

SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS COM PROPRIEDADES DE SUPERABSORÇÃO DE CORANTE EM MEIO AQUOSO.

Stéphanie Carriço Ribeiro (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Marcos Rogério Guilherme (Coorientador), Andrelson Wellington Rinaldi (Orientador),
e-mail: awrinaldi@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra/Química

Palavras-chave: Hidrogel, UIO-66, Absorção.

Resumo:

Hidrogéis são materiais poliméricos de estrutura tridimensional capazes de absorver e reter água. Com o intuito de conferir ao hidrogel melhor resistência, materiais nanocompósitos como e.g. MOFs podem ser inseridos na matriz polimérica, visando a obtenção de um material otimizado. Considerando o atual crescimento industrial, este material pode ser aplicado em cursos hídricos com intuito de remover corantes do meio, que por sua vez, acabam sendo depositados através de rejeitos industriais. Portanto, foi sintetizado um hidrogel a partir da goma arábica e reforçado com a MOF UIO-66 para a remoção do corante azul de metileno de cursos hídricos. Tal material foi caracterizado empregando-se técnicas de intumescimento e propriedades mecânicas, e analisou-se os efeitos de pH, tempo, concentração e reutilização do material por medidas de absorção.

Introdução

O crescente aumento da produção industrial tem gerado a proliferação de muitos poluentes. Dentre as classes de contaminantes, destacam-se os corantes sintéticos, muito usados em tinturarias de tecidos e indústrias de impressão. São os anéis aromáticos presentes em suas estruturas que os tornam altamente tóxicos ao meio ambiente (Kang, et al.; 2018).

Existem vários processos físico-químicos que visam à remoção de tais materiais da natureza, entretanto, tais processos possuem alto custo de implantação e por sua vez geram poluição secundária. Como alternativa a estes métodos, destaca-se o processo de absorção/adsorção, que pode possuir elevada eficiência e menor custo. Hidrogéis superabsorventes têm sido muito usados como agentes de absorção. Isso porque seu sistema consiste em redes tridimensionais de polímeros que possuem grupos funcionais que são capazes de absorver e reter água que é centenas de vezes iguais ao seu peso seco, sem haver dissolução estrutural (Makhado, et al., 2018).

Os polímeros usados na síntese de hidrogéis podem ser sintéticos ou naturais. Entre os naturais, destaca-se a goma arábica, um polissacarídeo

biodegradável e biocompatível. Este material precisa ser modificado quimicamente para resultar em um hidrogel. Para tanto, o polissacarídeo reage com glicidilmetacrilato (GMA), promovendo assim, a adição covalente de grupos vinílicos na estrutura da goma arábica (Wu, et al., 2018).

A fim de promover um aumento nas propriedades mecânicas do material superabsorvente, podem-se incorporar à estrutura polimérica materiais orgânicos ou inorgânicos, tais como grafeno, hidroxiapatita ou mesmo as estruturas metal orgânicas (MOF). As MOFs possuem um grande destaque na química contemporânea por ser um material poroso de estrutura tridimensional e elevada área e cristalinidade, contendo metais ou *clusters* metálico coordenados a ligantes orgânicos. As MOFs a base de zircônio da família da UIO atraem bastante a atenção devido sua estabilidade térmica e química. Assim, a MOF UIO-66 é uma opção ideal para ser aliada ao hidrogel superabsorvente, caracterizando, dessa forma, um sistema híbrido (Shearer, et al., 2014).

Diante destes apontamentos, o objetivo deste estudo foi sintetizar um hidrogel superabsorvente cuja matriz é constituída de goma arábica modificada com GMA e reforçada com a MOF UIO-66. Além de realizar as caracterizações necessárias, como grau de intumescimento, propriedades mecânicas, análises em diferentes pHs, tempo, concentração e reutilização do material no processo de absorção do corante azul de metileno para o tratamento de águas contaminadas.

Materiais e métodos

Modificação da Goma Arábica

Adicionou-se 1,00 g de goma arábica em 30,00 mL de água deionizada, e a mistura foi colocada sob agitação magnética até a completa solubilização do polímero. Posteriormente, adicionou-se ácido clorídrico (0,1 mol/L) à mistura até atingir um pH 3,5. Na sequência foram adicionados 0,70 mL de GMA à mistura, que foi mantida sob agitação por 24 h, a temperatura de 60°C. Após esse período, o material foi precipitado em etanol e separado por centrifugação.

Síntese dos hidrogéis

Adicionou-se 1,00 g da goma arábica modificada em 10,00 mL de água deionizada. A mistura foi colocada sob agitação magnética e em seguida foram adicionados 1,50 g de acrilato de sódio e 1,50 g de acrilamida. Por último, adicionou-se 10,00 mg de persulfato de sódio.

Para a síntese dos hidrogéis com MOF UIO-66, foi feito o mesmo procedimento, contudo, houve a adição de 4,00 mg de MOF à mistura antes do processo de gelificação.

Resultados e Discussão

As caracterizações da goma arábica foram realizadas com o intuito de evidenciar as modificações na estrutura do material. Para isso realizou-se análises de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os

resultados de RMN evidenciaram a presença de sinais característicos dos hidrogênios do GMA que foi inserido na goma arábica. Estes resultados corroboram com os resultados de FTIR, que também apresentaram as bandas características do GMA, comprovando a modificação.

Os ensaios de intumescimento dos hidrogéis puros e dos hidrogéis contendo MOF foram realizados em pHs 3,0; 7,0 e 9,0 em temperatura ambiente. Os resultados revelaram que o material puro em pH 9,0 absorve até 1014 g de água por 1,0 g de polímero. O material contendo a UIO-66 aumentou 305 vezes o seu peso inicial no mesmo pH. Diante destes resultados, pode-se inferir que os efeitos de relaxamento e de repulsão são atenuados no material híbrido (Ribeiro, et al., 2019).

