Síntese do Hidrogel QTS-PAN</i>	13
4.2.2. <i>Caracterização do Hidrogel QTS-PAN</i>	14
4.2.2.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	14
4.2.2.2. <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	14
4.2.2.3. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	14
4.2.2.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX)</i>	15
4.2.2.5. <i>Grau de intumescimento (%GI)</i>	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
5.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	16
5.2. <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	18
5.3. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	20
5.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	21
5.5. <i>Determinação do Grau de Intumescimento (%GI)</i>	24
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	26
7. PERSPECTIVAS.....	28
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

QTS	Quitosana
PAN	Poliacrilonitrila
QT	Quitina
HS	Hidrogel Superabsorvente
FTIR	Espectroscopia no infravermelho
TG	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
T_g	Transição Vítrea
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Energia dispersiva de raios X
%GI	Grau de intumescimento
M₀	Massa dos hidrogéis no tempo zero (estado seco) no estudo do grau de intumescimento
M_t	Massa dos hidrogéis no tempo t no estudo do grau de intumescimento

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura molecular da: (a) QT e (b) QTS.	8
Figura 2	Estrutura molecular da PAN.	11
Figura 3	Mecanismo de reação proposto para a hidrólise básica de QTS com a PAN: (1) intermediário naitiridina de cor laranja e (2) produto amarelo.	16
Figura 4	Espectro no infravermelho da QTS; PAN e mistura física QTS+PAN respectivamente.	17
Figura 5	Espectro no infravermelho dos hidrogéis: (A) QTS_PAN 50/50; (B) QTS_PAN 55/45; (C) QTS_PAN 60/40; (D) QTS_PAN 75/25; (E) QTS_PAN 85/15.	18
Figura 6	Termogramas da QTS, PAN e dos HS de QTS com diferentes concentrações de PAN.	19
Figura 7	Termogramas de DSC da QTS e PAN puros, e dos hidrogéis superabsorventes QTS_PAN 85/15; QTS_PAN 75/25; QTS_PAN 60/40; QTS_PAN 55/45; QTS_PAN 50/50.	21
Figura 8	Micrografias das partículas dos polímeros puros com diferentes aumentos: (a) QTS e (b) PAN.	22
Figura 9	Micrografias das superfícies dos HS de QTS com diferentes concentrações de PAN e suas respectivas análises químicas.	24
Figura 10	Grau de intumescimento dos HS.	25

RESUMO

Polímeros hidrogéis são aqueles capazes de reter entre 20 e 100% de água em relação ao seu peso total. Quando o conteúdo de água ultrapassa 100% estes hidrogéis são denominados como hidrogéis superabsorventes (HS). Os polímeros superabsorventes têm sido amplamente aplicados em produtos de cuidado pessoal, materiais para a agricultura, matrizes para liberação controlada de fármacos entre outros. Na agricultura, o potencial de aplicação está relacionado ao melhoramento das condições ecológicas em áreas desertificadas ou em vias de desertificação, podendo o superabsorvente ser o suporte da vida nestas áreas; atenuação do impacto da seca; incremento da retenção da água à superfície em solos aráveis, proporcionando melhores condições de germinação às culturas. Esta ação pode revelar-se indispensável ao processo produtivo em situações onde a escassez de água é o fator limitante. Neste contexto, polímeros como quitosana (QTS) pura ou associada a outros polímeros apresentam forte potencial para as aplicações acima citadas.

Foram preparados neste trabalho, HS à base do biopolímero QTS com o polímero poliacrilonitrila (PAN) através de hidrólise alcalina. A reação do ânion alcóxido da QTS com os grupos nitrila da PAN, formam redes tridimensionais com habilidade de intumescer em soluções aquosas. Os principais grupos funcionais da QTS, PAN e do hidrogel formado, foram inicialmente caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Na análise termogravimétrica (TG) verificou-se um aumento da estabilidade térmica proporcional ao aumento da concentração de PAN no hidrogel. Por meio dos termogramas da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi possível observar uma única temperatura de transição vítrea para os HS que sugere a formação de apenas uma fase. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a morfologia dos HS, constatando a formação das redes tridimensionais. O grau de intumescimento (%GI) dos HS alcançou o seu máximo em aproximadamente 10 min, atingindo um intumescimento de mais de 1000%. O aumento da concentração de PAN promoveu um elevado grau de intumescimento para as diferentes composições dos HS.

Palavras-chave: Quitosana, Poliacrilonitrila, Hidrogel Superabsorvente

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte dos hidrogéis desenvolvidos tem como matéria-prima polímeros sintéticos. Estes polímeros são principalmente de origem petroquímica, que é uma fonte não renovável e de baixa degradabilidade.

A necessidade de buscar alternativas ecológicas fez com que nos últimos anos se desenvolvessem hidrogéis à base de polissacarídeos já que muitos são atóxicos e/ou biodegradáveis.

A absorção de fluídos fisiológicos constitui a aplicação mais frequente para os hidrogéis superabsorventes (HS). Nesta aplicação, a utilização do mesmo tem como objetivo diminuir a toxicidade, aumentar a biodegradabilidade e aumentar o poder de absorção.

É comum a aplicação de polímeros superabsorventes como suporte para medicamentos a serem difundidos de forma progressiva no organismo. Além destas aplicações HS são utilizados também no revestimento de materiais cirúrgicos e na fabricação de lentes de contato flexíveis já que alguns materiais superabsorventes possuem transparência em relação à radiação visível e estabilidade.

Outra aplicação interessante de hidrogéis é na agricultura. Sendo a água indispensável à vida na Terra, um dos mais graves problemas com que a agricultura tem-se confrontado é a sua escassez, o que dificulta o desenvolvimento e a sobrevivência das plantas e conseqüentemente diminuição da produção agrícola.

Os polímeros superabsorventes, devido à sua grande capacidade de absorção de água, podem revelar-se muito úteis nestes casos, melhorando a capacidade de retenção da água. Os hidrogéis também podem contribuir para diminuir os problemas de contaminação dos solos e águas subterrâneas, resultante da lixiviação de fertilizantes, fitofármacos e respectivos produtos de biodegradação. Assim, ao absorverem e armazenarem a água e os nutrientes do solo, os polímeros constituem reservas que permitirão o crescimento sustentado das plantas.

Portanto, pode-se dizer que o interesse fundamental do uso de HS na agricultura baseia-se na melhor gestão da água, com a conseqüente redução de custos de irrigação e aumento de produtividade. Esta ação pode revelar-se indispensável ao processo produtivo em situações onde a escassez de água é o fator limitante.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Hidrogéis são materiais poliméricos que através de ligações cruzadas formam uma rede tridimensional hidrofílica de cadeias poliméricas. Estes materiais possuem como característica principal a capacidade de absorver e reter água em sua estrutura, sem ocorrer a dissolução do mesmo.^[1]

A história dos hidrogéis se iniciou na década de 1950 quando Wichterle e Lím sintetizaram o primeiro hidrogel a partir do copolímero 2- hidroxietil metacrilato com etileno- dimetilacrilato, sendo este o primeiro biomaterial designado para aplicação médica, usado inicialmente como lentes de contato. Mais tarde, outros hidrogéis foram empregados na área de implantes devido a sua biocompatibilidade. O sucesso comercial das lentes de contato estimulou novas pesquisas e interesse nos hidrogéis levando ao desenvolvimento de hidrogéis “inteligentes”, que mudam suas propriedades de acordo com estímulos externos, como alterações de temperatura, pH e campo elétrico.^[2]

Os materiais poliméricos mais eficientes em absorver água são aqueles que carregam certo caráter iônico em sua estrutura, uma vez que a repulsão é importante para promover o intumescimento do polímero em fluídos aquosos.^[1, 2]

Polímeros hidrogéis são aqueles capazes de reter entre 20-100% de água em relação ao peso total, porém quando a quantidade de água ultrapassa 100% estes hidrogéis são denominados hidrogéis superabsorventes. A absorção e a difusão de solutos através da rede polimérica do hidrogel é determinada pelo intumescimento apresentado pelo mesmo.^[3]

