

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Tiago Gonzaga de Oliveira e Silveira

**HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA E NANOMATERIAIS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS PARA ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEx/DQ. 1522

D. 827

Tiago Gonzaga de Oliveira e Silveira

**HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA E NANOMATERIAIS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS PARA ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Glaura Goulart Silva

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

S587h Silveira, Tiago Gonzaga de Oliveira e.
2022 Hidrogéis de poliacrilamida e nanomateriais de
D carbono funcionalizados para adsorção de corantes
catiônicos [manuscrito] / Tiago Gonzaga de Oliveira e
Silveira. 2022.

85 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Bibliografia: f. 72-79.

Apêndice: f. 80-85.

1. Físico-química - Teses. 2. Águas residuais -
Purificação - Remoção de cor - Teses. 3. Corantes -
Teses. 4. Poliacrilamida - Teses. 5. Polimerização -
Teses. 6. Nanotecnologia - Teses. 7. Adsorção - Teses.
8. Compostos de carbono - Teses. 9. Grafeno - Teses.
10. Nanotubos de carbono - Teses. 11. Microscopia
eletrônica de varredura - Teses. I. Silva, Glaura
Goulart, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Hidrogéis de Poliacrilamida e Nanomateriais de Carbono Funcionalizados Para Adsorção de Corantes Catiônicos"

Tiago Gonzaga de Oliveira e Silveira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Prof. Guilherme Dias Rodrigues
UFMG

Belo Horizonte, 09 de novembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 19/11/2022, às 10:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 21/11/2022, às 09:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Dias Rodrigues, Professor do Magistério Superior**, em 06/12/2022, às 12:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1873574** e o código CRC **E4A2D9C6**.

À minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Primeira gostaria de agradecer a Deus, que me salvou e sempre esteve disponível para me ajudar a qualquer momento, triste ou feliz, mesmo que eu me afastasse.

Também não posso deixar de agradecer aos meus familiares, em especial meus pais Alencastro e Denize, meus irmãos Mateus e Felipe e minha cunhada Letícia. Eles são meu porto seguro e neles me sustento e me inspiro. Aos meus avós, tios, primos e outros familiares eu digo um muito obrigado. Cada sorriso e risada foi muito importante para eu continuar minha árdua jornada até aqui. Vocês são exemplos para mim

Gostaria de agradecer também aos meus amigos, em especial ao Jesús, um grande companheiro de pesquisa e irmão que me ajudou muito a me tornar quem eu sou hoje.

Também não posso deixar de agradecer ao Victor e o Luiz Guilherme, que foram meus companheiros na graduação, no mestrado e nas famosas resenhas. Nós compartilhamos das mesmas alegrias e sofrimentos. Muito obrigado pela amizade.

Gostaria de agradecer em especial a professora Glaura que me deu a primeira oportunidade no laboratório quando estava ainda na graduação e vem me orientando desde então.

Obrigado por tudo que me ensinou e pela oportunidade conhecer sua equipe.

Também gostaria de agradecer ao professor Vinícius Caliman, pela presença constante, orientação e a maneira calma e humilde de falar.

Aos amigos do CTNano em especial a Taiza Reis e Vinícius Gomide, obrigado pela amizade pela disponibilidade constante para ajudar nos laboratórios.

Ao Carlos, Luiza e Tiago agradeço pelo apoio e disponibilidade ao usar equipamento de UV-Vis e por me auxiliar nas demais técnicas de caracterização.

Aos demais colegas de CTNano também agradeço. Cada um contribuiu mesmo que um bom dia para que eu continuasse minha jornada e me formasse como pesquisador.

Também quero agradecer ao professor Rubén Dario pela disponibilidade do uso do equipamento de UV-Vis de sua infraestrutura e ao Manuel pelo apoio nas medidas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química.

Ao Centro de microscópio pela disponibilidade e auxílio nas imagens de MEV.

À UFMG por tudo que passei nesses últimos anos e por ser parte importante para minha formação profissional e acadêmica.

À CAPES pela concessão da bolsa.

E a todos aqueles que não mencionei, mas participaram de alguma forma da minha caminhada até aqui.

*"Nada acontece duas vezes
da mesma maneira"*

(Aslam, As crónicas de Nárnia)

RESUMO

O amplo uso dos corantes sintéticos nas indústrias de tecidos promove um grande descarte de material não utilizado em rios e efluentes. Além disso, muitos dos corantes apresentam alto grau de toxicidade, fazendo com que a fauna e a flora, não só do meio aquático, sejam amplamente prejudicadas. Hidrogéis de poliacrilamida (PA) aditivados com baixa quantidade de nanomateriais de carbono (NMC) oxigenados e aminados foram desenvolvidos como materiais adsorventes para remoção de corantes em efluentes. Os NMC foram incorporados em três diferentes concentrações, 0,10, 0,25 e 0,50%, durante a polimerização *in situ* da PA. Os nanomateriais foram caracterizados por meio de análise elementar, termogravimetria, microscopia eletrônica de transmissão e potencial Zeta. Os hidrogéis foram caracterizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através do MEV foi possível observar mudança na microestrutura dos hidrogéis, com a incorporação dos NMC, como mudanças no aspecto poroso e diminuição do diâmetro médio dos poros. Medidas de potencial Zeta dos sistemas contendo hidrogel e da solução de corante também foram feitas. Estudos de intumescimento e capacidade de adsorção foram feitos a fim de avaliar a influência dos nanomateriais nessas propriedades. Os hidrogéis contendo NMC demonstraram grande potencial de adsorção do corante verde malaquita (VM), mas não foram eficientes para a adsorção dos corantes azul de metileno e rhodamina 6G. O hidrogel contendo 0,25% de óxido de grafeno (GO) apresentou um aumento de 1500% na capacidade de adsorção do VM em relação ao hidrogel de referência, contendo PA pura. Mesmo com o VM sendo um corante catiônico, um hidrogel contendo grafeno aminados, que apresentou um potencial Zeta positivo, obteve ganhos semelhantes. Os hidrogéis contendo nanotubos de carbono (NTC) obtiveram aumentos de até 400% na capacidade de adsorção em relação a referência. Os NTC, que são unidimensionais, apresentam grau de funcionalização 3 a 4 vezes menor que os grafenos, que são bidimensionais. Esses resultados permitiram concluir que o grau de funcionalização e a dimensionalidade dos NMC são fatores dominantes na propriedade de adsorção do VM. Estudos cinéticos mostraram que a adsorção desses hidrogéis se ajusta ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e possibilitaram

discussões complementares sobre a natureza dos efeitos físico-químicos no processo de adsorção do VM.

Palavras-chave: Remoção de corantes. Adsorção. Hidrogéis. Verde malaquita. Nanomateriais de carbono.

ABSTRACT

The widespread use of synthetic dyes in the textile industry promotes a large amount of unused material being discarded in rivers and effluents. However, many of the dyes have a high degree of toxicity, causing the fauna and flora, not only in the aquatic environment, to be largely harmed. Polyacrylamide (PA) hydrogels added with low amounts of oxygenated and aminated carbon nanomaterials (NMC) were developed as adsorbent materials for removing dyes in effluents. NMC were incorporated in three different concentrations, 0.10, 0.25 and 0.50%, during the in-situ polymerization of PA. The nanomaterials were characterized by means of elemental analysis, thermogravimetry, transmission electron microscopy and Zeta potential. The hydrogels were characterized using infrared spectroscopy, thermogravimetry and scanning electron microscopy (SEM). However, only through SEM it was possible to observe changes in the microstructure of the hydrogels, with the incorporation of NMC, such as changes in the porous aspect and decrease in the average diameter of the pores. Zeta potential measurements of the systems containing hydrogel and the dye solution were also performed. Swelling and adsorption capacity studies were carried out in order to evaluate the influence of nanomaterials on these properties. The hydrogels containing CNM demonstrated a great potential of adsorption of malachite green (MG) dye, but they were not efficient for the adsorption of methylene blue and rhodamine 6G dyes. The hydrogel containing 0.25% of graphene oxide (GO) showed a 1500% increase in the adsorption capacity of VM in relation to the reference hydrogel, containing pure PA. Even with MG being a cationic dye, a hydrogel containing graphene amines, which showed a positive Zeta potential, obtained similar gains. Hydrogels containing carbon nanotubes (CNT) obtained increases up to 400% in adsorption capacity in relation to the reference. CNT, which are one-dimensional, present a degree of functionalization 3 to 4 times lower than graphene, which are two-dimensional. These results allowed to conclude that the degree of functionalization and dimensionality of the CNM are dominant factors in the adsorption property of MG. Kinetic studies showed that the adsorption of these hydrogels fits the pseudo-second order kinetic model and allowed further discussions on the nature of the physicochemical effects in the MG adsorption process.

Key-words: Dye removal. Adsorption. Hydrogels. Malachite green. Carbon nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Diagrama adaptado da classificação dos hidrogéis com base nas diferentes propriedades (ULLAH et al., 2015). | 33 |
| Figura 2 - Estrutura dos NTC de parede simples (SWNT) e parede múltiplas (MWNT). Imagem adaptada (ZHAO et al., 2019). | 36 |
| Figura 3 - Estrutura de uma folha de grafeno desenhada em ChemDraw..... | 37 |
| Figura 4 – Esquema para a reação química dos hidrogéis de poliacrilamida. | 45 |
| Figura 5 – Esquema da rota de síntese dos hidrogéis de poliacrilamida. | 46 |
| Figura 6 – Fotografias dos hidrogéis após a lavagem e após a secagem por liofilização. | 53 |
| Figura 7 - (a) Espectros FTIR, (b) curvas TG e (c) DTG das amostras PA, GO-0.50, GA-0.50, NO-0.50 e NA-0.50. | 56 |
| Figura 8 - Micrografias de MEV das amostras PA, GO-0.50, GA-0.50, NO-0.50 e NA-0.50 nas escalas de 100 e 20 μm | 57 |
| Figura 9 - Razão de intumescimento em função do tempo para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, (-c) PA, NO -0.10, NO-0.25, NO-0.50, (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50..... | 59 |
| Figura 10 - Espectros de absorvância na região do UV-Vis para soluções aquosas de VM nas concentrações de 12 a 120 ppm (fotografia das amostras com variação de 12 em 12 ppm na parte inferior) e absorvância no λ_{max} (620 nm) em função da concentração de VM. Amostras e medidas utilizadas para construir a curva de calibração. | 62 |
| Figura 11 - Eficiência de remoção de VM após 24h de contato para as amostras PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50. | 63 |
| Figura 12 - Capacidade de adsorção de VM em função do tempo de contato para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50 (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50 (c) PA, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50 (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50..... | 64 |
| Figura 13 - Capacidade de adsorção de VM após 24h de contato das amostras de hidrogel com melhores resultados: PA, GO-0.25, GA-0.10, NO-0.50 e NA-10..... | 65 |
| Figura 14 – Estrutura química do corante VM e modelos simplificados do GO, GOA, NTCO e NTCOA com o grupo funcional mais típico..... | 66 |
| Figura 15 - Ajuste dos dados de adsorção de VM ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, (b) GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, (c) NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50, (d) NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50..... | 68 |
| Figura 16 – Espectros de absorvância na região do UV-Vis para soluções aquosas de AM nas concentrações de 1 a 10 ppm (fotografia das amostras com variação de 1 em 1 ppm na parte inferior) e absorvância no λ_{max} (664 nm) em função da concentração de AM..... | 81 |

| | |
|---|----|
| Figura 17 - Espectros de absorvância na região do UV-Vis para soluções aquosas de RG nas concentrações de 1 a 10 ppm (fotografia das amostras com variação de 1 em 1 ppm na parte inferior) e absorvância no λ_{\max} (526 nm) em função da concentração de RG..... | 82 |
| Figura 18 - Eficiência de remoção de (a) AM e (b) RG após 24h de contato para as amostras PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50..... | 83 |
| Figura 19 - Capacidade de adsorção de AM em função do tempo de contato para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50 (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50 (c) PA, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50 (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50..... | 84 |
| Figura 20 - Capacidade de adsorção de RG em função do tempo de contato para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50 (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50 (c) PA, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50 (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50..... | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Corantes ácidos com seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; DENIZ; SAYGIDEGER, 2010; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). | 24 |
| Tabela 2 - Corantes básicos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (em forma iônica) (BERRADI et al., 2019; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). | 25 |
| Tabela 3 - Corantes reativos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas. (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). | 26 |
| Tabela 4 - Corantes diretos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). | 27 |
| Tabela 5 - Corantes cuba e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). | 28 |
| Tabela 6 - Corantes de enxofre e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (BERRADI et al., 2019; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). | 29 |
| Tabela 7 - Corantes dispersos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). | 30 |
| Tabela 8- Pigmentos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (ABRAHAM REIFE; HAROLD S. FREEMAN, 1996; ALLEN, 1971). | 31 |
| Tabela 9 - Dados comparativos da literatura de eficiência e capacidade de remoção do VM. | 43 |
| Tabela 10 - Principais propriedades dos nanomateriais de carbono usados neste trabalho. | 44 |
| Tabela 11 - Codificação e quantidade de nanomaterial utilizado na síntese dos hidrogéis de PA. | 46 |
| Tabela 12 - Valores de pH de sistemas em contato com o hidrogel e valor potencial Zeta da solução de VM e nanomateriais de carbono em pH = 4,5. | 58 |
| Tabela 13 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação R ² para ajuste de cinética de adsorção ao modelo de pseudo-segunda ordem dos hidrogéis estudados. | 69 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | | |
|--------|---|---|
| AM | – | azul de metileno |
| APS | – | persulfato de amônio |
| CTNano | – | Centro de Nanotecnologia de Nanomateriais e Grafeno |
| DTG | – | derivada da termogravimetria |
| FTIR | – | espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier |
| GO | – | óxido de grafeno |
| GOA | – | óxido de grafeno aminado com TETA |
| MBA | – | N,N-metileno-bisacrilamida |
| MEV | – | microscopia eletrônica de varredura |
| MM | – | massa molar |
| NMC | – | nanomaterial de carbono |
| NTC | – | nanotubo de carbono |
| NTCO | – | nanotubo de carbono oxidado |
| NTCOA | – | nanotubo de carbono oxidado e aminado com TETA |
| PA | – | poliacrilamida |
| RG | – | rhodamina 6G |
| TG | – | termogravimetria |
| TETA | – | trietilenotetramina |
| UV-Vis | – | espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível |
| VM | – | verde malaquita |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|------------------|---|--|
| A | – | absorbância |
| ϵ | – | absortividade molar |
| q | – | capacidade de adsorção |
| q_t | – | capacidade de adsorção em intervalo de tempo t |
| q_e | – | capacidade de adsorção no equilíbrio |
| R^2 | – | coeficiente de correlação |
| λ_{\max} | – | comprimento de onda máximo |
| b | – | comprimento que a luz percorre na solução |
| C | – | concentração do analito |
| C_f | – | concentração final |
| C_i | – | concentração inicial |
| k | – | constante de velocidade de adsorção |
| k_1 | – | constante de velocidade de adsorção segundo modelo cinético de pseudo-primeira ordem |
| k_2 | – | constante de velocidade de adsorção segundo modelo cinético de pseudo-segunda ordem |
| m_h | – | massa de hidrogel |
| I | – | razão de intumescimento |
| t | – | tempo |
| V | – | volume |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 19 |
| 2 | OBJETIVOS | 22 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 22 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 22 |
| 3 | CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA | 23 |
| 3.1 | CORANTES SINTÉTICOS..... | 23 |
| 3.1.1 | Corantes solúveis..... | 24 |
| 3.1.2 | Corantes insolúveis..... | 27 |
| 3.2 | HIDROGÉIS | 31 |
| 3.3 | NANOMATERIAIS DE CARBONO | 34 |
| 3.3.1 | Nanotubos de carbono | 35 |
| 3.3.2 | Grafeno | 36 |
| 3.4 | ADSORÇÃO E OS MODELOS CINÉTICOS..... | 38 |
| 3.4.1 | Adsorção | 38 |
| 3.4.2 | Modelos cinéticos..... | 40 |
| 3.5 | ADSORÇÃO DE VERDE MALAQUITA..... | 41 |
| 4 | PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA) | 44 |
| 4.1 | MATERIAIS | 44 |
| 4.2 | SÍNTESE E PREPARO DOS SISTEMAS | 45 |
| 4.3 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 47 |
| 4.3.1 | Espectroscopia absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 47 |
| 4.3.2 | Análise termogravimétrica..... | 48 |
| 4.3.3 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 48 |
| 4.4 | MEDIÇÕES DE PH E POTENCIAL ZETA | 48 |
| 4.5 | INTUMESCIMENTO EM ÁGUA | 49 |
| 4.6 | ESTUDOS DE ADSORÇÃO | 49 |
| 4.7 | ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO..... | 51 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 52 |
| 5.1 | FOTOGRAFIAS DOS HIDROGÉIS SINTETIZADOS..... | 52 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA | 54 |
| 5.3 | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SOLUÇÕES E NANOMATERIAIS | 58 |
| 5.4 | INTUMESCIMENTO EM ÁGUA | 58 |
| 5.5 | ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO..... | 60 |
| 5.5.1 | Eficiência de remoção e capacidade de adsorção | 61 |
| 5.5.2 | Estudo da cinética de adsorção | 67 |
| 6 | CONCLUSÕES | 70 |
| | REFERÊNCIAS | 72 |
| | APÊNDICE A | 80 |

