

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

Hidrogéis de poli(ácido acrílico)/poli(álcool vinílico) e íons Fe^{3+} com propriedades de autocura para aplicação na adsorção seletiva de corante catiônico

Henrique Peres da Mota

Pelotas, 2022.

Henrique Peres da Mota

Hidrogéis de poli(ácido acrílico)/poli(álcool vinílico) e íons Fe^{3+} com propriedades de autocura para aplicação na adsorção seletiva de corante catiônico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Fajardo

Pelotas, 2022.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

M917h Mota, Henrique Peres da

Hidrogéis de poli(ácido acrílico)/poli(álcool vinílico) e íons Fe^{3+} com propriedades de autocura para aplicação na adsorção seletiva de corante catiônico / Henrique Peres da Mota ; André Ricardo Fajardo, orientador. – Pelotas, 2022.

99 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Materiais poliméricos. 2. Materiais híbridos. 3. Autocura. 4. Adsorção. 5. Tratamento de água. I. Fajardo, André Ricardo, orient. II. Título.

CDD : 628.166

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB:10/901

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS

Programa de Pós-Graduação em Química

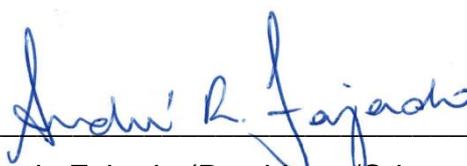
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Dissertação de Mestrado

**Hidrogéis de poli(ácido acrílico)/poli(álcool vinílico) e íons Fe^{3+} com
propriedades de autocura para aplicação na adsorção seletiva de corante
catiônico**

Elaborada por
Henrique Peres da Mota

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. André Ricardo Fajardo (Presidente/Orientador) - PPGQ/UFPeI



Prof^a. Dr^a. Daniela Bianchini - PPGQ/UFPeI



Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini - UFSC/Blumenau

*Dedico esta dissertação a minha mãe
Marilaine Peres da Mota e a
meu pai Aliomar Bandeira da Mota,
que sempre me incentivaram
e me deram confiança a
lutar pelas coisas que almejo.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por possibilitar a conclusão desta dissertação de mestrado, por todos os privilégios a mim concedidos.

Aos meus pais Marilaine Peres da Mota e Aliomar Bandeira da Mota, que sempre me incentivaram, me ajudaram e continuam ajudando. Agradeço o amor e confiança que sempre me passam. Sem a ajuda deles nada disso seria possível.

Aos meus familiares, por estarem sempre presentes, pelo apoio nos momentos difíceis e comemorações nos bons momentos.

A minha namorada Carolina Cristovão Martins, pelo apoio em todos os momentos difíceis, por sonhar e construir junto comigo esse sonho, sempre com muito amor, companheirismo e alegria, tornando tudo mais leve e melhor ao seu lado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. André R. Fajardo, pela dedicada e excelente orientação, por sempre me motivar quando experimentos e testes davam errado, obrigada por estar sempre disponível para debater ideias e explicações.

Aos meus grandes amigos do laboratório LaCoPol, obrigado pela ajuda compreensão nos momentos em que não me fiz presente em função de estudo e conclusão deste trabalho. A todos que sempre me esticaram a mão para ajudar e ensinar algo novo, por todos os seminários de grupo e congressos que pudemos vivenciar juntos. O aprendizado e as memórias são algo que irei levar para o resto de minha vida.

Aos professores, funcionários e colegas do departamento de química da UFPel pelas contribuições. Acredito que pelo exemplo de tantos professores que estou aqui neste momento escrevendo esses agradecimentos.

E por fim, à CAPES e ao CNPq pelas bolsas de mestrado, à UFPel e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ). Muito obrigado!

“Persistence is the shortest path to success.”

Charles Chaplin

RESUMO

Da MOTA, Henrique Peres. *Hidrogéis de poli(ácido acrílico)/poli(álcool vinílico) e íons Fe^{3+} com propriedades de autocura para aplicação na adsorção seletiva de corante catiônico*. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

A poluição de ambientes aquáticos por contaminantes orgânicos, principalmente corantes, é uma realidade preocupante. Com isso, a demanda por materiais robustos e sistemas inovadores voltados para a remediação desses ambientes vem crescendo. Como opção, o presente trabalho propõe o desenvolvimento e aplicação de um hidrogel sintetizado a partir da formação de múltiplas redes poliméricas com propriedades de autocura utilizando para isso poli(ácido acrílico) (PAAc), poli(álcool vinílico) (PVA) e íons Fe^{3+} . A presença dos íons de Fe^{3+} na matriz polimérica além de torná-la mais estável térmica e mecanicamente, também influencia a capacidade de intumescimento do hidrogel e confere ao mesmo uma habilidade de autocura. Essa última propriedade se deve à formação de ligações iônicas dinâmicas entre os íons Fe^{3+} e os grupos carboxílicos do PAAc. Ligações dessa natureza permitiram que o hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} atingisse um percentual de autocura de cerca de 68% em apenas 8 h. Estudos de adsorção em batelada utilizando os corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) foram realizados para investigar as melhores condições de uso desses hidrogéis. Ainda, foi verificado experimentalmente que há uma seletividade na adsorção do MB com relação ao corante MO devido às interações eletrostáticas entre o corante catiônico (MB) e o hidrogel com grupos aniônicos. Em misturas binárias dos corantes, o hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} foi capaz de remover 81,0% do MB, enquanto apenas 15,1% do MO foi removido. De acordo com a isoterma de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção do MB no hidrogel foi de 27,4 mg/g quando condições relativamente brandas de trabalho foram utilizadas (pH 6–7, 180 min, 25 °C). Ademais, o hidrogel demonstrou uma boa capacidade de regeneração e reuso mantendo a eficiência de adsorção acima de 60% mesmo após 10 ciclos. A eficiência de remoção se manteve após o processo de autocura. Em suma, o hidrogel de múltiplas redes e autocurável PAAc/PVA@ Fe^{3+} é um forte candidato para aplicação prática na remediação ambiental atuando na remoção seletiva de corantes catiônicos do meio aquoso.

Palavras-chave: materiais poliméricos; materiais híbridos; autocura; azul de metileno; alaranjado de metila; adsorção; reuso; tratamento de água.

ABSTRACT

Da MOTA, Henrique Peres. *Self-healing hydrogels of poly(acrylic)/poly(vinyl alcohol) and Fe³⁺ ions for selective adsorption of cationic dye*. 96 f. Dissertation (Master Degree in Chemistry) – Chemistry Post-Graduation Program. Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

The pollution of aquatic environments by organic contaminants, mainly dyes, is a worrying reality. As a result, the demand for robust materials and innovative systems aimed at remediating these environments has been growing. As an option, this work proposes the development and application of a hydrogel synthesized from the formation of multiple polymeric networks with self-healing properties using poly(acrylic acid) (PAAc), poly(vinyl alcohol) (PVA), and Fe³⁺ ions. The presence of Fe³⁺ ions in the polymer matrix, in addition to making it more thermally and mechanically stable, also influences the swelling capacity of the hydrogel and gives it a self-healing ability. This last property is due to the formation of dynamic ionic bonds between Fe³⁺ ions and PAAc carboxyl groups. Connections of this nature allowed the PAAc/PVA@Fe³⁺ hydrogel to reach a self-healing percentage of about 68.0% in only 8 h. Batch studies using methylene blue (MB) and methyl orange (MO) were done to investigate the best conditions for using these hydrogels as adsorbents. Moreover, experiments demonstrated that there is selective adsorption of MB towards MO, likely due to the electrostatic interactions between the cationic MB and the anionic groups in the hydrogel. In binary dye mixtures, the PAAc/PVA@Fe³⁺ hydrogel removed around 81.0% of the MB, while the removal of MO was only 15.1%. According to the Langmuir isotherm, the maximum adsorption capacity of MB on the hydrogel was 27.4 mg/g when relatively mild working conditions were used (pH 6–7, 180 min, 25 °C). Furthermore, the hydrogel demonstrated a good capacity for regeneration and reuse, maintaining the adsorption efficiency above 60.0% even after 10 cycles. The removal efficiency was kept even after the self-healing process. In short, the multi-network and self-healing PAAc/PVA@Fe³⁺ hydrogel is a promising candidate for practical application in environmental remediation, useful in the selective removal of cationic dyes from the aqueous medium.

Keywords: polymeric materials; hybrid materials; self-healing; methylene blue; methyl orange; adsorption; reuse; water treatment.

Lista de figuras

Figura 1: Ilustração demonstrando as múltiplas possibilidades de reticulação do hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺	21
Figura 2: Estruturas químicas do alaranjado de metila (MO) e do azul de metileno (MB).	24
Figura 3: Mecanismos de autocura. Fonte: TALEBIAN et al. (2019).....	28
Figura 4: Imagens fotográficas dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe ³⁺ (a) e PAAc/PVA (b).....	42
Figura 5: Espectros de FTIR obtidos para PVA, PAAc e para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe ³⁺	43
Figura 6: Padrões de DRX obtidos para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe ³⁺	46
Figura 7: Curvas de TGA (a) e DTG (b) obtidas para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe ³⁺	47
Figura 8: Imagens obtidas por MEV com diferentes magnificações a partir das superfícies dos hidrogéis PAAc/PVA sem CD [(a) e (b)], PAAc/PVA [(c) e (d)], PAAc/PVA@Fe ³⁺ sem CD [(e) e (f)] e PAAc/PVA@Fe ³⁺ [(g) e (h)].	51
Figura 9: Análise de EDX para os hidrogéis PAAc/PVA@Fe ³⁺ sem CD (a) e PAAc/PVA@Fe ³⁺ (b).	52
Figura 10: Análise de mapeamento de EDX para os hidrogéis PAAc/PVA@Fe ³⁺ sem CD (a) e PAAc/PVA@Fe ³⁺ (b).	53
Figura 11: Curvas de intumescimento para os hidrogéis PAAc/PVA (a) e PAAc/PVA@Fe ³⁺ (b), em água destilada com diferentes pHs.	55
Figura 12: Gráfico de t/St por t para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe ³⁺	56
Figura 13: Curvas de tensão-deformação para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe ³⁺ (a), para o PAAc/PVA@Fe ³⁺ com e sem CD (b) e imagens fotográficas demonstrando o estiramento manual dos hidrogéis (c).	59
Figura 14: Curvas de tensão-deformação para 10 ciclos de compressão/descompressão (a) e imagens fotográficas comprimindo manualmente os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe ³⁺ (b).	60

Figura 15: Curvas de tensão-deformação para o hidrogel PAAc/PVA/Fe ³⁺ antes e após o processo de autocura e o caminho proposto.....	62
Figura 16: Eficiência de remoção dos corantes MB (a) e MO (b) e capacidade de adsorção dos corantes MB (c) e MO (d) em função da quantidade de hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺	64
Figura 17: Capacidade de adsorção dos corantes MB (a) e MO (b) em função do pH do meio. Ilustração esquemática das forças de interação entre os corantes MB e MO e a matriz do hidrogel (c).....	67
Figura 18: Capacidade de adsorção dos corantes MB (a) e MO (b) em função da concentração inicial dos mesmos em solução.	68
Figura 19: Espectros de UV/Visível para a mistura de corantes em função do tempo de adsorção (a), espectros de UV/Visível para os corantes puros e mistura já adsorvida (b), ilustração do processo de adsorção e imagem fotográfica da solução de mistura antes e depois da adsorção (c).	70
Figura 20: Gráficos de PPO para adsorção de MB (a) e MO (b) no hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺ em diferentes concentrações de corante.....	71
Figura 21: Isotermas de Langmuir para a adsorção de MB (a) e MO (b) no hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺ a 25 °C.	74
Figura 22: Espectros de FTIR obtidos para o MB puro, para o hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺ antes e após a adsorção do MB (PAAc/PVA@Fe ³⁺ +MB) (a) e espectros obtidos o MO puro, para o hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺ antes e após a adsorção do MO (PAAc/PVA@Fe ³⁺ +MO) (b).....	77
Figura 23: Eficiência de remoção (a) e de dessorção (b) de uma mistura de corantes (MB:MO 1:1) pelo hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺ em ciclos consecutivos de reuso.	79
Figura 24: Eficiência de remoção de uma mistura de corantes (MB:MO 1:1) pelo hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺ virgem e autocurado em ciclos consecutivos de reuso.	80

Lista de tabelas

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de intumescimento do modelo de segunda ordem de Schott.	56
Tabela 2: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros calculados com base nas curvas tensão-deformação dos hidrogéis.	57
Tabela 3: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros calculados com base nas curvas tensão-deformação dos hidrogéis virgens e autocurados.	61
Tabela 4: Parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos PPO e PSO para o processo de adsorção dos corantes no hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺	72
Tabela 5: Parâmetros calculados a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção dos corantes MB e MO no hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺ a 25 °C.	73
Tabela 6: Comparação entre as capacidades de adsorção (q_{max}) de alguns adsorventes testados na remoção de MB da água.	81

Lista de equações

Equação (1) Grau de intumescimento.....	36
Equação (2) Modelo cinético de segunda ordem de Schott.....	36
Equação (3) Densidade de reticulação.....	37
Equação (4) Eficiência de autocura.....	37
Equação (5) Curva de calibração para MB.....	38
Equação (6) Curva de calibração para MO.....	38
Equação (7) Capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e).....	38
Equação (8) Capacidade de adsorção no tempo t (q_t).....	38
Equação (9) Porcentagem de remoção.....	39
Equação (10) Representação do modelo de pseudo-primeira ordem.....	39
Equação (11) Representação do modelo de pseudo-segunda ordem.....	40
Equação (12) Representação da isoterma de Langmuir.....	40
Equação (13) Coeficiente de separação (R_L).....	40
Equação (14) Representação da isoterma de Freundlich.....	40
Equação (15) Representação da isoterma de Temkin.....	41

Lista de abreviaturas

3D: Tridimensional

AAc: Ácido acrílico

AC: Eficiência de autocura

CEME-Sul/FURG: Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Universidade Federal do Rio Grande

DRX: Difração de raios-X

TGA: Análise termogravimétrica

DTG: Termogravimetria derivada

EDX: Energia dispersiva de raios-X

Fe³⁺: Íons férricos

FTIR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

HCl: Ácido Clorídrico

KPS: Persulfato de potássio

MB: Azul de metileno

MBA: *N,N*-Metileno-bisacrilamida

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

MO: Alaranjado de metila

Mw: Massa molar

NaOH: Hidróxido de Sódio

PAAc/PVA: Hidrogel a base de poli(ácido acrílico) e poli(álcool vinílico)

PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD: Hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ sem congelamento/descongelamento

PAAc/PVA@Fe³⁺: Hidrogel a base de poli(ácido acrílico) e poli(álcool vinílico), contendo íons metálicos (Fe³⁺)

PAAc: Poli(ácido acrílico)

PAAm: Poliacrilamida

PEO: Poli(óxido de etileno)

pH: Potencial hidrogeniônico

PPO: Pseudo-primeira ordem

PSO: Pseudo-segunda ordem

PVA: Poli(álcool vinílico)

PVA: Poli(vinil álcool)

PVP: Poli(vinil pirrolidona)

q_e : Quantidade de contaminante adsorvida por grama de hidrogel no equilíbrio

q_{max} : Quantidade máxima de contaminante adsorvida por grama de hidrogel

q_t : Quantidade de contaminante adsorvida por grama de hidrogel em um intervalo de tempo específico

rpm: Rotações por minuto

Sumário

1. Introdução	18
2. Objetivos	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. Revisão da Literatura	23
3.1 Corantes e seus prejuízos ao meio ambiente	23
3.2 Adsorção	25
3.3 Hidrogéis	26
3.4 Hidrogéis autocuráveis.....	28
3.5 Poli(ácido acrílico) (PAAc).....	30
3.5 Poli(álcool vinílico) (PVA)	31
4. Materiais e Métodos	33
4.1 Reagentes.....	33
4.2 Procedimentos experimentais	33
4.2.1 Preparo dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe ³⁺ e PAAc/PVA	33
4.3 Técnicas de Caracterização	34
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
4.3.2 Difração de raios-X (DRX)	34
4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	35
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
4.4 Grau de intumescimento e análise cinética	35
4.5 Análises de propriedades mecânicas e de autocura	36
4.6 Ensaio de adsorção	37
4.6.1 Seletividade	39
4.6.2 Cinética de adsorção	39
4.6.3 Isotermas de adsorção	40

4.7 Estudos de reuso dos hidrogéis	41
5. Resultados e discussão.....	41
5.1 Caracterização dos hidrogéis	41
5.3 Ensaio de intumescimento e análise cinética	53
5.4 Análises de propriedades mecânicas e Autocura.....	56
5.4 Estudos de adsorção dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de metila	62
5.4.1 Efeito da quantidade de adsorvente	62
5.4.2 Efeito do pH do meio	64
5.4.3 Efeito da concentração inicial de corante	67
5.4.4 Avaliação da adsorção seletiva	69
5.5 Cinética de adsorção e isothermas	70
5.5.1 Cinética de adsorção	70
5.5.2 Isothermas de adsorção	72
5.6 Mecanismo de adsorção	75
5.7 Estudo de reuso do hidrogel PAAc/PVA@Fe ³⁺	78
5.8 Comparativo com a literatura	80
6. Conclusão	83
7. Referências Bibliográficas	85

1. Introdução

A escassez de recursos hídricos está aumentando em todo o mundo devido ao crescente desequilíbrio entre a disponibilidade e o consumo de água doce. Associado a isso, o aumento da população assim como o rápido desenvolvimento industrial geram cada vez mais desafios para pesquisadores que buscam mitigar esse desequilíbrio. Dentre esses desafios, temos o tratamento de corpos hídricos contaminados com substâncias tóxicas e nocivas (metais pesados, pesticidas, corantes, petróleo bruto, etc.), os quais causam efeitos adversos ou danos à saúde de todo ecossistema (NAVAIE et al., 2022). Atualmente, a poluição da água por essas substâncias é um problema global que ameaça toda a biosfera e afeta a vida de milhões de pessoas em todo o mundo. A poluição da água não é apenas um dos fatores de risco globais mais importantes para doenças e morte, mas também contribui para a redução contínua da água potável disponível em todo o mundo (BOLISSETTY et al., 2019).

Segundo ZHANG et al. (2022), dentre as fontes orgânicas de poluição, os corantes são considerados os principais poluentes encontrados na água e em efluentes (industriais e domésticos). Uma das grandes fontes de poluição por corantes é o descarte industrial de resíduos em diversos corpos hídricos (ZHOU et al., 2019). Caso os corantes nesses afluentes não sejam removidos de forma satisfatória, diversos organismos vivos podem ser afetados mesmo em condições de concentração traço (OKORO et al., 2022). Dentre os corantes frequentemente listados como contaminantes da água temos o azul de metileno (MB), o qual é um corante catiônico, muito utilizado e de difícil degradação, podendo causar diversos problemas a vida aquática e humana, incluindo problemas no sistema respiratório, arritmia cardíaca e confusão mental (ELTAWAIL et al., 2020). Similarmente, o alaranjado de metila (MO) também é um dos corantes usados mais comuns nas indústrias de tingimento, sendo ele um corante bastante tóxico para os seres humanos e organismos aquáticos (ZHANG et al., 2017). Frente aos efeitos deletérios desses dois corantes, diversas técnicas tradicionais de tratamento de corpos hídricos contaminados pelos mesmos estão disponíveis, apresentando diferentes graus de sucesso. As técnicas tradicionais de tratamento incluem filtração, destilação, evaporação, osmose reversa, coagulação/floculação, entre outras (SOPHIA e LIMA, 2018).

Contudo, algumas dessas apresentam um alto custo de operação, dificuldades de aplicação e geração de lodo tóxico (BASHEER, 2018). Alternativamente, pesquisas vêm sendo realizadas com objetivo de viabilizar novas técnicas e materiais que tornem os processos tradicionais mais eficientes e com menor custo. A adsorção é, dentre essas técnicas, ideal para o tratamento de águas contaminadas por corantes devido ao seu baixo custo de aplicação, simplicidade de projeto e facilidade de operação (MOTA e FAJARDO, 2021). No que se refere à adsorção, além de investigações relativas ao processo em si, inúmeras pesquisas focam no desenvolvimento e aprimoramento de novos materiais adsorventes. Dentre os materiais desenvolvidos e comerciais para o processo de adsorção os hidrogéis poliméricos tem ganhado bastante foco devido sua multifuncionalização e grande hidrofiliabilidade (TOLEDO et al., 2020).

Hidrogéis são definidos como redes tridimensionais (3D) reticuladas, constituídas por polímeros hidrofílicos com grande capacidade de absorver e reter água. Esses materiais podem ser preparados a partir de fontes naturais e/ou sintéticas. As fontes sintéticas em sua grande maioria possuem estruturas bem definidas que podem ser modificadas para obter-se hidrogéis com propriedades mecânicas interessantes para sua determinada aplicação, destacando a vantagem de se utilizar bases sintéticas (AHMED, 2015; HOFFMAN, 2012). No entanto, alguns tipos de hidrogéis existentes, geralmente reticulados quimicamente e com uma única rede polimérica, apresentam propriedades mecânicas pobres, como baixa resistência mecânica e grande fragilidade. Para melhorar o desempenho mecânico dos hidrogéis, pesquisadores têm explorado algumas metodologias inovadoras, dentre as quais temos, a síntese de hidrogéis supramoleculares (APPEL et al., 2012), de múltiplas redes (CUI et al., 2019) e inteligentes (JING et al., 2019).

Dentro da classe de hidrogéis inteligentes e de múltipla rede, uma classe que chama bastante atenção são os hidrogéis com propriedades de autocura. Esse tipo de hidrogel tem como característica principal a recuperação da força mecânica e estrutural após as interações moleculares serem rompidas, em termos gerais é a capacidade do hidrogel retornar ao seu estado original após uma fratura (GUO et al., 2019). Hidrogéis com a propriedade de autocura, boas propriedades mecânicas e resistentes à fraturas podem ser obtidos usando metodologias que combinem ligações covalentes, ligações covalentes

dinâmicas, ligações não covalentes, interações eletrostáticas, entre outras (CAO et al., 2021; TALEBIAN et al., 2019). Dentre esses métodos, a combinação entre ligações covalentes, ligações de hidrogênio e ligações iônicas dinâmicas utilizando cátions metálicos como, por exemplo, Fe^{3+} ou Zn^{2+} demonstram ser um sistema interessante e robusto. Tendo em vista que quando um hidrogel é submetido a tensões mecânicas as primeiras ligações a serem rompidas são as ligações físicas (de menor energia), assim, as ligações covalentes auxiliam estabilizando a rede polimérica (WENG et al., 2018).

Com base no exposto acima, esse trabalho apresenta um estudo acerca da síntese de um hidrogel contendo múltiplas redes poliméricas, com base em dois polímeros sintéticos; o poli(álcool vinílico) (PVA) e o poli(ácido acrílico) (PAAc). Ambos foram selecionados devido sua atoxicidade, hidrofiliabilidade e facilidade de interação dos grupos funcionais aniônicos ($-\text{COO}^-$) do PAAc com cátions de Fe^{3+} . Essa última pode induzir uma propriedade de autocura nos hidrogéis sintetizados, devido às ligações iônicas dinâmicas formadas entre o íon metálico e a rede polimérica como disposto na **Figura 1** (MOZHDEHI et al., 2014). O PVA pode ainda favorecer a reticulação do hidrogel uma vez que seus grupos hidroxila ($-\text{OH}$) podem formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A fim de demonstrar a viabilidade de aplicação do hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} , o mesmo foi utilizado como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso, mais especificamente os corantes. Esse tipo de aplicação exige que o material utilizado apresente resistência mecânica e estrutural uma vez que essa é uma premissa para que não haja contaminação secundárias e que o adsorvente seja passível de reuso (KUMAR et al., 2022).

Em suma, espera-se que o hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} seja um potencial adsorvente com grande robustez devido as suas múltiplas redes reticuladas, que podem conferir uma boa resistência a fraturas. Ainda sua capacidade de autocura e resistência mecânica pode reduzir drasticamente as chances de contaminações secundárias por fragmentações do hidrogel, tornando-o muito seguro. Além disso, a autocura pode beneficiar o processo de reutilização do material com o objetivo de se manter efetivo por mais tempo na adsorção dos corantes.

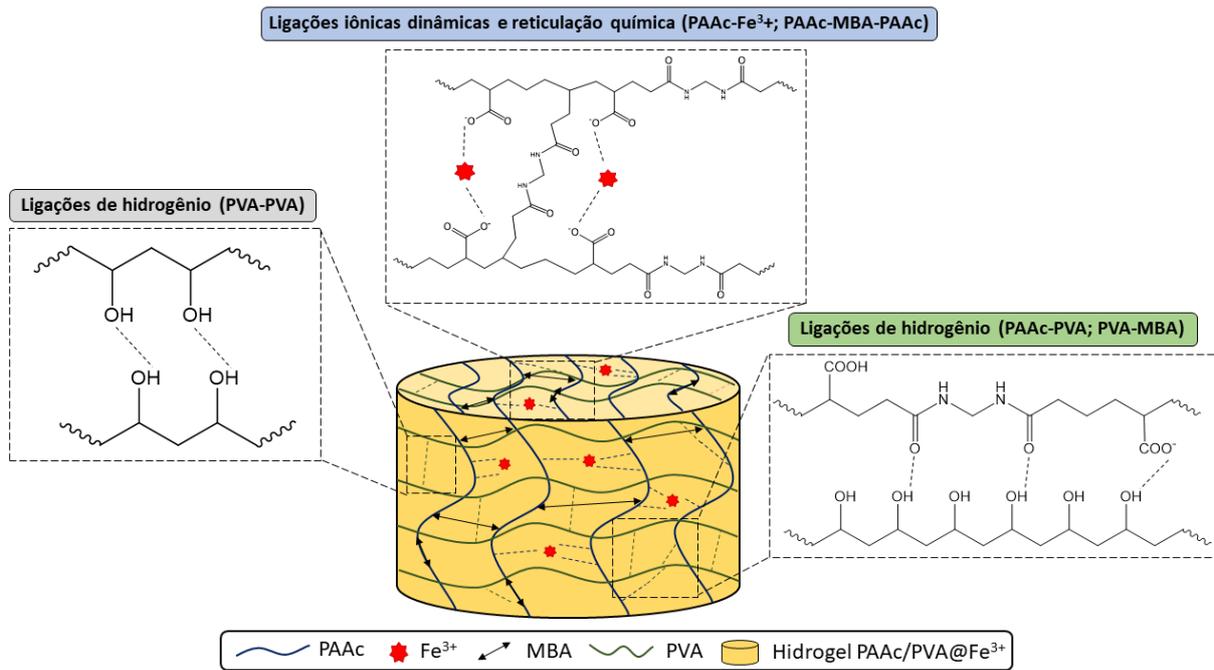


Figura 1: Ilustração demonstrando as múltiplas possibilidades de reticulação do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Sintetizar um hidrogel à base de PAAc, PVA e íons Fe^{3+} e avaliá-lo na adsorção seletiva de corante catiônico em água.

