



INFORMAÇÕES GERAIS DO TRABALHO

Título do Trabalho: Nanocompósitos de Poliacrilamida: Hidrogéis visando recuperação ambiental

Autor(es): Henrique Pinheiro Lima, Livia Melchior Simeão Lopes, Meiriane Cristina Faria Soares Lima, Flávia de Faria Siqueira, Marcelo Machado Viana

Palavras-chave: Nanocompósitos de poliacrilamida, hidrogel, óxido de grafeno, dióxido de titânio, remediação ambiental, corantes

Campus: Betim

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

Bolsa: PIBIC Jr e PIBIC

Órgão Financiador: CNPq

RESUMO

Nos últimos anos o nível de contaminantes aquosos tem aumentado de forma alarmante, como resultado da atividade antropogênica sobre o meio ambiente. A indústria têxtil se destaca nesse contexto em razão do seu elevado consumo de água e descarte de espécies coloridas, pouco biodegradáveis e algumas com potencial carcinogênico e mutagênico. Os métodos tradicionalmente empregados no tratamento do efluente contaminado podem gerar uma quantidade significativa de lodos além do uso excessivo de reagentes químicos. Nesse sentido são requeridos métodos e/ou materiais mais eficientes, econômicos e menos poluidores. Logo, o objetivo desse trabalho é realizar a produção de hidrogéis de poliacrilamida, visando a maior eficácia na degradação de corantes com a finalidade de minimizar o efeito poluente provocado pela indústria têxtil. No presente trabalho sintetizou-se nanocompósitos de poliacrilamida com diferentes quantidades de óxido de grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO_2). Notou-se que os géis que continham apenas GO apresentaram menor grau de inchamento devido ao fato de o GO ter atuado também como reticulante e que aqueles que continham 0,5%GO, 5% TiO_2 apresentaram maior capacidade de inchamento em diferentes meios pois o TiO_2 dificulta a interação do GO com as cadeias poliméricas mas permite que os seus grupos aniônicos estejam disponíveis para interação com as moléculas de água ou com os cátions provenientes dos sais.

INTRODUÇÃO:

A indústria têxtil desempenha atualmente um papel importante na economia. Além disso, o setor é responsável por 15% do consumo industrial de água [1] gerando grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração, pois se estima que aproximadamente 20% dos corantes é perdido nos resíduos [2]. Isso representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor. Quando não tratados adequadamente e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água. A cor no efluente, além do aspecto estético, impede a fotossíntese e modifica o regime de solubilidade dos gases, prejudicando tanto a flora como a fauna aquática. No entanto, os métodos tradicionalmente empregados como coagulação, precipitação, filtração, dentre outros no tratamento do efluente contaminado podem gerar uma quantidade significativa de lodos além do uso excessivo de reagentes químicos. Nesse sentido, são requeridos métodos e/ou materiais mais eficientes, econômicos e menos poluidores.

Nos últimos anos, o desenvolvimento e a caracterização dos hidrogéis tem aumentado significativamente devido às propriedades peculiares desta classe de materiais [3]. Eles têm papéis



importantes em muitos campos, desde as biomédicas e farmacológicas, em que são utilizados, por exemplo, na liberação controlada de fármacos [4], 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 [5, 6], no tratamento de águas residuais, como superadsorventes, para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso [7].

Hidrogéis de poliacrilamida (PAM) têm sido amplamente utilizados em muitas áreas devido à sua capacidade de inchar em meios aquosos [8]. Recentemente, Qiu e colaboradores [9] 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 [10]. Alguns géis compósitos de PAM têm sido produzidos por apresentar alta capacidade de adsorção e excelente resistência mecânica [11, 12]. A baixa resistência mecânica dos hidrogéis de PAM é causada principalmente pela distribuição heterogênea de reticulação [13]. Existem muitas tentativas para melhorar as propriedades de hidrogéis PAM, quer por partículas coloidais [14], de sílica [15], argila [16], óxido de ferro magnético (Fe_3O_4) [17] ou nanopartículas hidrofóbicas [18]. Ye e colaboradores [19] 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 [20]. A polimerização in-situ na presença GO tem sido uma técnica atraente, que permite controlar a arquitetura dos diferentes nanocompósitos poliméricos. Vale mencionar que o GO também pode atuar como um local de reticulação química para preparar hidrogéis poliméricos [21, 22].