1 INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural mais importante para a sociedade e além de ser um bem de necessidade básica para os seres humanos, está presente na grande maioria dos setores industriais como: a indústria alimentícia, têxtil, farmacêutica, dentre outras. Com o passar dos anos, as atividades humanas vêm contribuindo para grande impacto nos recursos hídricos. O prejuízo ocorre não só para os seres humanos, mas também para a biodiversidade nos meios aquáticos (GRILL et al., 2019; REID et al., 2019; VÖRÖSMARTY et al., 2010, 2000). A demanda por manter esse recurso natural o menos danificado possível levou a busca por soluções para o tratamento de águas contaminadas. Dentre as atividades humanas que afetam a água, a contaminação de rios e efluentes por corantes sintéticos pode ser destacada. O descarte desses contaminantes em água se deve principalmente à indústrias de couro, de papéis e de têxteis (ABDI et al., 2017).

Inúmeras são as técnicas para remoção de corantes de águas residuais como filtração, fotodegradação, utilização de biocatalisadores, dentre outras, as quais se dividem entre métodos biológicos, métodos químicos e físicos. Dentre os métodos físicos a adsorção está entre os mais estudados pela versatilidade e baixo custo dos diferentes materiais utilizados com adsorventes (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Dentre os adsorventes mais utilizados estão os hidrogéis, que são materiais versáteis que possuem uma ampla possibilidade de aplicações. Sendo muito presentes nas ciências biológicas podem atuar como curativos com propriedades antibacterianas, antioxidantes e eletroativas (ZHAO et al., 2017); dispositivos de monitoramento de glicose e distribuição de medicamentos (LEE et al., 2017); e hidrogéis condutores atuando como componentes eletrônicos vestíveis (CHEN et al., 2019)(DONG et al., 2018).

A utilização de hidrogéis na remoção de poluentes da água também é bastante presente na literatura, sendo os hidrogéis poliméricos os mais utilizados neste caso. Os hidrogéis poliméricos podem ser compostos por homopolímeros, copolímeros, podem ser modificados física ou quimicamente e podem incorporar diversos aditivos

para personalizar a adsorção de contaminantes específicos (WEERASUNDARA et al., 2020).

Os nanomateriais de carbono (NMC) vem ganhando cada vez mais destaque nos últimos anos devido a suas propriedades físico-químicas diferenciadas. Eles são utilizados geralmente como aditivos em diferentes matrizes de modo a transferir suas propriedades para os materiais em questão (BOKOBZA, 2017). O grafeno e os nanotubos de carbono (NTC) são NMC relatados com frequência na literatura como componentes utilizados na remoção de corantes sintéticos (CHENAB et al., 2020; SADEGH et al., 2017; SALEEM; ZAIDI, 2020; TAN et al., 2015).

Diante este cenário surge a motivação deste trabalho de mestrado, cujo objetivo geral consistiu na síntese, caracterização de hidrogéis de poli(acrilamida) aditivados por grafeno e NTC funcionalizados por grupos oxigenados e também por um grupo aminado, a trietilenotetramina (TETA), a fim de estudar as propriedades de adsorção de corantes sintéticos.

Acréscimos no conhecimento técnico e científico foram possíveis através dos desafios enfrentados durante o desenvolvimento deste trabalho. A busca por uma síntese aplicável de hidrogéis poliméricos ampliou o conhecimento sobre a incorporação de nanomateriais assim como sua aplicação em diferentes campos. As caracterizações físico químicas permitiram avaliar o comportamento dos nanomateriais em diferentes sistemas que são fundamentais no momento de aplicação em diferentes matrizes de estudo. Por fim, os estudos de adsorção dos hidrogéis sintetizados permitiram avaliar o impacto dos NMC nas propriedades de adsorção assim como entender quais aspectos (ordenação espacial, interações intermoleculares e atrações eletrostáticas) influenciam nessas propriedades.

Este trabalho é composto por 6 seções. A primeira é a seção introdutória com a contextualização do tema do trabalho, a motivação e uma visão geral do trabalho. A seção 2 apresenta os objetivos gerais e específicos do trabalho. A seção 3 apresenta a revisão bibliográfica, mostrando os conhecimentos base para o entendimento do trabalho. A seção 4 é composta pela parte experimental do trabalho, apresentando os materiais utilizados, a metodologia de síntese dos hidrogéis, dados prévios sobre as

propriedades dos NMC utilizados, descrição das técnicas de caracterização dos materiais e dos métodos de estudos das propriedades de adsorção. A seção 5 apresentam os resultados obtidos e as discussões feitas a fim entende-los. A seção 6 apresenta as conclusões desse trabalho e perspectivas futuras. Ao final deste trabalho são mostradas as referências e um apêndice.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral o preparo de hidrogéis de poliacrilamida incorporados com quatro classes de nanomateriais de carbono: óxido de grafeno (GO), NTC-oxidados (NTCO), GO funcionalizado com TETA (GOA) e NTCO funcionalizado com TETA (NTCOA), e identificar o impacto desses nanomateriais na eficiência da remoção de corantes catiônicos em água.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma metodologia viável de síntese de hidrogéis de poliacrilamida aditivados por quatro tipos de nanomateriais de carbono GO, GOA, NTCO e NTCOA, em diferentes concentrações e obtendo materiais com boa qualidade estrutural e química.
- Caracterizar os hidrogéis de poliacrilamida a fim de conhecer a influência dos nanomateriais na microestrutura e propriedades desse sistema poroso.
- Identificar o impacto dos nanomateriais de carbono, presentes nos hidrogéis de poliacrilamida, na remoção de corantes catiônicos em meio aquoso, com maior ênfase no verde de malaquita.

3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Corantes Sintéticos

Um marco importante da indústria de corantes foi em 1856, quando foi obtido o primeiro corante sintético, o “mauveine”, produzido por William Henry Perkin. A partir desse momento essa indústria cresceu vertiginosamente chegando a produzir centenas de milhares de toneladas de corantes por ano com milhares de tonalidades distintas (CHEQUER et al., 2013).

Os corantes em sua constituição podem ser divididos em duas classes principais, os cromóforos e os auxocromos. A primeira contém grupos de átomos como o nitro, nitroso, azo, etileno e carbonila, que têm a insaturação como característica comum e são os principais responsáveis pelo tingimento dos tecidos. Por sua vez, os auxocromos são corantes com grupos funcionais, geralmente bases ou ácidos fracos, como -OH, -NH₂, -NH(CH₃), -N(CH₃)₂, -COOH, que são responsáveis por aumentar a afinidade do tecido ao corante (ALLEN, 1971; BERRADI et al., 2019; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

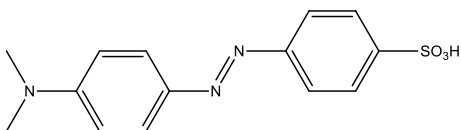
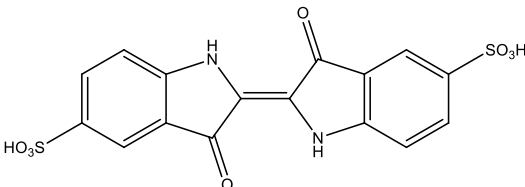
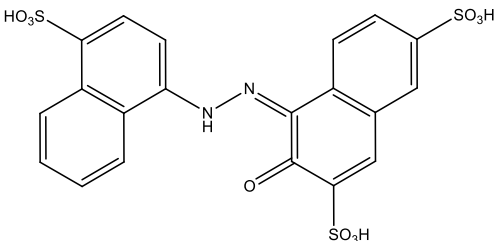
Dentre as diversas maneiras de se classificar os corantes sintéticos a mais básica é dividi-los entre corantes solúveis e insolúveis. Dentre os corantes solúveis estão os ácidos, básicos, reativos e diretos. Dentre os corantes insolúveis estão os de cuba, os de enxofre, dispersos e os pigmentos. Cada uma dessas classes de corantes será descrita a seguir com suas principais características e exemplos (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

3.1.1 Corantes solúveis

Corantes ácidos

Como o próprio nome diz os corantes ácidos, ou como também são conhecidos, corantes aniônicos, contêm em sua estrutura funções ácidas, sendo $-SO_3H$ e $-COOH$ as mais comuns. O uso desses corantes corresponde a cerca de 30 a 40% do uso total de corantes. Geralmente aplicados em pHs ácidos, os corantes ácidos são utilizados em fibras hidrofílicas como o nylon, o algodão e a lã (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; BERRADI et al., 2019; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). A **Tabela 1** apresenta alguns exemplos de corantes ácidos.

Tabela 1 – Corantes ácidos com seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; DENIZ; SAYGIDEGER, 2010; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|----------------------|-----------|--|
| Alaranjado de Metila | Azo |  |
| Índigo carmim | Índigo |  |
| Vermelho amaranto | Azo |  |

Corantes básicos

Os corantes básicos também são conhecidos como corantes catiônicos contêm em sua estrutura funções básicas, geralmente aminas. Podem ser entendidos como

bases orgânicas que se ionizam quando presentes em água formando cátions. São conhecidos por sua intensidade de cor e tonalidades únicas. Bons exemplos dessa classe de corante são o já citado “mauveive”, o verde malaquita e o magenta. Quando comercializados geralmente estão forma de sais orgânicos tendo o cloreto ou o oxalato como contra íons e até cloreto de zinco em caso de sais duplos (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). A **Tabela 2** apresenta alguns exemplos de corantes básicos.

Tabela 2 - Corantes básicos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (em forma iônica)
(BERRADI et al., 2019; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|-----------------------|---------------|-------------------|
| Rodamina B | Xanteno | |
| Verde Malaquita | Triarilmetano | |
| Azul de Metileno (AM) | Fenotiazina | |

Corantes reativos

Corantes reativos são também corantes aniônicos, mas quando aplicados no tecido formam uma ligação covalente, aumentando a fixação na fibra. Geralmente

aplicados em lã e algodão quando utilizados, os corantes reativos reagem com sítios da fibra como os grupos -OH, -SH e -NH (KHATRI et al., 2014a, 2014b; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). A **Tabela 3** apresenta alguns exemplos de corantes reativos.

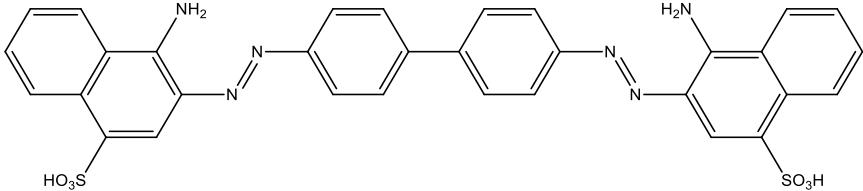
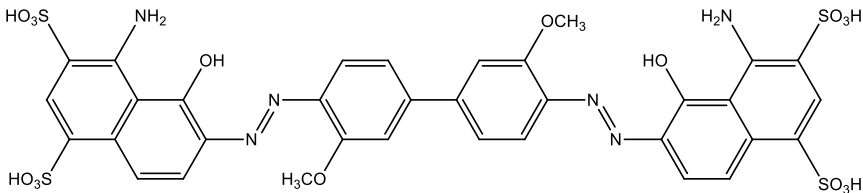
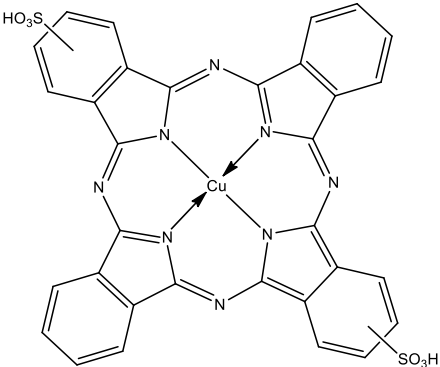
Tabela 3 - Corantes reativos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas. (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021)

| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|--------------------|--------------|-------------------|
| Vermelho reativo 3 | Azo | |
| Azul reativo 19 | Antraquinona | |

Corantes diretos

Os corantes diretos são o oposto dos corantes reativos, já que formam uma ligação de pouca intensidade com a fibra do tecido. Dessa forma é indicado que os tecidos tingidos com esses corantes, como não possuem uma boa fixação, sejam lavados somente a frio. As vantagens dos corantes diretos é o baixo custo de produção e a facilidade na aplicação. São utilizados no tingimento de rayon, linho, fibras celulósicas, lã e seda (GHALY et al., 2013; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). A **Tabela 4** apresenta alguns exemplos de corantes diretos.

