

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE CINZA DA CASCA DE ARROZ E QUITOSANA ENXERTADA COM POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)

Francisco H. A. Rodrigues<sup>1,2\*</sup>, Gabriel V. Lopes<sup>2</sup>, Antonio G. B. Pereira<sup>2</sup>, André R. Fajardo<sup>2</sup>, Edvani C. Muniz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Vale do Acaraú - UVA, Sobral - CE - almeida\_quimica@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá - PR.

**Resumo:** Devido às preocupações ambientais, hidrogéis compósitos superabsorventes foram sintetizados utilizando cinzas de casca de arroz (CCA), um rejeito industrial, e Quitosana enxertada com poli(ácido acrílico). Os resultados de FTIR e DRX confirmaram a síntese dos hidrogéis compósitos. Os efeitos da CCA cristalina e amorfa na absorção de água foram investigados. Verificou-se que a cinza na forma cristalina proporcionou uma maior capacidade de intumescimento ( $W_{eq}$ ) dos hidrogéis compósitos, devido ao fato que as interações intra-moleculares entre os grupamentos silanóis da CCA proporcionam a liberação de sítios na matriz polimérica, os quais podem interagir com a água favorecendo a capacidade de intumescimento.

**Palavras-chave:** Hidrogel compósito, quitosana, cinza da casca de arroz, intumescimento.

### *Synthesis and characterization of chitosan-graft-poly(acrylic acid)/Rice Husk Ash hydrogels composites*

**Abstract:** According to environmental concerns, superabsorbent hydrogel composites were synthesized based on rice husk ash (RHA), an industrial waste, and Chitosan-graft-poly(acrylic acid). The WAXS and FTIR data confirmed the syntheses of hydrogel composites. The effect of crystalline or amorphous RHA on water uptake was investigated. It was found that the RHA in crystalline form induces higher water capacity ( $W_{eq}$ ) of composites hydrogels due to the fact that the intra-interactions among silanol groups on RHA make available new sites in the polymer matrix, which could interact to water.

**Keywords:** Hydrogel composites; Chitosan; Rice husk ash; Swelling.

### **Introdução**

A casca de arroz (CA) é um resíduo agroindustrial cuja maior parte é descartada na natureza, acarretando poluição, enquanto que uma pequena fração é utilizada na geração de energia através de sua queima. As condições dos diferentes processos de conversão (pirólise, gaseificação e/ou combustão) e variáveis, tais como: tipo de equipamento utilizado, temperatura de queima e tempo de exposição, determina as características físico-químicas da cinza obtida. Independentemente do processo de queima da casca, a cinza resultante possui um teor de sílica da ordem de 74 a 97 % [1,2]. Por outro lado, a temperatura atingida durante a combustão é fator determinante para o aparecimento da sílica em estado amorfo ou estado cristalino [3].

Desde os primeiros relatos em 1960, os hidrogéis tem sido amplamente estudado por diversas pesquisas, de acordo com a formulação, propriedades e aplicações [4,5]. O grande interesse sobre hidrogéis pode ser atribuído ao fato de que eles podem ser obtidos a partir de uma variedade de polímeros (sintéticos, naturais ou ambos) [6,7], assim como possuem uma aplicabilidade em

diversas áreas (biomédicas, agricultura, farmacêutica, etc) [8,9]. Hidrogéis são materiais de natureza polimérica capazes de absorver e reter grandes volumes de água ou fluidos biológicos em sua estrutura sem se dissolverem [10]. As características dos géis são fortemente relacionadas com a sua interação com o meio, que ocorre por formação de ligações de hidrogênio. Neste trabalho foram sintetizados hidrogéis compósitos de cinza da casca de arroz e quitosana enxertado com poli (ácido acrílico). A caracterização por FTIR, DRX e as propriedades de intumescimento destes hidrogéis compósitos foram investigadas.

## Experimental

### *Materials*

Ácido acrílico (AA), o acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametilenodiamino (TEMED), o iniciador persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ) e o reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) são da Sigma-Aldrich. Quitosana (CS - Golden-Shell Biochemical, China) com grau de desacetilação igual a 85 % e massa molar viscosimétrica ( $M_v$ ) igual a  $87 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . A casca de arroz utilizada foi proveniente da cidade de Maringá-PR e a cinza empregada previamente peneirada até granulometria de 325 (44  $\mu\text{m}$ ) foi proveniente da queima da CA a uma temperatura de 400 e 900 °C por duas horas.