O dióxido de titânio (TiO_2) tem atraído interesse em várias áreas de pesquisa por possibilitar diversas aplicações em diferenciados ramos da indústria e que estão atreladas à melhoria da qualidade de vida das pessoas. A possibilidade de inserção de nanoestruturas metálicas em uma matriz polimérica juntamente com dióxido de titânio (TiO_2) e GO gera interesse devido à possibilidade de acoplamento entre as propriedades desses materiais. Para um melhor entendimento, sabe-se que o TiO_2 puro apresenta aplicações em fotodegradação de poluentes orgânicos [23-25], em células solares [26-28], superfícies autolimpantes (hidrofóbico-hidrofílicas) [29-31], baterias [32] e como material capaz de armazenar gás hidrogênio [33]. Estas propriedades podem ser maximizadas e expandidas pela inserção de prata (Ag), que apresenta propriedades elétricas, ópticas e bactericidas potencializadas em escala nanométrica [34, 35]. Da mesma forma, os grafenos, devido a suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, assim como alta flexibilidade e baixa densidade, são passíveis de aplicação em uma grande variedade de materiais [36, 37]. A transferência das surpreendentes propriedades dos nanomateriais para um sólido compósito é um grande desafio que depende principalmente do grau de dispersão destas nanoestruturas e das interações interfaciais entre os componentes dos sistemas produzidos [38, 39].

METODOLOGIA:

Reagentes e equipamentos:

- Acrilamida – 99% - Sigma Aldrich
- Bisacrilamida - Sigma Aldrich
- Persulfato de amônio P. A, - NEON
- Tetrametiletenodiamina Sigma Aldricha
- Água deionizada
- Nanotubos de óxido de grafeno – CNT
- Dióxido de Titânio – Sigma-Aldrich
- balão reacional de 100 mL



**SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA IFMG**

- Béqueres
- Placa de agitação/aquecedora – SOVEREIGN
- Termômetro
- Ultrassom de banho

PRPPG

Pró-Reitoria de Pesquisa,
Inovação e Pós-Graduação

- Espátulas
- Pinças
- Balança analítica
- Vidros de relógio



**INSTITUTO FEDERAL
MINAS GERAIS**
Reitoria



Parte experimental

Adicionou-se em cada balão reacional 48 mL de água destilada e 2,4000 g de acrilamida (AM). Os balões foram agitados para que a amostra de AM se dissolvesse. Em seguida adicionou-se 48 mg de bisacrilamida (BIS) e a quantidade indicada na tabela 1 de dióxido de titânio (TiO_2) e/ou óxido de grafeno (GO). Vale destacar que as nanopartículas foram previamente dispersadas em um ultrassom de banho. Os balões volumétricos foram identificados por meio da numeração indicada na tabela 1. Transferiu-se metade da solução para um béquer e nele foram adicionados 48 mg de persulfato de amônio (APS). Na solução restante que ficou no balão, foram colocados 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 às soluções preparadas nos balões. Cada balão foi colocado em um banho de água, purgado e agitado 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 semanas a fim de remover impurezas e, após o período, os géis foram levados a estufa à vácuo e secos a 70 °C.

Tabela 1: Códigos e quantidades envolvidas na síntese de cada amostra.

Amostr a	Código	AM (g)	APS (mg)	TEMED (μL)	BIS (mg)	TiO_2 (mg)	GO (mL)
1	0GO;0 TiO_2	2,4024	48	62	48	0,0	0,0
2	0,5GO;0 TiO_2	2,3973	48	62	48	0,0	2,7
3	1GO;0 TiO_2	2,4032	48	62	48	0,0	5,4
4	0GO ;0,5 TiO_2	2,4011	48	62	48	12,0	0,0
5	0GO;1 TiO_2	2,4019	48	62	48	24,0	0,0
6	0,5GO;0,5 TiO_2	2,403	48	62	48	12,0	2,7
7	0,5GO;1 TiO_2	2,4004	48	62	48	24,0	2,7
8	1GO;1 TiO_2	2,4004	48	62	48	24,0	5,4
9	1GO;0,5 TiO_2	2,3999	48	62	48	12,0	5,4

Os códigos indicam a porcentagem de Óxido de Grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO_2) em relação à amostra, variando de 0% a 1%.