Tabela 4 - Corantes diretos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

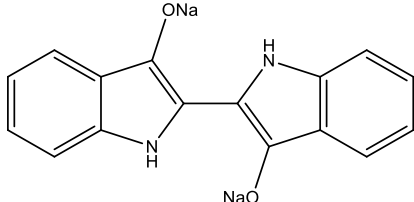
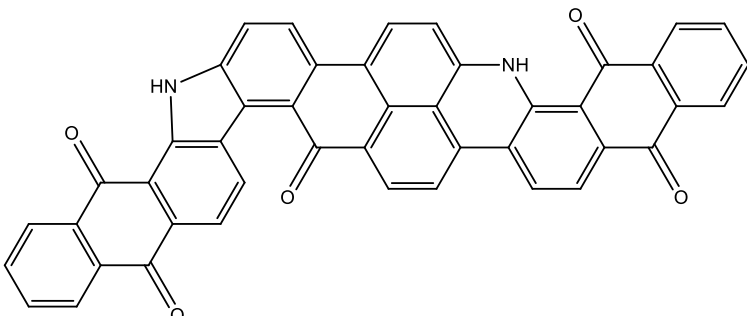
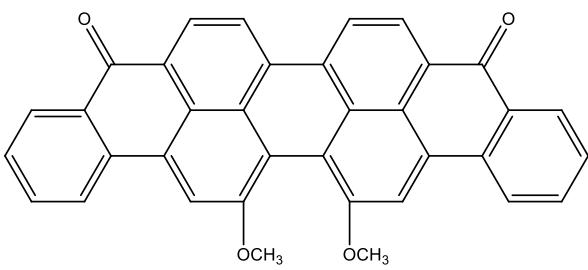
| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|----------------|---------------|---|
| Vermelho congo | Azo |  |
| Azul direto 1 | Azo |  |
| Azul direto 86 | Fitalocianina |  |

3.1.2 Corantes insolúveis

Corantes cuba

Apesar de insolúveis em água se tornam solúveis em água quente e em meio muito alcalino ou, como é conhecido, em cuba. A aplicação nos tecidos é desencadeada por reações de redução e oxidação. São conhecidos por ter boa resistência a degradação e são aplicados em algodão linho, seda, lã e outras fibras celulósicas. O tingimento do jeans com o uso do índigo é um bom exemplo (ARUN PRASAD; SATYANARAYANA; BHASKARA RAO, 2013; BERRADI et al., 2019; BURKINSHAW; SON, 2010; HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017). A **Tabela 5** apresenta alguns exemplos de corantes de cuba.

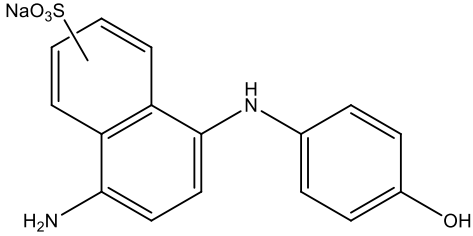
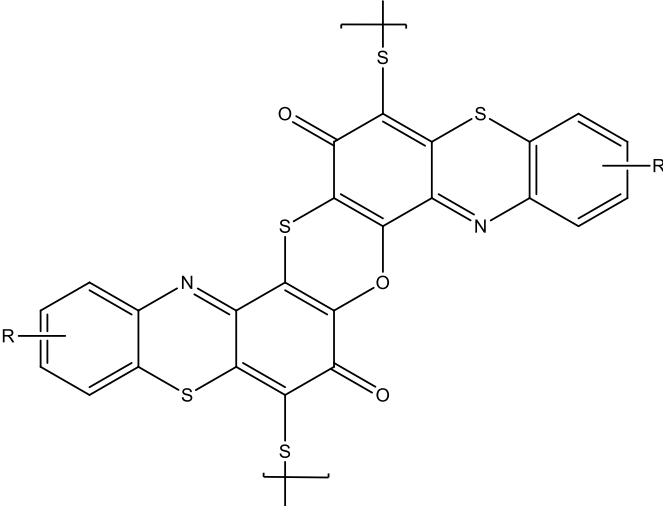
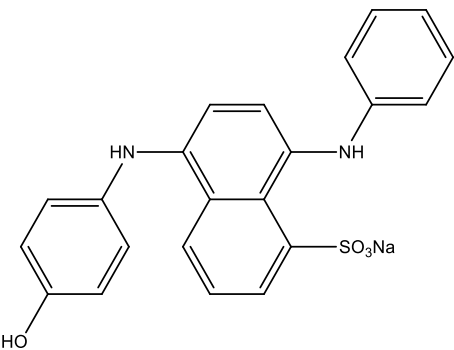
Tabela 5 - Corantes cuba e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|---------------|--------------|---|
| Azul cuba 1 | Índigo |  |
| Preto cuba 25 | Antraquinona |  |
| Verde cuba 1 | Violantrona |  |

Corantes de enxofre

Os corantes de enxofre são similares aos corantes cuba quanto ao método de aplicação. São primeiramente reduzidos em solução alcalina para se solubilizarem e, posteriormente, reoxidados quando entranhados na fibra. Geralmente contêm átomos de enxofre na estrutura química (BERRADI et al., 2019). A **Tabela 6** apresenta alguns exemplos de corantes de enxofre.

Tabela 6 - Corantes de enxofre e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (BERRADI et al., 2019; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

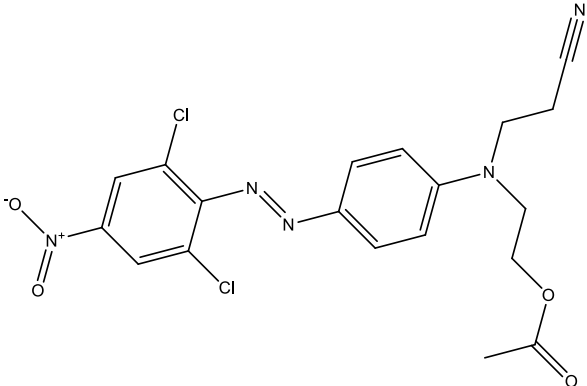
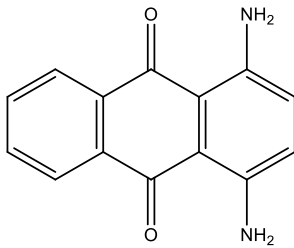
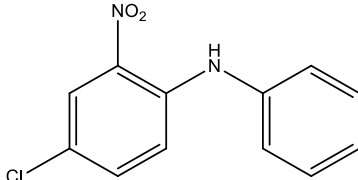
| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|-----------------------|----------------------|--|
| Azul de enxofre 15 | Difenilamina |  |
| Preto de enxofre | Fenotiazontioantrona |  |
| Verde de enxofre 3 | Difenilamina |  |

Corantes dispersos

Como exemplo de um corante insolúvel, o corante disperso é aplicado em fibras hidrofóbicas como o poliéster ou acetato de celulose. São aplicados através de uma dispersão do corante com o sistema aquecido e uso de agentes dispersantes

(BERRADI et al., 2019; ZHANG et al., 2012). A **Tabela 7** apresenta alguns exemplos de corantes dispersos.

Tabela 7 - Corantes dispersos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

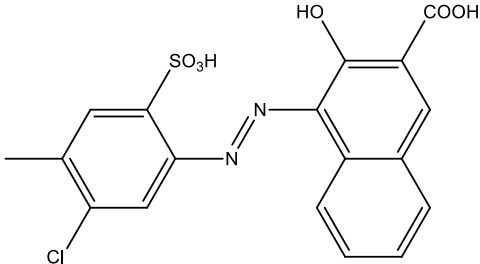
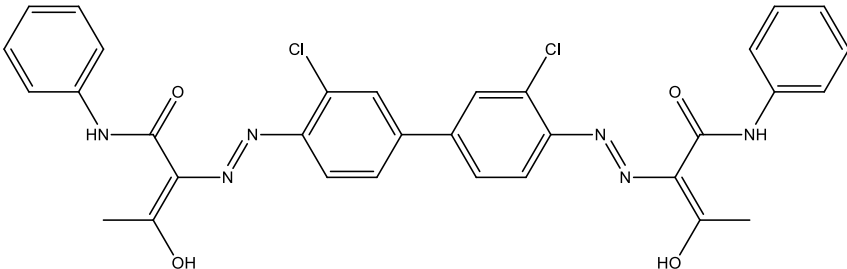
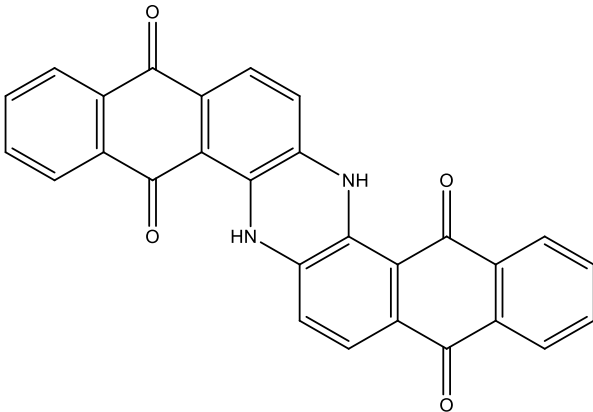
| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|---------------------|-------------------|--|
| Laranja disperso 30 | Azo |  |
| Violeta disperso 1 | Antraquinona |  |
| Amarelo disperso 26 | Nitrodifenilamina |  |

Pigmentos

O que caracteriza os pigmentos é a insolubilidade em água ou mesmo em meios ácidos ou básicos. São compostos coloridos que não possuem grupos funcionais capazes de reagir com a fibra. Revestimento de superfícies, impressão, coloração em massa e dispersão em ar (por meio de fumaças) então entre os meios de aplicação. Os pigmentos são divididos entre os orgânicos, derivados benzoicos, e inorgânicos, derivados de metais como titânio, bário, cromo, cádmio, molibdênio, zinco,

zircônio dentre outros (BERRADI et al., 2019). A **Tabela 8** apresenta alguns exemplos de pigmentos.

Tabela 8- Pigmentos e seus respectivos cromóforos e estruturas químicas (ABRAHAM REIFE; HAROLD S. FREEMAN, 1996; ALLEN, 1971).

| Corante | Cromóforo | Estrutura Química |
|----------------------|--------------|--|
| Pigmento vermelho 48 | Azo |  |
| Pigmento amarelo 12 | Azo |  |
| Pigmento azul 60 | Antraquinona |  |

3.2 Hidrogéis

A denominação hidrogel começou a ser utilizada no final do século XIX quando Lee et al. (1894) quiseram indicar certos géis coloidais de sais inorgânicos.

Comercialmente, no ano de 1949, o primeiro hidrogel foi introduzido com o nome Ivalon, uma esponja cuja a composição era poli(álcool vinílico) reticulado com formaldeído (HOGEMAN; GUSTAFSON; BJORLIN, 1961). O Ivalon foi utilizado em inúmeras aplicações dentro das ciências biomédicas (KIRSCHNER; ANSETH, 2013). Poucos anos depois, Danno (1958) utilizou o mesmo polímero na produção de um hidrogel, porém reticulado através da irradiação de raios gama de cobalto-60.

A produção dos hidrogéis ganhou destaque em 1960, quando géis de poli(hidroxietil metacrilato) foram usados na produção de lentes de contato. Esses hidrogéis tinham características mais próximas das atuais, já que podiam absorver considerável quantidade de água sem se dissolver, além de manter a forma. Outro avanço nas ciências dos hidrogéis foi na década de 1970, quando foram desenvolvidos os primeiros hidrogéis sensíveis a estímulos. Com a introdução de grupos inorgânicos na estrutura do poli(hidroxietil metacrilato) foram desenvolvidas membradas capazes de reter o NaCl, de forma que a permeabilidade variava em função do pH (RIZWAN et al., 2017).

Dessa maneira os hidrogéis podem ser classificados historicamente em três períodos: o primeiro, a partir da década 1960, que consiste nos hidrogéis de primeira geração, reticulados, capazes de absorver quantidade considerável de água e possuindo boa resistência mecânica; os de segunda geração, a partir da década de 1970, que consistem nos hidrogéis a estímulos, como pH, temperatura ou organismos de forma a se adaptar ao ambiente, dentre outros parâmetros; por fim, os de terceira geração, compreendendo materiais estéreo-complexos como o copolímero poli(etilenoglicol-ácido láctico), reticulado por ciclodextrina e hidrogéis atuais que além de serem sensíveis a estímulos, têm as propriedades ajustáveis e são utilizados na fabricação de dispositivos médicos modernos (RIZWAN et al., 2017).

Nos dias atuais este termo tem um significado mais abrangente, de forma que os hidrogéis são considerados uma classe de materiais compostas por redes poliméricas tridimensionais com capacidade elevada de absorção e retenção de água. Esse material destaca-se por possuir propriedades físicas e químicas bem ajustáveis (RIZWAN et al., 2017).

Os hidrogéis podem ser classificados de diferentes maneiras levando em consideração as propriedades físicas ou químicas, comportamento biológico, tipo de reticulação, composição, carga iônica, origem e resposta a estímulos. Dessa maneira o esquema adaptado abaixo traz um panorama geral dessas classificações levando em conta os itens mencionados acima.