O mecanismo de absorção de água pelo hidrogel seco começa com a hidratação dos grupos polares e hidrofílicos. Quando os grupos polares são hidratados, a rede se expande e expõem os grupos hidrofóbicos, que também podem interagir, através de forças de van der waals, com as moléculas de água. Após os sítios hidrofílicos e hidrofóbicos interagirem com as moléculas de água, a rede polimérica absorve uma quantidade de água adicional devido a uma força osmótica realizada pela rede em direção à diluição infinita. Esta expansão adicional é limitada pelas ligações cruzadas covalentes, levando assim a uma força de retenção elástica na cadeia. Com isso o hidrogel atingirá o equilíbrio de expansão. A expansão causada pela água adicional absorvida é chamada de “água livre”. Acredita-se que essa água livre preencha os espaços vazios da rede polimérica.^[4]

Poros podem ser formados por separação de fase durante a síntese do gel ou podem existir como microporos dentro da própria rede do polímero. Quanto maior o número de poros, maior é o intumescimento dos HS, por isso, determinar a quantidade e o tamanho dos poros é de grande importância na aplicação desses hidrogéis em processos de separação ou concentração de macromoléculas.^[5]

A composição dos polímeros pode ser facilmente modificada, levando a uma mudança na permeabilidade e difusão de solutos através da rede polimérica dos mesmos.^[6,7]

Recentemente, considerável interesse tem sido gerado no desenvolvimento dos HS poliméricos como ferramenta para remoção de íons metálicos poluentes na superfície das águas. A grande maioria dos metais tóxicos poluentes é proveniente de produtos industriais e processos metalúrgicos. A concentração desses metais deve ser reduzida para satisfazer sempre os critérios legislativos e principalmente de sustentabilidade.^[8]

Os polímeros superabsorventes têm sido amplamente aplicados como sorventes em produtos de cuidado pessoal como fraldas infantis, produtos de higiene feminina, e produtos para incontinência. Estes polímeros também atraem atenção para uma variedade de aplicações mais especializadas, incluindo as matrizes de imobilização enzimática, biosorventes em cromatografia, materiais para a agricultura, e matrizes para liberação controlada de medicamentos.^[9]

Na agricultura esses materiais devem obedecer alguns requisitos tais como biodegradação, altíssimo intumescimento e baixo custo de produção. O aspecto econômico é um fator importante que deve ser considerado em síntese de HS com aplicações voltadas para a agricultura.^[10]

A adição desses hidrogéis no solo, além de elevar a disponibilidade de água, reduz as perdas por percolação, lixiviação de nutrientes, melhora a aeração e drenagem do solo, acelerando o desenvolvimento do sistema radicular e da parte aérea das plantas.^[11]

As matrizes de HS podem ser obtidas a partir de uma grande diversidade de polímeros, como por exemplo, acrilamida hidrolisada, acrilatos (sais de ácido acrílico), carboximetilcelulose, alginato, poli(álcool vinílico), polissacarídeos como no caso deste trabalho a quitosana (QTS), entre outros.^[11]

2.1. Biopolímero Quitosana (QTS)

A quitosana, constituída por unidades 2-acetoamido-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose ligadas por ligações $\beta(1-4)$, é um biopolímero hidrofílico natural de cadeia linear derivado da quitina (QT), que é um constituinte da carapaça de crustáceos, exoesqueletos de mosquitos e paredes celulares de fungos.^[12] A QT é o segundo biopolímero natural mais abundante depois da celulose.

As propriedades da QTS são muito dependentes do grau de desacetilação. Assim, a conversão de QT em QTS consiste na N-desacetilação da cadeia polimérica, na presença de solução básica a 100–160°C em poucas horas. Para completa desacetilação o tratamento alcalino pode ser repetido, porém há perda de massa molar, visto que os grupos acetila são retirados. Desta forma, qualquer polímero QT que possua grau de desacetilação acima de 60%, pode ser considerado QTS.^[13]

A QTS possui grupos funcionais tais como hidroxilas, amins e amidas, que podem atuar como doadores ou receptores de ligações de hidrogênio, e a modificação química destes grupos permite a obtenção de numerosos materiais com diferentes possibilidades de aplicação.^[14,15,16]

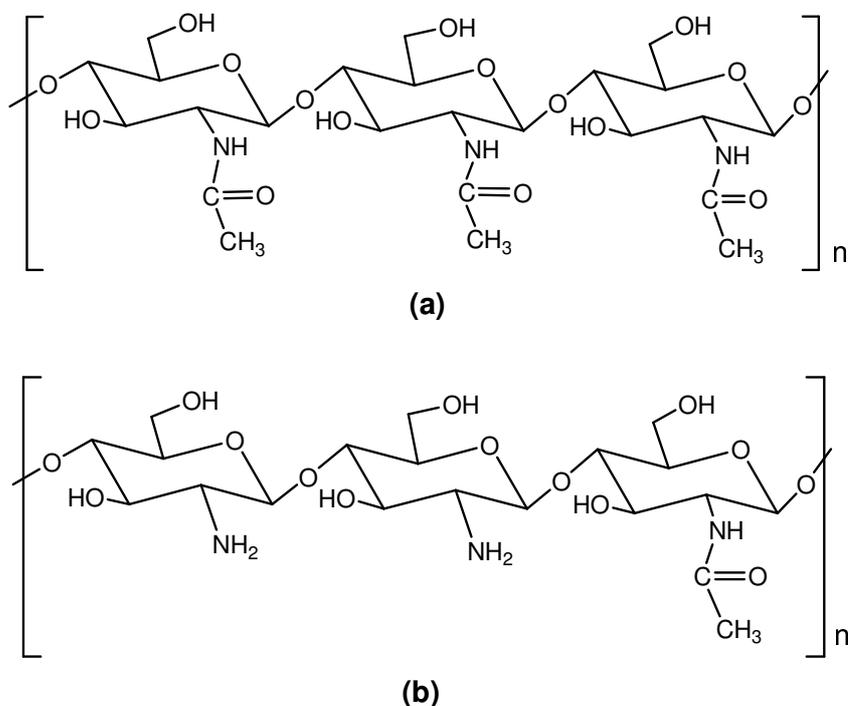


Figura 1. Estrutura molecular da (a) QT e (b) QTS.

A QTS é uma base fraca, sendo insolúvel em água e solventes orgânicos, porém é solúvel na maior parte dos ácidos orgânicos, como por exemplo, o ácido acético e fórmico e também em ácidos inorgânicos como o ácido clorídrico. Este polímero apresenta uma alta massa molar, com grupos hidroxila e amino reativos e acessíveis a diferentes modificações químicas. Adicionalmente, os grupos amino fazem da QTS um dos poucos polieletrólitos catiônicos ($pK_a \approx 6,5$) existentes na natureza. Esta basicidade torna a QTS solúvel em soluções aquosas ácidas com $pH < 6,5$, que quando dissolvida apresenta carga positiva nos grupos $-NH_3^+$, os quais aderem à superfícies de carga negativa, como compostos polianiônicos, oxianions aniônicos e complexos aniônicos de íons metálicos. Devido à solubilidade da QTS em ácidos orgânicos, os mesmos formam soluções viscosas (géis) com ótimas propriedades reológicas, tais como a viscosidade e plasticidade.^[1,14,17,18]

Devido à natureza de sua configuração química e as suas propriedades, tais como: sua abundância, não toxicidade, hidrofiliçidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e propriedades antibacterianas, materiais formados por QTS têm sido largamente empregados, preparados na forma de filmes, géis e esferas, para os mais diversos fins, como na agricultura, em produtos de higiene pessoal, em cosméticos, na indústria alimentícia e no tratamento de água e esgoto. Podem ser utilizados também em diversas áreas tecnológicas como biotecnologia, em produtos biomédicos (pele artificial, adesivos cutâneos ou curativos, lentes de contato, etc.) e sistemas de liberação controlada de fármacos (na forma de comprimidos, microcápsulas e adesivos transdérmicos).^[2,7,10,15,19,21,22]

2.2. Poliacrilonitrila (PAN)

A poliacrilonitrila é uma macromolécula obtida pela polimerização da acrilonitrila (CH_2CHCN) em presença de catalisadores como o cátion férrico e os ânions persulfato e bissulfato. Pode ser preparada também a partir de polimerização radicalar convencional utilizando iniciadores (Azobisisobutironitrila - AIBN, peróxidos) com temperatura próxima a $100\text{ }^\circ\text{C}$. É solúvel em dioxanona, carbonato de etileno, dimetilsulfóxido (DMSO), cloroacetona, dimetil fosfito, dimetil sulfona, ácido sulfúrico, ácido nítrico e dimetilformamida (DMF).^[23,24]

