

HIDROGÉIS *SELF-HEALING* DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM Fe^{3+} APLICADOS NA ADSORÇÃO SELETIVA DE CORANTE CATIONICO

HENRIQUE PERES DA MOTA¹; RAFAEL FONSECA NEVES QUADRADO²;
ANDRÉ RICARDO FAJARDO³.

¹Programa de Pós Graduação em Química (UFPEL) – henriquecomprs@gmail.com

²Programa de Pós Graduação em Química (UFPEL) – rafaelnq33@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Hidrogéis são uma classe de materiais compostos de polímeros como rede estrutural e uma grande quantidade de água nos seus interstícios. Esses materiais são muito utilizados na liberação de fármacos, engenharia de tecidos, agricultura, remediação ambiental, etc. (IIGIN, et al., 2019). Entretanto, muitos hidrogéis descritos na literatura apresentam propriedades mecânicas ruins, como baixa resistência mecânica a compressão e a tração, tornando-os frágeis e quebradiços. Problemas como esses podem limitar a aplicação dos mesmos em diversos campos. Frente a isso, pesquisadores vêm estudando formas de sintetizar hidrogéis inteligentes capazes de contornar essas limitações. Nesse contexto, hidrogéis com propriedades de “*self-healing*” (ou auto-cura) têm crescido bastante como uma solução para os problemas citados anteriormente, tendo em vista que essa propriedade confere ao material a capacidade de se regenerar de fraturas causadas intencionalmente ou espontaneamente. Quando se pensa na aplicação final de um hidrogel *self-healing* o mesmo apresenta vantagens substanciais como, por exemplo, a diminuição da poluição secundária causada por possíveis fragmentações do mesmo (LI, et al., 2017).

Neste trabalho, um hidrogel com propriedades *self-healing* foi sintetizado utilizando o poli(ácido acrílico) (PAAc) o qual possui interessantes características formadoras de hidrogéis, podendo ser reticulado tanto por ligações covalentes quanto iônicas devido aos seus grupos carboxílicos. Para conferir a esse hidrogel propriedades *self-healing* foi adicionado à matriz polimérica cátions de Fe^{3+} uma vez que esses podem formar interações iônicas dinâmicas com o PAAc. Ainda, poli(álcool vinílico) (PVA) foi adicionado à essa formulação com o intuito de melhorar das propriedades mecânicas do hidrogel formulado. O PVA foi escolhido por ser um polímero atóxico, e reticulável facilmente por metodologias limpas (formação de ligações de hidrogênio, por exemplo).

O hidrogel com propriedades *self-healing* foram testados na adsorção seletiva de corantes cationicos. Tendo em vista que esses corantes são usados extensivamente em indústrias de cosméticos, têxteis e couro. No entanto, o descarte indevido desses efluentes produz uma série de prejuízos ao meio ambiente. Assim, novas metodologias e materiais inovadores são sempre bem vindos para o tratamento de águas e efluentes contaminados com essas moléculas (IIGIN, et al., 2019).

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese dos hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@ Fe^{3+} : O hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} foi sintetizado seguindo a seguinte metodologia. Primeiramente,

600 mg de PVA foi adicionado em água destilada sob agitação por 1 h à 80 °C. A solução foi então resfriada até 30 °C e adicionou-se 11 mg de Fe^{3+} . Após isso, foi adicionado 2 mL de ácido acrílico (AAc) e 2 mg de N-metilenobisacrilamida (MBA). Foi posto então o sistema sobre atmosfera inerte de $\text{N}_2(\text{g})$ e adicionou-se o persulfato de potássio (KPS) como iniciador de polimerização radicalar. A solução foi colocada em um molde plástico e mantida em estufa a vácuo por 6 h, 60 °C. Posteriormente o hidrogel foi congelado a -20 °C por 12 h, na sequência foram feitos ciclos alternados de congelamento e descongelamento (1 h congelando e 30 min descongelando). Por fim, o hidrogel foi liofilizado (-50 °C, 24 h) e armazenado. O hidrogel PAAc/PVA foi sintetizado seguindo os mesmos padrões descritos acima, com exceção da adição do Fe^{3+} . Os hidrogéis sintetizados foram caracterizados por meio das técnicas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análises mecânicas de compressão.

