



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIA MOREIRA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ALGINATO COM METACRILATO DE
GLICIDILA E O EFEITO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO NAS PROPRIEDADES
DE HIDROGÉIS POLIMÉRICOS**

Ituiutaba/MG

2025

JULIA MOREIRA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ALGINATO COM METACRILATO DE
GLICIDILA E O EFEITO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO NAS PROPRIEDADES
DE HIDROGÉIS POLIMÉRICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada à
Comissão Avaliadora como parte das exigências do
Curso de Graduação em Química: Licenciatura, do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da
Universidade Federal de Uberlândia

Orientador: Rodrigo Barroso Panatieri

Coorientador: Ernandes Taveira Tenório Neto

Ituiutaba/MG

2025

JULIA MOREIRA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ALGINATO COM METACRILATO DE
GLICIDILA E O EFEITO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO NAS PROPRIEDADES
DE HIDROGÉIS POLIMÉRICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Licenciatura, do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia

Ituiutaba, 05 de fevereiro de 2025

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção (ICENP/UFU)

Prof. Dr. José Gonçalves Teixeira Júnior (ICENP/UFU)

Prof. Dr. Ernandes Taveira Tenório Neto (LMPM/UEPG)

Prof. Dr. Rodrigo Barroso Panatieri (ICENP/UFU)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Antônio e Isméria, que me apoiaram incondicionalmente em cada etapa desta jornada. Desde a decisão de mudança de casa; confiaram em mim e me ofereceram todo o suporte necessário. Sou profundamente grata pelos incentivos constantes, pelas palavras de encorajamento e pelas orações sinceras. O amor e o apoio de vocês foram essenciais para a realização deste projeto e para o meu crescimento.

AGRADECIMENTOS

É impossível expressar com palavras o quão profunda é a gratidão em meu coração ao refletir sobre a minha jornada de aprendizado, conquistas, medos e ansiedades que moldaram a pessoa que sou hoje.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus. Minha fé foi o alicerce que me permitiu vivenciar os maiores desafios de minha vida. A cada dia, a grandiosidade e justiça divinas se tornam mais evidentes diante de Suas obras.

Agradeço de todo o coração aos meus pais, a quem dediquei este trabalho. A gratidão que sinto por tê-los como meus pais é incomensurável. Talvez tenha herdado essa dificuldade em expressar emoções, mas saibam que, enquanto escrevo, lágrimas escorrem dos meus olhos, tamanha é a saudade. Amo vocês demais! Obrigada por me proporcionarem a vida, por apoiarem minha mudança para uma cidade distante e por confiarem em mim. Obrigada pelos incentivos, torcida e, simplesmente, por existirem.

Agradeço a existência do Kauã, a quem me inspiro a continuar mostrando que é possível superar obstáculos e vencer. Tenho muito orgulho de você, e na próxima vez, serei eu lendo o seu trabalho.

Ao meu namorado, Weider, agradeço por me aturar e ouvir minhas reclamações diárias, pelos mimos, companhia, dedicação e apoio. Sem você aqui, seria bem difícil enfrentar tudo.

Sou imensamente grata ao prof. Dr. Ernandes Tenório por me convidar a participar desta pesquisa em um momento em que me sentia perdida e sem rumo. Cada detalhe desse processo foi de extrema importância, e você estará sempre no meu coração.

Aos meus queridos professores do curso de Química - ICENP/UFU, em especial, ao prof. Dr. José Gonçalves, sua forma apaixonante de ensinar e sua contribuição para minha formação são inestimáveis.

Aos meus amigos e colegas, em especial, a Maria Clara Simonine e a Elaine Tomaz dos Santos, que tornaram essa jornada mais leve, agradeço por cada risada, companheirismo, lágrimas e celebrações que me deram forças para seguir até o fim.

Agradeço à agência Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo fomento que viabilizou esta pesquisa. Ao CNPEM, pela oportunidade da participação do Programa Bolsa de Verão que ampliou minha visão nesta pesquisa e, claro, a todos que contribuíram com a infraestrutura, materiais e conhecimento.

EPIGRAFE

“A alegria não chega apenas no encontro do achado, mas faz parte do processo da busca. E ensinar e aprender não podem dar-se fora da procura, fora da boniteza e da alegria.”

Paulo Freire

RESUMO

Os hidrogéis (HG) são materiais poliméricos versáteis, capazes de absorver grandes quantidades de água, com aplicações que vão desde a medicina até a agricultura. No entanto, apesar da ampla modificação química de polissacarídeos para obter HG reticulados e biodegradáveis, poucos estudos exploram como o grau de modificação influencia as propriedades finais do material. Diante disso, este trabalho propôs uma estratégia para a modificação química do alginato com metacrilato de glicidila (GMA) em diferentes tempos de reação e avaliou o impacto dessas variações nas características dos hidrogéis obtidos.

A modificação do alginato foi realizada em meio ácido, utilizando GMA como agente funcionalizante. Para quantificar a incorporação das duplas ligações, desenvolveu-se uma técnica baseada no reagente de Baeyer, em que a reação com permanganato de potássio (KMnO_4) foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis. Os espectros de FT-IR confirmaram a presença das novas ligações características da modificação.

Na segunda etapa, hidrogéis foram sintetizados a partir do Alg-GMA por polimerização em meio aquoso com ácido acrílico e N,N-dimetilacrilamida. Os materiais resultantes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de intumescimento e testes de biodegradabilidade. Os resultados demonstraram que o grau de substituição influenciou diretamente a capacidade de absorção de água dos hidrogéis, com valores variando conforme o tempo de modificação. Além disso, os ensaios de biodegradabilidade confirmaram a degradação dos materiais ao longo do tempo, indicando seu potencial para aplicações sustentáveis.

Assim, este estudo contribuiu tanto para o desenvolvimento de uma nova abordagem de quantificação da modificação química do alginato quanto para a compreensão do impacto do grau de substituição nas propriedades finais dos hidrogéis, abrindo novas possibilidades para seu uso em aplicações biomédicas e ambientais.

Palavras-chave: Materiais sustentáveis, Modificação química, Polimerização, Espectrofotometria UV-Vis.

ABSTRACT

Hydrogels (HG) are versatile polymeric materials capable of absorbing large amounts of water, with applications ranging from medicine to agriculture. However, despite the widespread chemical modification of polysaccharides to obtain cross-linked and biodegradable HGs, few studies explore how the degree of modification influences the final properties of the material. In this context, this study proposed a strategy for the chemical modification of alginate with glycidyl methacrylate (GMA) at different reaction times and evaluated the impact of these variations on the characteristics of the resulting hydrogels.

The alginate modification was carried out in an acidic medium, using GMA as the functionalizing agent. To quantify the incorporation of double bonds, a technique based on Baeyer's reagent was developed, in which the reaction with potassium permanganate (KMnO_4) was monitored by UV-Vis spectrophotometry. FT-IR spectra confirmed the presence of new characteristic bonds of the modification.

In the second stage, hydrogels were synthesized from Alg-GMA by aqueous-phase polymerization with acrylic acid and N,N-dimethylacrylamide. The resulting materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), swelling tests, and biodegradability assays. The results demonstrated that the degree of substitution directly influenced the water absorption capacity of the hydrogels, with values varying according to modification time. Furthermore, the biodegradability tests confirmed the degradation of the materials over time, indicating their potential for sustainable applications.

Thus, this study contributed both to the development of a new approach for quantifying the chemical modification of alginate and to understanding the impact of the degree of substitution on the final properties of hydrogels, opening new possibilities for their use in biomedical and environmental applications.

Keywords: Sustainable materials, Chemical modification, Polymerization, UV-Vis spectrophotometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura do ácido gulurônico e ácido manurônico que compõem a estrutura do alginato. ..	12
Figura 2. (A) Sequência de unidades de ácidos gulurônico (G); (B) Sequência de unidades de ácidos malurônico (M); (C) Sequência de unidades de ácidos gulurônico (G) e malurônico (M).....	13
Figura 3. Fluxograma das análises realizadas	16
Figura 4. (A) Estrutura do metacrilato de glicidila (GMA) reagindo com uma hidroxila do alginato; (B) e (C) Estruturas possíveis do alginato após modificação química decorrente da abertura do anel epóxido.	18
Figura 5. Equipamento utilizado: Espectrofotômetro Cary 5000 UV-vis NIR Agilent	19
Figura 6. Equipamento: Espectroscópio de absorção na região do Infravermelho (FT-IR);	20
Figura 7. Representação cadeia polimérica em solventes diferentes.	24
Figura 8. Equação química simplificada da hidroxilação de alcenos.....	26
Figura 9. Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda e da concentração das soluções de alginato contendo diferentes quantidades de GMA.....	27
Figura 10. Curva analítica da variação de absorbância do KMnO_4 na presença do GMA.....	28
Figura 11. Evolução da concentração de insaturações ($\mu\text{mol/g}$) em função do tempo de reação. Linha tracejada: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem.	29
Figura 12. Espectros FTIR de GMA, Alg-GMA e Alg na faixa espectral de 2000 a 800 cm^{-1} no estudo de LIMA et al., 2018	30
Figura 13. Espectros de FTIR das amostras de Alg-GMA de todos os tempos de reação na faixa espectral de 2000 a 600 cm^{-1}	31
Figura 14. (A) Reator em funcionamento; (B) Alg.-GMA precipitado em acetona; (C) Alg.-GMA; (D) Alg.-GMA triturado depois de seco.	32
Figura 15. (A) Hidrogel estável, translucido e estruturado; (B) Hidrogel de 1h sem estrutura; (C) Hidrogel de 1h intumescido.	32
Figura 16. Hidrogel (Alg.-GMA), com 12 horas de reação, cortado em tamanhos diferentes e moldado em formato de filmes finos, antes de ser submetido aos testes de intumescimento. Todas as amostras foram originalmente cortadas no tamanho equivalente ao menor filme.	33
Figura 17. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos materiais modificados.....	34
Figura 18. Fases de intumescimento do hidrogel modificado após 8 horas de reação. (A) Hidrogel seco; (B) Hidrogel intumescido por 30 minutos; (C) Hidrogel intumescido por 2 horas; (D) Hidrogel	

intumescido por 16 horas.	35
Figura 19. Relação do Grau de intumescimento pelo tempo de reação das amostras.....	36
Figura 20. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 2h.	37
Figura 21. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 4h.	37
Figura 22. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 8h.	37
Figura 23. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 12h.	38
Figura 24. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 24h.	38
Figura 25. Soterramento dos hidrogeis	40
Figura 26. Aspecto do hidrogel conforme o tempo de soterramento (A) 3 semanas; (B) 5 semanas; (C) 7 semanas.	40
Figura 27. Relação final da média das massas em %	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores do expoente difusional, n , para materiais poliméricos com formas geométricas de filme fino	22
Tabela 2. Parâmetros de solubilidade dos solventes testados e resultados dos ensaios de precipitação e recuperação do Alginato.....	25
Tabela 3. Valores do n de acordo com cada material.....	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	Alginato	11
1.2	Hidrogéis de Alginato	13
2	OBJETIVO.....	15
3	METODOLOGIA.....	16
3.1	Materiais	16
3.2	Determinação de um não-solvente para precipitação do alginato.....	17
3.3	Modificação do Alginato com Metacrilato de Glicidila (GMA).....	17
3.4	Método desenvolvido por UV-vis.....	18
3.4.1	Curva analítica	19
3.4.2	Cinética da Modificação do Alginato	19
3.5	Análise por FT-IR	20
3.6	Síntese de hidrogéis à base de Alg-GMA	20
3.7	Análise morfológica por Microscopia eletrônica de varredura	21
3.8	Ensaio de intumescimento.....	21
3.9	Ensaio de biodegradabilidade	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1	Seleção de Não-Solvente para Precipitação e Recuperação de Alginato	24
4.2	Reagente de Baeyer	26
4.2.1	Curva analítica	26
4.3	Comportamento Cinético da Modificação Química do Alginato	28
4.4	Análise do Alginato modificado por FT-IR	30
4.5	Síntese de hidrogéis baseados em Alginato e GMA	31
4.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
4.5.2	Grau de intumescimento e mecanismo de absorção	35
4.6	Ensaio de biodegradabilidade	39
5	CONCLUSÃO.....	42

1 INTRODUÇÃO

Hidrogéis são constituídos de redes tridimensionais poliméricas hidrofílicas capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos. Devido à presença de ligações cruzadas em sua estrutura, esses polímeros não se dissolvem no meio. Essa propriedade confere notável intumescimento, tornando-os materiais altamente versáteis com aplicações em biomedicina, engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos e tecnologias agrícolas (HOSSAIN et al., 2023). O intumescimento ocorre devido à alta afinidade termodinâmica desses polímeros com solventes, permitindo ajustes nas propriedades do material conforme a aplicação desejada (YAHIA, 2015).