### *Preparação de hidrogéis compósitos de cinza da casca de arroz e quitosana enxertada com ácido acrílico (CS-g-PAA/CCA)*

Uma série de hidrogéis compósitos de CS, AA e CCA foram sintetizados de acordo com o procedimento a seguir, uma quantidade adequada de CS foi solubilizada sob agitação magnética em 30 mL de solução de ácido acético (1% v/v) em um balão de três bocas equipado com um condensador de refluxo, um funil e uma linha de  $N_2$ . O sistema foi fechado e mantido sob agitação e fluxo de  $N_2$  por 30 minutos para a remoção do oxigênio. Após os 30 minutos, a solução foi aquecida a 70 °C e em seguida 0,10 g KPS foi introduzido para gerar radicais livres na CS. Dez minutos depois, quantidades específicas AA, MBA e CCA foram adicionadas. Foram obtidos hidrogéis compósitos com as cinzas calcinadas a 400 °C (CS-g-PAA/CCA<sub>400</sub>) e a 900 °C (CS-g-PAA/CCA<sub>900</sub>). O produto resultante granular foi resfriado à temperatura ambiente e, em seguida, neutralizado até pH 7,0 com NaOH, em seguida, o material foi seco em estufa a uma temperatura de 70 °C e depois macerado até granulometria de 9-24 mesh (2,00-0,71 mm). Além disso, uma amostra sem CCA, foi preparada de acordo com os procedimentos descritos acima. Essa amostra foi rotulada como CS-g-PAA.

### *Caracterização por FITR e DRX*

Os espectros de absorção na região de Infravermelho do CCA e dos hidrogéis sintetizados foram obtidos em equipamento Shimadzu FTIR-8300, operando na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , em pastilha de KBr. Os difratogramas de DRX foram obtidos através de um difratômetro modelo Rigaku (DMAXB) com radiação Cu-K $\alpha$ , variando  $2\theta$  de 5 a 50°.

### *Experimentos de intumescimento*

Os hidrogéis obtidos foram caracterizados quanto à capacidade de absorção de água, através de ensaios de intumescimento. 15 mg dos géis foram colocadas em cadinhos filtrantes de 30 mL (porosidade n° 0) umedecido previamente e com parede externa seca. Este conjunto foi inserido em água de modo que o gel ficasse totalmente submerso.

O conjunto cadinho/gel foi retirado em vários intervalos de tempo, a parede externa do cadinho seca e o sistema pesado. Cada experimento foi realizado em triplicata. A partir da Eq. 1, onde W é o ganho de massa de água por grama de gel, m é a massa do material intumescido e  $m_0$  é a massa do material seco, foi possível acompanhar a cinética de intumescimento no meio estudado.