2.2 Ensaios de adsorção: Foram feitos diversos ensaios de otimização para encontrar as melhores condições de trabalho para o hidrogel, os mesmos foram feitos em meio aquoso sob agitação mecânica e a quantificação dos corantes modelo alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) foram observadas em um espectrômetro de UV-VIS. Foi avaliado a massa do hidrogel, concentração de corante e pH do meio. Posteriormente, foi avaliado a seletividade de adsorção frente uma mistura desses dois corantes (1:1 MB:MO).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização dos hidrogéis foram feitas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) uma técnica muito interessante que nos permite observar as interações químicas e físicas entre os componentes do hidrogel. Na Figura 1 podemos notar no espectro do PVA duas bandas características em 3420 e 1417 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos e dobramentos dos grupos -OH, respectivamente. Já as bandas em 1090 e 810 cm^{-1} são oriundas do estiramento das ligações C-O e C-C. No espectro do PAAc foi possível observar as bandas características dos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C=O em 1714 e 1653 cm^{-1} . Foram observadas outras duas bandas características do PAAc por volta de 1130 cm^{-1} referente ao dobramento da ligação O-H para fora do plano e em 1300 cm^{-1} o estiramento da ligação C-O. Após a reticulação e formação do hidrogel, o espectro do PAAc/PVA apresentou bandas já descritas para seus materiais precursores e algumas que confirmam a formação desse hidrogel. Primeiramente a banda em 3420 cm^{-1} atribuída ao estiramento dos grupos -OH apresentou modificações com base na sua intensidade e afinamento, o que pode sugerir uma interação entre os grupos -COOH e -OH. A banda em 1269 cm^{-1} que é característica do estiramento da ligação C-O apresentou deslocamento para maior número de onda. Por fim, as bandas referentes os estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxílicos tiveram seus centros de banda deslocados para menores números de onda, segundo a literatura a posição dessas bandas indica que os grupos -COOH estão realizando ligações de hidrogênio em forma de dímeros (AL-QUDAH, et al., 2014). Após a incorporação do Fe^{3+} nos hidrogéis a banda em 1714 cm^{-1} foi deslocada para menores números de onda e a banda em 1643 cm^{-1} apresentou menor intensidade, indicando que ocorre uma forte coordenação entre os grupos -COOH do PAAc e os íons Fe^{3+} (CHIU, et al., 2002).

As análises mecânicas são um fator determinante para destacar a capacidade de *self-healing* do hidrogel, utilizando a equação já descrita por JING, et al., 2019

foi possível calcular a capacidade de cura (%HE). Ao observar as curvas de força por tensão é possível notar que mesmo após a fratura causada o hidrogel apresentou um comportamento semelhante à sua amostra sem fratura, esses resultados são bastante promissores e demonstram que o hidrogel é capaz de se regenerar em 54 % da sua capacidade mecânica original.

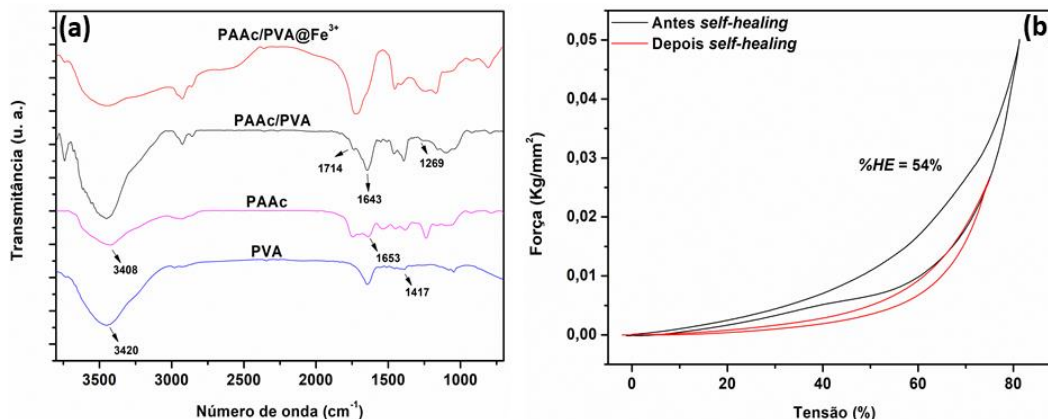


Figura 1. Espectros de infra vermelho (FTIR) para os materiais precursores e hidrogéis (a), análises mecânicas de compressão (b).

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície, onde dependendo da afinidade entre os adsorvatos e adsorventes teremos ou não uma boa adsorção. Essa afinidade que ocorre na superfície do adsorvente podendo ser governada por diversas forças de atração como, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, interações íon-dipolo, entre outras.

Como destacado anteriormente os parâmetros massa de hidrogel, concentração do corante e pH do meio de adsorção foram avaliados. As condições ideais observadas foram de 100 mg de hidrogel, pH do meio de aproximadamente 7 e concentração de ambos os corantes em 30 ppm. Entretanto, foi notado uma capacidade de adsorção maior para o MB de 14,7 mg/g e menor para o MO 0,9 mg/g. Esses resultados nos trazem um indício que o hidrogel é seletivo para o corante MB que tem natureza catiônica, esse fato pode estar relacionado com a grande densidade de cargas negativas presentes no hidrogel devido aos grupos carboxílicos do PAAc se encontrarem desprotonados ($-\text{COO}^-$) (IIGIN, et al., 2019).

