

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Juliana Tiemi Yokoyama

Uso de hidrogel na restauração de obras de arte de cobre

Araraquara
2024

Juliana Tiemi Yokoyama

Uso de hidrogel na restauração de obras de arte de cobre

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Bacharela em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

Araraquara

2024

Y54u Yokoyama, Juliana Tiemi
Uso de hidrogel na restauração de obras de arte de cobre /
Juliana Tiemi Yokoyama. -- Araraquara, 2024
41 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) -
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara
Orientador: Rodrigo Fernando Costa Marques

1. Colóides. 2. Cobre. 3. Oxidação. 4. Óxido de cobre. 5.
Hidróxidos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Juliana Tiemi Yokoyama

Uso de hidrogel na restauração de obras de arte de cobre

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharela em Química.

Araraquara, 24 de junho de 2024

Banca examinadora



Assinado de forma digital por RODRIGO
FERNANDO COSTA MARQUES:57588961104
Dados: 2024.06.27 08:17:00 -03'00'

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques



Documento assinado digitalmente

SANDRA HELENA PULCINELLI

Data: 27/06/2024 13:34:35-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sandra Helena Pulcinelli



Documento assinado digitalmente

ADELINO VIEIRA DE GODOY NETTO

Data: 27/06/2024 16:30:31-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto

Dedico esse trabalho a todas as pessoas que eu amo que me salvam diariamente
mesmo sem saber.

AGRADECIMENTOS

A todos do LaMMC, que me ajudaram e apoiaram desde o início da minha pesquisa e que sem eles nada disso seria possível.

Ao LEEN e GEMAT que me disponibilizaram espaço, equipamento, ajuda e tempo.

A todas as pessoas do departamento de Físico-Química que me ajudaram de alguma forma.

Ao GFQM-IQ pelas medidas de difração de raios X.

A todos os professores do IQ com quem tive o privilégio de ter aula.

Aos meus amigos que estiveram comigo até em horas mais difíceis.

Aos meus pais que me apoiaram e nunca me deixaram desistir.

RESUMO

A pátina é uma camada superficial formada pela ação do tempo, atmosfera e ambiente, que confere o aspecto envelhecido a uma peça ou obra de arte. Podendo ser por exemplo uma oxidação do material; a pátina no cobre se apresenta como oxidações na superfície do metal. A grande discussão é se ela deve ser removida ou não, cada obra de arte é um caso único onde devemos levar em consideração vários fatores para essa decisão. Métodos tradicionais de remoção da camada de oxidação de esculturas de cobre, incluem métodos mecânicos (abrasão e laser) e métodos químicos (uso local de ácidos e bases). Tais métodos acabam apresentando riscos às peças mais frágeis e delicadas, por não apresentarem controle e seletividade adequada. O cobre quando exposto ao ambiente sofre oxidação, onde pode se formar uma primeira camada de cuprita (Cu_2O) e uma segunda camada de sais de Cu^{2+} . Para peças de arte feitas de cobre é interessante que esta primeira camada de cuprita permaneça, pois age como uma camada protetora contra futuras oxidações. Hidrogéis podem ser utilizados para auxiliar no processo de remoção de oxidação devido a sua característica porosa que, quando combinado com o uso de agentes quelantes que se complexam com íons Cu^{2+} , garantem uma maior seletividade e controle durante o processo. Propõe-se a síntese de um hidrogel a partir de álcool poli vinílico (PVA) e poli(ácido acrílico) (PAA) e testes na remoção da camada de sais de Cu^{2+} de placa de cobre, utilizando ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e tetraetilenopentamina (TEPA) como agentes quelantes. As propriedades estruturais dos materiais utilizados foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de permeação em gel/cromatografia por exclusão de tamanho (GPC/SEC), teste de intumescimento, termogravimetria (TG) e difração de raios X (DRX). Em conclusão foram obtidos hidrogéis com características adequadas e que, em conjunto com os agentes quelantes selecionados, apresentaram seletividade e eficiência desejadas na remoção dos sais de Cu^{2+} de oxidação das placas de cobre.

Palavras-chave: colóides; cobre; oxidação; óxido de cobre; hidróxidos.

ABSTRACT

A patina is a surface layer formed by the action of time, the atmosphere and the environment, which gives an aged appearance to a piece or work of art. It can be, for example, oxidation of the material; patina on copper appears as oxidation on the surface of the metal. The big debate is whether it should be removed or not; each work of art is a unique case where we must take several factors into account when making this decision. Traditional methods of removing the oxidation layer from copper sculptures include mechanical methods (abrasion and laser) and chemical methods (local use of acids and bases). These methods end up posing risks to the most fragile and delicate pieces, as they lack adequate control and selectivity. When copper is exposed to the environment, it undergoes oxidation, where a first layer of cuprite (Cu_2O) and a second layer of Cu^{2+} salts form. For art pieces made of copper, it is interesting that this first layer of cuprite remains, as it acts as a protective layer against future oxidation. Hydrogels can be used to assist in the oxidation removal process due to their porous characteristics which, when combined with the use of chelating agents that complex with Cu^{2+} ions, guarantee greater selectivity and control during the process. It's proposed a synthesis of a hydrogel from polyvinyl alcohol (PVA) and poly (acrylic acid) (PAA) and tests on the removal of the Cu^{2+} salt layer from copper plate using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and tetraethylenepentamine (TEPA) as chelating agents. The structural properties of the materials used were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography/size exclusion chromatography (GPC/SEC), swelling test, thermogravimetry (TG) and X-ray diffraction (XRD). In conclusion, hydrogels with suitable characteristics were obtained which, combined with the selected chelating agents, showed the desired selectivity and efficiency in removing the oxidizing Cu^{2+} salts from the copper plates.

Keywords: colloids; copper; oxidation; copper oxide; hydroxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Reação de hidrólise do PVAc à PVA.....	15
Figura 2 -	Estrutura do AA	16
Figura 3 -	Estrutura do PAA protonado.....	16
Figura 4 -	Estrutura do PAA desprotonado	16
Figura 5 -	Estrutura do EDTA	18
Figura 6 -	Estrutura do complexo Cu-EDTA.....	18
Figura 7 -	Estrutura do TEPA	19
Figura 8 -	Estrutura do complexo Cu-TEPA.....	19
Figura 9 -	Esquema Cobre/hidrogel.....	19
Figura 10 -	Foto do sistema montado	21
Figura 11 -	Voltametria cíclica.....	22
Figura 12 -	Espectro de infravermelho do AA e PAA.....	24
Figura 13 -	(a) PAA no processo de diálise (b) Quebra do PAA liofilizado com auxílio de martelo	25
Figura 14 -	Espectro de infravermelho do PVA, PAA e hidrogéis	26
Figura 15 -	% de intumescimento do hidrogel com proporção 1:1	28
Figura 16 -	Hidrogel com proporção 1:1.....	29
Figura 17 -	% de intumescimento do hidrogel com proporção 6:4	29
Figura 18 -	Hidrogel com proporção 6:4.....	30
Figura 19 -	% de intumescimento do hidrogel com proporção 7:3	30
Figura 20 -	Hidrogel com proporção 7:3.....	31
Figura 21 -	Curva de TG do PVA	31
Figura 22 -	Curva de TG do hidrogel	32
Figura 23 -	Difratograma de raios X do cobre puro e oxidado.....	33
Figura 24 -	Placa de cobre lixada e polida.....	34
Figura 25 -	Placas de cobre oxidadas	34
Figura 26 -	Difratograma de raios X do cobre puro, oxidado e limpo com os hidrogéis intumescidos	35
Figura 27 -	Placa de cobre limpa com hidrogel intumescido com EDTA..	36
Figura 28 -	Placa de cobre limpa com hidrogel intumescido com TEPA...	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Atribuições para bandas do infravermelho	26
Tabela 2 -	Resultados de GPC/SEC para o PAA.....	27
Tabela 3 -	Resultados de GPC/SEC para o PVA.....	27
Tabela 4 -	Resultados de GPC/SEC para o hidrogel.....	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acrílico
ATR	Reflectância total atenuada
DRX	Difração de raios X
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IPNs	Interpenetrating polymer networks
PAA	Poli(ácido acrílico)
PFTE	Politetrafluoretileno
pHEMA	Poli(2-hidroxietilmetacrilato)
PVA	Álcool poli vinílico
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PVP	Polivinilpirrolidona
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
TEPA	Tetraetilenopentamina
TG	Termogravimetria

Sumário

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Oxidação	13
1.2 Polímeros	14
1.2.1 PVA	15
1.2.2 PAA	15
1.3 Hidrogéis	16
1.4 Agentes quelantes	17
2 OBJETIVOS.....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1.1 Síntese do PAA	20
3.1.2 Síntese do hidrogel.....	21
3.1.3 Oxidação das placas de cobre.....	22
3.1.4 Caracterização.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Síntese do PAA	24
4.2 Síntese do hidrogel.....	25
4.3 Oxidação da placa de cobre	33
4.4 Teste do hidrogel na placa de cobre	35
5 CONCLUSÃO	36
REFERÊNCIAS.....	37

1 INTRODUÇÃO

Cobre foi um dos metais mais utilizados por civilizações antigas, com primeiros registros de seu uso datadas de 8000 A.C. em objetos pessoais de decoração e até seu posterior uso em ferramentas^{[1][2]}. O uso de ligas de cobre, como o bronze, foi de alta importância para o avanço tecnológico da humanidade. Esses metais também foram amplamente utilizados como material em esculturas e peças decorativas.

A pátina é formada pela ação do tempo e elementos do ambiente, podendo ser, por exemplo, uma oxidação de um metal ou de um verniz que cobre uma pintura, é essa camada de pátina que dá a obra de arte o seu aspecto envelhecido. No cobre a pátina é observada como a formação de uma camada de cuprita (Cu_2O), que pode ter um tom avermelhado escuro^[3] e uma segunda camada de oxidação, onde pode haver a formação de sulfatos, cloretos, carbonatos ou outras espécies químicas, dependendo do tipo de ambiente ao qual a peça está sendo exposta. Essa segunda camada pode ter tons azulados e esverdeados^[4].