O monômero para a produção da PAN, a acrilonitrila (AN), foi descoberto em 1893 pelo químico francês C. Moreau, pela desidratação de etilenocianidrina ou metanolacetona ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) com pentóxido de fósforo. Mas foi somente no início dos anos 30 que apareceram as primeiras aplicações para a macromolécula, em borrachas resistentes à gasolina e ao óleo. À medida que se conheciam as propriedades da PAN e ela se evidenciava como um material infusível, de fácil polimerização e baixo custo, inúmeros cientistas corriam na busca dos solventes apropriados para o polímero.^[23]

Acrilonitrila (AN) é um monômero hidrofóbico que possui um grupo nitrila (-CN) em sua estrutura. A reticulação da acrilonitrila em polissacarídeos, como amido e quitosana, têm sido foco de estudo para pesquisadores. Quando os grupos nitrila são hidrolisados eles se convertem para grupos amida (CONH_2) e carboxila (COOH). Hidrogéis aniônicos podem ser obtidos por saponificação da PAN enxertadas em amido e quitosana.^[25]

A PAN se caracteriza principalmente por não ser fusível uma vez que o aquecimento acima de $180\text{ }^\circ\text{C}$ provoca a ciclização dos grupamentos nitrila (CN). Esta propriedade, que é desfavorável para conformação termoplástica do polímero, é aproveitada com o propósito de obtenção de um material de alto valor agregado e tecnológico, conhecido como fibra de carbono.^[24]

O Brasil já teve duas fábricas de fibras acrílicas, mas atualmente apenas uma fábrica instalada em São José dos Campos/SP produz fibras de PAN. Na América do Sul, além do Brasil, existe produção de fibras acrílicas somente no Peru. Atualmente o maior produtor e consumidor de fibras acrílicas do mundo é a China

que produziu em 2007 aproximadamente 839.000 toneladas e em segundo está o Japão, com 235.000 t/ano.^[24]

A principal aplicação da PAN é na produção de fibras acrílicas, basicamente destinadas a aplicações têxteis e produção de fibra de carbono, que possui uma produção mundial pequena se comparada com o mercado têxtil, ficando na ordem de 35.000 t/ano. A fibra de carbono pode ser também produzida com outros precursores, porém a PAN possui a vantagem de originar fibras de carbono de alta resistência para uso militar e aeronáutico. Cerca de 95% da fibra de carbono produzida no mundo utilizam a PAN como precursora.^[24]

Além de serem usados na produção de fibras de carbono, os copolímeros de AN são usados também na produção de matéria têxtil, borrachas e em aplicações de adesivos e revestimento. São usados também em materiais termoplásticos como mangueiras, juntas, superfícies do rolo de impressão, diafragmas e em acessórios de encanamento.^[24]

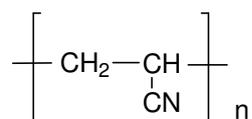


Figura 2. Estrutura molecular da PAN.

O polímero PAN é um polímero que tem sido intensamente estudado por possuir boas propriedades mecânicas, porém o mesmo é hidrofóbico e possui baixa densidade. A hidrofobicidade da PAN pode ser reduzida através da adição de polímeros hidrofílicos como poli (álcool vinílico) (PVA), poli (vinil pirrolidona) (PVP), poli (etileno glicol) (PEG) e quitosana (QTS).^[26]

3 OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar hidrogéis superabsorventes a partir da hidrólise alcalina da QTS em diferentes concentrações de PAN.

3.2. Objetivos específicos

- Preparar os HS a partir de QTS e PAN através de hidrólise alcalina;
- Avaliar através de espectroscopia no infravermelho (FTIR) as bandas de absorção características da QTS, PAN e dos hidrogéis modificados QTS/PAN;
- Avaliar a estabilidade térmica dos hidrogéis através de análise termogravimétrica (TG);
- Avaliar possíveis interações entre a PAN e a QTS na formação do hidrogel QTS/PAN utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC).
- Avaliar a morfologia dos HS através de um microscópio eletrônico de varredura e análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX);
- Determinar o grau de intumescimento (%GI) dos hidrogéis superabsorventes.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

O biocopolímero QTS, grau de desacetilação (%GD) 85%, com massa molar de $122400 \text{ g.mol}^{-1}$ foi obtido da Purifarma (São Paulo); poliacrilonitrila (PAN) grau de pureza de 94,5% foi obtida da Radici Fibras (São Paulo/SP). Todos os outros reagentes utilizados são de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia.

4.2. Métodos

4.2.1. Síntese do Hidrogel QTS-PAN

A síntese do HS foi realizada com base no método proposto por Pourjavadi e col.^[25], porém com algumas modificações.

Em um balão de três bocas foi solubilizado 0,5 g de QTS em 50 mL de ácido acético 2 % sob agitação, por aproximadamente 1 h. A solução foi precipitada com 40 mL de NaOH 1 mol.L^{-1} . A dispersão permaneceu sob agitação por 1h, após este tempo, adicionou-se PAN à solução de QTS em diferentes quantidades relativas de massa (QTS_PAN 85/15, QTS_PAN 75/25; QTS_PAN 60/40; QTS_PAN 55/45 e QTS_PAN 50/50). A mistura foi aquecida sob agitação constante utilizando um banho de óleo mineral, até $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para ocorrer a saponificação, que iniciou quando a solução apresentou coloração laranja. A saponificação foi mantida até que a coloração laranja obtida durante o aquecimento mudasse para amarelo claro, indicando o fim da reação. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e o pH ajustado com ácido acético 10% para 8,0. Adicionou-se 200 mL de etanol ao produto gelificado e após alguns minutos sob agitação, o hidrogel foi filtrado, lavado duas vezes com 50 mL de etanol e seco a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma estufa por 12 h. Após as 12 h o HS apresentou-se na forma de um pó amarelo claro que em contato com água forma um gel e aumenta consideravelmente de tamanho.

4.2.2. Caracterização do Hidrogel QTS/PAN

Os hidrogéis foram caracterizados por análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva de raio X (MEV-EDX) e determinação do grau de intumescimento (%GI)

4.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises no Infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr, utilizando o espectrômetro FTIR ABB-Bomem, modelo FTLA 2000 (Central de análises – Departamento de Química UFSC), a fim de observar as bandas de absorção características da QTS, PAN e dos hidrogéis QTS/PAN. O intervalo de frequência foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2.2.2. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no aparelho Shimadzu TGA 50 (Central de Análises - Departamento de Química, UFSC), com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e as variações de massa em função da temperatura dos HS formados. As análises foram efetuadas sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em uma faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Termogramas dos hidrogéis de QTS/PAN (10 mg) foram obtidos com um calorímetro diferencial de varredura (Shimadzu - DSC50) (Central de análises – Departamento de Química, UFSC). As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de avaliar possíveis interações entre a PAN e a QTS. As amostras foram analisadas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 25 a 400 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX)

A morfologia dos hidrogéis foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura acoplado ao EDX (energia dispersiva de raios X), marca Phillips, modelo XL 30 (LabMat – Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC). As amostras, previamente intumescidas em água, congeladas e liofilizadas, foram recobertas com uma fina camada de ouro para então obter as microfotografias.

A análise de EDX é uma aproximação indireta da porcentagem quantitativa e qualitativa dos elementos que compõem a amostra, já que o equipamento não registra a presença do N₂.

4.2.2.5. Grau de intumescimento (%GI)

Para determinar o grau de intumescimento dos HS (Laboratório QUITTECH - Departamento de Química, UFSC), 25 mg de amostra foram imersas em 2 mL de água destilada em tubos eppendorfs por um período de 30 min. Em intervalos de tempo pré - definidos (2, 3, 5, 10, 15, 20, e 30min) os tubos foram centrifugados por cinco minutos em uma centrífuga Sigma. Após a centrifugação, a água sobrenadante foi removida e o tubo foi seco e pesado a fim de comparar a massa do hidrogel intumescido com a massa inicial da amostra antes de ser submetida ao processo. As determinações foram feitas em triplicata e o grau de intumescimento de cada amostra no tempo t foi calculado pela equação 1.

$$\%GI = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

onde M_t e M₀ referem-se às massas das amostras intumescidas e secas, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O superabsorvente hidrogel híbrido foi preparado através de hidrólise alcalina da mistura quitosana-PAN utilizando uma solução de NaOH. Diferentes hidrogéis foram sintetizados variando apenas a concentração de PAN.

