



Síntese e avaliação das propriedades mecânicas de hidrogéis GE/GG com a incorporação de óxido de grafeno

Synthesis and evaluation of the mechanical properties of GE/GG hydrogels with the incorporation of graphene oxide

Matheus Cardoso de Souza¹, Guilherme Manzarotto Felix², Johny Paulo Monteiro³

RESUMO

Alvos de grande estudo em vários segmentos, como o setor medicinal, farmacêutico, agrícola e químico, sobretudo em aspectos relacionados à uma de suas principais características, a adsorção, os hidrogéis vêm ganhando forte destaque nos últimos anos. Materiais poliméricos, os hidrogéis despertam grande interesse como agente adsorvente no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados. Apesar de sua versatilidade, ele possui algumas propriedades que necessitam de um cuidado especial, como sua resistência mecânica, que possibilita uma maior integridade a elevados graus de entumescimento, além da possibilidade de reutilização em sucessivas aplicações. Uma alternativa que vem sendo explorada é a incorporação de óxido de grafeno (GO) em sua composição. Derivado do grafite, o GO possui importantes características, sobretudo uma ótima resistência mecânica. Para a determinação da interferência ou não da presença do GO na resistência mecânica de hidrogéis sintetizados a partir de gelatina e goma gelana, foram realizadas sínteses em diferentes composições desses componentes e, posteriormente, testes mecânicos para análise de seus Módulos de Young. Os resultados indicaram uma melhora na resistência mecânica contra compressão para todas as formulações de hidrogéis contendo GO além do que os hidrogéis foram mais resistentes em formulações com maior concentração de gelatina.

PALAVRAS-CHAVE: Gelatina; Goma Gelana; Hidrogéis; Módulo de Young; Óxido de Grafeno; Resistência Mecânica.

ABSTRACT

Targets of major study in various segments, such as the medicinal, pharmaceutical, agricultural and chemical sectors, especially in aspects related to one of their main characteristics, adsorption, hydrogels have gained strong prominence in recent years. Polymeric materials, hydrogels are of great interest as an adsorbent agent in the treatment of effluents contaminated by heavy metals. Despite its versatility, it has some properties that require special care, such as its mechanical resistance, which allows greater integrity at high degrees of swelling, in addition to the possibility of reuse in successive applications. An alternative that has been explored is the incorporation of graphene oxide (GO) in its composition. Derived from graphite, GO has important characteristics, especially excellent mechanical resistance. To determine whether or not the presence of GO interferes with the mechanical resistance of hydrogels synthesized from gelatin and gellan gum, syntheses were carried out in different compositions of these components and, subsequently, mechanical tests were carried out to analyze their Young's Modulus. The results indicated an improvement in mechanical resistance against compression for all hydrogel formulations containing GO, in addition to the fact that the hydrogels were more resistant in formulations with a higher concentration of gelatin.

KEYWORDS: Gelatin; Gellan Gum; Hydrogels; Young's modulus; Graphene Oxide; Mechanical resistance.

INTRODUÇÃO

Consideravelmente versáteis, os hidrogéis vêm ganhando grande destaque em diversos segmentos, tais como farmacêutico, medicinal, agricultura, químico e ambiental, especialmente

¹ Bolsista PIBIC (Programa de Institucional de Bolsas de Iniciação Científica). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: matheuscardososouza@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8237578264277639.

² Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: manzarotto@hotmail.com. ID Lattes: 0425074307489399.

³ Docente no Curso Licenciatura em Química/Química/Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: johny.pmonteiro@gmail.com. ID Lattes: 5157402662010182.



nesses segmentos, no ramo de tratamento de efluentes gerados pelos processos químicos industriais (FELIX, 2022). Os hidrogéis são uma classe de materiais poliméricos compostos quase substancialmente de água (em média, entre 75-90% de água em sua composição) com um arranjo tridimensional (ligações cruzadas que possibilitam sua característica de adsorção), e que podem ser sintetizados com polímeros naturais (amido, polissacarídeos e celulose, por exemplo) e sintéticos, que são menos usuais para os segmentos anteriormente citados (ARIOLI, 2022).

Além dessas duas classes, os hidrogéis podem ainda ser classificados quanto à sua interação molecular durante sua síntese, podendo ser de natureza física, obtidos através da interação eletroquímica dos componentes, que se estabilizam e gelificam através da estabilização de suas cargas opostas (FELIX, 2022) ou ainda de natureza química, consideradas estruturas permanentes formadas através de ligações covalentes que modificam sua matriz e estabilizam sua composição. Essa estabilidade confere ao material sintetizado, uma integridade física e insolubilidade à água maior que os hidrogéis de natureza física (FELIX, 2022).

