



INFORMAÇÕES GERAIS DO TRABALHO

Título do Trabalho: Avaliação da capacidade de inchamento e desinchamento de hidrogéis de Poliacrilamida em soluções salinas aquosas

Autores: Bruno Ferreira Costa
Vanessa Cristina Bento
Meiriane Cristina Faria Soares Lima

Palavras-chave: Hidrogel; Poliacrilamida;

Campus: Betim

Área do Conhecimento (CNPq): Química / Físico-química

RESUMO

Os polímeros estão sendo uma grande área de estudo atualmente, tendo várias aplicações no nosso dia a dia. Os hidrogéis, estão sendo estudados principalmente na área médica e na área ambiental. Pois tem a propriedade de absorver grandes quantidades de água e eliminar substâncias em determinados tipos de ambiente, como o pH ácido do estômago. Além disso pode ser utilizado para absorção de contaminantes iônicos em meio aquoso, dessalinização da água do mar, além de seu uso na remoção de sais em obras de arte visando sua restauração. Neste trabalho testou-se a capacidade de inchamento e desinchamento de hidrogéis de poliacrilamida em diferentes concentrações de BIS-acrilamida, reagente responsável pela reticulação das cadeias poliméricas da poliacrilamida. Quanto maior a quantidade do reticulante, observa-se menor absorção de água fato essa que pode ser relacionado a uma estrutura mais rígida do hidrogel. Os testes foram realizados com água destilada e soluções salinas aquosas de NaCl e CaCl₂ na concentração de 1,0 mol/L e foi demonstrado que os géis estavam inchados em maior grau em soluções salinas do que em água pura. Portanto, para fins proposto, quando os géis de PAM foram mantidos em contato com a eflorescência ou água salina podem extrair sais devido à afinidade com eles.

INTRODUÇÃO:

Nos últimos anos, o desenvolvimento e a caracterização dos hidrogéis tem aumentado significativamente devido às propriedades peculiares desta classe de materiais [1]. Eles têm papéis importantes em muitos campos, desde as biomédicas e farmacológicas, em que são utilizados, por exemplo, na liberação controlada de fármacos [2], a outros campos tecnológicos e químicos, como conservador, em que eles são utilizados como suporte para soluções químicas utilizadas na limpeza de várias obras de arte [3, 4], no tratamentos de águas residuais, como superadsorventes, para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso [5].

Hidrogéis de poliacrilamida (PAM) têm sido amplamente utilizados em muitas áreas devido à sua capacidade de inchar em meios aquosos [6]. Recentemente, Qiu e colaboradores [7] relatam um gel compósito poliacrilamida/alginato de sódio modificado com montmorilonita que possui uma grande capacidade de absorção de azul de metileno. Corantes, como o azul de metileno, são poluentes de difícil remoção de efluentes. Existem vários métodos utilizados extensivamente para a remoção de corantes, mas a adsorção tem se mostrado mais eficiente e sem geração de subprodutos prejudiciais [8]. Alguns géis compósitos de PAM tem sido produzidos por apresentar alta capacidade de adsorção e excelente resistência mecânica [9, 10]. As baixa resistência mecânica dos hidrogéis de PAM é causada principalmente pela distribuição heterogênea de reticulação [11]. Existem muitas tentativas para melhorar as propriedades de hidrogéis PAM, quer por partículas



coloidais [12], de sílica [13], argila [14], óxido de ferro magnético (Fe_3O_4) [15] ou nanopartículas hidrofóbicas [16].

Ye e colaboradores [17] propuseram a utilização de sílica coloidal para melhorar o desempenho mecânico do hidrogel mas eles relatam a necessidade de melhorar a interação entre a partícula e a PAM. Óxido de grafeno (GO) apresenta como vantagens o seu tamanho nanométrico, de alta razão de aspecto e diversos grupos hidrofílicos que permitem ser covalente ou não-covalentemente funcionalizado [18].