Após as amostras estarem secas, foram coletados grãos uniformes de aproximadamente 50mg para realização de testes de inchamento e desinchamento em soluções salinas, com concentração de 1,0 mol/L de NaCl e CaCl_2 , e água. No inchamento utilizou-se cerca de 30 mL de cada solução. As medidas foram feitas em duplicata.

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 diferentes intervalos de tempo e sabendo W_d , foi calculado o inchamento em função do tempo. O inchaço geralmente aumenta para um valor de equilíbrio (SW_{eq}) em um período de tempo que depende do grau de reticulação. Os resultados estão apresentados na Figura 1 a seguir.

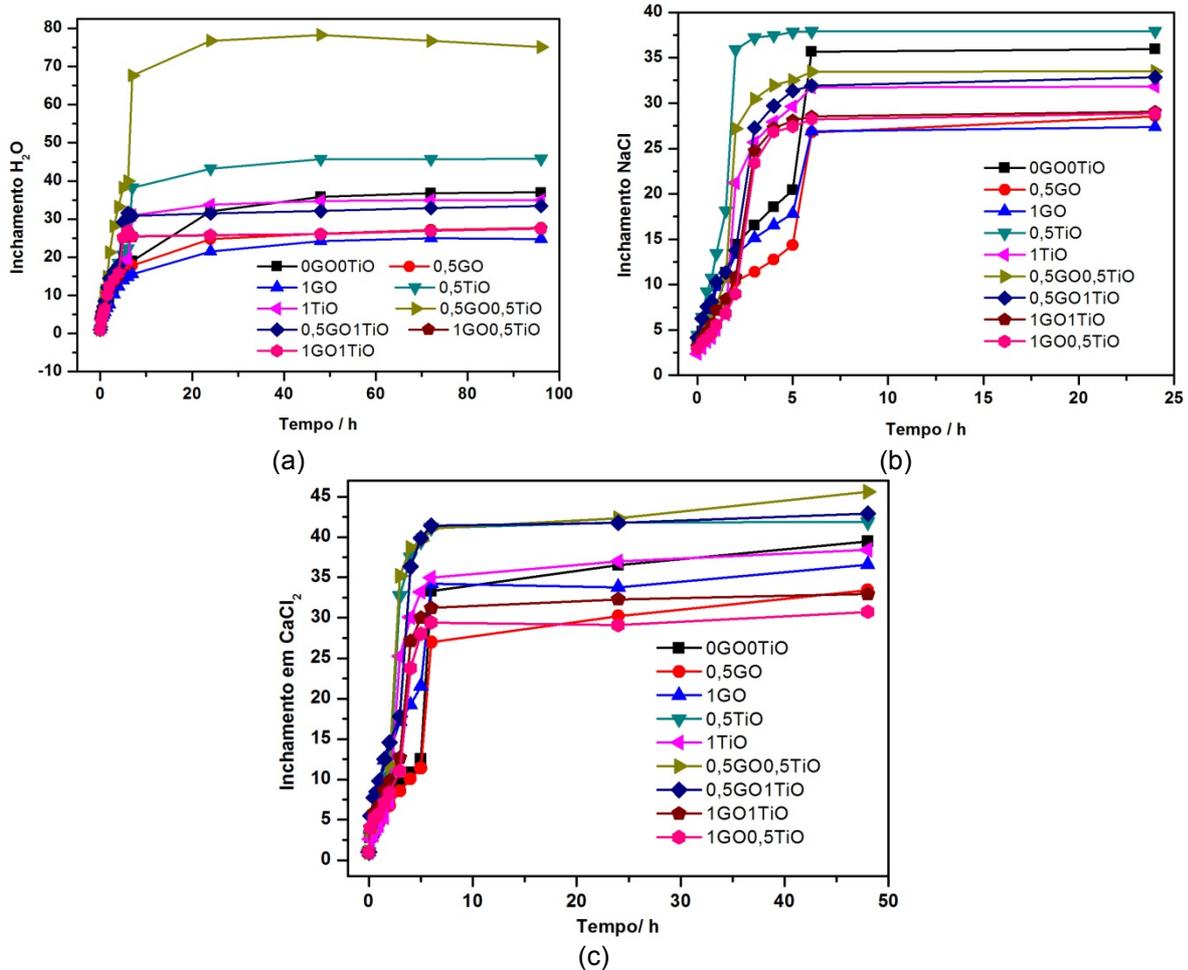


Figura 1: Inchamento dos géis compósitos de poliacrilamida na presença de (a) água, (b) NaCl e (c) CaCl₂.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Observando-se os gráficos é possível perceber que o gel que continha 0,5%GO0,5%TiO₂ seguido do que continha 0,5%TiO₂ foram os que mais incharam em água. Em solução aquosa de NaCl o gel com 0,5%TiO₂ também foi o que mais inchou. Em solução aquosa de CaCl₂ aqueles que apresentaram maior grau de inchamento foram os géis que continham 0,5%GO0,5%TiO₂ e 0,5%GO1%TiO₂. Já os géis que continham 1%GO e 0,5%GO foram aqueles que menos incharam. Todos os géis possuem a mesma quantidade de reticulante, no entanto, os resultados indicam que provavelmente o GO conseguiu promover uma rigidez maior entre as cadeias, limitando sua expansão e consequentemente seu inchamento. Já a presença do dióxido de titânio dificulta essa interação e por isso, mesmo contendo GO, os géis contendo 0,5%GO0,5%TiO₂ conseguem-se inchar mais.

CONCLUSÕES:

Foram sintetizados hidrogéis nanocompósitos de poliacrilamida com diferentes quantidades (variando de 0% e 1,0% em massa em relação ao monômero) de óxido de grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO₂). Avaliou-se a capacidade de inchamento dos mesmos em meio aquoso e em diferentes soluções salinas aquosa 1 mol/L (NaCl e CaCl₂). Notou-se que os géis que continham apenas GO apresentaram menor grau de inchamento devido ao fato de o GO ter atuado também como reticulante fazendo com que as cadeias ficassem mais conectadas e que aqueles que continham 0,5%GO0,5%TiO₂ apresentaram maior capacidade de inchamento em diferentes meios pois o TiO₂ dificulta a interação do GO com as cadeias poliméricas mas permite que os seus grupos aniônicos