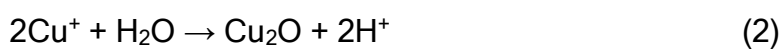
A questão da retirada da pátina traz alguma polêmica por não ter uma resposta certa e única que englobe todas as obras; elementos como tipo de peça, onde ficará exposta e história da obra entram como fatores na discussão. Uma obra como a estátua da liberdade é inviável uma restauração onde os sais de cobre poderiam ser retirados. Além de suas dimensões, a estátua se encontra em uma ilha rodeada pelo mar, ou seja, uma atmosfera muito corrosiva pois além da umidade há a presença de NaCl que contribui ainda mais para a corrosão por conta do cloro. Ademais, a imagem atual da estátua com as cores azuis e verdes dos sais de Cu^{2+} é a que vem à mente das pessoas e não algum de seus estados anteriores onde era observado uma cor marrom escura de óxidos de Cu^+ ou até mesmo seu estado inicial onde era possível ver o cobre metálico. Já a maioria das peças pequenas expostas em ambientes controlados não apresentam esses fatores e a restauração para a preservação pode ocorrer sem maiores obstáculos.

Métodos tradicionais para a retirada da pátina podem ser mecânicos como abrasão, por exemplo utilizando o uso de jatos ou materiais abrasivos para

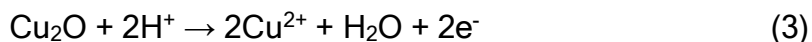
polimento e laser, mais especificamente ablação por laser pulsado^[5] ou químicos como o uso de ácidos ou bases muitas vezes aplicados com o auxílio de agentes espessantes^[6]. Esses métodos podem não ter o controle e seletividade desejadas para peças muito delicadas e frágeis^{[7][8]} e se não aplicados corretamente, podem levar a danos.

1.1 Oxidação

O cobre metálico, quando em contato com a atmosfera, inevitavelmente começa a oxidar, primeiramente formando uma camada de cuprita, que é um sal de Cu^+ com tonalidade que pode ir do avermelhado escuro até o marrom escuro. Essa camada de cuprita age como uma camada protetora contra futuras oxidações, portanto é de interesse mantê-la^{[7][9]} e por isso a importância da seletividade do método escolhido para a remoção da oxidação. Essa primeira oxidação segue as seguintes equações^[10]:



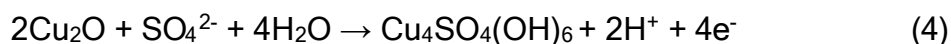
Parte desses óxidos com o tempo pode acabar se dissolvendo formando íons de cobre(II), seguindo a seguinte equação^[10]:



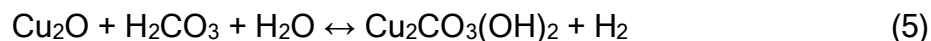
Esses íons de cobre(II) reagem com poluentes na atmosfera formando diversos produtos de oxidação^[11], que variam de acordo com o tipo de atmosfera onde a peça está sendo exposta. Por exemplo, em ambientes urbanos há uma predominância de SO_2 , que tem como origem a queima de combustíveis fosseis e industriais^[12], o que acarreta uma maior presença de sulfatos na composição das oxidações. Em ambientes marítimos por conta da água salgada também temos uma grande presença de cloretos.

Oxidações com carbonato, sulfato e cloreto são as mais encontradas em obras naturalmente oxidadas.

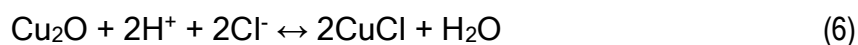
Os produtos de oxidação mais comuns em atmosferas ricas em SO_2 , são a brochantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e antlerita ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$)^[13]. A formação da brochantita, a partir da cuprita, segue a seguinte reação^[10]:



Os produtos de oxidação com carbonato mais comuns são a malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) e a azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), mas estes produtos não são tão comuns e são mais encontrados em ambientes internos^[14] e em peças enterradas^[3]. A formação da malaquita segue a seguinte reação^[3]:



E por fim, o principal produto de oxidação com cloreto é a atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), ela é presente em atmosferas salinas, como portos e costas mas também é encontrada em ambientes internos^[14]. A formação da atacamita segue a seguinte reação^{[3][5]}:



Oxidações com a presença de cloreto ganham destaque, principalmente em ligas de cobre, por causa da “doença do bronze”, onde o cloreto cuproso (CuCl) reage para a formação de atacamita que por sua vez reage para a formação de cloreto cuproso e cuprita. Essas reações continuam de forma cíclica podendo resultar em deformações e danos as peças^[15].

A presença de oxidação em obras de arte em cobre é inevitável e por causa da fragilidade e delicadeza de algumas peças métodos alternativos, como os hidrogéis, criados a partir de polímeros, são procurados.

1.2 Polímeros

Monômeros são unidades químicas que podem se ligar covalentemente e repetidamente formando uma cadeia polimérica^[16]. O número de monômeros é denominado grau de polimerização^[17].

Os polímeros são macromoléculas que podem ter origem natural, como algodão, sisal, lã e seda^[18] ou sintética e classificados de acordo com o número de monômeros diferentes que ele contém. Um polímero com somente um tipo de monômero é chamado de homopolímero e quando há mais de um tipo é chamado de copolímero^{[16][17]}.

Para que monômeros se liguem formando polímeros é preciso que ocorra uma reação de polimerização. Uma das formas de se iniciar a reação é

adicionado um agente iniciador, que pode ser por exemplo um radical livre^[17], à solução contendo monômeros, para que assim, radicais livres ou íons surjam, denominados centros ativados^[16]. A partir deles outros monômeros se ligam à cadeia formando o polímero. A polimerização termina quando não há mais monômeros em solução ou com a adição de um agente de terminação^{[16][17]}.

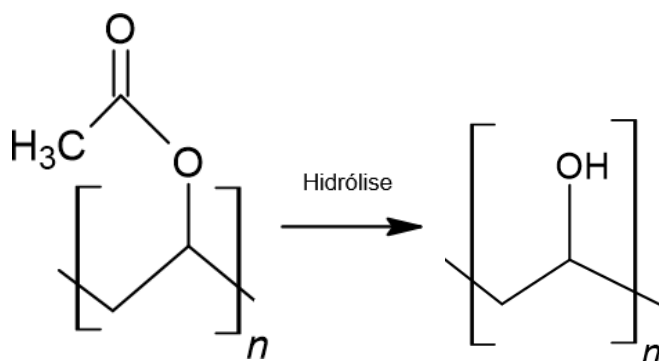
Essa reação de polimerização pode gerar mais de um tipo de configuração de cadeia^[16]. A reação para a formação da cadeia polimérica pode ser de adição ou de condensação, dando a classificação dos polímeros como de adição ou de condensação^{[16][18]}. Outros métodos para a obtenção de polímeros são utilizados, como a modificação de um polímero já existente^{[16][19]}.

As cadeias poliméricas formadas podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas^{[16][17][20]}; essa reticulação pode ser induzida.

1.2.1 PVA

Hidrogéis com polímeros como o PVA tem sido implementados por suas características ideais de mecânica e de retentividade^[7], estabilidade térmica e de pH^[21], baixo custo e fácil acesso. É obtido a partir da hidrólise poli(acetato de vinila) (PVAc)

Figura 1 - Reação de hidrólise do PVAc à PVA



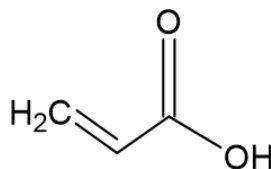
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

1.2.2 PAA

O PAA é bastante utilizado por conter grupos carboxilatos em sua forma desprotonada^{[21][22]} auxiliando na complexação dos íons metálicos. Por conta dessa característica de responder ao pH do meio, PAA também é de interesse

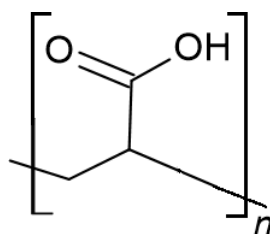
em outras áreas. É obtido a partir da polimerização de seu monômero, ácido acrílico (AA).

Figura 2 - Estrutura do AA



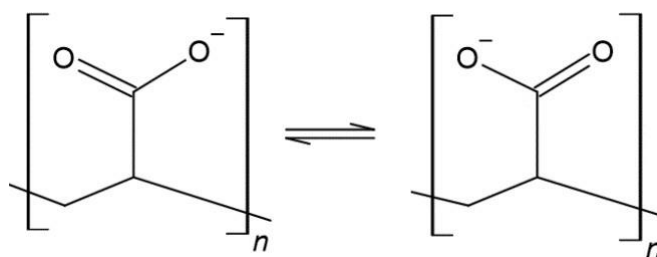
Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 3 - Estrutura do PAA protonado



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 4 - Estrutura do PAA desprotonado



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

1.3 Hidrogéis

Diversos polímeros são utilizados para a síntese de hidrogéis com objetivo de serem utilizados na remoção de oxidações, em destaque o poli(2-hidroxietilmetacrilato) (pHEMA), polivinilpirrolidona (PVP), PAA e PVA. Esses polímeros também são utilizados na limpeza de outros tipos de obras, como telas, obras sensíveis a água e pinturas mural.^{[23][24][25][26][27][28][29]}

Hidrogéis são estruturas tridimensionais poliméricas reticuladas com propriedades de retenção de soluções aquosas, que vem de grupos hidrofílicos em sua estrutura.^[30] A reticulação do hidrogel ocorre quando as cadeias dos polímeros são ligadas, formando uma rede. Alguns hidrogéis podem não ser homogêneos devido as suas interações hidrofóbicas que acabam formando clusters com alto grau de reticulação e baixa capacidade de intumescimento^[31].