Os hidrogéis podem ser classificados em duas categorias principais: naturais e sintéticos. Hidrogéis naturais, como colágeno, fibrina, ácido hialurônico e derivados de polissacarídeos (quitosana, alginato e pectina), destacam-se por sua biocompatibilidade e similaridade estrutural. Apesar disso, a dificuldade em controlar de forma reprodutível suas microestruturas e propriedades mecânicas pode limitar aplicações mais precisas (KLEIN; POVERENOV, 2020). Já os hidrogéis sintéticos oferecem maior controle molecular e mecânico, embora apresentem limitações em biocompatibilidade e biodegradabilidade.

Entre os polímeros naturais, polissacarídeos como amido, pectina, quitosana e alginato destacam-se por sua biodegradabilidade, baixa toxicidade e facilidade de obtenção a partir de fontes renováveis (MARTĂU; MIHAI; VODNAR, 2019). Hidrogéis à base de quitosana, por exemplo, possuem propriedades antimicrobianas e são amplamente utilizados em formulações para cicatrização de feridas (PELLÁ et al., 2018). Derivados de pectina demonstram grande potencial na liberação controlada de compostos bioativos (KAPOOR et al., 2024), enquanto o alginato destaca-se pela sua capacidade intrínseca de formar géis em resposta a íons divalentes, permitindo sua aplicação em engenharia de tecidos (HASANY et al., 2021), liberação de fármacos (ULIJN et al., 2007) e tecnologias agrícolas (WANG et al., 2023).

1.1 Alginato

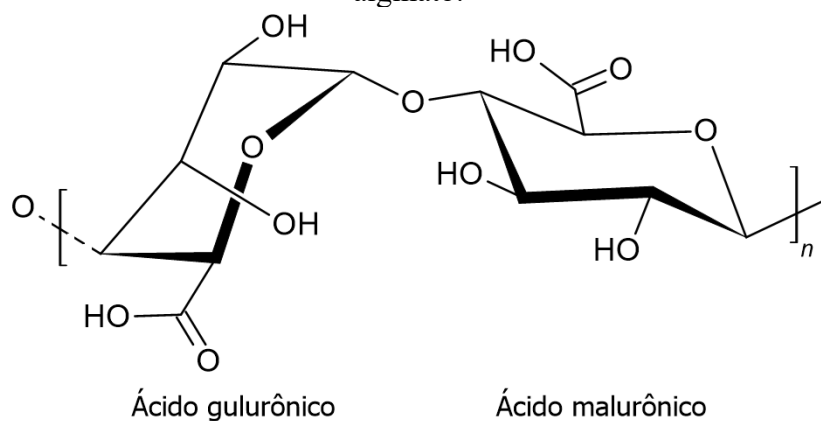
O alginato é um polissacarídeo amplamente reconhecido por sua versatilidade e relevância em aplicações industriais e biomédicas. Ele é encontrado predominantemente nas paredes celulares de algas marrons e pode ser sintetizado como exopolissacarídeo por algumas bactérias, como as dos gêneros *Pseudomonas* e *Azotobacter* (FERNANDO et al., 2020). Apesar dos alginatos bacterianos possuírem estrutura monomérica semelhante à dos derivados de algas,

a produção industrial concentra-se no cultivo de algas marrons devido à facilidade de obtenção e ao alto rendimento (KUMAR; SINGH; KUMAR, 2024) .

As algas marrons (*Phaeophyceae*) são organismos marinhos que habitam, principalmente, em praias rochosas e regiões de fundo límpido. Entre as espécies mais relevantes, destaca-se a alga gigante *Macrocystis pyrifera*, amplamente distribuída nas costas da América do Norte, América do Sul, Nova Zelândia, Austrália e África. Essa espécie é a principal fonte mundial de alginato, devido à sua abundância e alta capacidade de produção do biopolímero (GARCIA-CRUZ; FOGGETTI; SILVA, 2008). Diferentes espécies de algas marrons produzem alginatos com proporções variadas de blocos de ácido gulurônico e ácido manurônico, conferindo propriedades físico-químicas distintas ao material.

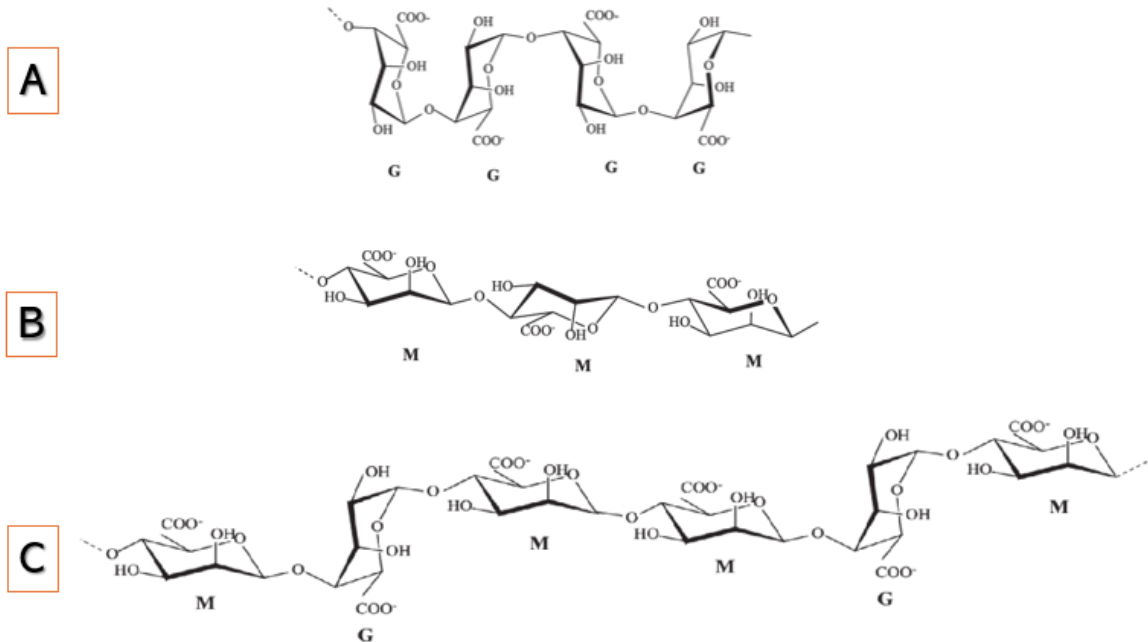
Quimicamente, o alginato é um polissacarídeo linear composto por monômeros de ácido manurônico (M) e ácido gulurônico (G) (Figura 1). Esses monômeros podem estar organizados em três configurações principais: blocos homogêneos (GGGG ou MMMM), blocos alternados (GMGMGMGM) ou arranjos aleatórios (Figura 2). A proporção e o arranjo desses blocos são determinados pela espécie produtora e influenciam diretamente nas propriedades, como viscosidade, formação de géis e interação com íons divalentes (KIM; LEE; LEE, 2011). Na Figura 1 é apresentada a estrutura química do alginato e de seus constituintes.

Figura 1. Estrutura do ácido gulurônico e ácido manurônico que compõem a estrutura do alginato.



Fonte: Adaptado de GARCIA-CRUZ; FOGGETTI; SILVA (2008).

Figura 2. (A) Sequência de unidades de ácidos gulurônico (G); (B) Sequência de unidades de ácidos malurônico (M); (C) Sequência de unidades de ácidos gulurônico (G) e malurônico (M).



Fonte: Adaptado de KIM; LEE; LEE (2011).

Além de suas aplicações já consolidadas na área biomédica e industrial, o alginato tem se destacado em outras frentes de pesquisa. Suas propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e capacidade de formar géis sob condições específicas o tornam ideal para sistemas de liberação controlada de medicamentos, agricultura e tratamentos ambientais. No entanto, ainda há muito a ser explorado, como a modificação química, para melhorar sua estabilidade e resistência. A aplicação do alginato na biotecnologia, como na engenharia de tecidos ou no desenvolvimento de sensores biodegradáveis, também tem grande potencial (RAHMAN et al., 2024). Com o avanço das pesquisas, novas oportunidades para explorar suas características surgem, impulsionando soluções mais sustentáveis e eficazes.

1.2 Hidrogéis de Alginato

Os hidrogéis de alginato destacam-se por sua capacidade de absorver e reter grandes quantidades de fluidos, resultado da interação entre os grupos funcionais presentes no polímero. A formação dessas redes tridimensionais pode ocorrer por meio de reticulações físicas ou químicas. Enquanto as reticulações químicas proporcionam maior estabilidade e permanência, as físicas, baseadas em forças intermoleculares transitórias, apresentam menor durabilidade (KUMAR et al., 2023; RANA et al., 2024).

Dentre os métodos de reticulação, a reticulação iônica é uma das abordagens mais comuns, sendo baseada na interação de íons divalentes, como o cálcio (Ca^{2+}), com os grupos carboxílicos do alginato. Essa característica permite a formação de redes hidrofílicas estáveis, tornando os hidrogéis de alginato amplamente explorados em diversas aplicações industriais e biomédicas (AUGST; KONG; MOONEY, 2006).

Pesquisas recentes têm buscado superar as limitações mecânicas e funcionais dos hidrogéis de alginato por meio de estratégias de modificação estrutural, como a combinação com polímeros, incluindo nanocelulose, e a incorporação de nanopartículas. Essas estratégias melhoram propriedades como elasticidade, resistência mecânica e funcionalidade, ampliando seu uso em áreas como tratamento de água, engenharia de tecidos e liberação de fármacos. (RANA et al., 2024) O uso de nanopartículas, como as de prata, adiciona propriedades antibacterianas e antioxidantes, além de permitir liberação controlada de compostos bioativos, tornando os hidrogéis mais versáteis para aplicações biomédicas, conservação de alimentos e agricultura (DAI et al., 2024).

A versatilidade e o potencial de personalização dos hidrogéis de alginato, aliados ao avanço de tecnologias que exploram suas propriedades únicas, evidenciam o potencial promissor desses materiais para oferecer soluções sustentáveis e inovadoras.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho consistiu na continuidade do estudo da modificação química do alginato com metacrilato de glicidila (GMA), previamente realizada por Lima et al. (2018), com o intuito de avaliar o efeito do grau de modificação nas propriedades de hidrogéis baseados neste polissacarídeo.

Para alcançar o objetivo geral do trabalho, as seguintes etapas foram desenvolvidas:

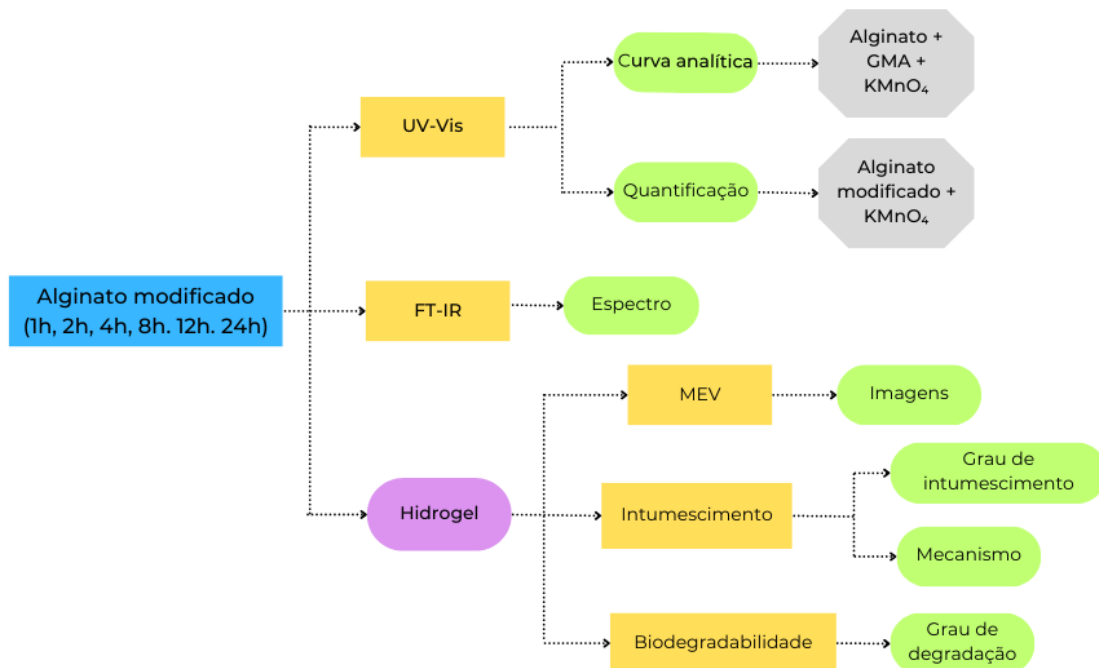
- ✓ Modificação química do alginato com GMA em função do tempo;
- ✓ Desenvolvimento e aplicação de uma nova abordagem para quantificação do grau de modificação por UV-Vis, utilizando permanganato de potássio;
- ✓ Caracterização e identificação de grupos funcionais;
- ✓ Ensaio do grau de intumescimento e mecanismo dos hidrogéis;
- ✓ Avaliação de imagens por microscopia de varredura (MEV);
- ✓ Ensaio de biodegradabilidade.