Géis à base de acrilamida absorvem e retêm água [19-21]. Estas características destaca-os como possíveis sistemas para confinamento e controle de fluidos aquosos na limpeza de substratos sensíveis à água. Géis baseados em acrilamida são obtidos por polimerização via radical. A reação entre o radical formado no monômero de acrilamida e o reticulante, N, N'-metilenobisacrilamida resulta em uma rede tridimensional formada por cadeias de polímeros ligadas entre si por ligações covalentes. Em geral, géis químicos possuem uma rede mais estruturada e coesa que géis físicos; o seu comportamento é muito semelhante à de um sólido, e a sua remoção a partir da superfície é muito simples e, mais importante, sem deixar resíduos. RINEHART depositou uma patente [22] que mostra a capacidade de absorção de metais por géis de poli(acrilamida). Nesse sentido vislumbra-se a aplicação de géis de acrilamida também na descontaminação de água bem como obtenção de água potável a partir de água salina (dessalinização). Uma outra importante aplicação desses géis na manutenção da herança cultural, uma vez que os mesmos podem ser utilizados na restauração de diferentes obras de arte. A este respeito, Bonini et al. [20] estudaram géis (esponjas) de acrilamida para formulações à base de água, adaptados para aplicação em mármore e murais de obras de arte. A partir destes sistemas, géis de acrilamida foram reformuladas para o tratamento de pedras, em particular para a remoção de sais, uma vez que há deposição dos mesmos em obra de arte e uma demanda para sua restauração/manutenção.

Os sais solúveis são reconhecidos como um importante agente no deterioramento de obras arquitetônicas, afetando diversos materiais de construção [23, 24]. Os sais precipitam e cristalizam em diferentes alturas na parede de acordo com a sua solubilidade, temperatura e humidade relativa. Acima do nível do solo, a água evapora da parede e a solução torna-se mais e mais concentrada, enquanto continuam sendo sujeitos a ascensão capilar. À medida que a solução se torna saturada durante o transporte qualquer posterior evaporação fará com que a cristalização e a imobilização do sal (eflorescência e subeflorescência) [25].

A remoção de sais da superfície de pedras é realizada [26] visando a redução na deterioração das mesmas. Eliminação da contaminação salina (dessalinização) é frequentemente realizada usando-se pastas, no entanto muitas dessas são abrasivas. Vários materiais podem ser usados [27] e as características químicas do sal de poluição deve ser considerada.

Uma abordagem mais radical consiste na remoção do elemento afetado, imergindo-o em água destilada. Uma técnica que poderia apresentar custos e problemas significativos, além do perigo adicional de ter objectos enfraquecidos ou danificado. Outra metodologia de dessalinização é a utilização dos revestimentos de superfície com características que favorecem a extração de sal a partir dos materiais tratados [27, 28]. Nesse sentido os géis baseados em acrilamida tornam-se uma opção visto que adsorvem água, poderiam conjuntamente absorver os sais das obras, tornando-se uma metodologia pouco danosa, além de permitir a reutilização do gel, tornando-o uma opção sustentável

Em relação a água do mar, o método mais utilizado no mundo para a dessalinização da mesma é a osmose reversa, que consiste na utilização de uma membrana semipermeável para ocorrer a movimentação da água através desta, que barra a passagem dos íons dissolvidos. Porém esta técnica ainda é muito caro em países com reservas de água decentes e chuvas regulares [29]. A utilização e pesquisa destes métodos é



um mercado crescente que ganha relevância à medida que as reservas de água diminuem e a poluição das reservas naturais aumenta. O que traz o estudo da capacidade de dessalinização dos géis de poliacrilamida à tona, fazendo deste um foco de estudo relevante, devido à capacidade destes géis de absorver água salina.

O objetivo do presente trabalho é estudar as propriedades de inchamento de hidrogéis de acrilamida em soluções salinas, a fim de compreender o seu comportamento quando aplicada a superfície de pedra em presença de eflorescência, bem como na remoção de contaminantes iônicos, ou ainda íons provenientes de sais (dessalinização água do mar, por exemplo). Para isso foram avaliados géis com diferentes graus de reticulação.