Hidrogéis podem ser classificados de diversas formas, como origem, composição e tipo de reticulação, esse último classifica os hidrogéis em químicos ou físicos dependendo da natureza das ligações entre as cadeias poliméricas^[30].

Hidrogéis físicos podem ser reticulados fisicamente ou por ligações reversíveis. Por exemplo por emaranhamento molecular, ligações de hidrogênio ou interações hidrofóbicas; essas interações são consideradas fracas e dependem muito de fatores externos, como o pH da solução.^[31] Dentro dos hidrogéis físicos podemos dar destaque as redes poliméricas interpenetradas, em inglês “Interpenetrating Polymer Networks” (IPNs), que consiste em duas ou mais redes poliméricas reticuladas que estão totalmente ou parcialmente entrelaçadas, mas não ligadas covalentemente.^[32]

Hidrogéis químicos são reticulados por ligações covalentes, essas interações são muito mais fortes, o hidrogel nesse caso também pode ser chamado de permanente.^[31]

Por sua característica porosa, hidrogéis, nos fornecem uma matriz ideal para que não haja dispersão de material utilizado para a remoção de oxidação na superfície trabalhada e conseqüentemente possíveis resíduos^[27] proporcionando um maior controle do processo.

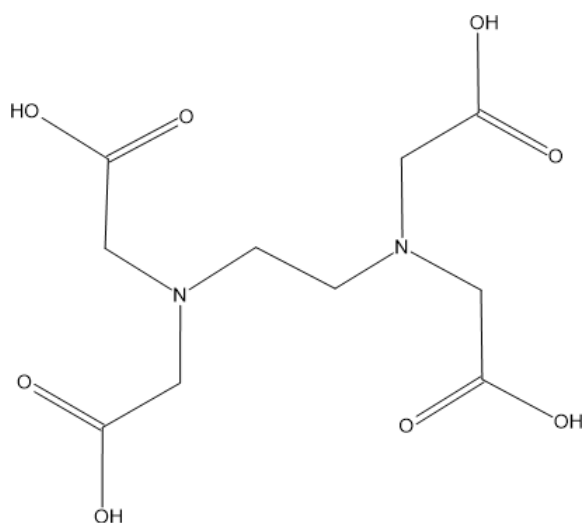
1.4 Agentes quelantes

Agentes quelantes são substâncias químicas caracterizadas pela presença de pelo menos dois grupos funcionais capazes de interagir com um íon metálico, formando um complexo.^[6]

Agentes quelantes em solução são essenciais para a retirada da oxidação do cobre, pois esses irão formar complexos com os íons. TEPA, EDTA e tartarato de sódio e potássio (sal de Rochelle) são amplamente utilizados na área.

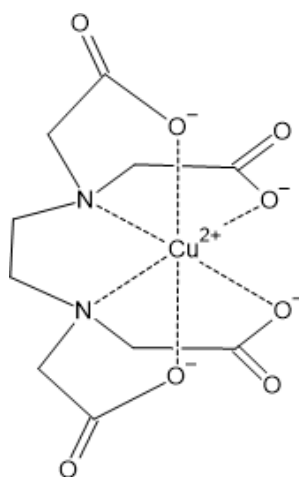
EDTA é um dos quelantes de íons metálicos mais utilizados na limpeza de artefatos de metal^[8], de fácil acesso, já é bem conhecido e utilizado não só nessa área. O TEPA é muito utilizado com obras de cobre por contar com um valor relativamente alto de constante de estabilidade do seu complexo com os íons de Cu^{2+} ($\log K_f = 22,8$ a 25°C)^[33]. Em comparação a constante de estabilidade do complexo do EDTA com os íons de Cu^{2+} é de $\log K_f = 18,8$ a 25°C ^{[7][9][34][35]}.

Figura 5 - Estrutura do EDTA

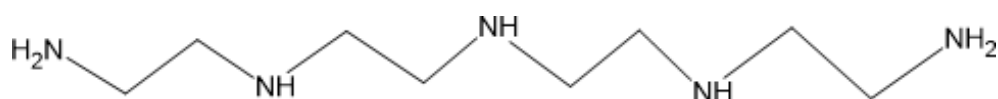


Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

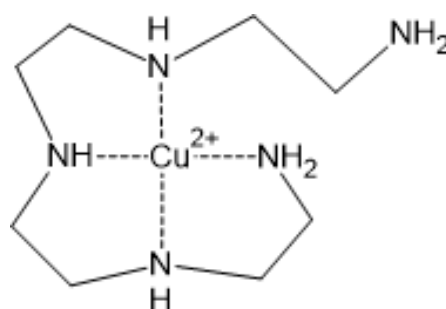
Figura 6 - Estrutura do complexo Cu-EDTA



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 7 - Estrutura do TEPA

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 8 - Estrutura do complexo Cu-TEPA^[36]

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo a síntese de um hidrogel de PVA/PAA com características desejadas, maleável, não quebradiço e devidamente reticulado para que não haja degradação ao ser intumescido com agentes quelantes e a utilização dele na remoção somente dos íons de Cu^{2+} das placas de cobre, deixando a cuprita e o cobre metálico intactos.

Figura 9 - Esquema Cobre/hidrogel

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Os objetivos específicos são:

- Síntese do PAA a partir do AA.
- Síntese do hidrogel utilizando PAA e PVA.
- Teste de intumescimento com agentes quelantes.
- Oxidação do cobre.
- Teste com hidrogel intumescido na retirada de íons do cobre.
- Caracterizar todos os materiais utilizados e testados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados ácido acrílico (90%; 72,06M) da marca Alfa Aesar. Persulfato de potássio ($\geq 99,0\%$; 270,32M), PVA (98,0-98,8%; 27000M), bicarbonato de sódio (99,5-100,5%; 84,01M), TEPA (Grau técnico; 189,30M) e placas de cobre (99,7%; 63,5M) da marca Sigma-Aldrich. Sulfato de sódio (PA; 142,04M) da marca Mallinckrodt. Nenhum dos reagentes teve tratamento prévio.

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1 Síntese do PAA

Um sistema com balão de 3 bocas de 250ml, condensador de bolas, manta de aquecimento, agitador magnético, controlador de temperatura e termopar foi montado. 120ml de água destilada foram adicionados ao balão e argônio foi borbulhado na água para a retirada de oxigênio, 8ml de ácido acrílico e 0,8039g de persulfato de potássio foram adicionados em seguida.

O controlador de temperatura foi programado para atingir uma temperatura de 70°C e mantê-la por 3 horas. Ao final da síntese todo conteúdo foi lavado ao rotaevaporador, após redução significativa do conteúdo líquido, ele foi transferido para tubos de Falcon de 50ml para ser centrifugado e em seguida retornando para o rotaevaporador.

O PAA então foi transferido para sacos de diálise que foram deixados em água destilada sob agitação por 3 dias, com a água sendo trocada ao longo dos dias. Após a dialise, o PAA foi transferido novamente para tubos de Falcon e

congelado a -80°C para ser liofilizado. O PAA liofilizado foi quebrado em partes menores, com o auxílio de um martelo e posteriormente colocado em moinho de bolas para obtenção de partículas menores.

Foram obtidos 9,8g de PAA que foram solubilizados em 98ml de água destilada, sob agitação e aquecimento até sua solubilização completa.

Figura 10 - Foto do sistema montado



Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

3.1.2 Síntese do hidrogel

10,00g de PVA comercial foram solubilizados em 100ml de água destilada, sob agitação e aquecimento. A solução de PAA e a de PVA foram misturadas, primeiro utilizando-se proporção 1:1 v/v, mistura foi despejada em placas de Petri e deixadas a temperatura ambiente para secagem. Após secas foram transferidas para mufla a 150°C por 30 minutos.^[37]

Uma segunda proporção de 6:4 v/v (PAA/PVA) foi utilizada, a mistura foi despejada em um béquer de Politetrafluoretileno (PFTE) (Teflon) e deixada a temperatura ambiente para secagem e após secagem transferiu-se o béquer com amostra para forno a 120°C por aproximadamente 16h.^[38]

Uma terceira proporção de 7:3 v/v (PAA/PVA) também foi utilizada, a mistura foi despejada em béquer de PFTE e já colocada em forno a 120°C por aproximadamente 17h e a 140°C por 30 minutos.^[23]

3.1.3 Oxidação das placas de cobre

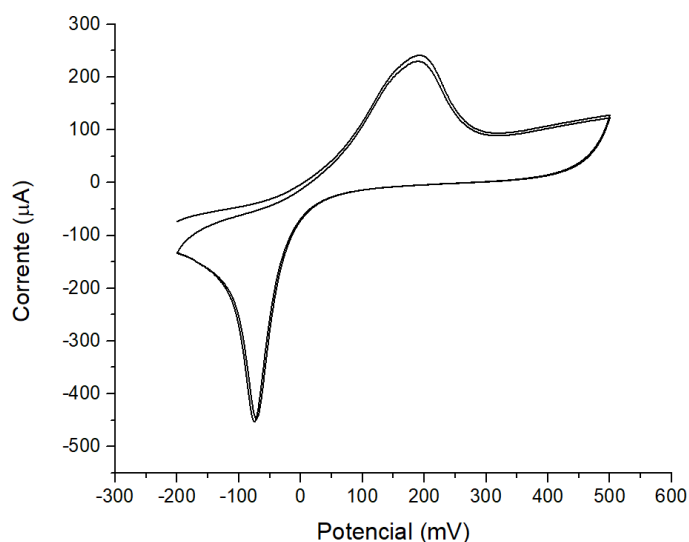
Uma placa de cobre foi cortada em pedaços de aproximadamente 1,5cm x 1,6cm. As placas menores foram lixadas e polidas com palha de aço, lixa 600, 800, 1500, 2000 e 4000, nessa ordem, sonicando as placas entre lixas.