A contribuição deste estudo está na aplicação de tempos de modificação distintos para avaliar sua influência nas propriedades finais dos hidrogéis, além do desenvolvimento de uma abordagem inovadora para a quantificação das duplas ligações presentes no GMA.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, visando uma organização mais clara e um melhor entendimento das etapas principais envolvidas no desenvolvimento deste trabalho, foi elaborado um fluxograma, apresentado na Figura 3. Este fluxograma ilustra, de forma sistemática, as análises realizadas com o alginato modificado, considerando diferentes tempos de reação (1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h). Cabe destacar que, para a obtenção da curva analítica, foi utilizada uma solução contendo alginato e GMA puro, diferindo das condições empregadas nas demais etapas do procedimento.

Figura 3. Fluxograma das análises realizadas



Fonte: Autoria própria

O detalhamento do procedimento correspondente a cada etapa está descrito a seguir, fornecendo informações completas sobre os materiais, métodos e condições experimentais aplicados.

3.1 Materiais

No presente trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico P.A. 99,5% (v/v), acetona 99,5% (v/v) e permanganato de potássio (KMnO₄), todos obtidos da Synth; álcool metílico (metanol) P.A. ACS (CH₄O), adquirido da Vetec; hexano, obtido da Êxodo Científica; sal de sódio de ácido alginico de algas marrons (Alginato) e ácido acrílico (AA) 99,5% (v/v),

fornecidos pela Acros Organics; metacrilato de glicidila (GMA) 97% (v/v), persulfato de sódio 98% (m/m) e N,N-dimetilacrilamida 98,5% (v/v) foram obtidos da Sigma-Aldrich; ácido clorídrico 37% (v/v) P.A. ACS (HCl), obtido da Qhemis; carbonato de sódio anidro P.A. 99,5% (m/m) (Na₂CO₃), fornecido pela Isofar; e hidróxido de sódio micro pérolas P.A. (m/m), obtido da Synth.

3.2 Determinação de um não-solvente para precipitação do alginato

Nesta primeira etapa, foram testados diferentes solventes para a precipitação do alginato, com base nos solventes disponíveis no laboratório. Inicialmente, 0,35 g de alginato (Alg.) foram dissolvidos em 20 mL de água ultrapura. A solução foi mantida sob agitação constante e aquecida a 60 °C até a completa solubilização do polímero. Posteriormente, essa solução foi adicionada de forma lenta e controlada a aproximadamente 60 mL de solvente (relação volumétrica de 1:3). Os solventes testados foram: acetona, etanol, metanol e hexano. Após a formação do precipitado, o material foi submetido a filtração e secagem.

O polímero seco foi pesado, e o percentual de recuperação do alginato foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$R(\%) = \frac{(m_{alg\ seco+papel\ filtro} - m_{papel\ filtro})}{m_{alg}^o} \times 100\% \quad (1)$$

onde, $R(\%)$ e m_{alg}^o referem-se, respectivamente, ao percentual de alginato recuperado e a massa inicial do alginato antes da solubilização.

3.3 Modificação do Alginato com Metacrilato de Glicidila (GMA)

Como mencionado no objetivo, a modificação do alginato com metacrilato de glicidila (GMA) foi inicialmente desenvolvida por Lima et al. (2018). Neste estudo, deu-se continuidade a essa abordagem, avaliando o efeito do tempo de reação sobre o grau de modificação.

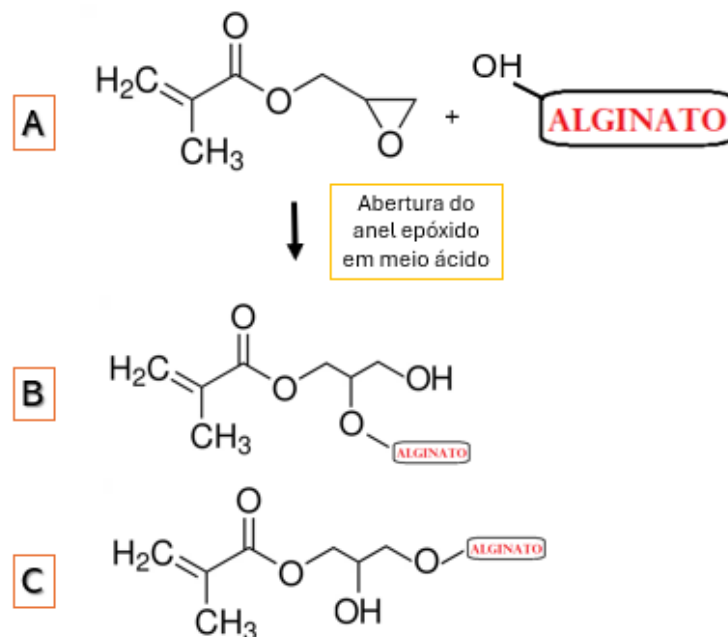
Inicialmente, 2 g de alginato foram dissolvidos em 60 mL de água ultrapura a 60 °C, com o pH ajustado para 3,5 por meio da adição lenta de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M. Posteriormente, 1,3 mL de metacrilato de glicidila (GMA) foram adicionados à solução sob agitação constante.

Para avaliar o grau de modificação em função do tempo de reação, reações foram

conduzidas por 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h e 24 h, sendo cada solução resultante precipitada em acetona para interrupção da reação. O polímero precipitado foi então lavado para remoção de resíduos e seco em estufa a 60 °C por 24 h. O material seco foi triturado até a obtenção de um pó fino e homogêneo.

A reação ocorre por meio da interação do GMA com alguma hidroxila do alginato, levando à modificação química do polímero. A Figura 4 ilustra esse processo:

Figura 4. (A) Estrutura do metacrilato de glicidila (GMA) reagindo com uma hidroxila do alginato; (B) e (C) Estruturas possíveis do alginato após modificação química decorrente da abertura do anel epóxido.



Fonte: Autoria própria

3.4 Método desenvolvido por UV-vis

Para a análise das insaturações presentes no alginato modificado (Alg-GMA), como mostrado na Figura 4 (B e C), desenvolveu-se neste estudo um método baseado em experimentação e ajustes sucessivos. Foram realizados ensaios prévios para determinar a concentração ideal do reagente de Baeyer, garantindo a detecção eficiente das insaturações e leituras de absorvância dentro do limite operacional do equipamento.

A solução de reagente de Baeyer utilizada foi composta de KMnO_4 a 0,01% (m/v), sendo considerada ideal para análise de soluções de alginato modificado na concentração de 4 mg/mL.

As medições foram conduzidas em triplicata, utilizando o espectrofotômetro Cary 5000

UV-Vis NIR (Agilent Technologies). O equipamento foi configurado para operar na faixa de comprimento de onda de 470 a 600 nm, otimizando a detecção das transições eletrônicas do permanganato.

Figura 5. Equipamento utilizado: Espectrofotômetro Cary 5000 UV-vis NIR Agilent



Fonte: Laboratório de Química de Materiais (Bloco 1ECP - Campus Pontal)

3.4.1 Curva analítica

O reagente de Baeyer foi preparado dissolvendo 0,01 g de KMnO_4 e 0,1 g de Na_2CO_3 em 100 mL de água destilada. A solução de alginato a 4 mg/mL foi obtida dissolvendo 1000 mg de alginato em 250 mL de água destilada aquecida a 60 °C, sob agitação constante.

Sete balões volumétricos foram preparados com volumes variáveis de GMA, de modo a obter concentrações finais na faixa de 0,484 a 1,422 μmol em 0,5 mL. Cada balão foi completado com a solução de alginato. Essa faixa foi determinada experimentalmente, pois concentrações inferiores a 0,484 μmol e superiores a 1,422 μmol não foram detectadas adequadamente pelo equipamento.

Para a análise, 0,5 mL da solução de alginato misturados com GMA foram adicionados a 2,5 mL do reagente de Baeyer, totalizando 3 mL. Soluções controle contendo apenas alginato e permanganato também foram preparadas para avaliação da seletividade do método.

3.4.2 Cinética da Modificação do Alginato

De modo similar ao descrito no item 3.4.1, preparou-se soluções de alginato modificado (Alg-GMA), obtido a partir de diferentes tempos de reação (1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h e 24 h), com concentração padronizada de 4 mg/mL.

Para a análise por UV-Vis, o mesmo procedimento foi seguido: 0,5 mL da solução de Alg-GMA foi misturado com 2,5 mL do reagente de Baeyer, totalizando 3 mL, volume

necessário para a cubeta do espectrofotômetro. Essa metodologia possibilitou a quantificação indireta dos grupos C=C no Alg-GMA, normalizados pela massa inicial de alginato.

3.5 Análise por FT-IR

As amostras de Alg-GMA obtidas nos tempos de reação de 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h e 24 h, conforme descrito na seção 3.3, foram peneiradas e analisadas diretamente por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, utilizando o equipamento Agilent Technologies Cary 630 FTIR. Esta análise teve como objetivo identificar alterações nas bandas espectrais relacionadas aos grupos funcionais introduzidos pela molécula de GMA na estrutura do alginato e monitorar a cinética da reação de modificação.

Figura 6. Equipamento: Espectroscópio de absorção na região do Infravermelho (FT-IR);



Fonte: Autoria própria.

3.6 Síntese de hidrogéis à base de Alg-GMA

A síntese dos hidrogéis à base de alginato com diferentes graus de modificação foi realizada adicionando-se 0,8 mL de N,N-dimetilacrilamida, 0,8 mL de acrilato de sódio (500 g/L) e 5,6 mL de solução de Alg-GMA (25 g/L), sob agitação e aquecimento até atingir 60 °C. Quando a temperatura foi alcançada, 0,8 mL de persulfato de sódio (30 g/L) foram adicionados. A reação ocorreu até que se formasse um material translúcido e rígido. Após a formação do hidrogel, a solução foi deixada em repouso para resfriamento à temperatura ambiente e, posteriormente, transferida para a geladeira por 2 dias, visando promover a cura completa e melhorar a estruturação das cadeias poliméricas do hidrogel. Após esse período, os hidrogéis foram removidos do recipiente e cortados em tamanhos menores.

Assim, os hidrogéis foram dialisados para remover reagentes residuais, sais ou subprodutos da modificação química, garantindo a pureza do material final e sua adequação para análises posteriores. A diálise foi realizada imergindo-se o hidrogel em 1 L de água ultrapura por um período de 24 horas, sendo a água trocada três vezes durante esse intervalo. Após, os hidrogéis foram levados à estufa para secagem total e, posteriormente, armazenados para as caracterizações subsequentes.

3.7 Análise morfológica por Microscopia eletrônica de varredura

Amostras de hidrogéis dialisados e secos foram imersos em água destilada por 24 horas. Em seguida, foram retirados e imediatamente congelados por imersão em nitrogênio líquido antes de serem liofilizados por 48 horas. Nessas condições, espera-se que a morfologia dos hidrogéis seja mantida. As amostras foram tratadas e revestidas com uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Universidade Estadual de Ponta Grossa (modelo Shimadzu SS550 Superscan), aplicando uma tensão de aceleração de 15 kV e uma intensidade de corrente de 30 μ A. Análise foi feita a fim de observar a morfologia da rede polimérica e a presença de porosidade nos hidrogéis.

3.8 Ensaios de intumescimento

Amostras de hidrogéis dialisados e secos foram pesados e, em seguida, imersos em 300 mL de água ultrapura. Após certo tempo, os hidrogéis foram retirados da água, e o excesso de água superficial foi removido com papel absorvente. Utilizando uma balança analítica (modelo AUW220D), os hidrogéis foram colocados em placas de Petri e pesados em intervalos de 30 minutos. Este procedimento foi repetido até que a massa do hidrogel tornasse constante. O grau de intumescimento (GI) foi calculada usando a equação (2) (JAYARAMUDU et al., 2019), onde, (m_t) é a massa do hidrogel inchado em intervalos de tempo, (m_o) é o peso dos hidrogéis secos.

$$GI = \frac{m_t - m_o}{m_o} \quad (g \ g^{-1}) \quad (2)$$

Os mecanismos de absorção de água dos hidrogéis foram avaliados utilizando o modelo teórico de Korsmeyer e Peppas, (COSTA et al., 2021). O modelo de Korsmeyer-Peppas (equação 3) é amplamente utilizado para estudar o mecanismo de difusão em hidrogéis, pois correlaciona a massa de um hidrogel em determinado tempo (m_t) com a massa do hidrogel em

equilíbrio (m_∞).

$$\frac{m_t}{m_\infty} = kt^n \quad (3)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade que depende tanto da natureza do material quanto das condições experimentais utilizadas. O coeficiente n é o valor que descreve o mecanismo que controla a cinética de intumescimento, fornecendo informações sobre como a água ou outro solvente se difunde na rede polimérica do hidrogel ao longo do tempo (PELLÁ et al., 2020).

