

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA

GABRIEL LIMA BORGES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS
MAGNÉTICOS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE
REMEDIÇÃO DE ÁGUA

Ilha Solteira
2023

GABRIEL LIMA BORGES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS
MAGNÉTICOS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE
REMEDIÇÃO DE ÁGUA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Câmpus de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada (orientador)
Dr. Fabrício Cerizza Tanaka (coorientador)

Ilha Solteira

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Borges, Gabriel Lima.
B732s Síntese e caracterização de hidrogéis nanocompósitos magnéticos com
possível aplicação em sistemas de remediação de água / Gabriel Lima Borges. --
Ilha Solteira: [s.n.], 2023
56 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos
Materiais, 2023

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Co-orientador: Fabrício Cerizza Tanaka
Inclui bibliografia

1. Hidrogel. 2. Nanocompósito. 3. Zeólita. 4. Herbicidas. 5. Magnetita. 6.
Grafeno.


Amanda Sertori dos Santos
(bibliotecária - CRB/SP-9981)
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS
COM POSSÍVEL APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUA

AUTOR: GABRIEL LIMA BORGES

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

COORDINADOR: FABRICIO CERIZZA TANAKA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais,
área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **FABRICIO CERIZZA TANAKA**
Data: 05/07/2023 20:25:42-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr. FABRICIO CERIZZA TANAKA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. UILIAN GABALDI YONEZAWA (Participação Virtual)
Associação de Ensino e Cultura de Mato Grosso do Sul - AEMS

Documento assinado digitalmente
 **UILIAN GABALDI YONEZAWA**
Data: 06/07/2023 19:58:48-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. RICARDO BORTOLETTO-SANTOS (Participação Virtual)
Programa de pós-graduação em Tecnologia Ambiental / Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Documento assinado digitalmente
 **RICARDO BORTOLETTO SANTOS**
Data: 06/07/2023 22:16:59-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Ilha Solteira, 05 de julho de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Sônia Maria Pereira Lima e Jairo Borges por terem sido meu apoio e estímulo durante esta caminhada, agradeço também a minha irmã Tainan L. Borges pelas inúmeras horas de conversas.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, em especial aos meus orientadores Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada e o Dr. Fabrício Cerizza Tanaka, pela paciência e suporte durante o percurso.

Agradeço também a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” pelas oportunidades dadas, pelo suporte prestado durante a pandemia e pela compreensão com as especificidades do meu caso.

Aos meus colegas de laboratório em especial a Kely Bonfim e Anna Busaranho pela troca de experiências, auxílio mútuo e companheirismo durante os anos da pandemia.

Gostaria de agradecer aos meus colegas de Ilha Solteira pelos momentos de distração e relaxamento e por tantas memórias feitas nestes anos.

Por fim, agradeço aos grupos Gpol e GDAM pelas medidas experimentais e as agências de fomento a pesquisa CAPES e CNPq, pela concessão da bolsa de estudos e o auxílio financeiro à pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação De Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Pesticidas são empregados na agricultura no controle de pragas para maximizar a produtividade. Herbicidas por sua vez, são pesticidas destinados ao manejo de ervas-daninhas a fim de impedir o seu crescimento. O uso indiscriminado de herbicidas pode acarretar em danos à saúde e ao meio ambiente. Com propósito de minimizar os prejuízos causados pelo uso de agroquímicos, foram desenvolvidos neste trabalho hidrogéis nanocompósitos a base poli(ácido metacrílico)-co-poliacrilamida (PMAA-co-PAAm), carboximetilcelulose (CMC), zeólita, e nanopartículas de magnetita funcionalizada com óxido de grafeno ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$). Este material foi desenvolvido com o objetivo de aplicação na descontaminação de corpos d'água. Apesar de efeitos discretos em relação a estrutura e estabilidade térmica observados nos resultados de DRX, TG e DTG, respectivamente. Foi possível comprovar a incorporação de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ por meio das técnicas de FTIR, MEV, e outros fatores como a mudança de cor das amostras e a atração magnética dos nanocompósitos por ímãs de neodímio. Foi constatado pelos resultados de cinética de intumescimento, que a adição das nanopartículas magnéticas não altera o mecanismo de transporte de moléculas de água, sendo observados valores de n entre 0,50 e 0,63. Em relação aos resultados de grau de intumescimento do hidrogel, nota-se que a presença das nanopartículas reduz a capacidade de retenção de água, entretanto, o hidrogel nanocompósito mantém sua capacidade de resposta a mudanças de pH do meio em que está inserido. Por fim, a presença das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ também não afetaram a capacidade de adsorção de herbicida do hidrogel, removendo todo o contaminante em 8 horas. Sendo desta forma um material promissor em aplicações para remoção de defensivos agrícolas d'água, e a adição de nanopartículas magnéticas conferem ao material a capacidade de ser retirado através da aplicação de campos magnéticos.

Palavras-chave: Hidrogel, nanocompósito, zeólita, herbicidas, magnetita, grafeno.

ABSTRACT

Pesticides are used in agriculture to control pests to maximize production. Herbicides are pesticides to be used in weed control to stop its growth. The indiscriminate use of herbicides can cause damage to human health and the environment. In order to minimize some problems caused by the use of agrochemicals, nanocomposite hydrogels based on poly(methacrylic acid)-co- polyacrylamide, carboxymethylcellulose, zeolite, and magnetite nanoparticles functionalized with graphene oxide ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$) were developed in this work. This material was developed for application in contaminated water treatment. Despite of discreet results related to the structure and thermal stability noted in the X-ray diffractometry, TG and DTG results, respectively. It was possible to prove the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ incorporation by FTIR, MEV techniques and other factors as color change of samples and magnetic attraction of the nanocomposite to neodymium's magnet. It was verified by results of swelling kinetics that the addition of magnetic nanoparticles doesn't change the water transport mechanism, with "n" values between 0.50 and 0.63. The results of swelling behavior of the hydrogel shows that, the presence of magnetic nanoparticles reduce the water uptake capacity, however, the magnetic nanocomposite hydrogel keeps the ability to respond to pH changes of the medium in which it is inserted. Finally, the presence of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ nanoparticles does not affect the herbicide adsorption capacity of hydrogel, removing all the contaminant in 8 hours, thus being a promising material for pesticides controlled release, and the addition of magnetic nanoparticles gives the material the ability to be removed from the environment through the application of magnetic fields.

Keywords: Hydrogel, nanocomposite, zeolite, herbicides, magnetite, graphene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do herbicida paraquat.....	14
Figura 2: Exemplo de uma reação de policondensação formando um poliéster.....	16
Figura 3: Exemplo de uma reação de poliadição.....	16
Figura 4: Estrutura molecular do monômero de acrilamida e poliacrilamida.....	17
Figura 5: Estrutura molecular do monômero do ácido metacrílico e do poli(ácido metacrílico).....	18
Figura 6: Estrutura molecular da carboximetilcelulose.....	19
Figura 7: Estrutura molecular da zeólita.....	20
Figura 8: Estrutura molecular do grafeno.....	22
Figura 9: Estrutura molecular do óxido de grafeno.....	22
Figura 10: Reações e etapas da síntese das nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄ @GO.....	26
Figura 11: Etapas de síntese do hidrogel nanocompósito.....	27
Figura 12 – Dependência do grau de intumescimento em água em função do tempo para as diferentes matrizes.....	33
FIGURA 13: Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio em concentração salina em função do tempo para as diferentes matrizes.....	34
Figura 14: Comportamento de intumescimento em soluções bivalentes e trivalentes.....	35
Figura 15: Comportamento de intumescimento em diferentes faixas de pH.....	36
Figura 16: Espectros de FTIR dos hidrogéis magnéticos.....	39
Figura 17: Difrátogramas de raio X dos hidrogéis e seus nanocompósitos.....	41
Figura 18: Curvas termogravimétrica das nanopartículas magnéticas (a), e dos hidrogéis nanocompósitos (b).....	43
Figura 19: Curva DTG do hidrogel nanocompósito magnético (a), e do hidrogel matriz (b).....	44
Figura 20: Micrografia eletrônica das nanopartículas magnéticas com ampliação nominal de 50.00 KX (a), do hidrogel puro com ampliação nominal de 5.00 KX (c) e do hidrogel nanocompósito magnético com ampliação nominal de 5.00 KX (c).....	45
Figura 21: Curvas cinética do hidrogel matriz e do hidrogel nanocompósito magnético, a curva da concentração de paraquat em função do tempo (a), a porcentagem de paraquat adsorvida em função do tempo (b) e a quantidade de paraquat adsorvida (c).....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Parâmetros obtidos a partir da cinética de intumescimento dos diferentes nanocompósitos estudados.....	37
---	----

LISTA DE SIGLAS

AAm = Acrilamida

APTES = Aminopropil trietoxisilano CMC = Carboximetilcelulose

DRX = Difração de raios-x

GO = Óxido de grafeno

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ = Nanopartícula de magnetita funcionalizada com óxido de grafeno

FTIR = Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

GO = Óxido de grafeno

MEV = Microscopia eletrônica de varredura PAAm = Poliacrilamida

PMAA = Poli(ácido metacrílico)

PMAA-co-PAAm = Poli(ácido metacrílico)-co-Poliacrilamida

PQ = Paraquat

TG = Termogravimetria

IPN = Redes poliméricas interpenetrantes.

LISTA DE SÍMBOLOS

AlCl_3 = cloreto de alumínio CaCl_2 = cloreto de cálcio

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ = óxido de ferro funcionalizado com óxido de grafeno

HCl = ácido clorídrico

KBr = brometo de potássio

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ = persulfato de potássio

NaCl = cloreto de sódio

NaOH = hidróxido de sódio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1.	HERBICIDAS.....	14
2.2.	POLÍMEROS	15
2.2.1.	POLIACRILAMIDA.....	17
2.2.2.	POLI(ÁCIDO METACRÍLICO).....	18
2.2.3.	POLISSACARÍDEOS.....	19
2.2.4.	POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)-CO-POLIACRILAMIDA.....	20
2.3.	ZEÓLITA.....	20
2.4.	MAGNETITA.....	21
2.5.	ÓXIDO DE GRAFENO.....	21
2.6.	HIDROGÉIS	23
2.6.1.	HIDROGEL NANOCOMPÓSITO DE PMAA-CO-PAAm CONTENDO CMC E ZEÓLITA.....	23
3.	OBJETIVOS	24
3.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1.	MATERIAIS	25
4.2.	SÍNTESE DO HIDROGEL NANOCOMPÓSITO	26
4.3.	GRAU DE INTUMESCIMENTO	28
4.4.	CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO.....	28
4.5.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	29
4.6.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	29
4.7.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1.	GRAU DE INTUMESCIMENTO	31
5.1.1.	Grau de intumescimento em água.....	31
5.1.2.	Grau de intumescimento em meio salino	33
5.1.3.	Grau de intumescimento em diferentes faixas de pH	35
5.2.	CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO	37
5.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	38
5.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	40
5.5.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (DTG)	42
7.	RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas sintéticos no manejo de pragas data de 1870, mas só a partir de 1945 que foi empregado o uso de pesticidas com alta toxicidade e pouca seletividade^{1,2}. Herbicidas foram desenvolvidos com o objetivo de controlar o crescimento de ervas-daninhas para a maximização da produção agrícola³. Um herbicida amplamente empregado no manejo de ervas daninhas é o paraquat. Apesar de ser seguro para o solo, o paraquat possui alta solubilidade e pode contaminar cursos d'água. Outro fator de risco para o emprego deste herbicida é biomagnificação que apresenta em mamíferos, aumentando seu acúmulo ao longo da cadeia alimentar, e sua exposição prolongada pode causar danos renais e neurológicos⁴.

Desta forma, se torna necessário a descontaminação de solos e meios aquáticos atingidos por este composto, e uma forma controlada de aplicação para diminuir os riscos de contaminação. Uma alternativa promissora no emprego deste herbicida, bem como na remediação de danos causados pelo mesmo, é o uso de biopolímeros nanocompósitos, conhecido também como hidrogéis nanocompósitos.

Biopolímeros são polímeros, naturais ou sintéticos, e são uma alternativa ecológica ao uso de polímeros derivados de petróleo, uma vez que possuem fontes abundantes na natureza. Biopolímeros nanocompósitos são biopolímeros acrescidos de materiais cerâmicos ou metálicos com dimensões nanométricas que melhorem suas propriedades⁵.

Hidrogéis são polímeros reticulados, com alta capacidade de absorver água, quando adicionado de outros materiais em tamanho na escala nanométrica se torna um hidrogel nanocompósito, capaz de realizar uma absorção seletiva em meios aquosos, e liberar compostos químicos controladamente⁶. Este é um material promissor para a aplicação na remediação de meios aquáticos contaminados por agroquímicos, e também para a liberação controlada dos mesmos, afim de reduzir os danos associados ao uso de pesticidas.