Uma das placas foi utilizada como controle para o cobre puro e outras foram oxidadas por meio de voltametria de onda quadrada utilizando célula eletrolítica de três eletrodos, para oxidação do cobre metálico aos seus sais para tentar reproduzir a oxidação que ocorre naturalmente, mas de forma controlada.

Foi utilizada uma solução de Na_2SO_4 0,07M + NaHCO_3 0,2M, eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de titânio. As placas de cobre foram utilizadas como eletrodo de trabalho.

Primeiro fez-se uma voltametria cíclica utilizando a mesma solução e célula para obter o valor de potencial na qual os hidróxidos se formam, obteve-se o pico em aproximadamente 0,2V.

Figura 11 - Voltametria cíclica



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024)

Para a voltametria de onda quadrada foi selecionado um intervalo de -0,1V até 0,8V para a oxidação das placas, esse intervalo foi ajustado para que ultrapassasse o pico de formação de hidróxido. Pois se ajustado o valor de limite máximo para o pico poderia ocorrer da voltametria se deslocar para a esquerda e não haver a formação de hidróxidos. Em valores de limite máximo próximos ao do pico houve pouca formação de óxidos. A célula foi deixada ligada em

voltametria de onda quadrada por 1h. O mesmo processo foi realizado para duas placas.

3.1.4 Caracterização

O PAA sintetizado, hidrogel, AA e PVA comercial foram caracterizados por reflectância total atenuada (ATR-FTIR) utilizando equipamento da marca Perkin Elmer com cristal de seleneto de zinco. Antes de colocar as amostras no equipamento, limpou-se a área com acetona e em seguida iniciou-se a leitura do background para que sinais de componentes presentes no ar, como CO₂, fossem atenuados na leitura das amostras. Em seguida os parâmetros foram ajustados com o início da leitura na região de 4000cm⁻¹ e o término na região de 500cm⁻¹, resolução de 4cm⁻¹ e acumulações de 128 varreduras por amostra. Cada amostra foi colocada separadamente no equipamento e fez-se a leitura, limpando o equipamento com acetona entre leituras.

Para caracterização da massa molar do PAA, PVA e hidrogel com GPC/SEC, foi utilizado equipamento da marca Malvern. Foram adicionadas três colunas e a fase móvel trocada para nitrato de sódio 0,1M. Antes da análise o sistema foi purgado. O fluxo foi ajustado para 0,4ml/min e o volume de injeção de 200µl.

Para caracterização do PVA e hidrogel por TG, foi utilizado equipamento da marca Perkin Elmer. Foram colocados 8,201mg de PVA no cadinho. Primeiro foi programado a troca do gás utilizado para ar sintético à 20ml/min. Os parâmetros foram ajustados para a temperatura inicial em 35°C e a final em 800°C com o total de 18420 pontos na corrida. Foi programado para que fosse mantido a temperatura inicial por 1 minuto antes do início do aquecimento com taxa de 10°C/min. Para o hidrogel foram pesados 10,291mg e utilizado o mesmo procedimento.

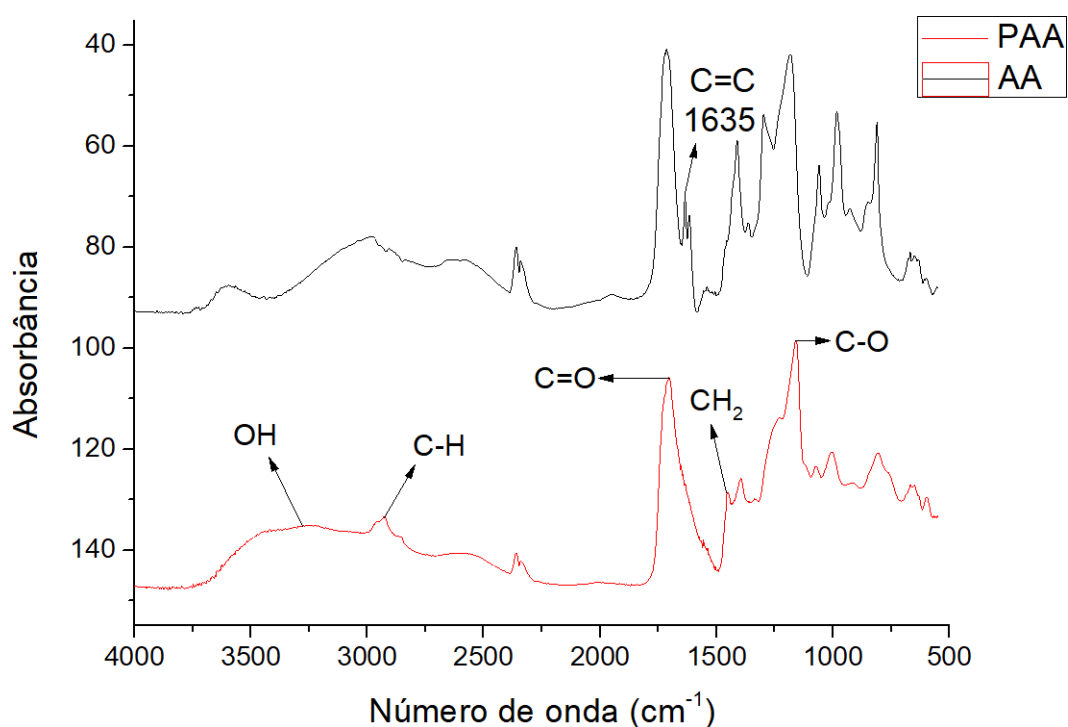
As placas de cobre, sem oxidação e oxidadas, foram analisadas por XRD, as placas oxidadas foram analisadas antes e após os testes com hidrogel. Foi utilizado equipamento da marca Rigaku modelo SmartLab SE. Para todas as análises o ângulo inicial foi ajustado em 10° e o final em 80°.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do PAA

Análises no infravermelho foram realizadas para que houvesse comprovação da polimerização do AA. No espectro obtido do AA comercial é observado uma banda em 1635cm^{-1} que é correspondente a dupla ligação C=C existente no AA, mas que é quebrada na polimerização. No espectro obtido do PAA sintetizado não é possível observar essa banda, o que comprova a polimerização do AA em PAA.

Figura 12 - Espectro no infravermelho do AA e PAA

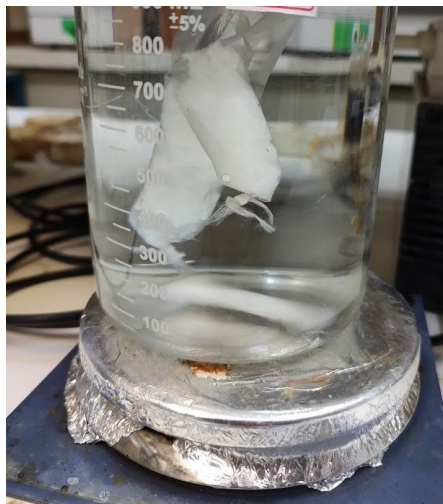


Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

Na síntese do PAA um bloco maciço foi obtido, as cadeias do PAA possivelmente emaranhadas tornaram o processo de solubilização mais demorado e menos eficiente, portanto a etapa de quebra com auxílio de martelo de moinho de bolas se mostrou necessária para a solubilização eficiente do PAA sintetizado.

Figura 13 - (a) PAA no processo de diálise (b) Quebra do PAA liofilizado com auxílio de martelo

(a)



(b)



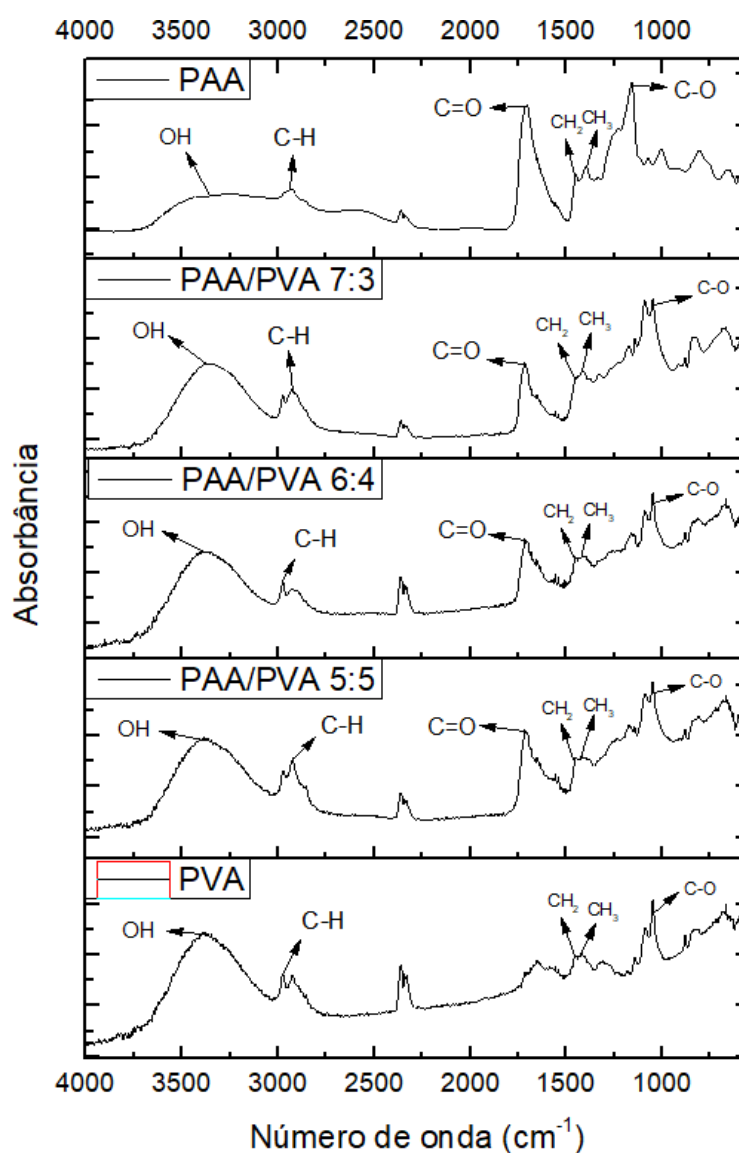
Fonte: Elaborada pelo Autor (2023/2024).