2.2 Objetivos específicos

- i. Desenvolver uma metodologia para o preparo de hidrogéis com múltiplas redes poliméricas;
- ii. Caracterizar as propriedades físico-químicas, morfológicas, mecânicas e de intumescimento dos hidrogéis obtidos;
- iii. Avaliar a capacidade de autocura do hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} ;
- iv. Avaliar a cinética e o mecanismo de adsorção de MB e MO pelo hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} ;
- v. Avaliar a capacidade de adsorção seletiva e de reuso do hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} .

3. Revisão da Literatura

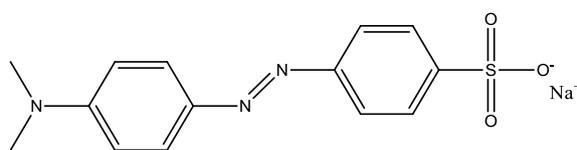
3.1 Corantes e seus prejuízos ao meio ambiente

É inegável a evolução industrial e tecnológica que a humanidade experimentou no último século. Um dos setores que mais evoluiu foi o de pigmentos devido à sua importância para outras áreas de manufatura. Cerca de 50 a 100 anos atrás eram usados pigmentos naturais, derivados de minérios e plantas, para fazer o tingimento de roupas, paredes, entre outras aplicações. Entretanto, esses pigmentos naturais apresentavam uma baixa fixação e durabilidade, fazendo com que a indústria se mobilizasse para desenvolver pigmentos sintéticos, o que trouxe diversos benefícios como a qualidade e a durabilidade dos pigmentos utilizados nas indústrias têxteis (BENKHAYA, et al, 2020). Porém, um outro problema veio atrelado a essa grande evolução produtiva nas indústrias têxteis, o maior risco de contaminação, devido principalmente à alta taxa de produção de resíduos e efluentes.

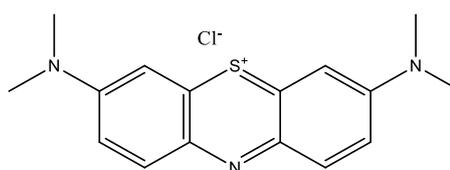
Atualmente, a contaminação de águas devido a incapacidade das indústrias têxteis de descartar suas águas residuais adequadamente tem gerado preocupações em todo mundo. Segundo OLISAH et al. (2021), as indústrias têxteis são os principais contribuintes para a economia global e a poluição ambiental em muitos países, incluindo a China e os estuários sul-africanos. As águas residuais oriundas dessas indústrias contendo corantes são um agente de poluição significativo, onde a presença desses corantes na água diminui a penetração da luz solar influenciando o processo de fotossíntese e afetando tanto a fauna quanto a flora aquática (BERRADI et al., 2019). Inegavelmente, esse tipo de contaminante também afeta a saúde humana (ISIK et al., 2019). De acordo com a literatura, 280.000 toneladas de corantes sintéticos são descartados como resíduos no meio ambiente por ano (DOMACENA et al, 2020). Esses corantes são bastante estáveis e geralmente resistem à biodegradação, além da difícil degradação em água (FATHIMA et al., 2018).

Os corantes orgânicos sintéticos geralmente são classificados com base nos grupos cromóforos presentes em suas estruturas. De maneira geral, temos os corantes reativos, complexados com metais, básicos, ácidos, e azo como os mais representativos (BENKHAYA et al., 2020). Dentre os corantes dispersos no nosso meio ambiente os corantes do grupo azo são os mais encontrados e

representam mais de 50% do total desse tipo de contaminante. Corantes dessa classe estão entre os mais persistentes devido à natureza recalcitrante e comportamento não biodegradável (JAMIL et al., 2020). Corantes sintéticos catiônicos como o MB e azo aniônicos como o MO (**Figura 2**) são muito utilizados e quando encontrados no meio ambiente aquático podem causar diversos efeitos adversos à fauna, flora e aos humanos (efeitos mutagênicos e cancerígenos). Dessa forma, a remoção desses corantes (MB e MO) de ambientes aquáticos é de grande importância conforme destacado por vários autores (AHMED et al., 2016; ALAKHRAS et al., 2020; MONDAL et al., 2015).



Alaranjado de metila (MO)



Azul de metileno (MB)

Figura 2: Estruturas químicas do alaranjado de metila (MO) e do azul de metileno (MB).

Conforme demonstrado na **Figura 2**, MB e MO possuem estruturas aromáticas e com membros carregados, as quais são extremamente estáveis em água e difíceis de serem degradados por microrganismos comuns (SHARMA et al., 2017). Atualmente, diversas técnicas estão sendo aplicadas para a remoção desses corantes de ambientes aquáticos, como ultrafiltração, coagulação/floculação, osmose reversa, degradação química e troca iônica (AHMADI e GANJIDOUST, 2021). Entretanto, alguns desses processos possuem limitações práticas devido aos custos inerentes aos mesmos, baixa aplicabilidade em larga escala e até mesmo a possibilidade de geração de resíduos mais tóxicos que os próprios corantes (poluição secundária) (FRANCA et al., 2020). Por outro lado, o processo de adsorção se destaca pois apresenta eficácia para tratar poluentes que estão dissolvidos no meio, mesmo após outros

processos de tratamento. A adsorção possui vantagens quando comparada à outras, por ser um processo que elimina grande parte da geração de resíduos secundários, ter uma aplicabilidade mais simples e de baixo custo (LIAN et al., 2019).

3.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de interface físico-químico de separação, onde ocorre a transferência em massa das substâncias que estão na fase fluída (líquido ou gás) para a superfície da fase sólida (material adsorvente). Sendo conhecido como adsorvato a molécula que está na fase fluída e adsorvente a superfície sólida (STÄHELIN et al., 2018).

De forma geral, o fenômeno de adsorção pode ocorrer por quimissorção ou fisissorção. A quimissorção ocorre devido à formação de ligações com alta energia, semelhante a ligações covalentes entre o adsorvato e o adsorvente, sendo um processo irreversível e menos comum de ocorrer. A fisissorção se dá por interações de baixa energia entre o adsorvente e o adsorvato como, por exemplo, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, etc. Visto que estas forças de interação são menos intensas e não realizam ligações covalentes em si, a fisissorção é um processo de caráter reversível (GHOSH et al., 2022), ainda, nos processos de adsorção reversíveis o adsorvente pode ser regenerado, resultando em economia de custos (GIL et al., 2011). A eficiência de sorção do adsorvente está relacionada com inúmeros fatores que influenciam diretamente o processo como pH, quantidade de adsorvente, concentração inicial, tempo de contato e temperatura (GHOSH et al., 2022). Não podemos esquecer também que a natureza química do adsorvente e do adsorvato contribuem de forma muito expressiva na eficiência geral do fenômeno de adsorção (MOHAMMADZADEH et al., 2018a). A adsorção tem sido considerada uma técnica muito válida para a descontaminação de águas quando comparada a outras técnicas, tendo em vista as propriedades interessantes já destacadas no tópico anterior. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, grande estabilidade e capacidade de adsorção (MAGDALENA, 2010).

Nesse sentido, diversos materiais são utilizados como adsorventes de contaminantes orgânicos, onde o mais utilizado é o carvão ativado, pois apresenta uma alta capacidade de adsorção, o que está diretamente relacionado com sua alta área de superfície (RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA et al., 2022). Embora a capacidade de adsorção do carvão ativado ser elevada, o seu uso se torna um pouco moroso e caro, onde a superfície desse carvão deve passar por tratamentos químicos e a sua reutilização é limitada devido a difícil recuperação e regeneração (HONORATO et al., 2015). Nesse sentido, os adsorventes poliméricos surgem como uma alternativa ao carvão ativado. Geralmente, adsorventes poliméricos apresentam propriedades mecânicas interessantes, diversidade de grupos funcionais, estabilidade térmica, fácil recuperação, regeneração e boa capacidade de adsorção (TANG et al., 2020). Em resumo, adsorventes poliméricos são uma alternativa viável e eficaz para a adsorção de compostos orgânicos em soluções aquosas. Dentre os materiais poliméricos, destacam-se os hidrogéis, que conforme visto na literatura, têm sido amplamente utilizados como adsorventes de diversos contaminantes orgânicos em meios aquáticos (LI et al., 2021; TAMER; et al, 2022).

3.3 Hidrogéis

De maneira geral, os hidrogéis tem ganhado foco de pesquisas devido as suas vantagens competitivas. Eles são materiais sólidos 3D formados por polímeros hidrofílicos devido as suas interações ou ligações, geralmente chamadas de reticulações. Esse processo de reticulação é dado pela interação ou ligação, entre uma ou mais cadeias poliméricas, e elas podem ser físicas (interação de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, entre outras) ou químicas (ligações covalentes) (JING et al., 2019). Os hidrogéis podem ser sintetizados a partir de polímeros de fontes naturais e/ou sintéticas. Hidrogéis sintetizados a partir de polímeros naturais podem apresentar propriedades mecânicas não satisfatórias (menor maleabilidade e fragilidade) e por serem menos estáveis, ocasionalmente algumas substâncias secundárias, dependendo do meio de aplicação, podem ser liberadas (LIN e METTERS, 2007). Hidrogéis formados por polímeros sintéticos em sua grande maioria possuem estruturas bem definidas que podem ser modificadas para obter-se

propriedades mecânicas interessantes, destacando a vantagem de se utilizar bases sintéticas em algumas aplicações (AHMED, 2015). A busca por hidrogéis com maior resistência mecânica se dá pela expectativa de economia na reutilização e/ou recuperação destes materiais, o que ainda é um grande desafio para os hidrogéis convencionais pois tendem a perder tenacidade mecânica e podem acabar rompendo após o intumescimento na água.

Nos últimos anos, avanços significativos no desenvolvimento de hidrogéis mais resistentes está sendo alcançado. Visando otimizar a estrutura de redes poliméricas, técnicas como a síntese de hidrogéis com múltiplas redes tem se mostrado promissora. Hidrogéis de múltiplas redes geralmente são constituídos por redes reticuladas fisicamente (ligações de sacrifício) e redes reticuladas covalentemente (ligações estruturais), essas que por sua vez permitem que o hidrogel se mantenha estável mesmo com o rompimento de outras ligações (YU et al., 2019). O mecanismo que permite que os hidrogéis de múltiplas redes sejam flexíveis e resistentes se deve a combinação desses dois tipos de reticulação já destacados, onde as redes físicas podem dissipar energia e manter a elasticidade, integrado ao mecanismo de rigidez das reticulações covalentes para produzir hidrogéis funcionais e de alta tenacidade (ZHUANG et al., 2018).

Como alguns trabalhos já destacam, a combinação de duas ou mais redes poliméricas em termos gerais é benéfica para contornar as limitações mecânicas de hidrogéis de única rede. Além de serem mecanicamente mais estáveis, como vimos, esse tipo de hidrogel geralmente possui em sua matriz uma maior variedade de grupos funcionais (podendo atuar como sítios ativos de adsorção), além da capacidade de responder a estímulos externos como, por exemplo, variações de pH, temperatura e forças iônicas (GHARAKHLOO e KARBARZ, 2022). Com base no que foi dito, uma classe de materiais pouco explorada ainda na remediação ambiental e que consegue suprir as necessidades dos procedimentos adsortivos são os hidrogéis autocuráveis, onde sua principal vantagem é a capacidade de se regenerar espontaneamente de fraturas (rompimento da estrutura física do hidrogel). As principais características desse tipo de material são detalhadas na seção seguinte.

3.4 Hidrogéis autocuráveis

Conforme destacado por GHARAKHLOO e KARBARZ (2022). Um hidrogel com propriedades de autocura por via de regra, após sofrer danos mecânicos, deformação ou degradação química, pode recuperar suas propriedades originais quando seus fragmentos são colocados em contato. Essa autocura é baseada na clivagem e reforma de ligações dinâmicas, devido a estímulos externos ou de forma autônoma, como ilustrado na **Figura 3**.

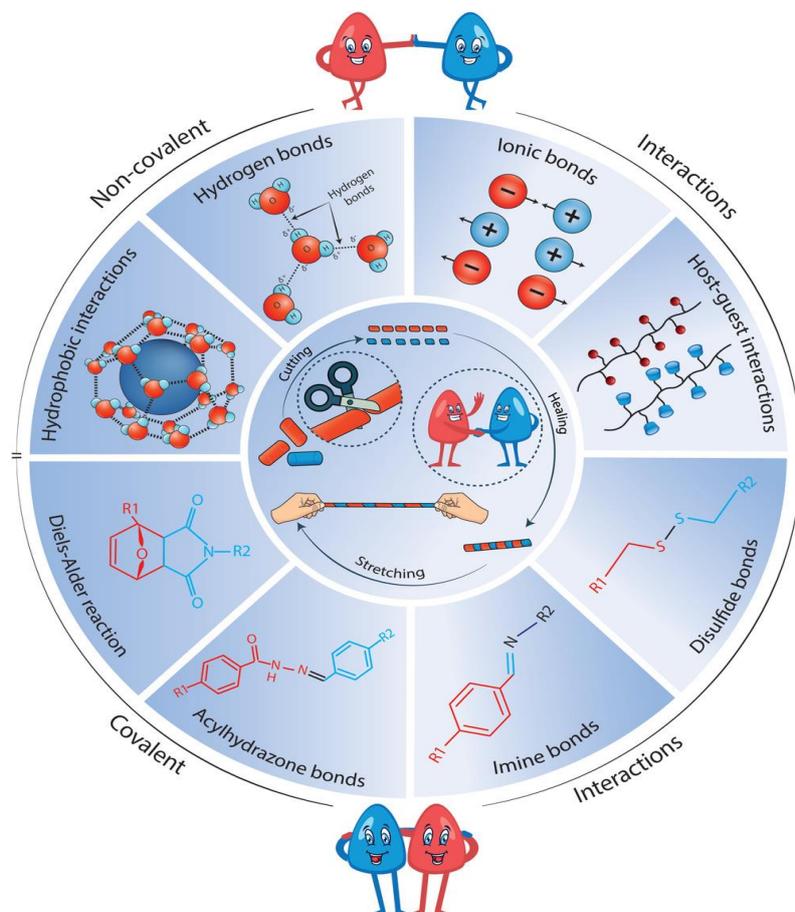


Figura 3: Mecanismos de autocura. **Fonte:** TALEBIAN et al. (2019).

Os mecanismos para que ocorram a autocura são variados e podem ser divididos em ligações covalentes dinâmicas, incluindo ligações dissulfeto, reações Diels-Alder, bases de Schiff (ligações de imina), etc. Neste caso, quebrar e refazer as ligações covalentes requer temperatura e/ou pH apropriados, a presença de um agente oxidante e irradiação de luz (GUO et al., 2017; LU et al., 2020). Já o mecanismo de ligações dinâmicas não covalentes

mais conhecidos como hidrogéis de autopreparação é baseado, por exemplo, em ligações de hidrogênio, ligações iônicas dinâmicas do tipo metal-ligante (interações iônicas), interações *host-guest*, interações hidrofóbicas, entre outras. Não só isso, essas interações podem ser usadas em conjunto para a obtenção de um hidrogel com boas propriedades mecânicas (NARANJO et al., 2020; ZHANG et al., 2020). Mas para isso ocorrer, na maioria das vezes o hidrogel precisa de uma multifuncionalização que pode ser obtida a partir da combinação de várias redes poliméricas.

No caso dos hidrogéis de múltiplas redes poliméricas com reticulações físicas e químicas, a primeira rede é fisicamente ligada por meio de ligações de hidrogênio ou interações iônicas. Por exemplo, no caso dos hidrogéis de ágar/Poliacrilamida (PAAm), conforme relatado por CHEN et al. (2014), a primeira rede é formada por ágar fisicamente reticulado, enquanto a segunda rede é formada pelo reticulante químico *N,N*-Metileno-bisacrilamida (MBA), capaz de reticular cadeias de PAAm. Este trabalho sugeriu que o fenômeno de resistência da matriz polimérica de múltiplas redes é baseado principalmente no mecanismo de *chain pulling out* (CHEN et al., 2014). De acordo com esse mecanismo, durante a deformação mecânica do hidrogel, a rede de ágar se desprende progressivamente dos feixes helicoidais de ágar agregados (redes físicas), enquanto as reticulações químicas mantêm a estrutura principal do hidrogel. Este processo de deformação mecânica até a fratura em hidrogéis de múltiplas redes geralmente seguem a lógica apresentada pelos autores. Além disso, a zona fraturada do hidrogel pode se curar com o auxílio de forças externas como energia térmica, ou sem auxílio das mesmas, apenas o tempo de contato (autorreparáveis).

Devido à essa capacidade de autocura, esse tipo de hidrogel têm sido investigada por vários pesquisadores, os quais demonstram que os mesmos são promissores em diversas aplicações, como *scaffolds* (CHANG et al., 2022), liberação controlada de drogas (ZHOU et al., 2022), remoção de metais em resíduos industriais (CAO et al., 2021), entre outras. Entretanto, o uso desses hidrogéis ainda é pouco explorado na remediação ambiental de contaminantes orgânicos, como os corantes.

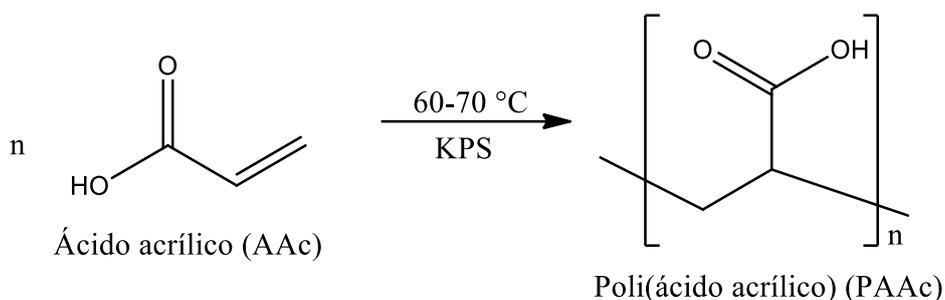
Contudo, a seleção de polímeros e constituintes da matriz polimérica de um hidrogel autocurável é de muita importância, pois são os grupos funcionais

dos mesmos que irão ser responsáveis por tal propriedade. JING et al. (2019) realizou um estudo de síntese e caracterização de hidrogéis auto-curáveis com o uso de uma macromolécula multifuncionalizada (gelatina), dois polímeros sintéticos (PVA e PAAc) e íons de ferro, onde os autores destacaram a grande resistência mecânica dos hidrogéis obtidos e a capacidade de autocura por diversos mecanismos, oriundos das multifuncionalizações dos reagentes utilizados. A combinação de redes poliméricas distintas proporciona a autocura com diferentes mecanismos como vistos na **Figura 3**. Acredita-se então que a utilização de polímeros como o PAAc e o PVA sejam promissores para a síntese de hidrogéis auto-curáveis, tendo em vista seus grupos funcionais hidroxila e carboxílico (GUO et al., 2016; ZHANG; et al., 2012).

3.5 Poli(ácido acrílico) (PAAc)

Polímeros acrílicos são compostos poliméricos baseados no ácido acrílico (AAc), seus homólogos e derivados, sendo que os principais compostos comerciais são obtidos à base de ácido acrílico e metacrílico, ésteres de ácido acrílico e metacrílico. Um dos principais polímeros desta família é o poli(ácido acrílico) (PAAc), muito utilizado por sua alta transparência e fácil coloração, possuindo ainda boas propriedades térmicas e mecânicas (RITTHIDEJ, 2011). Algumas propriedades interessantes do PAAc é que ele é um polímero solúvel em água, dioxano, etanol, metanol e álcool isopropílico (solventes polares próticos), e insolúvel em benzeno, acetona e outros (SWIFT, 2002). O mesmo é obtido a partir da polimerização via radicais livres do AAc, como demonstrado no **Esquema 1**. O PAAc tem forte natureza aniônica e, em pH acima de 4,25 temos a ionização dos grupos carboxílicos formando os íons carboxilatos e prótons (FENG et al., 2018). Ademais, ele possui boa compatibilidade com biomateriais, também sendo aplicado como agente espessante em tintas, no campo de adesivos, nas formulações de produtos farmacêuticos, em cosméticos e na agricultura (KACZMAREK e SZALLA, 2006). A característica ionizável do PAAc o auxilia no aumento da força iônica e da sensibilidade ao pH do hidrogel. Além disso, ele pode ser usado em combinação com alguns outros polímeros para produzir hidrogéis de múltiplas redes como poli(álcool vinílico) (PVA) (JING et al., 2019), poli(vinil pirrolidona) (PVP) (KACZMAREK e SZALLA, 2006),

poli(óxido de etileno) (PEO) (KACZMAREK e SZALLA, 2006) e quitosana (KHOSRAVI et al., 2022), entre outros. O PAAc pode dar origem a um hidrogel por meio de reticulações químicas (ligações covalentes), por meio da utilização de um agente reticulante químico (MBA), essa que é uma metodologia para obtenção de hidrogéis bastante utilizada (JING et al., 2019). Ainda, ele pode ser reticulado fisicamente, por ligações de hidrogênio e interações iônicas devido sua natureza carregada (MOHAMMADZADEH et al., 2018b). A combinação com outros polímeros como já citado gera hidrogéis com propriedades diferentes das propriedades de cada polímero isolado, por exemplo, maior flexibilidade, maior resistência mecânica e maior hidrofiliçidade. Entretanto, o seu uso para remediação de contaminantes ambientais é ainda um pouco limitado (DHOTE et al., 2018).

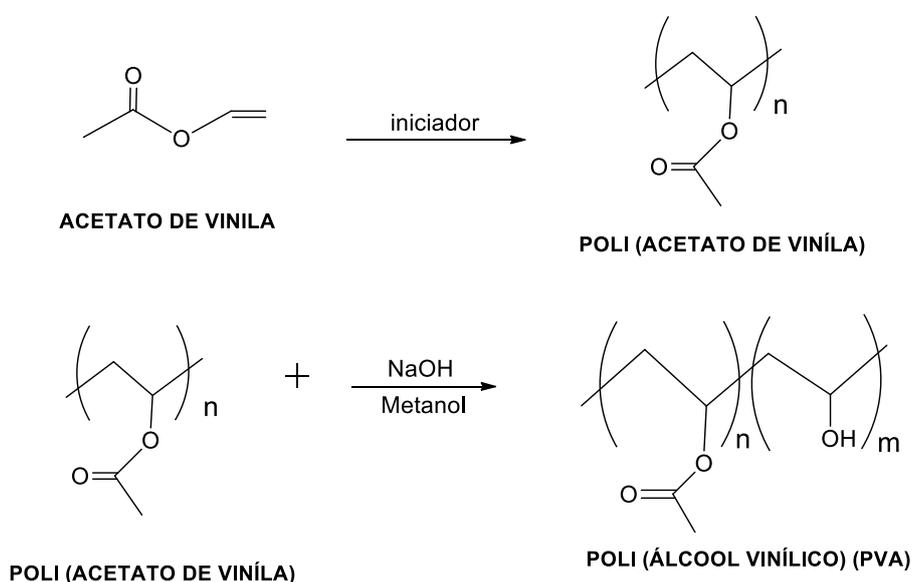


Esquema 1. Polimerização do AAc utilizando um iniciador térmico radicalar (persulfato de potássio (KPS)).

3.5 Poli(álcool vinílico) (PVA)

O PVA é um polímero sintético, semicristalino e solúvel em água. Comercialmente, a obtenção deste polímero (**Esquema 2**) ocorre através da polimerização do monômero acetato de vinila para poli(acetato de vinila) (PVAc), seguido pela hidrólise dos grupos acetato formando uma cadeia polimérica com grupos hidroxilas pendentes, o PVA (JODAR, 2014). O grau de hidrólise pode ser diferente dependendo da quantidade de álcool e base usada na reação, podendo afetar as propriedades do PVA e a aplicação alvo. Graus de hidrólise mais baixos levam a mais liberdade de movimento das cadeias, adequados para materiais macios, enquanto graus mais altos resultam em aplicações como agentes de fortalecimento (GAAZ et al., 2015).

Além disso, devido a suas características como boa estabilidade térmica, biodegradabilidade, ser ingerível e não tóxico (LI et al., 2020), ele é usado em muitas aplicações em diversos campos científicos. Exemplos disso são, engenharia de tecidos (CANADAS et al., 2018; RODRIGUES et al., 2022), materiais antibacterianos (MALLAKPOUR e LORMAHDIABADI, 2020), blindagem UV (FANG et al., 2021), fotocatalisador (JANANI et al., 2022), tratamento de água (MALLAKPOUR e HATAMI, 2019), cicatrização de feridas (SEM et al., 2022), entrega de fármacos (HU et al., 2022), entre outras aplicações.