O presente trabalho tem por finalidade desenvolver e caracterizar um novo hidrogel nanocompósito magnético para ser aplicado como material absorvente na remoção do herbicida paraquat.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

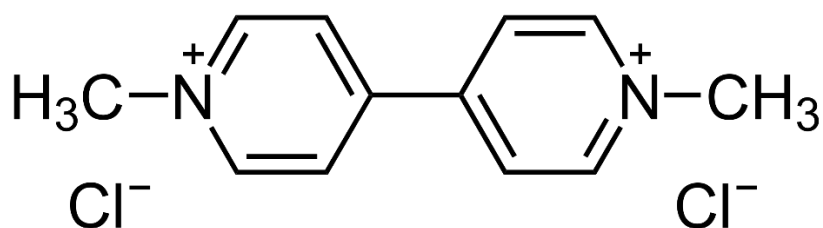
2.1. HERBICIDAS

O uso de pesticidas na agricultura, para o manejo de pragas, pode ser dividido em três períodos. Nos anos anteriores a 1870, vários compostos de origem natural eram utilizados no controle de pragas, como enxofre, arsênico e mercúrio, entre 1870 e 1945, iniciou-se o uso de materiais sintéticos inorgânicos, como cobre e enxofre no combate de fungos.¹ O terceiro período, após 1945, é marcado pelo uso de pesticidas sintéticos, que possuem altas taxas de aplicabilidade, pouca seletividade e alta toxicidade.²

Herbicidas são pesticidas utilizados no controle de ervas-daninhas na agricultura, a fim de aumentar a produção, e podem ser classificados quimicamente em polares e apolares. Herbicidas apolares são hidrofóbicos, e tendem a se acumular em solos contendo substratos apolares.³ Herbicidas polares, por sua vez, possuem alta solubilidade e se acumulam em água, movimentando-se através da flutuação superficial ou infiltração em substratos.⁴

Paraquat (PQ) é um herbicida polar catiônico, que contém um grupo de amônia quaternário em sua estrutura molecular (Figura 1), e é utilizado na agricultura para controle de ervas-daninhas de folhas largas e gramíneas.¹ Esse herbicida se liga ao solo por meio de argilominerais, e tem a mobilidade aumentada pela irrigação de lavouras, o que faz com que esse composto químico possa atingir ambientes aquáticos através da infiltração ou escoamento⁷.

Figura 1: Estrutura molecular do herbicida paraquat.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a matéria do portal Repórter Brasil de 2019, apesar da proibição feita pela ANVISA em 2017, a importação de PQ só aumentou, uma vez que não foi estabelecido metas para redução do uso, e o banimento do mesmo no Brasil teve sua data estabelecida para 22 de setembro de 2020⁸.

PQ é seguro para o solo e microrganismos, mas a exposição por tempo prolongado causa a biomagnificação em mamíferos⁹. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que a dose mínima de PQ capaz de causar a morte em humanos seja de 35 mg/kg¹⁰. Entretanto, a exposição prolongada pode causar danos neurológicos e renais.^{11,12}

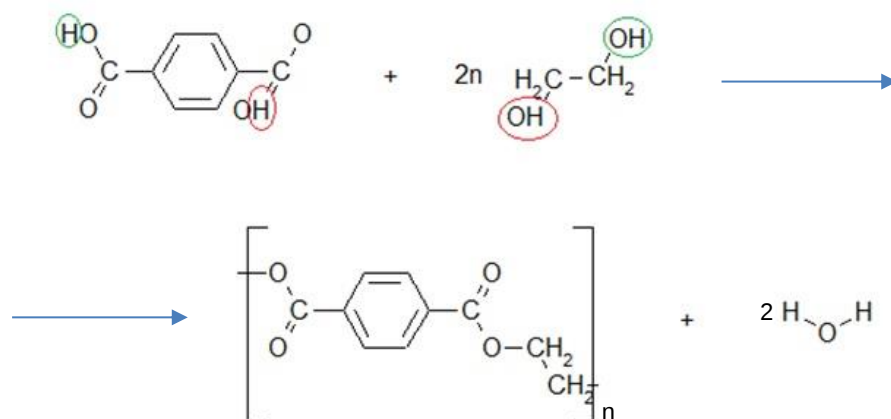
Uma vez que o herbicida se liga ao solo e atinge corpos d'água por meio de escoamento é necessário o tratamento e descontaminação de áreas onde o uso de PQ foi empregado. A alternativa para o manejo e descontaminação de solos e corpos d'água, atingidos por este herbicida, é o uso de biopolímeros nanocompósitos capazes de absorver PQ e liberá-lo controladamente, de tal forma que se torna possível uma administração menos danosa, e se constitui em uma alternativa para descontaminação de solos e corpos d'água.

2.2. POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas compostas por unidades de repetição (meros) unidas por ligações covalentes. De acordo com o tipo de monômero utilizado obtém-se características diferentes no polímero final, alterando suas propriedades físicas, se dividindo em quatro categorias principais, orgânicos, inorgânicos, naturais e sintéticos^{13,14}.

Existem duas rotas principais de polimerização. A primeira denominada como reações de policondensação (Figura 2), onde os grupos funcionais reativos presentes nos monômeros se unem para formar uma cadeia polimérica, liberando subprodutos de baixa massa molecular. A funcionalidade destes monômeros se identifica pela presença de grupos funcionais^{13,14}.

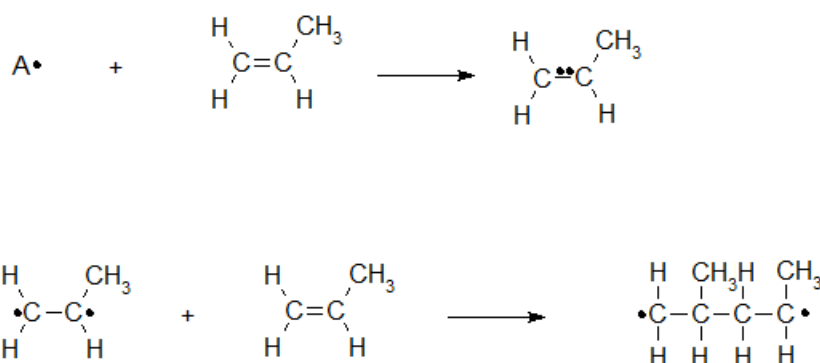
Figura 2: Exemplo de uma reação de policondensação formando um poliéster.



Fonte: Autoria própria.

A segunda rota de polimerização é a poliadição (Figura 3), onde um radical livre rompe uma ligação dupla presente no monômero, formando dois pontos reativos que por sua vez irão interagir com outros monômeros desencadeando uma reação em cadeia. A funcionalidade destes monômeros se dá pela presença de ligações covalentes duplas ou triplas que irão se romper^{13,14}.

Figura 3: Exemplo de uma reação de poliadição.



Fonte: Autoria própria

A copolimerização consiste em combinar dois ou mais monômeros, denominados, portanto de co-monômeros, para formar uma cadeia polimérica, conferindo assim novas propriedades físicas e químicas ao polímero^{13,14}. Biopolímeros

são polímeros formados naturalmente, também chamados de polímeros naturais, podendo ser originados a partir de processos metabólicos celulares, ou encontrados em abundância na natureza, e possuem a característica de serem biodegradáveis, seja por ação física como a incidência de raios UV, ou pela degradação por meio de microorganismos⁵.

2.2.1. POLIACRILAMIDA

Acrilamida (AAm) (Figura 4) é uma pequena molécula polar, formada principalmente a partir do cozimento de alimentos ricos em carboidratos, por exemplo, a partir de amido. Tem ganhado importância devido a sua grande aplicabilidade. No entanto, apresenta características carcinogênicas, porém quando polimerizada a molécula se torna estável e atóxica. É encontrada em forma cristalina em temperatura ambiente e possui estabilidade, desde que não haja a incidência de raios UV¹⁵.

Poliacrilamida (PAAm) é o termo usado para descrever polímeros formados a partir de AAm, ou N,N'-metileno-bisacrilamida, quando reticulada, como um de seus monômeros. Estes formam polímeros não iônicos; porém existem ainda monômeros que formam polímeros catiônicos, como a poliacrilamida-co-polidialildimetilamônio, e aniônicos como poliacrilamida hidrolisada¹⁶ Este polímero possui aplicações na indústria como intensificador de viscosidade, como agente floculante no tratamento de água, e como agente condicionante de solos na agricultura^{17,18}.

Figura 4: Estrutura molecular do monômero de acrilamida e poliacrilamida.



Fonte: Próprio autor.

Sua degradação pode ser mecânica, onde ocorre o rompimento de cadeias devido a uma força cisalhante, com a cadeia rompendo-se aproximadamente ao meio,

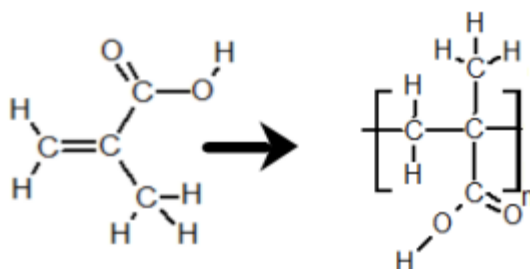
e produzindo novas cadeias poliméricas de menor massa molecular^{19,20}. A degradação química ocorre por meio de radicais livres que seccionam a cadeia polimérica, mais comumente por radicais hidroxilas gerados no ambiente ou por metais de transição que interagem com oxigênio²¹. Similarmente, a degradação fotolítica ocorre quando a exposição a luz UV gera radicais livres²². O processo de biodegradação envolve microorganismos que usam os grupos amida como fonte de nitrogênio, ou o carbono como fonte de energia²³.

2.2.2. POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)

O poli(ácido metacrílico) (PMAA) (Figura 5) é um polímero ionizável, com a expansão de suas cadeias correlacionada com o pH do meio. Desta forma em meios onde o $\text{pH} > \text{pKa}$, os grupos $-\text{COOH}$ são ionizados a $-\text{COO}^-$, o que gera repulsão eletrostática levando a expansão das cadeias²³.

O PMAA possui propriedades mucoadesivas, biocompatíveis e a capacidade de responder as mudanças de pH, entre outras²⁴. Diversos materiais foram desenvolvidos usando PMAA devido as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas, sendo o hidrogel um dos mais interessantes devido a sua capacidade de absorver água, sendo aplicados em sistemas de liberação controlada, e separação de compostos iônicos.

Figura 5: Estrutura molecular do monômero do ácido metacrílico e do poli(ácido metacrílico).



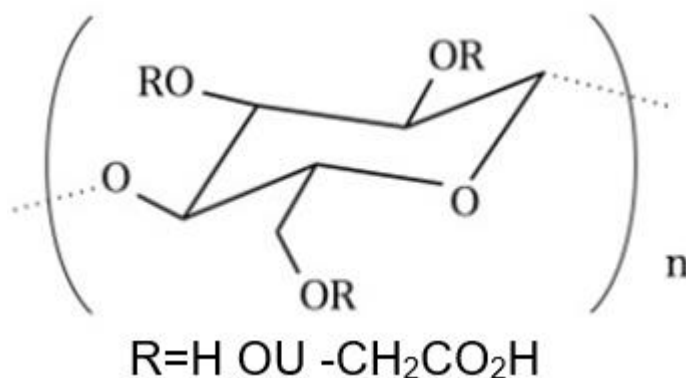
Fonte: Próprio autor.

2.2.3. POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são monossacarídeos conectados por ligações glicosídicas, sendo os mais comuns a celulose, pectina, hemicelulose, amido, quitosana e alginato de sódio. Polissacarídeos têm a capacidade de se ligar a água, devido a seus grupos hidroxilas, e são facilmente dispersados ou solubilizados neste solvente^{25,26}.

Carboximetilcelulose (CMC) (Figura 6) é um polissacarídeo derivado da celulose obtido por meio de modificações químicas. Em sua estrutura química, os grupos carboximetil (-CH₂COOH) estão ligados aos grupos hidroxilas da cadeia de glucopirranose da celulose. Este polissacarídeo é abundante na natureza e atóxico para seres humanos, com aplicações na área biomédica, farmacêutica e na agricultura²⁷.

Figura 6: Estrutura molecular da carboximetilcelulose.



Fonte: Próprio autor.

Devido as suas características, estes materiais são uma boa alternativa a polímeros sintéticos, uma vez que são renováveis, abundantes na natureza, biodegradáveis e modificáveis. Entretanto, polímeros sintéticos derivados do petróleo podem possuir melhores propriedades mecânicas, o que é possível se atingir copolimerizando o polissacarídeo para obter matrizes poliméricas sintéticas^{28,29}.

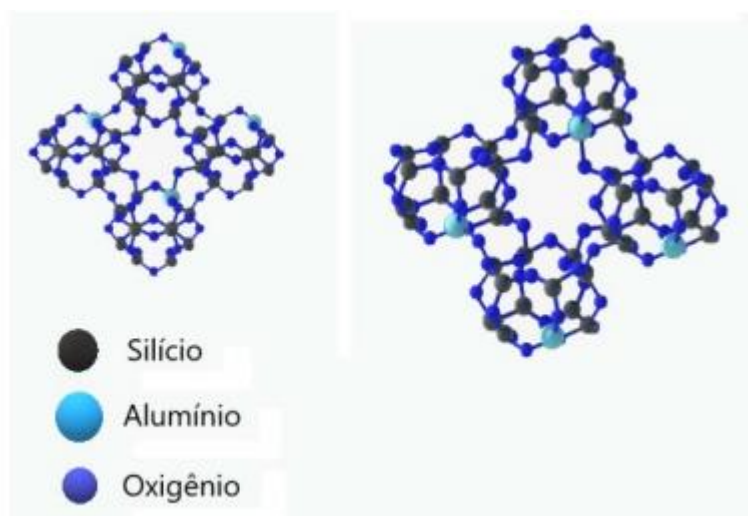
2.2.4. POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)-CO-POLIACRILAMIDA

Poli(ácido metacrílico)-co-poliacrilamida (PMAA-co-PAam), é um copolímero que apresenta em sua estrutura monômeros não iônicos de AAm e monômeros aniônicos de MAA, estas características geram polaridade suficiente para que ocorra ligação com hidrogênio dando a habilidade do polímero se hidratar, e responder a mudanças de pH, tendo baixa taxa intumescimento em meios ácidos e alta taxa de intumescimento em meios básicos^{30,31}. Este tipo de material tem sido proposto para diversas aplicações, como tratamento e rediação de águas, purificação de águas residuais da indústria textil e como transdutor mecânico^{32,33}.