4.2 Síntese do hidrogel

O PVA solubilizou quando as condições de temperatura e tempo foram adequadas, temperaturas de até 50°C em períodos de 24 horas a 48 horas foram utilizadas para auxiliar na solubilização de ambos os polímeros.

O hidrogel obtido com proporção 1:1 PAA:PVA (v/v) se mostrou quebradiço e não adequado para a utilização em testes em placa de cobre oxidada, o hidrogel com proporção 6:4 PAA:PVA (v/v) se mostrou mais maleável mas ainda quebradiço e o hidrogel com proporção 7:3 PAA:PVA (v/v) se mostrou firme mas maleável, os testes foram conduzidos com este hidrogel.

Também foi obtido o espectro dos polímeros separadamente que foram comparados ao espectro dos hidrogéis em diferentes proporções.

Figura 14 - Espectro no infravermelho do PVA, PAA e hidrogéis

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Comparando o espectro do hidrogel com os espectros do PVA e PAA, é possível observar que todas as bandas de ambos os polímeros aparecem no espectro do hidrogel.

Tabela 1 - Atribuições para bandas no infravermelho

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
3374 - 3382	Estiramento O-H
2921 - 2976	Estiramento C-H
1704 - 1716	Estiramento C=O
1456	Dobramento CH ₂
1397 - 1418	Dobramento CH ₃
1050 - 1159	Estiramento C-O

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

GPC/SEC foi realizado para obtenção da massa molar dos reagentes e da mistura após ser levada ao forno. A massa molar obtida do PAA foi de aproximadamente 200g/mol. A massa do hidrogel apresentou picos com maior porcentagem em aproximadamente 200g/mol mas não apresentou picos correspondentes a massa do PVA comercial que apresentou massa molar de aproximadamente 6500g/mol.

Tabela 2 - Resultados de GPC/SEC para o PAA

Pico (PAA)	1	2	3
Vol. Ret. (ml)	33,981	35,625	39,051
Mn (Da)	692	193	30
Mw (Da)	698	206	31
Mz (Da)	704	217	32
Mp (Da)	655	222	32
Mw/Mn	1008	1068	1028
Wt Fr (Pico)	0,0148	0,8919	0,0933

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Tabela 3 - Resultados de GPC/SEC para o PVA

Pico (PVA)	1	2
Vol. Ret. (ml)	30,883	35,588
Mn (Da)	3153	217
Mw (Da)	6560	241
Mz (Da)	11458	268
Mp (Da)	5602	227
Mw/Mn	2081	1111
Wt Fr (Pico)	0,6184	0,3816

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Tabela 4 - Resultados de GPC/SEC para o hidrogel

Pico (PAA/PVA)	1	2	3
Vol. Ret. (ml)	32,601	33,848	35,584
Mn (Da)	1714	724	206
Mw (Da)	1772	755	221
Mz (Da)	1830	787	235
Mp (Da)	1690	717	228
Mw/Mn	1033	1043	1076
Wt Fr (Pico)	0,0298	0,0815	0,8887

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Testes de intumescimento com os hidrogéis de diferentes proporções foram realizados em triplicata para observar o comportamento dos materiais. Foram utilizados para o intumescimento água destilada, EDTA 3%(m/m)^{[7][8]} e TEPA 20%(m/m).^[9]

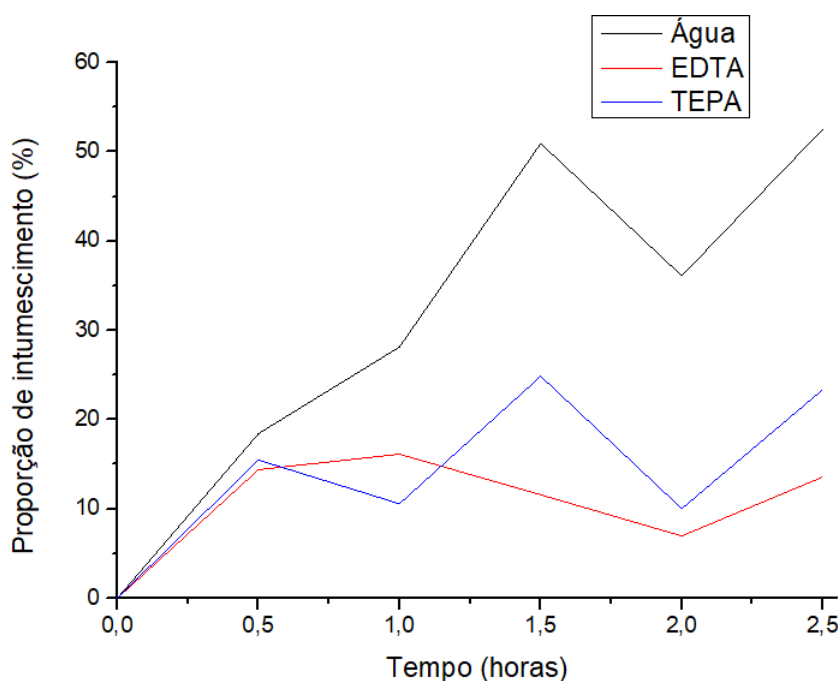
A proporção de intumescimento foi calculada seguindo a seguinte equação^[39], onde massa intumescida (M_e) massa seca (M_s):

$$\% = \frac{m_e - m_s}{m_s} * 100 \quad (8)$$

O PAA quando em pH básicos, vai para sua forma desprotonada, onde apresenta grupos carboxilatos em sua estrutura e por conta da carga negativa, ao se repelirem, acabam expandindo a estrutura do hidrogel e consequentemente sua capacidade de intumescimento. Para pH ácidos o oposto é esperado.

Com o auxílio de tiras de teste de pH da marca Macherey-Nagel foi verificado que o pH da solução de EDTA estava em 4, da solução de TEPA em 12 e a água em 7.

Figura 15 - % de intumescimento do hidrogel com proporção 1:1

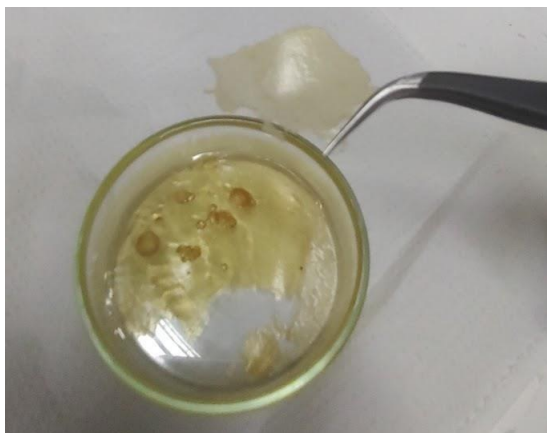


Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Comparativamente o hidrogel com proporção 1:1 (v/v) (PAA/PVA) teve um bom intumescimento com a água mas não foi tão eficiente com as soluções dos agentes quelantes. A estrutura do hidrogel apesar de ficar um

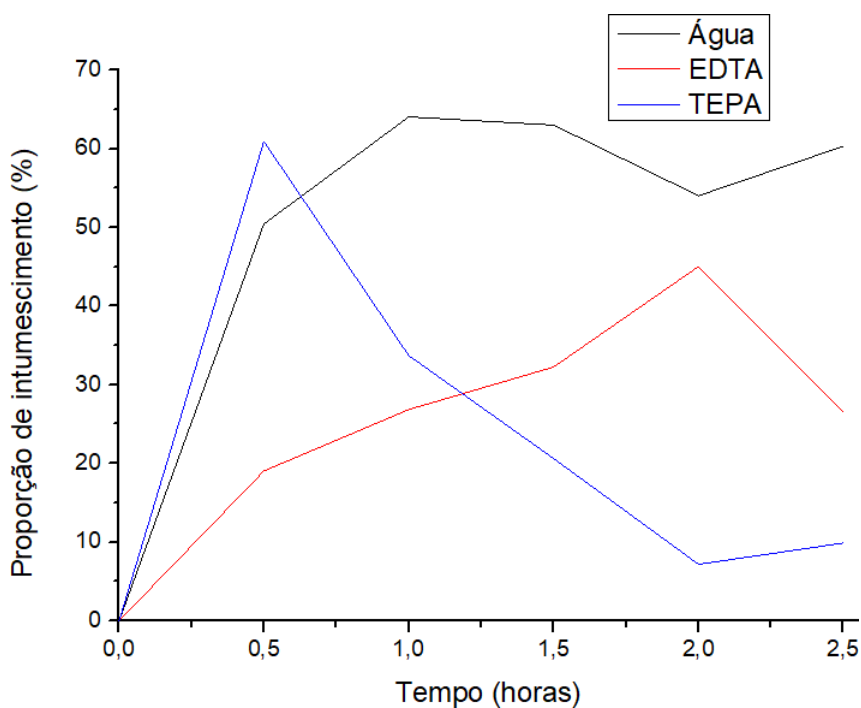
pouco mais maleável com o intumescimento, continuou quebradiça e rígida. Não ideal para os testes com as placas de cobre.