Esquema 2. Mecanismos de obtenção do poli(álcool vinílico) (PVA).

A utilização do PVA na obtenção de hidrogéis já é bastante abordada na literatura. KARIMZADEH et al. (2022) realizaram a síntese de um hidrogel contendo nanopartículas de ouro incorporadas em uma matriz de PVA para a determinação de morfina no plasma sanguíneo. ZHANG et al. (2012) sintetizaram hidrogéis a base de PVA pela técnica de reticulação por congelamento/descongelamento, os autores conseguiram obter hidrogéis com capacidade de se regenerar mecanicamente sem nenhum estímulo externo.

Dentre as metodologias de reticulação aplicadas ao PVA, o processo congelamento/descongelamento é o mais utilizado, este método é simples, fácil e eficaz, podendo servir como uma rede auxiliar no processo de autocura. Os hidrogéis de PVA reticulados por esse método possuem suas cadeias

interligadas por ligações de hidrogênio, gerando uma possível maior resistência mecânica aos materiais obtidos a partir do PVA (SHARMA e TIWARI, 2020). Nesse sentido, o uso desse polímero sintético para a obtenção de um hidrogel é bastante benéfica para diversos tipos de aplicação, principalmente para aplicações ambientais.

4. Materiais e Métodos

4.1 Reagentes

- Ácido acrílico (AAc) anidro, 99% (Sigma-Aldrich, EUA);
- PVA com grau de hidrólise de 99% e massa molar (M_w) entre 85000 - 124000 g/mol (Sigma-Aldrich, EUA);
- N,N-Metileno-bisacrilamida (Sigma-Aldrich, EUA);
- Persulfato de potássio (KPS) (P.A., Synth, Brasil);
- Cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (P.A., Synth, Brasil);
- Ácido clorídrico 37% (HCl) (P.A., Synth, Brasil);
- Hidróxido de Sódio (NaOH) (P.A., Synth, Brasil);
- Álcool etílico (P.A., Merck, EUA);
- Azul de metileno (MB) 97% (Fluka, Suíça);
- Alaranjado de metila (MO) (Acros-Organics, EUA).

4.2 Procedimentos experimentais

4.2.1 Preparo dos hidrogéis PAAc/PVA@ Fe^{3+} e PAAc/PVA

O hidrogel PAAc/PVA@ Fe^{3+} foi preparado seguindo uma metodologia *one-pot* (procedimentos feitos em sequência e sem a necessidade de etapas de purificação). Primeiramente, 600 mg de PVA foi adicionado em um balão de fundo redondo e solubilizado em 6 mL de água destilada, por 1 h à 90 °C com o auxílio de um agitador magnético. Posteriormente, a solução foi resfriada a 30 °C, 11 mg de Fe^{3+} , 2 mL de AAc e 2 mg de MBA foram adicionados ao sistema, que permaneceu sob agitação por 30 min. A razão mássica entre PVA e AAc foi de aproximadamente 1:3, enquanto que a razão entre PVA+AAc e Fe^{3+} foi de 100:0,5. Após homogeneização, 20 mg de KPS previamente dissolvidos em 1 mL de água destilada foram adicionados à solução, a qual foi posteriormente

transferida para moldes de polipropileno (15 mm Ø). Os moldes foram fechados com auxílio de Parafilm® e deixados em estufa a vácuo por 3 h à 60 °C, a fim de promover simultaneamente a polimerização do AAc e reticulação com MBA. Na sequência, o hidrogel obtido foi retirado do molde e imediatamente congelado a -20 °C durante 12 h. Após esse período, o sistema foi submetido a 3 ciclos de congelamento/descongelamento (congelamento por 1 h e descongelamento por 30 min). Essa etapa visou promover a reticulação física do hidrogel. Após o último ciclo, o hidrogel foi novamente congelado a -20 °C, por 12 h e, então seco por liofilização (Liofilizador, Liotop modelo L101, -55 °C por 24 h).

O hidrogel PAAc/PVA foi sintetizado utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente a única diferença está na etapa de adição dos íons Fe³⁺ que não ocorreu. Ainda para fins comparativos foram sintetizados também hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ que não foram submetidos ao processo de congelamento/descongelamento, nomeados PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD.

4.3 Técnicas de Caracterização

Os materiais e polímeros precursores e os hidrogéis obtidos a partir deles foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), análises termogravimétricas (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR foram obtidos utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR-Affinity-1 (Japão). Para as análises, foram preparadas pastilhas contendo as amostras sólidas previamente trituradas e misturadas a KBr anidro. As análises foram realizadas em um intervalo de comprimento de onda de 600 a 3800 cm⁻¹ com uma resolução de 2,0 cm⁻¹ e 128 varreduras por amostra.

4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em convênio com outra instituição (CEME-Sul/FURG). As medidas de DRX foram feitas em um difratômetro da marca Siemens, modelo D500 (Alemanha) equipado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), utilizando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 1,75 mA. As medidas foram feitas em um ângulo de varredura (2θ) de 5 a 70 $^\circ$, com resolução de 0,02 $^\circ$ e velocidade de varredura de 2 $^\circ$ /min. As amostras foram analisadas na forma de pó.

4.3.3 Análise termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento SDT Q600, da marca TA Instruments, modelo TA60 (EUA) em uma faixa de temperatura de 30 a 700 $^\circ\text{C}$, sob um fluxo de N $_{2(g)}$ de 20 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Amostras com peso entre 0,1 a 10,0 mg foram pesadas previamente e, então, colocadas em um portador de amostras de platina.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV foi realizada em convênio com outra instituição (CEME-Sul/FURG). A avaliação morfológica das amostras PAAc/PVA@Fe $^{3+}$ e PAAc/PVA foram realizadas a partir de imagens obtidas com auxílio de um MEV da marca JEOL, modelo JSM-6610LV (EUA). Para a aquisição das imagens, a porção superficial de cada amostra fraturada foi previamente metalizada com uma fina camada de Au em um metalizador da marca DentonVacuum, modelo Desky (EUA). Feito isso, as imagens foram obtidas a partir de regiões de superfície e de fratura das amostras (utilizando NL $_2$) utilizando uma aceleração potencial de 10 kV.

4.4 Grau de intumescimento e análise cinética

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe $^{3+}$ e PAAc/PVA foram avaliadas variando o pH do meio (água destilada). Para determinação deste parâmetro, inicialmente o pH do meio de intumescimento foi ajustado para os seguintes valores 2, 4, 6, 8 ou 10 usando soluções padrões de HCl ou NaOH (1,0 mol/L) com o auxílio de um pHmetro. Posteriormente, as

amostras previamente secas e pesadas (0,05 g) de ambos os hidrogéis foram imersas nessas soluções (50 mL) com diferentes valores de pHs e mantidas à temperatura ambiente sob agitação orbital moderada. Em determinados intervalos de tempo, os hidrogéis intumescidos eram removidos da solução, o excesso de água era cuidadosamente removido e eles seguiam para a pesagem em balança analítica. O procedimento experimental foi realizado em duplicata para cada amostra. A partir das massas registradas para cada hidrogel em função do tempo, o grau de intumescimento foi calculado utilizando a **Equação 1**.

$$\text{Grau de intumescimento (\%)} = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

Onde, m_s (g) é a massa do hidrogel seco e m_i (g) a massa do hidrogel intumescido em um intervalo de tempo t .

Para melhor compreensão do processo de intumescimento e de sua cinética, o modelo cinético de segunda ordem de Schott (**Equação 2**) foi utilizado para tratar os dados experimentais (SCHOTT, 1992).

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{kS_e^2} + \frac{1}{S_e} t \quad (2)$$

Onde, S_t e S_e (g/g) representam a razão de intumescimento no tempo t (min) e equilíbrio, respectivamente, k (g/g min) é a constante de intumescimento.

4.5 Análises de propriedades mecânicas e de autocura

As propriedades mecânicas dos hidrogéis obtidos PAAc/PVA@Fe³⁺ (com e sem etapa de congelamento/descongelamento) e PAAc/PVA foram avaliadas utilizando um Texturômetro TA.XT Plus, Extra Lab (Brasil). As análises feitas consistiam na compressão das amostras, que se encontravam em um formato cilíndrico de 21 x 14 mm (diâmetro x altura), e na observação do estresse gerado. A partir da região linear de comportamento mecânico nas curvas de tensão-deformação foi possível obter informações significativas do comportamento dos hidrogéis. Foi aplicado a regressão linear nessa fração e obteve-se o módulo de

elasticidade (E) que é dado pela angulação desta reta. A densidade de reticulação foi calculada utilizando a **Equação 3**, com base no trabalho de CHUNG e WASHBURN (2012).

$$N = \frac{E}{3k_B T} \quad (3)$$

Onde, N ($1/m^3$) é a densidade efetiva de reticulação, E (kPa) é o módulo de elasticidade, k_B (J/K) é a constante de Boltzmann e T (K) é a temperatura absoluta.

A capacidade de autocura do hidrogel foi investigada comparando os testes de compressão das amostras virgens e curadas. Para o processo de cura, uma amostra cilíndrica foi cortada em dois segmentos em um corte transversal no centro. Em seguida, as duas superfícies recém cortadas foram colocadas em contato na ausência de fatores externos ou de aplicação de pressão. Para evitar a evaporação de água, as amostras foram envoltas em filmes de polietileno e armazenadas à temperatura ambiente por 8 h. Finalmente, os hidrogéis curados foram comprimidos mecanicamente para investigar as propriedades de autocura dos hidrogéis.

A eficiência de cura (AC) foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$AC(\%) = \frac{F_c}{F_0} \times 100 \quad (4)$$

onde F_c (MPa) é a força de compressão do hidrogel curado e F_0 (MPa) é a força de compressão original do hidrogel virgem. Os valores médios e erros foram obtidos de pelo menos três amostras independentes.

4.6 Ensaios de adsorção

A capacidade de adsorção do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ foi testada na remoção dos corantes MB e MO a partir de soluções aquosas utilizando ensaios em batelada. Os ensaios foram conduzidos em Erlenmeyers de 250 mL contendo a solução estoque de MB ou MO (50 mL) e mantidos sob um agitador orbital (100

rpm). Amostras secas do hidrogel foram colocadas nos Erlenmeyers e após intervalos de tempo pré-definidos alíquotas de 4 mL eram retiradas e analisadas por espectrometria de UV-Vis (Perkin Elmer, modelo Lambda 25, EUA). As medidas de absorvância foram feitas no comprimento de onda (λ) de 664 nm para as soluções de MB e 464 nm para as soluções de MO. Os dados de absorvância foram convertidos para concentração utilizando uma curva de calibração previamente construída em meio aquoso. Abaixo seguem as **Equações 5 e 6** relativas às curvas de calibração para o MB e MO, respectivamente.

$$y = 0,12785x + 0,00599 \quad (R^2 \sim 0,999) \quad (5)$$

$$y = 0,06836x + 0,03230 \quad (R^2 \sim 0,999) \quad (6)$$

Onde, y é a absorvância medida no equipamento e x (mg/L) é a concentração do corante.

Os fatores que influenciam o processo de adsorção também foram estudados. Nesse sentido, foram avaliados a quantidade de adsorvente utilizado (100–500 mg), concentração de corante (10–100 ppm) e pH da solução (2–10). Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os valores médios foram considerados para os ensaios de cinética. A quantidade de corante (MB ou MO) adsorvida por unidade de massa do hidrogel no equilíbrio q_e (mg/g) quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do hidrogel nos intervalos de tempo pré-definidos q_t (g/g) e a porcentagem de remoção, foram calculados utilizando as equações abaixo,

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] x V \quad (7)$$

$$q_t = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{m} \right] x V \quad (8)$$

$$\text{Remoção (\%)} = \left[\frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \right] \times V \quad (9)$$

onde, C_0 (mg/L) é a concentração inicial da solução estoque de corante, C_e (mg/L) é a concentração residual de corante no equilíbrio, C_t (mg/L) é a concentração residual de corante nos intervalos de tempo pré-definidos, A_0 é a absorvância inicial da solução estoque, A_t é a absorvância nos intervalos de tempo pré-definidos, m (g) é a massa de hidrogel seco e V (L) é o volume da solução de corante utilizado.

4.6.1 Seletividade

A capacidade do hidrogel em adsorver seletivamente um dos corantes também foi avaliada. Para isso, ensaios também em batelada foram realizados nas melhores condições experimentais determinadas anteriormente em soluções estoque contendo uma mistura dos dois corantes (MB:MO 1:1) em proporções iguais. A concentração inicial para ambos os corantes foi de 30 ppm a determinação da concentração foi feita com o auxílio de um espectrômetro de UV-Vis como anteriormente, porém no modo varredura.

4.6.2 Cinética de adsorção

Os estudos da cinética de adsorção foram realizados para analisar o mecanismo de adsorção dos corantes MB e MO no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ e para determinar os parâmetros cinéticos. Para isto, dois modelos cinéticos diferentes foram aplicados; o de pseudo-primeira ordem (PPO) (LARGITTE e PASQUIER, 2016) e o de pseudo-segunda ordem (PSO) (SINGH e SINGHAL, 2015). O modelo PPO e PSO são descritos pelas **Equações 10** e **11**, respectivamente:

$$q_t = q_e [1 - \exp^{-k_1 t}] \quad (10)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (11)$$

onde, k_1 (1/min) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, k_2 (g/mg min) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros k_1 , k_2 e q_e são calculados a partir da regressão não linear dos dados apresentados nos gráficos em função de tempo (t).

4.6.3 Isotermas de adsorção

Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin foram aplicados aos dados de adsorção no equilíbrio (LUJÁN-FACUNDO et al., 2019; SARUCHI e KUMAR, 2019).

O modelo não linear da isoterma de Langmuir é descrito na **Equação 12**:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{[1 + K_L C_e]} \quad (12)$$

onde, q_{max} (mg/g) é a máxima capacidade de adsorção na monocamada, C_e (mg/L) é a concentração de corante no equilíbrio e K_L (L/mg) é a constante de Langmuir.

O coeficiente de separação é atrelado ao modelo cinético de Langmuir e é descrito na **Equação 13**:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

onde, C_0 (mg/L) é a concentração inicial e K_L (L/mg) é a constante de Langmuir.

O modelo não linear da isoterma de Freundlich é descrito na **Equação 14**:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

onde K_F ($\text{mg}/(\text{L}^{1/n}/\text{mg})$) é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de saturação e n (adimensional) é uma constante da isoterma de Freundlich relacionada com a intensidade de adsorção. Valores de n entre 1 e 10 indicam que o processo de adsorção é favorável, e valores mais baixos sugerem que as condições são desfavoráveis para a adsorção.

O modelo não linear da isoterma de Temkin é descrito na **Equação 15**:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (15)$$

onde R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J/K mol}$), K_T (L/g) é a constante da isoterma de Temkin e b_T é a constante de Temkin relacionada ao calor de sorção (kJ/mol).

4.7 Estudos de reuso dos hidrogéis

Após o processo de adsorção (já descrito anteriormente), o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ contendo os corantes adsorvidos foram colocados em uma solução de dessorção (água destilada:etanol 40:60 v/v-%) por 12 h. Após a regeneração, o hidrogel foi seco em estufa por 8 h à 50 °C sendo posteriormente aplicado em um ciclo de adsorção dos corantes. Cada etapa de adsorção foi realizada utilizando 50 mL de solução da mistura de corantes (MB:MO 1:1 v/v), na concentração de 30 ppm para ambos os corantes. Ao todo foram realizados 10 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, sendo que a etapa de adsorção durou 180 min sob agitação orbital constante (100 rpm) à temperatura ambiente. A eficiência de remoção (%) de corante foi calculada após cada ciclo utilizando a **Equação 9**. Vale destacar que os estudos de reuso foram feitos para amostras do hidrogel que passaram pelo processo de autocura, consistindo em fraturar o hidrogel, regenerá-lo e utilizar na adsorção. O processo completo (fratura/autocura/adsorção) foi repetido por 3 vezes.

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização dos hidrogéis

Imagens fotográficas obtidas dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ e PAAc/PVA anteriormente ao processo de liofilização são demonstradas na **Figura 4**. Os hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ adquiriram coloração alaranjada devido aos íons de Fe³⁺ presentes na matriz polimérica do hidrogel, enquanto os hidrogéis PAAc/PVA tem aparência translúcida.

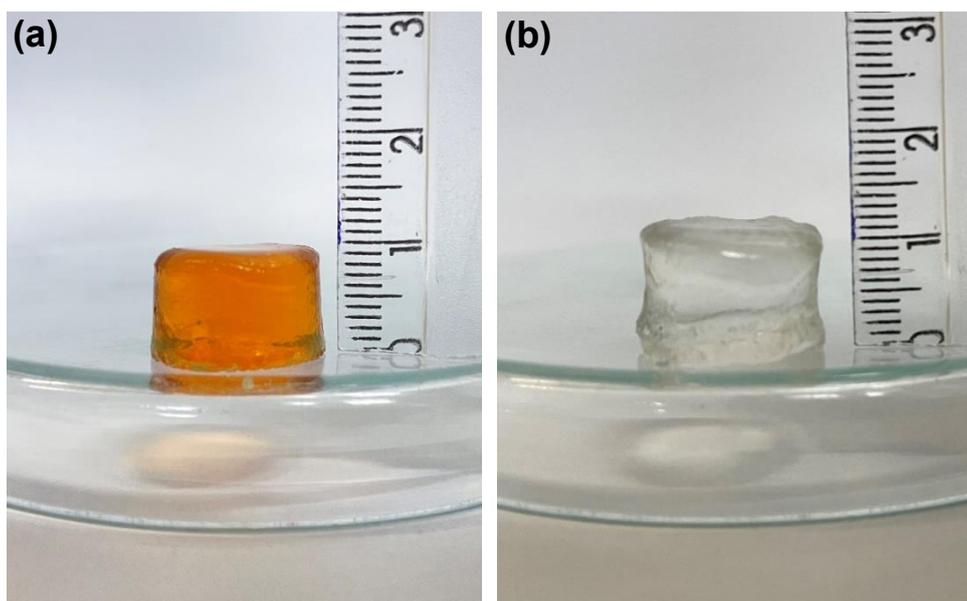


Figura 4: Imagens fotográficas dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ (a) e PAAc/PVA (b).

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar a estrutura química dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ e PAAc/PVA, assim como seus materiais precursores. Os espectros obtidos são apresentados na **Figura 5**.

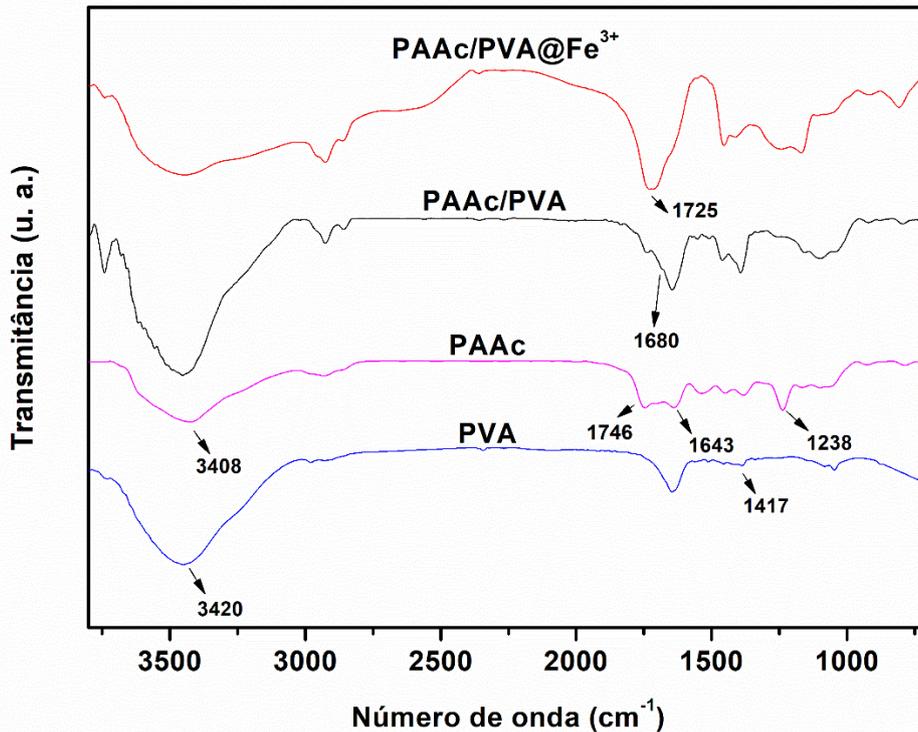


Figura 5: Espectros de FTIR obtidos para PVA, PAAc e para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺.

O espectro de PVA puro mostrou uma banda larga em torno de 3420 cm^{-1} que está associada ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxila. O espectro também exibiu uma banda em torno de 2934 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento da ligação C-H (grupos CH e CH₂) e uma pequena banda em 1643 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação C=O dos grupos acetil residuais de PVA. A banda em 1417 cm^{-1} é característica a deformação da ligação O-H dos grupos hidroxila. Ainda, foram encontradas bandas em 1090 e 810 cm^{-1} relativas aos estiramentos das ligações C-O e C-C presentes na cadeia do PVA (MAHDAVINIA et al., 2018). No espectro do PAAc foi observado os modos de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C=O do grupo carboxílico denotados pelas bandas em 1746 e 1643 cm^{-1} . Apresenta uma banda alargada em 3408 cm^{-1} característica do estiramento da ligação O-H do grupo carboxílico, essa banda pode estar se sobrepondo com o estiramento da ligação C-H (pequena banda do tipo ombro) da fração alifática (BASUNI e MOHAMMEDY, 2019). A banda em 1238 cm^{-1} é relativa ao estiramento da ligação C-O acoplada

com a deformação da ligação O-H (LIEW et al., 2016). Já a banda em 1165 cm^{-1} é relativa ao estiramento da ligação C-O (CHEN et al., 2012).

Após a formação dos hidrogéis, o espectro PAAc/PVA exibiu algumas bandas referentes aos polímeros precursores já destacados, entretanto com modificações. Por exemplo, a banda em 3420 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H, foi intensificada em relação a banda na região de 1680 cm^{-1} e apresentou um afinamento. Essa modificação sugere uma redução das ligações de hidrogênio devido a formação das redes poliméricas e, ao mesmo tempo, um aumento na quantidade de grupos hidroxila oriundos do PVA e PAAc. A banda em 1238 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação C-O apresentou um deslocamento para maiores número de onda, o que confirma ligações de hidrogênio intermoleculares. Outra modificação observada no espectro PAAc/PVA foi com relação às bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C=O as quais foram deslocadas (para menor número de onda) e apresentaram menor intensidade em comparação a banda do OH de maior intensidade. Tais modificações relacionam-se com a reticulação química do PAAc com MBA e também ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos do PAAc com o PVA e/ou em forma de dímeros (AL-QUDAH et al., 2014). Ainda sobre a reticulação com o MBA, a banda do tipo ombro próxima a 1680 cm^{-1} é associada ao estiramento de uma amida secundária, confirmando a formação de uma rede quimicamente reticulada na matriz PAAc/PVA. Foram obtidos espectros de FTIR para os hidrogéis sem o congelamento/descongelamento (não mostrado aqui), a fim de observar as mudanças proporcionadas na matriz polimérica, entretanto, não foram observadas mudanças significativas nos espectros, resultado semelhante ao encontrado por GYARMATI et al., 2022. Por fim, acredita-se que não ocorreu a esterificação nas redes poliméricas devido à ausência de bandas com maior intensidade próximo à 1770 cm^{-1} e $1210\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ (C=O e C-O-C, respectivamente), entretanto apenas por espectros de FTIR esse resultado não é conclusivo para tal afirmação (SOHAIL et al., 2014).

A incorporação dos íons Fe^{3+} na matriz do hidrogel desencadeou modificações no espectro do PAAc/PVA@ Fe^{3+} comparado com o PAAc/PVA. Por exemplo, notou-se o deslocamento da banda em 1746 cm^{-1} para menor número de onda (1725 cm^{-1}) e a banda centrada em 1653 cm^{-1} apresentou um

decréscimo na intensidade (comparada a banda do OH) ou foi sobreposta pela banda relativa ao modo de estiramento assimétrico da ligação C=O. Essas modificações indicam a coordenação entre os grupos carboxilato do PAAc com os íons metálicos (JING et al., 2019). Foi observado também um alargamento de banda na região de 3400 cm^{-1} sugerindo que os grupos hidroxila da matriz polimérica participam na estabilização dos íons metálicos (CHIU et al., 2002).

Os padrões de DRX obtidos para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺ são apresentados na **Figura 6**. Para o hidrogel PAAc/PVA foi observado um pico largo de difração em $2\theta = 20,6^\circ$, indicando a natureza semicristalina do mesmo. De modo geral, regiões ordenadas na matriz desse hidrogel podem se originar a partir das ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias de PVA–PVA, PAAc–PAAc e PVA–PAAc como apresentado no **Esquema 3**. Segundo a literatura o pico de difração pode ser atribuído aos planos cristalinos (111) comum das cadeias poliméricas do PVA (NANGIA et al., 2018). Em contraponto, o padrão de difração do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ apresentou um deslocamento do pico de difração de $2\theta = 20,6^\circ$ para $19,0^\circ$ e uma ligeira intensificação. Essas modificações sugerem que ocorreram mudanças no ordenamento das cadeias poliméricas após a adição do Fe³⁺ (DAVIDSON et al., 2019). Tais resultados corroboram com os dados de FTIR, os quais demonstraram interação entre a matriz polimérica e os cátions metálicos. Essa interação se dá preferencialmente entre os grupos carboxilato do PAAc e os íons Fe³⁺, embora existirem indicativos que os grupos hidroxila participem também. Uma vez que novas interações se dão na matriz polimérica devido à presença dos cátions, é de se esperar que ocorram mudanças no ordenamento das cadeias poliméricas conforme aponta os dados de DRX.