2.3. ZEÓLITA

Zeólita (Figura 7) é um aluminosilicato tridimensional composta de redes tetraédricas de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligadas por átomos de oxigênio, e apresentatambém em sua composição metais alcalinos ou alcalinos terrosos que agem como compensadores de cargas³⁴. A zeólita ocorre naturalmente ou pode ser sintetizada, sendo as zeólitas naturais divididas em clinoptilolita, modernita e garronita³⁵.

Figura 7: Estrutura molecular da zeólita.



Fonte: Tanaka (2019)³⁶.

As características deste material o tornam capaz de realizar separação seletiva, sendo utilizados como trocadores de íons e adsorventes³⁶. Devido a estas características, este material é utilizado no tratamento de água³⁷. Por ocorrer naturalmente e possuir propriedades seletivas, este material é uma opção de barateamento para ser adicionada em materiais destinados a adsorver determinados compostos que estejam diluídos em meio aquoso.

2.4. MAGNETITA

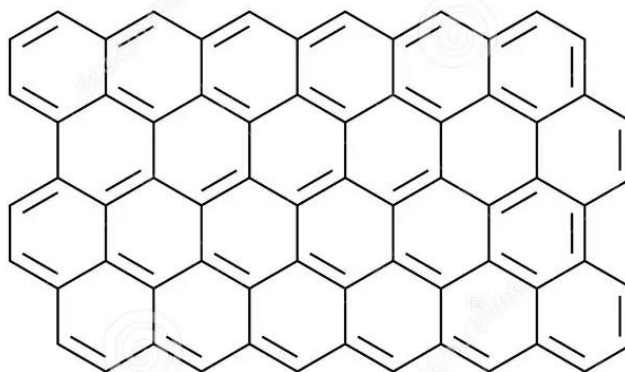
Existe um grande interesse em investigar as propriedades e aplicações da magnetita (Fe_3O_4) em variados ramos da ciência, devido a suas propriedades magnéticas que podem ser aplicadas nos mais diferentes campos, como na medicina, agricultura, e farmacologia. A magnetita é a forma do óxido de ferro que ocorre naturalmente com maior abundância, facilidade de se obter e sintetizar.

Nanopartículas de Fe_3O_4 têm propriedades ferromagnéticas com alta magnetização correlacionada com o tamanho da nanopartícula, pois, quando o tamanho da partícula é suficientemente pequeno, a nanopartícula possui propriedades magnéticas com ampla resposta a aplicação de campos magnéticos^{38,39}. Devido as suas propriedades magnéticas, baixa toxicidade e um método simples de separação, as nanopartículas de Fe_3O_4 têm sido aplicadas, com destaques recentes, no tratamento de remediação da água, métodos para prevenir a poluição e o tratamento de água⁴⁰.

2.5. ÓXIDO DE GRAFENO

O grafeno (Figura 8) possui uma estrutura planar hexagonal de átomos de carbono formando planos, com 4 elétrons na camada de valência que podem se mover livremente pelo plano. Devido a estrutura e morfologia, o grafeno possui excelentes propriedades térmicas e elétricas^{41,42}. Entretanto, o grafeno possui limitações como baixa atividade eletroquímica, facilidade de se aglomerar e a dificuldade de ser processado, o que limita as aplicações deste material⁴³.

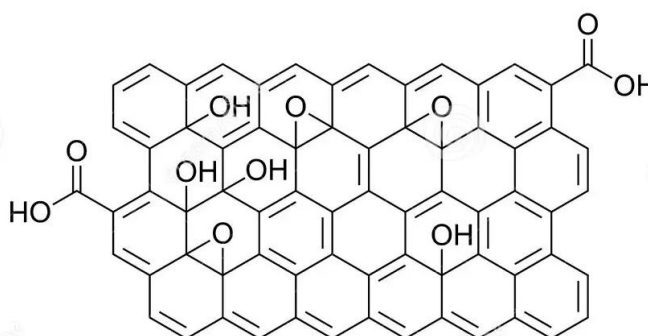
Figura 8: Estrutura molecular do grafeno.



Fonte: Próprio autor.

Comparado com o grafeno, o óxido de grafeno (GO) (Figura 9), possui um baixo custo de produção, produção em larga escala, fácil processamento. O GO possui grupos funcionais contendo oxigênio, com uma estrutura mais complexa e as suas propriedades dependentes da configuração desta estrutura. O GO possui uma região de benzeno não oxidado e uma região de anéis hexagonais alifáticos oxidados. O tamanho destas regiões é dependente do grau de oxidação e distribuição randômica, o que torna GO hidrofílico e facilmente disperso em água, enquanto o grafeno é hidrofóbico⁴⁴. A aplicação de GO em polímeros nanocompósitos melhora as propriedades mecânicas como módulo elástico, resistência a tração, condutividade elétrica e estabilidade térmica⁴⁵.

Figura 9: Estrutura molecular do óxido de grafeno.



Fonte: Próprio autor.

Devido a presença de grupos funcionais contendo oxigênio, o óxido de grafeno se torna uma plataforma para a inserção de nanopartículas magnéticas como por

exemplo nanopartículas de Fe_3O_4 , tendo aplicações em biomedicina e remediação ambiental^{42,43}.

2.6. HIDROGÉIS

Hidrogéis são redes poliméricas reticuladas tridimensionalmente com propriedades hidrofílicas, com capacidade de absorver grandes volumes de água, podendo ser classificados em duas categorias: hidrogéis reticulados fisicamente ou quimicamente^{46,47}. Hidrogéis copolímeros são formados por dois ou mais meros, onde ao menos um deles deve apresentar propriedades hidrofílicas, arranjados randomicamente ou em blocos pela rede polimérica⁴⁸.

Hidrogéis com uma rede polimérica interpenetrada (IPN) são hidrogéis constituídos de duas ou mais redes poliméricas reticuladas, em nível molecular, onde uma rede polimérica é reticulada na presença da outra. A aplicação de hidrogéis IPN ou semi-IPN se deve ao fato da melhora de propriedades mecânicas sem que haja enfraquecimento das propriedades térmicas⁴⁹.

Hidrogéis podem responder a estímulos do meio em que está inserido gerando variação de volume do material, sendo que os estímulos podem ser físicos como temperatura, campos magnético ou elétrico, luz, ou pressão. Esses estímulos também podem ser químicos como pH do meio, composição do solvente causando uma variação de tamanho tão expressiva que pode levar ao colapso do hidrogel⁵⁰.

2.6.1. HIDROGEL NANOCOMPÓSITO DE PMAA-CO-PAAm CONTENDO CMC E ZEÓLITA

Tanaka *et al.* averiguaram as propriedades de intumescimento de hidrogel nanocompósito de PMAA-co-PAAm com a inserção de zeólita, onde foi verificada a interação entre os grupos carboxilas da matriz polimérica e os grupos polares da zeólita, comprovando a incorporação da zeólita. No estudo das propriedades hidrofílicas do material, constatou-se uma redução na capacidade de intumescimento do hidrogel que pode ser atribuída às interações físicas que ocorrem entre os grupos hidrofílicos da matriz do hidrogel e os grupos polares da zeólita, o que restringe a expansão de cadeias e limita a capacidade de absorver água do hidrogel⁴⁸.

Em estudos posteriores, Tanaka *et al.* averiguaram a capacidade adsorção e liberação do herbicida diquat, constatando que a presença de zeólita provoca um acréscimo por volta de 11% na capacidade de retenção de herbicida. Este aumento nas propriedades de sorção podem ser atribuído ao incremento no volume de sítios ativos e na força de atração entre o adsorvente e o adsorbato. Já nos estudos de liberação não se notou diferença significativa nos mecanismos de liberação do hidrogel puro e do hidrogel nanocompósito, mas diferentes comportamentos de liberação foram observados quando se ajusta o pH, sendo menor a quantidade de diquat liberada pelo hidrogel puro em todas as faixas de pH estudadas. O estudo conclui que devido à alta afinidade do herbicida pelo hidrogel nanocompósito pode ajudar a evitar contaminações pelo uso excessivo de herbicida⁵⁰.

Tang *et al.* desenvolveram um hidrogel magnético contendo nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 para a remediação de águas contaminadas com cromo utilizando a separação magnética, e concluíram ser eficiente este método de tratamento de água, com uma taxa de remoção de 98% de cromo da água e fácil separação do material⁵¹.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por finalidade averiguar a influência da adição de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com óxido de grafeno ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$) na matriz do hidrogel nanocompósito de PMAA-co-PAAm-co-CMC com zeólita. Objetiva-se também caracterizar e avaliar o potencial de adsorção de herbicida destes novos hidrogéis magnéticos nanocompósitos com a finalidade de credenciá-los para futuras aplicações em sistemas de remediação de água contaminadas por herbicidas.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar esses novos hidrogéis com relação a sua cristalinidade, morfologia, capacidade de absorção de água, taxa-velocidade de adsorção de paraquat e estabilidade térmica das matrizes híbridas. A expectativa neste trabalho é aperfeiçoar as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos desenvolvidos anteriormente pelo grupo de pesquisa,^{48,50} visando a obtenção de materiais com

propriedades ainda mais adequadas para este tipo de aplicação.

Os objetivos específicos são descritos abaixo:

- Sintetizar novos hidrogéis magnéticos nanoestruturados de PMAA-co-PAAM com CMC e zeólita contendo nanopartículas de magnetitas funcionalizadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$;
- Estudar a influência das nanopartículas magnéticas no grau de intumescimento e nos parâmetros cinéticos, por meio de medidas de grau de intumescimento e cinética de intumescimento;
- Analisar o efeito da incorporação das nanopartículas magnéticas nos hidrogéis de PMAA-co-PAAM com CMC-zeólita quanto às propriedades estruturais, térmicas, morfológicas e magnéticas;
- Por fim, analisar os processos de remoção do herbicida paraquat utilizando os hidrogéis magnéticos como veículos carreadores.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

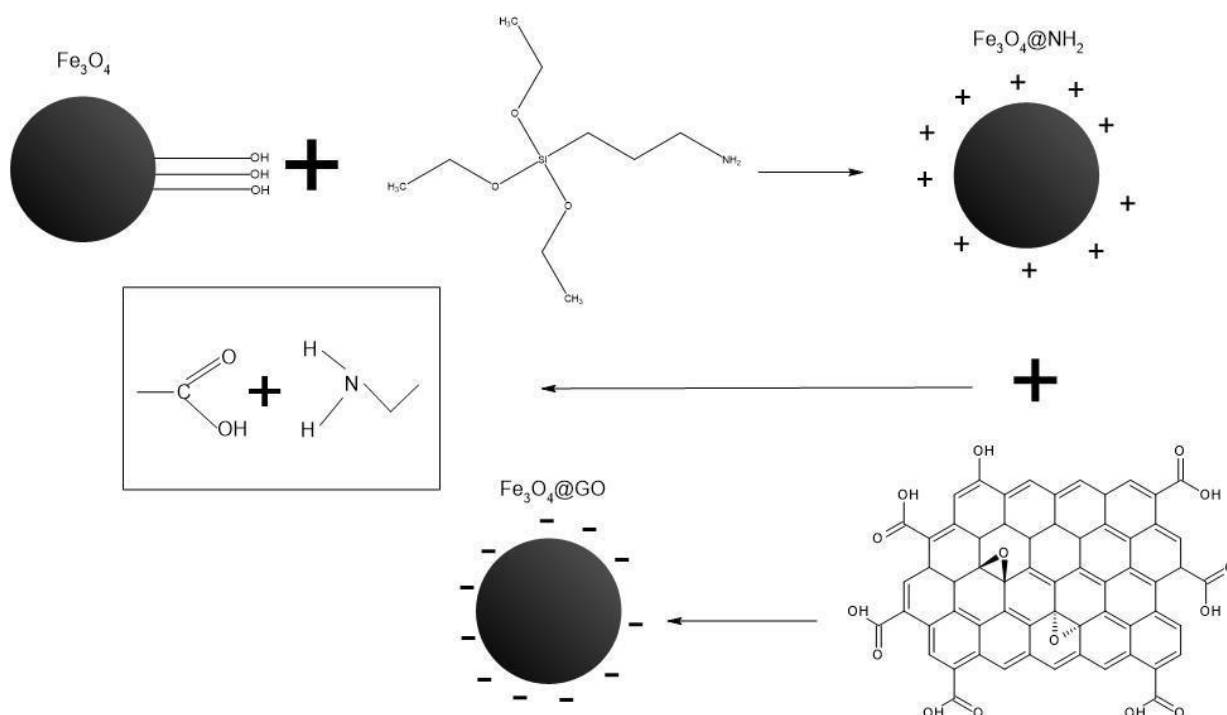
4.1. MATERIAIS

As nanopartículas funcionalizadas com óxido de grafeno ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$) foram disponibilizadas com o apoio dos Professores Drs. Daniel Araújo Gonçalves e Cícero R. Cena (UFGD e UFMS, respectivamente).

