

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JÚLIO DE MESQUITA FILHO (UNESP)**

RELATÓRIO FINAL DE PÓS-DOCTORADO

**Nome do projeto de pós-doutorado:
Síntese e caracterização de materiais poliméricos absorventes (hidrogéis) oriundos
de resíduos par sua aplicação na engenharia**

**Pós-doutor:
Dr. Diego David Pinzon Moreno**

**Supervisor:
Edson Cocchieri Botelho**

**Co-Supervisora:
Michelle Leali Costa**

**Período do Pós-Doutorado:
Fevereiro de 2023 – Janeiro de 2025**

Março de 2025

Sumário

1. Introdução	3
2. Marco teórico	4
3. Objetivo geral do Projeto	7
4. Metodologia	7
5. Resultados e Discussão	7
6. Conclusão	8
7. Publicação	8
8. Agradecimentos	8
9. Referencias	8

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS ABSORVENTES (HIDROGÉIS) ORIUNDOS DE RESÍDUOS PAR SUA APLICAÇÃO NA ENGENHARIA

1. Introdução

O presente relatório do projeto de pós-doutorado intitulado “Síntese e caracterização de materiais poliméricos absorventes (hidrogéis) oriundos de resíduos para sua aplicação na engenharia”, realizado no período de 09 de janeiro de 2023 a 10 de janeiro de 2025, permitiu a obtenção de resultados destacáveis relacionados à metodologia de síntese polimérica, processamento, propriedades físico-químicas, entre outros.

No que diz respeito à síntese polimérica dos hidrogéis, foi implementada uma rota de síntese por radical livre em meio aquoso, em forma de batelada controlada sob atmosfera inerte, o que permitiu alcançar melhores rendimentos na síntese. Por outro lado, após a síntese, foram implementadas diferentes técnicas de processamento do hidrogel, tais como vertimento, moagem e eletrofiação, para a obtenção de filmes, partículas e mantas, respectivamente. Essas apresentações foram caracterizadas por meio de diversas análises, como inchamento/desinchamento e molhabilidade.

No caso do inchamento, algumas composições dos materiais sintetizados atingiram valores de até 700 g/g, o que, em termos de desenvolvimento deste tipo de material, é um resultado destacável em comparação com outros estudos similares. Quando analisados de forma cíclica, os materiais mantiveram seus resultados ao longo de três ciclos de inchamento/desinchamento. Cabe ressaltar que apenas três ciclos foram realizados.

Além disso, os hidrogéis foram submetidos a diferentes técnicas de processamento, o que permitiu gerar diversas apresentações para sua exploração em diferentes aplicações. Entre essas apresentações, destacam-se as mantas obtidas por eletrofiação, além da definição das condições ótimas para sua produção (corrente, voltagem, fluxo de polímero e velocidade de deposição sobre a superfície, entre outros). O estudo desse conjunto de variáveis permitiu estabelecer as melhores relações para a geração de mantas com diferentes diâmetros de fibras e variados graus de dispersibilidade. Adicionalmente, foram estudados critérios para a obtenção de diferentes tipos de filmes. Por outro lado, os hidrogéis sintetizados foram moídos e peneirados para a obtenção de partículas com diferentes granulometrias.

Em relação aos resultados, constatou-se a efetividade da síntese do polímero por meio de análises de FTIR, verificando as bandas associadas às ligações de interesse, o que validou a formação dos hidrogéis. Adicionalmente, foram obtidas as curvas cinéticas de inchamento utilizando a metodologia da sacola de chá, o que permitiu avaliar a influência da fibra utilizada.

Paralelamente, foi analisada a cinética de molhabilidade, registrando os ângulos de contato associados à molhabilidade da água sobre a superfície do hidrogel. Verificou-se que a presença da fibra altera a cinética de molhabilidade, especialmente ao aumentar seu teor na estrutura do polímero.

Outras técnicas empregadas para a caracterização dos materiais incluíram termogravimetria TGA e calorimetria exploratória diferencial DSC, que permitiram determinar as temperaturas críticas de perda de massa, bem como as temperaturas de transição vítrea, fornecendo informações valiosas sobre o comportamento térmico dos polímeros estudados.