Para compreender melhor o comportamento de absorção, é fundamental focar nos primeiros 60% de água absorvida, pois este período é crucial para determinar o mecanismo de absorção predominante. O modelo teórico de Korsmeyer e Peppas (Equação 3) foi utilizado para calcular os mecanismos de absorção de água nos sistemas de hidrogel. De acordo com este modelo, para filmes finos (TENÓRIO-NETO et al., 2015), os valores obtidos indicam o tipo de mecanismo de liberação (explicado no item 4.5.2), conforme detalhado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores do expoente difusional, n , para materiais poliméricos com formas geométricas de filme fino

Filme fino	Mecanismo de liberação
0,5	Difusão fickiana
$0,5 < n < 1,0$	Transporte anômalo
1,0	Relaxação macromolecular

Fonte: Modificado de TENÓRIO NETO et al., 2015.

3.9 Ensaios de biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade dos hidrogéis foi desenvolvido e realizado utilizando um método de enterramento no solo com solo coletado na região de Ituiutaba-MG. Quatro amostras secas de cada hidrogel foram previamente pesados (aproximadamente 0,03 g), acondicionados em saquinhos de nylon com granulometria aproximadamente de 0,5 mm e fixados em palitos de bambu. Em seguida, foram enterrados no solo a uma profundidade de aproximadamente 3-4 cm, dentro de vasos de 10 L mantidos à temperatura ambiente da região, simulando um ambiente real de plantação.

As amostras foram regadas com 650 mL de água a cada 3 dias e retiradas do solo em

intervalos de 3, 5, 7 e 8 semanas. Posteriormente, foram intumescidas com água ultrapura e secas em estufa antes de serem pesadas novamente. O grau de degradação em cada estágio foi calculado a partir da perda de massa dos hidrogéis, os quais foram pesados antes e após os testes de degradação. A degradação (D) em intervalos de tempo foi determinada de acordo com a Equação 4. (ARAFA et al., 2022).

$$D (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

onde, m_i e m_f referem-se a massa inicial dos hidrogéis e a massa final, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

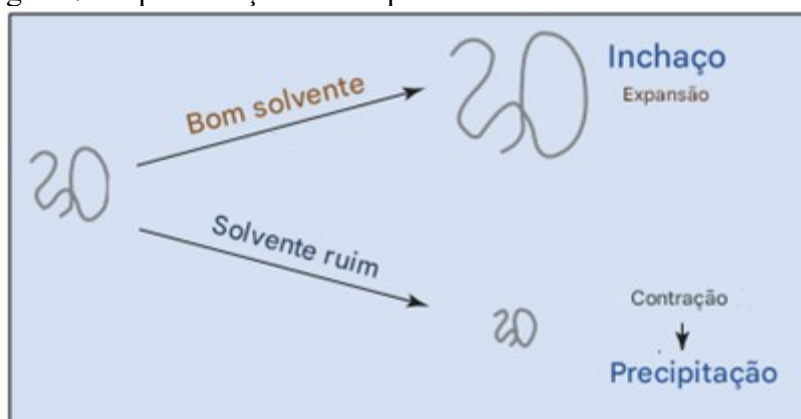
Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho, enfatizando tanto os êxitos quanto os desafios enfrentados durante as etapas experimentais. O estudo foi conduzido em duas fases principais: na primeira, investigou-se o aprimoramento de uma técnica para quantificação de duplas ligações, utilizando o teste de Baeyer. Na segunda fase, foi realizada a síntese e caracterização de hidrogéis à base de alginato modificado, com diferentes graus de substituição, visando analisar as propriedades e comportamentos dos materiais gerados.

4.1 Seleção de Não-Solvente para Precipitação e Recuperação de Alginato

No estudo de polímeros, a escolha de solventes e não-solventes é fundamental para manipular as propriedades e a estrutura dos materiais. Solventes adequados promovem a dissolução dos polímeros, facilitando processos como modificação química, formação de filmes e produção de fibras. Em contraste, os não-solventes, nos quais o polímero tem baixa solubilidade, induzem a precipitação e aglomeração das cadeias poliméricas, permitindo a formação de estruturas controladas, como partículas e membranas, que impactam diretamente na morfologia e nas propriedades do material (PAWAR; EDGAR, 2011)

A interação entre o solvente e o polímero determina a conformação da cadeia polimérica. Em solventes bons, as interações favorecem a dissolução e a expansão da estrutura polimérica. Já em solventes ruins, o polímero tende a precipitar, o que resulta na modificação da sua forma e nas suas propriedades finais (KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017)

Figura 7. Representação cadeia polimérica em solventes diferentes.



Fonte: Polymer Chemistry, 2017.

Para este estudo, foram testados quatro solventes disponíveis no laboratório para avaliar seu desempenho como não-solventes para o polímero alginato (Alg). A importância na determinação de um não solvente baseia-se na ideia que é necessária a rápida precipitação do polímero para o encerramento da reação de modificação em um dado intervalo de tempo.

Para compreender os resultados obtidos nos ensaios de precipitação do alginato, é essencial considerar os parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados. Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen fornecem informações sobre a capacidade de um solvente em interagir e dissolver um polímero com base em forças intermoleculares, como dispersão, polaridade e ligações de hidrogênio. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de solubilidade dos solventes testados e sua respectiva eficiência na recuperação do alginato (HANSEN, 2007; SUBRAHMANYAM et al., 2015)

Tabela 2. Parâmetros de solubilidade dos solventes testados e resultados dos ensaios de precipitação e recuperação do Alginato

Solvente	δ (MPa ^{1/2}) - Hildebrand	δ_D (Dispersão)	δ_P (Polar)	δ_H (Hidrogênio)	Recuperação (%)
Acetona	19,9	15,5	10,4	7	97,3
Etanol	26,5	15,8	8,8	19,4	87,3
Metanol	29,6	15,1	12,3	22,3	45,3
Hexano	14,9	14,9	0	0	Sem precipitação

Fonte: HANSEN, Charles M. (2007) e resultados de autoria própria.

Os resultados indicam que a acetona foi o solvente mais eficiente para a recuperação do alginato, com um percentual médio de 97,3%. Isso pode ser explicado pelo seu equilíbrio entre polaridade moderada ($\delta_P = 10,4$) e capacidade de interação por ligações de hidrogênio ($\delta_H = 7,0$), permitindo a remoção eficaz da água e a rápida precipitação do polímero (SUBRAHMANYAM et al., 2015).

Os álcoois, por outro lado, apresentaram menor eficiência de recuperação. O etanol (87,3%) e o metanol (45,3%), embora polares, possuem valores mais altos de δ_H (19,4 e 22,3, respectivamente), indicando maior propensão a formar ligações de hidrogênio com a água e o alginato, retardando a precipitação e reduzindo a recuperação. O metanol, por ser mais polar e formar interações mais fortes com o polímero, resultou na menor eficiência entre os álcoois testados (ANOKHINA; DMITRIEVA; VOLKOV, 2022).

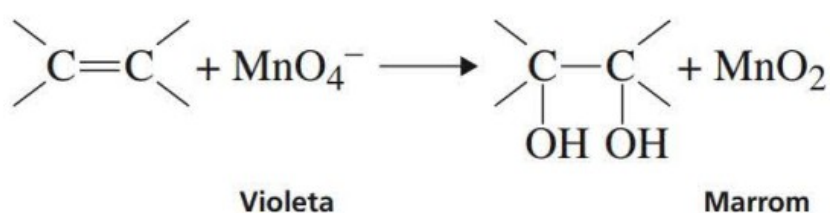
Já o hexano não foi capaz de promover a precipitação do alginato, pois é um solvente altamente apolar ($\delta P = 0,0$, $\delta H = 0,0$) e não se mistura com a água, impossibilitando a remoção do solvente da solução polimérica (HANSEN, 2007). Esse comportamento evidencia que a solubilidade do alginato depende diretamente da polaridade do meio e da capacidade do solvente em interagir com a água para promover a separação do polímero.

Com base nesses parâmetros, a acetona foi selecionada como o não-solvente ideal para os experimentos subsequentes de precipitação e purificação do alginato, garantindo uma recuperação eficiente do polímero modificado.

4.2 Reagente de Baeyer

O Reagente de Baeyer ou hidroxilação de alcenos consiste em uma solução fria alcalina de permanganato de potássio (KMnO_4) (BRUICE, 2006), empregado como um teste qualitativo para detecção de insaturação em compostos. A característica marcante deste reagente é sua tonalidade violeta. Em situações onde há ligações duplas ou triplas em substâncias orgânicas, um teste positivo provoca a transição dessa coloração intensa para a incolor, além da formação de um precipitado marrom de dióxido de manganês (MnO_2). Caso o teste seja negativo, não ocorre a formação desse precipitado. (RANDALL G. ENGEL et al., 2012). Essa transformação é exemplificada na Figura (8):

Figura 8. Equação química simplificada da hidroxilação de alcenos



Fonte: (RANDALL G. ENGEL et al., 2012)

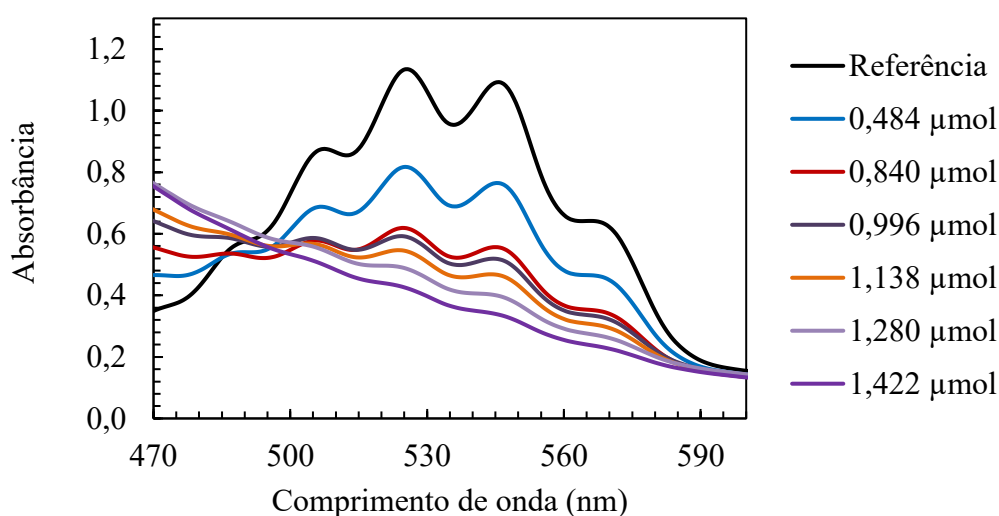
Para avaliar o grau de modificação, foi proposto utilizar essa reação pois o permanganato é um agente oxidante robusto que reage com compostos orgânicos insaturados contendo ligações $\text{C}=\text{C}$, como os presentes na estrutura do GMA (Figura 4).

4.2.1 Curva analítica

Para as análises espectrofotométricas UV-Vis, foram preparadas soluções de KMnO_4 a 0,01% (m/v) e de alginato a 4 mg/mL, levando em consideração a sensibilidade do equipamento

e a viscosidade do alginato. O gráfico de absorvância versus comprimento de onda foi obtido utilizando água ultrapura como branco, enquanto a referência consistia apenas na solução de alginato e permanganato, garantindo que não houvesse reações indesejadas. As amostras analisadas consistiam em alginato, permanganato e volumes crescentes de GMA, com concentrações variando de 0,484 a 1,422 μmol . Concentrações superiores fora deste intervalo não apresentavam uma correlação linear.

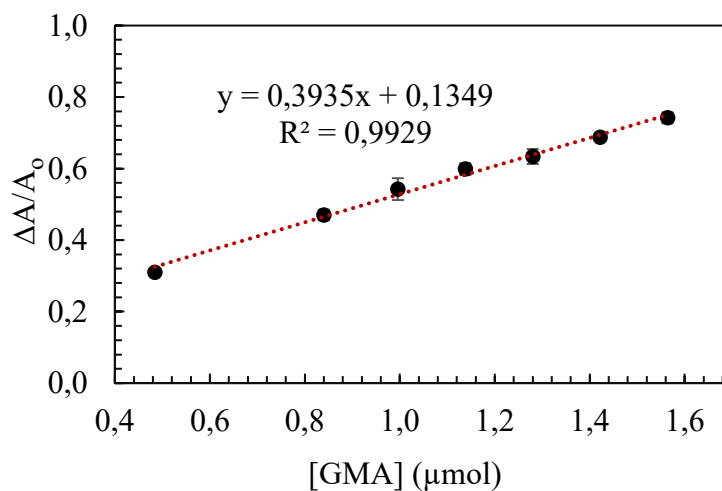
Figura 9. Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda e da concentração das soluções de alginato contendo diferentes quantidades de GMA.



Fonte: Autoria própria.

O comprimento de onda de 546 nm foi escolhido como referência, e a variação da absorvância foi calculada em função da concentração de GMA. Observa-se que quanto maior é a quantidade de GMA na solução, maior é a queda de absorvância em relação à referência. Assim sendo, construiu-se uma curva analítica correlacionando a queda de absorvância (ΔAbs) em função da concentração de GMA (Figura 10). Os dados foram normalizados em função da absorvância inicial da solução de KMnO_4 (Abs_0). A curva de calibração gerada apresentou linearidade e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9929. A equação da reta resultante permitiu, de forma indireta, o cálculo da quantidade de íons MnO_4^- que reagiram com o GMA. Desta forma, foi possível determinar a concentração de insaturações, fornecendo um parâmetro quantitativo para que pudéssemos avaliar a modificação química do alginato com GMA (Alg-GMA) ao longo dos diferentes tempos de reação.