Durante a saponificação, que é iniciada quando a reação atinge 90 °C, ocorre a liberação de amônia devido à formação do intermediário (1) ciclo naftiridina (incluindo ligações conjugadas de iminas $-C=N-$) proveniente do grupo nitrila, fazendo com que a coloração da solução se torne laranja.^[25] Estes intermediários heterocíclicos foram posteriormente hidrolisados formando grupos amida e carboxilato, resultando na mudança de cor da solução de laranja para amarelo, indicando o fim da reação.

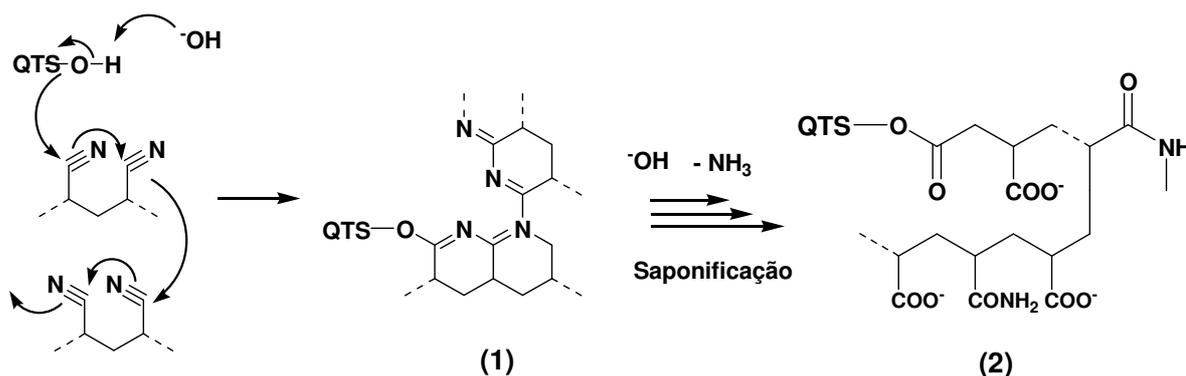


Figura 3. Mecanismo de reação proposto para a hidrólise básica de QTS com a PAN: (1) intermediário naftiridina de cor laranja e (2) produto amarelo.^[25]

5.1. Análise de infravermelho (FTIR)

A Figura 4 mostra o gráfico do espectro no FTIR da QTS, da PAN e de uma mistura física de quitosana e poliacrilonitrila (QTS+PAN) realizada para que fosse possível comparar com as bandas de absorção dos espectros dos hidrogéis obtidos e assim, sugerir se houve a interação entre os polímeros. Para a QTS pode-se observar as principais bandas de absorção características em 3428 cm^{-1} referente às ligações N-H das aminas e ligações O-H das hidroxilas, 2892 cm^{-1} das ligações C-H, 1636 cm^{-1} das ligações C=O da amida, 1382 cm^{-1} de ligações CH_2 e 1070 cm^{-1} de ligações simples C-O da cadeia cíclica. A PAN, apresentou uma banda de

absorção característica em 2247 cm^{-1} referente à ligação tripla da nitrila (CN). Observaram-se também no gráfico as bandas de absorção da mistura física QTS+PAN, que apresentou as bandas principais da QTS (3428 cm^{-1} das aminas e hidroxilas) e da PAN (2247 cm^{-1} da nitrila) porém, com menor intensidade. Com a hidrólise dos grupos nitrila, as mesmas são convertidas em grupos carboxilato.

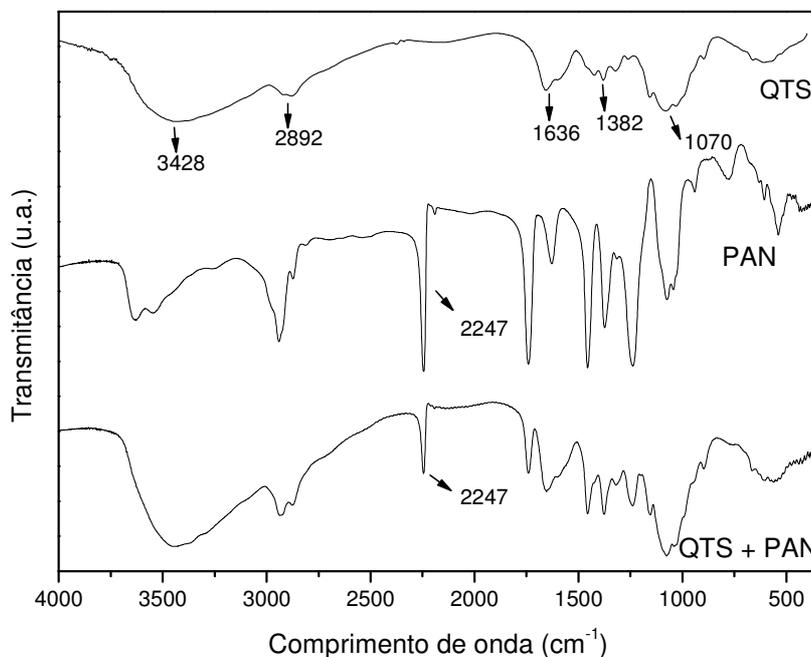


Figura 4. Espectro no infravermelho da QTS; PAN e mistura física QTS+PAN respectivamente.

A Figura 5 apresenta o gráfico de FTIR dos HS de QTS com diferentes concentrações de PAN. Observou-se para todos os hidrogéis formados o surgimento da banda em 1570 cm^{-1} devido à ligação C=O do ânion carboxilato, que é reconfirmado na banda em 1407 cm^{-1} , relacionado ao estiramento simétrico do ânion. A banda de absorção em 1675 cm^{-1} é atribuída às carbonilas dos grupos amida, sugerindo a formação do hidrogel esperado já que houve um deslocamento da banda em relação ao espectro da QTS. A banda em 2247 cm^{-1} dos grupos nitrila pode ser evidenciada para os HS com uma intensidade muito pequena, podendo ser relacionada a uma pequena quantidade de PAN que não reagiu. Todas as principais bandas podem ser observadas para todos os hidrogéis com composições diferentes de PAN formados.

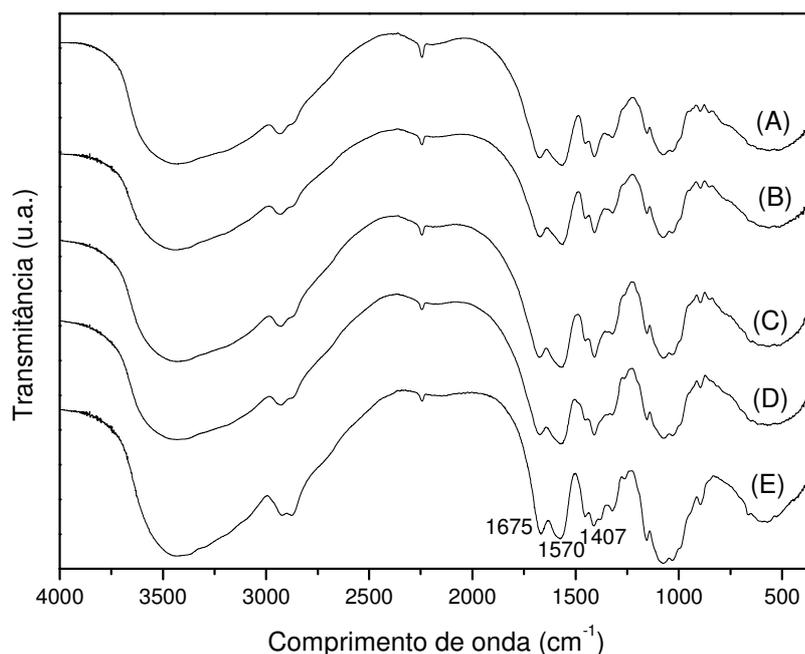


Figura 5. Espectro no infravermelho dos hidrogéis: (A) QTS_PAN 50/50; (B) QTS_PAN 55/45; (C) QTS_PAN 60/40; (D) QTS_PAN 75/25; (E) QTS_PAN 85/15.

