



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## ESTUDO DA POROSIDADE DO MICROGEL DE AA E MICROGEL COMPOSTO DE AA/NIPAM ATRAVÉS DA TÉCNICA DE TERMOPOROMETRIA

Maria V. C. Oropeza<sup>1\*</sup> (P-D), Esmar F. Souza<sup>1</sup> (D), Reinaldo Giudici<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, [mvco@usp.br](mailto:mvco@usp.br)

**Resumo:** A medida da porosidade de partículas porosas, neste caso géis, é observada como um parâmetro de grande importância para aplicações biomédicas. Dado que as técnicas comumente conhecidas para avaliar porosidade são relativamente caras e um tanto demoradas, tem-se a necessidade de explorar uma nova técnica conhecida como termoporometria. A técnica permite a avaliação do tamanho e distribuição dos poros através de medidas do comportamento térmico da amostra, que não requerem de complicadas preparações, e são obtidas através de medidas no DSC. Neste trabalho apresentamos de forma comparativa a avaliação de duas amostras de microgéis, ácido acrílico (AA) e compostos de ácido acrílico e Poli(N-isopropilacrilamida) (AA/NIPAM), o objetivo é mostrar a sensibilidade do método para estudar géis. Resultados preliminares mostraram picos endotérmicos e exotérmicos na faixa calorimétrica estudada. O qual seria um indicativo de que a estrutura porosa dos microgéis estudados não é homogênea.

**Palavras-chave:** Termoporometria. Porosidade. Gel.

### *Study of the porosity of the microgel of AA and composite microgel of AA/PNIPAM through the thermoporometry technique*

**Abstract:** The measurement of the porosity of porous particles, in this case gels, is observed as a parameter of great importance for biomedical applications. Techniques commonly known to evaluate the porosity are relatively time consuming and somewhat expensive, for that reason it has a need to explore a new technique known as thermoporometry. The technique allows the evaluation of the size and distribution of the pores through measures the thermal behavior of samples, which do not require complicated preparations, and are obtained through measures via DSC. This work presents in a comparative way the evaluation of two samples of microgels, an acrylic acid microgel (AA) and a composite microgel of acrylic acid and Poly (N-isopropylacrylamide (AA/PNIPAM), the goal is to show the method's sensitivity to study different samples of gels. Preliminary results showed endothermic and exothermic peaks into the calorimetric range studied. Which would be an indicative that porous structure of microgels studied are not homogeneous.

**Keywords:** Thermoporometry. Porosity. Gel.

## Introdução

Estruturas de gel com uma distribuição de tamanho de poro altamente homogênea são esperadas a influenciar consideravelmente a peneiração, portanto, a seletividade, para as macromoléculas. A caracterização de géis, em geral, não é trivial, pois se requer esforço para o entendimento das condições especiais na preparação da amostra, adaptação de técnicas analíticas, e na interpretação dos resultados obtidos desde os instrumentos testados. Neste projeto introduzimos a caracterização baseada na técnica da termoporometria. A termoporometria é uma técnica que fornece a informação do tamanho do poro, a qual é obtida desde os dados da corrida calorimétrica em um calorímetro diferencial exploratório (DSC), no qual examina-se a depressão do ponto de fusão associado com a água confinada no interior da superfície do material poroso hidratado. Baseado nesta técnica, o tamanho de poro médio e a distribuição do tamanho de poro pode ser determinado [1]. A

calorimetria diferencial exploratória (DSC) é apropriadamente adequada para a medição precisa dos pequenos desvios de temperatura por causa de uma sensibilidade especial para transições de congelamento exotérmica e transições de fusão endotérmica. A base física para o desvio é que a temperatura de equilíbrio para uma transição de fase sólido-líquido é determinada pelo raio de curvatura da interface entre as fases sólida e líquida. Um líquido contido no interior de um material poroso é finamente dividido; portanto, o raio de curvatura está intimamente relacionado com o tamanho do poro [1][5].