As análises das propriedades mecânicas foram avaliadas quanto ao módulo de elasticidade e tenacidade. A inserção das MOFs no material promoveu um aumento no módulo de elasticidade de 34,4 kPa para 183,74 kPa. Esse aumento pode ser devido à geração de novos pontos de reticulação covalentes gerados pelas ligações duplas da MOF UIO-66. Quanto à tenacidade, o material híbrido ($37,4 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3$) também apresentou um aumento comparado ao material puro ($7,4 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3$). Estes resultados são indícios que o hidrogel híbrido consegue absorver até cinco vezes mais energia que o hidrogel puro, antes de fraturar.

Com relação à influência do pH, os estudos revelaram que o pH possui grande efeito sobre a capacidade de absorção dos hidrogéis. À medida que o pH da solução com azul de metileno aumentou, a quantidade absorvida de corante também aumentou, inicialmente que era de 1,55 foi para 327 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o hidrogel puro e de 40,23 a 768,03 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o hidrogel híbrido. A interação eletrostática entre o corante e as amostras de hidrogéis é a responsável pela elevada quantidade de material absorvido.

As análises de cinética de absorção foram realizadas em solução de azul de metileno de concentração inicial de $1000,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 9,0 com 0,10 g de hidrogel, com análises de 0-54 h. A quantidade de absorção de corante pelo hidrogel híbrido aumentou rapidamente e foi superior a $900 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ nos primeiros 500 min, chegando ao equilíbrio em 24 h, como pode ser evidenciado na Figura 1.

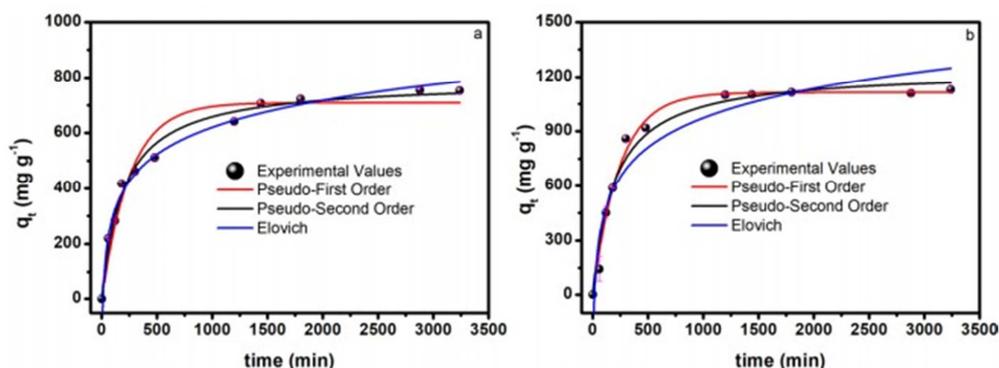


Figura 1. Cinética de absorção de azul de metileno de (a) hidrogel puro e (b) hidrogel. Os estudos de dessorção e absorção mostraram que a quantidade de azul de metileno absorvida pelos hidrogéis diminuiu 17% para o material puro e

37% para o híbrido, estes resultados foram evidenciados durante cinco ciclos. Dessa forma, ambos os materiais possuíram alta capacidade de reutilização e dessorção.

Conclusões

O hidrogel foi sintetizado a partir de goma arábica e UIO-66. Os ensaios de intumescimento e as propriedades mecânicas foram avaliados, os resultados revelaram que o material sem a MOF apresentou um aumento maior que 1000 vezes seu peso inicial e a introdução da UIO-66 no hidrogel elevou o módulo elástico em 535%. A partir dos parâmetros de absorção pode concluir que o hidrogel apresentou elevada capacidade de absorção do corante azul de metileno em solução de pH 9,0. Além disso, o material apresentou capacidade de reuso, sendo aplicado em diversos ciclos de absorção e dessorção. Diante dos resultados observado, pode-se inferir que o hidrogel híbrido possui elevado potencial para ser aplicado na remoção de poluentes presentes em soluções aquosas.

Agradecimentos

A CAPES/CNPq, Fundação Araucária, UEM, COMCAP-UEM, ao Laboratório de Química de Materiais e Sensores (LMSen) e ao Rinaldi Research Group/UEM.

Referências

- Kang, S.; Zhao, Y.; Wang, W.; Zhang, T.; Chen, T.; Yi, H.; Rao, F.; Song, S. Removal of methylene blue from water with montmorillonite nanosheets/chitosan hydrogels as adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 203-211, 2018.
- Makhado, E.; Pandey, S.; Nomngongo, P. N.; Ramontja, J. Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly(acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 700-714, 2018.
- Wu, D.; Xu, J.; Chen, Y.; Yi, M.; Wang, Q. Gum Arabic: A promising candidate for the construction of physical hydrogels exhibiting highly stretchable, self-healing and tensility reinforcing performances. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 167-174, 2018.
- Shearer, G. C.; Chavan, S.; Ethiraj, J.; Vitillo, J. G.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 4068-4071, 2014.
- Ribeiro, S. C.; Lima, H. H. C.; Kupfer, V. L.; Silva, C. T. P., Veregue, F. R.; Radovanovic, E.; Guilherme, M. R.; Rinaldi, A. W. Syntesis of a superabsorbent hybrid hydrogel with excellent mechanical properties: Water transport and methylene blue absorption profiles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 111553, 2019.