METODOLOGIA:

Reagentes e equipamentos:

- Acrilamida – 99% - Sigma Aldrich
- Bisacrilamida - Sigma Aldrich
- Persulfato de amônio P. A, - NEON
- Tetrametiletilenodiamina Sigma Aldrich
- Água destilada
- balão reacional de 100 mL
- béquer
- Placa de agitação/aquecedora – SOVEREIGN
- Termômetro
- Espátulas
- Pinças
- Balança analítica
- Vidros de relógio

Parte experimental

Realizou-se cinco sínteses de hidrogéis de poliacrilamida. Adicionou-se em cada balão reacional 48 mL de água destilada. Foram pesados cinco vezes cerca de 2,4000 g de acrilamida (AM) e adicionado em cada balão. Os balões foram agitados para que a amostra de AM se dissolvesse. Adicionou-se bisacrilamida (BIS) em diferentes concentrações. Os balões volumétricos foram identificados por meio dessas concentrações (0,5%; 1,0%;1,5%;2,0% e 2,5%). Transferiu-se metade da solução para um béquer e nele foram adicionados cerca de 95,3 mg de persulfato de amônio (APS). Na solução restante que ficou no balão, fora colocado 62 µL de tetrametiletilenodiamina (TEMED). Após a adição e mistura dos reagentes, a solução do béquer voltou ao balão volumétrico. Uma barra magnética foi colocada em meio as soluções preparadas nos balões. Cada balão foi colocado próximo a uma chapa magnética, promovendo a agitação do gel por duas horas a temperatura ambiente.

Após a agitação, os géis foram transferidos para béqueres maiores com água destilada. A água foi trocada diariamente por duas semana a fim de remover impurezas e, após o período, os géis foram levados a estufa

e secos a 70 °C.

Após as amostras estarem secas, cerca de 50 mg de cada amostra foram medidas e usadas para realizar os testes em duplicata de inchamento e desinchamento em água, soluções salinas na concentração 1,0 mol/L de NaCl e CaCl₂, para o inchamento utilizou-se cerca de 30 mL. As medidas de massa tanto do in-

chamento como do desinchamento foram feitas



O grau de inchamento de gel (SW) foi definido como a razão entre O peso do gel inchado (W_g) no tempo t ($t \neq 0$) e o peso do gel seco (W_d) a ($t=0$), como descrito

$$SW = W_g / W_d \quad (1)$$

Medindo o peso do gel em tempos diferentes tempo (t) e sabendo W_d , foi calculado a tendência de SW vs. T. O inchaço geralmente aumenta para um valor de equilíbrio (SW_{eq}) em um período de tempo que depende do grau de reticulação.

Para estudar a reversibilidade do inchaço, as amostras inchadas no valor de equilíbrio foram retiradas da água (ou solução salina), colocadas sobre disco de Teflon e deixadas à temperatura ambiente até a evaporação da água. As medições foram realizadas durante pelo menos uma semana para atingir a evaporação completa. O deswelling foi calculado como:

$$DSW = W_g / W_d \quad (2)$$

Onde W_g foi o peso do gel inchado a ($t \neq 0$) e W_d foi o peso do gel seco no tempo de partida ($t=0$) do inchaço

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A Figura 1 a seguir mostra os resultados dos teste de inchaço dos géis em diferente meios.