Inicialmente, foram obtidas nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) pelo método de co-precipitação, através de reações entre sais de ferro em meio alcalino⁵². Estas foram revestidas com 2% m/m de aminopropil trietoxissilano (APTES) em água deionizada sob agitação ultrassônica. Por fim, as nanopartículas foram revestidas com óxido de grafeno 1% m/m em meio ácido ($\text{pH} \leq 1$), sob agitação ultrassônica e parâmetros similares aos da etapa anterior⁵².

Ao final de cada etapa, as amostras foram lavadas repetidas vezes com etanol para retirada de componentes que não participaram da reação. As etapas e as reações que ocorrem durante a obtenção da síntese das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10: Reações e etapas da síntese das nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄@GO.



Fonte: Próprio autor.

A zeólita clinoptololite ZK406H (tamanho do poro 4-7 Å, capacidade de troca catiônica (CEC) 0,8-1,2 meq/g, densidade de carga superficial $10.1 \text{ E}^{-23} \text{ meq}/\text{\AA}^2$ e 99% de pureza) foi obtida por meio da fabricante St. Cloud. O polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC, $M_v = 114 \times 10^3 \text{ g/mol}$) foi fornecido pela Synth-Brazil e o monômero ácido metacrílico (MAA – 99%) adquirido junto a Aldrich. O monômero acrilamida (AAM – 98%) e o agente reticulador metilenobisacrilamida (MBAAM – 98%) foram fornecidos pela Vetec-Brasil. O persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\geq 99\%$), utilizado como iniciador, foi fornecido pela Sigma. Os reagentes CaCl_2 (96%), NaOH ($\geq 95\%$), e NaCl (99%) foram fornecidos pela Vetec-Brasil, enquanto o HCl (36,5-38%) foi obtido pela Synth- Brazil.

4.2. SÍNTESE DO HIDROGEL NANOCOMPÓSITO

Inicialmente, as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ foram dispersadas em solução aquosa com o uso de um ultrassom Sonic-Tech Modelo: 102C (CE), equipado com uma sonda. Este procedimento foi utilizado, a fim de, evitar a coalescência das

nanopartículas no processo de formação do hidrogel. As dispersões foram feitas em 5 ciclos de 60 Hz, com duração de 1 minuto para cada ciclo.

Após a sonificação, as dispersões de nanopartículas magnéticas (1,0; 1,5 e 2,0% m/v), , foram mantidas sob agitação mecânica de 1500 rpm, e em seguida adicionadas a solução contendo 1,5% m/v de zeólita clinoptololite ZK406H e, 0,75% m/v do polissacarídeo carboximetilcelulose. Em seguida foram adicionados os monômeros MAA e AAm (ambos a 5,0 % m/v), e após a adição dos monômeros, foi adicionado 3% molar de MBAAm em relação a MAA + AAm. Sequencialmente, foi borbulhado N₂ na solução de polimerização para a remoção do oxigênio, e por fim adicionou-se ao sistema o iniciador via radical livre K₂S₂O₈. Concentrações superiores de nanopartículas magnéticas apresentaram dificuldade de estabilização no processo de dispersão, ocorrendo a decantação das mesmas durante o processo de síntese do hidrogel

Após a adição do iniciador, a solução de polimerização foi inserida em um molde de acrílico (7,0 x 7,0 cm) separado por um espaçador de borracha (0,5 cm), e em seguida o molde foi colocado em uma estufa a 70 ± 1 °C por 24 horas. Desta forma, o calor age como catalisador da reação. Findado o processo de polimerização, os hidrogéis obtidos passaram por uma diálise em água deionizada para a purificação do material. A água da diálise foi trocada a cada 24 horas durante 5 dias. A Figura 5 apresenta um esquema ilustrativo da síntese descrita acima.

Figura 11: Etapas de síntese do hidrogel nanocompósito.



Fonte: Próprio autor.

4.3. GRAU DE INTUMESCIMENTO

Após a diálise, amostras cilíndricas dos hidrogéis intumescidos foram cortadas utilizando um molde de poli(ácido láctico) (diâmetro de 1,5 cm) e colocadas em estufa a 40 ± 1 °C para secagem. Posteriormente foram obtidas, por pesagem em balança analítica, as massas das amostras secas (m_s), e em seguida as amostras foram imersas em 20 mL em água deionizada, tendo a sua massa medida em períodos pré-determinados (0,16; 0,33; 0,5; 0,66; 0,83; 1; 1,5; 2 e 24 horas), m_t . Os valores de grau de intumescimento foram obtidos através da equação 1.

$$Q_t = \frac{m_t}{m_s} \quad (1)$$

Para a melhor compreensão das possíveis mudanças no comportamento destes materiais em diferentes meios de aplicação, variou-se a concentração salina e as faixas de pH do meio de intumescimento com a finalidade de reproduzir os diferentes ambientes no qual o material poderá ser aplicado.

A influência da concentração salina no meio de intumescimento foi estudada por meio de soluções salinas de NaCl (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), CaCl_2 (0,15 mol/L), AlCl_3 (0,15 mol/L). Foram preparadas soluções de NaCl 0,1 mol/L com diferentes valores de pH (pH = 1 a 10), para as análises de grau de intumescimento em função do pH. Os valores de grau de intumescimento nos diferentes meios foram obtidos utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente.

Para auxiliar na compreensão da influência do pH do meio de intumescimento, na carga formal dos grupos hidrofílicos, o que pode afetar a elasticidade das cadeias e por consequência na capacidade de armazenamentode água pelo material, foram obtidos os valores de pKa através das derivadas das curvas de grau de intumescimento no estado de equilíbrio (Q_{eq}) em função do pH.

4.4. CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

A partir dos dados obtidos das curvas de grau de intumescimento em função do tempo foram estudados também o mecanismo de transporte de água para o interior dos hidrogéis, por meio do modelo empírico proposto por Ritger e Peppas⁵³, através

da equação 2.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (2)$$

onde n é o expoente difusional, k é a constante de difusão, t é o tempo e M_{eq} é a massa do hidrogel intumescido no estado de equilíbrio.

4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A fim de identificar os grupos funcionais dos componentes presentes na estrutura dos hidrogéis nanocompósitos, e investigar possíveis interações entre estes grupos, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As amostras foram secas à 40 ± 1 °C e pulverizadas, as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$, e hidrogéis nanocompósitos com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ (0; 1,0; 1,5; 20% m/m) foram misturadas com brometo de potássio (KBr) e posteriormente prensadas sob alta pressão para a obtenção das pastilhas.

Os espectros foram obtidos através de um espectrômetro Nicolet-NEXUS610 FTIR. No presente trabalho foram utilizados parâmetros baseados nas análises de FTIR realizadas por Tanaka e colaboradores⁴⁸, a saber: 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A estrutura e cristalinidade das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$, e dos hidrogéis nanocompósitos com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ (0; 1,0; 1,5; 2,0 % m/m) foram estudadas por meio da técnica de difração de raios-x (DRX). Para esta análise foram utilizadas amostras secas pulverizadas das nanopartículas e dos hidrogéis nanocompósitos. As análises foram realizadas por meio de um difratômetro Shimadzu, modelo XDR-600, com os seguintes parâmetros: fonte de raios X de $\text{Cu}\alpha$, $\lambda = 1,5418$ Å, voltagem 30 KV, corrente de 4 mA, intervalo angular de 4 a 50°, com velocidade de varredura de 4°/min. Foi

utilizada a lei de Bragg para calcular as distâncias entre os planos (d).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3)$$

4.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Afim de investigar as propriedades térmicas dos hidrogéis nanocompósitos foi utilizado a técnica de termogravimetria (TG). As medidas foram realizadas em equipamento TA Instruments SDQ Q600, onde aproximadamente 8-10 mg de amostra seca e pulverizada foi colocada em um porta amostra de platina, que foi aquecido a partir de temperatura ambiente até 800 °C a 10°C min⁻¹. Na realização das medidas foi inserido gás inerte nitrogênio ao ambiente, com um fluxo de 100 mL/min⁴⁸.

4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da superfície dos hidrogéis nanocompósito magnéticos e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro funcionalizadas com óxido de grafeno foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, ELVO/LS15. Para ocorrer um congelamento criogênico, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido, em seguida as amostras foram liofilizadas a temperatura de aproximadamente -55 °C durante 24 horas, para que fosse conservada a estrutura inicial do material. Em seguida as amostras liofilizadas foram alocadas em um porta amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro. A tensão de aceleração usada foi de 7 kV.

4.9. ABSORÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT

Afim de averiguar a capacidade do hidrogel nanocompósito magnético de absorver o herbicida do meio aquoso, foi realizado um estudo, imergindo amostras secas com massa entre 0,06 e 0,08 g em soluções contendo aproximadamente 40 ppm do herbicida paraquat. A concentração de herbicida sorvida foi obtida por meio de medidas de UV-Visível, utilizando um espectrômetro UV-VIS Shymadzu.

Para quantificar a concentração de herbicida em solução foi construída uma curva de calibração com soluções de paraquat com concentrações conhecidas, sendo a concentração de herbicida no meio determinada pela equação 4.

$$C_t = \frac{Abs \pm y}{a} \quad (4)$$

onde C_t é a concentração obtida em um determinado tempo t , Abs é a absorbância observada no espectro obtido, y e a são os coeficientes linear e angular, respectivamente. O valor máximo obtido de λ foi igual a 257 nm.

A quantidade de paraquat adsorvida e a porcentagem da concentração adsorvida foram calculadas por meio da equação 5 e 6, reapectivamente.

$$q_t = \frac{[C_0 - C_t] \times V}{m} \quad (5)$$

$$abs(\%) = \frac{q_t}{q_{max}} \times 100 \quad (6)$$

onde q_t é a massa de paraquat adsorvida por grama de hidrogel ($mg.g^{-1}$), m é a massa de hidrogel imergido em solução, V é o volume da solução contendo o herbicida, q_{max} é a quantidade máxima de herbicida adsorvida e C_0 é a concentração inicial de herbicida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. GRAU DE INTUMESCIMENTO

5.1.1. Grau de intumescimento em água

A influência das nanopartículas magnéticas nas propriedades hidrofílicas dos nanocompósitos magnéticos foi investigada por meio de análises de grau de intumescimento. Nota-se nas curvas cinéticas em função do tempo, apresentadas na Figura 6, que a adição de nanopartículas de $Fe_3O_4@GO$ na matriz polimérica reduz em 40% a capacidade de alocar moléculas de água pelos nanocompósitos magnéticos.

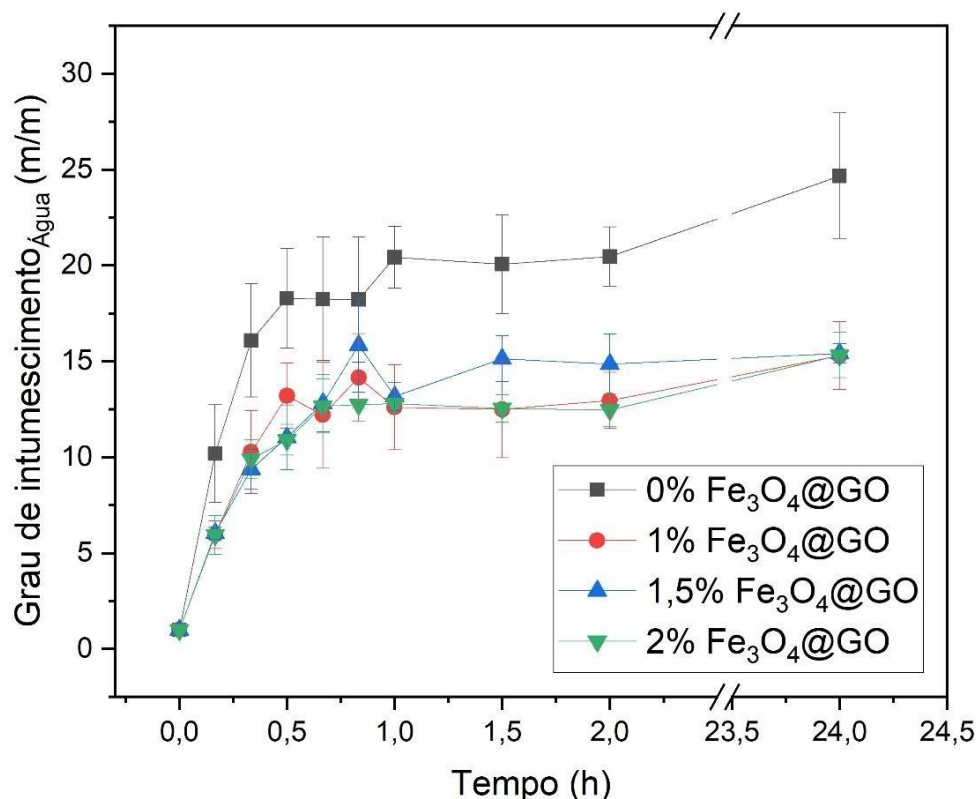
A capacidade de absorção de água por hidrogéis está diretamente associada com a densidade de cargas oriunda de seus grupos hidrofílicos. A adição dessas cargas pode provocar um acréscimo no número de repulsões eletrostáticas, e consequentemente, na elasticidade das cadeias do material, aumentando assim a

quantidade de água que podem ser alojadas pelas cadeias do hidrogel. Porém, dependendo do volume de grupamentos e da estrutura desses grupos, pontos de interação podem ser formados decorrentes de reticulações formadas por interações físicas entre os grupos⁴⁸.