Figura 16 - Hidrogel com proporção 1:1



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 17 - % de intumescimento do hidrogel com proporção 6:4



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

O hidrogel com a proporção 6:4 (v/v) (PAA/PVA) assim como o de proporção 1:1 teve um intumescimento eficiente com a água e mais eficiente com a solução de EDTA mas se degradou com a solução de TEPA. A degradação pode ser atribuída a maneira em que se formou a estrutura do hidrogel, que teve muitas bolhas presentes, portanto não sendo uma

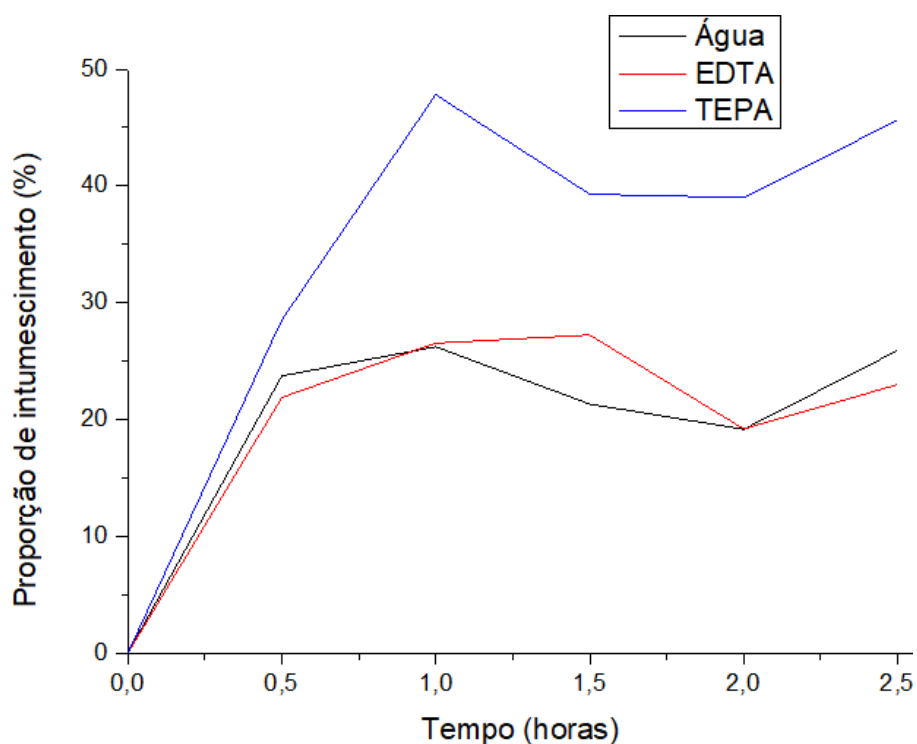
estrutura firme. A estrutura do hidrogel também se apresentou mais flexível ao ser intumescida mas ainda quebradiça.

Figura 18 - Hidrogel com proporção 6:4



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 19 - % de intumescimento do hidrogel com proporção 7:3

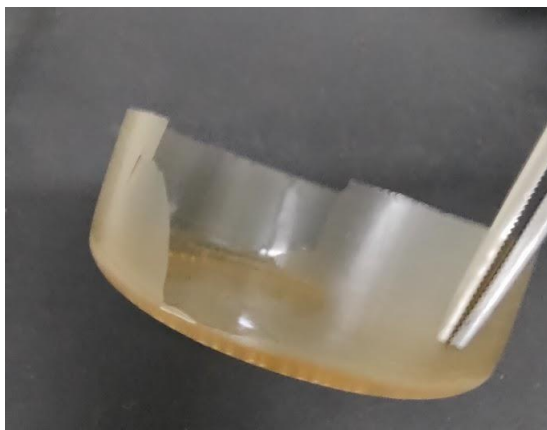


Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

O hidrogel de proporção 7:3 (v/v) (PAA/PVA) teve o seu intumescimento com a solução de TEPA sendo o mais eficiente e o que mais apresentou comportamento dentro do esperado. A sua estrutura também se

tornou mais maleável com o intumescimento e não quebradiça. Ideal para os testes com cobre.

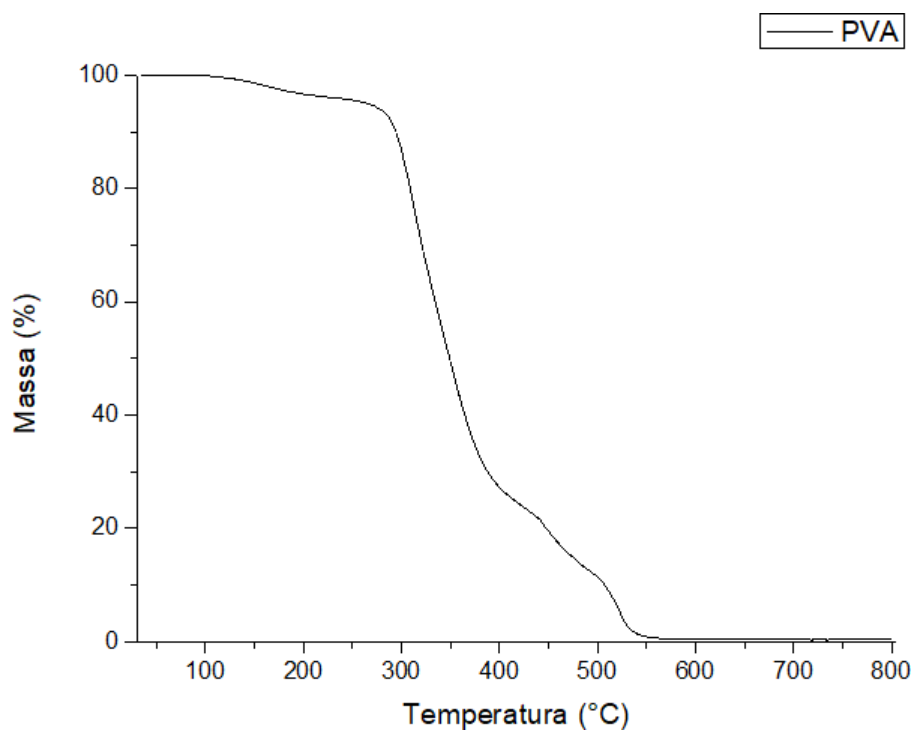
Figura 20 - Hidrogel com proporção 7:3



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Também foram realizadas análises de TG do PVA e hidrogel.

Figura 21 - Curva de TG do PVA

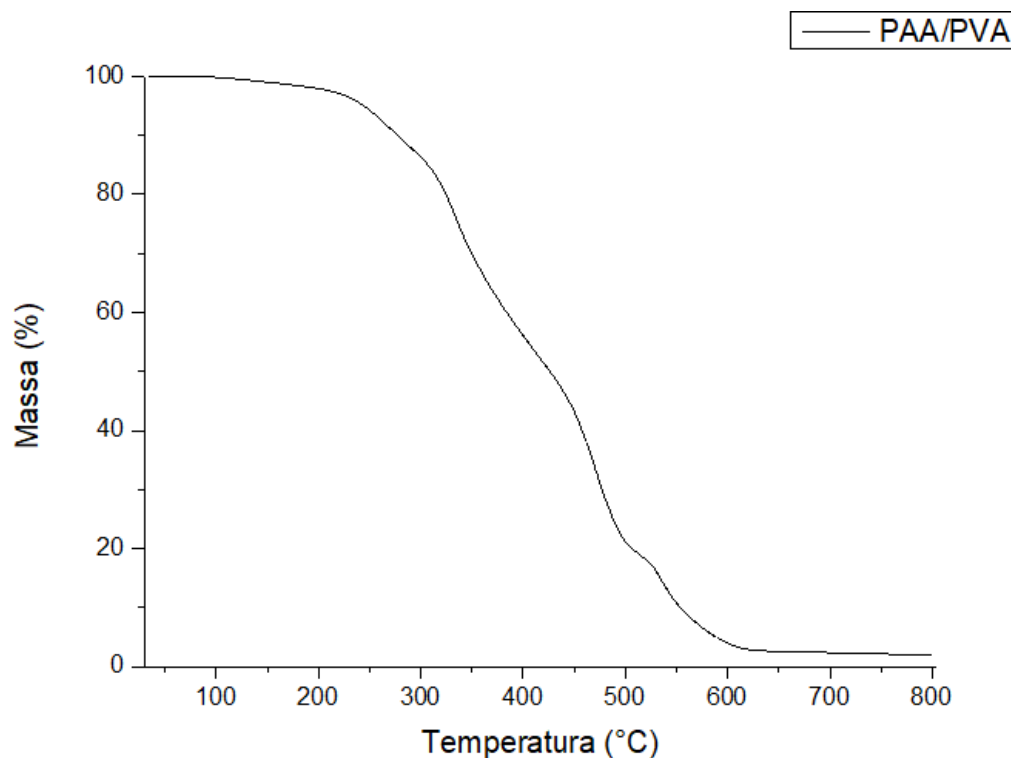


Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

A perda de massa antes de 192°C corresponde perda de água adsorvida.

A perda de 220°C até 550°C corresponde a decomposição e degradação rápida da cadeia de PVA. Tendo primeiramente a perda de seus grupos OH e depois a cadeia principal^{[40][41][42]}