Seu comportamento em relação a suas propriedades buscadas no setor de tratamento de efluentes está intimamente relacionado aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, sendo carboxilas (-COOH), hidroxilas (-OH), amidas (-CONH₂), aminas (-NH₂) as mais usuais e que auxiliam muito no fator de hidrofiliabilidade e seu grau de insolubilidade (ARIOLI, 2022). Entre suas principais características é possível citar sua alta permeabilidade, sua boa capacidade média de adsorção de água e outros materiais, boas propriedades mecânicas, boa reutilização e principalmente, síntese simplificada e baixo custo de processamento (ALMEIDA, 2019).

Os hidrogéis abordados nesse trabalho foram sintetizados especialmente de maneira a promover uma interação física entre seus componentes, sendo eles a gelatina (GE) e a goma gelana (GG). Como supracitado, hidrogéis de interação física possuem ligações entre componentes de cargas opostas que, quando misturados, se tornam estáveis e conferem ao hidrogel, características derivadas desses componentes e dessa forma de estabilização. Nesse caso, GE e GG se estabilizam, uma vez que a GE possui caráter catiônico e a GG, aniônica (FELIX, 2022). Hidrogéis de GE/GG já têm sido produzidos e eles têm se mostrado alvo de considerável interesse em setores como o medicinal, em tratamentos de feridas e como estimulantes anticoagulantes (ALMEIDA, 2019) além de apresentarem boa capacidade de adsorção, sobretudo de metais pesados, como o chumbo (Pb) II (FELIX, 2022).

A GE trata-se de um derivado do colágeno, maior estrutura proteica de tecidos como vasos sanguíneos, tendões, cartilagens, ligamentos e pele de animais, especialmente suínos e bovinos (FID, 2019). Esse polímero natural é obtido através da hidrólise das moléculas de colágeno desses animais, e possui características muito desejadas quando se trata de uma fonte de síntese de hidrogel, sendo elas sua biodegradabilidade, atoxicidade, alta solubilidade em água (em certas temperaturas), simplicidade de obtenção e baixo custo para aquisição (FELIX, 2022). Entretanto, também apresenta algumas características que justificam seu uso quase sempre incorporado com algum outro componente, sendo suas baixas propriedades mecânicas e instabilidade térmica, limitando sua utilização em hidrogéis que buscam boa durabilidade (ARIOLI, 2022).

A GG por sua vez, é produzida naturalmente por atividade bacteriana, mais especificamente da espécie *Pseudomonas elodea*. Tem como função principal a estabilização de partículas em suspensão, atuando como agente gelificante e justificando sua forte utilização no setor alimentício (FID, 2019), farmacêutico e nesse caso específico, como combinante para a síntese de hidrogéis GE/GG para propriedades adsorventes, além de auxiliar na incorporação de outras partículas que têm por função, conferir maiores propriedades mecânicas e adsorventes ao material, como é o caso



do óxido de grafeno (GO). Sintetizado a partir da oxidação do grafite precursor, de acordo com o Método de Hummers e Hoffman, o GO possui ótimas propriedades óticas e mecânicas (SOUZA, 2021) além de ser bastante utilizado em combinação com materiais com finalidades adsorventes, por auxiliar nas propriedades hidrofílicas e nas afinidades específicas de alguns materiais, como os metais pesados anteriormente citados.

Este trabalho teve como eixo principal, a síntese de hidrogéis de GE/GG em diferentes proporções, sendo elas 50/50 e 75/25, para buscar entender se essas respectivas proporções influenciam ou não em suas propriedades, sobretudo mecânicas. Adicionando mais um fator de influência, GO foi incorporado nos hidrogéis de ambas as proporções. As amostras (com e sem a adição de GO) foram submetidas a testes de compressão, com o intuito de se obter o Módulo de Young referente à relação “Tensão (MPa) x (Deformação (%))” e avaliar se houve influência direta pelos fatores acima descritos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, devido ao seu longo período de síntese e obtenção, o trabalho foi iniciado com a obtenção do GO a partir do Método de Hummers e Hoffman modificado, com duas etapas oxidativas, uma mais branda (pré-oxidação) e outra de finalização, evitando os riscos originais do processo devido ao agressivo processo de oxidação do grafite precursor. Na etapa de pré-oxidação foi utilizando persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Êxodo Científica 99%) como agente oxidante, sendo misturado em um béquer com ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Alphatc 98%), ácido fosfórico (H_3PO_4 , Química Moderna 85%) e grafite em pó (Synth 98%). A mistura foi mantida em agitação sob temperatura constante, e então lavada com água deionizada para neutralização do pH. Na segunda etapa, foram misturados o pré-óxido obtido, H_2SO_4 e permanganato de sódio, KMnO_4 (Anidrol 99%), sob agitação com aquecimento controlado por banho de gelo. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Synth 50%) foi adicionado à mistura que foi posta em repouso por 24 h (SOUZA, 2021). Em seguida, a mistura passou por processos físico-químicos com várias etapas de centrifugação seguidas de filtragens, para acerto do pH. O material foi ultrassonificado sob aquecimento para homogeneização da suspensão (que possui um caráter viscoso após as várias centrifugações) até a secagem (obtenção de um filme) e, então, macerado com o auxílio de N_2 (SOUZA, 2021).