As características morfológicas e elementares dos hidrogéis foram analisadas por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), respectivamente. Essas técnicas permitiram identificar características como a porosidade intrínseca, texturas, formas resultantes dos métodos de processamento, além do reconhecimento e medição dos diâmetros das fibras, entre outros aspectos. Finalmente, foi possível realizar um mapeamento da composição elementar dos hidrogéis nas diferentes estruturas formadas, fornecendo informações detalhadas sobre a distribuição dos elementos químicos presentes.

Neste sentido, no desenvolvimento do presente projeto, foi possível obter uma variedade de materiais superabsorventes com capacidades destacáveis de inchamento, retenção e liberação de fluidos. Além disso, os hidrogéis sintetizados demonstraram versatilidade no processamento, podendo ser moldados em diferentes formatos, como granulares, filmes, fibras e mantas. Essa flexibilidade é altamente vantajosa, pois permite adaptar os materiais a diversas aplicações conforme as necessidades específicas de cada caso.

2. Marco teórico

Materiais absorventes e superabsorventes, também conhecidos como hidrogéis, têm despertado um grande interesse por parte de diferentes setores do conhecimento por sua utilidade em áreas tais como, a farmacêutica, engenharia, energia, eletrônica, médica, agrícola, etc. devido à sua praticidade e utilidade nas quais podem ser exploradas de diferentes formas ao serem submetidos a diferentes estímulos que brindam vantagens em comparação a outros materiais. Estes materiais se caracterizam por serem polímeros com grupos polares com afinidade à água ou líquidos, além de possuir reticulações que facilitam a expansão de uma porosidade permeável que ao serem integradas permitem a captação, retenção e liberação de líquidos. Neste sentido, os hidrogéis podem ser considerados como uma rede emaranhada que se encontram unidos por ligações conhecidas como entrecruzamentos ou reticulações que facilitam em seu conjunto a geração de um material altamente poroso que pode se expandir, facilitando a captação de água ou outros líquidos.

Por outro lado, os hidrogéis podem ser formulados a partir de diferentes substratos presentes em diferentes tipos de resíduos (resíduos poliméricos, resíduos agroindustriais, resíduos domésticos, resíduos industriais, etc.), este potencial pode ser explorado para diferentes aplicações de engenharia brindando soluções práticas (Dacrory et al., 2018; de Souza et al., 2019; Liao & Huang, 2020; Liu & Huang, 2016; Liu, Li, Dai, & Huang, 2017; T. Wang et al., 2020). Neste sentido, considera-se que, os resíduos estudados a serem incorporados no processo de síntese polimérica dos hidrogéis, devem ser tratados por diferentes métodos para serem adequados à obtenção de hidrogéis úteis na engenharia.

Na atualidade, a sociedade produz quantidades significativas de resíduos sólidos que na maioria das vezes não são tratados de forma apropriada, terminando em aterros legais ou ilegais, mas que agravam a problemática atual associada à poluição. Na atualidade, calcula-se que no mundo

é produzida uma quantidade de resíduos urbanos sólidos de aproximadamente de 1.300 milhões de toneladas por ano. Além disso, acredita-se que, para o ano de 2025, esta quantidade possa quase duplicar chegando a 2.200 milhões de toneladas por ano (Campuzano & González-martínez, 2016; Review & Management, n.d.; Seadi, 2015). Desta quantidade de resíduos sólidos produzidos menos de 140 milhões são reciclados adequadamente ao redor do mundo (Review & Management, n.d.). Esta produção de resíduos produz diversos problemas diretos, como acúmulo inapropriado de resíduos no mundo todo, chegando a surgir acúmulos de resíduos tanto na terra como no mar, neste último formando aglomerações gigantes de resíduos considerados ilhas localizadas em diferentes locais ao redor do mundo, também denominados em seu conjunto como sétimo continente (Rock, 2019). A produção elevada de resíduos contribui diretamente com alteração nociva dos ecossistemas, biomas, espécies, etc., esta alteração vem sendo cada vez mais intensa impedindo a recuperação natural dos ecossistemas (Singh, 2019)(Boretti & Rosa, 2019).