Figura 22 - Curva de TG do hidrogel



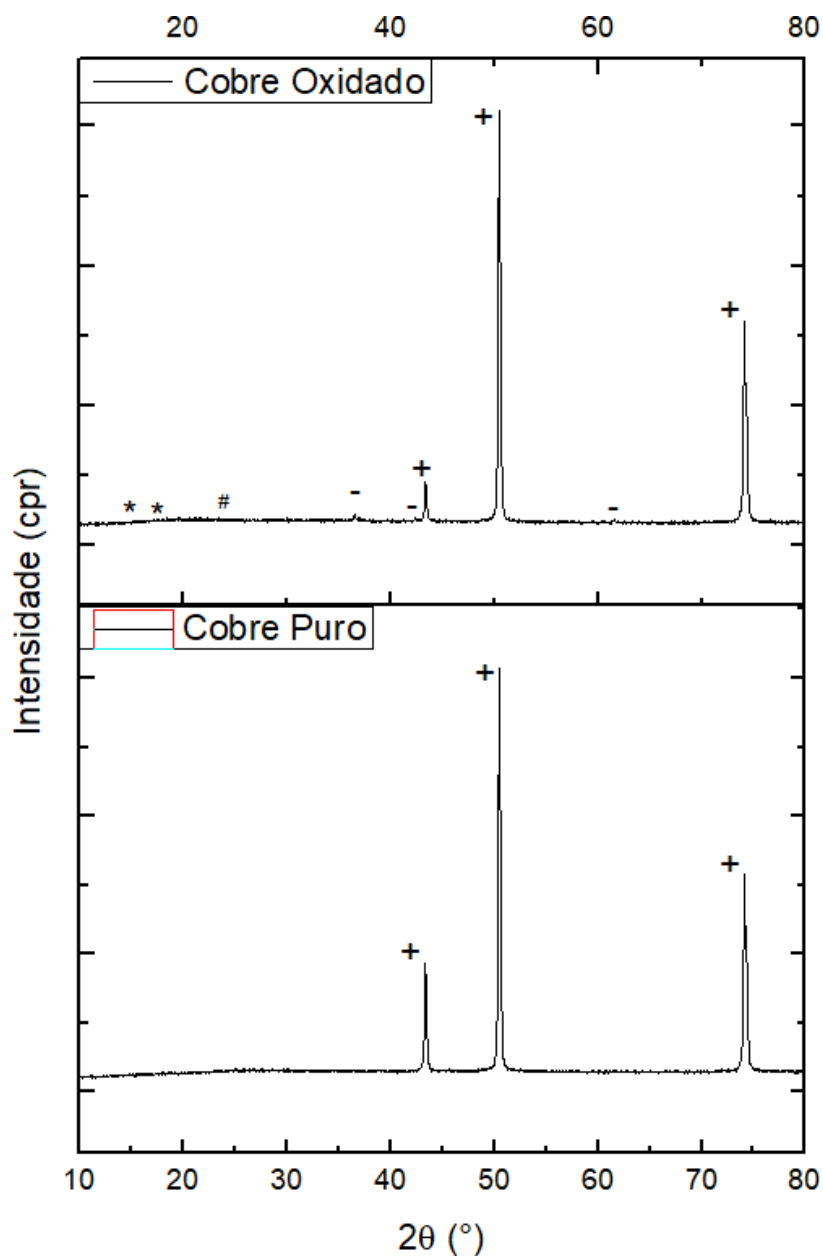
Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

A perda de massa até 190°C corresponde a perda de água adsorvida.

A perda observada de 218°C até 625°C corresponde a decomposição e degradação das cadeias do hidrogel. Primeiro a perda dos grupos -OH e -COOH do PVA e PAA respectivamente. Seguido da quebra das estruturas do hidrogel.^[43]

4.3 Oxidação da placa de cobre

Figura 23 – Difratoograma de raios X do cobre puro e oxidado



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Os difratograma apresentam picos correspondentes aos planos cristalinos da cuprita(-), (111) em $36,47^\circ$; (200) em $42,37^\circ$ e (220) em $61,51^\circ$ e picos correspondentes aos planos cristalinos do cobre metálico(+), (111) em $43,37^\circ$; (200) em $50,48^\circ$ e (220) em $74,18^\circ$. Foram comparados aos dados do Pdf 78-2076 e 3-1005 respectivamente.

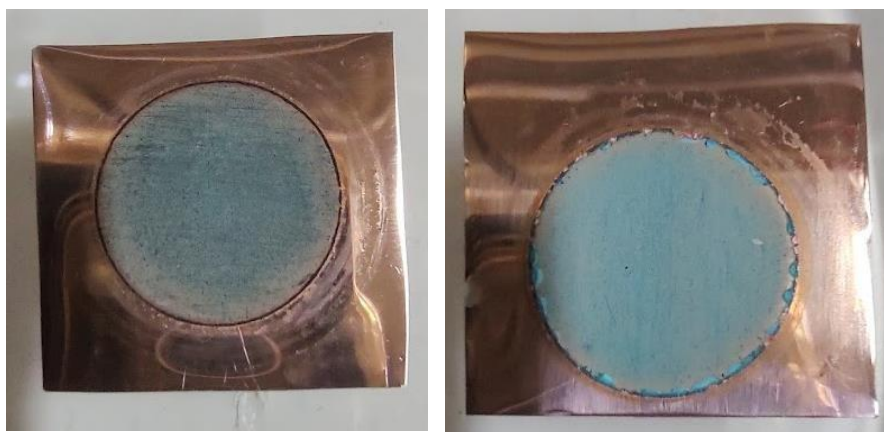
O pico em $13,92^\circ$ e $16,43^\circ$ corresponde a Brochantita(*)^[44]. O pico em $24,05^\circ$ a Malaquita(#) ^[44]. Os picos com menor intensidade foram suprimidos pelo sinal do cobre metálico, com intensidade muito maior. Por conta da espessura muito fina da camada de oxidação, os raios X ainda captam o sinal do cobre metálico.

Figura 24 - Placa de cobre lixada e polida



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

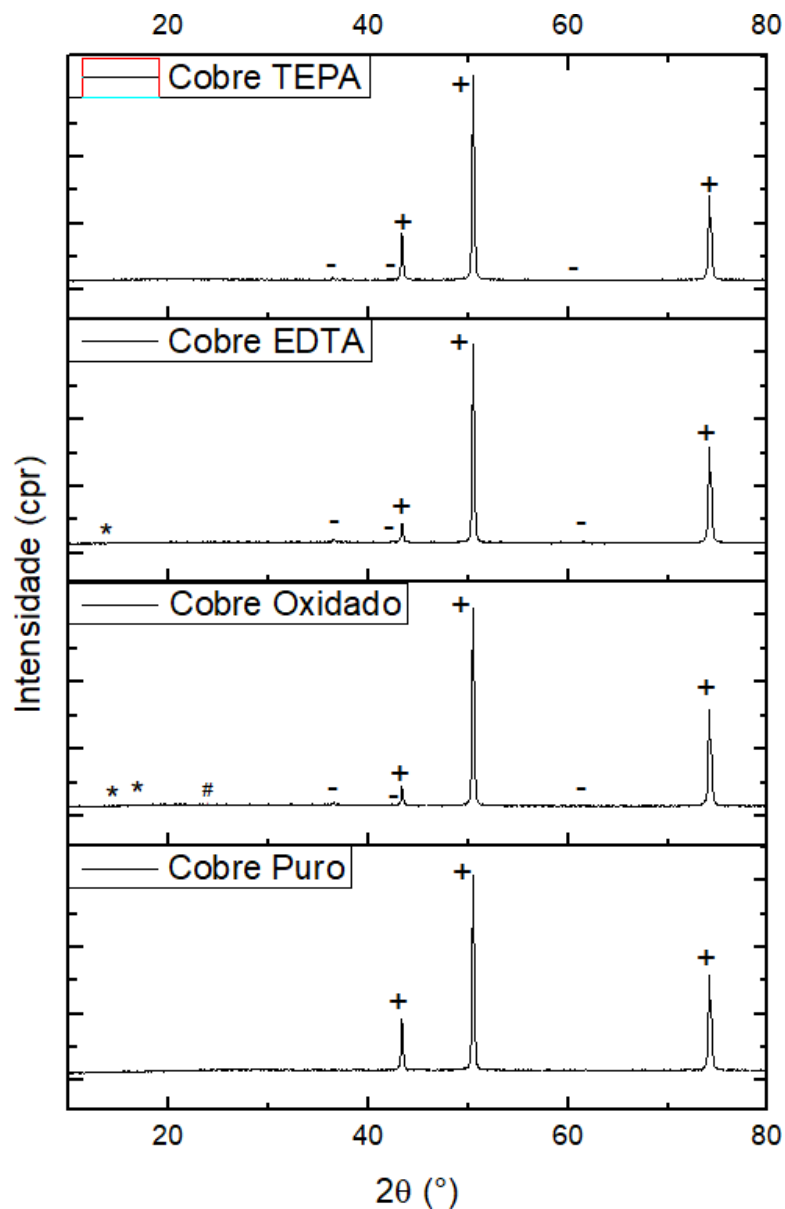
Figura 25 - Placas de cobre oxidadas



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

4.4 Teste do hidrogel na placa de cobre

Figura 26 – Difratoograma de raios X do cobre puro, oxidado e limpo com os hidrogéis intumescidos



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

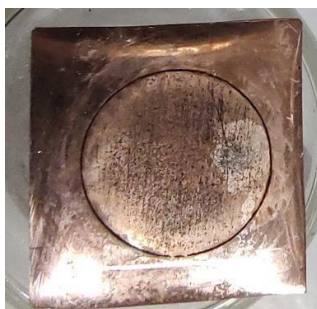
Os difratogramas apresentam picos correspondentes aos planos cristalinos da cuprita(-), (111) em 36,47°; (200) em 42,37° e (220) em 61,51° e picos correspondentes aos planos cristalinos do cobre metálico(+), (111) em 43,37°; (200) em 50,48° e (220) em 74,18°. Foram comparados aos dados do Pdf 78-2076 e 3-1005 respectivamente.

Para o teste com EDTA ainda há a presença do pico em $13,95^\circ$ correspondente a Brochantita(*)^[44].

Para o teste com TEPA ambos os picos correspondentes a Brochantita e Malaquita não aparecem mais.

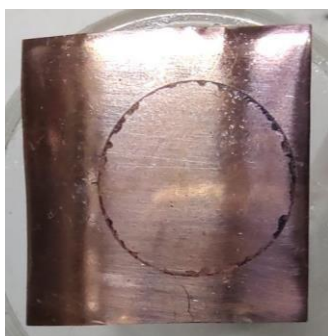
É possível observar a presença de cuprita, que estava por baixo da camada de sais de Cu^{+2} .

Figura 27 - Placa de cobre limpa com hidrogel intumescido com EDTA



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 28 - Placa de cobre limpa com hidrogel intumescido com TEPA



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

5 CONCLUSÃO

A síntese utilizada se mostrou eficaz na polimerização do AA que foi comprovada pelo espectro obtido do AA comercial onde é observado uma banda a 1635cm^{-1} que é correspondente a dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ existente no AA, mas que é quebrada durante a polimerização e não é observada no espectro do PAA. A adição da etapa de quebra do PAA liofilizado se mostrou essencial para a solubilização eficaz. A solubilização dos polímeros em temperaturas mais elevadas e sob agitação se mostrou mais eficaz.