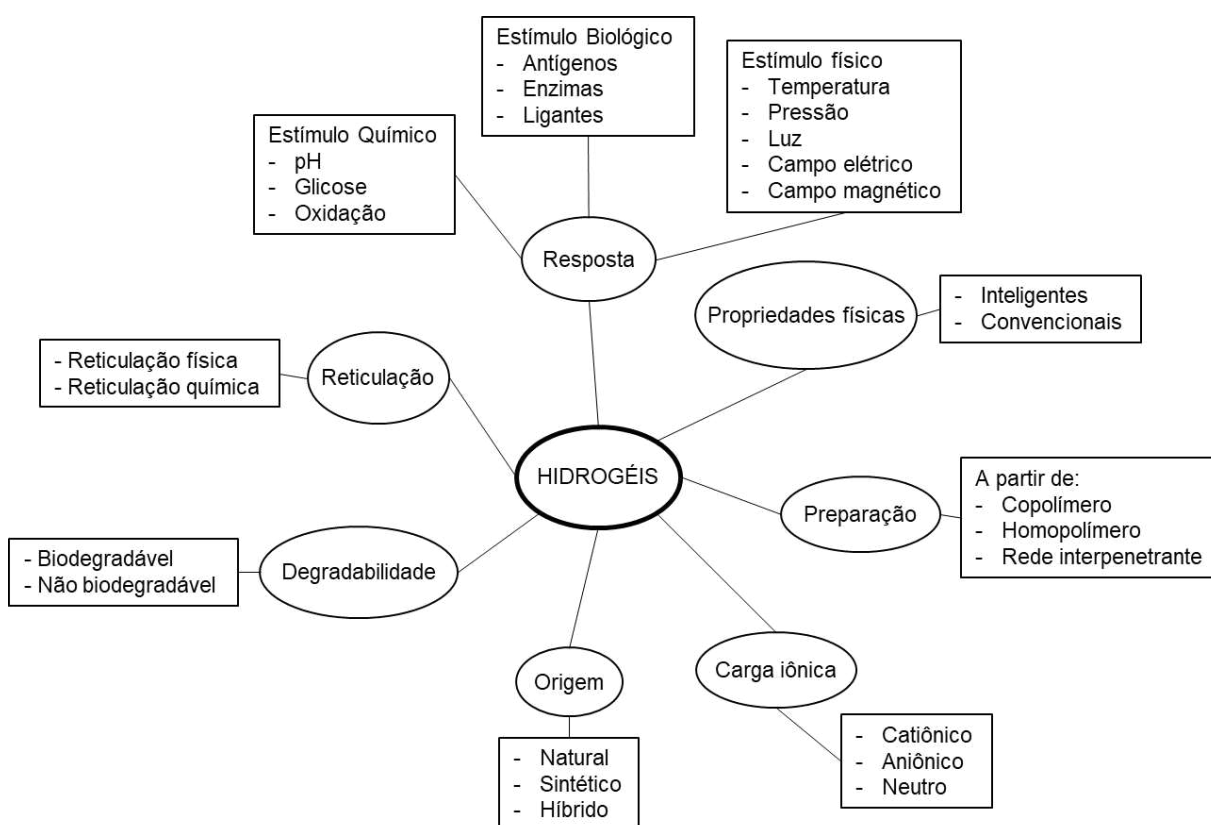


Figura 1 - Diagrama adaptado da classificação dos hidrogéis com base nas diferentes propriedades (ULLAH et al., 2015).

Tendo em vista as diferentes maneiras de classificar os hidrogéis é importante ressaltar algumas delas a fim de elucidar este trabalho. Para o tipo de reticulação, por exemplo, os hidrogéis podem ser preparados por reticulação química ou física. A utilização de ambas as formas depende de propriedades intrínsecas dos polímeros e das características desejadas ao material em questão. Outro ponto importante é que a reticulação pode ocorrer durante ou após a polimerização, de forma que, a síntese de hidrogéis pode partir de monômeros, oligômeros ou polímeros (MADDUMA-BANDARAGE; MADIHALLY, 2021).

Os hidrogéis contêm em sua estrutura uma rede tridimensional de cadeias poliméricas interconectadas, de maneira que as propriedades desses polímeros contribuem significativamente nas propriedades finais do hidrogel. Depois de reticulados os polímeros tem a massa molecular modificada, assim como redução na capacidade de movimentação das cadeias, além da diminuição, ou extinção, da solubilidade. Dessa maneira propriedades como elasticidade, viscosidade, temperatura de transição vítrea têm seus valores alterados (MADDUMA-BANDARAGE; MADIHALLY, 2021; REID et al., 2019).

Em relação ao tipo de reticulação há dois tipos, a reticulação física e a química. Podemos dizer que a reticulação física ocorre em grande parte dos casos através de forças de interação intermoleculares, como ligações de hidrogênio, van der Waals ou emaranhamentos físicos de cadeia ou eletrostáticos (CURVELLO; RAGHUWANSHI; GARNIER, 2019). Os grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas contribuem para se determinar o tipo de interação ocorrendo a fim de formar as reticulações (MADDUMA-BANDARAGE; MADIHALLY, 2021).

A união das cadeias poliméricas através de ligações químicas é o que define a reticulação química. Esse tipo de reticulação pode ser desencadeada por copolimerização com monômeros multifuncionais, aplicação de radiação de alta energia e reações químicas de grupos complementares ou pendentos. Em muitos casos são necessários três componentes principais: os monômeros, o agente reticulante e o iniciador. O iniciador precisa ser ativado, podendo acontecer de três formas: por radiação UV, por temperatura ou por sistema iniciador redox (MADDUMA-BANDARAGE; MADIHALLY, 2021).

3.3 Nanomateriais de carbono

O carbono é um elemento muito versátil que apresenta ampla gama de propriedades dependendo da disposição dos átomos. A diferença mais comumente citada é entre o grafite e o diamante, que apresentam propriedades extremamente distintas. No entanto foi com a descoberta do fulereno C₆₀, uma forma alotrópica de

carbono em forma de esfera composta por anéis de 5 e 6 carbonos, que se abriram as portas para uma nova era da ciência dos materiais. Depois dos fulerenos, os NTC, o grafeno descobertos e estudados, demonstraram ter propriedades excepcionais dentro dos campos da energia, mecânica, eletroquímica, dentre outras (DAI et al., 2012).

3.3.1 Nanotubos de carbono

Os NTC são estruturas cilíndricas que podem ser constituídas de uma ou camadas carbônicas. Quando apresentam apenas uma camada são denominados SWNT (do inglês *single-walled nanotubes*) e quando apresentam mais de uma camada são denominados MWNT (do inglês *multiwalled nanotubes*). Essas camadas podem ser entendidas como folhas de grafeno enroladas em forma de cilindros. Os tubos podem ter extremidades abertas ou fechadas e apresentar estruturas de pentágono, heptágono ou outras imperfeições. O comprimento pode variar de nanômetros até centímetros (DE VOLDER et al., 2013).

A pesquisa generalizada sobre os NTC se iniciou nos anos 1990, no entanto já eram documentadas observações sobre fibras de carbono ocas nos anos 1950. O método mais comum para obtenção desse material consiste na deposição química de vapor (do inglês *Chemical vapor deposition*) através de reatores de leitos fluídicos com difusão uniforme de gases e transferência de calor para nanopartículas de catalisadores metálicos. São alótropos do carbono com uma nanoestrutura cilíndrica (DE VOLDER et al., 2013).

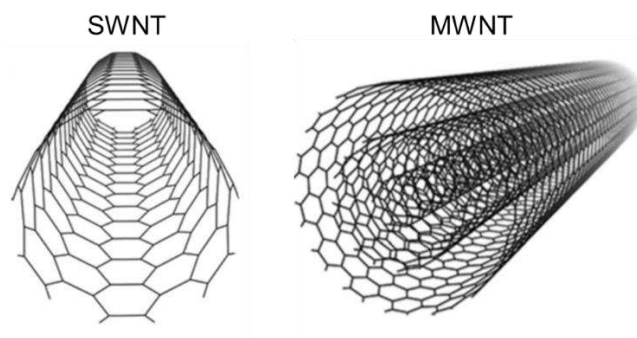


Figura 2 - Estrutura dos NTC de parede simples (SWNT) e parede múltiplas (MWNT). Imagem adaptada (ZHAO et al., 2019).

A inserção de grupos funcionais na estrutura dos NTC é uma estratégia para viabilizar a incorporação em diferentes materiais. Dentre as mais comuns está o ataque ácido, que consiste no uso de ácidos como ácido nítrico e sulfúrico, para inserção de grupos oxigenados na estrutura do material (CASTRO et al., 2019). Da mesma maneira que ocorre no óxido de grafeno, a inserção da TETA pode ser feita por síntese em micro-ondas. Lima e seus colaboradores relataram a síntese em micro-ondas para inserção da trietilenopentamina (LIMA et al., 2018).

3.3.2 Grafeno

O grafeno é a denominação de uma monocamada de carbono, como uma folha, que possui uma estrutura atômica hexagonal plana, sendo base para outros materiais grafíticos (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Sua estrutura pode ser observada na **Figura 3**. Esse nanomaterial presente em inúmeros estudos e aplicado em diversos campos da ciência nos últimos anos tem essa notoriedade devido as suas propriedades físico químicas superiores. Devido as excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas esses materiais são incorporados em diferentes matrizes, sendo elas cerâmicas, poliméricas, dentre outras, a fim de melhor a eficiência dos mesmos em diferentes âmbitos (BOKOBZA, 2017).

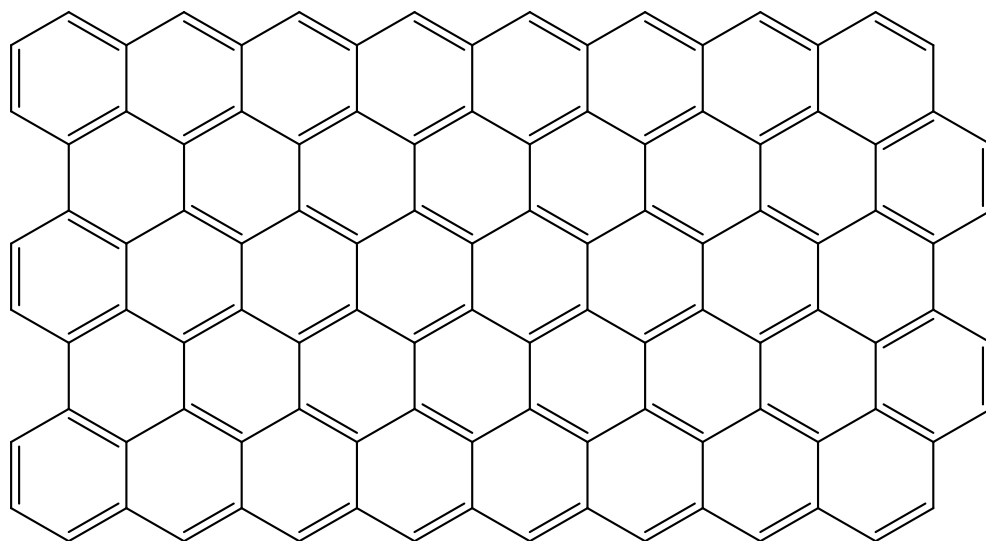
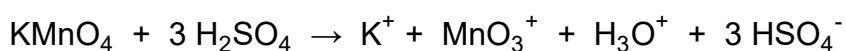


Figura 3 - Estrutura de uma folha de grafeno desenhada em ChemDraw.

O óxido de grafeno consiste no próprio grafeno funcionalizado com grupos oxigenados ao longo dos anos foram desenvolvidos muitos métodos a fim de obtê-lo. Brodie (1860), Staudenmaier (1898) e Hofmann (1937) foram os pioneiros no desenvolvimento de rotas de obtenção do óxido de grafeno. Hummers e Offeman (1958), no entanto, marcaram a história por desenvolverem um método relativamente mais rápido, além da utilização de reagentes menos perigosos. Em resumo a rota consiste na reação entre o grafite e nitrato de sódio, com uma mistura de permanganato de potássio e ácido sulfúrico concentrado. Grande parte dos métodos desenvolvidos ao longo dos anos e até os dias atuais surgem da variação desse método, com alteração dos oxidantes, grafite de origem e etapas de síntese (DREYER et al., 2010).

Entre os oxidantes mais comumente utilizados se destacam o ácido nítrico e o clorato de potássio, que são conhecidos oxidantes fortes. O método de Hummers no entanto utiliza da combinação entre permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Essa reação leva ao óxido de manganês VII, um oxidante mais forte e seletivo que o próprio permanganato. A reação para formação do oxidante está representada abaixo (DREYER et al., 2010).



Utilizando do grafeno oxidado é possível inserir grupos nitrogenados através de uma substituição nos grupos carboxílicos (-COOH) presentes em sua estrutura. A inserção da dietilenotriamina (DETA) pode ser feita, por exemplo, pode ser feita por síntese em micro-ondas. A mistura entre GO e a DETA é sonicada até a completa dispersão e, em seguida, a reação é feita por irradiação micro-ondas. O mesmo pode ser feito para a adição da TETA ou outros grupos aminados (VIANA et al., 2020).

Tendo em vista a características desses dois materiais, hidrogéis e nanomateriais de carbono, a utilização de ambos em conjunto mostra-se promissora. O hidrogel por sua estrutura tridimensional e poroso contribuí para uma maior área superficial e os nanomateriais também por suas características estruturais e propriedades físico-químicas.

A exemplo disso, o hidrogel a base de quitina, óxido de grafeno reduzido modificado com ácido tânico demonstrou boa capacidade de adsorção do vermelho de congo. (LIU et al., 2020) Um hidrogel a base de poliacrilamida, óxido de grafeno e óxido de ferro III foi desenvolvido para a remoção de poluente orgânicos e íon metálicos através da reação de Fenton. (DONG et al., 2018) Atuando também como adsorventes, os hidrogéis de álcool polivinílico / carboximetilcelulose incrementados com óxido de grafeno e bentonina foram preparados para a remoção de azul de metileno.(DAI; HUANG; HUANG, 2018)

3.4 Adsorção e os modelos cinéticos

3.4.1 Adsorção

A adsorção é fenômeno no qual moléculas de um soluto denominado adsorvato se aderem à superfície de um sólido denominado adsorvente. A adsorção pode ser dividida entre dois tipos: adsorção física ou química. Quando física é denominada fisissorção que é, na maior parte das vezes, reversível e caracterizada por interações mais fracas entre o adsorvente e o adsorvato. Essas interações geralmente são do

tipo van der Waals, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, $\pi-\pi$, dentre outras. Quando química é denominada quimissorção que é, geralmente, irreversível e caracterizada por interações fortes entre o adsorvente e o adsorvato, envolvendo troca de elétrons e ligações químicas (ALLEN; KOUMANOVA, 2005; YAGUB et al., 2014).

A adsorção se destaca em relação a outros meios de remover poluentes da água. Dentre os fatores que a tornam especial estão a não geração de novas substâncias nocivas ao meio ambiente, ter flexibilidade quanto a operação, menor custo e a praticidade da aplicação (CRINI et al., 2019). No entanto, é importante atentar-se às questões que influenciam o processo de adsorção como: a interação, a razão e o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato; o tamanho de partícula e a área superficial do adsorvente; a temperatura e o pH do meio. Todos esses fatores devem ser investigados antes de se empregar um adsorvente no processo de tratamento de água (YAGUB et al., 2014).

A adsorção com certeza é um método marcante na remoção dos contaminantes da água. No entanto deve-se considerar alguns pontos específicos como os citados no parágrafo anterior para que esse método seja eficaz. O adsorvente de menor custo e de fácil acesso são essenciais para a viabilidade do seu uso. A incorporação de nanomateriais, óxidos metálicos ou formação de sistemas híbridos são alternativas para a melhoria na eficiência de remoção, mantendo sua viabilidade (RATHI; KUMAR, 2021). Apesar de haver muitos artigos presentes na literatura sobre diferentes materiais adsorventes, muitos não tem informação sobre a aplicação em maiores escalas, resumindo-se a experimentos laboratoriais (ALI; ASIM; KHAN, 2012). Outra questão é busca por modelos de adsorção, que muitas vezes é dificultada pela complexidade dos sistemas, impedindo a melhor compreensão do mecanismo de adsorção (SOPHIA A.; LIMA, 2018). Logicamente, esse tema precisa ser mais desenvolvido.