Baseado nas informações citadas acima, os autores acreditam que a redução no grau de intumescimento pode ter sido causada devido a ação das nanopartículas magnéticas como reticuladores físicos. Isto diminui a expansão das cadeias formadoras dos nanocompósitos, reduzindo desta forma a quantidade de moléculas de água absorvida pelos nanocompósitos magnéticos. É possível observar também a partir do grau de intumescimento em equilíbrio que o aumento na concentração de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ não altera a capacidade de absorver moléculas de água dos nanocompósitos magnéticos. Possivelmente, o aumento na quantidade de cargas pelo acréscimo na concentração de nanopartículas magnéticas pode causar um incremento no volume de repulsões eletrostáticas entre pontos de interação com cargas semelhantes, compensando efeitos negativos na elasticidade das cadeias proveniente de reticulações físicas decorrentes do aumento do número de interações entre grupamentos hidrofílicos. Esse efeito também foi descrito por Tanaka *et al.* em outro trabalho⁴⁸.

Devido a não alteração na capacidade de absorver moléculas de água no equilíbrio com o aumento da concentração de nanopartículas magnéticas, optou-se por realizar os ensaios de intumescimento seguintes apenas com o hidrogel matriz e o hidrogel com 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$. No link a seguir é disponibilizado um vídeo coma demonstração do magnetismo do hidrogel nanocompósito (<https://youtube.com/shorts/moN8GvC8do4?feature=share>).

Figura 12: Dependência do grau de intumescimento em água em função do tempo para as diferentes matrizes.



Fonte: Próprio autor.

5.1.2. Grau de intumescimento em meio salino

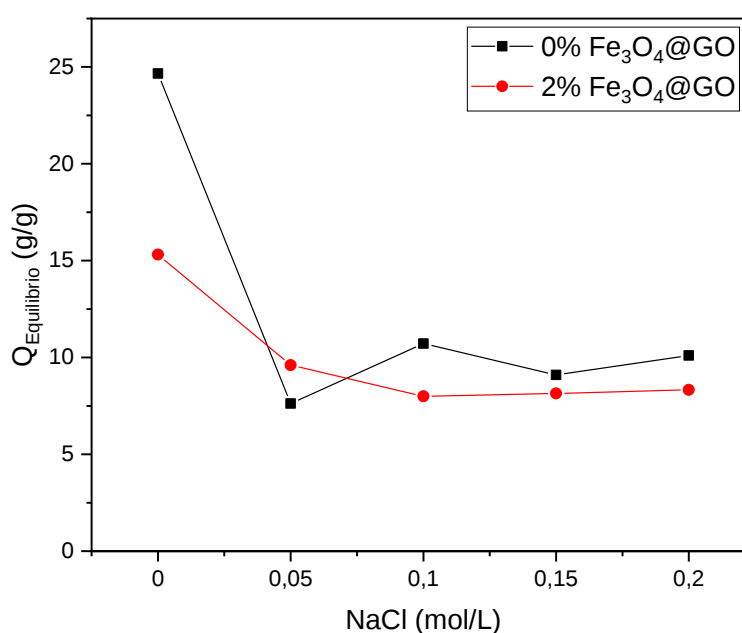
Foram estudados também, a ação da concentração iônica nas propriedades hidrofílicas do hidrogel magnético nanocompósito. As amostras secas foram imersas em soluções de NaCl (0,05 a 0,20 mol/L), CaCl₂ (0,15 mol/L) e AlCl₃ (0,15 mol/L), e tiveram as massas aferidas após 24 horas de imersão, quando já encontravam em estado de equilíbrio, sem variações significativas no grau de intumescimento.

Na Figura 7 nota-se que, para o hidrogel sem nanopartículas de Fe₃O₄@GO, há uma diminuição do grau de intumescimento maior em relação ao hidrogel com 2% de nanopartículas de Fe₃O₄@GO, quando inserido em solução salina de NaCl. Entretanto, os valores de grau de intumescimento são próximos para o hidrogel matriz, e para o hidrogel com 2% de nanopartículas de Fe₃O₄@GO, quando analisados em solução salina com diferentes concentrações de NaCl.

É possível observar também, que o aumento da concentração salina não

apresenta mudanças significativas na capacidade hidrofílica do material. A redução da capacidade de intumescimento do material pode ser explicada devido a blindagem de grupos hidrofílicos, presentes na matriz, por íons de Na^+ , o que reduz a capacidade do material de absorver moléculas de água⁴⁸.

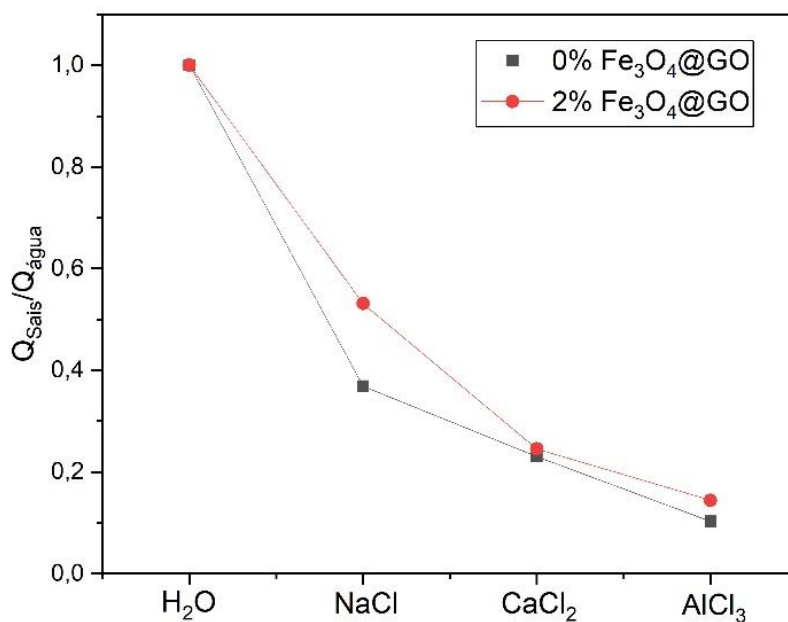
FIGURA 13: Dependência do grau de intumescimento em equilíbrio em concentração salina em função do tempo para as diferentes matrizes.



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado, nas curvas da razão de intumescimento em diferentes sais por intumescimento em água (Figura 8), as propriedades de absorção de moléculas de água pelos hidrogéis diminuí significativamente quando em solução salina com diferentes cargas iônicas, reduzindo em até e 95% a capacidade absorção do hidrogel, porém nota-se que o comportamento é semelhante para ambos os hidrogéis nanocompósitos. Na presença de íons bivalentes (Ca^{2+}) e trivalentes (Al^{3+}), a redução da capacidade hidrofílica do material se deve a reticulações físicas intrae intermoleculares, causadas na zeólita quando em presença destes íons, como explicitado por Tanaka⁵⁰.

Figura 14: Comportamento de intumescimento em soluções bivalentes e trivalentes.



Fonte: Próprio autor.

5.1.3. Grau de intumescimento em diferentes faixas de pH

Na Figura 9 são apresentados os valores de grau de intumescimento em equilíbrio, em diferentes faixas de pH (1 a 10), para os hidrogéis nanocompósitos sem a adição de nanopartículas magnéticas (0% Fe₃O₄@GO) e com a adição de nanopartículas magnéticas (2,0% Fe₃O₄@GO) na matriz.

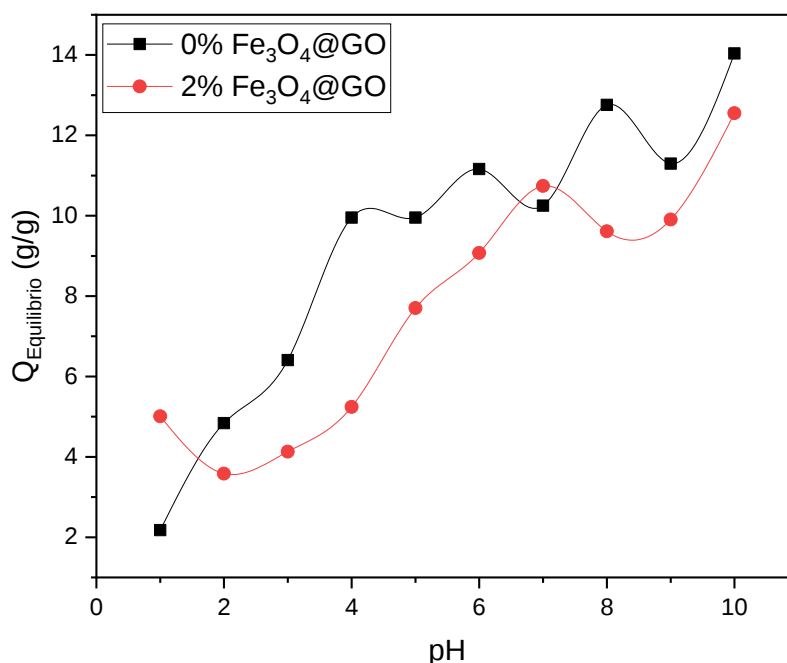
Nota-se que, para ambos os nanocompósitos, o aumento do pH do meio de intumescimento leva a uma maior capacidade hidrofílica do material, e sua capacidade de armazenamento de água pode ser controlada ajustando o pH do meio. Como foi descrito por Tanaka ⁴⁹, quando o pH < pKa (pKa = 3,0 para o hidrogel sem nanopartículas magnéticas, e pKa = 4,74 para o hidrogel com nanopartículas magnéticas) ocorre a protonação dos grupos carboxílicos (-COOH) na CMC e no MAA, o que inibe a repulsão mútua entre os grupos. Concomitantemente, ocorre a formação de ligações intramoleculares de hidrogênio, o que leva a uma menor elasticidade de cadeias.

Quando o pH > pKa, os grupos carboxílicos se encontram em sua forma

ionizada (COO^-), causando repulsão eletrostática de seus grupamentos carboxílicos e entre os grupamentos silanóis presentes na zeólita, o que acarretano aumento da capacidade hidrofílica do material⁵⁰.

Em pH alcalino é observado uma nova interação entre os grupamentos amina ($\text{pK}_a = 7,18$ para o hidrogel sem nanopartículas magnéticas), presentes na AAm e MBAAm, levando a um aumento das propriedades hidrofílicas do material⁵⁰. Entretanto, no hidrogel com nanopartículas magnéticas não é observado novos valores de pK_a em meio alcalino, o que pode ser explicado devido à presença de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com óxido de grafeno, aumentando assim a presença de grupamentos carboxílicos ionizados (COO^-), e por consequência provocando um acréscimo na elasticidade das cadeias, sobrepondo a influência da AAm e MBAAm.

Figura 15: Comportamento de intumescimento em diferentes faixas de pH.



Fonte: Próprio autor.

5.2. CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

Na Tabela 01 são apresentadas as constantes de difusão obtidas a partir das curvas de intumescimento, onde pode-se notar que a adição de nanopartículas magnéticas na matriz do hidrogel não altera o mecanismo de transporte de moléculas de água para o interior cadeias poliméricas do material. Sendo obtidos valores de n entre 0,50-0,63 aproximadamente. Quando o expoente difusional n está na faixa entre 0,5 e 1, é possível caracterizar o mecanismo de transporte como uma "difusão anômala" ou "transporte superdifusivo".

A difusão anômala indica que o processo de transporte do soluto não segue o padrão de difusão convencional, em que a taxa de transporte é proporcional à raiz quadrada do tempo. Em vez disso, a taxa de transporte aumenta mais rapidamente do que o esperado pela difusão normal⁵³.

Esse comportamento atípico pode ser observado em sistemas nos quais ocorrem interações complexas entre o soluto e a matriz polimérica. Essas interações especiais resultam em um transporte mais rápido do soluto ou em um mecanismo de transporte diferente da difusão tradicional.

Pode-se observar ainda que a presença de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄@GO não altera a velocidade de absorção de água das matrizes, indicando que os nanocompósitos magnéticos apresentam uma taxa de difusão de moléculas de água similar a apresentada pelo nanocompósito com 0% de Fe₃O₄@GO.

Tabela 01 - Parâmetros obtidos a partir da cinética de intumescimento dos diferentes nanocompósitos estudados

	n	k (h ⁻¹)	R^2
0% Fe ₃ O ₄ @GO	0,50 ± 0,17	1,08 ± 0,36	0,93 ± 0,03
1,0% Fe ₃ O ₄ @GO	0,63 ± 0,01	1,22 ± 0,12	0,89 ± 0,02
1,5% Fe ₃ O ₄ @GO	0,54 ± 0,09	0,98 ± 0,12	0,98 ± 0,01
2,0% Fe ₃ O ₄ @GO	0,52 ± 0,20	1,03 ± 0,11	0,91 ± 0,09

Fonte: Próprio autor

5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A fim de averiguar os grupamentos característicos das nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$, bem como os do hidrogel nanoestruturado de PMAA-co-PAAm com zeólita e CMC, e investigar a inserção de nanopartículas magnéticas na matriz do hidrogel, foi realizada a espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier. Na Figura 10 são apresentados os espectros de FTIR das nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$, do hidrogel controle (0% $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$), e dos hidrogéis com adição de nanopartículas (1,0% e 2,0% $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ m/m).

