

HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES A PARTIR DE POLIACRILAMIDA

H. C. Guadagnin; A. J. C. Brant; N. Naime; M. T. S. Alcântara; P. Ponce;
A. B. Lugão.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Centro de Química e Meio Ambiente
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
ablugao@ipen.br

RESUMO

Hidrogéis superabsorventes são redes poliméricas tridimensionais capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos quando comparados com os absorventes comuns, como resultado de uma reticulação. Essa reticulação impede que o polímero se dissolva no líquido com que entra em contato. O intumescimento versus a capacidade de não dissolver é alcançada pela estrutura reticulada do polímero ou dos polímeros envolvidos bem como de sua hidrofiliidade. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de hidrogéis superabsorventes a partir de misturas de poliacrilamida (PAAm) e água utilizando como reticulante o glutaraldeído. Fez-se um estudo cinético da obtenção dos hidrogéis variando as concentrações do reticulante e do polímero base.

Palavras-chave: hidrogel, superabsorvente, glutaraldeído, poliacrilamida.

INTRODUÇÃO

Polímeros superabsorventes são redes poliméricas tridimensionais capazes de absorver e reter grandes quantidades de água no estado intumescido⁽¹⁾. Formam, portanto, hidrogéis de estruturas estáveis, mesmo quando a água absorvida é fortemente removida sob pressão⁽²⁾.

Grande atenção vem sendo dada a esses materiais devido à sua potencial aplicação em bioengenharia, indústria alimentícia, biomedicina, processos de separação, purificação de água, cromatografia, agricultura e sistemas de liberação controlada de medicamentos⁽³⁾.

Revisões publicadas com esse tema têm destacado a extensa pesquisa focada no desenvolvimento e aplicação de novos hidrogéis, especialmente os sensíveis a temperatura, pH e analitos específicos⁽⁴⁾.

Através de modificações na cadeia do polímero (como enxerto, copolimerização ou outros métodos), é possível obter um polímero superabsorvente com características melhoradas e apropriadas para aplicações específicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das soluções de PAAm a 1 % e 2 % em massa

A PAAm (Aguapol 125, Produquímica) utilizada nos experimentos foi de massa molar de ca. 25×10^3 kD e grau de hidrólise ca. de 30 %. O produto comercial não foi purificado em nenhuma etapa de preparação das amostras para os testes. As soluções foram preparadas adicionando uma ou duas partes em massa do polímero sobre água destilada sob agitação constante com agitador magnético e complementando manualmente com bastão de vidro a uma temperatura de 50 °C, durante um tempo mínimo de 24 horas. As soluções resultantes apresentaram consistência de gel nessa faixa de concentração do polímero.

Reação de PAAm com glutaraldeído

Para a reação do gel de PAAm com o glutaraldeído, fez-se o planejamento de testes mostrado na Tab. 1, variando a porcentagem de PAAm no gel, a porcentagem de glutaraldeído sobre o polímero e o tempo de reação.

Tabela 1 – Planejamento de testes.

PAAM (% em massa) na solução	Glutaraldeído 50 % (% em massa sobre polímero)	Tempo de reação (h)
1	0,1	4
		24
	0,5	4
		24
2	0,1	4
		24
	0,5	4
		24

Para cada teste pesaram-se ca. 500 g de gel num béquer de vidro e adicionou-se glutaraldeído (GLA) a 50 % na proporção de 0,1 ou 0,5 % em massa com relação à quantidade de PAAm contida no gel; a seguir, com auxílio de um bastão de vidro, agitou-se manualmente o sistema por 10 minutos, e logo após foi vedado com filme de PVC e posto para reagir em estufa a 60 °C, em tempo estipulado para cada experimento.