Figura 10. Curva analítica da variação de absorvância do KMnO_4 na presença do GMA.



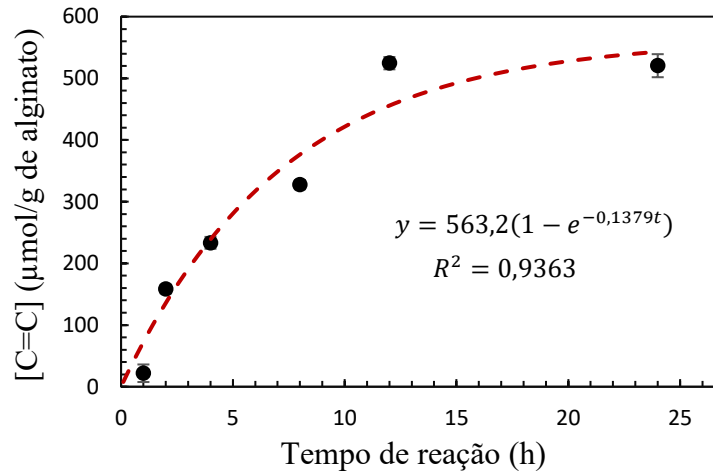
Fonte: Autoria própria.

4.3 Comportamento Cinético da Modificação Química do Alginato

As reações de modificação do alginato com GMA foram conduzidas em tempos de 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h e 24 h. A partir da curva de calibração e da equação da reta, foi possível estimar de forma indireta a concentração de insaturações presentes em cada etapa de modificação. Para avaliar a evolução do grau de modificação ao longo do tempo de reação, a concentração de insaturações foi expressa em $\mu\text{mol/g}$ de alginato e correlacionada com os tempos de reação, permitindo a análise do comportamento cinético da reação.

Na Figura 11 é apresentada a evolução do grau de modificação do alginato em função do tempo de reação. Os resultados indicam que, após 1 hora de reação, não houve alteração significativa no grau de modificação do alginato. A partir de 2 horas, observou-se um aumento contínuo na concentração de insaturações, atingindo $150 \mu\text{mol/g}$. Esse crescimento persistiu até aproximadamente 12 horas de reação, quando a concentração estabilizou em torno de $550 \mu\text{mol/g}$, sugerindo a saturação dos sítios reativos disponíveis no alginato.

Figura 11. Evolução da concentração de insaturações ($\mu\text{mol/g}$) em função do tempo de reação. Linha tracejada: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem.



Esses dados sugerem que o tempo necessário para maximizar a modificação química do alginato é de apenas 12 horas e qualquer tempo de reação adicional não afetará significativamente o grau de modificação. Esta afirmação é suportada a partir da investigação da cinética de modificação. Os modelos ajustados foram de ordem zero, ordem um e ordem dois por meio dos métodos dos mínimos quadrados, utilizando o software Excel. Os modelos cinéticos em termos do produto da reação são dados abaixo:

$$\text{Ordem zero:} \quad y = kt \quad (5)$$

$$\text{Ordem um:} \quad y = A(1 - e^{-kt}) \quad (6)$$

$$\text{Ordem dois:} \quad y = A \left(1 - \frac{1}{1 + Akt} \right) \quad (7)$$

em que k é a constante de velocidade e A é o máximo do grau de modificação. Observou-se que o melhor modelo foi o de primeira ordem com um R^2 de 0,9363. Isso significa que de toda variação do experimento, 93,63% podem ser explicado pelo modelo sendo o restante relacionado ao erro puro e à falta de ajuste (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2010)

A cinética de modificação de primeira ordem nos permite estimar o tempo de meia-vida de modificação na forma:

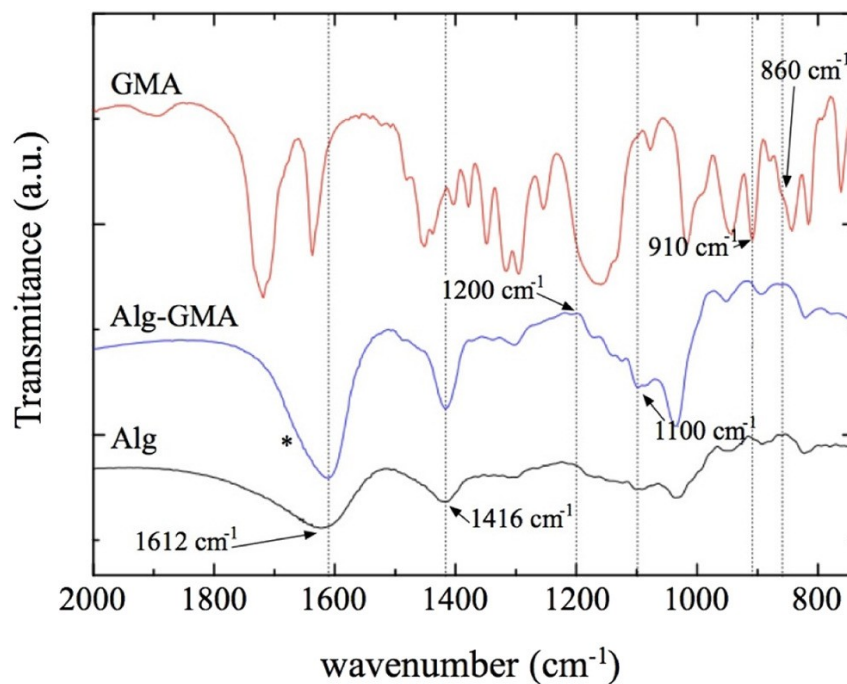
$$t_{1/2} = -\frac{\ln 0,5}{k} \quad (8)$$

Assim, obtém-se que o $t_{1/2}$ é igual a aproximadamente 5 h. Isso significa que nas primeiras 5 h de experimento, 50% da máxima modificação possível foi alcançada. Enquanto 75% da máxima modificação possível ocorre em 10 h, 87,5% em 15h e assim sucessivamente. Essa descoberta é de grande relevância para a otimização do processo de síntese, permitindo uma redução significativa nos custos e no tempo de reação, sem comprometer a eficiência de modificação.

4.4 Análise do Alginato modificado por FT-IR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais poliméricos, sendo fundamental para identificar grupos funcionais e avaliar a eficiência da modificação química. Para estabelecer uma referência clara dos espectros originais dos materiais envolvidos na reação de modificação, apresenta-se, na Figura 12, os espectros de FT-IR do GMA, do Alg-GMA e do Alg extraídos do estudo de Lima et al., (2018). A inclusão desses espectros permite uma comparação direta com os resultados obtidos neste trabalho, facilitando a interpretação das bandas características e assegurando maior precisão na análise estrutural.

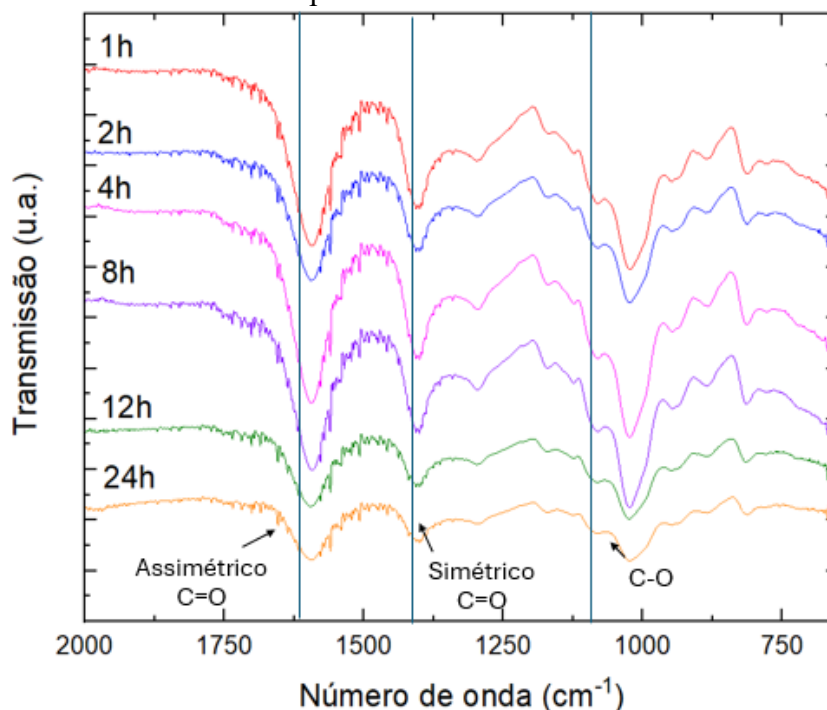
Figura 12. Espectros FTIR de GMA, Alg-GMA e Alg na faixa espectral de 2000 a 800 cm^{-1} no estudo de LIMA et al., 2018



Fonte: LIMA et al., 2018.

Na Figura 13, são apresentados os espectros das amostras modificadas com GMA ao longo dos diferentes tempos de reação (1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h e 24 h), especificamente na faixa espectral de 2000 a 600 cm^{-1} , permitindo uma avaliação detalhada das alterações estruturais do polímero ao longo do processo de modificação química.

Figura 13. Espectros de FTIR das amostras de Alg-GMA de todos os tempos de reação na faixa espectral de 2000 a 600 cm^{-1}



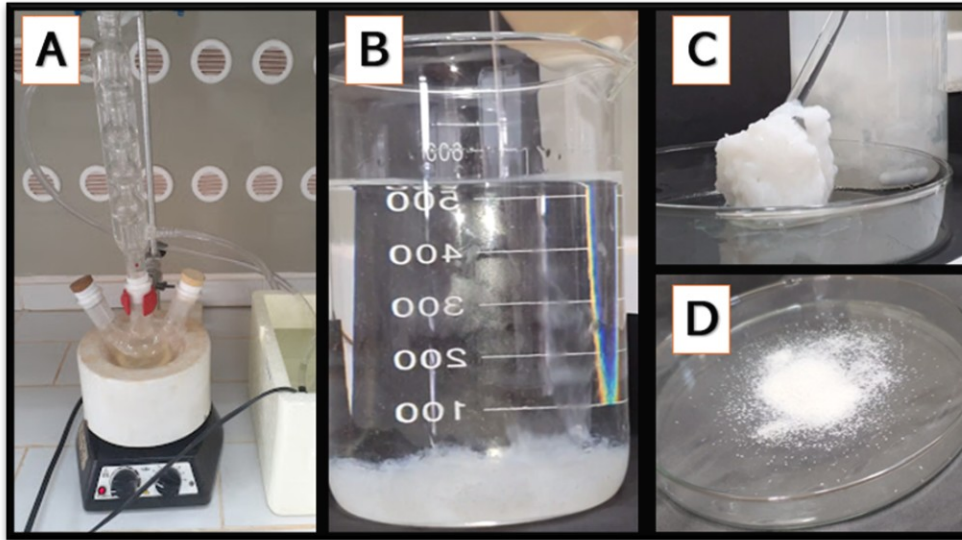
Fonte: Autoria própria

Os sinais observados no estudo de Lima, et al. (2018), também foram encontrados no espectro de Alg-GMA, particularmente nas regiões em torno de 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carbonila ($\nu\text{C}=\text{O}$), respectivamente. Além disso, a banda referente ao estiramento ($\nu\text{C}=\text{O}$) é observada como um pico em forma de ombro próximo a 1700 cm^{-1} , provavelmente devido à sobreposição das bandas de estiramento de carbonila do alginato e do GMA. Além disso, as vibrações de estiramento das ligações C–O dos grupos éster aparecem entre 1050 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} .

4.5 Síntese de hidrogéis baseados em Alginato e GMA

Os hidrogéis foram sintetizados seguindo o procedimento descrito na seção 3.6, conforme ilustrado na Figura 14.

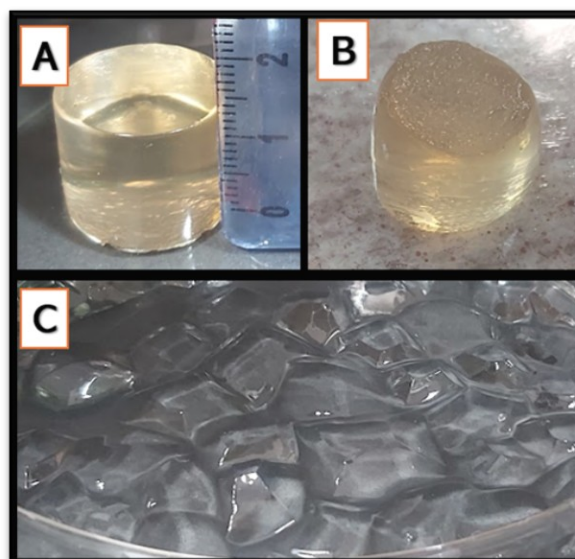
Figura 14. (A) Reator em funcionamento; (B) Alg.-GMA precipitado em acetona; (C) Alg.-GMA; (D) Alg.-GMA triturado depois de seco.