Para uma melhor elucidação desse fato foi feito a adsorção da mistura dos corantes em proporções iguais (1:1 MB:MO), sob as melhores condições já otimizadas anteriormente. Os resultados obtidos foram de 83% de adsorção para o MB e apenas 15% para o MO após 360 min, o que corrobora com os resultados já destacados anteriormente, o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ apresentou seletividade para adsorção do corante catiônico MB (IIGIN, et al., 2019).

Foi também avaliado a robustez do hidrogel realizando a reutilização do mesmo durante 10 ciclos. Após cada ciclo, o hidrogel foi posto em uma solução de regeneração para dessorver os corantes adsorvidos. Ao realizar esse estudo notou-se que o mesmo apresentou uma grande robustez apresentando uma queda de eficiência de apenas 15% para o MB e 7% para o MO. Por fim, os testes de reuso demonstraram que o hidrogel apresentou uma grande capacidade de adsorção mesmo após 10 ciclos, o que demonstra ser um hidrogel promissor para remediação ambiental de corantes catiônicos.

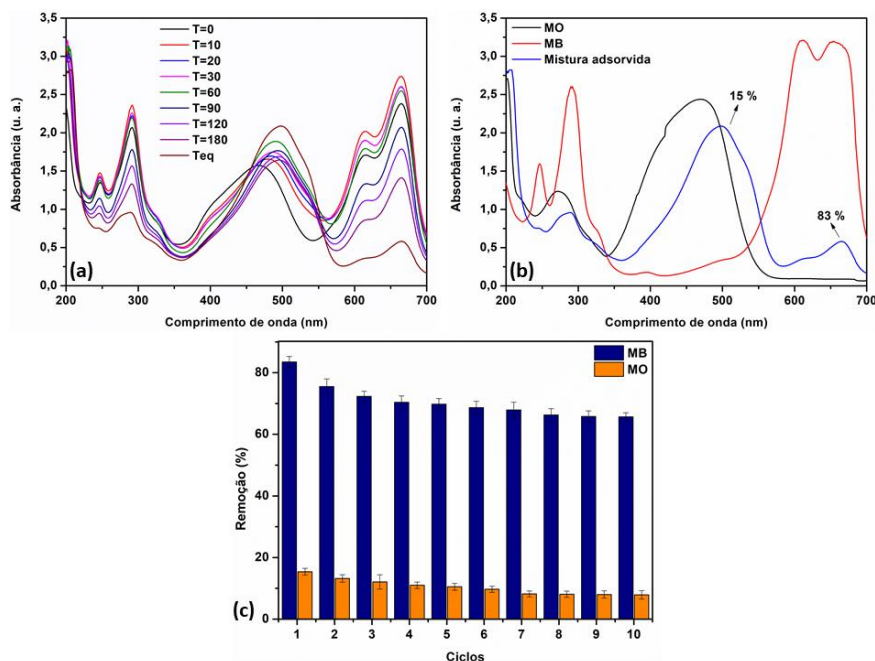


Figura 2. Análises de adsorção da mistura de corantes (MO:MB). (a) Adsorção em função do tempo, (b) adsorção em comparação com os espectros dos corantes separados e (c) ciclos de reuso.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi sintetizado um hidrogel com propriedades *self-healing* constituído de PAAc, PVA e Fe^{3+} . O hidrogel foi caracterizado por FTIR e notou-se as diferenças bem claras entre os materiais precursores e os hidrogéis prontos. Ademais, o hidrogel foi testado na adsorção de uma mistura de corantes e o mesmo apresentou uma grande seletividade na adsorção do corante catiônico. Além disso, o hidrogel se mostrou extremamente robusto, devido a sua capacidade de reuso.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-QUDAHAI, Y. H. F., MAHMOUD, G. A., & ABDEL, M. A. Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, p. 135–145, 2014.
- CHIU, H. C., LIN, Y. F., HSU, Y. H. Effects of acrylic acid on preparation and swelling properties of pH-sensitive dextran hydrogels. **Biomaterials**, v. 23, p. 1103–1112, 2002.
- IIGIN, P., OZAY, H. Selective adsorption of cationic dyes from colored noxious effluent using a novel N-tert-butylmaleamic acid based hydrogels. **Reactive and Functional Polymers**, v. 142, p. 189–198, 2019.
- JING, Z., ZHANG, Q., LIANG, Y. Q., ZHANG, Z., HONG, P., LI, Y. Synthesis of poly(acrylic acid)- Fe^{3+} /gelatin/poly(vinyl alcohol) triple-network supramolecular hydrogels with high toughness, high strength and self-healing properties. **Polymer International**, v. 68, p. 1710–1721, 2019.
- LI, X., ZHAO, Y., LI, D., ZHANG, G., LONG, S. Hybrid dual crosslinked polyacrylic acid hydrogels with ultrahigh mechanical strength, toughness and self-healing properties via soaking salt solution. **Polymer**, v. 121, p. 55–63, 2017.