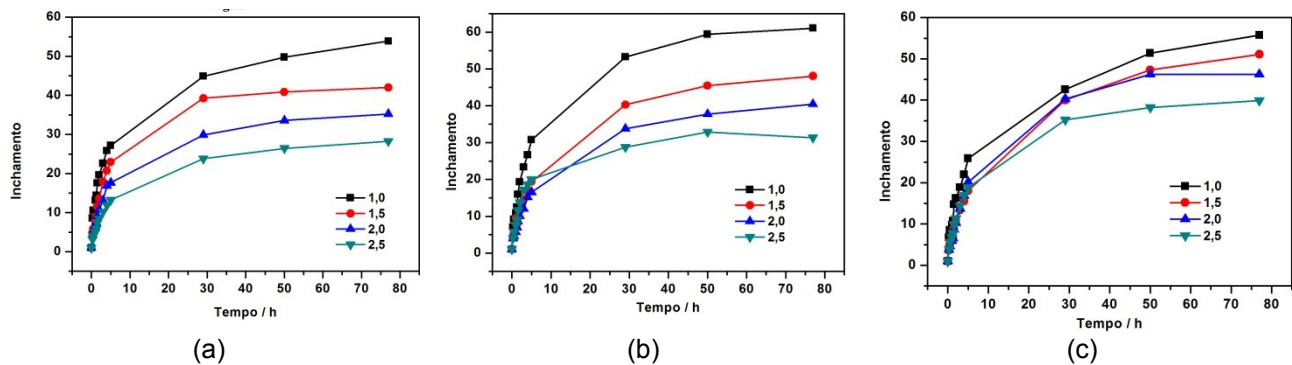


Figura 1: Inchamento dos géis de poliacrilamida na presença de (a) água, (b) NaCl e (c) CaCl₂.

É possível observar que as amostras de menor concentração de BIS apresentam um grau de inchaço maior em qualquer um dos meios avaliados. A molécula de bisacrilamida funciona como reticulante, liga uma cadeia polimérica a outra, formando cadeias tridimensionais. Quanto menor a quantidade de reticulante maior o volume livre entre as cadeias capaz de absorver. Também foi observado que, de maneira geral, há maior absorção em meio salino que em água. As curvas de inchaço em meio a solução de CaCl₂

mostra uma maior proximidade entre as mesmas. Isso pode ter acontecido devido à absorção do cátion divalente de cálcio que ao estar entre as cadeias poliméricas consegue atrair mais moléculas de água causando um maior inchaço [30]. Vale mencionar que apesar dos géis com maior quantidade de reticulante apresentarem menor capacidade de inchaço, eles apresentam uma consistência mais firme o que facilita sua remoção das soluções onde foi empregado.

A Figura 2 a seguir mostra os resultados dos teste de desinchamento dos géis em diferentes meios.

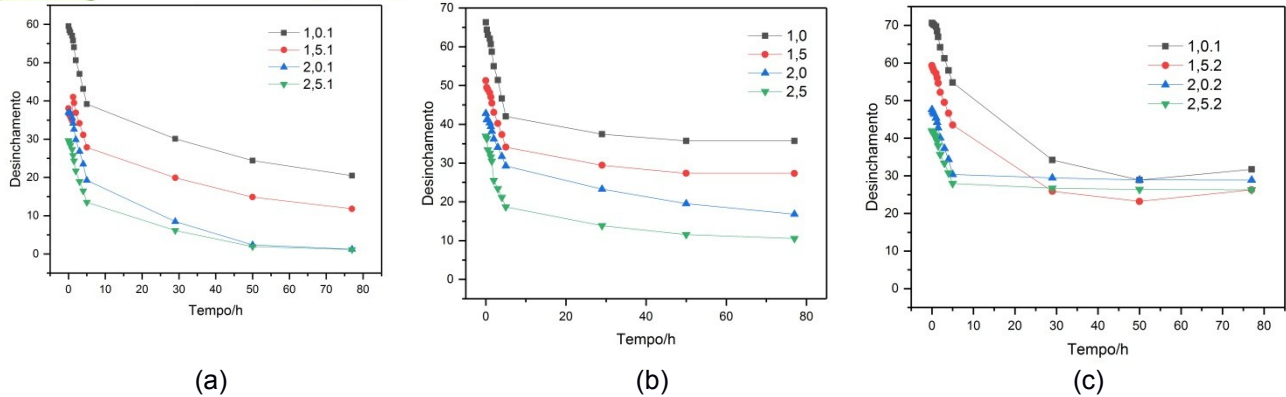


Figura 2: Desinchamento dos géis de poliacrilamida na presença de (a) água, (b) NaCl e (c) CaCl₂ .
2

Na Figura 2 é possível perceber, de maneira geral, uma relação direta entre a quantidade de BIS e os desinchamento, ou seja, as amostras que tinham maior grau de reticulação apresentaram um maior grau de desinchamento, isso porque também uma menor quantidade de água havia sido absorvida inicialmente.