5.2. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica consiste na obtenção de uma curva através da variação da perda ou ganho de massa em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

As amostras de QTS, PAN e dos hidrogéis de QTS com diferentes concentrações de PAN, foram submetidas à análise térmica com objetivo de determinar as temperaturas nas quais os polímeros começam a degradar. As curvas de TG são apresentadas na Figura 6.

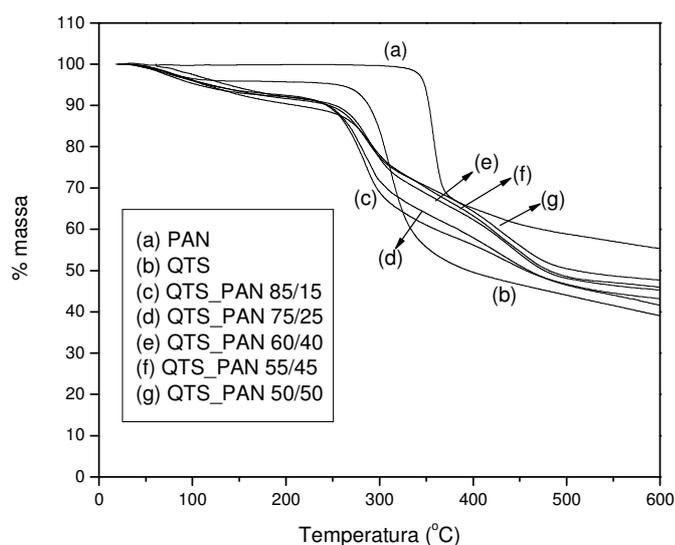


Figura 6. Termogramas da QTS, PAN e dos HS de QTS com diferentes concentrações de PAN.

Na Figura 6 e na Tabela 1 foi possível observar que o biocopolímero QTS (QTS100/0) e os hidrogéis formados apresentaram um estágio inicial de perda de massa referente à perda de água presente na amostra no intervalo de 50 – 100 °C.

A curva da análise termogravimétrica para a QTS (Figura 6) apresenta além do primeiro estágio referente à desidratação, um segundo estágio de perda de massa no intervalo de 210 - 330 °C, com uma redução de aproximadamente 56% de massa, referente à degradação do biocopolímero. Os hidrogéis de QTS/PAN também apresentam o segundo estágio de perda de massa em temperaturas mais baixas que a QTS referente à degradação térmica da cadeia glicosídica presente. O fato de os HS serem mais instáveis termicamente que a QTS pura nesse segundo estágio, é justificado pelo fato de que os hidrogéis encontram-se com a cadeia glicosídica mais expandida após a reação que o polímero puro, estando assim, mais suscetível a degradação térmica.

A PAN apresenta apenas um estágio de perda de massa em torno de 357,20°C com redução de aproximadamente 44,40% de massa, referente à degradação da mesma. Os hidrogéis de QTS com PAN apresentam um terceiro estágio de perda de massa referente à degradação térmica das ligações cruzadas entre a PAN e a QTS no hidrogel. Neste terceiro estágio, os HS apresentam

temperaturas de degradação maiores que a dos polímeros puros, sendo assim, para este estágio, os HS são mais estáveis termicamente.

De acordo com os resultados das análises termogravimétricas, à medida que aumenta a quantidade de PAN na composição dos HS, ocorre um acréscimo na estabilidade térmica do material.

Tabela 1. Estágios de perda de massa obtidos através de análise termogravimétrica diferencial (TG) da QTS, PAN e HS de QTS e PAN.

Amostra	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Massa residual (%) ^c
	T ₁ ^a	P ₁ ^b	T ₂ ^a	P ₂ ^b	T ₃ ^a	P ₃ ^b	
QTS 100/0	55,33	10,0	330,15	56,0	-	-	34,0
QTS_PAN 85/15	74,7	8,85	286,4	36,04	427,6	14,16	40,95
QTS_PAN 75/25	77,65	9,40	277,8	26,23	418,92	16,78	47,64
QTS_PAN 60/40	64,29	14,68	281,27	20,81	430,09	19,44	45,46
QTS_PAN 55/45	67,90	12,74	290,13	17,95	433,26	24,87	44,44
QTS_PAN 50/50	62,44	12,95	289,86	15,37	434,85	25,14	46,54
PAN 0/100	-	-	-	-	357,20	44,40	55,06

^a Temperatura de máxima velocidade de degradação, °C

^b Porcentagem de perda de massa em cada estágio de degradação

^c Massa residual a 600°C

5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O DSC é um método muito utilizado na caracterização de polímeros e suas modificações. Através dele é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a qual corresponde à temperatura de transição do estado vítreo para um estado borrachoso, ou seja, a temperatura em que as cadeias adquirem mobilidade. Esta transição pode ser utilizada para descrever as propriedades dos materiais poliméricos.

Nos termogramas de DSC da QTS e PAN (Figura 7) observou-se a T_g característica destes polímeros em 133 °C e 103 °C, respectivamente. Para os HS foi observada uma única T_g com valores mais elevados em relação aos polímeros puros, sugerindo a formação de única fase e maior estabilidade térmica dos HS, uma vez que o aumento da T_g significa que o material necessita de maior energia

para adquirir mobilidade das cadeias poliméricas devido à grande quantidade de ligações cruzadas nos hidrogéis, dificultando o material a adquirir tal mobilidade. Além disto, foi observado maiores valores de Tg nos HS com o aumento da concentração de PAN.

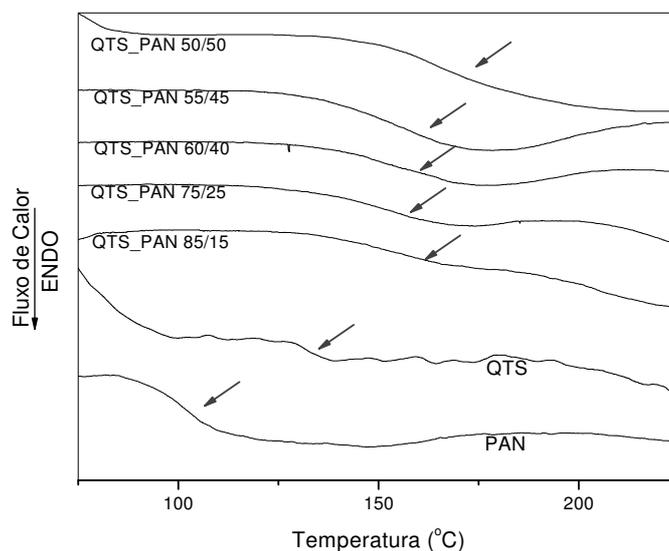
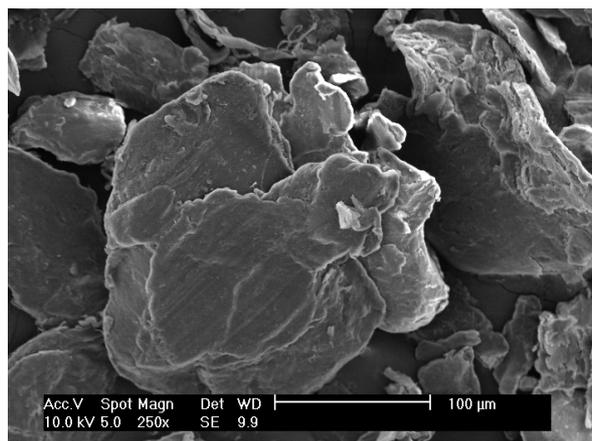
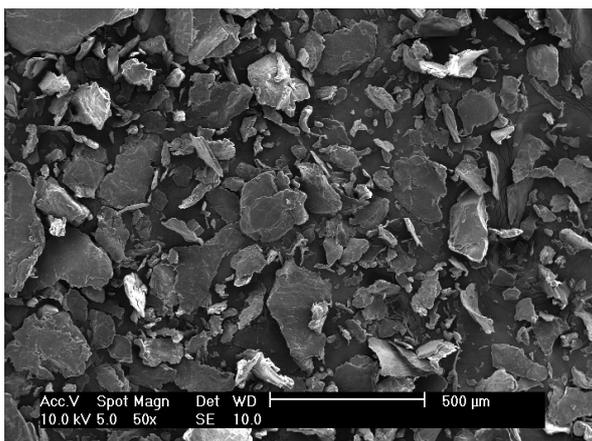


Figura 7. Termogramas de DSC da QTS e PAN puros, e dos hidrogéis superabsorventes QTS_PAN 85/15; QTS_PAN 75/25; QTS_PAN 60/40; QTS_PAN 55/45; QTS_PAN 50/50.