estejam disponíveis para interação com as moléculas de água ou com os cátions provenientes dos sais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Kunz A, Peralta-Zamora P, Moraes S, G., Durán N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, p 78-82, 2002.
- [2] Guaratini CCI, Zanoni MV. Corantes têxteis. *Química Nova*, p.23, 2000.
- [3] Polymer gels. New York: Plenum; 1991.
- [4] François NJ, Allo S, Jacobo SE, Daraio ME. Composites of polymeric gels and magnetic nanoparticles: Preparation and drug release behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, p.105, 2007.
- [5] Wolbers. RC. Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods. London: Archetype Publications, 2000.
- [6] Stulik S, Miller D, Khanjian H, Khandekar N, Wolbers R, Carlson J, et al. In Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question. The Getty Conservation Institute Los Angeles: V. Dorge Ed; 2004.
- [7] Rahchamani J, Mousavi HZ, Behzad M. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. *Desalination*, p.267, 2011.
- [8] Oyen ML. Mechanical characterisation of hydrogel materials. *International Materials Reviews*, p.44-59, 2014.
- [9] Qiu H, Qiu Z, Wang J, Zhang R, Zheng F. Enhanced Swelling and Methylene Blue Adsorption of Polyacrylamide- Based Superabsorbents Using Alginate Modified Montmorillonite. *Journal of Applied Polymer Science*, p.131, 2014.
- [10] Kant S, Pathania D, Singh P, Dhiman P, Kumar A. 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*, p.147, 2014.
- [11] Ghorai S, Sarkar A, Raoufi M, Panda AB, Schoenherr H, Pal S. 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*, p.6, 2014.
- [12] Zhou C, Lee S, Dooley K, Wu Q. 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*, p.263, 2013.
- [13] Liu R, Liang S, Tang X-Z, Yan D, Li X, Yu Z-Z. Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels. *Journal of Materials Chemistry*, p.22, 2012.
- [14] Baker BA, Murff R, Milam VT. Mechanically Reinforcing Polyacrylate/Polyacrylamide Hydrogels Through the Addition of Colloidal Particles. In: Lendlein A, Shastri VP, Gall K, eds. *Active Polymers*, p.65-70, 2009.
- [15] Wu L, Zeng L, Chen H, Zhang C. Effects of silica sol content on the properties of poly(acrylamide)/silica composite hydrogel. *Polymer Bulletin*, p.68, 2012.