Os hidrogéis são materiais de origem tradicionalmente polimérica, que integram cadeias poliméricas com grupos laterais polares com afinidade com a água ou outros líquidos e uma reticulação ou entrecruzamento que permite a geração de uma porosidade permeável que em seu conjunto permitem a penetração dos líquidos em seu interior. Sendo assim, este tipo de material pode ser imaginado como uma rede emaranhada que captura água ou outros líquidos. Este processo de absorção de água é denominado inchamento e é dado segundo a Equação 1 .

$$E = \frac{M_i - M_o}{M_o} \quad \text{Equação 1}$$

Onde M_i é a massa do hidrogel inchado e M_o representa a massa do hidrogel seco. Esta equação define um comportamento que descreve a cinética de inchamento que permite estabelecer parâmetros como taxa e velocidade de inchamento, inchamento em equilíbrio, tempo de inchamento, entre outros parâmetros de interesse. Deste mesmo modo, a Equação 1 pode ser aplicada para o desinchamento, obtendo-se comportamentos cinéticos que integrado ao inchamento fornece informações úteis para a previsão ao momento de aplicação. A capacidade dos polímeros absorventes e superabsorventes de inchar, desinchar e reter líquidos sugere uma importante relevância em termos de aplicações em fenômenos de transporte gerados ante de diferentes estímulos físico-químicos proporcionando uma gama importante de utilidades.

Os hidrogéis tem uma ampla gama de classificações, que varia desde sua origem (naturais, sintéticos ou híbridos); de reticulação química ou física; de tipo de sensibilidade com respostas a estímulos como pH, saturação, carga iônica, temperatura, pressão, entre outros; carga iônica (catiônico, aniônico e não-iônico); tipo de preparação (homopolímero, copolímero ou interpenetrado); degradabilidade (biodegradável ou no biodegradável); estrutura (cristalino, amorfo ou semicristalino), entre outro tipos de hidrogéis. Os principais tipos de hidrogéis são apresentados na Figura 1.