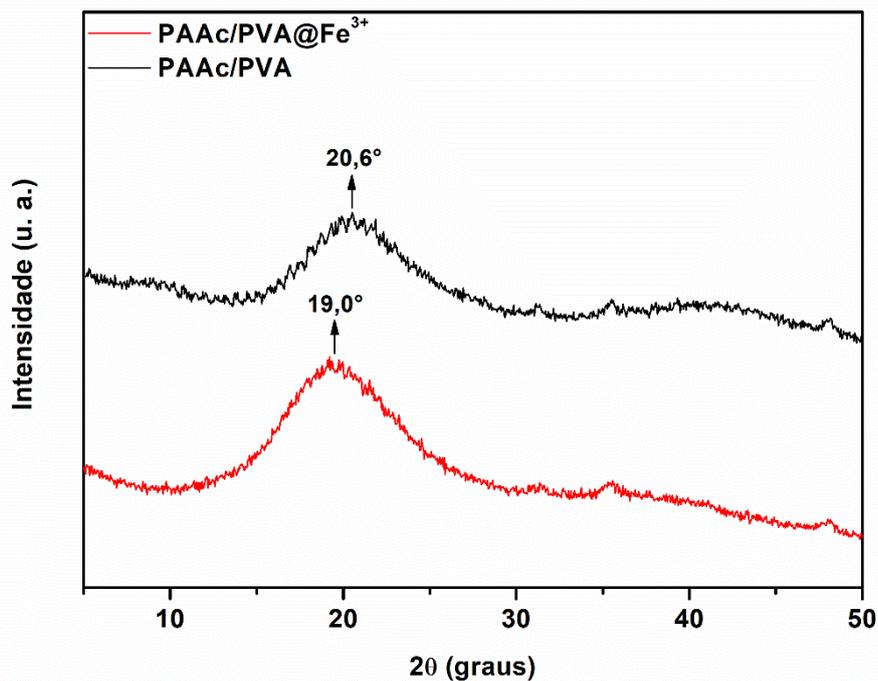
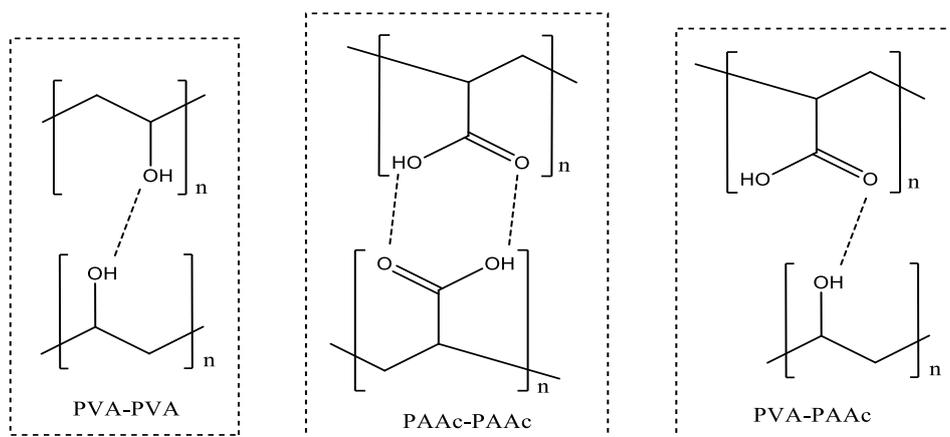


Figura 6: Padrões de DRX obtidos para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺.



Esquema 3. Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares nas cadeias poliméricas.

As propriedades térmicas dos polímeros precursores e hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺ foram investigadas por TGA/DTG, uma vez que esta técnica fornece informações sobre o comportamento térmico das amostras, que está intimamente relacionado à sua natureza química, a presença de íons metálicos (Fe³⁺) ou outros compostos na matriz polimérica.

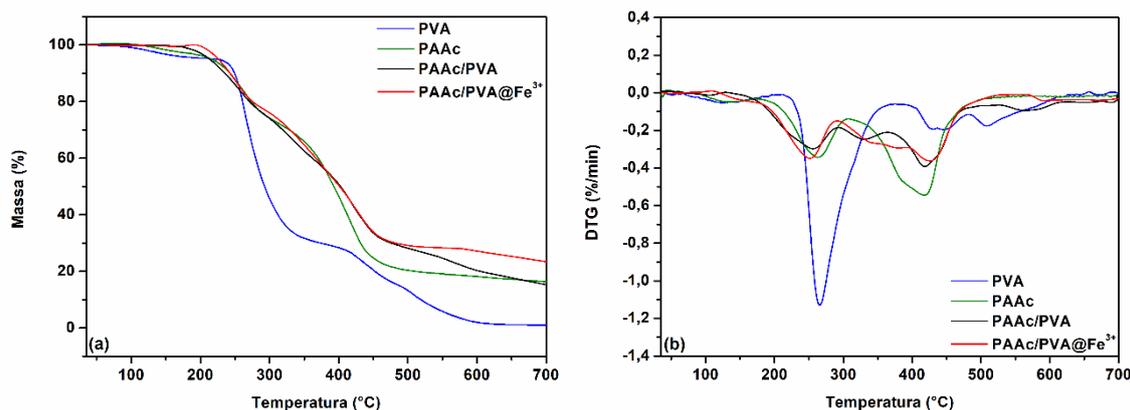


Figura 7: Curvas de TGA (a) e DTG (b) obtidas para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺.

Conforme observado na **Figura 7a**, a curva de TGA do PVA apresentou quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio (~5% de perda de massa) ocorreu na faixa de temperatura de 100 à 189 °C (**Figura 7b**), devido à evaporação da umidade presente na amostra. O segundo estágio de perda de massa (~62% de perda) com máximo em torno 265 °C foi atribuído à desidroxilação de cadeias laterais do PVA, o que leva à formação de polienos (JAHAN et al., 2018). No terceiro estágio de perda de massa (~17% de perda) com máximo em torno 430 °C, ocorreu a ciclização intramolecular Diels-Alder e reações de radicais, causando a degradação térmica do polieno. O último estágio (de 490 à 530 °C) foi atribuído à decomposição de materiais carbonáceos da cadeia do PVA, ocasionando uma perda de massa de ~10% (JAHAN et al., 2018). Já para as curvas de TGA do PAAc, a primeira perda de massa (~4%) ocorreu na faixa de temperatura de 100 à 170 °C e atribuiu-se à evaporação da umidade absorvida na amostra. A segunda etapa (~23% de perda de massa) com máximo em 260 °C está relacionada principalmente à formação de moléculas insaturadas devido à descarboxilação do PAAc (BIN-DAHMAN et al., 2015). Esta etapa é baseada na desidratação dos grupos carboxílicos do PAAc que resulta na formação de estruturas de anidrido e espécies intermediárias, que são convertidas em CO₂. O último estágio de perda de massa (~52% de perda) com máximo em 418 °C foi atribuído à despolimerização das cadeias remanescentes de PAAc por um mecanismo de cisão de cadeia (BIN-DAHMAN et al., 2015).

Após a síntese dos hidrogéis foi possível obter termogramas que representam as interações entre os polímeros e as redes formadas. De acordo com a curva TGA, o hidrogel PAAc/PVA apresentou um perfil de degradação térmica baseada em cinco estágios principais. O primeiro estágio (de 60 à 120 °C) é devido a eliminação de água fisicamente aprisionada nas cadeias de PAAc e PVA que compreende a perda de 6% da massa total da amostra (CROITORU et al., 2020). Por sua vez o segundo estágio, com temperatura máxima em 250 °C e perda de massa de ~21%, pode ser atribuída à descarboxilação do PAAc, confirmando a polimerização do AAc *in situ* durante a síntese do hidrogel (NAKHJIRI et al., 2018). Além disso, esse estágio também compreende início da desidroxilação das cadeias laterais do PVA. O terceiro estágio de perda de massa (~13% de perda) ocorre em uma faixa de temperatura de 296 à 360 °C e está relacionado à degradação dos grupos carboxílicos das cadeias do PAAc que realizam ligações de hidrogênio intermolecular, e das reticulações químicas (com MBA). O quarto estágio e mais expressivo (~29% de perda de massa) ocorreu em um máximo de temperatura de 418 °C. O mesmo representa a decomposição de cadeias laterais e principais do PAAc (*backbone*) em conjunto com a ciclização interna das cadeias do PVA e degradação das cadeias do polieno. O presente resultado confirma que os polímeros estão interagindo na matriz polimérica do hidrogel. No último estágio representando ~15% de perda de massa tem-se a degradação completa das cadeias carbonáceas do PVA e a conversão à CO₂. Podemos destacar que a degradação completa das cadeias de PVA ocorreu em uma faixa de temperatura mais elevada (530 a 613 °C) quando comparado com o polímero puro, isso está relacionado com a reticulação por congelamento/descongelamento aplicado no hidrogel e as possíveis ligações de hidrogênio intermoleculares (PVA-PAAc).

O processo de degradação térmica do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ também apresentou cinco estágios de perda de massa, entretanto eles ocorreram em faixas de temperatura diferentes (**Figura 7b**). O primeiro estágio ocorreu em uma faixa de temperatura mais elevada (110 a 170 °C) em comparação ao hidrogel PAAc/PVA e apresentou uma menor perda de massa (~3%). Esse fato está atrelado ao maior número de ligações de hidrogênio que ocorreram entre a água e os grupos hidroxila, tornando-a mais aprisionada no interior da matriz polimérica do hidrogel. Outro ponto a se destacar é a menor quantidade de

umidade no interior da matriz polimérica, o que pode inferir uma estrutura mais compacta e menos hidrofílica. O segundo estágio ocorreu em uma temperatura ligeiramente maior que o hidrogel sem o Fe^{3+} ($\sim 256\text{ }^\circ\text{C}$), apresentando também uma menor perda de massa ($\sim 19\%$). Esse estágio representa a descarboxilação do PAAc em conjunto com o início da desidroxilação das cadeias laterais do PVA, as modificações tanto na perda de massa como na temperatura de degradação são referentes a inserção dos íons metálicos capazes de realizar interações eletrostáticas com os grupos carboxílicos do PAAc, tornando-os mais estáveis a degradação térmica. Resultados que estão de acordo com os resultados obtidos a partir das técnicas de FTIR e DRX já discutidas. O terceiro estágio de perda de massa ($\sim 23\%$) ocorreu também em uma faixa de temperatura mais elevada ($332\text{ a }390\text{ }^\circ\text{C}$). Nesse estágio ocorreu uma perda de massa mais pronunciada, fato esse que pode ser atribuído à degradação completa dos grupos carboxílicos das cadeias do PAAc que estão interagindo com os íons Fe^{3+} e das reticulações químicas feitas pelo MBA. O quarto estágio de perda de massa ($\sim 23\%$) também apresentou uma temperatura máxima maior ($\sim 430\text{ }^\circ\text{C}$). Por fim, o último estágio representou uma perda de $\sim 5\%$ em massa e se deu em temperaturas bastante elevadas ($570\text{ a }670\text{ }^\circ\text{C}$). Ao final do processo de aquecimento ($700\text{ }^\circ\text{C}$), os hidrogéis PAAc/PVA@ Fe^{3+} apresentaram um resíduo que contou com $\sim 8\%$ a mais de massa que os hidrogéis PAAc/PVA. Esse maior percentual de resíduo pode ser associado ao Fe que não são degradados mesmo em altas temperaturas. De modo geral, a análise térmica demonstra que a presença dos íons Fe^{3+} ao interagirem eletrostaticamente com a matriz polimérica aumentaram a resistência da mesma à degradação térmica, como também já destacado por outros autores (AZADY et al., 2021).

A avaliação morfológica dos hidrogéis PAAc/PVA sem CD (sem congelamento/descongelamento), PAAc/PVA, PAAc/PVA@ Fe^{3+} sem CD e PAAc/PVA@ Fe^{3+} foram realizadas a partir de imagens obtidas por MEV de regiões superficiais e laterais dos hidrogéis fraturados em pequenos pedaços com auxílio de $\text{N}_{(1)}$, as quais são apresentadas na **Figura 8**. A avaliação semiquantitativa da composição dos hidrogéis foi feita a partir de espectros de EDX, os quais são apresentados na **Figura 9**.

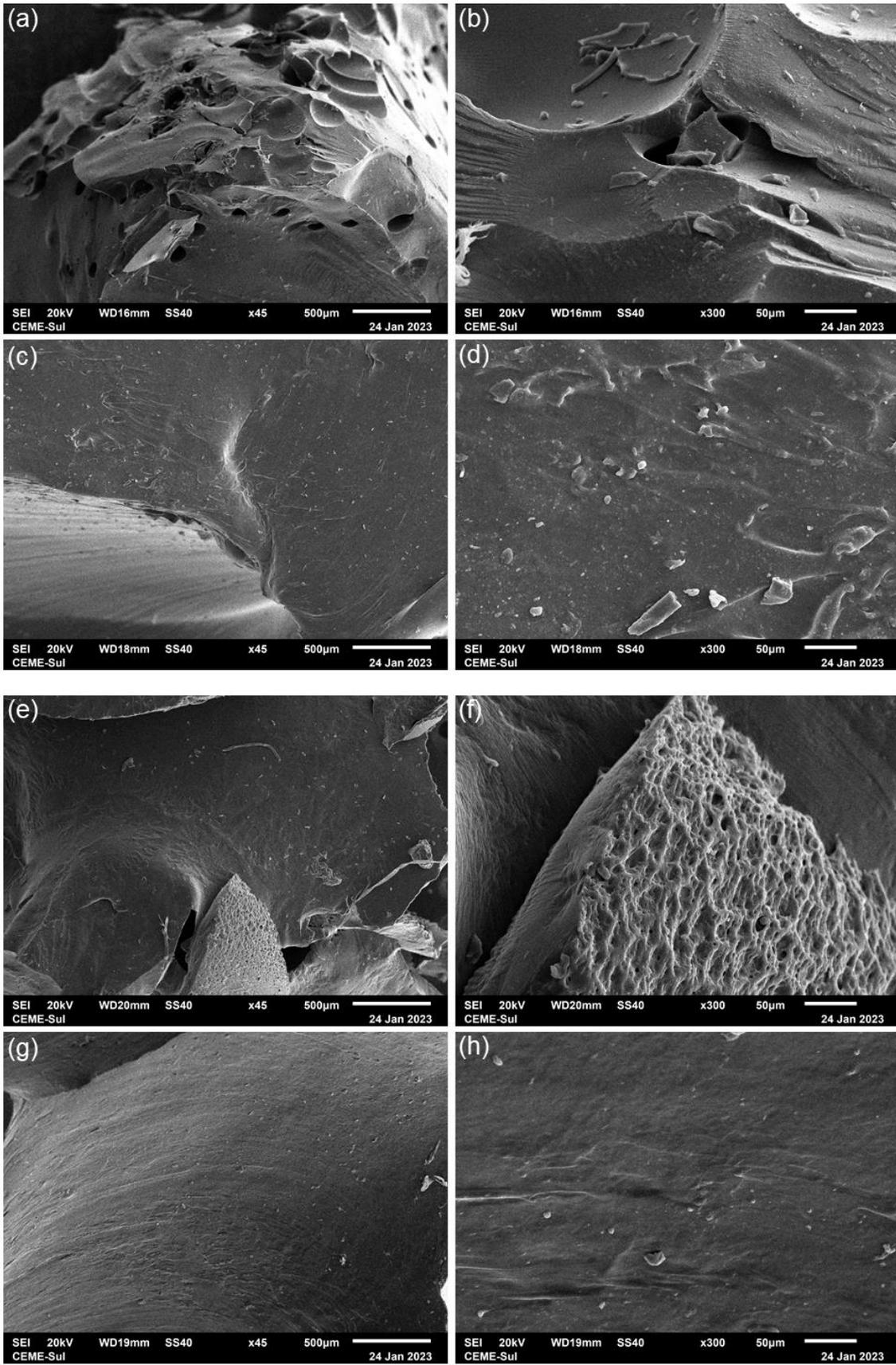


Figura 8: Imagens obtidas por MEV com diferentes ampliações a partir das superfícies dos hidrogéis PAAc/PVA sem CD [(a) e (b)], PAAc/PVA [(c) e (d)], PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD [(e) e (f)] e PAAc/PVA@Fe³⁺ [(g) e (h)].

A partir das imagens obtidas por MEV dos hidrogéis, é possível notar que os hidrogéis PAAc/PVA sem CD (que não foram submetidos ao processo de congelamento/descongelamento) (**Figura 8a** e **8b**) apresentaram uma maior irregularidade e rugosidade, em comparação o hidrogel PAAc/PVA (**Figura 8c** e **8d**). Fator esse que pode ser relacionado a menor intensidade e menor número das ligações de hidrogênio tanto intra quanto intermoleculares, diminuindo a densidade de reticulação e tornando a estrutura física final mais irregular (CROITORU et al., 2020). Nas as imagens obtidas para os hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD (**Figura 8e** e **8f**) observou-se novamente uma maior irregularidade em comparação aos hidrogéis que foram submetidos ao CD (PAAc/PVA@Fe³⁺) (**Figura 8g** e **8h**). Quando foi comparado os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺, observa-se uma superfície mais lisa e homogênea para os hidrogéis contendo os íons metálicos (Fe³⁺), resultado que pode ser atribuído a nova rede de interações que é formada pela adição dos mesmos (ligações iônicas dinâmicas), tornando as cadeias poliméricas mais ordenadas, pontos já destacados pelo FTIR e DRX. Vale notar também que a presença do Fe³⁺ não altera a compatibilidade entre o PAAc e o PVA, devido à ausência de separação de fases entre os polímeros. De maneira geral, tanto o processo de CD, quanto a inserção dos íons de Fe³⁺ trouxeram modificações significativas na morfologia desses hidrogéis.

Ainda sobre a morfologia, observa-se nas imagens obtidas por MEV que ambos os hidrogéis não apresentam estruturas porosas, o que pode estar diretamente ligado com a grande razão polímero/solvente utilizada nesse trabalho. Quando esse parâmetro é alto, há uma tendência em se obter materiais mais densos (MUÑOZ-BONILLA et al., 2019). Entretanto, essa característica (baixa porosidade) não é desejável para processos de adsorção, pois diminuem a área de contato entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, materiais densos e pouco porosos são ideais em processos de autocura, uma vez que são majoritariamente superficiais (CAO et al., 2021). Utilizando a análise elementar de EDX foi possível confirmar a presença do Fe³⁺ na estrutura

de ambos os hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD e PAAc/PVA@Fe³⁺ (**Figura 9a** e **b**, respectivamente). Um fato interessante de se destacar é a presença mais expressiva de Fe na superfície do hidrogel sem CD, resultado que foi confirmado pelo mapeamento de EDX (**Figura 10a**). A presença de mais espécies de Fe no hidrogel em questão pode estar relacionada a uma menor reticulação das cadeias, proporcionando que essas espécies se mantenham mais externas e menos aprisionadas, como vimos no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺.

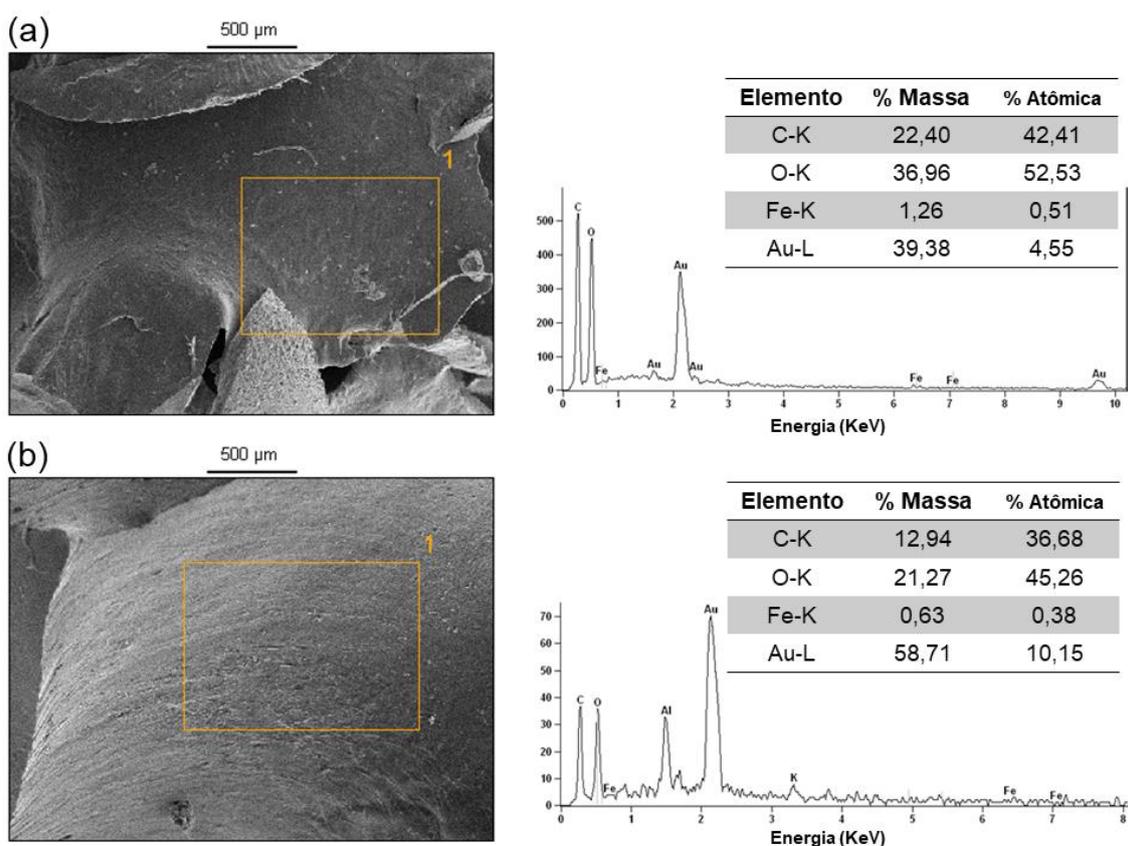


Figura 9: Análise de EDX para os hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD (a) e PAAc/PVA@Fe³⁺ (b).

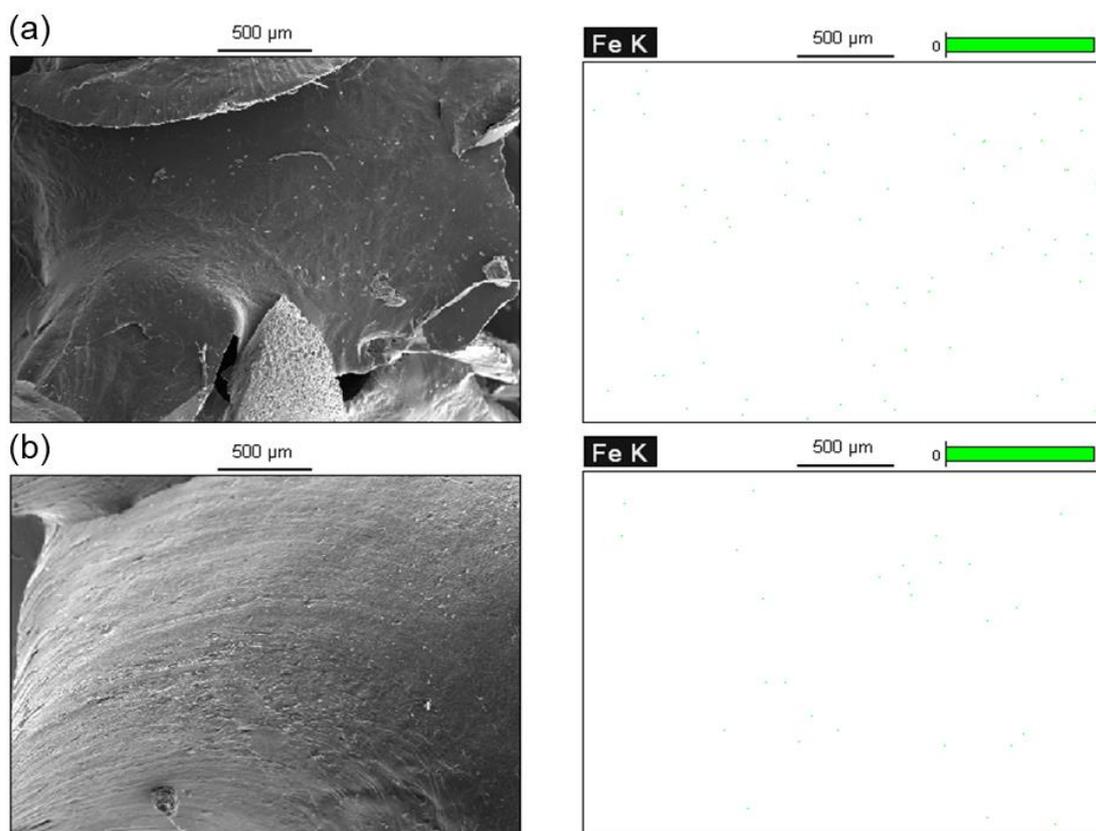


Figura 10: Análise de mapeamento de EDX para os hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD (a) e PAAc/PVA@Fe³⁺ (b).