A síntese dos hidrogéis sem a adição de GO foi realizada preparando 30 mL de solução de GE e de GG, separadamente, diluídas em água deionizada previamente aquecidas com o auxílio de um banho ultratermostático à 65°C. As soluções foram preparadas nas concentrações de 4% (m/v) para GE e 1% (m/v) para GG. Após a diluição de ambos os materiais em água, sob agitação e aquecimento constante, com o auxílio de uma micropipeta de 1 mL, foram adicionados em frascos plásticos de 6 mL, as quantidades necessárias de cada componente, a fim de se obter proporções de 50/50 (%) e 75/25 (%). Para que ocorresse uma melhor interação, primeiramente era adicionado GE, e em seguida GG, sob temperatura controlada e agitação constante por 5 min, para completa homogeneização da mistura (FELIX, 2022). Para os hidrogéis com a adição de GO, o processo se seguiu o mesmo, sendo a diferença substancial, a solubilização inicial de 0,025 mg de GO em 30 mL de água deionizada. Nessa solução, foi adicionado GG, que passou pelo mesmo processo de diluição anteriormente citado, assim como GE. Novamente, foram adicionadas as quantidades necessárias para a obtenção das proporções mencionadas (FELIX, 2022). Após 24 h de repouso para completa gelificação, as amostras foram retiradas cuidadosamente, com o auxílio de uma espátula, para que não houvesse nenhum dano que pudesse comprometer o ensaio mecânico ao qual foram submetidos posteriormente. Esses ensaios foram conduzidos em um equipamento especialmente desenvolvido para testes de tração/compressão. Os testes foram conduzidos em

ciclos de 3 compressões (“achatamentos”) e 3 desopressões (“relaxamentos”), de maneira a promover aproximadamente 60% de deformação do tamanho original de cada amostra, à uma pressão constante e uma velocidade de compressão/desopressão de 3 mm/min.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os hidrogéis sintetizados em diferentes proporções apresentaram uma notória alteração em sua coloração conforme a proporção de GE aumentou. As soluções de GE são mais amareladas e viscosas que se refletem na blenda final. Essa alteração cromática também foi percebida nos hidrogéis com a presença de GO, a qual introduz uma coloração marrom escura no material final. Imagens fotográficas de todas as formulações testadas estão mostradas na Figura 1 (cada condição foi obtida em triplicata).

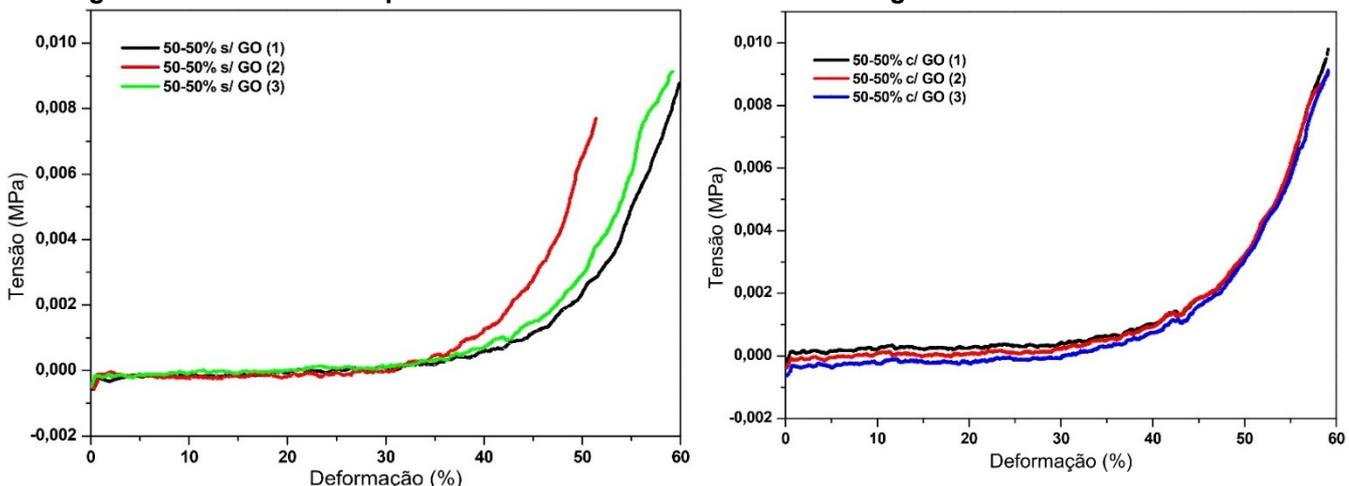
Figura 1 - Amostras de Hidrogéis 50-50 GE/GG (Esquerda) e Hidrogéis 75-25 GE/GG (Direita) sem e com GO. Condições preparadas em triplicata.