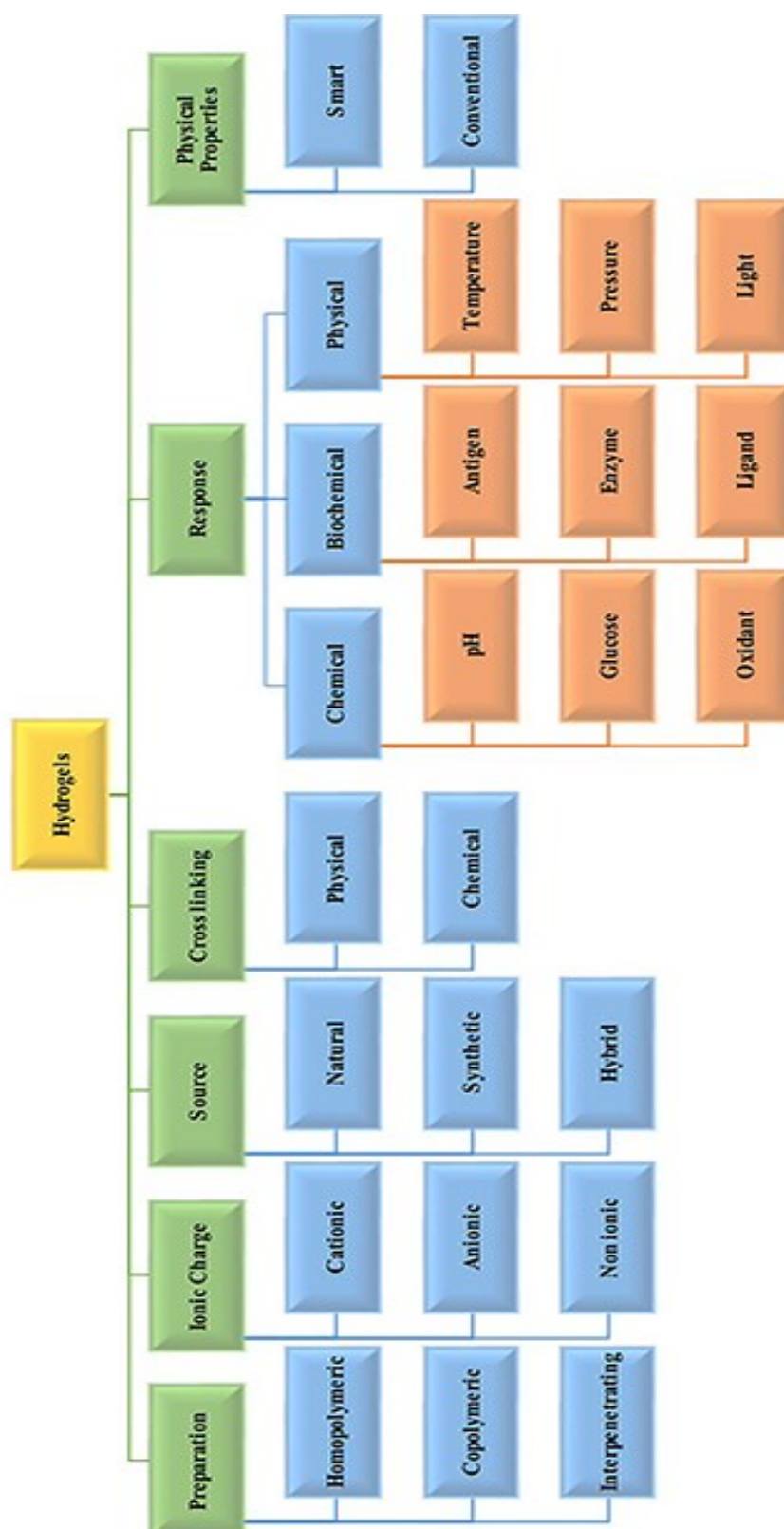


Figura 1 – Principais tipos de hidrogéis.

Hidrogéis a partir de diversos substratos de uso nobre como celulose, amido, sacarídeo, entre outros têm sido desenvolvidos com sucesso para diferentes tipos de aplicações [26]–[31]. Os

exemplos, anteriormente comentados, são um forte indicio do potencial desenvolvimento de materiais poliméricos absorventes e superabsorventes na geração a partir de resíduos ricos nos substratos anteriormente comentados ou outros tipos de resíduos. No entanto, um grande desafio é estabelecer tratamentos adequados para funcionalizar as frações úteis destes resíduos e facilitar a síntese polimérica.

Alguns trabalhos associados à formulação de hidrogéis a partir de resíduos têm sido desenvolvidos com relativo êxito [1]–[6]; porém, realizando uma análise de resultados apresentam falhas que podem ser superadas mediante o aprimoramento de métodos associados aos tratamentos nos resíduos e técnicas para o aperfeiçoamento do método de síntese. O presente projeto pretende abordar estes desafios procurando métodos para o aprimoramento na formulação de hidrogéis a base de resíduos de diferentes tipos mediante o refinamento do resíduo e otimização dos métodos de síntese procurando a melhor relação custo/benefício e respeitando princípios da química verde.

Neste sentido, o presente projeto de pesquisa desenvolveu hidrogéis a partir de poliacrilato de potássio e celulosa nanocristalina (CNC), dando solução a problemas associados a passivos ambientais e diminuição de exploração de recursos naturais. Por outro lado, o presente projeto contribuirá para o estabelecimento de uma economia circular.

3. Objetivo geral do Projeto

O principal objetivo deste pós-doutorado foi desenvolver e caracterizar hidrogéis poliméricos superabsorventes à base de poliacrilato de potássio reforçado com nanocristais de celulose (CNC). O estudo teve como foco a exploração das propriedades funcionais desses materiais, suas potenciais aplicações e suas vantagens ambientais em comparação com hidrogéis tradicionais à base de sódio.