3.4.2 Modelos cinéticos

Ao avaliar a eficiência de adsorção de um determinado adsorvente avaliam-se os dados obtidos no equilíbrio do processo. No entanto, para que se entenda o mecanismo no qual ocorreu a adsorção é preciso avaliar os dados experimentais como um todo. Modelos cinéticos foram desenvolvidos para auxiliar no entendimento desses mecanismos assim que testados os ajustes dos dados experimentais. A partir do estudo cinético é possível determinar a taxa de adsorção do contaminante, que é um dado importante para se determinar as condições operacionais. Dentre os modelos cinéticos utilizados para estudar a adsorção o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem são os mais utilizados (YAGUB et al., 2014).

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Também conhecida por equação de Lagergren (HO; MCKAY, 1998) a equação que define o modelo cinético de pseudo-primeira ordem é expressada da seguinte forma:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

onde q_e e q_t (mg.g^{-1}) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e em um determinado tempo t , respectivamente. k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira e t (min) é tempo de contato. Após a integração nas condições de contorno (de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$) chega-se a **Equação 2**

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2,303)t \quad (2)$$

que também é a forma linear da equação de Lagergren (HO; MCKAY, 1998; YAGUB et al., 2014).

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é descrito pela **Equação 3**.

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

onde q_e e q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e em um determinado tempo t , respectivamente, k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) é constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem e t (min) é tempo de contato. Após a integração nas condições de contorno (de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$) chega-se a **Equação 4** (HO; MCKAY, 1998; YAGUB et al., 2014).

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + (1/q_e)t \quad (4)$$

Ambos os modelos são utilizados no estudo da cinética de adsorção, no entanto é comum, que para a maioria dos adsorventes a cinética de pseudo-segunda ordem seja mais ajustável. Para se avaliar o ajuste ao modelo cinético avaliam-se os valores do coeficiente de correlação R^2 , obtidos da regressão linear dos dados experimentais.

3.5 Adsorção de verde malaquita

Esta seção reúne dados de diferentes sistemas adsorventes que apresentam similaridade com os estudados neste trabalho. Nos próximos parágrafos serão descritos trabalhos em que se estudou a adsorção de VM.

Como um primeiro exemplo, hidrogéis a base de amido, produzidos pela copolimerização de acrilamida e/ou ácido acrílico por enxerto fécula da batata, foram estudados por Al-Aidy e Amdeha (2020) como adsorvente. Os sistemas contendo apenas o monômero ácido acrílico ou contendo os dois monômeros obtiveram as maiores eficiências de remoção do corante. O sistema contendo apenas a acrilamida obteve os menores valores de adsorção, sendo uma eficiência de remoção menor que 20% e uma capacidade de remoção de $5,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

No trabalho de Niknezhad e Lakouraj (2021) a adsorção de VM e AM foi e estudada por um hidrogel nanocompósito de poli(ácido acrílico), óxido de grafeno e monoacrilóil tetramônio tiocalix[4]areno. Os melhores valores de adsorção foram obtidos em pHs mais neutros e dosagens de adsorvente acima de $0,04 \text{ g}/50 \text{ mL}$. A

capacidade de adsorção do hidrogel aumento proporcionalmente variando a concentração dos corantes de 20 a 90 mg.L⁻¹ e o tempo de contato entre adsorvente e o corante foi de até 150 min. Eficiências de remoção de 96,25 e 93,25% e capacidades de adsorção de 67,5 e 70,3 mg.g⁻¹, foram obtidas para o VM e o AM, respectivamente.

Chen e seus colaboradores (2020) estudaram aerogéis de lignina modificados com óxido de grafeno como materiais adsorventes de VM. Em seus testes eles obtiveram capacidade de adsorção de até 113,50 mg.g⁻¹ e eficiências de remoção de até 91,72%.

Gao e seus colaboradores (2015) obtiveram valores de capacidade de adsorção calculados de 358,4 e 289,1 mg.g⁻¹ para AM e VM, respectivamente. Os valores de eficiência de remoção excederam os 90%. O compósito de quitosana funcionalizada com carboximetil, óxido de grafeno e ferrite de estrôncio magnético nanométrico foi estudado como material adsorvente neste trabalho.

A **Tabela 9** reúne os dados de adsorção de VM para diferentes adsorventes presentes na literatura, incluindo os já citados, que contêm sistemas similares aos estudados neste trabalho. A tabela é dividida em quatro colunas, sendo a primeira uma descrição da composição do hidrogel, a segunda valores de eficiência de remoção, a terceira valores de capacidade de adsorção e a última a referência da qual a informação foi retirada.

Tabela 9 - Dados comparativos da literatura de eficiência e capacidade de remoção do VM.

| Hidrogel | Eficiência de remoção / % | Capacidade de remoção / mg.g⁻¹ | Referência |
|---|----------------------------------|--|-------------------------------------|
| Copolímero de enxerto de poliacrilamida e amido de batata | Inferior a 20 | 5,90 | (AL-AIDY; AMDEHA, 2020) |
| Nanocompósito de poli(ácido acrílico) , óxido de grafeno e monoacrilolil tetraamônio ticalix[4]areno | 96,25 | 67,50 | (NIKNEZHAD; MANSOUR LAKOURAJ, 2021) |
| Nanocompósito de goma de guar aminada/óxido de grafeno | 98,00 | 230,56 | (E et al., 2019) |
| Aerogéis de óxido de grafeno/lignina aminada | 91,72 | 113,50 | (CHEN et al., 2020) |
| Composto de óxido de quitosana-grafeno funcionalizado com carboximetil magnético | Superior a 90,00 | 289,10 | (GAO et al., 2015) |
| Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ – óxidos de grafeno microesferas magnéticas núcleo-casca | Aproximadamente 70,00 | 265,87 | (ZHANG et al., 2017) |
| Composto de hidroxietilamido e óxido de grafeno | 91,10 | 89,30 | (ONDER et al., 2022) |

4 PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

4.1 Materiais

A acrilamida PS (98%) ($MM = 71,08 \text{ g.mol}^{-1}$) foi obtida da Êxodo Científica. A N,N-metilenobisacrilamida (99,5%) ($MM = 154,17 \text{ g.mol}^{-1}$) foi obtida da Sigma Aldrich. O persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ACS P.A. (98%) ($MM = 228,19 \text{ g.mol}^{-1}$) foi obtido da Êxodo Científica. O azul de metileno ($MM = 799,80 \text{ g.mol}^{-1}$) foi obtido da Sigma Aldrich. O oxalato de verde malaquita P.A. ($MM = 927,03 \text{ g.mol}^{-1}$) foi obtido da NEON. O rodamina 6G (95%) ($MM = 479,01 \text{ g.mol}^{-1}$) foi obtido da Sigma Aldrich. A água deionizada foi obtida por equipamento de osmose-reversa presente em laboratório do Centro de Nanotecnologia de Nanomateriais e Grafeno (CTNano). Todos os materiais e reagentes usados foram utilizados sem tratamento ou purificação prévia. GO, NTCO, GOA e NTCOA foram obtidos por sínteses previamente desenvolvidas no CTNano. O GO foi obtido pelo método de Hummers modificado (NUNCIRA et al., 2019) e o NTCO foi obtido por tratamento ácido (CASTRO et al., 2019). O GOA e o NTCOA foram obtidos, utilizando o GO e NTCO como precursores, em síntese via micro-ondas, a qual é bem discutida na tese de Jesús Nuncira (VALENCIA, 2021). A **Tabela 10** mostra as principais propriedades dos nanomateriais de carbono produzidos no CTNano e totalmente caracterizados em nossos trabalhos anteriores (DE VASCONCELOS et al., 2022; NUNCIRA et al., 2019) e neste trabalho.

Tabela 10 - Principais propriedades dos nanomateriais de carbono usados neste trabalho.

| Propriedades | GO | GOA | NTCO | NTCOA |
|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| Carbono / % | $43,5 \pm 0,2$ | $55,65 \pm 0,11$ | $81,18 \pm 0,06$ | $82,22 \pm 0,00$ |
| Hidrogênio / % | $2,4 \pm 0,1$ | $3,51 \pm 0,13$ | $0,59 \pm 0,01$ | $1,16 \pm 0,10$ |
| Nitrogênio / % | $0,0 \pm 0,0$ | $12,21 \pm 0,00$ | $0,21 \pm 0,0$ | $4,49 \pm 0,54$ |
| Funcionalização (TG) / % | 39 | 29 | 8 | 11 |
| Diâmetro externo (MET) / nm | - | - | $18,6 \pm 1,0$ | $28,0 \pm 0,2$ |
| Número de camadas (MET) | 5 a 6 | 6 a 7 | 15 | 18 |

| | | | | | |
|--------------------------------------|------|------------|-----------|-----|-------|
| Dimensões laterais (MET) / nm | | 401 a 1084 | 137 a 455 | - | - |
| Potencial Zeta / mV | pH 3 | -19 | +33,5 | -30 | +30,7 |
| | pH 7 | -48 | +11,5 | -47 | -10,5 |

4.2 Síntese e preparo dos sistemas

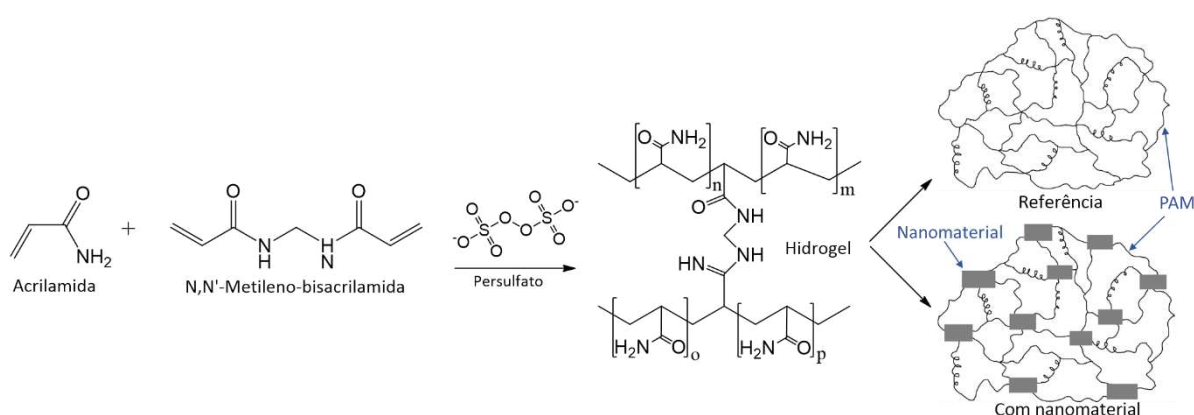


Figura 4 – Esquema para a reação química dos hidrogéis de poliácridamida.

A síntese dos hidrogéis foi baseada no método descrito por Kaya e seus colaboradores (KAYA; PEKCAN; YILMAZ, 2004) e partiu da dissolução de 2,4 g de acrilamida e 0,48 g de N,N-metileno-bisacrilamida (MBA) em água deionizada. Para o hidrogel de referência a etapa seguinte foi a dissolução do 0,48g de persulfato de amônio (APS) e posterior imersão do ultrassom de ponta. O ultrassom foi utilizado com amplitude de 30% por um tempo variando entre 10 e 15 min. Assim que iniciada a gelificação, o ultrassom foi desligado e sistema foi levado para estufa a 70 °C a fim de finalizar gelificação. Em seguida, após resfriamento à temperatura ambiente, o hidrogel foi imerso em recipiente contendo água deionizada abundante a fim de lavá-lo e remover o material não reagido. De tempos em tempos a água foi trocada até remover todo o resíduo de material não reagido. Por fim, os hidrogéis foram picotados e liofilizados para posterior caracterização e testes de adsorção.

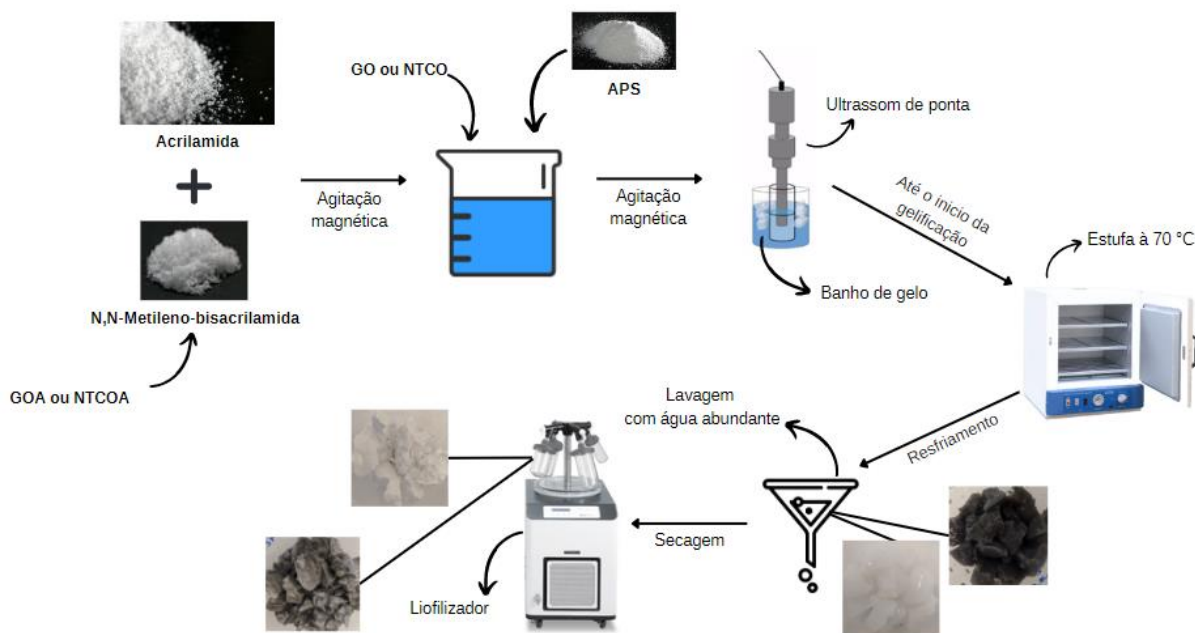


Figura 5 – Esquema da rota de síntese dos hidrogéis de poliacrilamida.

A síntese dos hidrogéis contendo GO e NTCO é diferente na etapa de adição do APS. Antes dessa etapa misturaram-se os nanomateriais, previamente dispersos em ultrassom de banho, com metade do volume de água utilizado na síntese da referência. Já para os hidrogéis contendo GOA e NTCOA, antes da etapa de adição do APS, os nanomateriais foram dispersos na solução contendo acrilamida e MBA em ultrassom de banho, já que os mesmos não apresentam boa dispersão em água deionizada. De forma a facilitar a descrição das amostras e a posterior apresentação dos resultados deste trabalho foi construída a **Tabela 11**, a qual descreve a quantidade de nanomaterial utilizado em cada amostra assim como seu respectivo código.