Aquelas amostras que foram colocadas em meio salino apresentaram uma menor perda de massa. Isso se deve provavelmente ao sal que foi absorvido e que ainda permanece na estrutura do mesmo [30].

Como ocorrido no experimento de inchamento, uma menor concentração de BIS dá ao hidrogel menor firmeza e estabilidade. Podendo a amostra ser perdida neste processo ao ser transferida no momento da secagem e este pode ser um agravante no momento de se utilizar as amostras no tratamento de água. Pode ser que seja melhor utilizar uma amostra com menor capacidade de inchamento mas com maior resistência mecânica de tal maneira a viabilizar a utilização da mesma.

CONCLUSÕES:

Foram sintetizados e estudados hidrogéis de PAM com quantidades diferentes de agente de reticulação, variando de 1 a 2,5% em peso de BIS em relação ao monômero de acrilamida (AM), de tal maneira a avaliar sua capacidade de utilização como materiais de limpeza de eflorescência de superfície de pedra ou ainda na dessalinização de água. Propriedades de inchaço foram caracterizados em água e em diferentes soluções salinas aquosas 1 mol/L (NaCl, CaCl₂) e foi demonstrado que os géis estavam inchados em maior

grau em soluções salinas do que em água pura. Portanto, para fins de limpeza, quando os géis de PAM foram mantidos em contato com a eflorescência ou água salina, podem extrair sais devido à afinidade com eles. E ainda que quanto maior a quantidade de BIS menor o grau de inchamento, porém a quantidade de BIS também está relacionada às propriedades mecânicas do hidrogel. Quanto maior a quantidade do reticulante, mais firme e consistente no mesmo será. Sendo assim, é necessário um maior grau de inchamento associado a viabilidade da desejável aplicação do gel .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. *Polymer gels*, ed. D.D. Rossi, et al.1991, New York: Plenum.
2. François, N.J., et al., *Composites of polymeric gels and magnetic nanoparticles: Preparation and drug release behavior*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **105**: p. 647-655.
3. Wolbers., R.C., *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*2000, London: Archetype Publications.