Obtenção de filmes de PAAm reticulados com glutaraldeído

Após o tempo de reação de cada experimento, de acordo com a Tab. 1, despejou-se o material reticulado (cerca de 500 g) em formas de teflon para secagem por evaporação a 60 °C durante 14 horas, em estufa ventilada. Após a secagem dos filmes, fez-se uma lavagem breve destes com etanol a 70 % para remoção de excesso de glutaraldeído e outras impurezas orgânicas eventuais. Os filmes obtidos secos mostraram-se irregulares, quebradiços, com muitas bolhas, de cor amarelada, espessuras variando de 0,06 a 0,13 µm.

Ensaio de caracterização dos filmes obtidos

Ensaio de intumescimento

Foram pesadas 3 amostras de cada experimento, com ca. 0,1 g cada e embaladas em saquinhos de tule. As amostras foram mergulhadas em água destilada, e medidas de massa de cada uma foram realizadas a cada 30 minutos durante as 2 primeiras horas e a cada 1 hora, por um período de 8 horas, à temperatura ambiente. Antes das pesagens, foram envolvidas rapidamente (ca.10 seg) com papel absorvente para a remoção de excesso de água na superfície. A determinação do índice de intumescimento foi feita através da equação (A):

$$S(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (A),$$

sendo S o índice de intumescimento percentual, m_i é a massa do hidrogel intumescido e m_s é massa do hidrogel seco.

Ensaio de fração gel

Amostras com ca. 0,1 g foram embaladas em saquinhos de tule e colocadas em extrator Soxhlet, utilizando como solvente a água destilada e mantendo refluxo

por 24 horas. As amostras foram, em seguida, secadas em estufa a 60 °C até atingirem massa constante. Os cálculos das frações gel e fração sol foram feitos conforme equação B e C.

$$F_s = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{B})$$

$$F_g = 100 - F_s \quad (\text{C}),$$

Sendo F_s a fração sol, m_i a massa inicial, m_f a massa final e F_g a fração gel.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras em forma de filmes secos de espessura de 0,06 a 0,13 μm foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Thermo Nicolet, modelo 6700 FT-IR e operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} , a 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSAO

Ensaio de intumescimento

As Fig. 1 e 2 mostram a porcentagem de intumescimento para as amostras com 1 % e 2 % de PAAm, variando as concentrações de glutaraldeído e o tempo de reação.

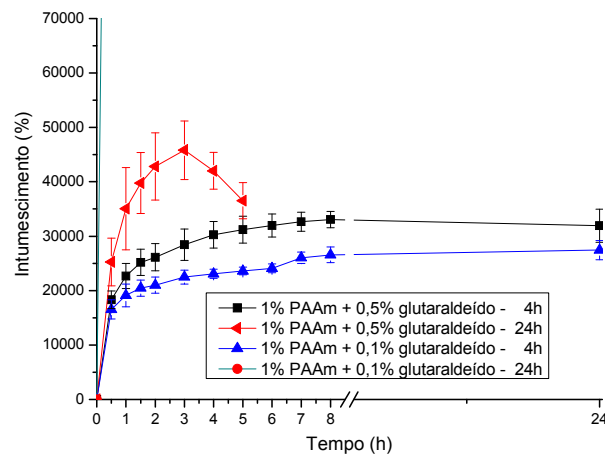


Figura 1 – Intumescimento das amostras com 1 % de PAAm.

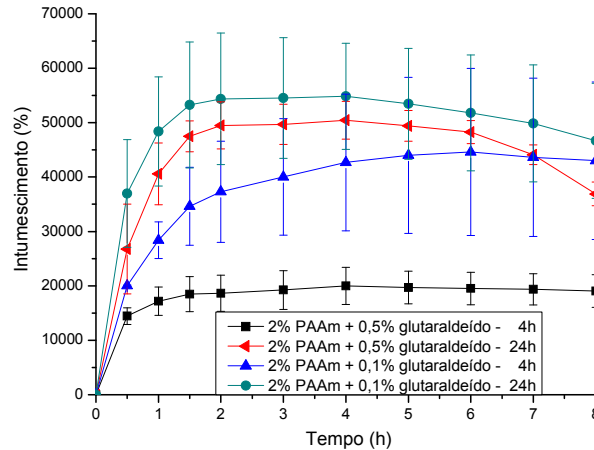


Figura 2 - Intumescimento das amostras com 2 % de PAAm (m/m).