Tabela 11 - Codificação e quantidade de nanomaterial utilizado na síntese dos hidrogéis de PA.

| Código do hidrogel | NMC | m_{nmc} / mg | %NMC* |
|--------------------|-----|----------------|-------|
| PA | - | 0 | 0 |
| GO-0.10 | | 2,4 | 0,1 |
| GO-0.25 | GO | 6 | 0,25 |
| GO-0.50 | | 12 | 0,5 |
| GA-0.10 | GOA | 2,4 | 0,1 |

| | | | |
|---------|-------|-----|------|
| GA-0.25 | | 6 | 0,25 |
| GA-0.50 | | 12 | 0,5 |
| NO-0.10 | | 2,4 | 0,1 |
| NO-0.25 | NTCO | 6 | 0,25 |
| NO-0.50 | | 12 | 0,5 |
| NA-0.10 | | 2,4 | 0,1 |
| NA-0.25 | NTCOA | 6 | 0,25 |
| NA-0.50 | | 12 | 0,5 |

*porcentagem m/m em relação a massa de acrilamida utilizada em síntese.

4.3 Técnicas de caracterização

Neste trabalho os hidrogéis foram caracterizados através de análises térmicas e espectroscópicas e imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para as caracterizações, os hidrogéis foram liofilizados (LIOBRAS Liotop LP8200) e quebrados em pedaços milimétricos. Para MEV, os hidrogéis foram congelados em nitrogênio líquido e fraturados aleatoriamente para obter uma região de análise. Apenas as amostras PA, GO-0.50, GA-0.50, NO.50 e NA-0.50 foram caracterizadas, pois essas podem bem representar os materiais desenvolvidos.

4.3.1 Espectroscopia absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos no Laboratório de Análises Espectroscópicas do CTNano em um espectrômetro Frontier IR Spectrophotometer da Perkin Elmer. A medidas foram feitas no intervalo de 4000 até 400 cm^{-1} em modo ATR.

4.3.2 Análise termogravimétrica

Curvas de termogravimetria (TG) e sua respectiva derivada (DTG) foram obtidas no Laboratório de Análises Térmicas do Grupo de Polímeros do Departamento de Química da UFMG em uma termobalança TGA Q5000 Thermogravimetric Analyzer da TA Instruments. As medidas foram feitas em uma atmosfera de ar sintético, com fluxo de 20 ml.min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A massa requerida para cada amostra foi de aproximadamente 2 mg.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um microscópio FEI Quanta 3D FEG operando a 5 kV de voltagem. Para o preparo de amostras, os pedaços de hidrogel com as superfícies de análise voltadas para cima, foram dispostos em suporte metálico para posterior recobrimento com carbono. O software ImageJ Fiji foi utilizado a fim de obter informações sobre os diâmetros de poros e tratamento das imagens.

4.4 Medições de pH e Potencial Zeta

A fim de avaliar o pH dos sistemas durante o estudo de adsorção do VM utilizou-se de um medidor de pH de bancada da Kasvi. Os parâmetros de concentração e massa de hidrogel foram definidos de acordo com as condições do estudo de adsorção. Foram medidos os valores de pH dos seguintes sistemas: i) água deionizada após contato com o hidrogel; ii) água após 24h de contato com o hidrogel; iii) solução de VM a 120 ppm e da mesma solução após contato com o hidrogel em intervalos de 1, 2, 3, 4, 6 e 24h.

Os potenciais Zeta foram medidos utilizando um analisador de partículas da Anton Paar, Litesizer 500. Foram medidos os potenciais Zeta da solução de VM a 120 ppm e das dispersões dos nanomateriais de carbono GO, GOA, NTCO e NTCO a 100 ppm e pH = 4,5 (determinado pelas medições de pH durante os estudos de adsorção) para apoiar a discussão do mecanismo de adsorção, pois este é o pH da solução de VM. Cada medição foi feita em 5 corridas, cada corrida tendo pelo menos 100 acumulações.

4.5 Intumescimento em água

Ao avaliar o intumescimento dos hidrogéis em água obtém-se a capacidade do hidrogel de acumulação de água em seu interior, com aumento de seu volume e massa. O teste de intumescimento dos hidrogéis foi realizado pela imersão de 50 mg de hidrogel em água deionizada. A massa das amostras foi medida de tempos em tempos, de maneira que em cada intervalo o material era disposto em papel absorvente a fim de retirar o excesso de água. Os intervalos medidos foram 30, 60, 120, 180, 240, 1440 min. Para determinar a razão de intumescimento I , utilizou-se **Equação (5)**:

$$I = ((m_f - m_i)/m_i) \times 100 \quad (5)$$

onde m_i é a massa inicial do hidrogel seco e m_f é a massa do hidrogel no intervalo de tempo medido.

4.6 Estudos de adsorção

A parte inicial do estudo de adsorção baseou-se em testes visuais de tempo de contato e descoloração das soluções contendo os corantes a fim de se definir os parâmetros ideais. Para os corantes partiu-se de uma concentração inicial de 10 ppm e aumentou-se, gradativamente de 10 em 10 ppm, até atingir uma concentração ideal,

em que se observasse uma descoloração da solução, porém sem remover totalmente o corante. Para os hidrogéis, partiu-se de uma massa inicial de 500 mg e foi-se reduzindo de 50 em 50 mg até que não se observasse mais a descoloração total da solução.

Para os corantes AM e RG 0,75 g de cada amostra de hidrogel foi imerso em 250 mL da solução do corante em concentração de 10 ppm. Para o VM 0,05 g de cada amostra de hidrogel foi imerso em 150 mL de solução de corante a 120 ppm. Os sistemas foram mantidos em agitação branda e o estudo foi feito num período de 24h. Nos intervalos de 1, 2, 3, 4, 6 e 24h foram coletadas alíquotas das soluções a fim de determinar a concentração do corante restante em cada intervalo. As concentrações foram determinadas com o auxílio de espectrofotômetro UV-VIS Lambda 35 da Perkin Elmer no comprimento de onda máximo (λ_{max}) de cada corante (664 nm para o AM, 526 nm para o RG e 620 nm para o VM). A lei de Beer-Lambert foi utilizada para obter-se as concentrações de corantes, **Equação (6)**:

$$A = \epsilon bC \quad (6)$$

onde A é a absorvância em um determinado comprimento de onda, ϵ é a absorvidade molar, b é o comprimento que a luz percorre na solução (1 cm para cubeta utilizada) e C a concentração do analito (NIKNEZHAD; MANSOUR LAKOURAJ, 2021). Através de uma curva de calibração feita previamente foram obtidos os valores de ϵb para cada corante e assim determinadas as concentrações em cada intervalo. A amostra de referência foi feita em triplicata de forma que os valores médios foram apresentados com barras de erro.

A capacidade de adsorção q foi obtida através da **Equação (7)**:

$$q(mg.g^{-1}) = (C_i - C_f)V/m_h \quad (7)$$

onde C_i é a concentração inicial, C_f é concentração final (para cada intervalo), V é o volume total da solução do corante e m_h é massa do hidrogel.

A porcentagem de remoção foi calculada subtraindo-se da concentração inicial (C_i) do corante a concentração final (C_f), e dividindo-se pela concentração inicial (C_i),

tudo multiplicado por 100, como descrito na **Equação (8)** (NIKNEZHAD; MANSOUR LAKOURAJ, 2021):

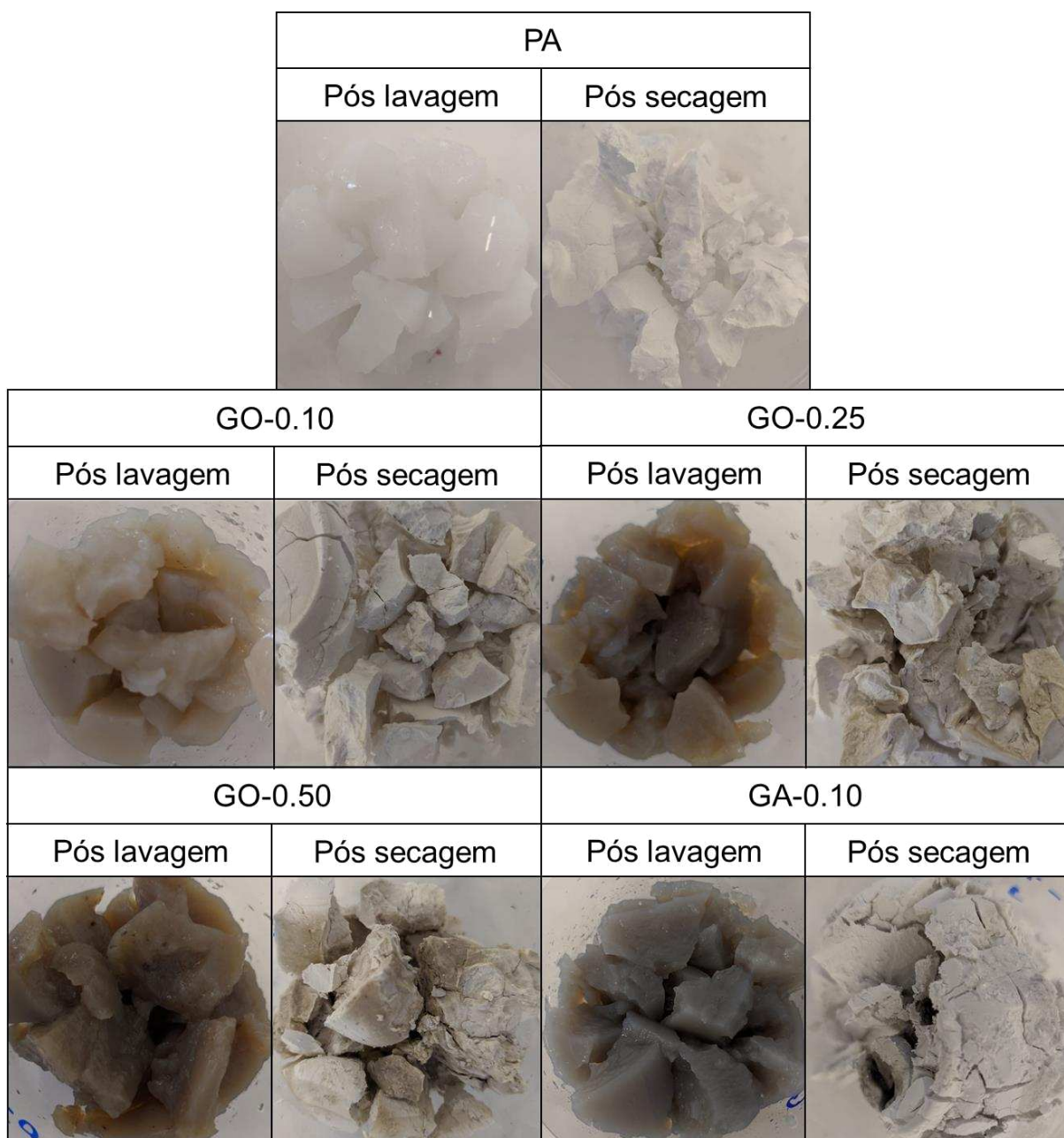
$$\%Remoção = ((C_i - C_f)/C_i) \times 100 \quad (8)$$

4.7 Estudo cinético da adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi feito apenas para o corante VM. Utilizando os dados obtidos no estudo de adsorção avaliou-se o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem através das **Equações 2 e 4**. Foram plotados gráficos de $\log (q_e - q_t)$ em função de t e t/q_t em função de t . Através dos ajustes foram obtidos os parâmetros cinéticos de capacidade de adsorção no equilíbrio q_e e constante de velocidade de adsorção k . Os ajustes foram verificados através do coeficiente de relação R^2 obtidos por regressão Linear (MAKHADO; PANDEY; RAMONTJA, 2018).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fotografias dos hidrogéis sintetizados



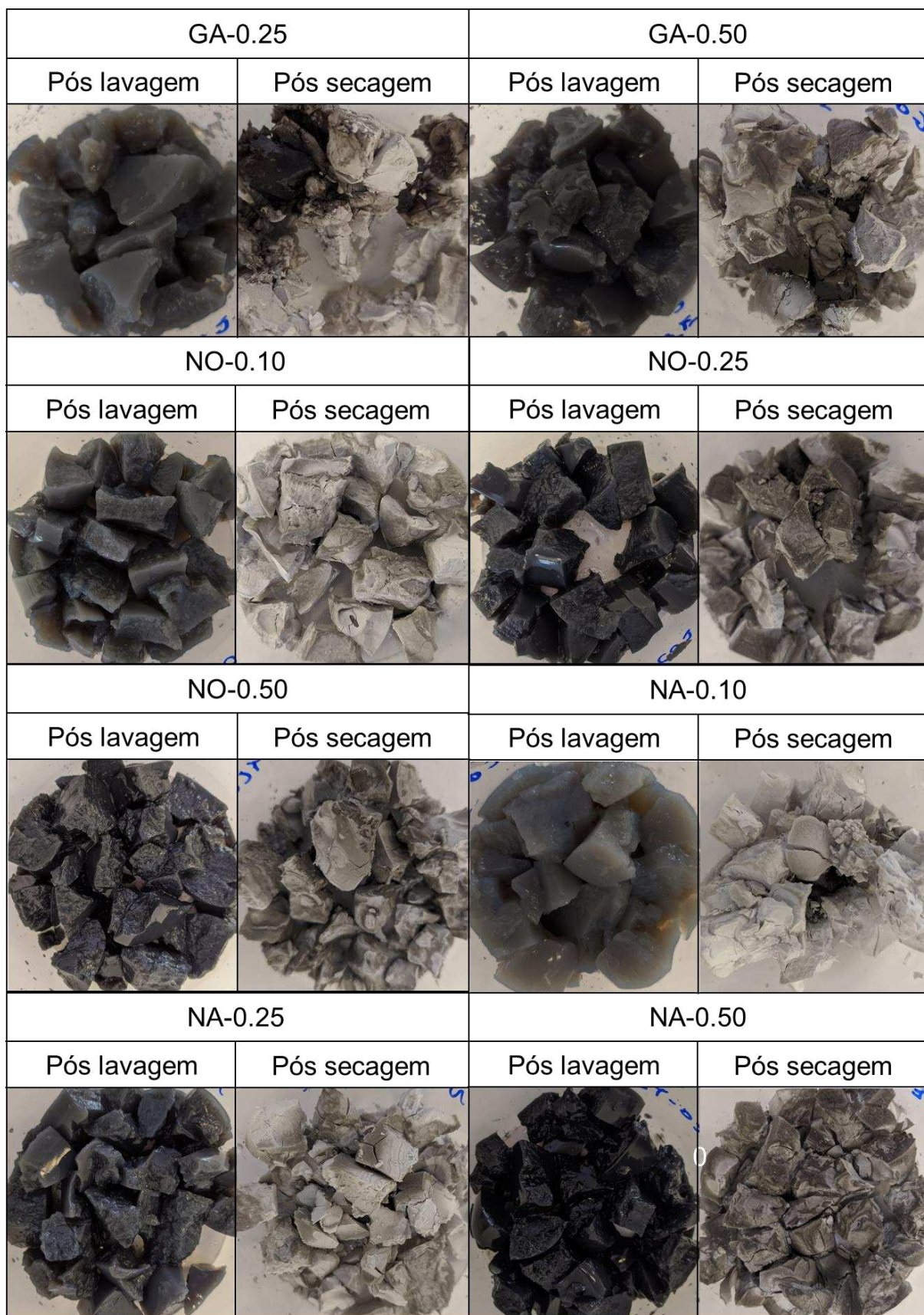


Figura 6 – Fotografias dos hidrogéis após a lavagem e após a secagem por liofilização.