4. Metodologia

Os hidrogéis foram sintetizados em meio aquoso utilizando técnicas de polimerização por radical livre. Após de sintetizado o material foi processado em diferentes formatos (filmes, mantas eletrofiadas e partículas com diferentes faixas granulométricas) e caracterizado pelas seguintes técnicas: Testes de inchamento e desinchamento cíclico, molhabilidade medida por meio de ângulos de contato, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA), Calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia óptica.

5. Resultados e Discussão

Os hidrogéis sintetizados demonstraram propriedades ajustáveis conforme a quantidade de CNC incorporada, influenciando diretamente suas propriedades mecânicas e de absorção. Os principais resultados incluem:

- Capacidade de inchamento: Variando entre 300 g/g e 700 g/g, abrangendo toda a gama de materiais obtidos e estudados. Essa propriedade apresentou uma relação

inversa com a concentração de CNC, porém, vale ressaltar que todos os materiais sintetizados mantiveram o caráter superabsorvente.

- Estabilidade térmica: A incorporação de CNC aumentou a estabilidade térmica, conforme evidenciado pelas análises de TGA. Além disso, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea dos materiais processados.
- Interação molecular: Confirmada pelas alterações nas bandas espectrais de FTIR, indicando a presença de interações específicas entre os componentes do hidrogel.
- Morfologia controlada: Observou-se um aumento da porosidade e uma melhoria na integração da rede polimérica, conforme identificado nas imagens de MEV. Além disso, foram constatadas as características morfológicas específicas de cada uma das formas processadas dos materiais.
- Análise elementar do material: Realizada em paralelo às imagens de MEV, a análise elementar por EDS permitiu verificar a distribuição de cátions em superfícies processadas, bem como em fibras obtidas das mantas eletrofiadas.
- Eletrofiação bem-sucedida: Foram produzidas fibras homogêneas e ajustáveis conforme a quantidade de CNC incorporada, além de variações nos parâmetros do equipamento, como voltagem, corrente, distância entre eletrodos polarizados e velocidade do rolo de deposição.

6. Conclusão

Os resultados obtidos demonstram o potencial dos hidrogéis à base de poliacrilato de potássio reforçados com CNC como materiais sustentáveis e funcionais para diversas aplicações, incluindo agricultura, remediação ambiental e biomateriais, onde o potássio pode ser explorado como nutriente ou como uma alternativa menos agressiva ao sódio. O estudo também abre novas perspectivas para a exploração de outros biopolímeros na formação de hidrogéis inteligentes, úteis em aplicações que envolvem inchamento, liberação, troca e retenção de fluidos, como água e suspensões. Além disso, a resposta do material a diferentes fontes de umidade amplia as possibilidades de aplicação em diversos setores de interesse.

7. Publicação

Atualmente está submetido o manuscrito titulado **“Potassium Polyacrylate Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Synthesis and Functional Properties”** ante o Jornal *Cellulose* da editorial *Springer Nature* com a submissão ID numero **03b8d987-1b6a-4e70-b0ef-7920c9922540**.

8. Agradecimentos

Agradeço às instituições de fomento, CNPq e a FAPESP, pelo apoio financeiro, bem como à UNILA e à UNESP pelo suporte institucional.

9. Referencias

Agência Brasil. (2019). Brasil é campeão de geração de lixo na América Latina, conforme estudo. Retrieved October 1, 2022, from <https://gauchazh.clicrbs.com.br/ambiente/noticia/2019/11/brasil-e-campeao-de-geracao-de-lixo-na-america-latina-conforme-estudo-ck2qusa3200sa01qyqum11tpu.html>