A equação 1 permite quantificar o tamanho dos poros associados com uma morfologia cilíndrica ( $r_p$ ).

$$r_p = \frac{19.082}{\Delta T(K) + 0.1207} + 1.12 \quad \text{Eq. 1}$$

A distribuição de tamanho de poro pode também ser determinada relacionando a forma do pico da transição térmica na curva de fluxo de calor do DSC para a fração de água confinada sofrer uma transição de fase a uma dada temperatura. Esta análise leva a uma expressão em termos de volume de poros diferencial,  $dV_p/dr_p$ , tomando a forma mostrada na equação 2:

$$\frac{dV_p}{dr_p} = \frac{dQ}{dt} \times \frac{dt}{d(\Delta T)} \times \frac{d(\Delta T)}{dr_p} \times \frac{1}{m\Delta H_f(T)\rho(T)} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$\frac{dQ}{dt}$  : Sinal de fluxo de calor do DSC expressa em unidades de potência, [mW].

$m$ : massa do gel seco

$\Delta H_f$  : calor de fusão da água

$\rho$  : densidade da água

T: Temperatura

t: tempo

$\Delta T = \Delta T_{\text{on-pk}}$  (ver Fig. 2), método “peak-onset”

A seguinte equação 3 empírica para  $\Delta H_f(T)$  é usada [2]:

$$\Delta H_f(T) = 334.1 + 2.119(T - T_m^o) - 0.00783(T - T_m^o)^2 \quad \text{Eq. 3}$$

$T_m^o$  É a temperatura de fusão de equilíbrio da água.

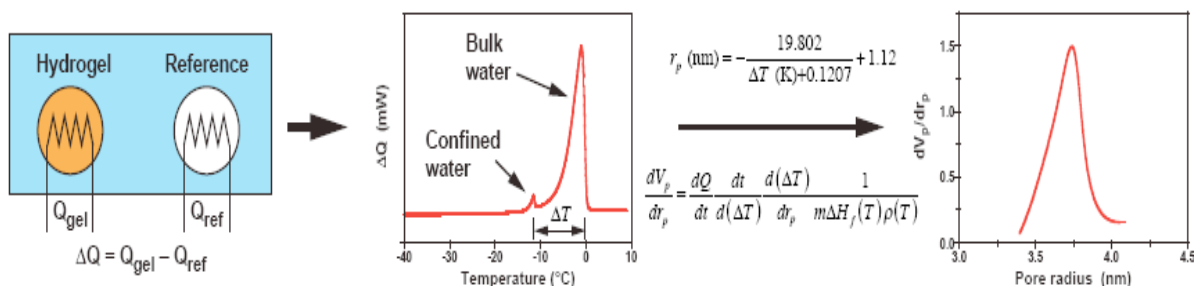
Similarmente, as expressões empíricas para a densidade da água [3],  $\rho_{\text{liq}}$  (eq. 4), e gelo [4],  $\rho_{\text{sol}}$  (eq. 5), são respectivamente:

$$\rho_{\text{liq}}(T) = -7.1114 + 0.0882T - 3.1959 \times 10^{-4}T^2 + 3.8649 \times 10^{-7}T^3 \quad \text{Eq. 4}$$

$$\rho_{\text{sol}}(T) = 0.917(1.032 - 1.17 \times 10^{-4}T) \quad \text{Eq. 5}$$

Onde T é expressa em Kelvin.

A Fig. 1 mostra uma ilustração do procedimento de medida do tamanho do poro e sua distribuição usando DSC.



**Figura 1** – Ilustração do procedimento de medida do tamanho de poro médio e sua distribuição por DSC [5].

Com o intuito de estudar o desempenho da técnica na avaliação de materiais porosos, amostras testes foram selecionadas, um microgel de ácido acrílico (AA) e um microgel composto de ácido acrílico e Poli(N-isopropilacrilamida) (AA/NIPAM). Os resultados são apresentados e discutidos em função do desempenho da técnica para a avaliação de partículas porosas.