Na **Figura 6** é possível observar fotografias que foram tiradas para cada amostra dos hidrogéis sintetizados. As imagens registram dois momentos da síntese, o primeiro é logo após a lavagem e picotagem dos hidrogéis, que ainda estão molhados, e o segundo, a direita, logo após a secagem por liofilização. O aspecto dos hidrogéis pós-lavagem é de uma gelatina, enquanto que, depois secos, têm aspecto mais de isopor, porém mais rígido e quebradiço.

5.2 Caracterização físico-química dos hidrogéis de poliacrilamida

Neste tópico são apresentados os resultados e discussões das caracterizações físico-químicas dos hidrogéis de poliacrilamida. Na **Figura 7** estão dispostos os espectros de FTIR e as curvas TG e DTG. Na **Figura 8** são apresentadas as imagens de MEV. É importante ressaltar que as amostras analisadas foram as que contém 0,5% de nanomaterial, além da referência.

Os espectros FTIR e a atribuição das bandas e o estiramento de ligações químicas para as amostras PA, GO-0.50, GA-0.50, NO-0.50 e NA-0.50 são mostrados na **Figura 7(a)**. Todos os espectros são similares, indicando que as quantidades utilizadas de nanomaterial, na síntese dos hidrogéis, foi insuficiente para alterar de forma perceptível as bandas presentes na amostra de referência. Como destacado na figura, a banda larga centrada em 3335 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação N-H (DUMITRESCU et al., 2015) das pontes de reticulação que estão na mesma região da forte vibração de estiramento O-H (FATHY; SHOUMAN; ABOELENIN, 2016). A banda presente em 2935 cm^{-1} é referente a vibração assimétrica da ligação C-H, tanto nas pontes de reticulação quanto na cadeia macromolecular. A banda presente em 1654 cm^{-1} e 1535 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=O e à deformação de NH do grupo amídico de reticulação (DUMITRESCU et al., 2015; FATHY; SHOUMAN; ABOELENIN, 2016). Por fim a banda presente em 1416 cm^{-1} indica estiramento de ligação C-N (ELDIN et al., 2011; YI; ZHANG, 2007).

Nas curvas TG e DTG apresentadas nas **Figuras 7(b-c)**, assim como nas demais caracterizações, não há diferença significativa entre as amostras analisadas.

Na **Figura 7(b)** é possível observar que acima de 240 °C ocorre o início da degradação dos hidrogéis. Os hidrogéis são totalmente degradados na temperatura de aproximadamente 600 °C. As curvas DTG presentes na **Figura 7(c)** apresentam três picos em aproximadamente 280, 370 e 520 °C que podem indicar as temperaturas em que ocorre, respectivamente, a perda ou degradação em seu máximo dos diferentes grupos funcionais presentes nos hidrogéis. Levando em consideração esses picos, as curvas TG podem ser divididas em quatro intervalos de temperatura: da temperatura ambiente até 200 °C, de 200 até 305 °C, de 305 até 420 °C e de 420 até 800 °C. O primeiro intervalo, que apresenta um decréscimo de 12% em massa, está associado a perda de água; o segundo e o terceiro intervalos apresentam uma perda de massa de 12% e 29%, respectivamente, associadas à degradação dos grupos oxigenados e nitrogenados presentes na estrutura polimérica dos hidrogéis; o último intervalo apresenta a perda de massa dos últimos 47% restantes, relativos à degradação da cadeia carbônica principal dos hidrogéis.

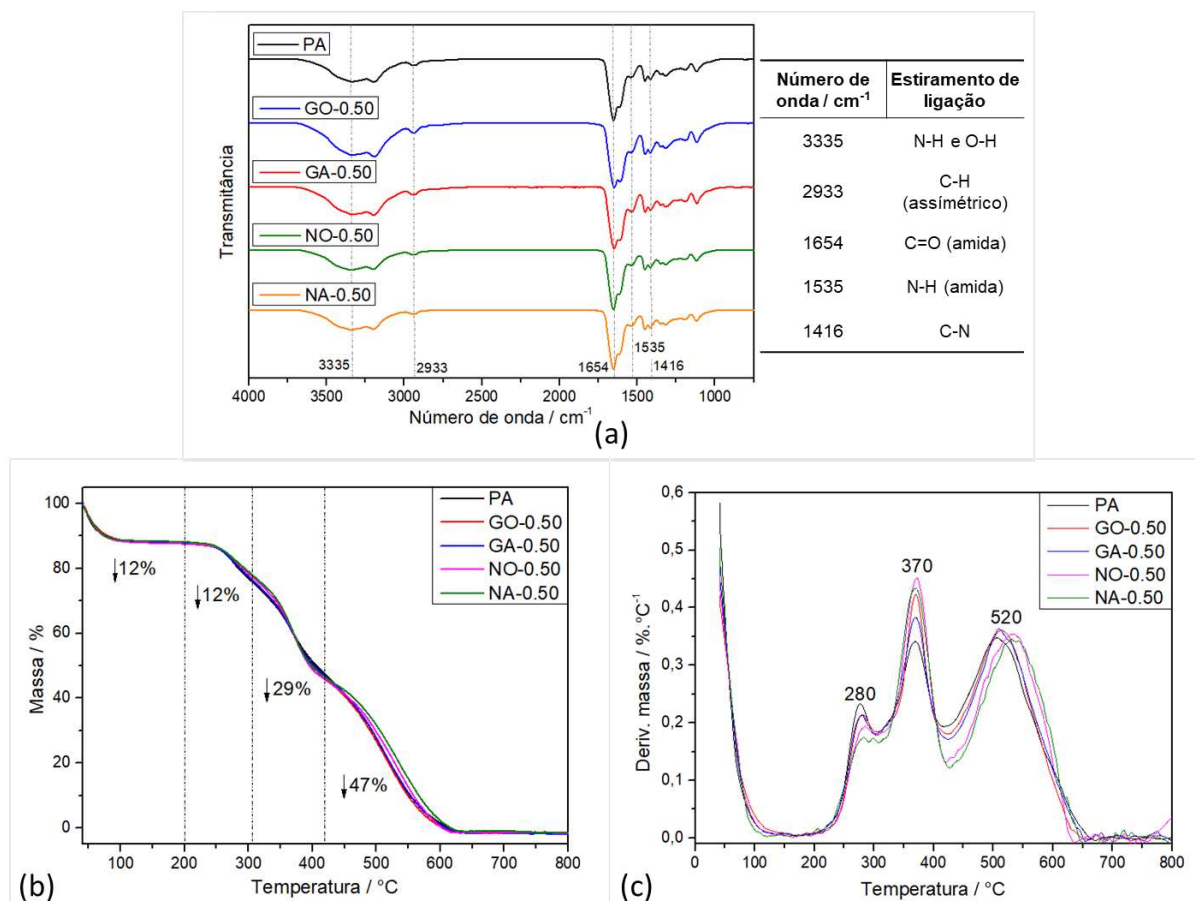


Figura 7 - (a) Espectros FTIR, (b) curvas TG e (c) DTG das amostras PA, GO-0.50, GA-0.50, NO-0.50 e NA-0.50.

A **Figura 8** apresenta as micrografias de MEV para as amostras PA, GO-0.50, GA-0.50, NO-0.50 e NA-0.50. De maneira geral, os hidrogéis apresentam poros com formato e orientações semelhantes, diferenciando-se em questões de diâmetro e distribuição.

A amostra de referência (PA) apresenta poros bem distribuídos com um espaçamento intermediário entre eles, quando comparado as demais amostras. Os poros desse hidrogel são os de maior diâmetro com valores variando de 3 a 34 μm , com um valor médio de $(14,2 \pm 5,2) \mu\text{m}$. A amostra GO-0.50 apresenta poros com distribuição menos regular em relação a amostra de referência, havendo pontos de maior concentração de poros como destacado em amarelo na **Figura 8**. Já os poros desse hidrogel apresentam diâmetro menor que a referência com valores variando de 1 a 29 μm , com um valor médio de $(7,3 \pm 3,7) \mu\text{m}$.

A amostra GA-0.50 é a que apresenta poros mais bem distribuídos e com menor espaçamento entre eles. Os poros dessa amostra são os de menor diâmetro com valores variando entre 0,1 a 6,1 μm e um valor médio de $(1,6 \pm 0,8) \mu\text{m}$. Uma característica específica desse hidrogel, são bolhas espalhadas pela sua estrutura, como destacados em amarelo, com diâmetros que variam de 10 a 90 μm .

A amostra NO-0.50 apresenta poros também bem distribuídos e pouco espaçado. O diâmetro dos poros varia de 0,9 a 10,3 μm , com um valor médio de $(4,3 \pm 1,8) \mu\text{m}$. Por fim, a amostra NA-0.50 apresenta uma distribuição de poros menos regular. As regiões destacadas em amarelo mostram pontos de concentração de poros. Os diâmetros dos poros apresentam valores pouco maiores que os da amostra NO-0.50, variando de 0,9 a 21,2 μm , com um valor médio de $(4,5 \pm 2,4) \mu\text{m}$.

De maneira geral, os hidrogéis apresentaram estrutura porosa típica. Jia e seus colaboradores (2019) apresentam em seu trabalho imagens de MEV de hidrogéis nanocompósitos de poliacrilamida e sílica com estruturas semelhantes. Os hidrogéis contendo nanomateriais contêm poros de menor diâmetro quando comparado a referência, o que pode estar relacionado a um aumento na densidade de reticulação com a presença desses nanomateriais (LIU et al., 2020).

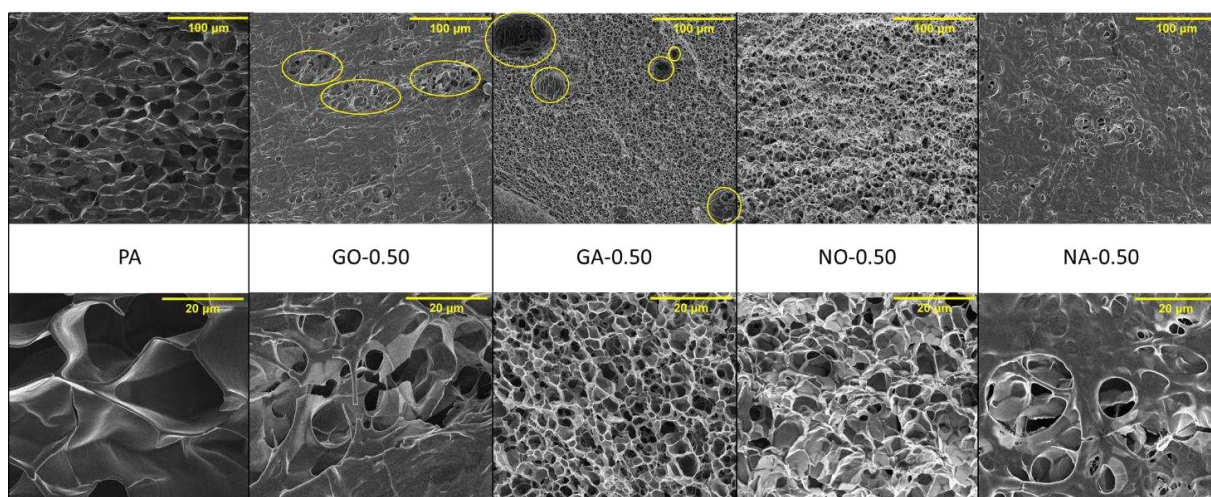


Figura 8 - Micrografias de MEV das amostras PA, GO-0.50, GA-0.50, NO-0.50 e NA-0.50 nas escalas de 100 e 20 μm .

5.3 Caracterização físico-química de soluções e nanomateriais

A fim de analisar-se o comportamento dos nanomateriais e hidrogéis em solução foram medidos os pHs e potenciais Zeta de alguns sistemas. A **Tabela 12** apresenta os valores de pH dos sistemas em contato com o hidrogel de referência PA, bem como o valor potencial Zeta da solução de VM. A solução de VM não sofre influência no valor do pH após contato com o hidrogel por 24 h. O pH da solução de VM de 4,51 pode estar associado com o contra íon oxalato presente em sua composição. A estabilidade do hidrogel também é observada ao medir os valores de pH da água deionizada em contato com o material, ficando entre 6,30 a 6,25.

O valor do potencial Zeta medido a partir da solução de VM confirma a presença de verde malaquita em forma catiônica, pois apresentou valor positivo de $+9,85 \pm 2,95$ mV (**Tabela 12**). Os valores de potencial Zeta dos nanomateriais de carbono demonstram que os materiais oxidados apresentam cargas superficiais negativas e os materiais aminados apresentam cargas positivas no pH medido.

Tabela 12 - Valores de pH de sistemas em contato com o hidrogel e valor potencial Zeta da solução de VM e nanomateriais de carbono em pH = 4,5.

| Sistema | pH* | Potencial Zeta / mV |
|-----------------------------|------|---------------------|
| Hidrogel em água deionizada | 6,30 | - |
| Solução de VM | 4,51 | $+9,85 \pm 2,95$ |
| GO | | $-34,99 \pm 0,27$ |
| GOA | | $+28,08 \pm 0,90$ |
| NTCO | 4,5 | $-39,43 \pm 0,74$ |
| NTCOA | | $+17,89 \pm 0,19$ |

5.4 Intumescimento em água

A **Figura 9** apresenta os dados de inchamento para todas as amostras. É possível notar que, em geral, os valores das razões de inchamento são semelhantes

para todos os hidrogéis. Após 34h de contato, os maiores valores de razão de inchamento são aqueles para as amostras NO-0.10 e GO-0.25, que são 1172 e 1162%, respectivamente. Os valores mais baixos são os das amostras GO-0.10 e GA-0.25, que são 1016 e 1033%, respectivamente.