5.3 Ensaio de intumescimento e análise cinética

O comportamento de intumescimento dos hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺ em água destilada com diferentes valores de pH são apresentados na **Figura 11**. Em linhas gerais, ambos os hidrogéis apresentaram comportamento de intumescimento dependente do pH, o que significa que o pH do meio afeta a cinética e capacidade de absorção de líquido. Observou-se que para todas as condições de pH testadas, o processo de intumescimento é rápido até 50 min e, em seguida, desacelera até atingir o equilíbrio (próximo de 250 min). O hidrogel PAAc/PVA (**Figura 11a**) teve maior capacidade de intumescimento à medida que o pH aumentou de 2 para 8. Pode-se observar que a capacidade de intumescimento aumenta em condições próximas à pH ~ 6, onde a capacidade máxima de intumescimento foi atingida ($161,9 \pm 2,8\%$). Estes resultados estão atrelados à protonação e desprotonação dos grupos carboxílicos devido à mudança de pH ($pK_a \sim 4,2$) (FINN et al., 2015). Sob condições ácidas ($pH < 4$), os grupos carboxílicos do PAAc se encontram

protonados, favorecendo assim a ocorrência de ligações de hidrogênio entre as cadeias do PAAc e PVA. Devido a essas ligações a capacidade de intumescimento do hidrogel é relativamente menor. Comportamento semelhante foi observado para hidrogéis de amido-poli(cloreto de 2-acriloiloxi-etil-trimetilamônio) e poli(ácido acrílico) impresso tridimensionalmente (BANERJEE et al., 2016; YIN et al., 2016). Em contraste, os grupos carboxílicos do PAAc sob condições de pH ~ 6 e pH > 7, encontram-se desprotonados, o que gera uma repulsão do tipo ânion-ânion no interior da matriz polimérica. Conseqüentemente, ocorre um afastamento das cadeias poliméricas, favorecendo a absorção de líquido e, aumentando a capacidade de intumescimento do hidrogel. Por fim, em pHs altamente alcalinos (pH > 10), o grau máximo de intumescimento apresentou-se menor, provavelmente devido ao excesso de íons Na⁺ (do NaOH usado para ajustar o pH) que podem gerar um efeito de blindagem nos grupos carboxilato do PAAc minimizando os efeitos de repulsão citados anteriormente. Logo, a capacidade de intumescimento dos hidrogéis nessa condição altamente alcalina é prejudicada (POURJAVADI et al., 2007).

A **Figura 11b** apresenta as curvas de intumescimento obtidas para o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ nas diferentes condições de pH. O comportamento foi semelhante ao hidrogel PAAc/PVA em termos de equilíbrio de intumescimento. Entretanto, notou-se que a adição dos íons Fe³⁺ à matriz polimérica afeta significativamente a capacidade máxima de absorção de água, diminuindo em comparação com o hidrogel PAAc/PVA. Por exemplo, em pH ~ 6 o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ apresentou um percentual de intumescimento 1,8 vezes menor que o hidrogel PAAc/PVA. Este resultado pode ser explicado pela interação dos grupos carboxilato do PAAc com o Fe³⁺ e as mudanças que a inserção dos íons trouxeram de ordenamento para a matriz polimérica, o que torna a mesma mais compacta e densa (conforme visto nas imagens obtidas por MEV). Ainda, a interação desses grupos com os íons de Fe³⁺ reduzem a disponibilidade dos mesmos interagirem com as moléculas de água, o que também contribuiu para a redução da capacidade de intumescimento desse hidrogel (LU et al., 2009).

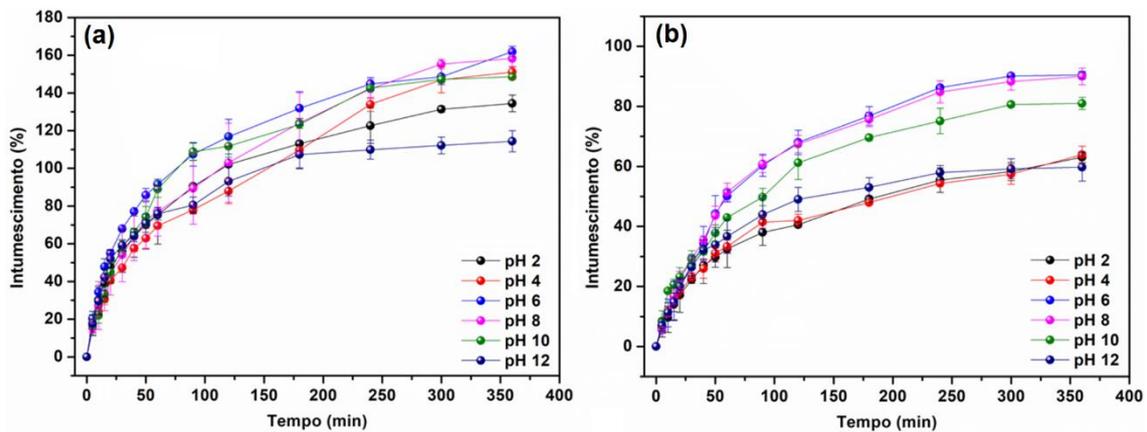


Figura 11: Curvas de intumescimento para os hidrogéis PAAc/PVA (a) e PAAc/PVA@Fe³⁺ (b), em água destilada com diferentes pHs.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos, os dados de intumescimento descritos na figura anterior foram tratados utilizando o modelo cinético de segunda ordem de Schott (SCHOTT, 1992). O gráfico de t/S_t versus t utilizado para o cálculo dos parâmetros matemáticos resumidos na **Tabela 1** é apresentado na **Figura 12**. Conforme observado, os valores de Se_{cal} para PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺ foram 1,743 e 0,681 g/g, respectivamente, sendo esses muito próximos aos valores experimentais (Se_{exp}), sugerindo que o processo de intumescimento de ambos hidrogéis seguem uma cinética de segunda ordem, de acordo com resultados já obtidos na literatura por DAI et al. (2019). Quando os dados experimentais conseguem ser explicados pelo modelo de segunda ordem de Schott, infere-se que o mecanismo de absorção de líquidos é em grande parte orientado pelo relaxamento das cadeias poliméricas pelas ligações de hidrogênio feitas com as moléculas de água, e o enfraquecimento das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A constante cinética (k) calculada para os hidrogéis foi diferente conforme observado na **Tabela 1**. Comparativamente, o hidrogel sem o Fe³⁺ apresentou menor valor de k , o que indica que seu processo de intumescimento é cineticamente mais lento do que o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺. Conforme discutido anteriormente, a interação da matriz polimérica com os íons Fe³⁺ pode ocasionar na redução de interações (ligações de hidrogênio, por exemplo) nos grupos funcionais, tanto entre PAAc-PVA (devido as interações PAAc-Fe³⁺) como PVA-PVA (devido a presença de uma rede reticular adicional). Desta

forma, a maior disponibilidade desses grupos favorece a maior velocidade de intumescimento (WANG e WANG, 2010).

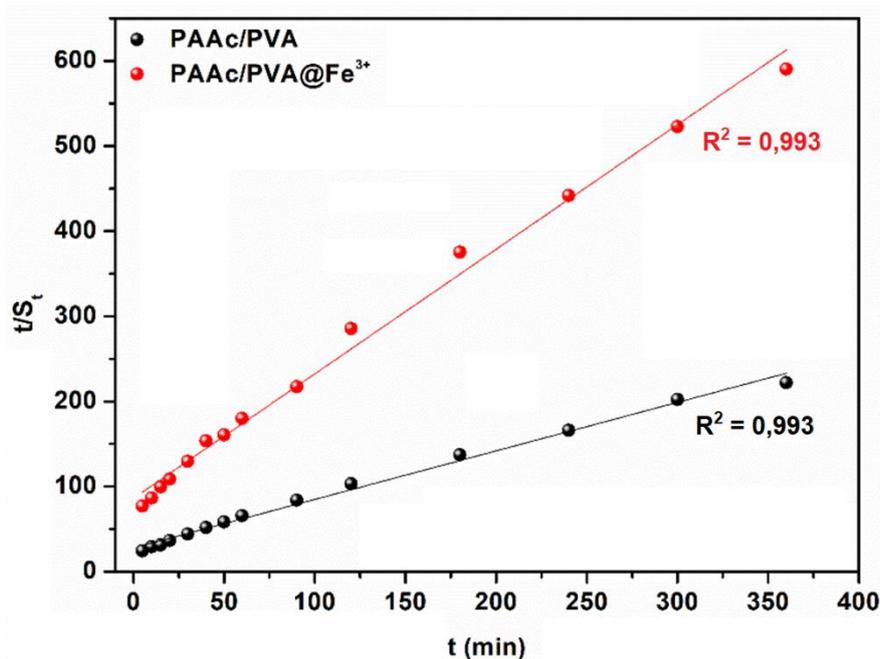


Figura 12: Gráfico de t/S_t por t para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de intumescimento do modelo de segunda ordem de Schott.

Hidrogéis	Modelo de segunda ordem de Schott			
	S_{exp} (g/g)	S_{cal} (g/g)	k (g/g min)	R^2
PAAc/PVA	1,621 ± 0,063	1,743 ± 0,046	0,012	0,993
PAAc/PVA@Fe ³⁺	0,639 ± 0,035	0,681 ± 0,031	0,025	0,993

5.4 Análises de propriedades mecânicas e Autocura

A **Figura 13a** e **13b** apresentam as curvas de tensão-deformação obtidas para os hidrogéis PAAc/PVA, PAAc/PVA@Fe³⁺ e para o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ que não foi submetido ao processo de congelamento/descongelamento (CD). Esse último foi denotado como PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD. A partir das mesmas, os seguintes parâmetros

mecânicos foram determinados: resistência à compressão, módulo de elasticidade (E) e a densidade de reticulação (N). Os valores determinados são apresentados na Erro! Fonte de referência não encontrada.. Conforme observado, o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ apresentou uma resistência à compressão igual à 1,29 MPa, sendo essa ligeiramente maior do que a calculada para o hidrogel PAAc/PVA sob a mesma taxa de deformação (70%). Esse resultado indica que a presença de íons Fe³⁺ aumentaram à resistência da matriz PAAc/PVA, devido à interação entre íons e os grupos carboxilatos do PAAc. De fato, essa interação aumentou a densidade de reticulação do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ em comparação ao hidrogel sem Fe³⁺. Ainda como resultado da presença dos íons de Fe³⁺ na matriz polimérica, o valor de E determinado para o PAAc/PVA@Fe³⁺ foi 3,2 vezes maior que valor determinado para o hidrogel sem o Fe³⁺, resultados semelhantes também foram encontrados por JING et al. (2019).

Tabela 2: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros calculados com base nas curvas tensão-deformação dos hidrogéis.

Hidrogel	Resistência à compressão (MPa)	E (kPa)	N (1/m ³)
PAAc/PVA	1,18 ± 0,05	2,28 ± 0,18	5,53 x 10 ²³
PAAc/PVA@Fe ³⁺	1,29 ± 0,10	7,46 ± 0,35	1,81 x 10 ²⁴
PAAc/PVA@Fe ³⁺ sem CD	0,73 ± 0,04	2,41 ± 0,23	5,86 x 10 ²³

Na **Figura 13b**, a comparação entre as duas curvas de tensão-deformação possibilita avaliar a influência da etapa de reticulação por CD nas propriedades mecânicas dos hidrogéis contendo Fe³⁺. De modo geral, o hidrogel que não foi submetido ao processo de CD (PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD) apresentou uma resistência à compressão cerca de 48% menor que a calculada para o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺. Essa melhora pode ser atribuída a uma intensificação das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas (do PVA principalmente), propiciada pela etapa de CD. O aumento da interação entre as

cadeias devido a essa etapa experimental contribuiu também para o aumento da densidade de reticulação do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺, o qual também se mostrou mais rígido que o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ sem CD. Com base nesses resultados, tanto a introdução dos íons Fe³⁺ na matriz PAAc/PVA como a etapa de CD impacta a resistência mecânica do hidrogel de uma forma positiva. A etapa de reticulação por CD é interessante neste caso pois nenhum agente químico secundário foi adicionado, o que torna o material mais ambientalmente amigável, além dos benefícios que ela traz aos hidrogéis já citados anteriormente. Os resultados obtidos a partir da análise mecânica dos hidrogéis corrobora a hipótese inicial de que a criação de múltiplas redes durante a formação da matriz polimérica é uma estratégia conveniente para que se obtenha materiais com propriedades mecânicas superiores (TSOU et al., 2016; YU et al., 2019). Entretanto, não foi possível observar modificações tão incisivas pela técnica de FTIR, como já destacado.

A fim de demonstrar a capacidade de estiramento das amostras, processos manuais foram realizados e fotografados. Como mostrado na **Figura 13c**, o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ apresentou uma resistência maior ao estiramento em comparação ao hidrogel PAAc/PVA, quando avaliado em termos de comprimento de estiramento até a fratura. Esses resultados corroboram os testes de compressão realizados, onde o hidrogel com os íons metálicos apresentou uma maior resistência. Como observado, é visível o melhoramento nas propriedades de rigidez dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺, respaldado pelos cálculos de densidade de reticulação e módulo de elasticidade (E) comprimidos na Erro! Fonte de referência não encontrada..

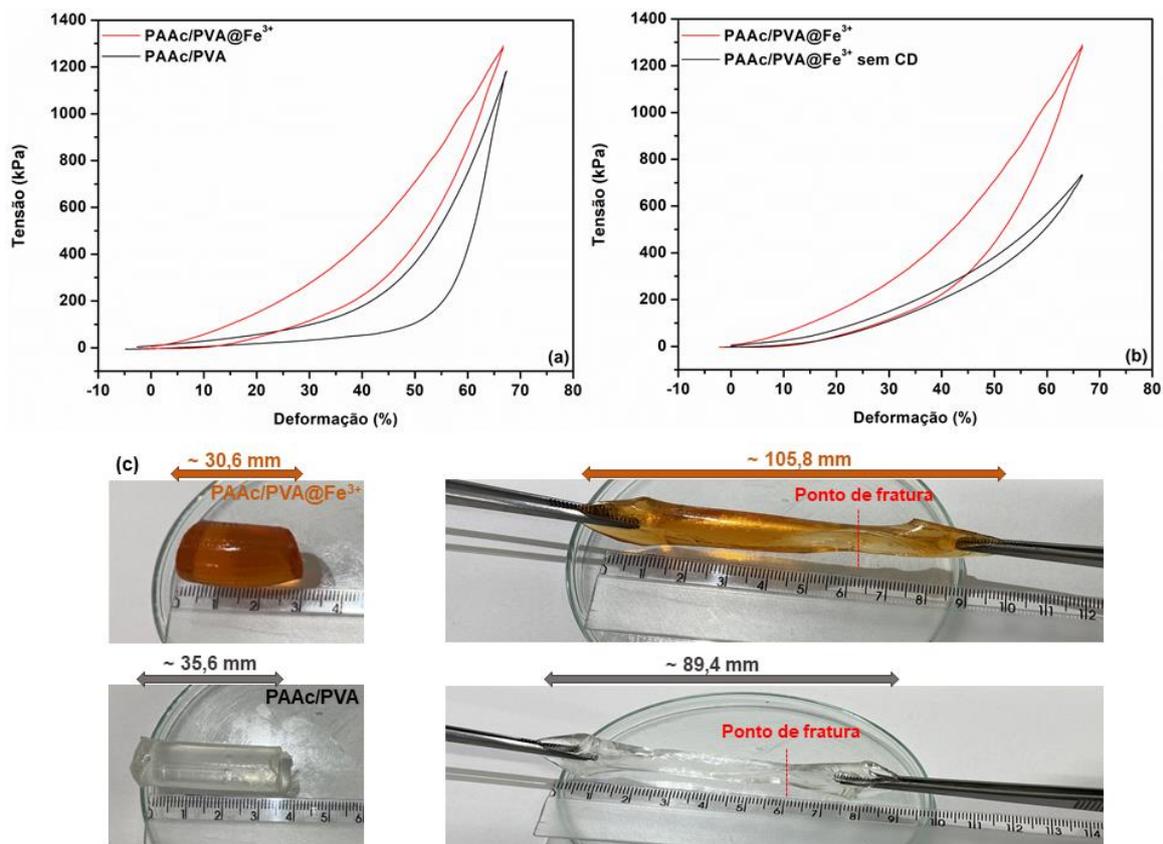


Figura 13: Curvas de tensão-deformação para os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺ (a), para o PAAc/PVA@Fe³⁺ com e sem CD (b) e imagens fotográficas demonstrando o estiramento manual dos hidrogéis (c).

Para avaliar o processo de recuperação mecânica dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ e PAAc/PVA após processos de compressão, amostras dos mesmos foram submetidos à 10 ciclos programados de compressão/descompressão (**Figura 14a**). Como visto anteriormente, o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ novamente apresentou maior resistência à compressão, entretanto as curvas tensão-deformação demonstradas em cada ciclo apresentaram maiores variações na sua recuperação quando comparado ao hidrogel PAAc/PVA, o que está relacionado à maior rigidez estrutural do hidrogel contendo Fe³⁺. Essa rigidez é comprovada pelo aumento da densidade de reticulação e do módulo de elasticidade (Erro! Fonte de referência não encontrada.). Qualitativamente, resultados semelhantes foram observados nas imagens obtidas durante o processo de compressão manual dos hidrogéis (**Figura 14b**). O hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ demonstrou menor capacidade de

retorno ao seu tamanho original, enquanto o PAAc/PVA apresentou menor diferença de seu tamanho original (ZHANG et al., 2022).

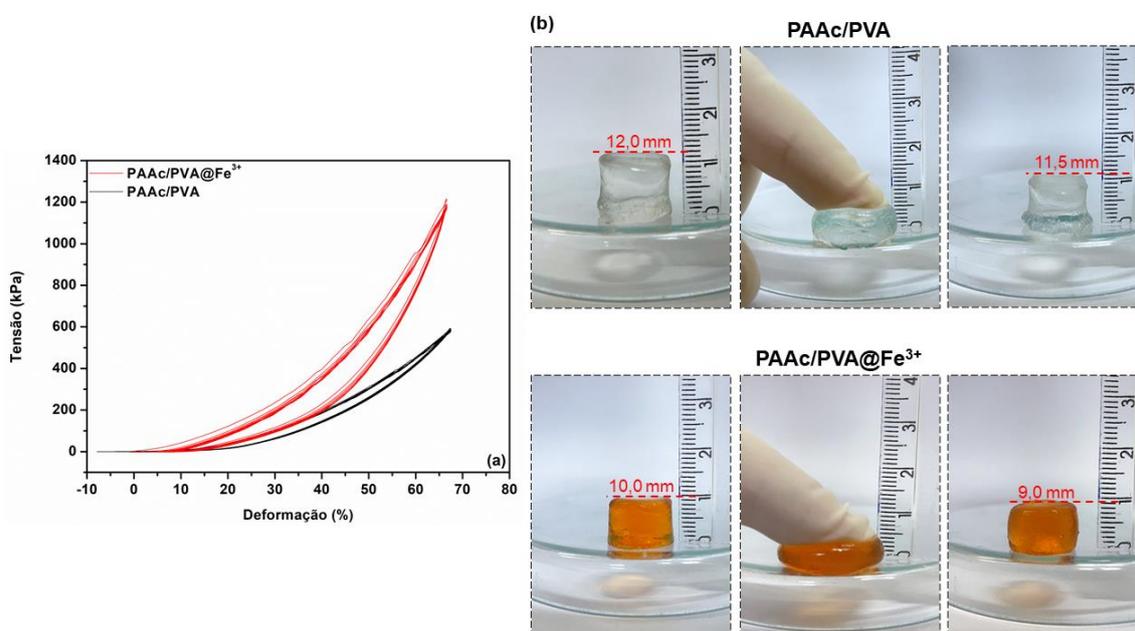


Figura 14: Curvas de tensão-deformação para 10 ciclos de compressão/descompressão (a) e imagens fotográficas comprimindo manualmente os hidrogéis PAAc/PVA e PAAc/PVA@Fe³⁺ (b).

As propriedades de autocura dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ foram caracterizadas com o protocolo de compressão já estabelecido. Quando as duas metades desse hidrogel foram reunidas após o processo de corte, os mecanismos atuantes para que a autocura fosse possível é descrita da seguinte forma: o Fe³⁺ dentro da matriz polimérica é capaz de migrar para a interface por difusão e por consequência ele atua na cura das cadeias de PAAc rompidas formando novas ligações iônicas dinâmicas com aquela região fraturada. As ligações de hidrogênio entre as cadeias PVA-PVA e PVA-PAAc também influenciam positivamente o processo de autocura, como já destacado por EDWARDS et al., 2006. O procedimento de autocura na interface do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ ocorreu à temperatura ambiente, na ausência de qualquer auxílio externo e forças de compressão, apenas com a ação do tempo (8 h). Uma vez reparadas as cadeias poliméricas com este mecanismo de ligações iônicas dinâmicas e ligações de hidrogênio, as amostras do hidrogel apresentam uma resistência mecânica próxima ao hidrogel virgem (ou seja, não cortado).

Conforme demonstrado na **Figura 15** e Erro! Fonte de referência não encontrada., o hidrogel autocurado pode ser comprimido na mesma magnitude que a amostra virgem e as propriedades mecânicas medidas são ligeiramente similares. De fato, tanto a resistência à compressão quanto o E calculados para o hidrogel autocurado foram um pouco menores comparados com os valores determinados para o hidrogel virgem. O comportamento de autocura notado em nosso trabalho parece seguir o modelo geral de “fase móvel” que descreve que a difusão de moléculas, íons ou outros tipos de espécies entre interfaces, sendo ele o responsável pelo fenômeno de autocura (HAGER et al., 2010).

Tabela 3: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros calculados com base nas curvas tensão-deformação dos hidrogéis virgens e autocurados.

Hidrogel	Resistência à compressão (MPa)	E (kPa)
PAAc/PVA@Fe³⁺ virgem	1,15 ± 0,09	7,17 ± 0,29
PAAc/PVA@Fe³⁺ autocurado	0,78 ± 0,09	4,88 ± 0,35

A **Equação 4** foi aplicada para obter-se a efetividade de autocura, e um resultado satisfatório de $68 \pm 5\%$ foi observado, confirmando a capacidade de autocura do PAAc/PVA@Fe³⁺. Esse percentual de autocura é comparável com outros trabalhos que investigaram tal propriedade em outras matrizes de hidrogel. Por exemplo, ZHENG et al., (2015) sintetizaram um hidrogel autocurável a base de carboximetilcelulose (CMC) reticulado com ácido cítrico. Sua capacidade de autocura ficou na faixa de 80%, utilizando um tempo de cura de 12 h. SARMAH e KARAK. (2022) apresentaram a síntese de um hidrogel fisicamente reticulado e com associação hidrofóbica, a partir de amido e poliacrilamida. Os autores obtiveram eficiências de cura que vão de 80 à 60% com a variação da proporção de amido em um período de 24 h. Os resultados para eficiência de cura dos autores citados foram satisfatórios em comparação com a literatura, entretanto a aplicação dos hidrogéis não foram exploradas. Dessa forma o nosso trabalho não visa somente obter um hidrogel com

propriedades de autocura, visa também dar uma para essa classe de hidrogéis, a adsorção seletiva de corantes. Assim, os hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ foram escolhidos para a aplicação como material adsorvente desses corantes, acredita-se que sua aplicação é mais segura e benéfica para aplicação futura no meio ambiente. A sua maior resistência mecânica e a propriedade de autocura diminuem as chances de liberação de fragmentos possivelmente tóxicos, conseqüentemente, leva ele a ser um hidrogel mais robusto e aplicável.

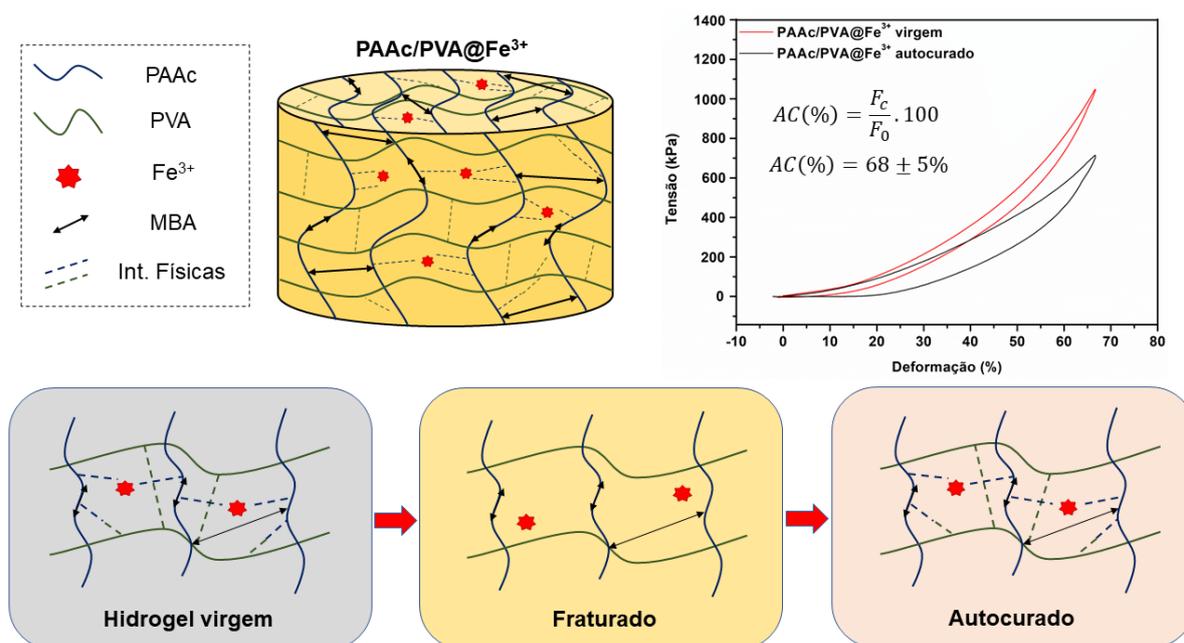


Figura 15: Curvas de tensão-deformação para o hidrogel PAAc/PVA/Fe³⁺ antes e após o processo de autocura e o caminho proposto.