Os géis obtidos das soluções nessa faixa de concentração, às condições de preparação aqui estudadas, parecem homogêneos macroscopicamente e apresentam propriedades viscoelásticas; entretanto, não formam sistemas totalmente homogêneos. Quando reticulados, a densidade de reticulação pode variar muito e resultar discrepâncias acentuadas no índice de intumescimento, na fração gel, em outras propriedades físicas dos hidrogéis.⁽⁵⁾ A alta massa molar dessa PAAm testada, mesmo sendo um polímero de elevada hidrofiliçidade, é um dos parâmetros que dificulta o preparo de suas soluções aquosas, nas quais a água tem de interagir com suas cadeias provavelmente com fortes interações moleculares (por exemplo, ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals, interações eletrostáticas). Além disso, não se fizeram ajustes de valores de pH, na força iônica do meio.

Propõe-se na literatura que a reticulação da poliacrilamida com glutaraldeído (GLA) ocorre de duas formas: intermolecularmente, de modo que as duas extremidades da molécula de GLA formam ligações imina com a cadeia do polímero, com possibilidade ainda de o reticulante se enxertar na cadeia daquele com uma ligação imina e a outra extremidade manter-se livre e hidrolisar-se a ácido carboxílico; intramolecularmente, com formação de estruturas cíclicas do glutaraldeído com a cadeia polimérica, ligando a esta suas extremidades por ligações imina⁽⁶⁾.

Os hidrogéis obtidos com 1 % de PAAm, 0,1 % e 0,5 % de GLA após 24 h de reação (Fig.1) apresentaram valores de intumescimento acima de 28 % dos obtidos com as mesmas concentrações de polímero e reticulante em 4 h de reação. Em tempo mais prolongado da reação e sem borbulhar gás N₂ no sistema, é possível

ocorrerem reações de oxidação/decomposição com formação de produtos hidrofílicos e hidrossolúveis. É provável que 4 h de reação a 60 °C já é um tempo suficiente para obter um hidrogel de estrutura consistente, no caso. Os intumescimentos dos hidrogéis obtidos com 2 % de PAAm (Fig.2), às mesmas concentrações de reticulante e tempos de reação estabelecidos, apresentaram comportamento similar ao dos discutidos a partir da Fig. 1. O aumento da concentração de polímero hidrofílico no sistema tende a aumentar o intumescimento, ocorrendo o contrário com o aumento da concentração de reticulante. São resultados normalmente encontrados em estudos de hidrogéis.

Ensaio de fração gel

A Tab. 2 mostra os resultados de fração gel para cada experimento realizado.

Tab. 2 – Fração gel de cada experimento.

PAAm (% em massa) na solução	Glutaraldeído (% em massa)	Tempo de reação (h)	F_g (%)
1	0,1	4	13,3
		24	78,2
	0,5	4	8,0
		24	11,2
2	0,1	4	39,7
		24	41,4
	0,5	4	71,9
		24	30,4

Normalmente a fração gel aumenta com o aumento da densidade de reticulação do polímero e, quase sempre, há uma relação inversa entre fração gel e índice de intumescimento do hidrogel. Nos sistemas aqui estudados (Tab.2), era de esperar, por exemplo, que a fração gel de 1 % PAAm - 0,1 % GLA - 24 h fosse menor que a de 1 % PAAm - 0,1 % GLA - 4 h com base nos respectivos índices de intumescimento; o mesmo se observa para os sistemas com 1 % PAAm-0,5 % GLA - 24 e 1 % PAAm-0,5 % GLA - 4 h. Entretanto, os resultados de fração gel apresentaram-se contraditórios, com valores muito dispersos. Já nos sistemas com