Fonte: Autoria própria

Das seis sínteses de hidrogéis à base de GMA realizadas em diferentes tempos de reação, todas apresentaram formação de um material translúcido, indicando a ocorrência da gelificação. No entanto, o hidrogel referente ao tempo de 1 hora mostrou-se com um aspecto pegajoso, diferindo dos demais. Durante o processo de diálise, que corresponde ao primeiro intumescimento, observou-se que esse material de 1 hora não possuía uma estrutura bem definida, apresentando um aspecto semelhante ao de gelatina (Figura 15). Em contrapartida, os demais hidrogéis demonstraram-se estáveis e estruturados.

Figura 15. (A) Hidrogel estável, translúcido e estruturado; (B) Hidrogel de 1h sem estrutura; (C) Hidrogel de 1h intumescido.

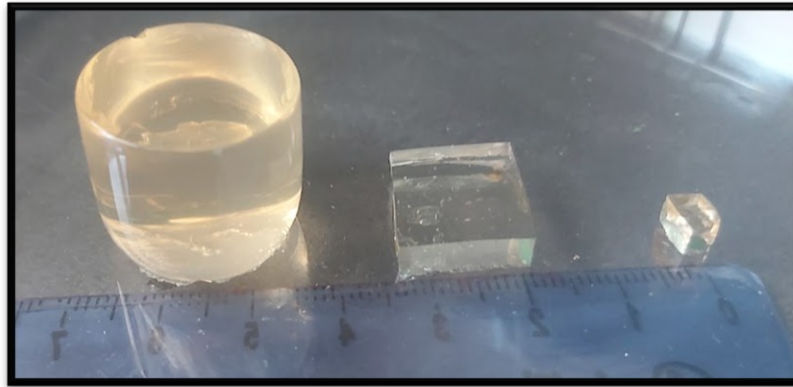


Fonte: Autoria própria

Esse comportamento, de certa forma era esperado, pois o hidrogel sintetizado com alginato modificado com 1 hora de reação apresentaria um grau de modificação da ordem de 12% do máximo possível (Equação 6). Assim, as reticulações das cadeias de alginato ocorrem em poucos pontos, não havendo estabilidade estrutural.

Os experimentos subsequentes de intumescimento e biodegradabilidade foram conduzidos apenas com os hidrogéis que apresentaram formação completa e estabilidade estrutural, garantindo a validade dos resultados nas condições experimentais estabelecidas.

Figura 16. Hidrogel (Alg.-GMA), com 12 horas de reação, cortado em tamanhos diferentes e moldado em formato de filmes finos, antes de ser submetido aos testes de intumescimento. Todas as amostras foram originalmente cortadas no tamanho equivalente ao menor filme.



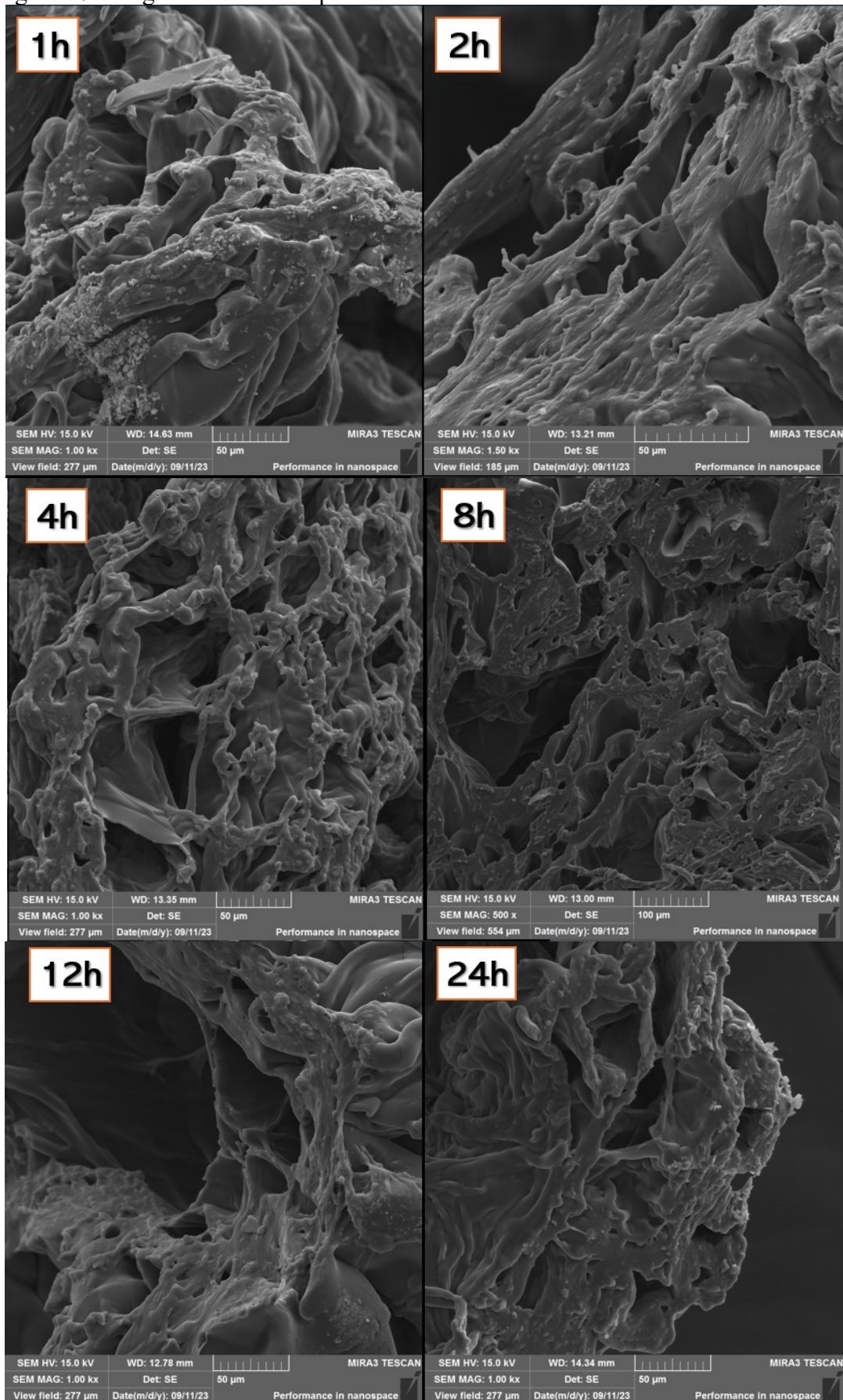
Fonte: Autoria própria

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujos resultados estão apresentados na Figura 17, permitiram a identificação da presença de poros nos hidrogéis sintetizados. A amostra referente ao alginato modificado com 1 hora de reação não apresentou poros regulares uma vez que não possui uma estrutura estável e a sua gelificação pode ter uma grande contribuição de interações físicas. Esse comportamento pode ser atribuído à composição natural do alginato, que já possui grupos funcionais capazes de formar ligações de hidrogênio (MÜLLER; SANTOS; BRIGIDO, 2011)

No caso dos hidrogéis obtidos com alginato modificado com tempos de reação mais longos, verificou-se uma estrutura porosa mais definida propriamente devido ao aumento significativo do grau de reticulação.

Figura 17. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos materiais modificados



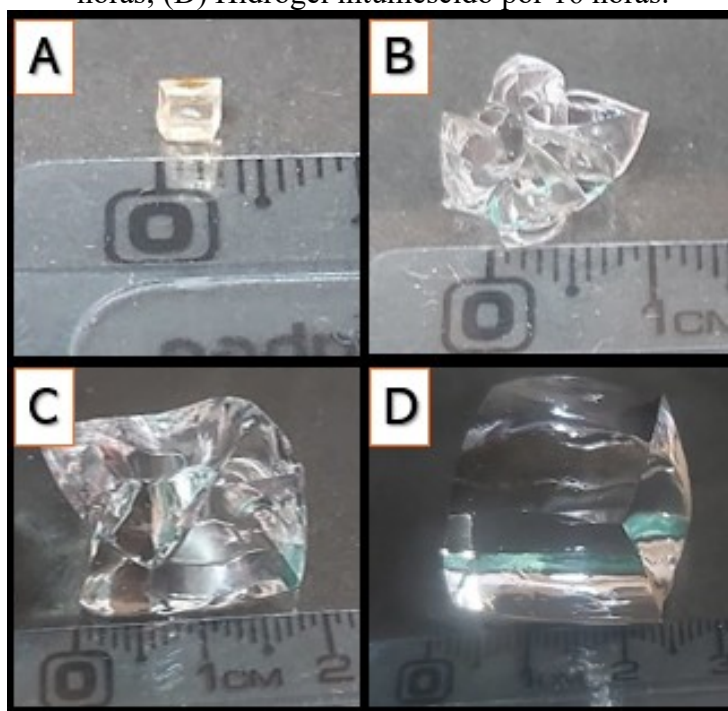
Fonte: Realizados pelo Laboratório LMPM.

4.5.2 Grau de intumescimento e mecanismo de absorção

Os ensaios de intumescimento em água ultrapura foram realizados utilizando-se os cinco hidrogéis sintetizados. Durante o processo, foi observado que alguns materiais apresentaram fragmentação. Esse fenômeno ocorreu porque, à medida que os hidrogéis se intumesceram, o crescimento foi mais pronunciado nas extremidades, tornando a estrutura mais suscetível a quebras durante o manuseio necessário para a verificação de massa.

Apesar das fragmentações, todo o material foi cuidadosamente recolhido e pesado para garantir a precisão das análises. Contudo, nos casos em que houve perda significativa, o hidrogel foi descartado. A Figura 18 ilustra o crescimento dos hidrogéis durante o processo de intumescimento, evidenciando as alterações dimensionais e a capacidade de absorção de água.

Figura 18. Fases de intumescimento do hidrogel modificado após 8 horas de reação. (A) Hidrogel seco; (B) Hidrogel intumescido por 30 minutos; (C) Hidrogel intumescido por 2 horas; (D) Hidrogel intumescido por 16 horas.



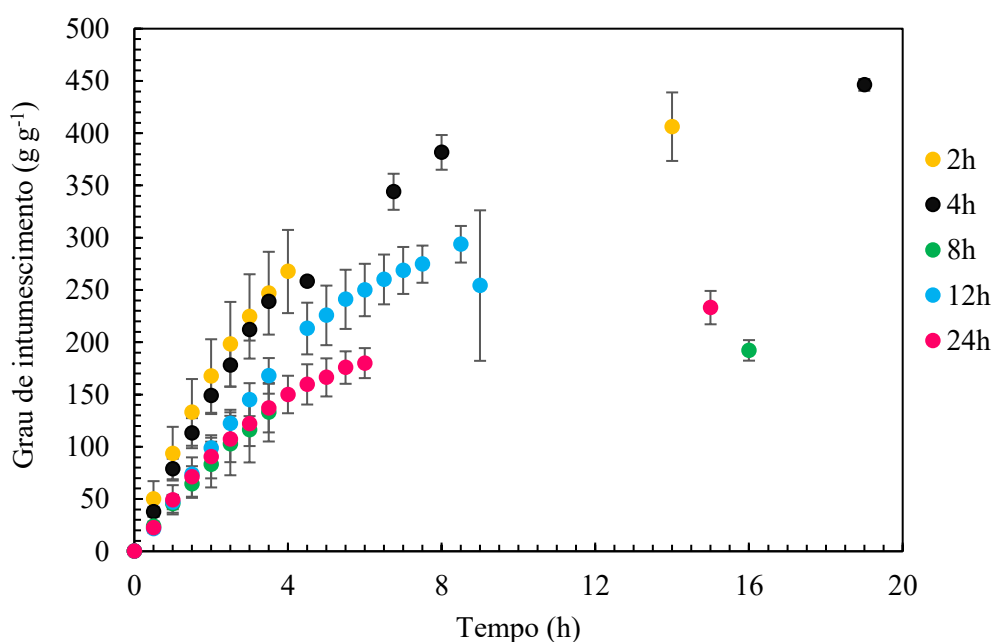
Fonte: Autoria própria

Após o processo de intumescimento, os valores registrados foram analisados utilizando as Equações 2 e 3, descritas no Capítulo 3.8, permitindo correlacionar o grau de intumescimento (GI) com o tempo de reação. Os resultados apresentados na Figura 19 mostram que os hidrogéis sintetizados em tempos de reação mais curtos exibiram um aumento significativo no GI em comparação àqueles com tempos mais longos.