Fonte: Autoria Própria (2023)

A adição das diferentes concentrações dos componentes foi feita diretamente nos frascos e, após período de gelificação das amostras, as mesmas foram submetidas à ensaios de compressão. Realizadas em triplicata, as curvas de compressão/relaxação geradas a partir dos 3 ciclos foram reajustadas de maneira a se utilizar o último ciclo de compressão como referência para a determinação do Módulo de Young da curva gerada. O último ciclo mostrou mais zona elástica melhor definida, de maneira geral, considerando as amostras analisadas, além de estar em uma condição de equilíbrio mais estabelecida com respeito aos fluidos e estrutura do hidrogel. As curvas de compressão podem ser observadas nas Figuras 2 e 3.

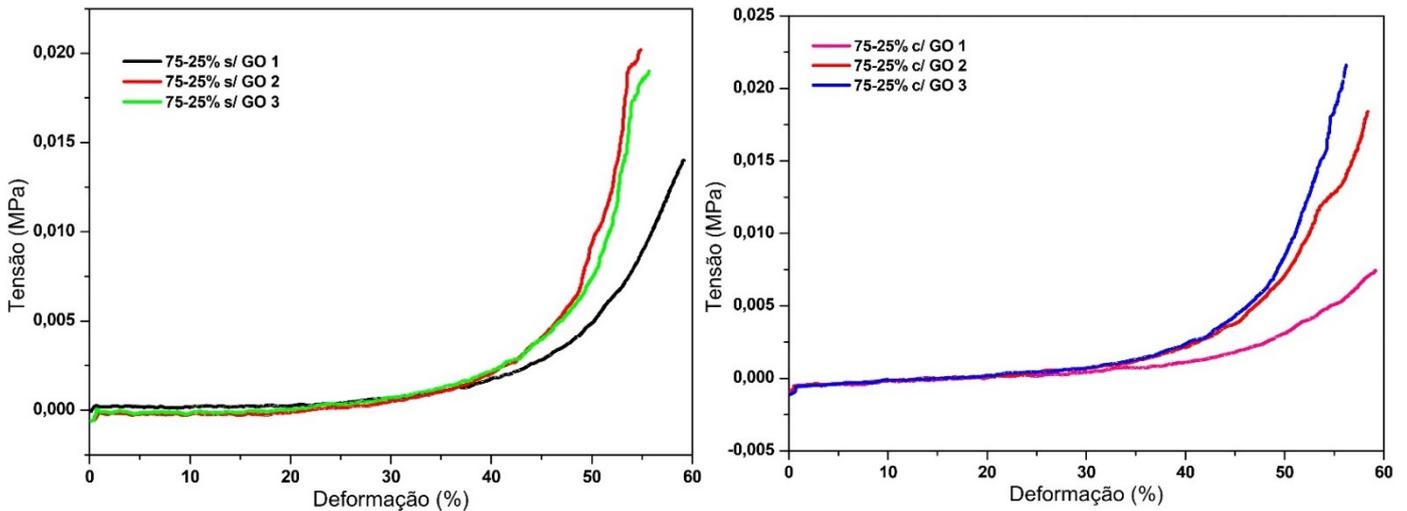
Figura 2 - Curvas de compressão dos testes mecânicos de Hidrogéis 50-50% GE/GG sem e com GO





Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 3 – Curvas de compressão dos testes mecânicos de Hidrogéis 75-25% GE/GG sem e com GO



Fonte: Autoria Própria (2023)