A partir do espectro de FTIR das nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ pode-se notar um pico espectroscópico em 580 cm^{-1} característico do alongamento das ligações Fe-O. Já os picos em 3420 e 1630 cm^{-1} são referentes a vibração de grupamentos hidroxilas presentes na superfície das nanopartículas e no óxido de grafeno. Enquanto o aparecimento do pico referente a banda de vibração em 1153 cm^{-1} pode ser atribuído a formação de complexos monodentados de grupos hidroxilas na estrutura, e os picos em 1095 e 632 cm^{-1} indicam uma forte interação entre as nanopartículas de óxido de ferro com grupamentos éster^{54,55}.

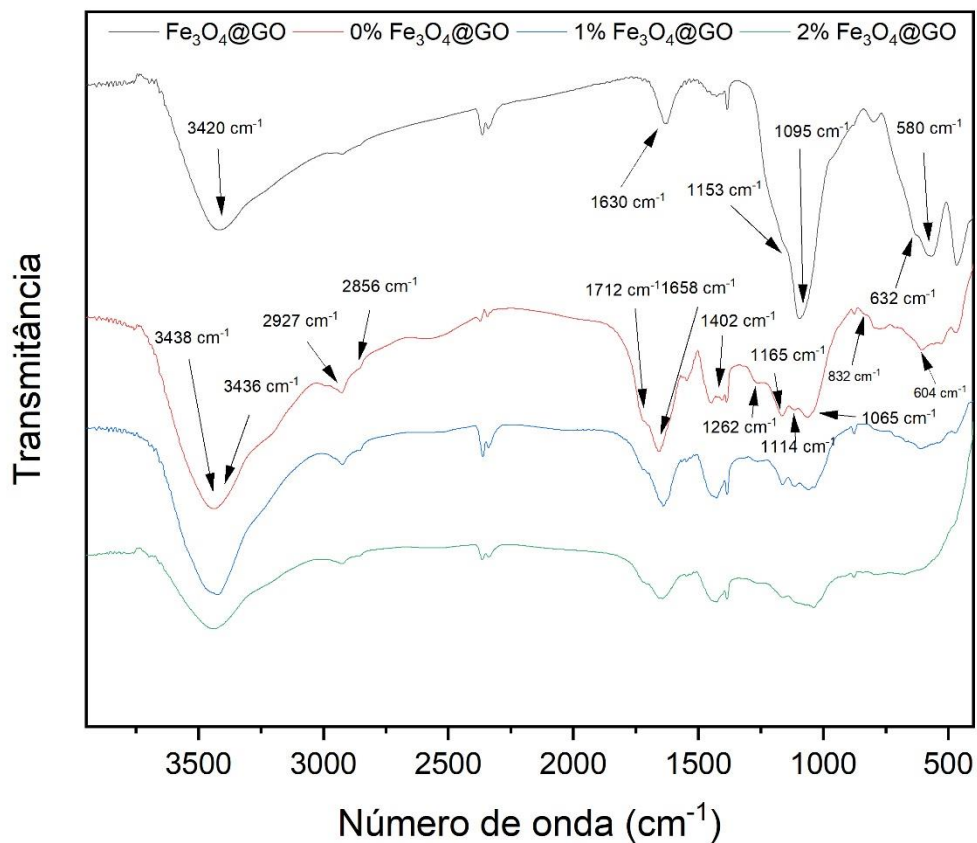
A curva em vermelho representa o espectro FTIR referente ao hidrogel nanocompósito sem a adição de nanopartículas magnéticas, e conforme descrito por Tanaka e colaboradores^{48,50}, os picos notados em 1658 , 1712 e 1262 cm^{-1} são relacionados a vibração de alongamento de ligações C=O presente na matriz do hidrogel. Além disso, em 3438 cm^{-1} nota-se o pico relacionado ao alongamento de ligações N-H presentes na PAAm e/ou MBAAm, e em 832 e 604 cm^{-1} aparecem os picos relacionados ao alongamento de ligações N-H fora do plano, destas mesmas espécies. Em 3436 cm^{-1} foi observado o pico espectroscópico referente a vibração de alongamento de ligações hidroxilas, assim como, em 2927 e 2856 cm^{-1} exibem os picos de vibração de alongamentos CH_2 simétricos e assimétricos, em 1402 cm^{-1} mostra um pico relacionado ao alongamento de grupos COO simétricos. O pico em 1165 cm^{-1} é associado ao alongamento de ligações C-O da ligação éter [1,4- β -glicosídicas] da CMC e em 1065 cm^{-1} aparece um pico referente aos movimentos de flexão das ligações Si-O e Al-O, presentes na zeólita.

Por fim, os espectros dos hidrogéis nanocompósitos com 1,0% e 2,0% de

Fe₃O₄@GO (m/m) em azul e verde, respectivamente, exibem bandas similares as das ligações C=O apresentadas no espectro do hidrogel com 0% de Fe₃O₄@GO (m/m), mais especificamente em 1705 e 1639 cm⁻¹, para o nanocompósito com 1,0% e 1705 e 1644 cm⁻¹ para o nanocompósito com 2,0%. As bandas relacionadas aos movimentos de alongamento das ligações Si-O e Al-O, também podem ser observadas em 1057 e 1038 cm⁻¹ nos hidrogéis com 1,0% e 2,0% de Fe₃O₄@GO, respectivamente.

Entretanto, vale ressaltar que a adição de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄@GO na matriz do hidrogel provoca deslocamentos de alongamento na banda de vibração associada a ligações N-H, alterando de 3438 cm⁻¹ para 3444cm⁻¹ em ambas as concentrações de nanopartículas. É possível observar também o deslocamento da banda de vibração associada ao alongamento de ligações COO⁻ simétrica, de 1402 cm⁻¹ para 1426 cm⁻¹ para ambas as concentrações de nanopartículas magnéticas (1,0 e 2,0 % de Fe₃O₄@GO). O deslocamento das bandas do hidrogel com a adição das nanopartículas magnéticas indicam uma possível interação entre a estrutura do hidrogel nanocompósito com as nanopartículas magnéticas.

Figura 16: Espectros de FTIR dos hidrogéis magnéticos.

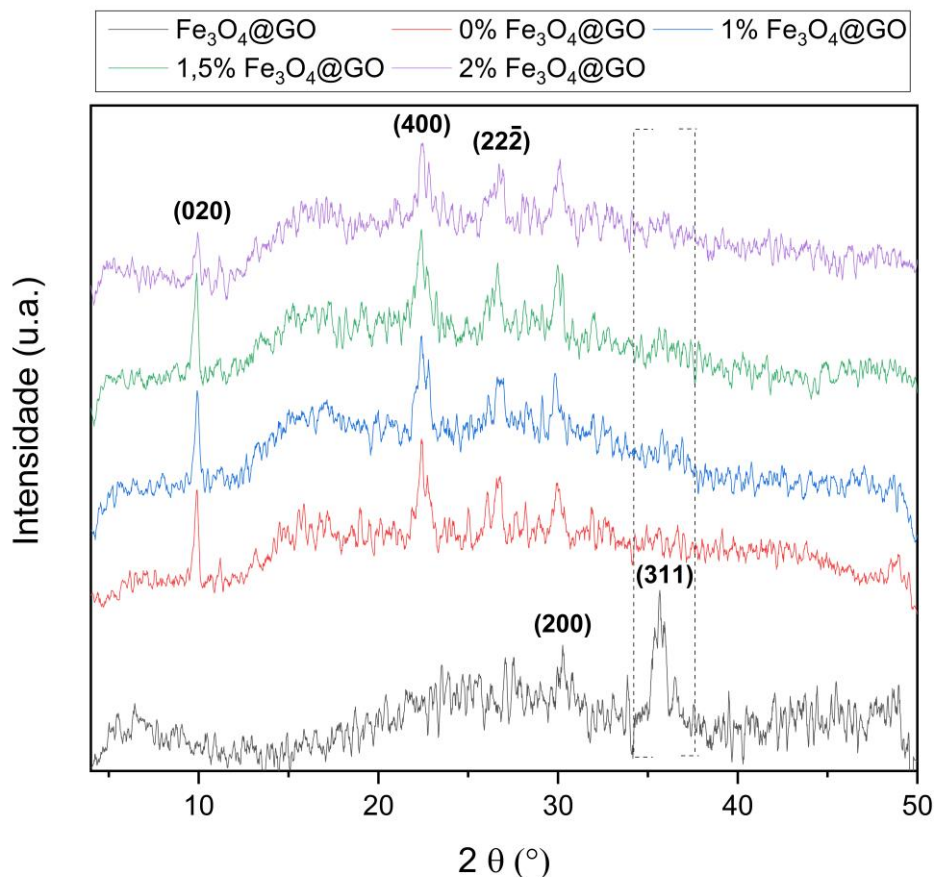


Fonte: Próprio autor.

5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para investigar a influência da adição de nanopartículas magnéticas na matriz do hidrogel (1,0%, 1,5%, 2,0% de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$), foi utilizado a técnica de difração de raios-x (DRX), conforme apresentado na Figura 11.

Figura 17: Difratogramas de raio X dos hidrogéis e seus nanocompósitos.



Fonte: Próprio autor.

O padrão de DRX em preto é atribuído ao difratograma da nanopartícula magnética de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$, onde se observa apenas um pico de difração em $2\theta = 35,65^\circ$ com $d = 0,25$ nm, oriundo do plano (311) da magnetita.

O padrão de DRX em vermelho apresenta o difratograma do hidrogel nanocompósito sem a adição de nanopartículas magnéticas, neste se nota a presença da estrutura amorfa da matriz do hidrogel com um pico alargado que se inicia em $2\theta = 12,36^\circ$ e termina em aproximadamente $2\theta = 20,00^\circ$. Indícios da estrutura cristalina da zeólita podem ser observados em $2\theta = 9,90^\circ$ (020); $22,40^\circ$ (400); $26,70^\circ$ e $29,90^\circ$ (222), representando os valores $d = 0,89$; $0,40$; $0,33$ e $0,29$ nm, respectivamente ^{48,50}.

Os hidrogéis contendo nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ (1,0%, 1,5%, 2,0% m/m), não apresentam pico em $2\theta = 35,65^\circ$, o qual é característico do plano (311) da magnetita. Os autores acreditam que isso pode estar relacionado ao fato da pequena quantidade de nanopartículas magnéticas utilizada para a obtenção desses materiais, ou

que a estruturacristalina das nanopartículas não tenha causado uma alteração tão expressiva na estrutura e cristalinidade dos nanocompósitos, em comparação com a mudança provocada pela zeólita, devido a dispersão uniforme das nanopartículas

Entretanto, esse resultado corroborado com a alteração de cor, a atração magnética dos nanocompósitos, e os resultados de FTIR discutidos anteriormente, comprovam que foi possível incorporar as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$, na matriz polimérica do nanocompósito de PMAA-co-PAAm com CMC e zeólita.

5.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (DTG)

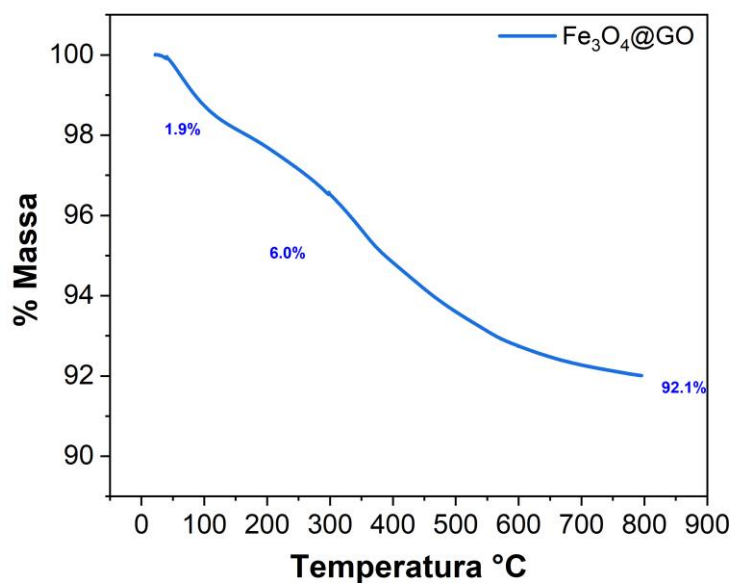
A partir da técnica de análise termogravimétrica (TG) foram obtidos as curvas de TG e, a partir da derivada destas curvas obteve-se as curvas de DTG. São investigados neste estudo as temperaturas de degradação do hidrogel nanocompósito sem adição de nanopartículas magnéticas, e do hidrogel com nanopartículas magnéticas.