## Experimental

O procedimento para as medidas experimentais é descrito a seguir:

- Verificar a funcionalidade do equipamento DSC. (Calibração com Índio:  $T_m^o = 156.6^\circ\text{C}$ )
- Algumas condições e parâmetros são tomados em conta e apresentados na tabela 1:

**Tabela 1** – Parâmetros para calcular a distribuição do tamanho do poro. (eq. 2)

	$T_m^o$ [K]	$\Delta H_f(T)$ [J/g]	$\rho_{liq}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{sol}$ [g/cm <sup>3</sup> ]
Água	273.15	334	1.000	0.917

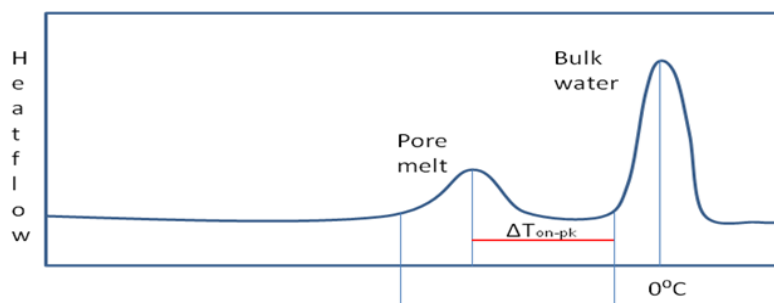
- Preparação da amostra, colocar no cadinho uma massa entre 2 até 10 mg e selar.
- Fazer uma corrida calorimétrica da amostra no DSC de acordo com as condições apresentadas na tabela 2.

**Tabela 2** – Condições para a corrida calorimétrica no DSC

Condições da corrida	Curva de esfriamento	Curva de aquecimento	
	20°C to -60°C	-60°C to -15°C	-15°C to 0°C
Taxa 1	10K/min		
Taxa 2		10K/min	
Taxa 3			0.05K/min

- Após a corrida calorimétrica, perfurar a tampa do cadinho e deixar secar em estufa a vácuo a uma temperatura entre 100 até 110°C até obter massa constante. A massa obtida será o valor de “m”.
- Analisar os dados obtidos pela corrida calorimétrica no DSC (temperatura de fusão) na faixa de  $[\Delta T_{on-pk}]$ .

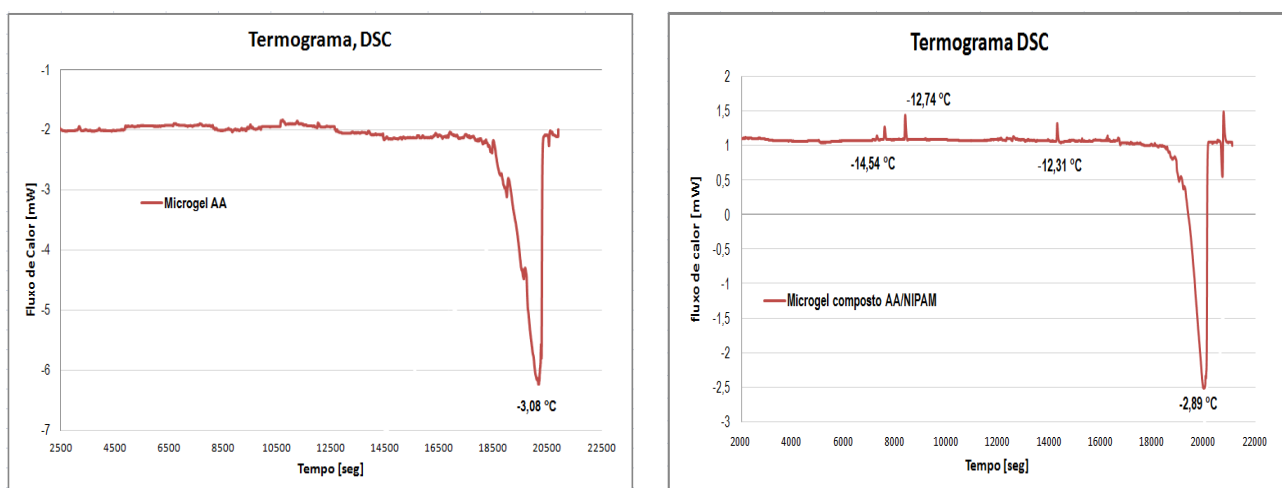
- Calcular o tamanho de poro médio usando a eq. 1 e a distribuição do tamanho do poro usando a eq. 2.