2 % de PAAm, com concentrações de reticulante e .tempos de reação igualmente estabelecidos, os resultados são mais coerentes aos encontrados em estudos de hidrogéis, principalmente os sistemas com 0,5 % de reticulante. Neste caso, o aumento das concentrações do polímero e do reticulante levaram a um aumento da fração gel do hidrogel. Todas essas anomalias aparentes dos resultados só podem ser explicadas depois de mais estudos de reticulação do referido polímero em concentrações abaixo de 1 % em massa, com o intuito de obter sistemas mais homogêneos. Deve-se ressaltar neste estudo que não se usou catalisador ácido (HCl, por exemplo), recomendado comumente na literatura para reticular PAAm com GLA.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos (não apresentados) apresentaram resolução ruim, com sobreposição de algumas bandas de absorção. Detectaram-se em todos eles picos de absorção na região de $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (forte), indicando estiramento de N—H (deformação axial) de grupos funcionais amina e amida presentes no polímero. Em ca. 1430 cm^{-1} aparecem picos discretos nos sistemas reticulados, indicativos da presença de imina, cujo C—N (deformação axial) é na região de $1430-1538 \text{ cm}^{-1}$. Isto confirma a reticulação da poliacrilamida com o glutaraldeído.

CONCLUSÕES

Os resultados de intumescimento neste trabalho mostraram que os hidrogéis obtidos por reticulação de poliacrilamida parcialmente hidrolisada com glutaraldeído podem classificar-se como superabsorventes, uma vez que sua absorção de água atingiu valores acima de 100 vezes a massa do polímero reticulado. A variação de concentração dos reagentes e o tempo de reação a uma determinada temperatura são parâmetros importantes para mudar suas características em termos de intumescimento, fração gel e outras propriedades físicas. No prosseguimento deste trabalho, novos testes deverão ser feitos a partir de soluções aquosas do polímero em concentrações abaixo de 1% (m/m), para obter sistemas mais homogêneos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LIANG, R.; LIU, M.; WU, L. **Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention**. *Reactive & Functional Polymers*, v. 67, p. 769–779, 2007.
- 2 TANG, Q.; WU, J.; SUN, H.; FAN, S.; HU, D.; LIN, J. **Superabsorbent conducting hydrogel from poly(acrylamide-aniline) with thermo-sensitivity and release properties**. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, p. 473–481, 2008.
- 3 BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V, A. **Hidrogéis Superabsorventes à Base de Acetato de Celulose Modificado por Dianidrido 3, 3', 4, 4' Benzofenona Tetracarboxílico (BTDA): Síntese, Caracterização e Estudos Físico-Químicos de Absorção**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 4, p. 278-284, 2009.
- 4 PEPPAS, N.; A.; HILT, J. Z.; KHADEMOSSEINI, A.; LANGER, R. **Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology**. *Advanced Materials*, p. 1345–1360, 2006
- 5 ORAKDOGEN, N.; OKAY, O. **Correlation between crosslinking efficiency and spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) hydrogels**. *Polymer Bulletin*, v 57, p. 631–641, 2006.
- 6 LU, P.; Hsieh, Y. **Organic compatible polyacrylamide hydrogel fibers**. *Polymer*, v. 50, p. 3670–3679, 2009.

SUPERABSORBENT HYDROGELS FROM POLYACRYLAMIDE

ABSTRACT

Superabsorbent hydrogels are three-dimensionally crosslinked polymers capable of absorbing huge volumes of water and biological fluids in the swollen state, when compared with other common absorbents, as a result of the crosslinking. This prevents that the polymer dissolves in the liquid with which is in contact. The swelling versus non-dissolving capacity is achieved by the crosslinked structure and hydrophilicity of the polymer or polymers involved.

The aim of this work was to obtain superabsorbent hydrogel from mixture of polyacrylamide and water using glutaraldehyde as crosslinker. A study on the attainment of hydrogels was done, varying the concentrations of the crosslinker and the base polymer.

Key words: hydrogel, superabsorbent, glutaraldehyde, polyacrylamide.