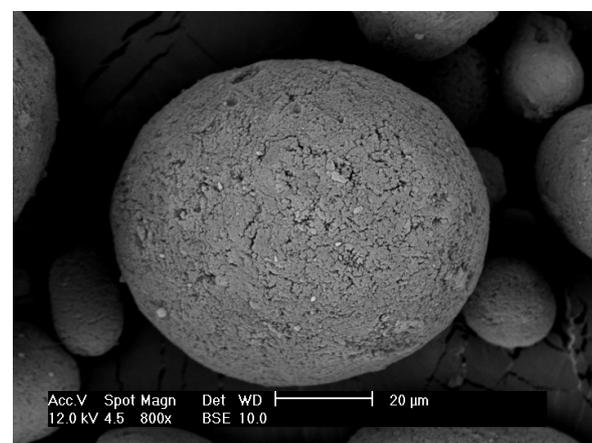
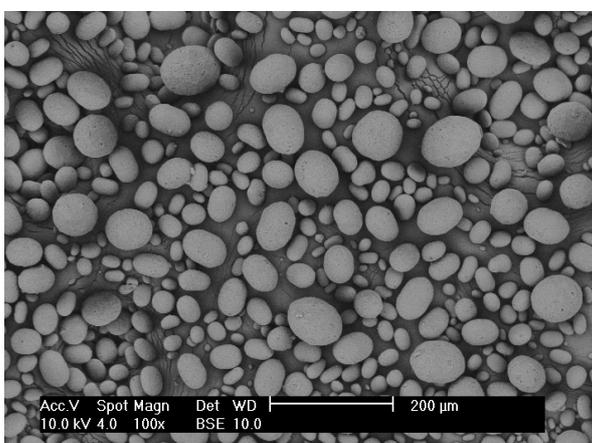
Os resultados de DSC concordam com a análise termogravimétrica, pois constata uma maior estabilidade térmica dos HS quando comparados com os polímeros puros QTS e PAN. Ou seja, a incorporação da PAN torna a QTS mais resistente termicamente.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - EDX)

Na morfologia do pó de QTS pura (Figura 8 (a)) foi possível observar aglomerados com ampla distribuição de tamanho, de superfície irregular e ausência de poros. Já o pó da PAN (Figura 8 (b)) apresentou partículas esféricas com ampla distribuição de diâmetros e superfície pouco rugosa e sem porosidade aparente.



(a) QTS



(b) PAN

Figura 8. Micrografias das partículas dos polímeros puros com diferentes aumentos: (a) QTS e (b) PAN.

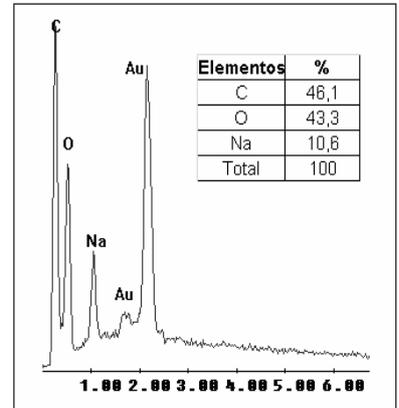
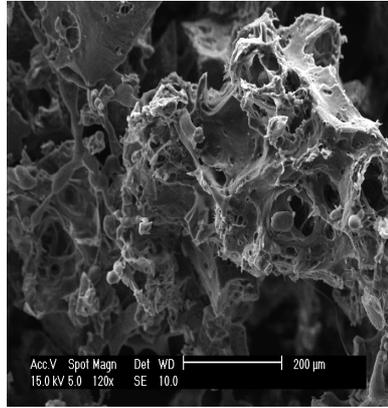
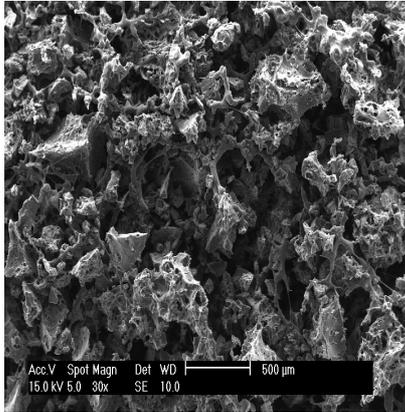
As micrografias da superfície dos hidrogéis de QTS com PAN em diferentes escalas estão apresentadas na Figura 9. A Figura 9 (a) mostra a morfologia do hidrogel QTS_PAN 85/15, esta apresentou um aspecto irregular e desorganizado devido a maior concentração de QTS nesta amostra. A elevada quantidade de QTS em relação à PAN impediu a formação das redes tridimensionais, resultando nos aglomerados irregulares. Nas demais micrografias dos HS (Figura 9 (b) (c) (d) e (e)) observou-se que o aumento da concentração da PAN favoreceu a formação das redes tridimensionais promovendo uma maior densidade de entrelaçamento.

A análise quantitativa do MEV-EDX apresentou porcentagens próximas dos elementos químicos para todas as composições de HS. O Na presente na composição do hidrogel é devido ao meio reacional de NaOH, além disso o íon Na^+ pode estar servindo de contra íon nos ânions carboxilatos formados. A presença

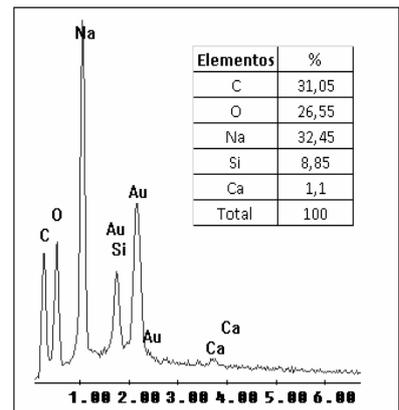
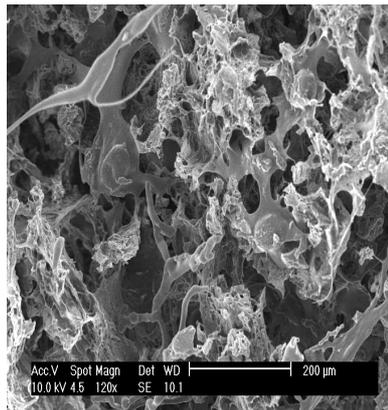
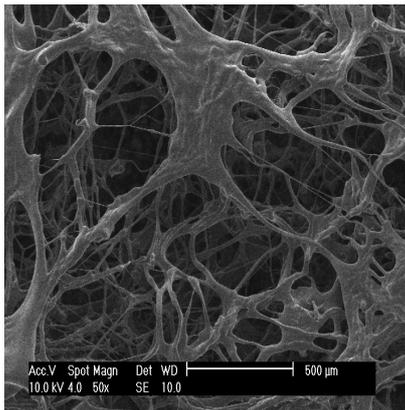
destes íons pode ser evidenciada na morfologia dos hidrogéis na forma de pequenos aglomerados de coloração mais clara dispersos na estrutura tridimensional.

Superfície

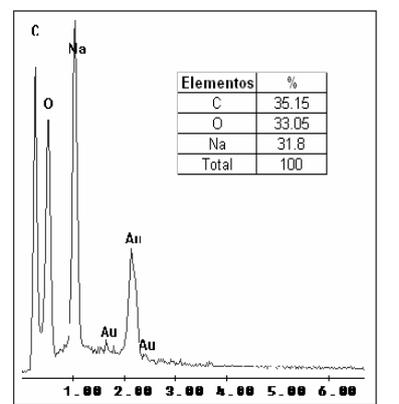
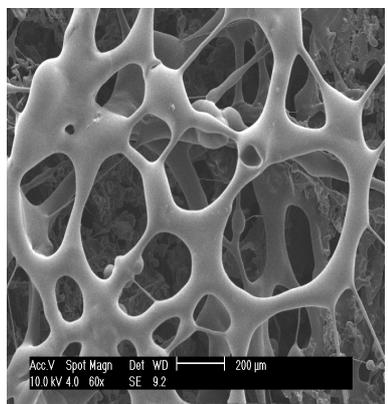
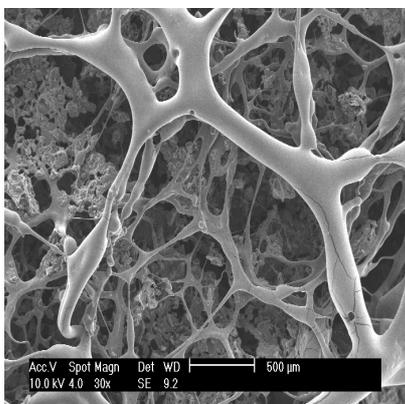
EDX