5.4 Estudos de adsorção dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de metila

5.4.1 Efeito da quantidade de adsorvente

A quantidade de adsorvente é um parâmetro importante para que seja determinada a capacidade de adsorção para um determinado material. Para investigá-lo, foi testado diferentes quantidades do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ variando de 100 a 500 mg. Geralmente, a porcentagem de remoção (**Equação 9**) dos corantes aumenta com o aumento da quantidade do adsorvente pois pode-se ter um aumento no número de sítios ativos no sistema para realizar a

adsorção (MOTA e FAJARDO, 2021). Esse comportamento foi observado avaliando os dados apresentados na **Figura 16a** e **16b**. De modo geral, o aumento da quantidade do hidrogel aumentou a taxa de remoção de ambos os corantes, o que pode ser atribuído ao fator destacado anteriormente (ALMEIDA et al., 2009). Ainda, de acordo com os dados experimentais pode-se notar que a eficiência de remoção do corante azul de metileno (MB) atingiu aproximadamente 95% quando quantidades do hidrogel ≥ 300 mg foram utilizadas. No entanto, para o corante alaranjado de metila (MO) a eficiência de remoção não ultrapassou os 12% mesmo quando 500 mg do hidrogel foram utilizados. Esses resultados dão um indicativo de que há uma adsorção preferencial do corante MB. Além do percentual de remoção, a capacidade de adsorção (q_t) também foi calculada para cada experimento. Os valores são apresentados na **Figura 16c** e **16d**. Conforme visto, tem-se que o aumento da quantidade de hidrogel diminui o valor de q_t , o que é esperado uma vez que a quantidade de adsorvente é inversamente proporcional a esse parâmetro (ver **Equação 8**). Nas condições experimentais testadas, para ambos os corantes os valores de q_t aumentaram mais rapidamente em função do tempo quando a menor quantidade de hidrogel foi testada (100 mg). O equilíbrio de adsorção parece ter sido atingido primeiramente para o corante MO (~150 min), enquanto que para MB foi atingido somente após 400 min. Os valores máximos de q_t determinados para MB e MO foram de 3,80 e 0,92 mg/g quando 100 mg de hidrogel foi utilizada. Com base nesses resultados, a massa mais adequada de adsorvente e escolhida para os próximos experimentos de adsorção com ambos os corantes foi fixada em 100 mg. Vale ressaltar que uma menor quantidade de hidrogel é atraente do ponto de vista econômico (NANDI et al., 2009).

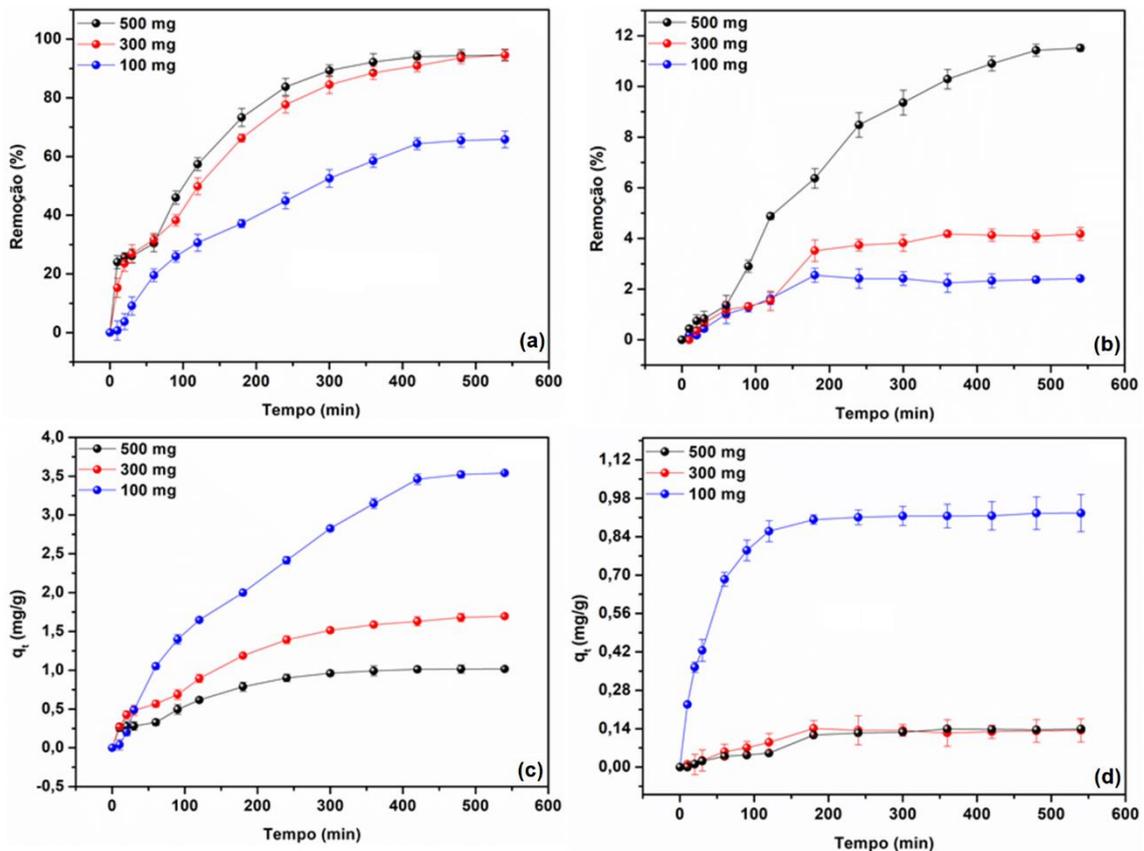


Figura 16: Eficiência de remoção dos corantes MB (a) e MO (b) e capacidade de adsorção dos corantes MB (c) e MO (d) em função da quantidade de hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺.

5.4.2 Efeito do pH do meio

Para avaliação desse parâmetro foram feitas soluções estoque dos corantes em diferentes condições de pH visando estimar a capacidade de adsorção frente a essas variações. Ao observar as curvas para a cinética de adsorção do corante MB (**Figura 17a**), apresentou um comportamento crescente de q_t até aproximadamente 350 min, após esse período ocorreu a estabilização no processo de adsorção. Já para o corante MO, onde o hidrogel apresentou rápida adsorção nos primeiros 100 min, e aproximadamente nos 300 min o processo parece entrar em equilíbrio. Outro ponto a se destacar é que o equilíbrio de adsorção para ambos os corantes MB e MO ocorre primeiramente em condições de pH mais baixos ($\text{pH} < 6$). Esse comportamento pode estar relacionado com a grande quantidade de íons H⁺ presentes na solução, mantendo os grupos carboxílicos do PAAc protonados e dificultando tanto a

adsorção do corante MB pelas interações eletrostáticas, como o MO pela limitada capacidade de absorção da solução que o corante está presente, dificultando sua interação com os sítios ativos do hidrogel, fator determinante em uma adsorção (MOHD NOOR e YUSOFF, 2020).

Como mostrado na **Figura 17a** o aumento do pH da solução do corante MB aparentemente favoreceu sua adsorção no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺. Por exemplo, a capacidade de adsorção aumentou para 4,71 mg/g com o aumento do pH da solução de 2 para 8, mas diminuiu para 4,10 mg/g com o aumento do pH para 10. Similarmente, a capacidade de adsorção do hidrogel com relação ao corante MO (**Figura 17b**) aumentou de 0,21 para 0,41 mg/g com o aumento do pH da solução de 2 para 6 e depois diminuiu para 0,33 mg/g à medida que o pH foi elevado para 10. Os resultados indicam que a adsorção dos corantes MB e MO no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ é dependente do pH das soluções e o adsorvente tem uma capacidade maior de adsorção para o corante catiônico (MB) ao comparar com o corante aniônico (MO). Em pHs mais baixos, os grupos funcionais do adsorvente (hidroxila e carboxila principalmente) se encontram protonados, o que não favorece o processo de adsorção. Além disso, outro ponto de se destacar é o estudo de intumescimento do hidrogel já discutido, onde em pH 2 e 4 a matriz polimérica absorve menos água, contribuindo para esse resultado (PEREIRA et al., 2021). Com o aumento do pH da solução dos corantes, inicia-se a desprotonação dos grupos carboxílicos do PAAc e ocorre um aumento na capacidade de adsorção. Nessa faixa de pH (6–10) os grupos carboxilato do PAAc favorecem a adsorção do MB por meio de interações eletrostáticas como representado na **Figura 17c**. No entanto, quando o pH da solução dos corantes foi ajustado para 10, a grande quantidade de íons Na⁺ (oriundo do NaOH utilizado para o ajuste do pH) causou um efeito de blindagem tanto no corante MO que tem natureza aniônica, como nos grupos carboxilato da matriz polimérica, o que diminuiu a capacidade de adsorção para ambos corantes, corroborando o comportamento de intumescimento do hidrogel.

Outro fator dependente do pH é a possível modificação nas estruturas dos corantes. O MO é um corante de natureza aniônica e a adoção de um meio ácido influencia sua estrutura. Quando as moléculas de MO estão em um meio de pH neutro, o corante existirá na forma básica. Quando o pH cai abaixo de 4,4, a coloração do corante apresenta modificações devido a protonação do seu grupo

azo ($-N=N-$) que faz com que a ressonância eletrônica forme uma estrutura de hidrazina (JALIL et al., 2010). Portanto, essas modificações em sua estrutura em conjunto com os outros fatores já discutidos podem ter prejudicado a sua adsorção no hidrogel em pHs ácidos. Já o MB não tem uma facilidade tão grande de adquirir prótons H^+ como o MO. Alguns autores destacam ele como um indicador redox e não um indicador de pH, isso devido ele sofrer modificações somente com condições mais específicas (KHAN et al., 2022).

Para resumir, a capacidade de adsorção do hidrogel adsorvente foi principalmente governada por interações eletrostáticas e por eventuais ligações de hidrogênio entre os grupos COO^- e OH do hidrogel e os grupos $N=N$, $S-O^-$ e $C-S^+=C$ dos corantes. A partir dos resultados experimentais tem-se uma maior capacidade de adsorção do MB, relacionado com sua natureza catiônica e a natureza aniônica da matriz polimérica (**Figura 17c**) (CHEN et al., 2019; REKHA et al., 2016; ZOU et al., 2019). Com base nesses resultados, a faixa de pH entre 6 e 8 foi selecionado para sequência dos experimentos de adsorção. Esta faixa de pH nos possibilita trabalhar sem ajustes drásticos no meio pois está próximo ao pH das águas naturais, o que sugere que o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ pode ser aplicado diretamente na remoção de corantes, reduzindo os custos práticos de aplicação.

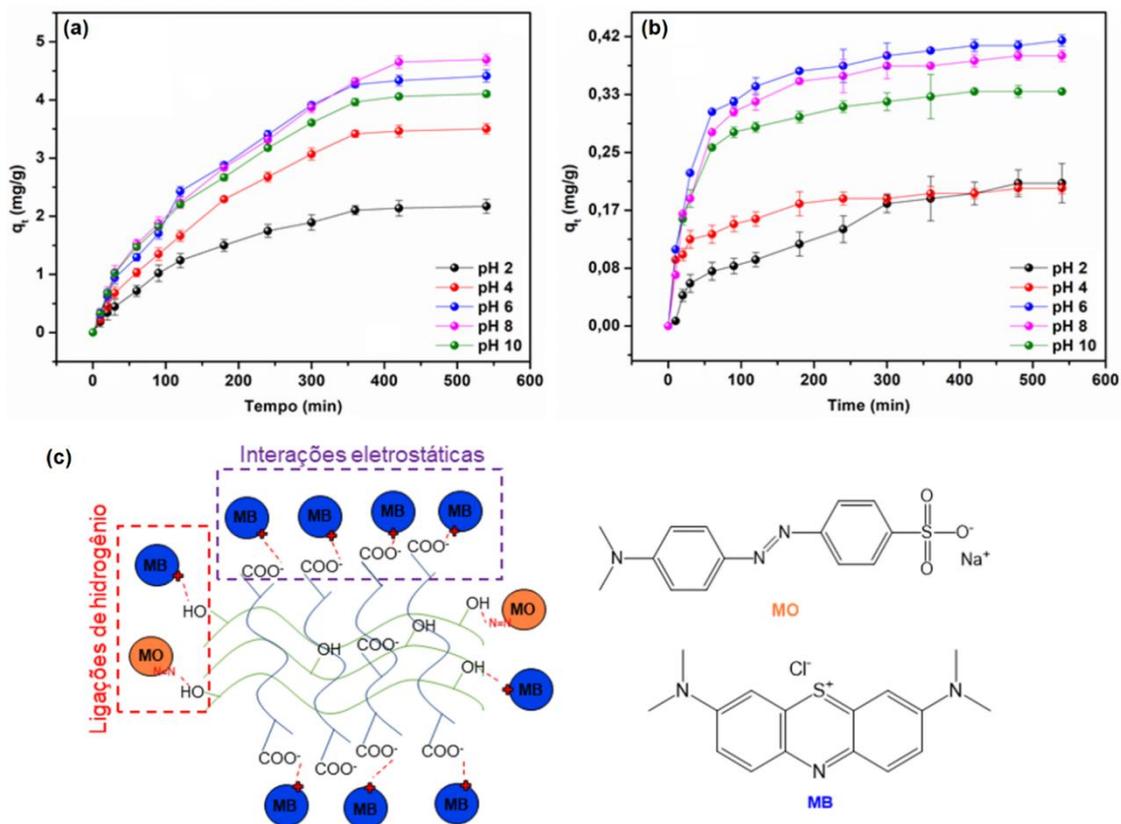


Figura 17: Capacidade de adsorção dos corantes MB (a) e MO (b) em função do pH do meio. Ilustração esquemática das forças de interação entre os corantes MB e MO e a matriz do hidrogel (c).

5.4.3 Efeito da concentração inicial de corante

Assim como a quantidade de adsorvente e o pH do meio, a concentração inicial de corantes é também um fator importante a ser avaliado no processo de adsorção. Conforme demonstrado nas **Figura 18a** e **b**, o tempo de equilíbrio de adsorção por parte do hidrogel com os corantes é influenciado diretamente pelo aumento na concentração dos mesmos em solução. Na **Figura 18a** é notório que o hidrogel atinge um equilíbrio de adsorção mais rapidamente com o aumento da concentração de MB de 10 para 60 ppm, o equilíbrio de adsorção ocorre em torno de 250 min. Isso pode ser explicado devido ao fato de que uma maior concentração de MB fornecer maior força motriz para superar a resistência à transferência de massa do MB (BAŞARAN e METIN, 2020). O inverso ocorre com o MO (**Figura 18b**), onde com o uso de 60 ppm de MO o equilíbrio de adsorção foi próximo a 100 min, e já para 100 ppm aumentou para 250 min. Altas

concentrações de MO podem elevar a repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas (aniônicas devido aos grupos carboxilatos) e as moléculas do corante que também são aniônicas. Dessa forma, explica-se porque o equilíbrio é atingido mais rapidamente quando menores concentrações MO são utilizadas.

Além do tempo necessário para se atingir um equilíbrio de adsorção, analisa-se se a capacidade de adsorção do hidrogel é alterada pelo aumento da concentração dos corantes. Conforme já discutido, a capacidade de adsorção do hidrogel aumentou com o aumento da concentração de MB ou MO na solução. Quando a concentração de MB foi aumentada em uma razão de 10x (de 10 para 100 ppm), a capacidade de adsorção do hidrogel aumentou de 5,30 para 26,90 mg/g, respectivamente. Para o corante MO, o comportamento foi semelhante. Quando a sua concentração aumentou de 10 para 100 ppm, a capacidade de adsorção do hidrogel aumentou de 0,42 para 16,14 mg/g. Do ponto de vista fenomenológico, a maior disponibilidade de moléculas corantes em uma solução (ou seja, maior concentração) contribui para o aumento das interações entre os sítios ativos do hidrogel e os mesmos. Conseqüentemente, a capacidade de adsorção do hidrogel calculada para o hidrogel também aumenta (WAN et al., 2022). Com base no exposto, a concentração inicial de ambos os corantes é um fator importante e que a mesma afeta a capacidade de adsorção do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺. A título de informação, efluentes aquosos de indústrias têxteis apresentam concentrações de corantes que variam de 10 a 250 mg/L (YASEEN e SCHOLZ, 2019).

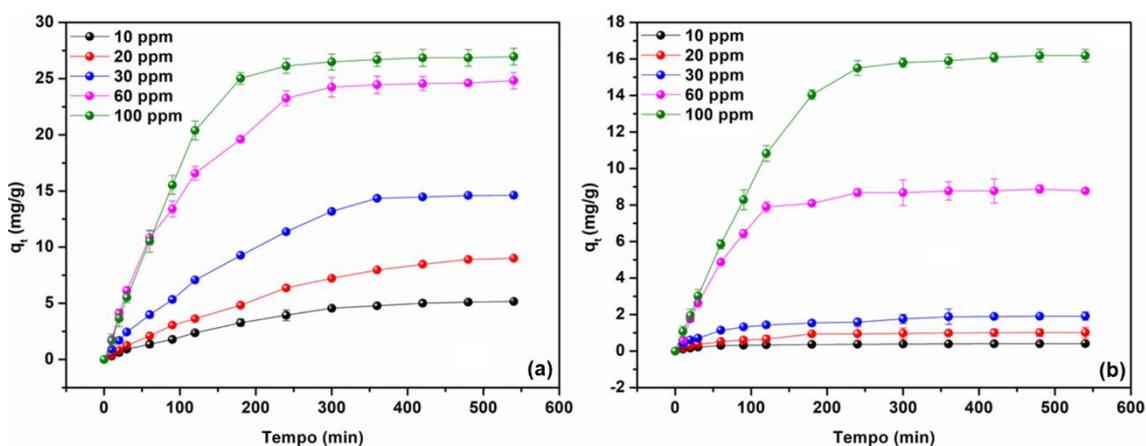


Figura 18: Capacidade de adsorção dos corantes MB (a) e MO (b) em função da concentração inicial dos mesmos em solução.

5.4.4 Avaliação da adsorção seletiva

Como observado nos experimentos descritos anteriormente, o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ apresentou uma maior capacidade de adsorção para o corante MB. Logo, a fim de avaliar a seletividade desse hidrogel, o mesmo foi utilizado em um processo de adsorção frente à uma mistura dos corantes MB e MO. Vale ressaltar que para esse experimento a concentração utilizada para ambos os corantes foi de 30 mg/L. A partir dos espectros de absorção UV/Visível, foi possível observar que as bandas de máxima absorção para os corantes (664 nm para o MB e 464 nm para o MO) foram reduzidas com o avanço do tempo de adsorção (**Figura 19a**) (JASEELA et al., 2019). Entretanto a banda do corante MO não apresentou uma redução significativa, indicando que PAAc/PVA@Fe³⁺ tem uma preferência pela adsorção do MB quando exposto a essa mistura binária, corroborando com os resultados de adsorção anteriores obtidos a partir das soluções puras dos corantes. Nas condições em que os experimentos foram realizados (pH~6), a superfície do adsorvente fica carregada negativamente devido aos grupos carboxilatos o que resulta em uma ação repulsiva contra o MO aniônico. Assim, a remoção do MO foi prejudicada, em contrapartida, as moléculas de MB devido a sua natureza catiônica foram preferencialmente atraídas para a superfície do hidrogel (SHI et al., 2022).

Além disso, em uma adsorção de misturas binárias sempre há a competição das moléculas pelos sítios ativos disponíveis, de modo que a adsorção do MB na superfície desse hidrogel pode ter reduzido ainda mais a capacidade de adsorção do MO. Conforme calculado, capacidade de adsorção no equilíbrio o para o MB (8,42 mg/g) mostrou ser quase seis vezes maior que a do MO (1,42 mg/g) (**Figura 19b**), o que reforça o carácter seletivo do processo de adsorção. Ainda, observou-se que a banda de absorção do MO na região de 464 nm foi deslocada para comprimentos de onda maiores (efeito batocrômico), atrelado ao fato de que ele é mais sensível às mudanças de pH impostas à solução (SHIMIZU et al., 2022). Com base em pesquisas publicadas os processos de adsorção têm evoluído bastante, entretanto uma das maiores limitações é a seletividade dos materiais aplicados por meio dessa técnica. O hidrogel de múltiplas redes desenvolvido procura viabilizar a adsorção seletiva, nesse caso, de corantes com cargas positivas, para que possa ser aplicado em

meios complexos e mantenha sua especificidade para uma determinada classe ou contaminante específico.

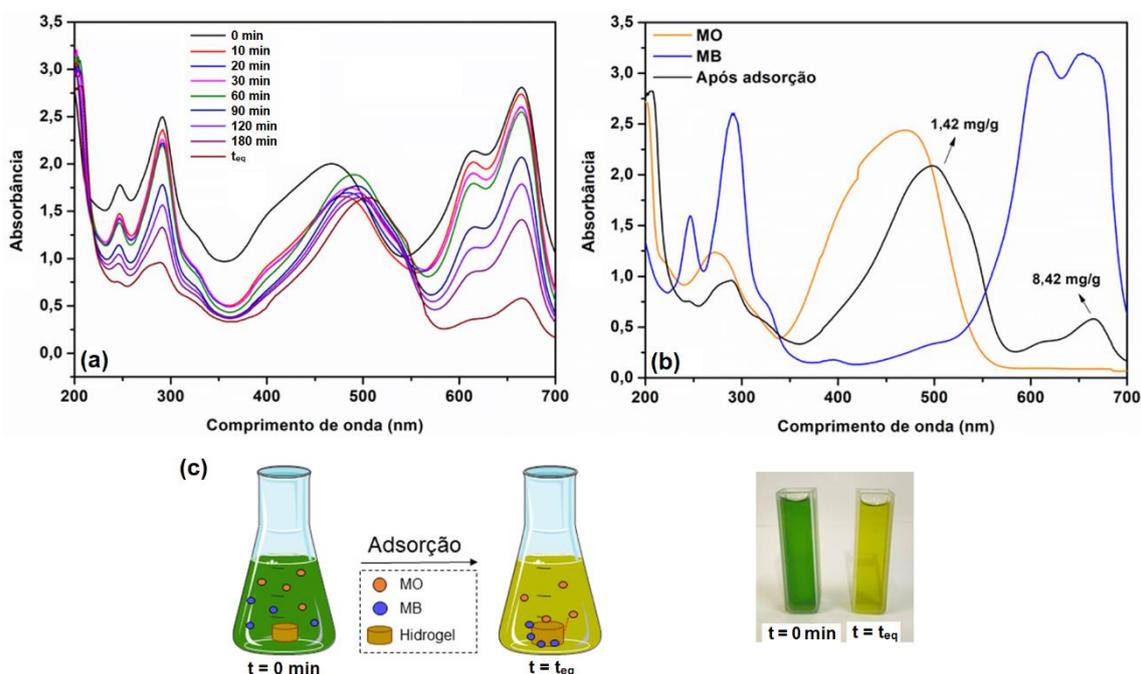


Figura 19: Espectros de UV/Visível para a mistura de corantes em função do tempo de adsorção (a), espectros de UV/Visível para os corantes puros e mistura já adsorvida (b), ilustração do processo de adsorção e imagem fotográfica da solução de mistura antes e depois da adsorção (c).

5.5 Cinética de adsorção e isotermas

5.5.1 Cinética de adsorção

A análise cinética da adsorção dos corantes MB e MO nos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ foi realizada a partir da aplicação dos modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) nos dados experimentais dispostos na **Figura 20a e 20b**. Os parâmetros calculados a partir da regressão não-linear das curvas obtidas são apresentados na **Tabela 4**. Comparando os valores de R² obtidos a partir dos dois modelos cinéticos, nota-se que o modelo PPO parece ser o mais apropriado para explicar o processo de adsorção de ambos os corantes, uma vez que seus parâmetros apresentaram valores mais elevados. Este resultado implica que o processo de adsorção de MB e MO no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ é controlado principalmente por

interações físicas reversíveis entre adsorvato e adsorvente, tanto interações eletrostáticas quanto ligações de hidrogênio, que acabam governando a adsorção dos corantes (SALUNKHE e SCHUMAN, 2021). No caso dos valores obtidos para a capacidade de adsorção, os resultados obtidos a partir do modelo PPO estiveram em boa concordância com os dados experimentais (ver **Figura 20**), outro indicio que o modelo foi capaz de explicar melhor o processo de adsorção. Resultado semelhante ao apresentado por TANG et al. (2022), onde também obtiveram uma maior correlação de seus resultados de adsorção com o modelo cinético de PPO.

Ao observar os valores da constante de velocidade de adsorção do modelo de PPO (k_1), é nítido maiores valores desse parâmetro para a adsorção do corante MO, resultado que está de acordo com o observado na **Figura 17**. Ele está nos informando que o processo de adsorção do MO ocorre de maneira mais rápida inicialmente. Como já discutido, ocorre uma rápida adsorção do corante MO até aproximadamente 100 min e após esse tempo ocorre uma estabilização no processo adsorativo.