4. Stulik, S., et al., *In Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question* 2004, The Getty Conservation Institute: Los Angeles: V. Dorge Ed. 18-83.
5. Rahchamani, J., H.Z. Mousavi, and M. Behzad, *Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies*. Desalination, 2011. **267**: p. 256-260.
6. Oyen, M.L., *Mechanical characterisation of hydrogel materials*. International Materials Reviews, 2014. **59**(1): p. 44-59.
7. Qiu, H., et al., *Enhanced Swelling and Methylene Blue Adsorption of Polyacrylamide-Based Superabsorbents Using Alginate Modified Montmorillonite*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(6).
8. Kant, S., et al., *Removal of malachite green and methylene blue by Fe_{0.01}Ni_{0.01}Zn_{0.98}O/polyacrylamide nanocomposite using coupled adsorption and photocatalysis*. Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **147**: p. 340-352.
9. Ghorai, S., et al., *Enhanced Removal of Methylene Blue and Methyl Violet Dyes from Aqueous Solution Using a Nanocomposite of Hydrolyzed Polyacrylamide Grafted Xanthan Gum and Incorporated Nanosilica*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(7): p. 4766-4777.
10. Zhou, C., et al., *A facile approach to fabricate porous nanocomposite gels based on partially hydrolyzed polyacrylamide and cellulose nanocrystals for adsorbing methylene blue at low concentrations*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **263**: p. 334-341.
11. Liu, R., et al., *Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(28): p. 14160-14167.
12. Baker, B.A., R. Murff, and V.T. Milam, *Mechanically Reinforcing Polyacrylate/Polyacrylamide Hydrogels Through the Addition of Colloidal Particles*, in *Active Polymers*, A. Lendlein, V.P. Shastri, and K. Gall, Editors. 2009. p. 65-70.
13. Wu, L., et al., *Effects of silica sol content on the properties of poly(acrylamide)/silica composite hydrogel*. POLYMER BULLETIN, 2012. **68**(2): p. 309-316.
14. Okay, O. and W. Oppermann, *Polyacrylamide-clay nanocomposite hydrogels: Rheological and light scattering characterization*. Macromolecules, 2007. **40**(9): p. 3378-3387.
15. Xiang, M., C.-C. He, and H.-L. Wang, *Magnetic Polyacrylamide/Fe₃O₄ Nanocomposite Hydrogel with High Mechanical Strength*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011. **27**(5): p. 1267-1272.
16. Nuno-Donlucas, S.M., et al., *Microstructured polyacrylamide hydrogels made with hydrophobic nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **270**(1): p. 94-98.
17. Ye, L., Y. Tang, and D. Qiu, *Enhance the mechanical performance of polyacrylamide hydrogel by aluminium-modified colloidal silica*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **447**: p. 103-110.
18. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(8): p. 1178-1271.
19. Pizzorusso, G., et al., *Physicochemical Characterization of Acrylamide/Bisacrylamide Hydrogels and Their Application for the Conservation of Easel Paintings*. Langmuir, 2012. **28**(8): p. 3952-3961.
20. Bonini, M., et al., *Acrylamide-Based Magnetic Nanosponges: A New Smart Nanocomposite Material*. Langmuir, 2008. **24**(21): p. 12644-12650.
21. Kizilay, M.Y. and O. Okay, *Effect of swelling on spatial inhomogeneity in poly (acrylamide) gels formed at various monomer concentrations*. Polymer, 2004. **45**(8): p. 2567-2576.
22. Rinehart, R.W., *Recovery of metal values from aq. feedstocks by contacting with polyacrylamide-polyacrylate hydrogel and collecting water and metal values*, Aqs Inc.
23. Amoroso, G. and V. Fassina, *Stone Decay and Conservation-Atmospheric Pollution, Cleaning, Consolidation and Protection*, in Elsevier 1983: Amsterdam.
24. Goudie, A. and H. Viles, *Salt Weathering Hazards* 1997, Chichester: John Wiley & Sons.
25. S.Z. L., *The mechanism of masonry decay through crystallization*. In: *Conservation of historic stone buildings and monuments* 1982, Washington: National Academy Press. pp 120-144.



26. Young, M.E., D.C.M. Urquhart, and R.A. Laing, *Maintenance and repair issues for stone cleaned sandstone and granite building facades*. Building and Environment, 2003. **38**(9-10): p. 1125-1131.
27. J., A., *Conservation of Building Stone* 1998, Oxford: Butterworth-Heinemann. 125–154 (Part 2).
28. Fassina, V., et al., *Evaluation of compatibility and durability of a hydraulic lime-based plaster applied on brick wall masonry of historical buildings affected by rising damp phenomena*. Journal of Cultural Heritage, 2002. **3**(1): p. 45-51.
29. Silva, S. A. L. DESSALINIZAÇÃO: UM DOS MÉTODOS DE SE OBTER ÁGUA POTÁVEL. Goiânia, 2015.
30. Silvia Vicini, Maila Castellano, Meiriane C. Faria Soares Lima, Pedro Licinio, Glaura Goulart Silva. *Polyacrylamide hydrogels for stone restoration: Effect of salt solutions on swelling/deswelling degree and dynamic correlation length*. J. APPL. POLYM. SCI. 2016, 44726 (1 of 8) DOI: 10.1002/APP.44726