Hidrogéis com maior tempo de reação possuem uma rede polimérica mais densamente

reticulada, o que limita os espaços intermoleculares e reduz a capacidade de absorção de água. Isso resulta em um GI menor, pois a estrutura rígida impede a expansão livre do material. Em contrapartida, hidrogéis com menor tempo de modificação possuem uma rede menos reticulada, permitindo maior flexibilidade estrutural, maior difusão de água e, conseqüentemente, maior intumescimento. Esses achados corroboram com a literatura, que aponta uma relação inversa entre o grau de reticulação e a capacidade de absorção de fluidos em hidrogéis (LIMA-TENÓRIO et al., 2015)

Figura 19. Relação do Grau de intumescimento pelo tempo de reação das amostras



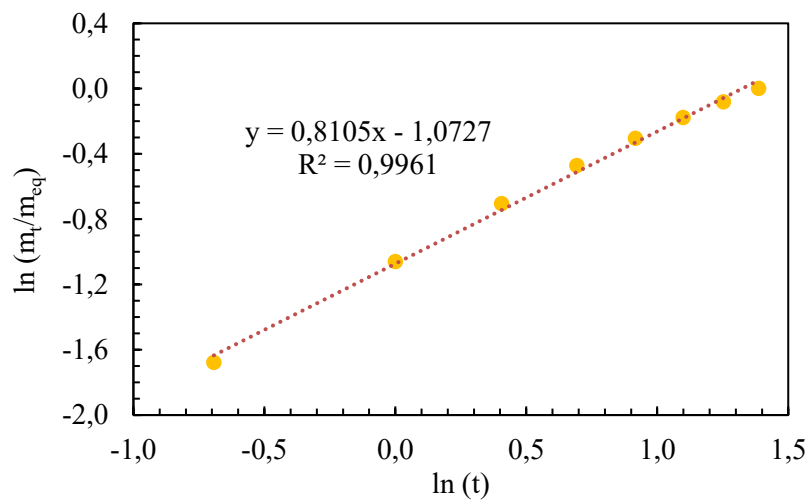
Fonte: Autoria própria

A absorção de água pelos hidrogéis ocorre por três mecanismos principais. O primeiro é a difusão Fickiana, em que a água entra no hidrogel devido a um gradiente de concentração, movendo-se de uma área de maior para menor concentração. Esse processo é quase linear e ocorre até que o sistema atinja equilíbrio. O segundo mecanismo é a relaxação macromolecular, onde a absorção de água causa mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas do hidrogel, fazendo com que as moléculas de água induzam uma expansão da rede, um processo mais lento do que a difusão. O terceiro é o transporte anômalo, que combina tanto a difusão quanto a relaxação macromolecular. Nesse caso, a absorção de água ocorre de forma mais complexa, com interações físicas e químicas, sendo caracterizada por uma absorção não linear, influenciada pela estrutura da rede polimérica e repulsões eletrostáticas internas. Cada um desses mecanismos é determinado por fatores como a estrutura polimérica, a porosidade do

hidrogel e as interações com o meio ambiente (GUILHERME et al., 2015; RITGER; PEPPAS, 1987)

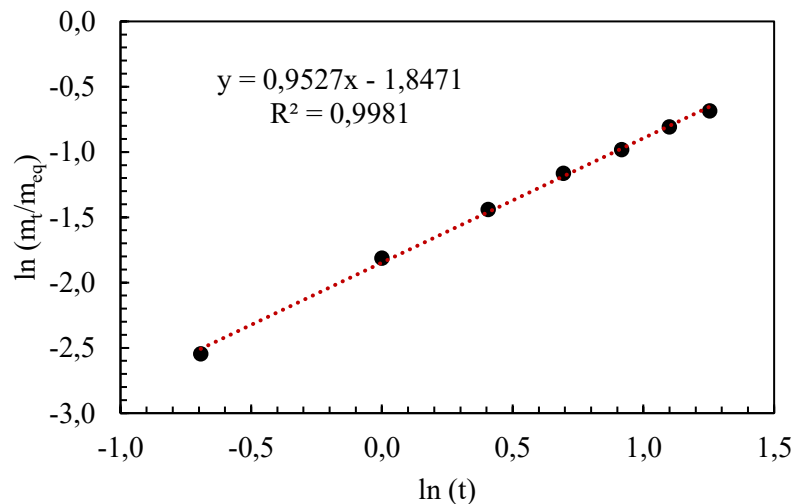
Conforme mencionado no item 3.8, o valor de n foi determinado por meio da aplicação da equação matemática correspondente, possibilitando a obtenção dos gráficos e dos respectivos valores para cada amostra. A seguir, são apresentados os gráficos referentes à absorção de água nos primeiros 60% do total absorvido, permitindo a análise dos mecanismos de transporte predominantes em cada caso.

Figura 20. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 2h.



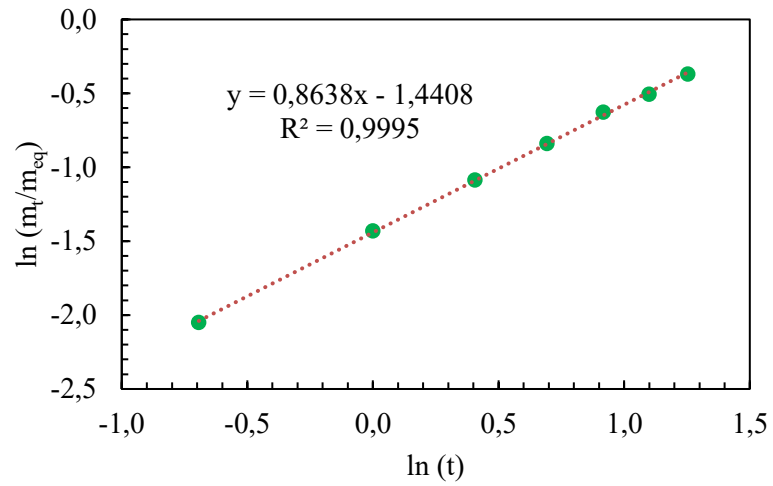
Fonte: Autoria própria

Figura 21. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 4h.



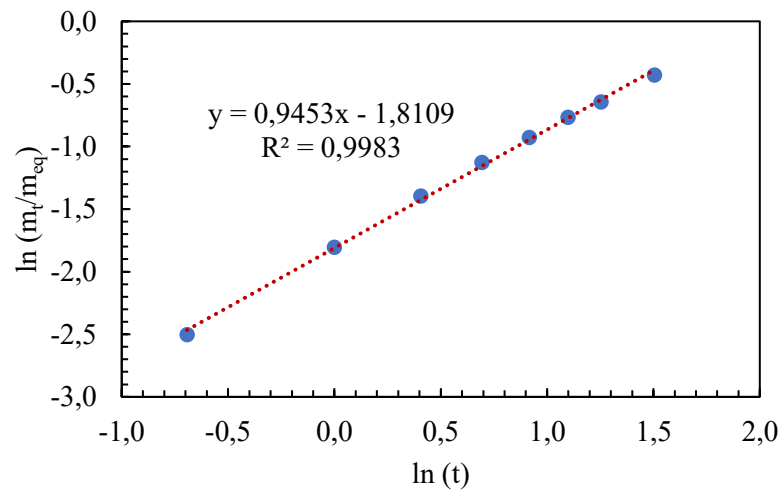
Fonte: Autoria própria

Figura 22. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 8h.



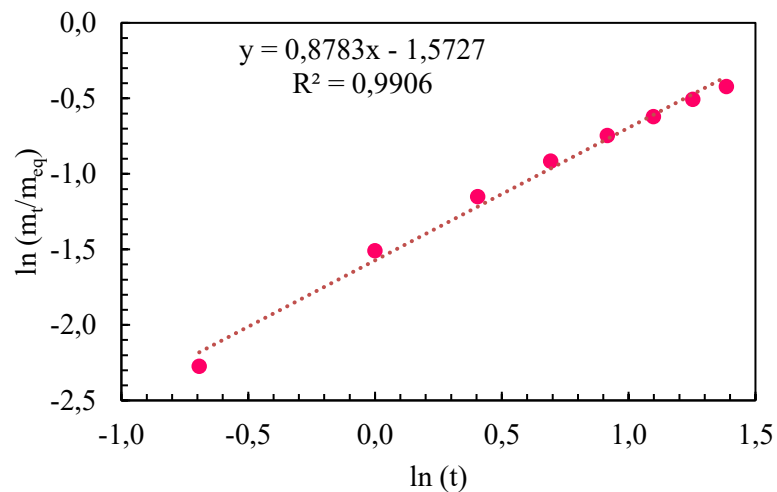
Fonte: Autoria própria

Figura 23. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 12h.



Fonte: Autoria própria

Figura 24. Gráfico de Ritger-Peppas para a amostra modificada por 24h.



Fonte: Autoria própria

Tabela 3. Valores do n de acordo com cada material

Material	Valor do n
2h	0,81 \pm 0,1
4h	0,95 \pm 0,04
8h	0,86 \pm 0,07
12h	0,94 \pm 0,11
24h	0,88 \pm 0,06

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos indicam que o mecanismo de absorção de água de todos os hidrogéis é de transporte anômalo e não há uma relação com o grau de modificação do alginato. Assim, pode-se afirmar que a interação entre difusão Fickiana e relaxação macromolecular se mantém estável mesmo com variações no grau de reticulação do material. Por outro lado, na Figura 19, foi observado que o tempo necessário para atingir o equilíbrio de intumescimento decresce com o aumento da reticulação. Entretanto, mesmo com essa redução, as propriedades de absorção de fluidos não foram alteradas significativamente, demonstrando que o tempo de modificação do alginato pode ser utilizado como um parâmetro de controle para ajustar o grau de intumescimento sem comprometer o mecanismo de absorção.

4.6 Ensaios de biodegradabilidade

Foram realizados ensaios para avaliar a biodegradabilidade dos hidrogéis sintetizados. Inicialmente, o procedimento de soterramento foi feito diretamente na terra. No entanto, ao procurar os hidrogéis após um período, não foi possível localizá-los visualmente devido à sua total integração com o solo. Para contornar essa dificuldade, foi desenvolvida uma estratégia de acondicionar os hidrogéis em pequenos saquinhos de tecido permeável, permitindo o contato com o ambiente do solo sem comprometer o rastreamento e a coleta posterior, conforme ilustrado na Figura 25.

Figura 25. Soterramento dos hidrogéis



Fonte: Autoria própria

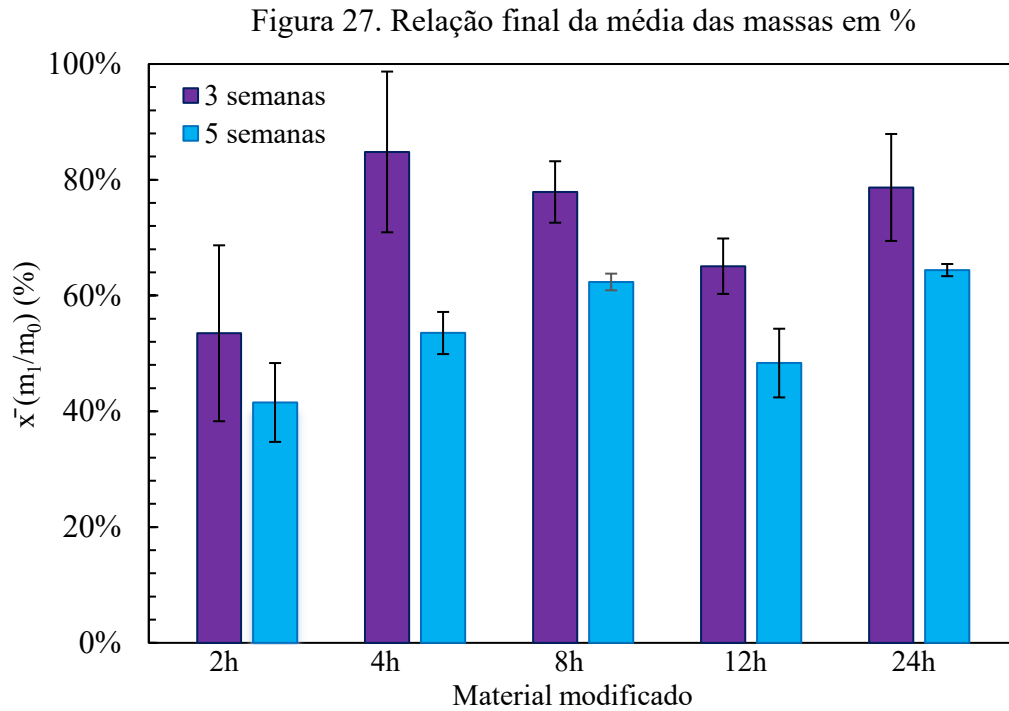
As amostras permaneceram na terra por períodos de 3, 5, 7 e 8 semanas. Durante esse tempo, foi observado que os hidrogéis absorviam partículas da terra, o que alterava sua aparência e tornava difícil mensurar sua massa com precisão nas semanas finais. Na Figura 26 é apresentado a evolução temporal no aspecto do hidrogel após as semanas 3, 5 e 7.

Figura 26. Aspecto do hidrogel conforme o tempo de soterramento (A) 3 semanas; (B) 5 semanas; (C) 7 semanas.



Fonte: Autoria própria

Embora não tenha sido possível registrar a massa exata dos hidrogéis nos períodos mais longos de soterramento (7 e 8 semanas), as medições realizadas nas semanas 3 e 5 indicaram uma perda significativa de massa em comparação com o valor inicial (Figura 27).