- Boretta, A., & Rosa, L. (2019). Reassessing the projections of the World Water Development Report. *Npj Clean Water*, (June). <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>
- Campuzano, R., & González-Martínez, S. (2016). Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.016>
- Dacrory, S., Abou-Yousef, H., Abouzeid, R. E., Kamel, S., Abdel-aziz, M. S., & El-badry, M. (2018). Antimicrobial cellulosic hydrogel from olive oil industrial residue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.179>
- David, O., & Hubel, H. (2013). peak this century. *Nature*, 502(7473), 615–617.
- de Souza, A. G., Cesco, C. T., de Lima, G. F., Artifon, S. E. S., Rosa, D. dos S., & Paulino, A. T. (2019). Arabic gum-based composite hydrogels reinforced with eucalyptus and pinus residues for controlled phosphorus release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.106>
- Du, H., Liu, W., Zhang, M., Si, C., Zhang, X., & Li, B. (2019). Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 209(November 2018), 130–144. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.020>
- Fukase, E., & Martin, W. (2020). Economic growth , convergence , and world food demand and supply. *World Development*, 132, 104954. <https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2020.104954>
- Intelligence, N., & Report, C. (2015). *Natural Resources in 2020 , 2030 , and 2040 : Implications for the United States*.
- Jaymee, L., Boas, D. V., Felipe, I., Herlich, J., Mensah, R., Tavares, A., ... Barros, R. M. (2019). Incineration of municipal solid waste in Brazil: An analysis of the economically viable energy potential. *Renewable Energy*, 149(2020), 1386–1394. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.134>
- Kabir, S. M. F., Sikdar, P. P., Haque, B., Bhuiyan, M. A. R., Ali, A., & Islam, M. N. (2018). Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. *Progress in Biomaterials*, 7(3), 153–174. <https://doi.org/10.1007/s40204-018-0095-0>
- Liao, J., & Huang, H. (2020). Smart pH/magnetic sensitive Hericium erinaceus residue carboxymethyl chitin/Fe₃O₄ nanocomposite hydrogels with adjustable characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 246(October 2019), 116644. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116644>
- Liu, Z., & Huang, H. (2016). Preparation and characterization of cellulose composite hydrogels from tea residue and carbohydrate additives. *Carbohydrate Polymers*, 147, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.100>
- Liu, Z., Li, D., Dai, H., & Huang, H. (2017). Enhanced properties of tea residue cellulose hydrogels by addition of graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.106>
- Pinzón-Moreno, D. D., Vicuña-Galindo, E. C., González-Fernández, J. V., Soto-Gonzales, J. L., & Carranza-Oropeza, M. V. (2022). Synthesis and Characterization of Hydrogels Based on Potato Starch/Poly(vinyl Alcohol)/N,N'-Methylenebisacrylamide. *Journal of Renewable Materials*, 10(8), 2179–2201. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.019793>
- Qamruzzaman, M., Ahmed, F., & Mondal, M. I. H. (2022). *An Overview on Starch-Based Sustainable Hydrogels: Potential Applications and Aspects*. *Journal of Polymers and the Environment* (Vol. 30). Springer US. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02180-9>
- Review, G., & Management, S. W. (n.d.). A Global Review of Solid Waste Management.
- Rock, T. (2019). The history of plastics : from the Capitol to the THE HISTORY OF PLASTICS : FROM THE CAPITOL TO, (19).
- Seadi, T. Al. (2015). Quality Management of Digestate from Biogas Plants Used as Fertiliser Quality

management of digestate from biogas plants used as fertiliser, (January).

Singh, A. (2019). Managing the uncertainty problems of municipal solid waste disposal. *Journal of Environmental Management*, 240(March), 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.025>

United Nations. (2020). World Population Trends.

Wang, G., Li, Y., Zuo, J., Hu, W., Nie, Q., & Lei, H. (2021). Who drives green innovations? Characteristics and policy implications for green building collaborative innovation networks in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143(March), 110875. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110875>

Wang, T., Liao, Q., Wu, Y., Wang, X., Fu, C., Geng, F., ... Zhang, J. (2020). A composite hydrogel loading natural polysaccharides derived from *Periplaneta americana* herbal residue for diabetic wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 3846–3857. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.156>

Xu, Y., Xiao, X., Fan, X., Yang, Y., Song, C., Fan, Y., & Liu, Y. (2020). Low cost, facile, environmentally friendly all biomass-based squid ink-starch hydrogel for efficient solar-steam generation. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(45), 24108–24116. <https://doi.org/10.1039/d0ta08620g>

Zainal, S. H., Mohd, N. H., Suhaili, N., Anuar, F. H., Lazim, A. M., & Othaman, R. (2021). Preparation of cellulose-based hydrogel: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 935–952. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.012>