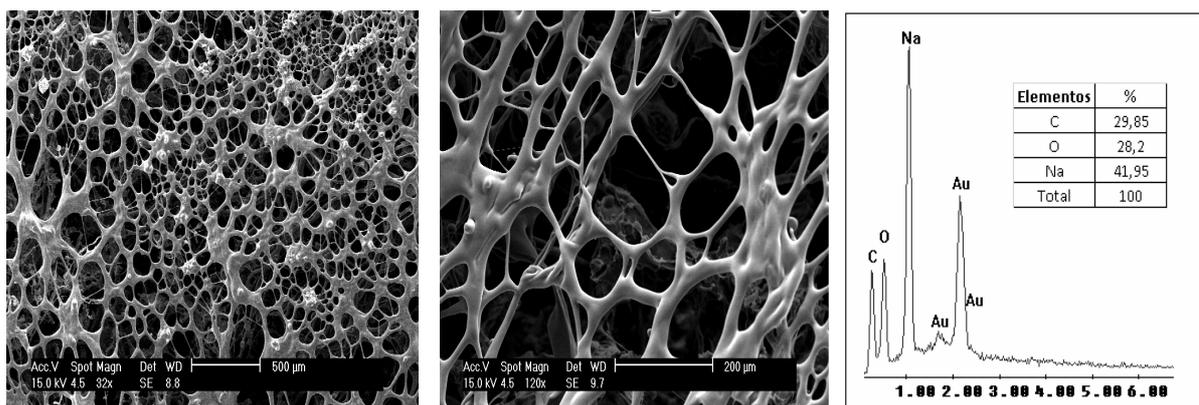
(a) QTS_PAN 85/15



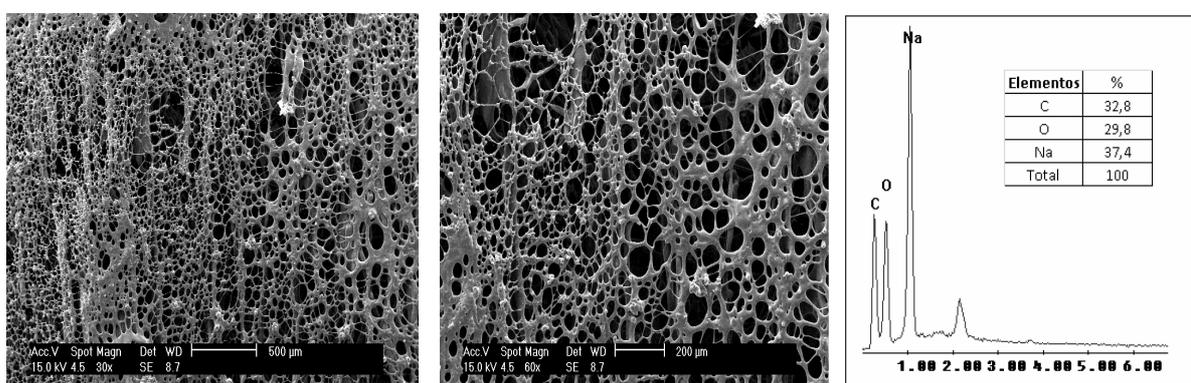
(b) QTS_PAN 75/25



(c) QTS_PAN 60/40



(d) QTS_PAN 55/45



(e) QTS_PAN 50/50

Figura 9. Micrografias das superfícies dos HS de QTS com diferentes concentrações de PAN e suas respectivas análises químicas.

5.5. Determinação do Grau de Intumescimento (%GI)

O grau de intumescimento do HS híbridos com diferentes concentrações de PAN em água edstilada a 25 °C, está apresentado na Figura 10. O intumescimento nos primeiros 5 min foi rápido e quase linear, ultrapassando 1000%. O valor máximo de intumescimento foi alcançado em aproximadamente 10 min, a partir deste tempo os HS atingiram um patamar de estabilidade.

O aumento da concentração de PAN na composição dos HS promoveu um elevado grau de intumescimento. Este intumescimento é atribuído aos grupos carboxilato (COO^-) e amida (CONH_2), provenientes da hidrólise dos grupos nitrila (CN) da PAN. O aparecimento destes últimos grupos foi comprovado pelo FTIR, no qual, foi possível identificar as referidas bandas (Figura 5).

O elevado intumescimento dos HS em água é justificado pela presença dos grupos hidrofílicos, que apresentam elevada capacidade de reter as moléculas de água devido às ligações de hidrogênio entre as redes tridimensionais. O intumescimento é favorecido pela repulsão dos grupos iônicos e hidrofílicos dentro da rede e pela diferença de pressão osmótica entre os géis e água externa.^[25]

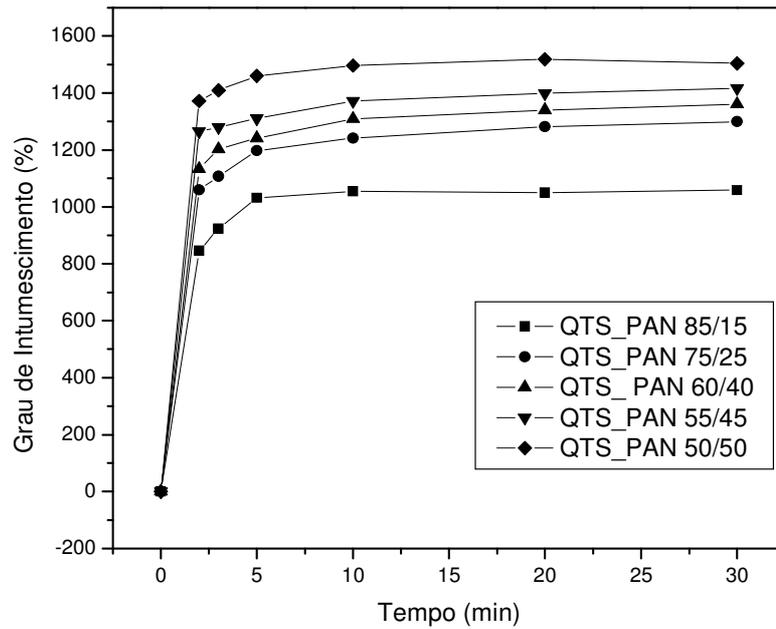


Figura 10: Grau de intumescimento dos HS.

A análise morfológica confirma que os HS com maior concentração de PAN apresentaram uma morfologia composta por redes tridimensionais com maior grau de entrelaçamento, contribuindo para a retenção de elevada quantidade de água na estrutura.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após os estudos de síntese e caracterização dos HS a partir de QTS e PAN pode-se considerar que:

- Na hidrólise alcalina os grupos alcóxido da QTS reagiram com os grupos nitrila da PAN, onde os mesmos foram convertidos em grupos mais hidrofílicos, como ânions carboxilato (COO^-) e amidas (CONH_2).
- No FTIR foi evidenciado que a hidrólise dos grupos nitrilas resultou no aparecimento dos grupos carboxilatos. em 1570 cm^{-1} devido à ligação $\text{C}=\text{O}$ do ânion carboxilato, que foi reconfirmado na banda em 1407 cm^{-1} , relacionado à ligação simétrica do ânion. A banda de absorção em 1675 cm^{-1} é atribuída aos grupos amida, sugerindo a formação do hidrogel esperado.
- De acordo com os resultados das análises termogravimétricas foi possível observar os estágios de perda de massa da QTS, da PAN e dos HS e a partir de então, concluiu-se que à medida que aumenta a quantidade de PAN na composição dos HS, ocorre um acréscimo na estabilidade térmica do material.
- Nos termogramas de DSC da QTS e da PAN observou-se a T_g característica destes polímeros. Para os HS foi observada uma única T_g com valores mais elevados em relação aos polímeros puros, sugerindo a formação de única fase e maior estabilidade térmica dos HS. Além disto, observou-se maiores valores de T_g nos HS com o aumento da concentração de PAN.
- O DSC e o TG confirmaram uma maior estabilidade térmica dos HS quando comparados com os polímeros puros QTS e PAN devido a formação das ligações cruzadas.
- Na microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a morfologia dos HS e verificou-se que o aumento da concentração da PAN favoreceu a formação das redes tridimensionais promovendo uma maior densidade de entrelaçamento.
- A análise quantitativa do MEV-EDX apresentou porcentagens próximas dos elementos químicos para todas as composições de HS
- O aumento da concentração de PAN na composição dos HS promoveu um elevado grau de intumescimento, que ocorreu de forma rápido e quase linear nos primeiros 5 min, ultrapassando 1000%.