O hidrogel com uma maior proporção de PAA se mostrou mais adequado tanto para o intumescimento quanto para os testes de remoção de sais de Cu^{2+} . Mostrando uma estrutura mais maleável, não quebradiça e resistente ao processo de intumescimento.

A voltametria de onda quadrada foi eficaz na oxidação das placas de cobre, formando uma camada de sais de cobre em pouco tempo.

A retirada dos sais de Cu^{2+} com os hidrogéis intumescidos foi eficaz, obtendo uma diferença visual e no difratograma de raios X. A camada de sais de Cu^{+2} foi retirada enquanto a camada de Cuprita foi deixada intacta. Pelo difratograma de raios X podemos observar que o TEPA foi mais eficaz na retirada de todos os sais de Cu^{+2} do que o EDTA.

REFERÊNCIAS

¹MURR, L. E. **Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance**. 1st ed. El Paso: Springer Cham, 2015.

²USGS Mineral Resources Program. **Copper-A Metal for the ages**. Reston, VA. 2009.

³SCOTT, D. A. **Copper and Bronze in Art: corrosion, colorants, conservation**. 1st ed. Los Angeles, CA: Getty Publications, 2002.

⁴MIKIĆ, D. et al. An electrochemical and spectroscopic study of surfaces on bronze sculptures exposed to urban environment. **Surface Modification of Metallic Materials**, v. 14, n. 8. 2021. DOI 10.3390/ma14082063.

⁵GIESRIEGL, A. et al. Laser diagnostics and processing of historical and artificial copper patina. **Journal of Cultural Heritage**, v. 62, p. 45-53. 2023. DOI 10.1016/j.culher.2023.05.004.

⁶HEUMAN, J. Removing corrosion on a painted outdoor bronze sculpture with mild chelating agents. **The Conservator**, v. 16, n. 1, p. 12-17. 1992. DOI 10.1080/01400096.1992.9635621.

⁷GUARAGNONE, T. et al. PVA-based peelable films loaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze. **Applied Materials Today**, v. 19. 2020. DOI 10.1016/j.apmt.2019.100549.

⁸PARISI, E. I.; BONELLI, N.; & GIORGI, R. Development of an innovative film-forming cleaning system for the removal of corrosion products from copper alloy artifacts. In: ICOM-CC 18th TRIENNIAL CONFERENCE, 2017 Copenhagen.

- ⁹GUARAGNONE, T. et al. PH-Responsive Semi-Interpenetrated Polymer Networks of pHEMA/PAA for the Capture of Copper Ions and Corrosion Removal. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 5, p. 7471-7485. 2022. DOI 10.1021/acsami.1c22837.
- ¹⁰BUREŠ, R. et al. Artificial patination of copper and copper alloys in wet atmosphere with increased content of SO₂. **Surface Characterization, Deposition and Modification**, v. 9, n. 12. 2019. DOI 10.3390/coatings9120837.
- ¹¹FONSECA, I. T. E. et al. The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: A comparative study. **Corrosion Science**, v. 46, n. 3, p. 547-561. 2004. DOI 10.1016/S0010-938X(03)00176-8.
- ¹²SÃO PAULO (Estado). CETESB – Companhia Ambiental. Ficha de informação toxicológica: dióxido de enxofre. São Paulo: CETESB, 2024.
- ¹³de la FUENTE, D.; SIMANCAS, J.; MORCILLO, M. Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures. **Corrosion Science**, v. 50, n. 1, p. 268-285. 2008. DOI 10.1016/j.corsci.2007.05.030
- ¹⁴GRAEDEL, T. E.; NASSAU, K.; & FRANEY, J. P. Copper patinas formed in the atmosphere—I. Introduction. **Corrosion Science**, v. 27, n. 7, p. 639-657. 1987. DOI 10.1016/0010-938X(87)90047-3.
- ¹⁵CASALETTO, M. P. et al. Production of reference “ancient” Cu-based alloys and their accelerated degradation methods. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 83, n. 4, p. 617-622. 2006. DOI 10.1007/s00339-006-3545-9.
- ¹⁶MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.
- ¹⁷STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: An Introduction**. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1990.
- ¹⁸GOVAERT, L.E.; van der VEGT, A. K.; van DROGLEN, M. **Polymers from structure to properties**. 1st ed. Netherlands: Delf Academic Press, 2019.
- ¹⁹YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Solution manual for: Introduction to polymers**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- ²⁰BOWER, D. I. **An introduction to polymers physics**. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.

- ²¹BYUN, H. et al. Swelling Behavior and Drug Release of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Cross-Linked with Poly(acrylic acid). **Macromolecular Research**, v. 16, n. 3, p. 189-193. 2008. DOI 10.1007/BF03218851
- ²²JIN, X.; HSIEH, Y. PH-responsive swelling behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) bi-component fibrous hydrogel membranes. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5149-5160. 2005. DOI 10.1016/j.polymer.2005.04.066.
- ²³BAGLIONI, P. et al. Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 205, p. 361-371. 2014. DOI 10.1016/j.cis.2013.09.008.
- ²⁴BAGLIONI, P. et al. Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: Cleaning, consolidation, and deacidification. **Langmuir**, v. 29, n. 17, p. 5110-5122. 2013. DOI 10.1021/la304456n.
- ²⁵DOMINGUES, J. A. L. et al. Innovative hydrogels based on semi-interpenetrating p(HEMA)/PVP networks for the cleaning of water-sensitive cultural heritage artifacts. **Langmuir**, v. 29, n. 8, p. 2746-2755. 2013. DOI 10.1021/la3048664.
- ²⁶CHELAZZI, D.; GIORGI, R.; BAGLIONI, P. Microemulsions, Micelles, and Functional Gels: How Colloids and Soft Matter Preserve Works of Art. **Angewandte Chemie**, v. 130, n. 25, p. 7417-7425. 2018. DOI 10.1002/anie.201710711.
- ²⁷BAGLIONI, P.; CHELAZZI, D.; GIORGI, R. **Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage**: A compendium of materials and techniques. 1st ed. Florence: Springer, 2015.
- ²⁸CARRETTI, E. et al. New frontiers in materials science for art conservation: Responsive gels and beyond. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 6, p. 751-760. 2010. DOI 10.1021/ar900282h.
- ²⁹CHELAZZI, D. et al. The use of surfactants in the cleaning of works of art. In **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 45, p. 108-123. 2020. DOI 10.1016/j.cocis.2019.12.007.
- ³⁰AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. In **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 105-121. 2015. DOI 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- ³¹BUSTAMANTE-TORRES, M. et al. Hydrogels classification according to the physical or chemical interactions and as stimuli-sensitive materials. In **Gels**, v. 7, n. 4. 2021. DOI 10.3390/gels7040182.
- ³²BONGIOVANNI, R.; VITALE, A. **Smart Composite Coatings and Membranes**: Transport, Structural, Environmental and Energy Applications. 1st ed. Woodhead Publishing. 2015.

- ³³SMITH, R. M.; MARTELL, A. E. **Critical Stability Constants**: Volume 2: Amines. 1st ed. New York: Plenum Press, 1975.
- ³⁴PINTO, I. S. S. et al. Pre-treatment of the paper pulp in the bleaching process using biodegradable chelating agents. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 975-982. 2015. DOI 10.1007/s13762-013-0480-0
- ³⁵ROGOV, A. B. Plasma electrolytic oxidation of A1050 aluminium alloy in homogeneous silicate-alkaline electrolytes with edta⁴⁻ complexes of Fe, Co, Ni, Cu, la and Ba under alternating polarization conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 167, p. 136-144. 2015. DOI 10.1016/j.matchemphys.2015.10.020
- ³⁶REN, L. et al. Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. **Chemical Communications**, v. 47, n. 35, p. 9789-9791. 2011. DOI 10.1039/c1cc12469b.
- ³⁷MARRA, S. P.; RAMESH, K. T., & DOUGLAS, A. S. Mechanical characterization of active poly(vinyl alcohol)-poly(acrylic acid) gel. **Materials Science and Engineering**, v. 14, p. 25-34. 2001. DOI 10.1016/S0928-4931(01)00205-3.
- ³⁸ARNDT, K.-F. et al. Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogels: FT-IR spectroscopic characterization of crosslinking reaction and work at transition point. **Acta Polymerica**, v. 50, n. 11-12, p. 383-390. 1999. DOI 10.1002/(sici)1521-4044(19991201)50:11/12<383::aid-apol383>3.0.co;2-z.
- ³⁹TSURUMAKI, A. et al. Removal of Copper Corrosion Products by Using Green Deep Eutectic Solvent and Bio-Derivative Cellulose Membrane. **Polymers**, v. 14, n. 11. 2022. DOI 10.3390/polym14112284.
- ⁴⁰AWADA, H.; & DANEALULT, C. Chemical modification of poly(vinyl alcohol) in water. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 5, n.4, p. 840-850. 2015. DOI 10.3390/app5040840
- ⁴¹NERKAR, D. M. et al. Nanoparticle-Embedded Polymer: Preparation and Characterization of PVA-PPy-Au Nanocomposite Free Standing Films. **International Journal of Scientific Research and Reviews (IJSRR)**, v. 7, n. 1, p. 136-147. 2018.
- ⁴²HONG, X. et al. Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 439, n. 4. 2018. DOI 10.1088/1757-899X/439/4/042011.
- ⁴³CHOUDHURY, R. R.; GOHIL, J. M.; & DUTTA, K. Eco-friendly method for preparation of cross-linked PVA/PAA thin films and membranes thereof for

water treatment. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 31, n. 12, p. 1537-1550. 2022. DOI 10.1007/s13726-022-01096-y.

⁴⁴DOWNS, R.T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. **American Mineralogist**, v. 88, p. 247-250. 2003.