

ESTUDO DA RETICULAÇÃO INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA DE MISTURAS DE POLIACRILAMIDA ANIÔNICA E ÁGUA.

M. T. S. Alcântara, A. J. C. Brant, N. Naime, H. C. Guadagnin, P. Ponce,
A. B. Lugaço,
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – CNEN/SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-900
São Paulo, SP, Brasil
ablugaço@ipen.br

RESUMO

Hidrogéis superabsorventes são constituídos de redes poliméricas tridimensionais que podem absorver e reter massa de água centenas de vezes o peso de sua massa seca. Os hidrogéis podem ser reticulados por via química ou física. Em geral a reticulação química é realizada na presença de substâncias reativas de alta toxicidade em temperaturas elevadas, podendo causar reações secundárias prejudiciais à qualidade do produto final. No entanto, a radiação ionizante possibilita a reticulação química na ausência de iniciadores ou reticulantes, portanto sem contaminações ou toxicidade. Possibilita também a realização da reação em baixas temperaturas. Esses materiais encontram uso em diversos campos de aplicação, tais como, absorventes íntimos, fraldas, liberação controlada de nutrientes no solo, processos de separação, purificação da água e sistemas de liberação controlada de medicamentos. A proposta deste trabalho foi verificar a influência da radiação gama, em doses de 15 e 25 kGy, na reticulação de sistemas de poliacrilamida (PAAm) e água, que foram caracterizados por meio de conteúdo intumescimento e Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostram a importância da quantidade de água na reticulação. Concluiu-se que a radiação-gama apresenta excelente potencial para a síntese de hidrogéis hiperabsorventes.

Palavras-chave: hidrogel superabsorvente, radiação-gama, poliacrilamida

INTRODUÇÃO

Os polímeros utilizados como condicionadores de solo são identificados com as seguintes nomenclaturas na literatura: polímeros hidrorretentores, hidrogel, gel ou polímero superabsorvente radicular⁽¹⁾.

Hidrogéis são redes poliméricas hidrofílicas tridimensionais, capazes de absorver grande quantidade de água⁽²⁾

Esses materiais são substâncias insolúveis em água, com capacidade de absorver mais de cem vezes a sua própria massa em água (Pill 1988), com tamanho de partículas variando de 1,0 a 3,0 mm³ na forma de grão. Quando hidratados,

adquirem a forma de gel transparente, podendo atingir o tamanho de 1 cm³. Possuem a capacidade de permanecer ativo (absorvendo e liberando água) no solo por um período de cinco anos. Segundo Balena (1998), a adição de polímero superabsorvente pode até duplicar a capacidade de solos argilosos, armazenar água e aumentar até 7,5 vezes essa capacidade dos solos arenosos. A adição desse polímero no solo otimiza a disponibilidade de água, reduz as perdas por percolação e lixiviação de nutrientes e melhora a aeração e drenagem do solo, acelerando o desenvolvimento do sistema radicular⁽¹⁾

A poliacrilamida reticulada foi desenvolvida em 1950 por uma empresa americana, que a patenteou com uma capacidade de absorver água deionizada 20 vezes a sua massa. Com a expiração da patente nos anos 70, uma empresa britânica melhorou a propriedade de retenção de água do polímero elevando sua capacidade de retenção para 40 vezes e em 1982 para 400 vezes⁽³⁾.

Burillo et al. irradiaram poliacrilamida com raios gama sob diferentes condições e verificou que a massa molar do polímero antes da irradiação foi o fator mais importante para a reticulação. Verificaram ainda que a intensidade da radiação, a pressão externa aplicada e o teor de água no polímero tornaram-se importantes para a reticulação, quando os polímeros têm baixa massa molar, na ordem de 80000⁽⁴⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do hidrogel de poliacrilamida (PAAm) a 1 % e 2 % em peso

Neste trabalho, para a obtenção dos hidrogéis de poliacrilamida, foram utilizadas poliacrilamida comercial, Aguapol 125 — proveniente da Produquímica, com massa molar de ca. 25.000.000 g.mol⁻¹ e grau de hidrólise ca. 70 % — e água destilada. O polímero foi utilizado sem nenhuma purificação prévia.

Inicialmente foram preparadas soluções, com 1 % e 2 % de poliacrilamida, sob agitação mecânica e aquecimento de 50°C durante 24 horas. As soluções foram embaladas em bolsas de polietileno, sendo que uma parte da solução com 2 % de PAAm foi utilizada na preparação de filme, vertendo-se a solução em uma forma com revestimento de teflon e esta levada à estufa a 60 °C até completa evaporação da água e formação do filme.

Outra amostra foi preparada adicionando 11 % de poliacrilamida na água até completa difusão da água no polímero e posteriormente embalada em bolsa de polietileno.

As amostras foram irradiadas com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co com taxa de dose de 1,85 kGy/h. As soluções embaladas em bolsas foram irradiadas a 15 e 25 kGy, enquanto que o hidrogel preparado por difusão da água foi irradiado apenas a 25 kGy. O processo de irradiação foi em presença do ar.

Intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram realizados imergindo cada uma das triplicatas em 100 mL de água destilada, durante 24 h. Durante as duas primeiras horas, as amostras foram pesadas a cada 30 minutos; posteriormente, a cada hora, até alcançar 8 h e depois com 24 h de imersão. O grau de intumescimento foi calculado conforme a Eq. (B).

$$\text{Intumescimento (\%)} = \frac{m_f - m_o}{m_o} \times 100 \quad (\text{B})$$

Sendo m_o a massa da amostra inicial e m_f a massa da amostra depois de intumescida.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras secas foram caracterizadas por espectroscopia na região do 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 DISCUSSÃO

Reticulação

As soluções com 1% e 2% de poliacrilamida, embaladas em bolsas de polietileno, não reticularam aparentemente, tendo em vista que as amostras, depois de irradiadas a 15 kGy e 25 kGy, se apresentaram com viscosidade inferior à da solução preparada, sugerindo assim que predominou cisão sobre reticulação da cadeia polimérica. Entretanto, as amostras do filme de PAAm seco com espessura ca. 0,28 mm e água residual abaixo de 7 % (m/m) e a preparada com 11% do polímero e 89% de água (m/m) apresentaram reticulação com 25 kGy. Isso sugere a importância da quantidade de água para a reticulação de PAAm com alta massa molar. Além de a irradiação atuar diretamente nas cadeias do polímero, abstraindo-lhes átomos de H e formando macrorradicais, a água contribui de duas formas no processo de reticulação da PAAm: primeira, promove a mobilidade e a elasticidade das cadeias poliméricas rígidas, possibilitando reações de recombinação dos macrorradicais livres inter- e intramolecularmente; a segunda, através da radiólise, com formação de radicais hidrogênio e hidroxila, que abstraem Hs das cadeias poliméricas para formar macrorradicais livres. Assim, o processo de reticulação da PAAm torna-se mais fácil e mais rápido em presença da água⁽⁵⁾. Os resultados obtidos por Burillo e Ogawa em reticulação induzida por radiação gama de PAAm indicaram também a importância da quantidade de água para a reticulação do polímero com massa molar de 80000 g.mol^{-1} ⁽⁴⁾.

Intumescimento

Na Fig. 1 estão apresentadas as curvas de intumescimento dos hidrogéis reticulados a 25 kGy, ou seja o filme e a amostra com 11% de polímero. Observa-se que, nas primeiras oito horas, o intumescimento do filme irradiado foi muito maior que o da PAAm a 11% irradiada, sendo que esta continuou intumescendo até 24 h, atingindo praticamente o mesmo nível de intumescimento do filme que apresentou pequenas alterações entre 8 h e 72 h.

A baixa espessura e a porosidade do filme possibilitam uma velocidade de difusão da água mais rápida neste e, conseqüentemente, um intumescimento inicial também mais rápido; no caso de PAAm a 11%, reticulada numa forma de bloco, a difusão da água nas primeiras 8 horas torna-se mais lenta que a do filme, levando a um intumescimento bem inferior ao deste.

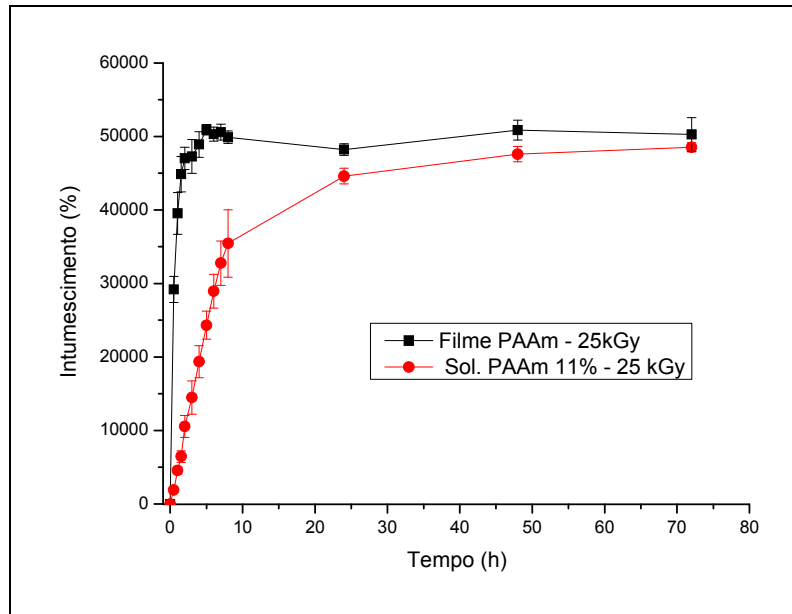


Figura 1 - Curvas de intumescimento do filme e do PAAm a 11%, após irradiado a 25 kGy.