**Figure 2** – Ilustração da faixa do ponto de depressão da temperatura de fusão,  $[\Delta T_{\text{on-pk}}]$ , método “peak-onset”.

## Resultados e Discussão

As amostras avaliadas apresentaram diferenças significativas nos seus termogramas. Pode-se observar na Fig. 3 que o microgel de AA apresenta muitas irregularidades, semelhante a ruídos, isto poderia ser um indicativo de que a porosidade das partículas de AA são muito variadas em tamanho, não tendo grupos de tamanhos bem definidos, ou que o tamanho dos poros são muito pequenos que não conseguiram aparecer dentro da faixa experimental estudada  $[-15^{\circ}\text{C}$  até  $0^{\circ}\text{C}]$  [1]. E somente um pico endotérmico que indicaria a temperatura de fusão da água bulk (ver Fig. 2) estaria presente nesta curva. Já no caso do microgel composto de AA/NIPAM observa-se claramente picos exotérmicos bem definidos nas temperaturas de  $-14,54^{\circ}\text{C}$ ,  $-12,74^{\circ}\text{C}$  e  $-12,31^{\circ}\text{C}$  e um pico endotérmico em  $-2,89^{\circ}\text{C}$  correspondente à temperatura de fusão da água bulk. No entanto, os picos endotérmicos esperados não apareceram na faixa estudada, igualmente como apresentado no caso anterior, e isto poderia ser um indicativo de que os poros são muito pequenos, menores a 1 nm [1]. Estes resultados preliminares são indicativos de que a sensibilidade do equipamento e do método representam uma grande vantagem pela facilidade na preparação das amostras, e na obtenção da curva calorimétrica, a mesma que apresentou clara diferença entre ambas as estruturas estudadas. Porém, a interpretação dos resultados precisa ser melhor avaliada em cada uma das amostras.



**Figura 3** – Termogramas DSC de amostras de microgel de AA e microgel composto de AA/NIPAM. Condições de corrida detalhadas na tabela 2.

## Conclusões

Os resultados preliminares apresentados são uma amostra inicial do desempenho do método estudado, no entanto, a caracterização da porosidade de cada amostra teste representa um desafio, dado que a interpretação das curvas calorimétricas para este tipo de amostras não apresentou uma clara presença de picos endotérmicos como é descrito na técnica (ver Fig. 2) [5]. No entanto, o fato que mostra à técnica da termoporometria como promissora é a facilidade na preparação de amostras, permitindo preservar a estrutura inicial da mesma sem nenhuma alteração.

Devido a que a exploração da técnica aplicada para este tipo de amostras é recente [5] muitas variáveis devem ser tomadas em consideração para validá-la, tais como: tipo de equipamento usado (sensibilidade e precisão na medida), quantidade de amostra e acondicionamento da mesma antes de ser usada, condições experimentais, tais como: taxa de aquecimento e faixa de avaliação da corrida calorimétrica, entre outras. Nessas condições, ainda é necessário estudar com mais detalhe o comportamento de diferentes amostras, e paralelamente trabalhar com amostras padrão com tamanho e distribuição de poros conhecidos com o intuito de validar a técnica para diferentes tipos de géis. Em suma, o presente trabalho trata de introduzir este enfoque para o estudo de hidrogéis e acredita que continuar com a mesma poderá dar vantagens no tempo e custo na caracterização de porosidade para este tipo de materiais.

## Agradecimentos

Ao CNPQ e FAPESP pelo auxílio financeiro que permitiu a execução desse trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. M.R. Landry *Thermochimica Acta*. 2005, 433, 27–50.
2. K. Ishikiriya; M. Todoki; K. Motomura *J. Colloid Interface Sci.* 1995, 171, 92.
3. D.E. Hare; C.M. Sorensen *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 5085.
4. S. Fukusako *Int. J. Thermophys.* 1990, 11, 353.
5. J. Wang, Tese de Doutorado, Texas A&M University, 2008.