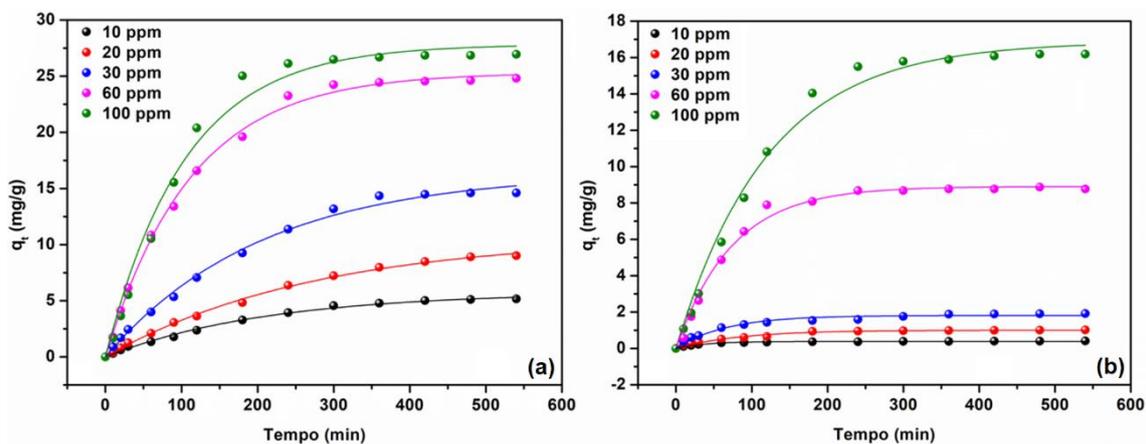


Figura 20: Gráficos de PPO para adsorção de MB (a) e MO (b) no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ em diferentes concentrações de corante.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos PPO e PSO para o processo de adsorção dos corantes no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺.

Corante	Modelo	Parâmetros	Concentração corante (ppm)				
			10	20	30	60	100
MB	PPO	q_e	5,76	10,73	16,42	25,33	27,83
		k_1	0,005	0,004	0,005	0,009	0,010
		R^2	0,996	0,998	0,995	0,998	0,998
MO	PPO	q_e	0,39	1,00	1,82	8,91	16,89
		k_1	0,026	0,012	0,015	0,014	0,008
		R^2	0,997	0,983	0,993	0,991	0,992
MB	PSO	q_e	8,11	15,88	23,01	31,47	34,58
		k_2 ($\times 10^{-4}$)	2,734	1,668	1,684	2,852	4,591
		R^2	0,971	0,997	0,991	0,991	0,994
MO	PSO	q_e	0,43	1,18	2,09	10,49	21,51
		k_2 ($\times 10^{-4}$)	807,80	119,20	89,0	14,40	3,60
		R^2	0,982	0,978	0,971	0,972	0,978

Unidades: q_e (mg/g); q_t (mg/g); k_1 (1/min); k_2 (g/mg min).

5.5.2 Isotermas de adsorção

Para obter informações do processo de adsorção e seus mecanismos, os dados experimentais de adsorção no equilíbrio (q_e) foram tratados usando diferentes modelos de isoterma (Langmuir, Freundlich e Temkin). Os parâmetros calculados a partir da regressão das isotermas foram reunidos na **Tabela 5**.

Tabela 5: Parâmetros calculados a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção dos corantes MB e MO no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ a 25 °C.

Isoterma	Parâmetros	MB	MO
Langmuir	q_{max}	27,38	17,34
	K_L	0,406	0,257
	R^2	0,905	0,996
	R_L	0,024	0,037
Freundlich	K_F	9,110	0,156
	n	4,080	0,946
	R^2	0,857	0,989
Temkin	K_T	7,758	0,111
	b_t	4,123	6,387
	R^2	0,885	0,862

Unidades: q_{max} (mg/g); K_L (L/mg); K_F [mg/g(L/mg)^{1/n}]; K_T (L/mg).

Os resultados mostram que a isoterma de Langmuir possui o maior valor de R^2 dentre as isotermas testadas para ambos os corantes. Assim, tem-se que a isoterma de Langmuir é a mais adequada para explicar os dados de adsorção nesse processo. Essa boa correlação entre o modelo e os dados experimentais pode ser observado na **Figura 21**, a qual apresenta as isotermas de Langmuir (não-lineares) construídas a partir dos dados experimentais dos dois corantes. Em termos gerais, processos que seguem a isoterma de Langmuir têm como característica a adsorção das moléculas dos corantes ocorrendo na superfície do hidrogel de forma homogênea. Nessa superfície, os sítios de adsorção apresentam energia idêntica, resultando em cobertura de monocamada (RANJBARI et al., 2020). Esses resultados também foram observados por outros autores como SAFARZADEH et al. (2022) que aplicaram um hidrogel compósito

poli(ácido metacrílico-co-acrilamida)/cloisite 30B[®] para a adsorção seletiva de corantes catiônicos.

Graficamente, uma adsorção que segue o modelo de Langmuir é caracterizada por um platô, nesse ponto ocorre a saturação daqueles sítios ativos de adsorção característicos do material, e como o modelo descreve um recobrimento em monocamada, quando a capacidade máxima adsortiva é atingida a influência da concentração do adsorvato no meio é diminuída drasticamente. De acordo com os resultados encontrados no presente trabalho, essas colocações são verdadeiras, o aumento da concentração dos corantes MB ou MO para altos valores, não refletem na mesma capacidade de adsorção por parte dos hidrogéis, pois eles formam essa monocamada de adsorção e a adsorção de novas moléculas de corante são impedidas tanto pela não disponibilidade de sítios ativos, como pela repulsão entre as cargas semelhantes dos corantes já adsorvidos (FOO e HAMEED, 2010).

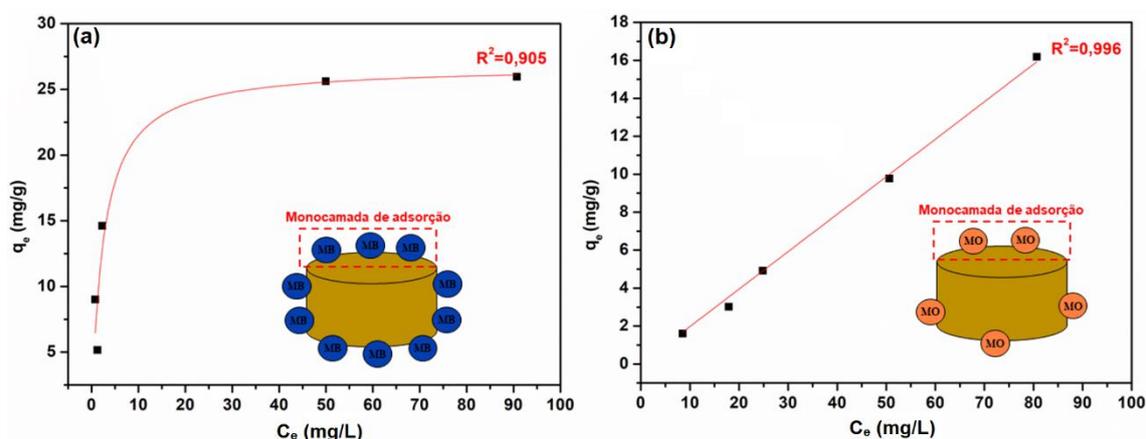


Figura 21: Isotermas de Langmuir para a adsorção de MB (a) e MO (b) no hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ a 25 °C.

A partir da isoterma de Langmuir pode-se também calcular o parâmetro R_L (adimensional), o qual é muito útil para explicar as características do processo de adsorção (**Equação 13**). Os valores de R_L indicam se o processo de adsorção é desfavorável (R_L > 1), linear (R_L = 1), favorável (0 < R_L < 1) ou irreversível (R_L = 0). No presente trabalho a adsorção de ambos os corantes pelo hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ apresentaram valores de R_L entre 0 e 1, indicando que é um processo favorável (PRIYANTHA et al., 2013). Entretanto, como vimos

experimentalmente a adsorção do corante MB é preferível. Esse fato pode estar relacionado com a maior disponibilidade de grupos funcionais carboxilato para realizar as interações eletrostáticas com o MB, ainda, esse tipo de interação é mais forte e efetiva do que as ligações de hidrogênio, principal mecanismo de adsorção do MO (SAFARZADEH et al., 2022).

5.6 Mecanismo de adsorção

Espectros de FTIR dos corantes puros e do hidrogel antes e após a adsorção dos corantes foram obtidos a fim de avaliar o mecanismo de interação adsorvato-adsorvente. O espectro para o corante MB (**Figura 22a**), apresentou uma banda relativa ao estiramento da ligação CH=N próxima à 1600 cm^{-1} , a banda em 1323 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-N e em 1064 cm^{-1} uma banda devido a deformação da ligação C-S-C (ALSHEHRI; MALIK, 2019). Após a adsorção do corante, o espectro do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺+MB apresentou algumas diferenças significativas com relação ao espectro do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺. As modificações mais significativas se deram nas bandas em torno de 1708 e 1640 cm^{-1} (estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxila) foram deslocadas para regiões de menor número de onda e a sua intensidade foi reduzida em comparação a banda do OH ($3200 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$). Essa mudança provavelmente se deve à forte interação eletrostática entre os grupos carboxila e as moléculas do corante. Ainda, a banda alargada centrada próximo à 3408 cm^{-1} apresentou diferenças significativas quando observado o espectro do hidrogel antes da adsorção, essa mudança infere a presença de outras bandas sobreponíveis, como possíveis estiramentos de ligações N-H, confirmando o corante MB adsorvido. Além disso a banda apresentou um afinamento, sugerindo uma diminuição das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da matriz polimérica, devido a possíveis ligações de hidrogênio entre o corante e o hidrogel. Assim, demonstra-se que além dos grupos carregados do hidrogel, os grupos hidroxila também possuem um papel ativo na interação com o corante MB (PRADHAN et al., 2017). Por fim, ainda pode-se destacar o aparecimento de novas bandas no espectro do PAAc/PVA@Fe³⁺+MB na região de 1585 à 1500 cm^{-1} o aparecimento de uma pequena banda referente ao estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos, banda que corrobora o

aparecimento de outra banda em 666 cm^{-1} que é relatada como a deformação da ligação C=C, reforçando a presença do corante no hidrogel. Resultados semelhantes foram encontrados e descritos por outros pesquisadores (ARABKHANI e ASFARAM, 2020; LIU et al., 2019; XIAO et al., 2020).

Na **Figura 22b**, no espectro de FTIR do corante MO bandas bastantes características de sua estrutura azo foram observadas. Em 1363 cm^{-1} a banda referente ao estiramento da ligação N=N do grupo azo. O aparecimento de duas pequenas bandas em 1444 e 1421 cm^{-1} refere-se aos estiramentos (C-H) das metilas ligadas na extremidade da molécula. A natureza sulfônica do corante pode também ser observada no espectro, onde as bandas entre 1250 e 1000 cm^{-1} são referentes aos estiramentos da ligação S=O. Bandas referentes aos anéis aromáticos foram observadas em 1606 e 1519 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações C=C. Por fim, em 694 cm^{-1} ocorre o aparecimento da banda referente a sobreposição do estiramento da ligação C=C com o estiramento da ligação C-S (MURCIA et al., 2014). De modo similar a discussão anterior, após a adsorção do corante, o espectro PAAc/PVA@Fe³⁺+MO apresentou algumas mudanças quando comparado ao espectro do hidrogel antes do uso. As modificações mais expressivas se deram na banda em 3408 cm^{-1} que apresentou um pequeno deslocamento para menor número de onda (3394 cm^{-1}), relacionando-se novamente a sobreposição da banda referente a ligação N-H presente em algumas estruturas de ressonância do corante MO, assim como possíveis ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos e hidroxila da matriz polimérica com os hidrogênios presentes nos anéis aromáticos do corante. Esse tipo de interação é denominada ligação de hidrogênio de Yoshida (MOHAMMAD et al., 2019). Foi observado modificações nas bandas na região de $1720\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, apresentando pequenos deslocamentos e uma menor intensidade, esse resultado é destacado na literatura como interações do tipo n- π , onde os grupos carboxílicos atuam como doadores de elétrons e os anéis aromáticos como aceptores de elétrons (TRAN et al., 2017). Reforçando o resultado destacado anteriormente, notou-se uma menor intensidade da banda em 1238 cm^{-1} , comparado com a banda na região de 3394 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-O acoplada com a deformação da ligação O-H. Além disso, o aparecimento de novas bandas em

1519 e 680 cm^{-1} confirmam a presença do corante adsorvido, bandas que são respectivas aos grupos C=C e C-S.

De maneira geral, os possíveis mecanismos de adsorção de corantes aniônicos ou catiônicos seguem as interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações do tipo n- π , nessa ordem de intensidade (TRAN et al., 2017). Com base nas análises de seletividade e caracterização discutidas acima, a seletividade na adsorção do MB por parte do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ pode ser atribuída principalmente aos grupos carboxílicos abundantes em sua estrutura, que são responsáveis por proporcionar as interações eletrostáticas. Acima de tudo, os grupos carboxílicos contidos na estrutura do hidrogel se encontram em grande maioria desprotonados no pH de adsorção, gerando uma maior afinidade pelo corante catiônico MB, ao mesmo tempo em que desfavorece a adsorção do corante aniônico por repulsão eletrostática (LIN et al., 2019). Todos esses achados confirmam que ocorrem interações físicas entre os corantes e os grupos funcionais do hidrogel, corroborando os resultados encontrados na adequação da isoterma de Langmuir.

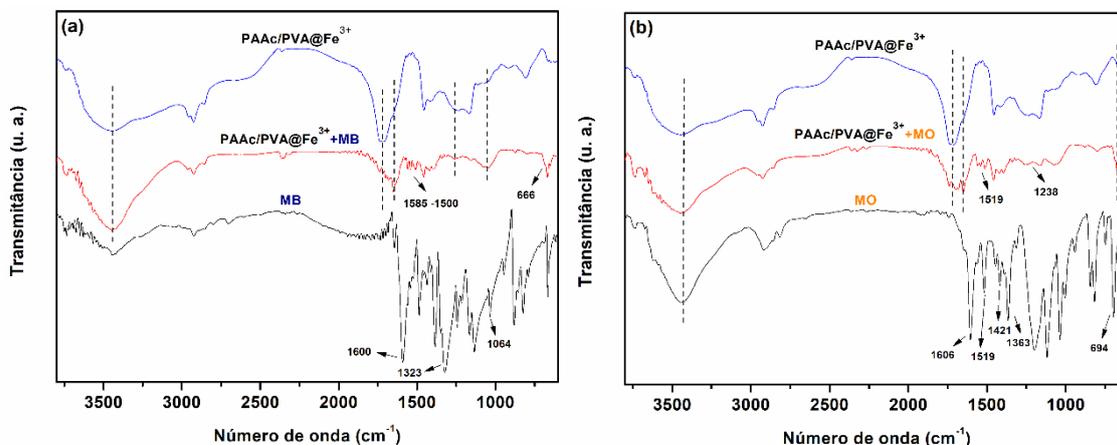


Figura 22: Espectros de FTIR obtidos para o MB puro, para o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ antes e após a adsorção do MB (PAAc/PVA@Fe³⁺+MB) (a) e espectros obtidos o MO puro, para o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ antes e após a adsorção do MO (PAAc/PVA@Fe³⁺+MO) (b).

5.7 Estudo de reuso do hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺

Conforme explicado na introdução, a capacidade de regeneração e reutilização de um adsorvente é um fator importante, pois esta desempenha um papel significativo na seleção do material mais apropriado. Sendo assim, o adsorvente escolhido deve ter uma dessorção de poluentes eficiente que são utilizados para fins de reuso (ANJUM et al., 2019). Ainda, a capacidade de regeneração e reutilização de um adsorvente é importante pois esta diminui os custos de tratamento de águas residuais e reduz a geração incontrolada de resíduos tóxicos (ABDEL-AZIZ et al., 2019).

Os dados descritos na **Figura 23a** evidenciam uma diminuição na eficiência de remoção do corante MB de $17,8 \pm 1,4\%$ após 10 ciclos consecutivos de reuso. Enquanto a eficiência de adsorção para MO diminuiu $7,5 \pm 1,6\%$ nesse mesmo intervalo. De forma geral, sugere-se que hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ pode ser reutilizado com sucesso na remoção adsorptiva da mistura MB:MO com uma pequena redução na eficiência de adsorção-dessorção mesmo após 10 ciclos. Ainda, tem-se que a capacidade de adsorção seletiva com relação ao corante MB se mantém mesmo após o reuso. Visualmente, a estrutura da amostra de hidrogel permaneceu inalterada, bem como seu peso, indicando a estabilidade do adsorvente. Para comprovar a estabilidade dos íons Fe³⁺ no interior da matriz polimérica, os meios de adsorção e dessorção foram analisados pela técnica de espectroscopia atômica com chama (AAS), a fim de observar se ocorreu a lixiviação dos íons para esses meios, e com base nos resultados obtidos o hidrogel apresentou uma baixíssima lixiviação ($2,27 \pm 0,26 \mu\text{g/L}$), resultado interessante pois apesar da baixa quantidade de Fe³⁺ em relação aos polímeros, ele permanece no interior do hidrogel, diminuindo as chances de contaminações secundárias.

Na **Figura 23b**, os resultados obtidos a partir do processo de regeneração do adsorvente mostraram que a eficiência de dessorção diminuiu lentamente ao longo dos 10 ciclos, de $81,0 \pm 1,3\%$ para $60,8 \pm 1,2\%$ para MB, e de $15,1 \pm 1,1\%$ para $9,6 \pm 1,3\%$ para MO. Notou-se que a perda de eficiência na dessorção foi menos pronunciada para MO, resultados que corroboram aos espectros de FTIR obtidos após a adsorção do corante, onde as ligações de hidrogênio e interações do tipo n- π são mais facilmente revertidas (TRAN et al., 2017).

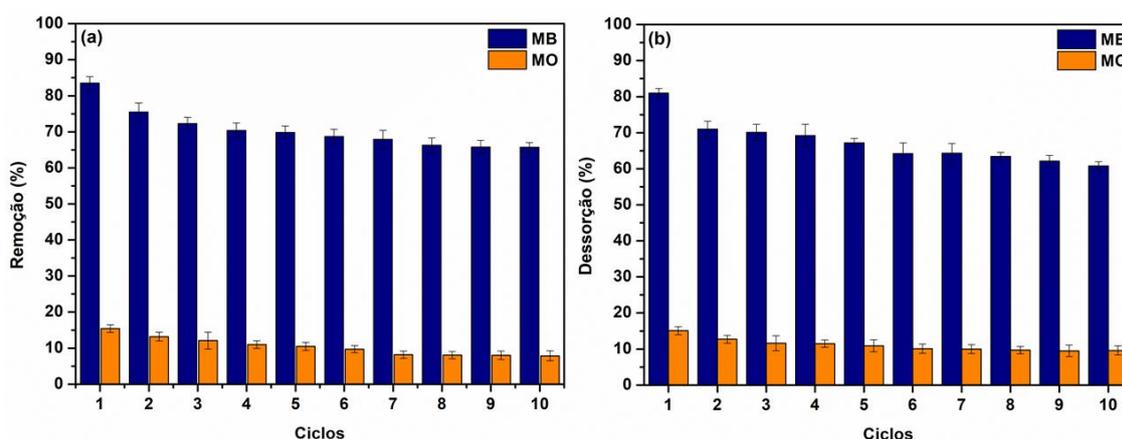


Figura 23: Eficiência de remoção (a) e de dessorção (b) de uma mistura de corantes (MB:MO 1:1) pelo hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ em ciclos consecutivos de reuso.

Outro ponto muito interessante de se avaliar é a influência da autocura do hidrogel no processo e eficiência de adsorção. Nesse experimental, o hidrogel foi fraturado, regenerado e utilizado no processo de adsorção da mistura de corantes (MB:MO), esse processo foi repetido 3 vezes. Os resultados encontrados com relação à eficiência de remoção para cada ciclo de regeneração são apresentados na **Figura 24**. Conforme observado, os hidrogéis que sofreram o processo de autocura apresentaram capacidade de remoção dos corantes praticamente idêntica àquela determinada para os hidrogéis virgens em cada ciclo de reuso. Mesmo após 3 processos consecutivos de autocura a capacidade de remoção dos corantes permaneceu inalterada. Esses resultados demonstram, por sua vez, que o processo de autocura não prejudica a adsorção, tornando o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ um excelente candidato para determinada aplicação. Esses resultados indicam que o hidrogel pode ser reutilizado com grande robustez, fato este que está diretamente relacionado à sua maior estabilidade e resistência mecânica, ponto fundamental que justifica o uso de um hidrogel autocura. Em geral, os estudos de dessorção e reutilização podem nos dizer que foram obtidas muitas vantagens ao aplicar o PAAc/PVA@Fe³⁺ na adsorção como possibilitar a recuperação de corantes, reutilização do adsorvente, redução do custo do processo e minimização de resíduos secundários (SULYMAN et al., 2016).

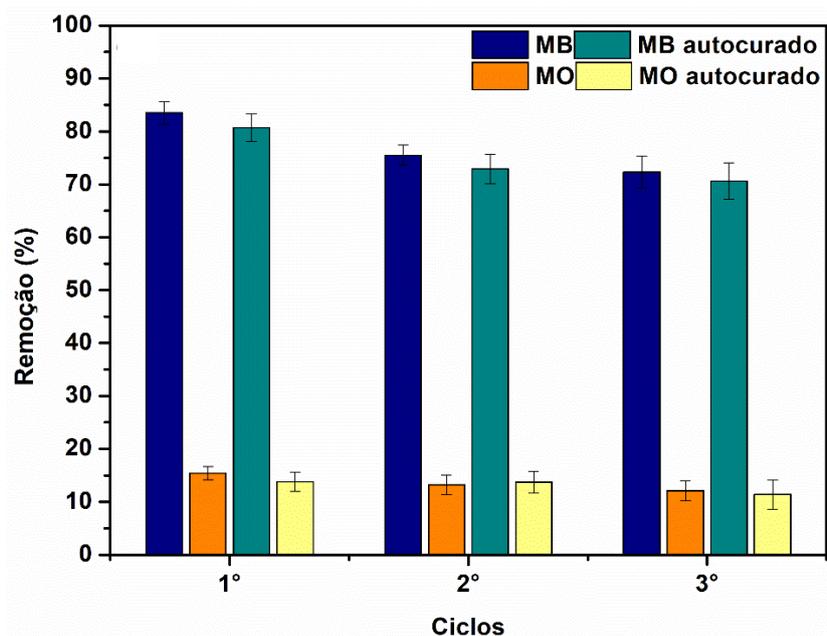


Figura 24: Eficiência de remoção de uma mistura de corantes (MB:MO 1:1) pelo hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ virgem e autocurado em ciclos consecutivos de reuso.

5.8 Comparativo com a literatura

Foi feito um levantamento abrangendo a literatura recente para comparar o desempenho de diferentes materiais na adsorção de MB. Corante esse que foi selecionado pois tem sua adsorção mais expressiva no presente trabalho. Os dados coletados estão resumidos na **Tabela 6**.

Tabela 6: Comparação entre as capacidades de adsorção (q_{max}) de alguns adsorventes testados na remoção de MB da água.

Adsorvente	C_0 (mg/L)	Quantidade (mg)	Tempo de equilíbrio (min)	pH	q_{max} (mg/g)	Ref.
PPGel	500	500	--	--	25,8	SU et al. (2020)
P(AAm-co-AcA)	50	100	1440	--	39,6	IŞIKVER (2017)
Zn-MOFs	30	30	180	--	46,2	LI et al., (2022a)
Lignina-quitosana ativada	82,01	50	2500	7,0	36,2	ALBADARIN et al. (2017)
Conchas de argária	100	100	240	--	90,9	IFGUIS et al. (2022)
Biochar	100	30	180	9,0	110,3	WU et al. (2022)
DCSP	40	--	--	6,5	7,1	LI et al. (2022b)
CACS	30	1500	180	--	20,1	PUTRANTO et al. (2022)
PAAc/PVA@Fe ³⁺	100	100	180	6,0- 7,0	27,8	<i>Presente estudo</i>

Abreviaturas: PPGel - pullulan/polydopamine hydrogels; P(AAm-co-AcA) – Poly(acrylamide-co-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels; Zn-MOFs – Zn(II) based metal-organic framework; DCSP - defatted corn stalk pith; CACS - corn cobs activated carbons.

Com base nos dados apresentados na **Tabela 6**, observa-se que os hidrogéis desenvolvidos neste trabalho apresentam uma adsorção comparada a outros já relatados, entretanto alguns se destacam com sua maior capacidade de adsorção. O trabalho de WU et al. (2022) aplica biochar em uma *slurry adsorption* um processo de adsorção que ocorre geralmente em tanques de mistura contendo o adsorvente particulado e o poluente em fase fluida, processo que apresenta vantagens como alta área de superfície e altas taxas de adsorção, porém é complexo em termos de recuperação do material adsorvente e sua reativação. Cabe salientar que nenhum desses materiais apresentam tamanha capacidade de reuso e propriedades como autocura, como o hidrogel

PAAc/PVA@Fe³⁺, um ponto positivo pois esse tipo de material pode ser reutilizado facilmente com grande efetividade, diminuindo os custos de síntese e aplicação, e mitigando os riscos de poluição secundária. Por fim, pode-se destacar que materiais de autocura e múltiplas redes poliméricas são raramente, aplicados em processos de remediação ambiental, acredita-se que suas vantagens competitivas já destacadas são um grande avanço em termos de inovação para essa área muito importante.

6. Conclusão

Nesse trabalho é descrito a síntese e caracterização do hidrogel de múltiplas redes poliméricas PAAc/PVA@Fe³⁺, o qual apresentam também propriedade de autocura atribuída a um efeito sinérgico de ligações iônicas dinâmicas e ligações de hidrogênio. Conforme avaliado, o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ possui propriedades mecânicas e térmicas superiores em relação aos hidrogéis de rede simples ou sem íons Fe³⁺. As etapas de reticulação química do PAAc, reticulação física do PVA e interações eletrostáticas entre os íons Fe³⁺ e os grupos carboxilatos do PAAc aumentam a densidade de reticulação do hidrogel deixando-o mais rígido, com maior estabilidade térmica e menor capacidade de intumescimento. Ainda, morfologicamente o hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ se apresentou mais denso e compacto quando comparado com o hidrogel sem o Fe³⁺. Também devido ao Fe³⁺, o hidrogel apresentou capacidade de autocura após ser fraturado, onde foi avaliado que há uma regeneração em torno de 68% do material após 8 h.