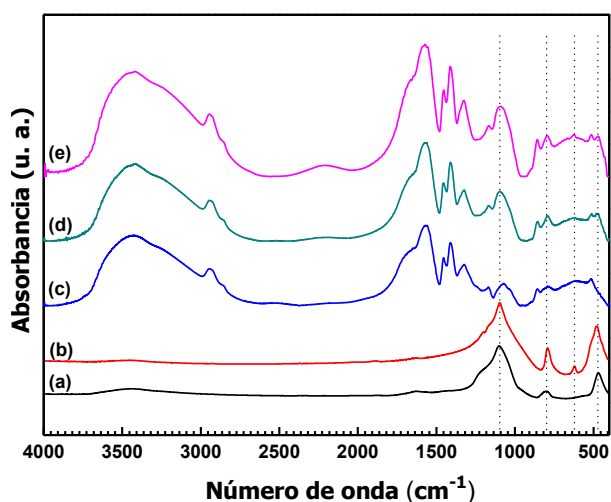
$$W = [ m / m_0 ] - 1 \quad (1)$$

## **Resultados e Discussão**

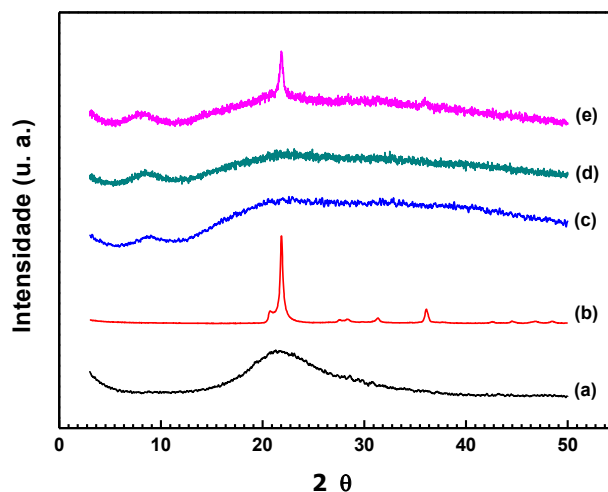
### *Caracterização por FITR e DRX*

Fig. 1 mostra os espectros de infravermelho da CCA obtidas em 400 e 900 °C e dos géis sintetizados. Em ambos os espectros (Fig. 1(a) 400 °C e 1(b) 900 °C) a CCA apresentou as bandas referentes aos principais modos vibracionais das ligações Si-O-Si na região de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  e 471  $\text{cm}^{-1}$ , sendo atribuídas à estiramento assimétrico, estiramento simétrico e deformação angular, respectivamente [11]. A banda alargada na região de 3445  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída de silanóis vicinais com ligações de hidrogênio com água. A absorção fraca observada em 621  $\text{cm}^{-1}$ , para a amostra calcinada a 900 °C é característica de cristobalita cristalina [12]. A Fig. 1(c) mostra o espectro da CS-g-PAA e pode ser observado um ombro característico em 1686  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento -COOH e as bandas em 1573 e 1410  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C=O. Por outro lado, as bandas de absorção características de NH (1598 e 1380  $\text{cm}^{-1}$ ) e C<sub>3</sub>-OH (1094  $\text{cm}^{-1}$ ) da CS não foram observadas, o que confirma que os grupamentos -NH<sub>2</sub>, -NHCO e -OH da CS participaram da reação de enxertia com o AA. As bandas em 1457 (C-H), 1410, 1170 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  indicam a existência de cadeias de PAA. O mesmo comportamento aparece

na Fig. 1(d-e) onde são apresentados os espectros de CS-g-PAA/CCA<sub>400</sub> e CS-g-PAA/CCA<sub>900</sub>. A formação dos hidrogéis compósitos pode ser confirmada através dos espectros na Fig. 1(d-e). Estes espectros mostram o aparecimento das bandas em 1098, 797 e 471 cm<sup>-1</sup>, atribuída a SiO<sub>2</sub> e ligações Si-O-Si. Além disso, é observada uma banda fraca em 621 cm<sup>-1</sup> nos espectros CS-g-PAA/CCA<sub>900</sub> (Fig. 1(e)), que pode ser atribuído a cristobalita cristalina.



**Figura 1.** Espectros de FTIR do CCA<sub>400</sub> (a), CCA<sub>900</sub> (b), CS-g-PAA (c), CS-g-PAA/CCA<sub>400</sub> (d), CS-g-PAA/CCA<sub>900</sub> (e).



**Figura 2.** Difratogramas de DRX do CCA<sub>400</sub> (a), CCA<sub>900</sub> (b), CS-g-PAA (c), CS-g-PAA/CCA<sub>400</sub> (d), CS-g-PAA/CCA<sub>900</sub> (e).

Os difratogramas de DRX da CCA calcinadas à temperatura de 400 e 900 °C são mostradas na Fig. 2(a-b). As cinzas obtidas a 400 °C, apresentam características de sílica não-cristalina [11]. Por outro lado, para as cinzas obtidas a 900 °C, observam-se picos característicos da cristobalita e tridimita, indicando que o material é predominantemente cristalino [12]. Enquanto os difratogramas dos hidrogéis compósitos (CS-g-PAA/CCA<sub>400</sub> e CS-g-PAA/CCA<sub>900</sub>), as características da sílica amorfa e cristalina de CCA<sub>400</sub> e CCA<sub>900</sub>, respectivamente, foram mantidas (Fig. 2d-e), mas o sinal é aumentado devido à presença de copolímero. É importante ressaltar que o sinal do halo em aproximadamente  $2\theta = 9^\circ$  da CS ainda é observado nos difratogramas do hidrogéis compósitos, o que significa que nem todos os grupos amino da CS foram utilizados na reação de enxertia com o PAA. Os resultados observados nos difratogramas de Raios-X e corroborados pelo FTIR para a formação do hidrogel compósito sugerem a incorporação da CCA na matriz polimérica.

### Cinéticas de intumescimento

Fig. 3 mostra a cinética de intumescimento em água dos hidrogéis compósitos (CS-g-PAA/CCA<sub>400</sub> e CS-g-PAA/CCA<sub>900</sub>) e do hidrogel sem a CCA (CS-g-PAA). Verifica-se um rápido crescimento no grau de intumescimento nos primeiros 30 minutos de imersão, atingindo cerca de 90% do valor de equilíbrio nesse intervalo de tempo, seguido de um processo mais lento até alcançar o equilíbrio ( $W_{eq}$ ) por volta dos 60 minutos, cujo valor depende do hidrogel. A introdução de CCA na rede CS-g-PAA melhorou muito a capacidade de absorção de água de equilíbrio, tendo mais tempo para atingir o equilíbrio.