- A análise morfológica corrobora com os resultados do grau de intumescimento dos HS, já que com maior concentração de PAN os HS apresentaram redes tridimensionais com maior grau de entrelaçamento, contribuindo para a retenção de elevada quantidade de água na estrutura.

7. PERSPECTIVAS

Para a aplicação na agricultura e na remediação de solos com escassez de água, seria interessante realizar testes de degradação dos HS. Porém uma das dificuldades encontradas na análise é que o hidrogel se encontra na forma de pó, o que dificulta na hora de recolher o mesmo do solo para poder pesar e observar a massa de hidrogel degradada. Além disso, o tempo necessário para realizar esta análise diretamente no solo, seria muito grande.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMINABHAVI, T.M.; VIJAYA KUMAR NAIDU, B.; SUBHA, M.C.S.; SAIRAM, M.; KRISHNA RAO, V.S.K.; *Novel chitosan-based pH-sensitive interpenetrating network microgels for the controlled release of cefadroxil*. **Carbohydrate Polymers**, **66**, (2006), 333-344. doi:10.1016/j.carbpol.2006.03.025.
- [2] KOPECEK, J; *Swell gels: Linked chains of polymers can form hydrogels, whose properties are attractive for biomedical applications. It seems that the molecular arrangement of the polymer ingredients is central to hydrogel performance*. **Nature**, **917**, (2002), 388- 391.
- [3] BLANCO, M. D.; REGO, J. M.; HUGLIN, M. B.; *Drug release with simultaneous dimensional changes from a new copolymeric hydrogel*. **Polymer**, **35**, **16**, (1994), 3487-3491. doi:10.1016/0032-3861(94)90913-X.
- [4] ROSIAK, J.M.; YOSHII, F; *Hydrogels and their medical applications*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, **151**, (1999), 56-64. doi:10.1016/S0168-583X(99)00118-4.
- [5] KOPECEK, J; *Hydrogel biomaterials: A smart future?.* **Biomaterials** **28** (2007) 5185–5192. doi:10.1016/j.biomaterials.2007.07.044.
- [6] BAPTISTA, R. P.; SANTOS, A. M.; FEDOROY, A.; MARTINHO, J. M. G.; PICHOT, C.; ELAÏSSARI, A.; CABRAL, J. M. S.; TAIPA, M., A.; *Activity, conformation and dynamics of cutinase adsorbed on poly(methyl methacrylate) latex particles*. **J. Biotechnol.**, **102**, (2003), 241-249. doi:10.1016/S0168-1656(03)00033-6.
- [7] HE, H.; CAO, X.; JAMES LEE, L.; *Design of a novel hydrogel-based intelligent system for controlled drug release*. **J. Controlled Release**, **95**, (2004), 391-402. doi:10.1016/j.jconrel.2003.12.004.
- [8] BAJPAI, S. K.; JOHNSON, S.; *Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization*. **Reactive & Functional Polymers**, **62**, (2005), 271–283. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2005.01.002.
- [9] HUI-MIN, T.; YU, C.; *Crosslinked carboxymethylchitosan-g-poly(acrylic acid) copolymer as a novel superabsorbent polymer*. **Carbohydrate Research**, **341**, (2006), 887–896. doi:10.1016/j.carres.2006.01.027.
- [10] MUNIZ, E. C.; FAVARO, S. L.; GUILHERME, M. R.; OLIVEIRA, F., RADOVANOVIC, E., *Modificação Química da Goma Arábica Para Obtenção de*

Hidrogéis Superabsorventes. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, (2006), Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

- [11] AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A. C. A.; *Uso de Hidrogel na Agricultura. Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais, 1, (2002), 23-31.*
- [12] KUBOTA, N.; TASTUMOTO, N.; SNO, T.; TOYA, K.; *A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. Carbohydrate Reserach, 324, (2000), 268-274. doi:10.1016/S0008-6215(99)00263-3.*
- [13] TAN, C. S.; ZHAO, Y; SU, H.; FANG, L.; *Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties. Polymer, 46, (2005), 5368–5376. doi:10.1016/j.polymer.2005.04.015.*
- [14] KRAJEWSKA, B.; *Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. Enzyme and Microbial Technology, 35, (2004), 126-139. doi:10.1016/j.enzmictec.2003.12.013.*
- [15] KUMAR, M. N. V. R; *A review of chitin and chitosan applications. Reactive & Functional Polymers, 46, (2000), 1–27. doi:10.1016/S1381-5148(00)00038-9.*
- [16] YIAMSAWAS, D.; KANGWANSUPAMONKON, W.;CHAILAPAKUL, O.; KIATKAMJORNWONG, S.; *Synthesis and swelling properties of poly[acrylamide-co-(crotonic acid)] superabsorbents. Reactive and Functional Polymers, 67, (2007), 865-882. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.011.*
- [17] JUNG, B. O.; CHUNG, S. J.; LEE, S. B.; *Preparation and characterization of eugenol-grafted chitosan hydrogels an their antioxidant activities. Journal of Applied Polymer Science, 99, (2006), 3500 – 3506. doi: 10.1002/app.22974.*
- [18] SINHA, V. R.; SINGLA, A. K.; WADHAWAN, S.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; BANSAL, K.; DHAWAN, S.; *Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. International Journal of Pharmaceutics, 274,(2004), 1-33. doi:10.1016/j.ijpharm.2003.12.026.*
- [19] DOMARD, A.; CHATELET, C.; DAMOUR, O.; *Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. Biomaterials, 22, (2001), 261-268. doi:10.1016/S0142-9612(00)00183-6.*
- [20] JAKUBASZEK, U.; TARNOWSKI, T.; MIGDAL, W.; SWIETOSLAWSKI, J.; CHMIELEWSKI, G.; *Chemical-radiation degradation of natural oligoamino-*

- polysaccharides for agricultural application. Radiation Physics and Chemistry*, **76**, (2007), 1840-1842. doi:10.1016/j.radphyschem.2007.04.013.
- [21] LI Z.; RAMAY, H. R.; HAUCH, K. D.; XIAO, D.; ZHANG, M.; *Chitosan–alginate hybrid scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials* **26**, (2005), 3919–3928. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.09.062.
- [22] LONGHINOTTI, E., POZZA, F., FURLAN, L., KLUG, M. N. M., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T., *Adsorption of Ânionic Dyes on the Biopolymer Chitin. Journal Brazilian Chemistry Society*, **9**, **5**, (1998), 435-440.
- [23] GARCIA, E.; ALVES, N. P.; BRITO, C. A.; *Um novo material de grande potencial tecnológico obtido com glicerina de biodiesel. Revista Plástico Moderno, Edição nº 412*, (2009). Disponível on-line no endereço www.plastico.com.br/revista/pm412/tecnica/pan01, acessado dia 17/04/2009.
- [24] MARK, J. E., *Polymer Data Handbook. Oxford University Press* (1999), Oxiforshire, Inglaterra, 254-257.
- [25] POURJAVADI, A; MAHDAVINI, G. R.; HOSSEINZADEH, H; ZOHURIAAN, M. J.; *Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties. European Polymer Journal*, **40**, (2004), 1399-1407. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.01.039.
- [26] ZHU, L.; ZHANGA, H.; NIE, H.; LI, S.; WHITE, C. J. B., *Crosslinking of electrospun polyacrylonitrile/hydroxyethyl cellulose composite nanofibers. Materials Letters*, **63**, (2009), 1199–1202. doi:10.1016/j.matlet.2009.02.035.
- [27] LACERDA, L.; STULZER, H. K.; PARIZE, A. L.; HORST, B. L.; FÁVERE, V. T. F.; LARANJEIRA, M. C. M.; *Synthesis and Characterization of Crosslinked MaleylChitosan Microspheres Prepared by Coacervation Technique. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **46**, (2009), 503–509. doi: 10.1080/10601320902797756.