A aplicabilidade dos hidrogéis PAAc/PVA@Fe³⁺ foi investigada na adsorção de corantes em meio aquoso, uma área ainda pouco explorada para essa classe de materiais auto-curáveis. Os experimentos de adsorção utilizando os corantes sintéticos MB e MO demonstraram que o hidrogel possui a capacidade de ser um adsorvente seletivo à corantes catiônicos. Utilizando misturas binárias dos corantes, o hidrogel foi capaz de remover 81,0% do MB e apenas 15,1% do MO. Esse estudo de adsorção também demonstrou que o material apresenta uma capacidade de adsorção razoavelmente alta quando dosagens pequenas de adsorvente (100 mg) e condições experimentais brandas (pH 6, 25 °C) são utilizadas. O processo adsorptivo para os dois corantes seguiu uma cinética de PPO, o qual é característico de processos reversíveis e predominantemente físicos. Já o mecanismo de adsorção é explicado pela isoterma de Langmuir, caracterizada pela adsorção em monocamada e com sítios ativos contendo energias semelhantes. O grande trunfo da aplicação de um hidrogel PAAc/PVA@Fe³⁺ foi destacado pelos estudos da reciclagem e reuso, os quais indicaram que o mesmo pode ser aplicado em pelo menos 10 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, sem que haja prejuízo considerável à sua capacidade de adsorção. A reusabilidade desse adsorvente possibilita

diminuir custos de produção, aplicação e menores riscos de geração de poluição secundária. Alguns pontos podem ser aprimorados para um enriquecimento científico do trabalho, onde o hidrogel desenvolvido pode ser analisado pela técnica de MEV após cada etapa do processo de síntese, a fim de observar o que cada uma delas proporciona a estrutura morfológica do mesmo, além de ser explorado na adsorção de outros contaminantes orgânicos catiônicos, variar alguns parâmetros como temperatura (para fins de cálculo termodinâmico) e avaliar a presença sais (interferentes) no processo adsorptivo. Nesse sentido, novos trabalhos podem ser desdobrados a partir deste.

De maneira geral, os hidrogéis de múltiplas redes e propriedades de autocura sintetizados aqui são promissores para aplicações de remediação ambiental em corpos d'água, apesar de poucos trabalhos explorarem esse ponto.

7. Referências Bibliográficas

- ABDEL-AZIZ, M. A. et al. Synthesis of recyclable carbon/lignin biocomposite sorbent for in-situ uptake of BTX contaminants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 233, 2019.
- AHMADI, S.; GANJIDOUST, H. Using banana peel waste to synthesize BPAC/ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of Acid Blue 25: Influential parameters, mineralization, biodegradability studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.
- AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 6, 2015.
- AHMED, Y.; YAAKOB, Z. et al. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, 2016.
- AL-QUDAH, Y. H. F.; MAHMOUD, G. A. et al. Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, 2014.
- ALAKHRAS, F. et al. A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites. **Surfaces and Interfaces**, v. 20, 2020.
- ALBADARIN, A. B. et al. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, 2017.
- ALMEIDA, C. A. P. et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, 2009.
- ALSHEHRI, A. A.; MALIK, M. A. Biogenic fabrication of ZnO nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) for proficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, 2019.
- ANJUM, H. et al. Investigation of green functionalization of multiwall carbon nanotubes and its application in adsorption of benzene, toluene & p-xylene

- from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 221, 2019.
- APPEL, E. A. et al. Supramolecular polymeric hydrogels. **Chemical Society Reviews**, v. 41, 2012.
- ARABKHANI, P.; ASFARAM, A. Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, 2020.
- AZADY, M. A. R. et al. Preparation and Characterization of Gamma Radiation Assisted Poly-Vinyl Alcohol/Acrylic Acid/Poly-4-Styrene Sulphonic Acid Based Hydrogel: Application for Textile Dye Removal. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, 2021.
- BANERJEE, S. L. et al. Synthesis of a self-healable and pH responsive hydrogel based on an ionic polymer/clay nanocomposite. **RSC Advances**, v. 6, 2016.
- BAŞARAN KANKILIÇ, G.; METIN, A. Ü. Phragmites australis as a new cellulose source: Extraction, characterization and adsorption of methylene blue. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, 2020.
- BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, 2018.
- BASUNI, M. M.; MOHAMMEDY, M. Synthesis and Performance of Acrylic Acid Based Polymers As Scale Inhibitors for Industrial Water Applications . **Research Journal of Pharmaceutical**, v. 10, 2019.
- BENKHAYA, S.; M' RABET, S. et al. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, 2020.
- BERRADI, M. et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, 2019.
- BIN-DAHMAN, O. A.; JOSE, J. et al. Compatibility of poly(acrylic acid)/starch blends. **Starch/Staerke**, v. 67, 2015.
- BOLISETTY, S.; PEYDAYESH, M. et al. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. **Chemical Society Reviews**, v. 2, 2019.

- CANADAS, R. F. et al. Osteochondral Tissue Engineering, Challenges, Current Strategies, and Technological Advances. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 1059, 2018.
- CAO, J. et al. Hydroxypropyl chitosan-based dual self-healing hydrogel for adsorption of chromium ions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 174, 2021.
- CHANG, L. et al. Self-healing hydrogel based on polyphosphate-conjugated pectin with hemostatic property for wound healing applications. **Biomaterials Advances**, v. 139, 2022.
- CHEN, B. et al. A versatile B-cyclodextrin and polyethyleneimine bi-functionalized magnetic nanoadsorbent for simultaneous capture of methyl orange and Pb(II) from complex wastewater. **Chemosphere**, v. 216, 2019.
- CHEN, H. et al. Poly(acrylic acid) grafted multiwall carbon nanotubes by plasma techniques for Co(II) removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, 2012.
- CHEN, Q. et al. Fracture of the physically cross-linked first network in hybrid double network hydrogels. **Macromolecules**, v. 47, 2014.
- CHIU, H. C.; LIN, Y. F. et al. Effects of acrylic acid on preparation and swelling properties of pH-sensitive dextran hydrogels. **Biomaterials**, v. 23, 2002.
- CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. Improved lignin polyurethane properties with lewis acid treatment. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, 2012.
- CROITORU, C. et al. Physically crosslinked poly (vinyl alcohol)/kappa-carrageenan hydrogels: Structure and applications. **Polymers**, v. 12, 2020.
- CUI, C. et al. High-Strength, Self-Adhesive, and Strain-Sensitive Chitosan/Poly(acrylic acid) Double-Network Nanocomposite Hydrogels Fabricated by Salt-Soaking Strategy for Flexible Sensors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, 2019.
- DAI, H. et al. Green pH/magnetic sensitive hydrogels based on pineapple peel cellulose and polyvinyl alcohol: synthesis, characterization and naringin prolonged release. **Carbohydrate Polymers**, v. 209, 2019.

- DAVIDSON, M. et al. Direct synthesis of Fe rich SBA-15 at low pH by in-situ formation of iron phosphate phase. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, 2019.
- DHOTE, V. K. et al. Fundamentals of polymers science applied in pharmaceutical product development. In: **Basic Fundamentals of Drug Delivery**, p. 85-112, 2019.
- DOMACENA, A. M. G.; AQUINO, C. L. E. et al. Photo-fenton degradation of methyl orange using hematite (α -Fe₂O₃) of various morphologies. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, 2020.
- EDWARDS, J. V.; BUSCHLE-DILLER, G. et al. Modified fibers with medical and specialty applications. **Springer**, v. 1, 2006.
- ELTAWEL, A. S. et al. Carboxymethyl cellulose/carboxylated graphene oxide composite microbeads for efficient adsorption of cationic methylene blue dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, 2020.
- FANG, D. et al. Disintegrable, transparent and mechanically robust high-performance antimony tin oxide/nanocellulose/polyvinyl alcohol thermal insulation films. **Carbohydrate Polymers**, v. 266, 2021.
- FATHIMA, J. B. et al. Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 260, 2018.
- FENG, L. et al. pH-sensitive polymeric particles as smart carriers for rebar inhibitors delivery in alkaline condition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, 2018.
- FINN, N.; CARLINET, C. et al. Electrospun poly(acrylic acid)/lysine fibers and the interactive effects of moisture, heat, and cross-link density on their behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, 2015.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, 2010.
- FRANCA, R. D. G. et al. *Oerskovia paurometabola* can efficiently decolorize azo dye Acid Red 14 and remove its recalcitrant metabolite. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 191, 2020.

- GAAZ, T. S. et al. Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites. **Molecules**, v. 20, 2015.
- GHARAKHLOO, M.; KARBARZ, M. Autonomous self-healing hydrogels: Recent development in fabrication strategies. **European Polymer Journal**, v. 165, 2022.
- GHOSH, S. et al. Removal of mercury from industrial effluents by adsorption and advanced oxidation processes: A comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 367, 2022.
- GIL, A. et al. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, 2011.
- GUO, P. et al. High-strength and pH-responsive self-healing polyvinyl alcohol/poly 6-acrylamidohexanoic acid hydrogel based on dual physically cross-linked network. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 571, 2019.
- GUO, R. et al. Facile Access to Multisensitive and Self-Healing Hydrogels with Reversible and Dynamic Boronic Ester and Disulfide Linkages. **Biomacromolecules**, v. 18, 2017.
- GUO, Y. et al. A self-healable and easily recyclable supramolecular hydrogel electrolyte for flexible supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, 2016.
- GYARMATI, B. et al. A robust mucin-containing poly(vinyl alcohol) hydrogel model for the in vitro characterization of mucoadhesion of solid dosage forms. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 213, 2022.
- HAGER, M. D. et al. Self-healing materials. **Advanced Materials**, v. 22, 2010.
- HOERTER, M. et al. Chemical interaction of gaseous ammonia and water vapour with polyacrylic acid layers. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 134, 2008.
- HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, 2012.
- HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos

- agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, 2015.
- HU, S. et al. Zwitterionic polydopamine modified nanoparticles as an efficient nanoplatform to overcome both the mucus and epithelial barriers. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 2022.
- IFGUIS, O. et al. Theoretical and experimental study on the thermodynamic parameters and adsorption of methylene blue on “Argania shells” in industrial waters. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 41, 2022.
- ISIK, Z. et al. Entrapment of TiO₂ and ZnO powders in alginate beads: Photocatalytic and reuse efficiencies for dye solutions and toxicity effect for DNA damage. **Environmental Technology and Innovation**, v. 14, 2019.
- IŞIKVER, Y. Removal of some cationic dyes from aqueous solution by acrylamide- or 2-hydroxyethyl methacrylate-based copolymeric hydrogels. **Fibers and Polymers**, v. 18, 2017.
- JAHAN, Z.; NIAZI, M. B. K. et al. Mechanical, thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, 2018.
- JALIL, A. A. et al. Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, 2010.
- JAMIL, A. et al. Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO₂ and ZnO nanomaterials and process variable optimization. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, 2020.
- JANANI, B. et al. CuO loaded ZnS nanoflower entrapped on PVA-chitosan matrix for boosted visible light photocatalysis for tetracycline degradation and anti-bacterial application. **Journal of Environmental Management**, v. 306, 2022.
- JASEELA, P. K.; GARVASIS, J. et al. Selective adsorption of methylene blue (MB) dye from aqueous mixture of MB and methyl orange (MO) using mesoporous titania (TiO₂) – poly vinyl alcohol (PVA) nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 286, 2019.
- JING, Z. et al. Synthesis of poly(acrylic acid)–Fe³⁺/gelatin/poly(vinyl alcohol)

triple-network supramolecular hydrogels with high toughness, high strength and self-healing properties. **Polymer International**, v. 68, 2019.

JODAR, K. DOS S. P. **Desenvolvimento e caracterização de hidrogel de PVA (álcool polivinílico) e dextrana com sulfadiazina de prata para aplicação tópica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sorocaba, p. 120, 2014.

KACZMAREK, H.; SZALLA, A. Photochemical transformation in poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 180, 2006.

KARIMZADEH, Z. et al. A sensitive determination of morphine in plasma using AuNPs@UiO-66/PVA hydrogel as an advanced optical scaffold. **Analytica Chimica Acta**, v. 1227, 2022.

KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, 2022.

KHOSRAVI, N. et al. Development and evaluation of chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel composite containing gabapentin for in vitro controlled release. **Journal of Molecular Structure**, v. 1270, 2022.

KIM, H. J. et al. Effects of layered double hydroxides on poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) films for green food packaging applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 163, 2022.

KUMAR, V. et al. Trends in advanced materials for sustainable environmental remediation. **Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation, Elsevier**, p. 29, 2022.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, 2016.

LI, J. et al. 3D printing of hydrogels: Rational design strategies and emerging biomedical applications. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 140, 2020.

LI, J. et al. A stable multifunctional Zn(II) based metal-organic framework for sensitive detection of Hg(II), Cr(VI), nitrobenzene and adsorption of

- methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, 2022a.
- LI, J. et al. Adsorption behavior of three-dimensional bio-adsorbent from maize stalk pith for methylene blue. **Industrial Crops and Products**, v. 188, 2022b.
- LI, W. et al. Fabrication of novel starch-based composite hydrogel microspheres combining Diels-Alder reaction with spray drying for MB adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.
- LIAN, Q. et al. Combined effects of textural and surface properties of modified ordered mesoporous carbon (OMC) on BTEX adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 377, 2019.
- LIEW, C.-W. et al. Poly(Acrylic acid)–Based Hybrid Inorganic–Organic Electrolytes Membrane for Electrical Double Layer Capacitors Application. **Polymers**, v. 8, 2016.
- LIN, C. C.; METTERS, A. T. Metal-chelating affinity hydrogels for sustained protein release. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 83, 2007.
- LIN, D. et al. 3D crateriform and honeycomb polymer capsule with nano re-entrant and screen mesh structures for the removal of Multi-component cationic dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, 2019.
- LIU, X. et al. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe₃O₄ nanoparticles functionalized activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, 2019.
- LU, W. et al. On-Demand Dissoluble Diselenide-Containing Hydrogel. **Biomacromolecules**, v. 21, 2020.
- LU, Y. et al. Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogel coatings for improving electrode-neural tissue interface. **Biomaterials**, v. 30, 2009.
- LUJÁN-FACUNDO, M. J. et al. Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, 2019.
- MAGDALENA, C. **Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de**

solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Paulo, p. 151, 2010.

MAHDAVINIA, G. R. et al. Model protein BSA adsorption onto novel magnetic chitosan/PVA/laponite RD hydrogel nanocomposite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, 2018.

MALLAKPOUR, S.; HATAMI, M. An effective, low-cost and recyclable bio-adsorbent having amino acid intercalated LDH@Fe₃O₄/PVA magnetic nanocomposites for removal of methyl orange from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 174, 2019.

MALLAKPOUR, S.; LORMAHDIABADI, M. Production of the ZnO-folic acid nanoparticles and poly(vinyl alcohol) nanocomposites: investigation of morphology, wettability, thermal, and antibacterial properties. **Journal of Polymer Research**, v. 27, 2020.

MOHAMMAD, A. K. T.; ABDULHAMEED, A. S. et al. Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO₂ nanocomposite: Methyl orange adsorption and mechanism studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, 2019.

MOHAMMADZADEH PAKDEL, P.; PEIGHAMBARDoust, S. J. Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, 2018a.

MOHAMMADZADEH PAKDEL, P.; PEIGHAMBARDoust, S. J. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 217, 2018b.

MOHD NOOR, N. F.; YUSOFF, S. F. M. Ultrasonic-enhanced synthesis of rubber-based hydrogel for waste water treatment: Kinetic, isotherm and reusability studies. **Polymer Testing**, v. 81, 2020.

MONDAL, A.; ADHIKARY, B. et al. Room-temperature synthesis of air stable cobalt nanoparticles and their use as catalyst for methyl orange dye degradation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, 2015.

- MOTA, H. P.; FAJARDO, A. R. Development of superabsorbent hydrogel based on Gum Arabic for enhanced removal of anxiolytic drug from water. **Journal of Environmental Management**, v. 288, 2021.
- MOZHDEHI, D. et al. Self-healing multiphase polymers via dynamic metal-ligand interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, 2014.
- MUÑOZ-BONILLA, A. et al. Polymeric materials: Surfaces, interfaces and bioapplications. **Materials**, v. 12, 2019.
- MURCIA, J. J. et al. Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ Vs platinum-supported TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 151, 2014.
- NAKHJIRI, M. T.; MARANDI, G. B. et al. Poly(AA-co-VPA) hydrogel cross-linked with N-maleyl chitosan as dye adsorbent: Isotherms, kinetics and thermodynamic investigation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, 2018.
- NANDI, B. K.; GOSWAMI, A. et al. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, 2009.
- NANGIA, R.; SHUKLA, N. K. et al. Frequency and temperature-dependent impedance spectroscopy of PVA/PEG polymer blend film. **High Performance Polymers**, v. 30, 2018.
- NARANJO, A. et al. Autonomous self-healing hydrogel with anti-drying properties and applications in soft robotics. **Applied Materials Today**, v. 21, 2020.
- NAVAIE, F.; ESMAEILNEZHAD, E. et al. Xanthan gum-added natural surfactant solution of Chuback: A green and clean technique for enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 354, 2022.
- OKORO, H. K. et al. Nanomaterial-based biosorbents: Adsorbent for efficient removal of selected organic pollutants from industrial wastewater. **Emerging Contaminants**, v. 8, 2022.
- OLISAH, C.; ADAMS, J. B. et al. The state of persistent organic pollutants in South African estuaries: A review of environmental exposure and sources. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 219, 2021.

- PEREIRA, A. G. B. et al. Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 2021.
- POURJAVADI, A.; GHASEMZADEH, H. et al. Synthesis, characterization, and swelling behavior of alginate-g- poly(sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, 2007.
- PRADHAN, A. C.; PAUL, A. et al. Sol-gel-cum-hydrothermal synthesis of mesoporous Co-Fe@Al₂O₃-MCM-41 for methylene blue remediation. **Journal of Chemical Sciences**, v. 129, 2017.
- PRIYANTHA, N. et al. Dragon Fruit Skin as a Potential Low-Cost Biosorbent for the Removal of Manganese(II) Ions. **Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation**, v. 8, 2013.
- PUTRANTO, A. et al. Effects of pyrolysis temperature and impregnation ratio on adsorption kinetics and isotherm of methylene blue on corn cobs activated carbons. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 42, 2022.
- RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA, D. et al. Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. **Heliyon**, v. 8, 2022.
- RANJBARI, S. et al. Efficient tetracycline adsorptive removal using tricaprilmethylammonium chloride conjugated chitosan hydrogel beads: Mechanism, kinetic, isotherms and thermodynamic study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, 2020.
- REKHA, P. et al. Unprecedented adsorptive removal of Cr₂O₇²⁻ and methyl orange by using a low surface area organosilica. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, 2016.
- RITTHIDEJ, G. C. Nasal delivery of peptides and proteins with chitosan and related mucoadhesive polymers. **Peptide and Protein Delivery. Elsevier**. p.47-68, 2011.
- RODRIGUES, W. P. S. et al. In vivo effect of orally given polyvinyl alcohol/starch nanocomposites containing bioactive peptides from Phaseolus vulgaris beans. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 209, 2022.

- SAFARZADEH, H. et al. Adsorption ability evaluation of the poly(methacrylic acid-co-acrylamide)/cloisite 30B nanocomposite hydrogel as a new adsorbent for cationic dye removal. **Environmental Research**, v. 212, 2022.
- SALUNKHE, B.; SCHUMAN, T. P. Super-Adsorbent Hydrogels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Dye Adsorption Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Properties. **Macromol**, v. 1, 2021.
- SARMAH, D.; KARAK, N. Physically cross-linked starch/hydrophobically-associated poly(acrylamide) self-healing mechanically strong hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, v. 289, 2022.
- SARUCHI; KUMAR, V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb +2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, 2019.
- SCHOTT, H. Swelling kinetics of polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 31, 1992.
- SEN, S.; BAL, T.; RAJORA, A. D. Green nanofiber mat from HLM–PVA–Pectin (Hibiscus leaves mucilage–polyvinyl alcohol–pectin) polymeric blend using electrospinning technique as a novel material in wound-healing process. **Applied Nanoscience**, v. 12, 2022.
- SHARMA, K.; DALAI, A. K. et al. Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, 2017.
- SHARMA, S.; TIWARI, S. A review on biomacromolecular hydrogel classification and its applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, 2020.
- SHI, Y. et al. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, 2022.
- SHIMIZU, T. et al. Facile synthesis of carbon nanotubes and cellulose nanofiber incorporated graphene aerogels for selective organic dye adsorption. **Applied Surface Science**, v. 600, 2022.
- SINGH, T.; SINGHAL, R. Kinetics and thermodynamics of cationic dye adsorption onto dry and swollen hydrogels poly(acrylic acid-sodium acrylate-acrylamide) sodium humate. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, 2015.

- SOHAIL, M. et al. Synthesis and characterization of graft PVA composites for controlled delivery of valsartan. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 33, 2014.
- SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, 2018.
- STÄHELIN, P. M. et al. Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process. **Fuel**, v. 231, 2018.
- SU, T. et al. Incorporation of dumbbell-shaped and Y-shaped cross-linkers in adjustable pullulan/polydopamine hydrogels for selective adsorption of cationic dyes. **Environmental Research**, v. 182, 2020.
- SULYMAN, M.; NAMIEŚNIK, J. et al. Adsorptive Removal of Aqueous Phase Crystal Violet Dye by Low-Cost Activated Carbon Obtained from Date Palm (L.) Dead Leaflets. **Engineering and Protection of Environment**, v. 19, 2016.
- SWIFT, G. Acrylic (and Methacrylic) Acid Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Wiley, v. 1, 2002.
- TALEBIAN, S. et al. **Self-Healing Hydrogels: The Next Paradigm Shift in Tissue Engineering?** **Advanced Science**, 2019.
- TAMER, Y.; KOŞUCU, A. et al. Graphene oxide incorporated chitosan/acrylamide/itaconic acid semi-interpenetrating network hydrogel bio-adsorbents for highly efficient and selective removal of cationic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 219, 2022.
- TANG, S. et al. Construction of physically crosslinked chitosan/sodium alginate/calcium ion double-network hydrogel and its application to heavy metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, 2020.
- TANG, Z. et al. Cationic poly(diallyldimethylammonium chloride) based hydrogel for effective anionic dyes adsorption from aqueous solution. **Reactive and Functional Polymers**, v. 174, 2022.
- TOLEDO, P. V. O. et al. The states of water in tryptophan grafted hydroxypropyl methylcellulose hydrogels and their effect on the adsorption of methylene

- blue and rhodamine B. **Carbohydrate Polymers**, v. 248, 2020.
- TRAN, H. N. et al. Insight into the adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, 2017.
- TSOU, Y. H. et al. Hydrogel as a bioactive material to regulate stem cell fate. **Bioactive Materials**, v. 1, 2016.
- WAN, X. et al. Chitosan-based dual network composite hydrogel for efficient adsorption of methylene blue dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 222, 2022.
- WANG, W.; WANG, A. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, 2010.
- WENG, G.; THANNEERU, S. et al. Dynamic Coordination of Eu–Iminodiacetate to Control Fluorochromic Response of Polymer Hydrogels to Multistimuli. **Advanced Materials**, v. 30, 2018.
- WU, T. et al. Activation and adsorption mechanisms of methylene blue removal by porous biochar adsorbent derived from eggshell membrane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 188, 2022.
- XIAO, W. et al. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, 2020.
- YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, 2019.
- YIN, M. J. et al. Rapid 3D Patterning of Poly(acrylic acid) Ionic Hydrogel for Miniature pH Sensors. **Advanced Materials**, v. 28, n. 7, 2016.
- YU, H. C. et al. Improved Toughness and Stability of κ -Carrageenan/Polyacrylamide Double-Network Hydrogels by Dual Cross-Linking of the First Network. **Macromolecules**, v. 52, 2019.
- ZHANG, B. et al. Injectable self-healing supramolecular hydrogels with

- conductivity and photo-thermal antibacterial activity to enhance complete skin regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 400, 2020.
- ZHANG, H. et al. Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption on cellulose hydrogel assisted with Fe₂O₃ nanoparticles. **Cellulose**, v. 24, 2017.
- ZHANG, H.; HE, J. et al. Metal-coordinated amino acid hydrogels with ultra-stretchability, adhesion, and self-healing properties for wound healing. **European Polymer Journal**, v. 179, 2022.
- ZHANG, H.; XIA, H. et al. Poly(vinyl alcohol) hydrogel can autonomously self-heal. **ACS Macro Letters**, v. 1, 2012.
- ZHANG, X. et al. Green and facile fabrication of nano-ZnO coated cellulose/starch/activated carbon hydrogel for enhanced dyes adsorption and antibacterial activity. **Materials Today Communications**, v. 33, 2022.
- ZHENG, W. J. et al. Facile fabrication of self-healing carboxymethyl cellulose hydrogels. **European Polymer Journal**, v. 72, 2015.
- ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, 2019.
- ZHOU, Z. et al. Pectin-based self-healing hydrogel through acylhydrazone connection for controlled drug release and enhanced tumor therapy. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 70, 2022.
- ZHUANG, Z. et al. High-strength, tough, rapidly self-recoverable, and fatigue-resistant hydrogels based on multi-network and multi-bond toughening mechanism. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, 2018.
- ZOU, Y. et al. Correction: β -Cyclodextrin modified graphitic carbon nitride for the removal of pollutants from aqueous solution: experimental and theoretical calculation study. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, 2019.