Fonte: Autoria própria

Esse fenômeno foi atribuído à absorção da terra, que contribuiu para a mudança na estrutura do material. Ao longo do tempo, foi observado que o hidrogel se decompõe gradualmente, até desaparecerem completamente. Esse comportamento reforça a biodegradabilidade dos materiais, demonstrando que eles se integram de forma eficiente ao ambiente, o que é um dos atributos essenciais para aplicações sustentáveis que requerem a ausência de resíduos permanentes.

Apesar dos resultados, a correlação entre o grau de modificação dos hidrogéis e sua taxa de biodegradação não foi conclusivamente estabelecida neste estudo. Ainda assim, é plausível que o grau de reticulação influencie a velocidade de decomposição, considerando que hidrogéis mais densamente reticulados podem apresentar maior estabilidade estrutural, retardando sua degradação em relação aos menos reticulados. Investigações futuras podem explorar melhor essa relação, contribuindo para o desenvolvimento de materiais ainda mais eficientes e sustentáveis.

5 CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a modificação química do alginato com metacrilato de glicidila (GMA), resultando em hidrogéis com propriedades ajustáveis, como o grau de intumescimento. A caracterização estrutural confirmou a incorporação do GMA ao polímero, e os ensaios de absorção de água evidenciaram que a modificação influencia diretamente o comportamento dos hidrogéis.

Uma das contribuições importantes desta pesquisa foi o desenvolvimento de uma metodologia de quantificação das insaturações por UV-Vis. Embora ainda necessite de aprimoramentos, a técnica se mostrou uma ferramenta promissora, apresentando resultados consistentes e reprodutíveis para monitorar a modificação química do material. Sua simplicidade, baixo custo e ampla disponibilidade em laboratórios tornam essa abordagem uma alternativa viável frente a métodos mais sofisticados e dispendiosos, oferecendo uma solução prática para o controle e otimização dos hidrogéis.

Os ensaios de intumescimento e biodegradabilidade reforçaram a aplicabilidade desses materiais, demonstrando sua capacidade de absorção de água e sua integração ao meio ambiente. Observou-se que os hidrogéis se degradam ao longo do tempo, o que os torna candidatos promissores para aplicações agrícolas, como sistemas de liberação controlada de água e nutrientes. Esse comportamento sustentável pode contribuir para práticas mais eficientes e ambientalmente responsáveis.

Portanto, o desenvolvimento e a caracterização dos hidrogéis realizados neste estudo fornecem uma base relevante para sua aplicação em materiais funcionais e sustentáveis. Além disso, demonstram a viabilidade de técnicas acessíveis, como a quantificação por UV-Vis, no monitoramento da modificação química, abrindo caminho para futuras investigações e otimizações no uso desses biomateriais.

REFERÊNCIAS

- ANOKHINA, Tatyana; DMITRIEVA, Evgenia; VOLKOV, Alexey. Recovery of Model Pharmaceutical Compounds from Water and Organic Solutions with Alginate-Based Composite Membranes. **Membranes**, *[S. l.]*, v. 12, n. 2, p. 235, 2022. DOI: 10.3390/membranes12020235.
- ARAFI, Esraa G.; SABAA, Magdy W.; MOHAMED, Riham R.; ELZANATY, Ali M.; ABDEL-GAWAD, Omayma F. Preparation of biodegradable sodium alginate/carboxymethylchitosan hydrogels for the slow-release of urea fertilizer and their antimicrobial activity. **Reactive and Functional Polymers**, *[S. l.]*, v. 174, p. 105243, 2022. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105243.
- AUGST, Alexander D.; KONG, Hyun Joon; MOONEY, David J. Alginate Hydrogels as Biomaterials. **Macromolecular Bioscience**, *[S. l.]*, v. 6, n. 8, p. 623–633, 2006. DOI: 10.1002/mabi.200600069.
- BARROS, Benício de Barros; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Brookman.
- BRUCE, Paula Yurkanis. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall. v. 2
- COSTA, Pablo G. et al. Synthesis of Dual-Responsive Alginate-Inspired Hydrocomposites for the Absorption of Blue Methylene. **Journal of Polymers and the Environment**, *[S. l.]*, v. 29, n. 5, p. 1643–1650, 2021. DOI: 10.1007/s10924-020-01988-1.
- DAI, Qingyin; JIA, Ruijing; LI, Han; YANG, Jisheng; QIN, Zhiyong. Preparation and Application of Sustained-Release Antibacterial Alginate Hydrogels by Loading Plant-Mediated Silver Nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, *[S. l.]*, v. 12, n. 4, p. 1388–1404, 2024. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c04907.
- FERNANDO, Ilekuttige Priyan Shanura; LEE, WonWoo; HAN, Eui Jeong; AHN, Ginnæ. Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 391, p. 123823, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123823.
- GARCIA-CRUZ, Crispin Humberto; FOGGETTI, Ulisses; SILVA, Adriana Navarro Da. Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. **Química Nova**, *[S. l.]*, v. 31, n. 7, p. 1800–1806, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000700035. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000700035&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.
- GUILHERME, Marcos R.; AOUADA, Fauze A.; FAJARDO, André R.; MARTINS, Alessandro F.; PAULINO, Alexandre T.; DAVI, Magali F. T.; RUBIRA, Adley F.; MUNIZ, Edvani C. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. **European Polymer Journal**, *[S. l.]*, v. 72, p. 365–385, 2015. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017.
- HANSEN, Charles M. **Hansen solubility parameters : a user's handbook**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- HASANY, Masoud; TALEBIAN, Sepehr; SADAT, Seyedmostafa; RANJBAR, Navid; MEHRALI, Mohammad; WALLACE, Gordon G.; MEHRALI, Mehdi. Synthesis, properties, and biomedical applications of alginate methacrylate (ALMA)-based hydrogels: Current advances and challenges. **Applied Materials Today**, *[S. l.]*, v. 24, p. 101150, 2021. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101150.
- HOSSAIN, Md. Samrat; HOSSAIN, Md. Manik; KHATUN, Most. Kulsum; HOSSAIN, Khan Rajib. Hydrogel-based superadsorbents for efficient removal of heavy metals in industrial wastewater

treatment and environmental conservation. **Environmental Functional Materials**, [*S. l.*], v. 2, n. 2, p. 142–158, 2023. DOI: 10.1016/j.efmat.2024.01.001.

JAYARAMUDU, Tippabattini; KO, Hyun-U.; KIM, Hyun Chan; KIM, Jung Woong; KIM, Jaehwan. Swelling Behavior of Polyacrylamide–Cellulose Nanocrystal Hydrogels: Swelling Kinetics, Temperature, and pH Effects. **Materials**, [*S. l.*], v. 12, n. 13, p. 2080, 2019. DOI: 10.3390/ma12132080.

KAPOOR, Devesh U.; GARG, Rahul; GAUR, Mansi; PAREEK, Ashutosh; PRAJAPATI, Bhupendra G.; CASTRO, Guillermo R.; SUTTIRUENGWONG, Supakij; SRIAMORNSAK, Pornsak. Pectin hydrogels for controlled drug release: Recent developments and future prospects. **Saudi Pharmaceutical Journal**, [*S. l.*], v. 32, n. 4, p. 102002, 2024. DOI: 10.1016/j.jsps.2024.102002.

KIM, Hee Sook; LEE, Choul-Gyun; LEE, Eun Yeol. Alginate lyase: Structure, property, and application. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, [*S. l.*], v. 16, n. 5, p. 843–851, 2011. DOI: 10.1007/s12257-011-0352-8.

KLEIN, Miri; POVERENOV, Elena. Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [*S. l.*], v. 100, n. 6, p. 2337–2347, 2020. DOI: 10.1002/jsfa.10274.

KOLTZENBURG, Sebastian; MASKOS, Michael; NUYKEN, Oskar. **Polymer Chemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-49279-6.

KUMAR, Anuj et al. Polysaccharides, proteins, and synthetic polymers based multimodal hydrogels for various biomedical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [*S. l.*], v. 247, p. 125606, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125606.

KUMAR, Brijesh; SINGH, Narendra; KUMAR, Pramendra. A review on sources, modification techniques, properties and potential applications of alginate-based modified polymers. **European Polymer Journal**, [*S. l.*], v. 213, p. 113078, 2024. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113078.

LIMA-TENÓRIO, Michele K.; TENÓRIO-NETO, Ernandes T.; GUILHERME, Marcos R.; GARCIA, Francielle P.; NAKAMURA, Celso V.; PINEDA, Edgardo A. G.; RUBIRA, Adley F. Water transport properties through starch-based hydrogel nanocomposites responding to both pH and a remote magnetic field. **Chemical Engineering Journal**, [*S. l.*], v. 259, p. 620–629, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.045.

MARTĂU, Gheorghe Adrian; MIHAI, Mihaela; VODNAR, Dan Cristian. The Use of Chitosan, Alginate, and Pectin in the Biomedical and Food Sector—Biocompatibility, Bioadhesiveness, and Biodegradability. **Polymers**, [*S. l.*], v. 11, n. 11, p. 1837, 2019. DOI: 10.3390/polym11111837.

MÜLLER, José Miguel; SANTOS, Renata Lopes Dos; BRIGIDO, Riveli Vieira. Produção de alginato por microrganismos. **Polímeros**, [*S. l.*], v. 21, n. 4, p. 305–310, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000051.

PAWAR, Siddhesh N.; EDGAR, Kevin J. Chemical Modification of Alginates in Organic Solvent Systems. **Biomacromolecules**, [*S. l.*], v. 12, n. 11, p. 4095–4103, 2011. DOI: 10.1021/bm201152a.

PELLÁ, Michelly C. G.; LIMA-TENÓRIO, Michele K.; TENÓRIO-NETO, Ernandes T.; GUILHERME, Marcos R.; MUNIZ, Edvani C.; RUBIRA, Adley F. Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, [*S. l.*], v. 196, p. 233–245, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.033.

PELLÁ, Michelly Cristina Galdioli; SIMÃO, Andressa Renata; LIMA-TENÓRIO, Michele Karoline;

SCARIOT, Débora Botura; NAKAMURA, Celso Vataru; MUNIZ, Edvani Curti; RUBIRA, Adley Forti. Magnetic chitosan microgels: Synthesis, characterization, and evaluation of magnetic field effect over the drug release behavior. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 250, p. 116879, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116879.

RAHMAN, Md. Mostafizur; SHAHID, Md. Abdus; HOSSAIN, Md. Tanvir; SHEIKH, Md. Sohan; RAHMAN, Md. Sunjidur; UDDIN, Nasir; RAHIM, Abdur; KHAN, Ruhul Amin; HOSSAIN, Imam. Sources, extractions, and applications of alginate: a review. **Discover Applied Sciences**, [S. l.], v. 6, n. 8, p. 443, 2024. DOI: 10.1007/s42452-024-06151-2.

RANA, Ashvinder K.; GUPTA, Vijai Kumar; HART, Phil; THAKUR, Vijay Kumar. Cellulose-alginate hydrogels and their nanocomposites for water remediation and biomedical applications. **Environmental Research**, [S. l.], v. 243, p. 117889, 2024. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117889.

RANDALL G. ENGEL; GEORG E S . KRI Z; GARY M. LAMPMAN; DONALD L . PAVIA. **Química orgânica experimental: técnicas de escala pequena**. 3. ed. São Paulo: Cengage e Learning.

RITGER, Philip L.; PEPPAS, Nikolaos A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 37–42, 1987. DOI: 10.1016/0168-3659(87)90035-6.

SUBRAHMANYAM, Raman; GURIKOV, Pavel; DIERINGER, Paul; SUN, Miaotian; SMIRNOVA, Irina. On the Road to Biopolymer Aerogels—Dealing with the Solvent. **Gels**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 291–313, 2015. DOI: 10.3390/gels1020291.

TENÓRIO-NETO, Ernandes T.; GUILHERME, Marcos R.; WINKLER, Manuel E. G.; CARDOZO-FILHO, Lucio; BENETI, Stéphani C.; RUBIRA, Adley F.; KUNITA, Marcos H. Synthesis and characterization of silver nanoparticle nanocomposite thin films with thermally induced surface morphology changes. **Materials Letters**, [S. l.], v. 159, p. 118–121, 2015. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.06.095.

ULIJN, Rein V.; BIBI, Nurguse; JAYAWARNA, Vineetha; THORNTON, Paul D.; TODD, Simon J.; MART, Robert J.; SMITH, Andrew M.; GOUGH, Julie E. Bioresponsive hydrogels. **Materials Today**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 40–48, 2007. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70049-4.

WANG, Nana; WANG, Bing; WAN, Yongshan; GAO, Bin; RAJPUT, Vishnu D. Alginate-based composites as novel soil conditioners for sustainable applications in agriculture: A critical review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 348, p. 119133, 2023. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119133.

YAHIA, LHocine. History and Applications of Hydrogels. **Journal of Biomedical Sciences**, [S. l.], v. 04, n. 02, 2015. DOI: 10.4172/2254-609X.100013.