Na figura 12 (a) é apresentada a curva referente a nanopartícula magnética de óxido de ferro funcionalizada com óxido de grafeno. A perda de massa abaixo de 120 °C pode ser atribuída a evaporação de moléculas de água, e entre 120 e 350 °C ocorre a remoção de grupos de CO, CO_2 , e vapores de água oriundos da degradação de grupos oxigenados^{54,55}. Na figura 12 (b) são apresentadas as curvas referentes ao hidrogel matriz, sem a adição de nanopartículas magnéticas, e do hidrogel nanocompósito magnético. Para o hidrogel matriz, a perda de massa que ocorre abaixo de 164,2 °C é relacionada a liberação de água e grupos voláteis. Já entre 164,2 e 288,7 °C começa a degradação da PAAm e MBAAm gerando H_2O , NH_3 e CO_2 , como produtos finais. Entre 240 e 300 °C, inicia-se o primeiro estágio de degradação do PMMA, e temperaturas acima de 288,7 °C, inicia-se a degradação do polissacarídeo CMC. Por último, acima de 450 °C inicia-se o segundo estágio de degradação do PMAA⁴⁸.

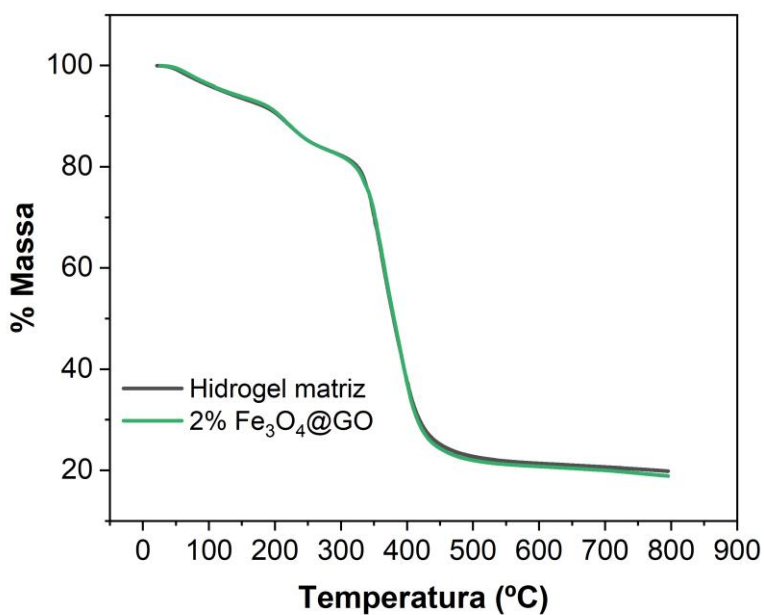
A curva do hidrogel nanocompósito magnético apresentada na figura 12 (b) mostra que a adição de nanopartículas magnéticas não causa alteração significativa no comportamento térmico do hidrogel, sendo observado o mesmo comportamento de degradação para ambos os materiais, o que é corroborado pela DTG, apresentado

na figura 13 a e b, ocorrendo apenas um deslocamento discreto no pico de temperatura máxima.

Figura 18: Curvas termogravimétrica das nanopartículas magnéticas (a), e dos hidrogéis nanocompósitos (b).

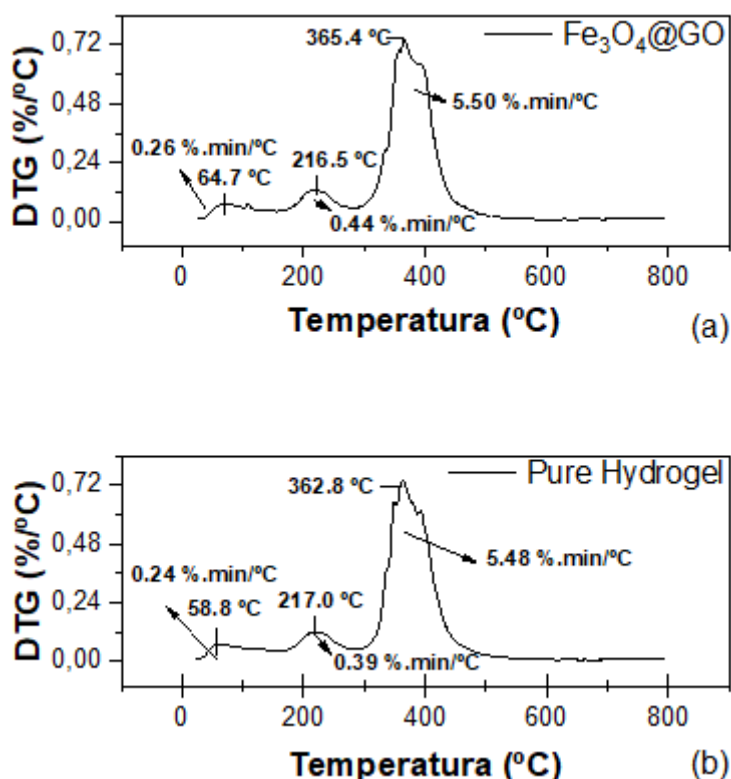


(a)



(b)

Figura 19: Curva DTG do hidrogel nanocompósito magnético (a), e do hidrogel matriz (b).



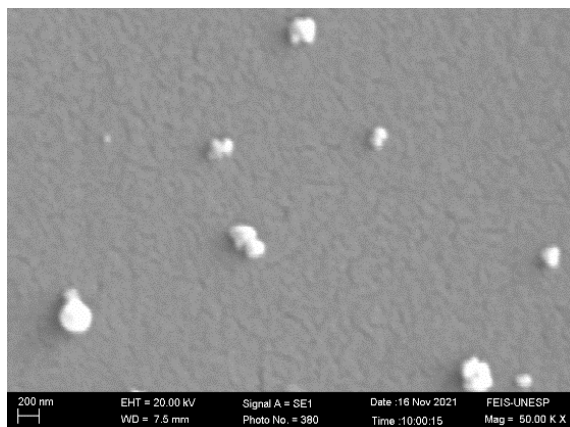
Fonte: Próprio autor.

5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

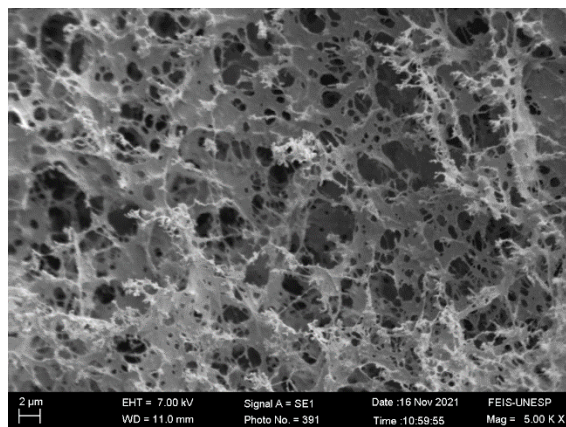
Atráves das micrografias eletrônicas foi possível averiguar o tamanho das nanopartículas e analisar possíveis alterações na estrutura do hidrogel com a inserção das nanopartículas magnéticas. Na figura 14 (a) é apresentada a micrografia referente as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro funcionalizadas com óxido de grafeno, onde é observado uma morfologia granular com diâmetros entre 111 e 669 nm, com valor médio de 257 nm.

Na figura 14 (b) é observado a estrutura do hidrogel nanocompósito magnético, o qual apresentou a mesma morfologia do hidrogel puro, o qual é formado por estruturas homogêneas do tipo *honeycomb*, com alta porosidade⁴⁸. A inserção de nanopartículas magnéticas não altera a morfologia do hidrogel, ficando as nanopartículas apenas dispersa no material.

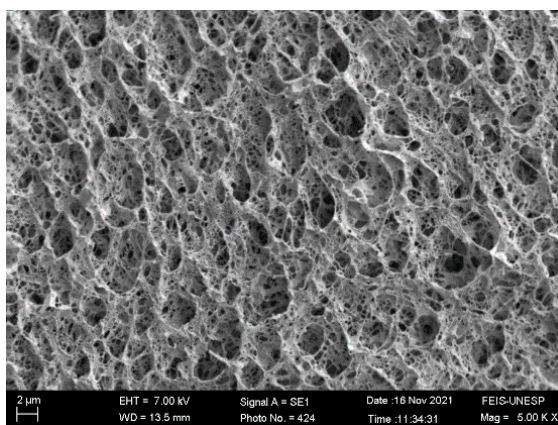
Figura 20: Micrografia eletrônica das nanopartículas magnéticas com ampliação nominal de 50.00 KX (a), do hidrogel puro com ampliação nominal de 5.00 KX (c) e do hidrogel nanocompósito magnético com ampliação nominal de 5.00 KX (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

5.7. ABSORÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT

As propriedades de absorção do hidrogel matriz e do hidrogel magnético foram estudadas com objetivo de averiguar se a inserção de nanopartículas magnéticas influencia nas propriedades de adsorção do hidrogel. Na figura 12 são apresentadas as curvas da concentração em função do tempo (a), e a curva de adsorção em função do tempo (b).

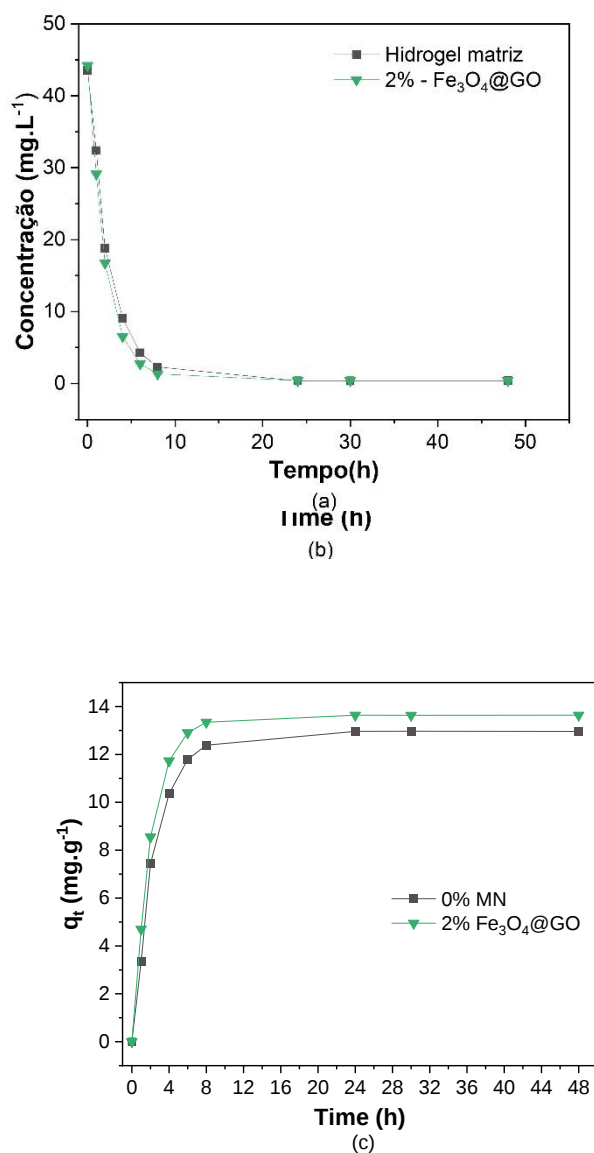
A partir das curvas nota-se que ambos os hidrogéis absorveram praticamente 100% do herbicida em aproximadamente 8-10 horas, com uma ligeira aceleração de absorção no hidrogel contendo nanopartículas magnéticas, o que pode ser explicado

pela presença de óxido de grafeno, que atua como adsorbente em sua estrutura planar⁵³.

Entretanto, é possível observar nas curvas de capacidade absorvente (q_t) em função do tempo um aumento nas propriedades de retenção de moléculas de paraquat pelo nanocompósito contendo as nanopartículas magnéticas. Isso indica que a inserção de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ pode ter aumentado a capacidade do hidrogel em abrigar uma maior quantidade de herbicida em sua estrutura. Foram obtidos valores de 12,95 mg/g para o hidrogel puro e 13,64 mg/g para o hidrogel contendo 2% de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$.

Esses resultados de capacidade absorptiva são superiores aos apresentados em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa,⁵⁷ sendo capaz de reter uma quantidade muito maior que contaminações ambientais provocadas por paraquat reportadas na literatura,⁵⁸ mostrando que a adição de nanopartículas magnética contribuiu mais além de apenas atuar como um método de separação do material do meio.

Figura 21: Curvas cinética do hidrogel matriz e do hidrogel nanocompósito magnético, a curva da concentração de paraquat em função do tempo (a), a porcentagem de paraquat adsorvida em função do tempo (b) e a quantidade de paraquat adsorvida (c)



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio das técnicas de FTIR e DRX demonstram a inserção da nanopartícula magnética na matriz do hidrogel nanocompósito. Os resultados de intumescimento demonstram que a capacidade de absorver água é pouco afetada pela inserção das nanopartículas magnéticas, bem como, o mecanismo

de difusão. Os resultados de TG e DTG demonstram que a adição de nanopartículas magnéticas não afeta a estabilidade térmica do material. Os resultados de MEV mostram que não há alteração na morfologia do material com a adição das nanopartículas magnéticas. Os resultados de absorção mostram uma ligeira aceleração no processo de absorção do herbicida, porém o tempo para que o paraquat seja quase completamente adsorvido permanece o mesmo, de 8-10 horas, tanto para o hidrogel matriz quanto para o hidrogel com nanopartículas magnéticas. Desta forma, o material apresenta características promissoras para aplicação em remediação de águas através da adsorção de agroquímicos, com sua retirada por meio de campos magnéticos.

7. RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

O presente trabalho apresenta sua relevância científica-social por avançar nos estudos de nanocompósitos biodegradáveis, desenvolvendo um material com capacidade para descontaminar cursos d'água, uma vez que a contaminação de águas por agroquímicos apresenta risco sanitário aos humanos. Constituído de biopolímeros e outros nanocompósitos que não apresentam riscos de contaminação por meio de sua degradação.

O avanço em estudos de biomateriais, e materiais para remediação ambiental se fazem necessários dada as mudanças climáticas pelas quais o planeta passa, a crise de plásticos acumulados em oceanos e aterros, e a necessidade de recuperar um recurso finito que é água, portanto é necessário o avanço nos estudos de biomateriais e materiais biodegradáveis para a construção de conhecimento na linha da ecologia, afim de, melhorar a qualidade de vida no planeta.

REFERÊNCIAS

- [1] TUDI, M.; DANIEL RUAN, H.; WANG, L.; LYU, J.; SADLER, R.; CONNELL, D.; CHU, C.; PHUNG, D.T. Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. **Int. J. Environ. Res. Public Health** 2021, *18*, 1112.
- [2] Unsworth, J. History of Pesticide Use. IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry, Mai. 2010. Available online: http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31.
- [3] H. MAILHOT, R.H. PETERS, Empirical relationships between the 1- octanol/water partition coefficient and nine physicochemical properties, **Environ.Sci. Technol.** 22 (1988) 1479–1488
- [4] J.T. ZACHARIA, Identity, physical and chemical properties of pesticides, in: M. Stoytcheva (Ed.), **Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis**, InTech, Rijeka, 2011, pp. 1–18.
- [5] GOPAL, RAO, PhD; and GILLESPIE, DONNA. 2009 International Conference on Neutron Scattering (ICNS 2009). United States: N. p., 2010.
- [6] ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J.W.; POTTS, J.R. and RUOFF, R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications.
- [7] M. FERNÁNDEZ, M.; IBÁÑEZ, Y.; PICÓ, J. MAÑES, Spatial and temporal trends of paraquat, diquat, and difenzoquat contamination in water from marsh areas of the Valencian community (Spain), **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** 35(1998) 377–384,
- [8] ROCHA, LUANA; BARBA, MARIANA D. Empresas estrangeiras desovam no Brasil agrotóxico proibido em seus próprios países. **Repórter Brasil**, 19 de dez.de 2019. Disponível em: <[https://reporterbrasil.org.br/2019/12/empresas- estrangeiras-](https://reporterbrasil.org.br/2019/12/empresas-estrangeiras-)

[desovam-no-brasil-agrotoxico-proibido-em-seus-proprios-paises/>](#)

- [9] FRIMPONG, J. O; OFORI, E. S. K.; YEBOAH, S.; MARRI, D.; OFFEI, B. K.; APAATAH, F.; et al.(2018). Evaluating the impact of synthetic herbicides on soil dwelling macrobes and the physical state of soil in an agro-ecosystem. **Ecotox. Environ. Safe.** 156,205–215.
- [10] TSAI, W. T. (2013). A review on environmental exposure and health risks of herbicide paraquat. **Toxicol. Environ. Chem.** 95, 197–206.
- [11] BLANCO-AYALA, T.; ANDÉRICA-ROMERO, A. C.; AND PEDRAZA-CHAVERRI, J. (2014). New insights into antioxidant strategies against paraquat toxicity. **Free Radic. Res.** 48,628–640.
- [12] SHADNIA, S.; EBADOLLAHI-NATANZI, A.; AHMADZADEH, S.; KARAMI-MOHAJERI, S.; POURSHOJAEI, Y.; AND RAHIMI, H. R. (2018). Delayed death following paraquat poisoning: three case reports and a literature review. **Toxicol. Res.** 7, 745–753.
- [13] CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.
- [14] AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007.
- [15] TEPE, Y.; ÇEBI, A. Acrylamide in Environmental Water: A Review on Sources, Exposure, and Public Health Risks. **Expo Health**, 11, 3–12 (2019).
- [16] ANDERSEN, F. A; Amended final report on the safety assessment of polyacrylamide and acrylamide residues in cosmetics. **Int. J. Toxicol.** 24, 21–50(2005)
- [17] ABIDIN, A.; PUSPASARI, T.; NUGROHO, W. Polymers for enhanced oil recovery technology. **Procedia Chem.** 4, 11–16 (2012)

- [18] GUEZENNEC, A. G. M., *et al.* Transfer and degradation of polyacrylamide- based flocculants in hydrosystems: a review. **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.** 22,6390–6406 (2015).
- [19] CASTLE, L. Determination of acrylamide monomer in mushrooms grown on polyacrylamide gel. *J. Agric. Food Chem.* 41, 1261–1263 (1993)
- [20] MARTIN, F. Mechanical degradation of polyacrylamide solutions in core plugs from several carbonate reservoirs. **SPE Form. Eval.** 1, 139–150 (1986)
- [21] XIONG, B. *et al.* Chemical degradation of polyacrylamide during hydraulic fracturing. **Environ. Sci. Technol.** 52, 327–336 (2018).
- [22] CAULFIELD, M. J.; QIAO, G. G. and SOLOMON, D. H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. **Chem. Rev.** 102, 3067–3084 (2002).
- [23] WEN, Q.; CHEN, Z.; ZHAO, Y.; ZHANG, H. and FENG, Y. Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil. **J. Hazard Mater.** 175, 955–959 (2010).
- [24] PANIC, VESNA V.; JOVANOVIĆ, JELENA D.; SPASOJEVIĆ, JELENA; SAVIC, SANJA I.; MARKOVIĆ, MAJA D.; RADULOVIĆ, ALEKSANDRA M. and ADNADJEVIĆ, BORIVOJ K., Composite Hydrogels Based on Poly(Methacrylic Acid) and High Concentrations of Lta Zeolite: Basic Structural, Morphological, Swelling, Thermal, and Mechanical Properties.
- [25] G. SENNAKESAVAN, M. MOSTAKHDEMİN, L.K. DKHAR, A. SEYFODDIN, S.J. FATIHHI. Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review, *Polymer Degradation and Stability* 180 (2020)
- [26] LI, Q.; WANG, S.; JIN, X.; HUANG, C.; XIANG, Z. The Application of

Polysaccharides and Their Derivatives in Pigment, Barrier, and Functional Paper Coatings. **Polymers** 2020, 12, 1837.

[27] TAO, Y.; HUANG, C.; LAI, C.; HUANG, C.; YONG, Q. Biomimetic galactomannan/bentonite/graphene oxide film with superior mechanical and fire retardant properties by borate cross-linking. **Carbohydr. Polym.** 2020, 245, 116508.

[28] VIMALA KANIKIREDDY, KOKKARACHEDU VARAPRASAD, TIPPABATTINI JAYARAMUDU, CHANDRASEKARAN KARTHIKEYAN, ROTIMI SADIKU. Carboxymethyl cellulose-based materials for infection control and wound healing: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 164, 2020, Pages 963-975, ISSN 0141-8130.

[29] HASEEB, M. T.; HUSSAIN, M. A.; YUK, S. H.; BASHIR, S.; NAUMAN, M. Polysaccharides based superabsorbent hydrogel from Linseed: Dynamic swelling, stimuli responsive on-off switching and drug release. **Carbohydrate Polymers**. vol. 136, p. 750-756, 2016.

[30] GUILHERME, M. R.; AOUADA, F. A.; FARJADO, A. R.; MARTINS, A. F.; PAULINO, A. T.; DAVI, M. F. T.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. **European Polymer Journal**. vol. 72, p. 365-385, 2015.

[31] BOCOURT M.; ARGUELLES W.; CAUICH-RODRIGUEZ J.V.; MAY A.; BADA N. Peniche C., "Interpenetrated chitosan-poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels. Synthesis, characterization and sustained protein release studies", **Materials sciences and application**, Volume 2, pp.:509-520, 2011.

[32] Y. SHEN, X. ZHANG, J. LU, A. ZHANG, K. CHEN AND A. Li, "Effect of Chemical Composition on Properties of pH-Responsive Poly(Acrylamide-co-Acrylic Acid) Microgels Prepared by Inverse Microemulsion Polymerization," **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Vol. 350, No. 1, October 2009, pp. 87-90.

- [33] S. DURAN, D. OLPAN AND O. GÜVEN, "Synthesis and Characterization of Acrylamide-Acrylic Acid Hydrogels and Adsorption of Some Textile Dyes," **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, Vol. 151, No. 1, May 1999, pp. 196-199.
- [34] A.S.T CHIANG; KEUI-JUNG CHAO. Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Volume 62, Issues 9–10, 2001, Pages 1899-1910,4
- [35] SHIMA ORUJI, REZA KHOSHBIN, RAMIN KARIMZADEH. Preparation of hierarchical structure of Y zeolite with ultrasonic-assisted alkaline treatment method used in catalytic cracking of middle distillate cut: The effect of irradiation time. **Fuel Processing Technology**, Volume 176, 2018, Pages 283-295
- [36] TANAKA, F. C. Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos híbridos como carreadores para liberação controlada de pesticidas. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2019.
- [37] LIN L.; WAN C.; LEE D-J.; LEI Z; LIU X. Ammonium assists orthophosphate removal from high-strength wastewaters by natural zeolite. **Separ Purif Technol** 2014; 133:351–6.
- [38] ALI, A.; ZAFAR, H.; ZIA, M.; UL HAQ I.; PHULL, A. R.; ALI, J. S.; HUSSAIN, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. **Nanotechnology, Science and Applications**, 2016, 9, 49-67
- [39] Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W. S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, 2015, 16(2), 023501.
- [40] GHAZANFARI, M. R.; KASHEFI, M.; SHAMS, S. F.; JAAFARI, M. R. Perspective

of Fe₃O₄ nanoparticles role in biomedical applications. **Biochemistry Research International**, 2016, 32

[41] AUFFAN, M.; ROSE, J.; BOTTERO, J. Y.; LOWRY, G. V.; JOLIVET, J. P.; WIESNER, M. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. **Nature Nanotechnology**, 2009, 4, 634–641

[42] C. BERGER; Z. SONG; T. LI; et al., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphenebased Nanoelectronics, **J. Phys. Chem.**, 2004, 108(52), 19912–19916.

[43] R. R. NAIR; P. BLAKE; A. N. GRIGORENKO, et al., Fine Structure Constant Denes Visual Transparency of Graphene. **Science**, 2008, 320, 1308.

[44] YU, WANG; SISI, LI; HAIYAN, YANG; JIE, LUO. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. **RSC Adv.**, 2020, 10, 26, 15328-15345.

[45] KASSAEE, M. Z.; MOTAMED, E.; MAJDI, M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene: fabrication and characterization of a promising nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 540-549, 2011

[46] ENAS M. AHMED. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, Volume 6, Issue 2, 2015,

[47] HACKER MC; MIKOS AG. Synthetic polymers, principles of regenerative medicine. 2nd ed.; 2011. p. 587–622.

[48] TANAKA, FABRÍCIO N.; FERREIRA JR., CARLOS R.; DE MOURA, MARCIA R.; AOUADA, FAUZE A. Water Absorption and Physicochemical Characterization of Novel Zeolite-PMAA-co-PAAm Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Volume 18, Number 10, October 2018, pp. 7286-7295(10).

- [49] ECATERINA S. D., Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review, **Chemical Engineering Journal**, Volume 243, 2014, Pages 572-590
- [50] TANAKA, F.C.; JUNIOR, C.R.F.; FERNANDES, R.S. *et al.* Correlating pH and Swelling Degree Parameters to Understand the Sorption and Desorption Process of Diquat Herbicide from Nanocomposites Based on Polysaccharide and Clinoptilolite. **J Polym Environ** 29, 3389–3400 2021.
- [51] TANG, Samuel CN; YAN, Dickson YS; LO, Irene MC. Sustainable wastewater treatment using micro-sized magnetic hydrogel with magnetic separation technology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15718-15724, 2014.
- [52] FU R.; ZHU M. Synthesis and Characterization of Structure of Fe₃O₄@Graphene Oxide Nanocomposites. **Advanced Composites Letters**. 2016;25(6).
- [53] PHILIP L. RITGER, NIKOLAOS A. PEPPAS. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices, **Journal of Controlled Release**, Volume 5, Issue 1, 1987, Pages 37-42.
- [54] MUTASIM I. KHALIL. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, Volume 8, Issue 2, 2015, Pages 279-284.
- [55] A. SHEIKHMOHAMMADI, M. SAFARI, A. ALINEJAD, A. ESRAFILI, H. NOURMORADI, E. ASGARI. The synthesis and application of the Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane as an efficient sorbent for the adsorption of ethylparaben from wastewater: Synthesis, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p. 103315, 2019.

[57] FERREIRA JUNIOR, Carlos Roberto. Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e hidrogel para uso agrícola. 2015.

[58] PATARANAWATAB, Poranee; KITKAEWAB, Duangta; SUPPAUDOMAB, Kankanit. Paraquat contaminations in the chanthaburi river and vicinity areas, Chanthaburi Province, Thailand. **J Sci Technol Hum**, v. 10, p. 17-24, 2012.