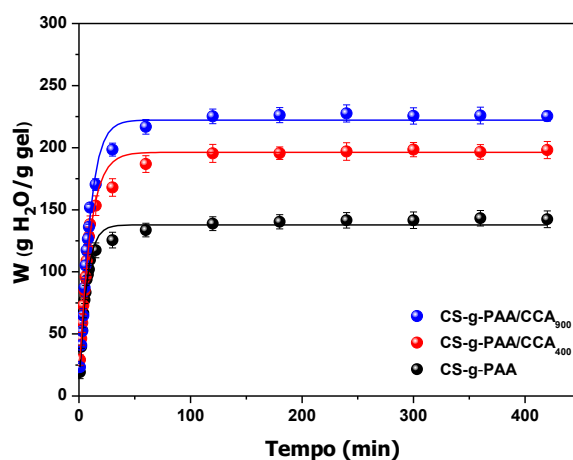


Figura 3. Intumescimento dos hidrogéis compósitos sintetizados.

Algumas características extraídas das curvas de intumescimento estão mostradas na Tabela 1, obtidas a partir da relação utilizada por Karadag, Uzun e Saraydin [13].

$$t/W = A + Bt \quad (2)$$

Onde

$$A = 1/k_s W_t^2 \quad (3) \quad \text{e} \quad B = 1/W_t \quad (4)$$

O parâmetro  $A$  corresponde a taxa de intumescimento inicial  $[(dW/dt)_0]$  do hidrogel,  $k_s$  é a constante de intumescimento e  $W_t$  é o valor do intumescimento teórico no equilíbrio. Aplicando as Eq. (2), (3) e (4) aos dados da cinética de intumescimento dos hidrogéis compósitos (Fig. 3) obtiveram-se os valores de  $k_s$  e  $W_t$ , listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos na cinética de intumescimento.

Hidrogel	<sup>a</sup> W <sub>eq</sub>	<sup>b</sup> W <sub>t</sub>	<sup>c</sup> t <sub>eq</sub>	<sup>d</sup> k <sub>s</sub>
CS-g-PAA	141 ± 5	144	44 ± 2	9.57 x 10 <sup>-4</sup>
CS-g-PAA/CCA <sub>400</sub>	198 ± 6	204	49 ± 3	8.10 x 10 <sup>-4</sup>
CS-g-PAA/CCA <sub>900</sub>	225 ± 8	263	52 ± 3	6.02 x 10 <sup>-4</sup>

## Conclusões

Os resultados de FTIR e DRX comprovaram a síntese dos hidrogéis compósitos. Além disso, foi verificado que as diferentes cinzas (cristalina e amorfa) proporcionaram um aumento na capacidade de intumescimento em relação ao controle. Porém, a cinza cristalina induziu uma maior capacidade de intumescimento dos compósitos, devido ao fato de que na condição cristalina há maior densidade de interações intra-moleculares entre os grupamentos silanóis da CCA, proporcionando a liberação de sítios de interação na matriz polimérica, os quais podem interagir com a água aumentando a capacidade de intumescimento.

## Agradecimentos

FUNCAP (BPI – 0280-106/08 e PIL - 139.01.00/09) e o CNPq (Proc. 507308/2010-7).

## Referências Bibliográficas

1. S. Chandrasekhar; P.N. Pramada; L. Praveen *J. Mater. Sci.* 2003, 38, 3159.
2. V. Sata; C. Jaturapitakkul; K. Kiattikomol *Construir. Cons. Mater.* 2007, 21, 1589.
3. S. Chandrasekhar; P.N. Pramada; L. Praveen *J. Mater. Sci.* 2005, 40, 6535.
4. O. Wichterle; D. Lím *Nature* 1960, 185, 117.
5. K. Kabiri; H. Omidian; M.J. Zohuriaan-Mehr; S. Doroudiani *Composite* 2011, 32, 277.
6. K.M. Manjanna; T.M.K. Pramod; B. Shivakumar *Int. J. Chem. Tech. Res.* 2010, 2, 509.
7. A.D. Baldwin; K.L. Kiick *Biopolymers* 2010, 94, 128.
8. T.M. Tehrani; M. Rabiee; M. Parviz; M.R. Tahriri; Z. Fahimi *Macromol. Sy.* 2010, 296, 457.
9. S.Q. Liu; R. Tay; M. Khan; P.L. Rachel; J.L. Hedrick; Y.Y. Yang *Soft. Matter.* 2006, 6, 67.
10. W.E. Rudzinski; A.M. Dave; U.H. Vaishnav; S.G. Kumbar; A.R. Kulkarni; T.M. Aminabhavi *Des. Monomers. Polym.* 2002, 5, 39.
11. N.D. Hegde; A.V. Rao *Appl. Surf. Sci.* 2006, 256, 1566.
12. A. Tabak; B. Afsin; B. Caglar; E. Koksall *J. Colloid. Interf. Sci.* 2007, 313, 5.
13. E. Karadag; O.B., Uzum; D. Saraydin *Materials and Design.* 2005, 26, 265.