A metodologia utilizada para a obtenção dos Módulos de Young (E) de cada curva das relações acima foi o emprego de retas tangentes para obtenção de pontos que pudessem representar numericamente sua intensidade, através da Equação 1, que relaciona a variação de tensão ($\Delta\delta$) pela variação da deformação ($\Delta\epsilon$). Essa equação permitiu a determinação dos valores de E para cada curva, além de um valor médio para ser utilizado na identificação ou não da interferência do GO quanto à resistência dos materiais. Os valores dos Módulos de Young podem ser vistos na Tabela 1.

$$E \approx tg(\alpha) \approx \frac{\Delta\delta}{\Delta\epsilon} \quad (1)$$

Tabela 1 – Valores de Módulo de Young das curvas do teste mecânico dos Hidrogéis

Hidrogéis 50-50% GE/GG		
Amostras	Módulo de Young (E)	\bar{E} (kPa)
50-50 s/ GO (1)	0,0750000	
50-50 s/ GO (2)	0,0890000	84,67
50-50 s/ GO (3)	0,0900000	
50-50 c/ GO (1)	0,1000000	
50-50 c/ GO (2)	0,0900000	93,67
50-50 c/ GO (3)	0,0910000	
Hidrogéis 75-25% GE/GG		
75-25 s/ GO (1)	0,123000	
75-25 s/GO (2)	0,172000	132,67
75-25 s/GO (3)	0,103000	
75-25 c/ GO (1)	0,1380000	
75-25 c/ GO (2)	0,1060000	135,33
75-25 c/ GO (3)	0,1620000	

Fonte: Autoria Própria (2023)



CONCLUSÃO

Em relação à síntese dos hidrogéis nas diferentes concentrações (50-50% e 75-25% GE/GG) sem a presença de óxido de grafeno (GO) e posteriormente, com GO diluído em sua composição, foi possível afirmar a eficiência da metodologia aplicada, tendo em vista os aspectos físicos e visuais que comprovam um aceitável grau de gelificação após um período de repouso de 24 h. Essa eficiente gelificação permitiu que as amostras fossem retiradas dos frascos auxiliares com uma integridade física favorável para a realização dos testes mecânicos. Ainda em relação aos aspectos físicos dos hidrogéis sintetizados pela metodologia descrita inicialmente, foi possível observar uma maior resistência aparente naqueles que possuíam GO em sua composição.

Quanto aos resultados obtidos pela manipulação matemática das curvas de compressão, com o auxílio dos valores médios de Módulo de Young (\bar{E}), foi possível observar um aumento das intensidades, decorrente da adição de GO em suas composições, efeito esperado apontado na literatura. Esse aumento de intensidade no \bar{E} , pode ser percebido ainda nas intensidades de tensão que cada amostra suportou nos testes mecânicos, sendo ainda mais expressivo nos hidrogéis 75-25% GE/GG.

De maneira geral, foi possível concluir que tanto a síntese quanto os testes foram eficientes para a comprovação da interferência do GO no aumento da resistência mecânica dos hidrogéis, comprovados pelos valores das intensidades do Módulo de Young, que tiveram um aumento em seu valor dos materiais com o GO em detrimento dos materiais sem o GO. Esse aumento pode eventualmente auxiliar no fator de adsorção de metais pesados tais como o chumbo, caso que será posteriormente testado.

Agradecimentos

Deixo meus sinceros agradecimentos ao CNPq, por seu incentivo financeiro para o desenvolvimento desse trabalho; ao meu orientador por toda a disponibilidade e auxílio durante o todo o projeto e à UTFPR pela disponibilidade espacial para que ele pudesse ser concluído.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

FELIX, Guilherme M.; **Síntese de hidrogéis à base de gelatina/goma gelana-óxido de grafeno para adsorção de chumbo em efluente**; UTFPR, 2022.

SOUZA, Matheus C.; JUNIOR, Bento P. C.; MONTEIRO, Johny P.; **Síntese e Caracterização de Nanomateriais de Carbono**; SEI-SICITE UTFPR, 2021.

ARIOLI, Guilherme A.; **Polímeros Termorresponsivos: principais características do hidrogel e aplicações biomédicas**; Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de São Carlos; 2022.

MOTTA, Caroline; **Preparação e caracterização de hidrogéis superabsorventes a partir de quitosana e poliacrilonitrila**; Relatório de Estágio Supervisionado II – Universidade Federal de Santa Catarina; 2009.

FID – Food Ingredients Brasil; **Gomas: xantana, gelana, carragena e outras**; Revista FI, Vol.47; 2019.

ALMEIDA, Débora A.; **Síntese *in situ* de nanopartículas de ouro para obtenção de compósitos com polissacarídeos visando aplicações biomédicas**; Dissertação de Mestrado – UTFPR-LD; 2019;