- [16] Okay O, Oppermann W. Polyacrylamide-clay nanocomposite hydrogels: Rheological and light scattering characterization. *Macromolecules*, p.40, 2007.
- [17] Xiang M, He C-C, Wang H-L. Magnetic Polyacrylamide/Fe₃O₄ Nanocomposite Hydrogel with High Mechanical Strength. *Acta Physico-Chimica Sinica*, p.27, 2011.
- [18] Nuno-Donlucas SM, Sanchez-Diaz JC, Rabelero M, Cortes-Ortega J, Luhrs-Olmos CC, Fernandez-Escamilla VV, et al. Microstructured polyacrylamide hydrogels made with hydrophobic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, p.270, 2004.
- [19] Ye L, Tang Y, Qiu D. Enhance the mechanical performance of polyacrylamide hydrogel by aluminium-modified colloidal silica. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, p.447, 2014.
- [20] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, p.56, 2011.
- [21] Badri A, Whittaker MR, Zetterlund PB. Modification of graphene/graphene oxide with polymer brushes using controlled/living radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, p.50, 2012.
- [22] Layek RK, Nandi AK. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer*, p.54, 2013.
- [23] Miron C, et al. Photoinduced Bactericidal Activity of TiO₂ Thin Films Obtained by Radiofrequency Magnetron Sputtering Deposition. *Journal of Optoelectronics Advanced Materials*, p.27, 2004.
- [24] Thompson TL, Yates JTJ. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ - New Photochemical Processes. *Chemical Reviews*, p.106, 2006.
- [25] Hsiung TL, et al. Chemical structure of photocatalytic active sites in nanosize TiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, p.69, 2008.
- [26] Sui R, et al. FTIR Study on the Formation of TiO₂ Nanostructures in Supercritical CO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, p.110, 2006.
- [27] Li Z, et al. The Research on the Surface Photovoltaic Properties of Porphyrin Affected by Nano-TiO₂. *Materials Chemistry and Physics*, p.90, 2005.
- [28] A.BULHEN H, J.GARRETT S. TiO₂ Nanoparticle Prepared Using a Nanosphere Lithography Technique. *Nano Letters*, p.7, 2002.
- [29] FALARAS P, XAGAS AP. Roughness and Fractality of Nanostructured TiO₂ films prepared via Sol-Gel Technique. *Journal of Materials Science*, p.37, 2002.
- [30] WANG R, et al. Light-induced Amphiphilic Surfaces. *Nature*, p.388, 1997.
- [31] Kristopher P, et al. Titania and Silver-Titania Composite Films on Glass-Potent Antimicrobial Coatings. *Journal of Materials Chemistry*, p.17, 2007.
- [32] Brousse T, et al. TiO₂ (B)/Activated Carbon Non-Aqueous Hybrid System for Energy Storage. *Journal of Power Source*, p.158, 2006.
- [33] Bavykin DV, et al. Reversible Storage of Molecular Hydrogen by Sorption into Multilayer TiO₂, Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, p.109, 2005.



- [34] Li WR. Antibacterial Activity and Mechanism of Silver Nanoparticles on Escherichia coli. *Applied Microbiology and Biotechnology*, p.85, 2010.
- [35] Duran N. Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, p.3, 2007.
- [36] Moniuruzzaman M, WINEY KI. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, p.39, 2006.
- [37] Coleman JN. Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, p.18, 2006.
- [38] Thostenson ET. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: A Review. *Composites Science and Technology*, p. 61, 2001.
- [39] Baughman RH. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science*, p.297, 2002.