Por outro lado, o fato dos resultados apresentarem pequena diferença de intumescimento entre a PAAm irradiada a 11% e sob a forma de filme desidratado, no equilíbrio, pode ser justificado pela possibilidade do grau de reticulação da PAAm a 11% ser maior tendo em vista o favorecimento da irradiação na presença de água.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras do filme de PAAm não irradiado e irradiado a 25 kGy estão apresentados na Fig. 2 e apresentaram perfis muito similares. Algumas bandas mostraram apenas uma leve mudança de intensidade de absorção. No nível de resolução obtido, não foi possível explorar com detalhes as mudanças de intensidade observáveis nas absorções na região de 2000 a 1000 cm^{-1}

¹, na qual se detectam maiores mudanças. O filme irradiado apresentou cor levemente amarelada, indicativa da formação de ligações $-C=C-$ por reações de desproporcionamento de macrorradicais. Entretanto, o pico em 1600 cm^{-1} , que confirma tais ligações, não foi detectado.

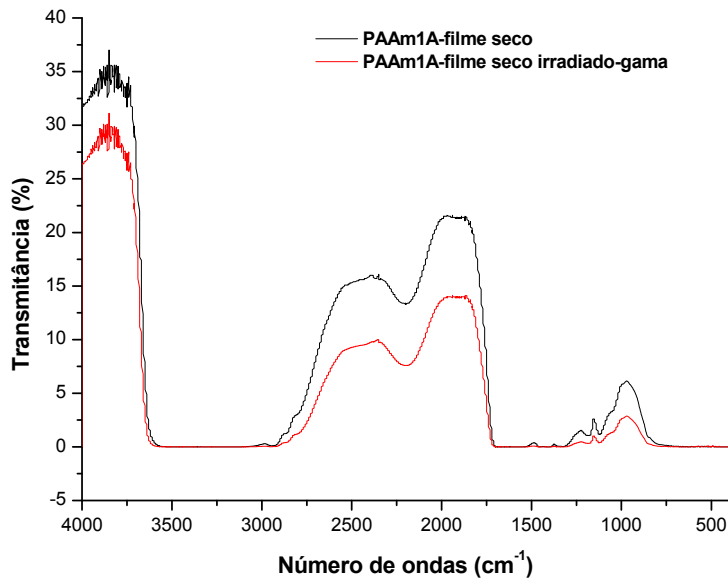


Figura 2 – Espectro de transmitância (%) obtido por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o filme de PAAm irradiado a 25 kGy e não irradiado.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que:

- A diferença de intumescimento é pequena, no equilíbrio, para filmes de PAAm e PAAm a 11% irradiados a 25 kGy.
- A quantidade de água e a massa molar do polímero são fundamentais na obtenção de reticulação em soluções de PAAm.
- Os hidrogéis obtidos apresentaram características de hidrogéis superabsorventes.

REFERÊNCIAS

1. AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A. C. A.; FREITAS, P. S. L.; REZENDE, R.; FRIZZONE, J. A. Níveis de polímero superabsorvente, frequências de irrigação e crescimento de mudas de café. *Acta Scientiarum*, Maringá, v. 24, n. 5, p. 1239-1243, 2002.
2. PEPPAS NA, MIKOS AG. Preparation methods and structure of hydrogels. In: Peppas NA, (Ed.) *Hydrogels in medicine and pharmacy*, vol. 1. Boca Raton: CRC Press; 1986. p. 1e26.
3. WOFFORD Jr., D.J.; KOSKI, A.J. A polymer for the drought years. *Colorado Green*. Aug. 1990.. Disponível em: <http://www.hydrosorce.com/clpbbs04.htm> acesso em 16 de agosto de 2010.
4. BURILLO, G.; OGAWA, The gama-ray–induced crosslinking of polyacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 32, n. 2, p. 3783-3789, 1986.
5. H.A. ABD EL-REHIM, Swelling of radiation crosslinked acrylamide-based microgels and their potential applications, *Radiation Physics and Chemistry* v. 74, p.111–117, 2005.

STUDY OF CROSSLINKING INDUCED BY GAMA RADIATION IN mixtures OF POLYACRYLAMIDE ANIONIC AND WATER.

ABSTRACT

Superabsorbent hydrogels are composed of three-dimensional polymeric networks that can absorb and retain body of water hundreds of times the weight of its dry weight. The hydrogels can be crosslinked by chemical or physical. In general, chemical crosslinking is performed in the presence of reactive substances of high toxicity at elevated temperatures, may cause harmful secondary reactions to final product quality. However, ionizing radiation provides the crosslinking in the absence of chemical initiators or crosslinkers, therefore without contamination or toxicity. It also allows the realization of the reaction at low temperatures. These materials find use in several application fields, such as sanitary pads, diapers, controlled release of nutrients to the soil, separation processes, water purification systems and controlled release of drugs. The purpose of this study was to assess the influence of gamma radiation in doses of 15 and 25 kGy, in reticulation system of polyacrylamide (PAAm) and water, which were characterized by swelling and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results show the importance of the amount of water in the reticulation. It was concluded that gamma radiation has excellent potential for the synthesis of hydrogels hiperabsorventes.