Os valores de inchamento obtidos estão dentro da faixa comum encontrada na literatura para esses hidrogéis. Ismail e Kocabay (İSMAIL; GÖKÇE KOCABAY, 2021) mostraram 850% de inchamento para um hidrogel de poli(acrilamida) reticulado por poli(etilenoglicol dimetacrilato). Yürüksoy (BELMA IŞIK YÜRÜKSOY, 2000) obteve um inchamento de 1122% para um hidrogel à base de acrilamida. Onder et al (ONDER et al., 2022), obtiveram um inchamento em torno de 500% para um hidrogel de hidróxi-etilamido reticulado com GO.

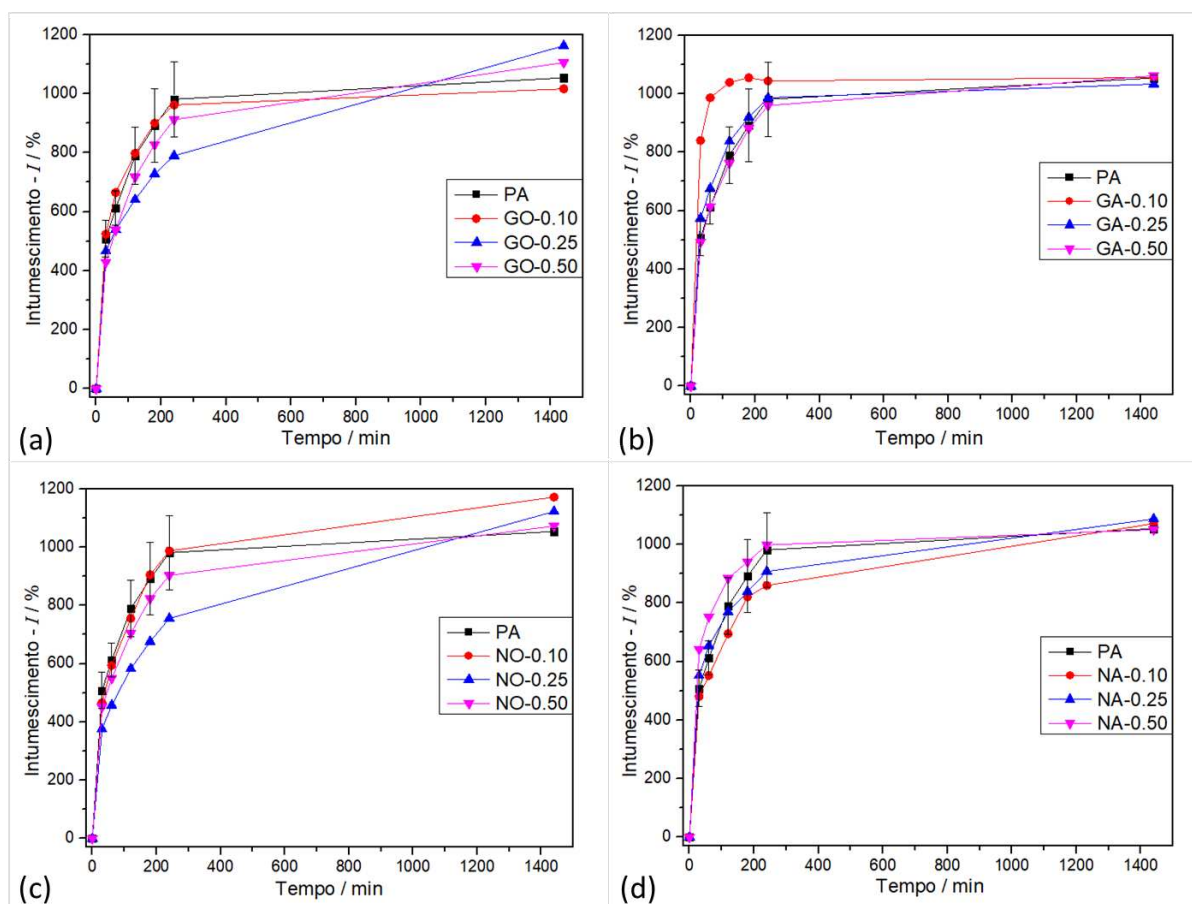


Figura 9 - Razão de intumescimento em função do tempo para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, (c) PA, NO -0.10, NO-0.25, NO-0.50, (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50.

Observando-se as figuras nota-se que a diferença no tamanho dos poros observados nas imagens de MEV não influenciaram as propriedades de intumescimento dos hidrogéis. Esses resultados corroboram com os dados de FTIR e TG, que demonstraram que os hidrogéis nanocompósitos apresentam a mesma estrutura e propriedades do polímero base.

5.5 Estudo da capacidade de adsorção

Como planos iniciais do trabalho desejava-se testar corantes aniônicos e catiônicos, já que, como foram observados nos valores de potencial Zeta na **Tabela 10**, os nanomateriais oxigenados têm tendência a apresentar carga negativa e os nanomateriais aminados, carga positiva. No entanto, testes feitos com corantes aniônicos como vermelho congo, índigo carmim e alaranjado de metila apresentaram mudança na cor da solução quando em contato com os hidrogéis. Esse fenômeno inviabiliza o estudo da adsorção por UV-vis, já que há deslocamentos batocrômicos ou hipsocrômicos (para comprimentos de onda maiores ou menores) dos máximos de bandas de absorbância, impedindo a associação com as curvas de calibração.

Definiu-se então que os estudos seriam feitos apenas com corantes catiônicos, já que testes iniciais não apresentaram mudança de coloração. Portanto, foram feitos testes com dois corantes inicialmente: o azul de metileno (AM) e o rodamina 6G (RG). Entretanto, apesar de ser possível observar ganhos de eficiência de adsorção nas amostras contendo nanomateriais, os valores de adsorção estavam numa faixa muito abaixo do esperado para materiais adsorventes. Dessa maneira, buscou-se um corante em que os hidrogéis demonstrassem valores de remoção comparáveis com a literatura (HAROON et al., 2018; KUMAR et al., 2016; SALZANO DE LUNA et al., 2017; YANG et al., 2022). O corante definido foi o verde malaquita (VM).

Como os resultados de adsorção para AM e RG ficaram abaixo do esperado, apenas o VM foi utilizado para prosseguir com os estudos deste trabalho. Os resultados obtidos para AM e RG estão resumidos no apêndice A.

5.5.1 Eficiência de remoção e capacidade de adsorção

Depois de definidos os parâmetros de concentração de corante e quantidade de adsorvente o primeiro passo para iniciar o estudo de adsorção foi obter uma curva de calibração. Essa curva determina a relação entre a absorbância no λ_{\max} e a concentração do corante através de um fator como visto na **Equação 6**.

A **Figura 10** apresenta os espectros de absorbância e a relação λ_{\max} e concentração para o corante VM. Abaixo dos gráficos apresenta-se fotografias das soluções de VM em diferentes concentrações, onde nota-se que apesar do corante ter o nome de verde malaquita, em solução a sua coloração é azul. É possível observar a variação da coloração nas amostras à medida que a concentração de VM aumenta, indo de um azul mais claro para um azul mais intenso.

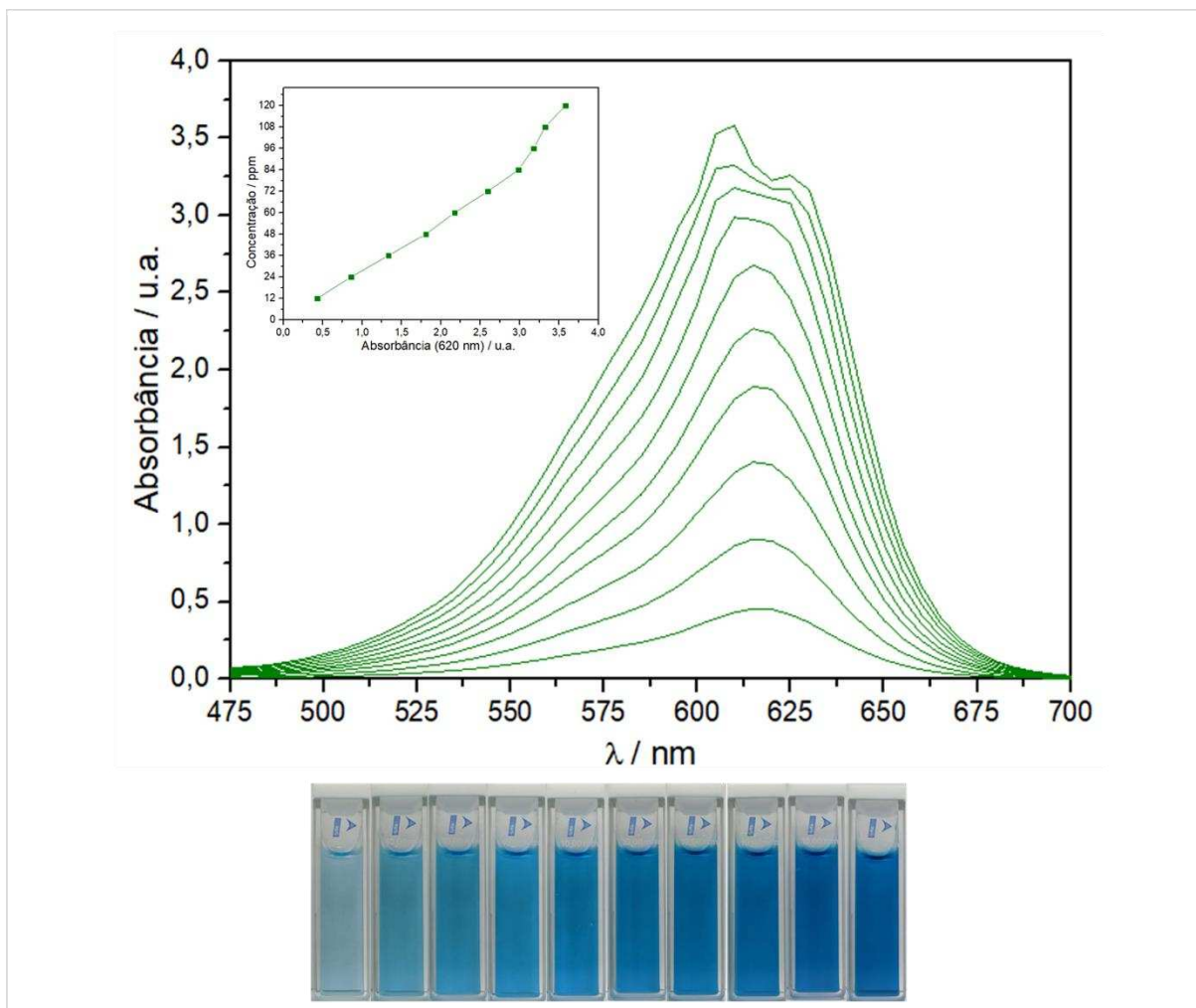


Figura 10 - Espectros de absorvância na região do UV-Vis para soluções aquosas de VM nas concentrações de 12 a 120 ppm (fotografia das amostras com variação de 12 em 12 ppm na parte inferior) e absorvância no λ_{\max} (620 nm) em função da concentração de VM. Amostras e medidas utilizadas para construir a curva de calibração.

As taxas de remoção do corante VM são mostradas na **Figura 11**. A amostra de referência apresentou uma taxa de remoção pequena, (5 ± 1 %), em relação as demais amostras. Nenhum dos hidrogéis compósitos apresentou taxa de remoção menor que a referência. Curiosamente, a taxa de remoção diminui com o aumento da quantidade de nanomaterial para os hidrogéis contendo GOA e NTCOA. As amostras GO-0.25 e GA-0.10 apresentaram as maiores taxas de remoção: 76 e 71% respectivamente. Cabe destacar que as taxas de remoção obtidas pelas amostras GO-0.25 e GA-0.10 são ligeiramente inferiores as observadas na literatura, mas são bem competitivas quando analisadas as capacidades de adsorção, como foi observado na **Tabela 9**.

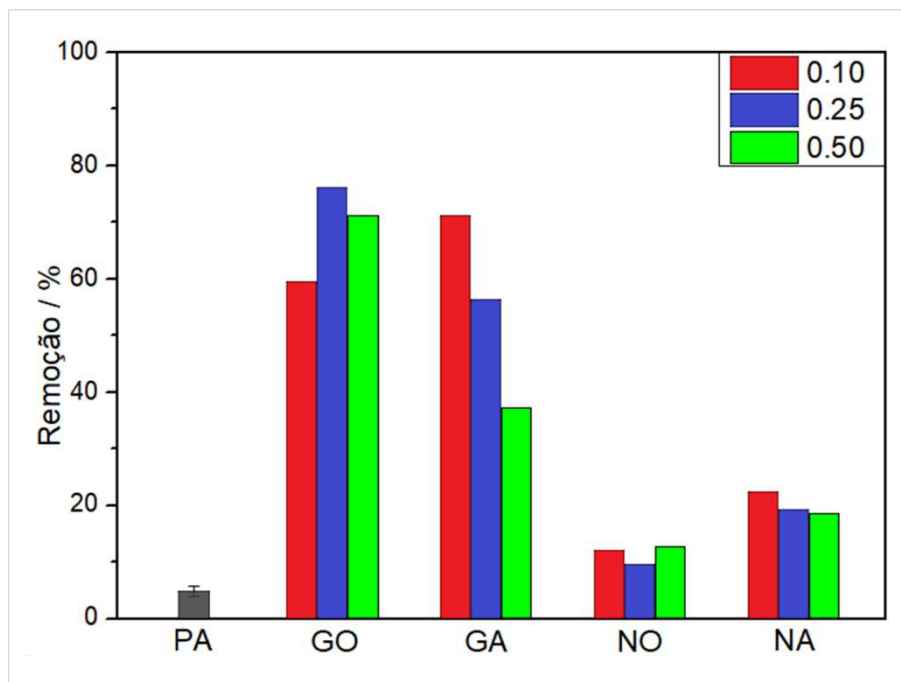


Figura 11 - Eficiência de remoção de VM após 24h de contato para as amostras PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50.

A **Figura 12** mostra a capacidade de remoção em função do tempo de contato dos hidrogéis para o corante VM. A maior parte do corante é removida nas primeiras 6h de contato, como visto nas curvas. Repetindo a tendência dos demais corantes, com o passar do tempo a quantidade de corante removido aumenta até se estabilizar em um certo valor. As capacidades de remoção do VM, bem diferentes dos observados para os demais corantes, apresentam valores comparáveis com os presentes na literatura para sistemas similares, como foi visto na **Tabela 9**. Os valores variam de 17 até 274 mg.g⁻¹ após 24h de contato. O maior valor é da amostra GO-0.25 e o menor da amostra de referência. É importante ressaltar que houve um aumento de 1500% na capacidade de remoção da amostra de referência para o GO-0.25. Para esse corante, todos os hidrogéis apresentaram capacidade de remoção superiores em comparação a referência.

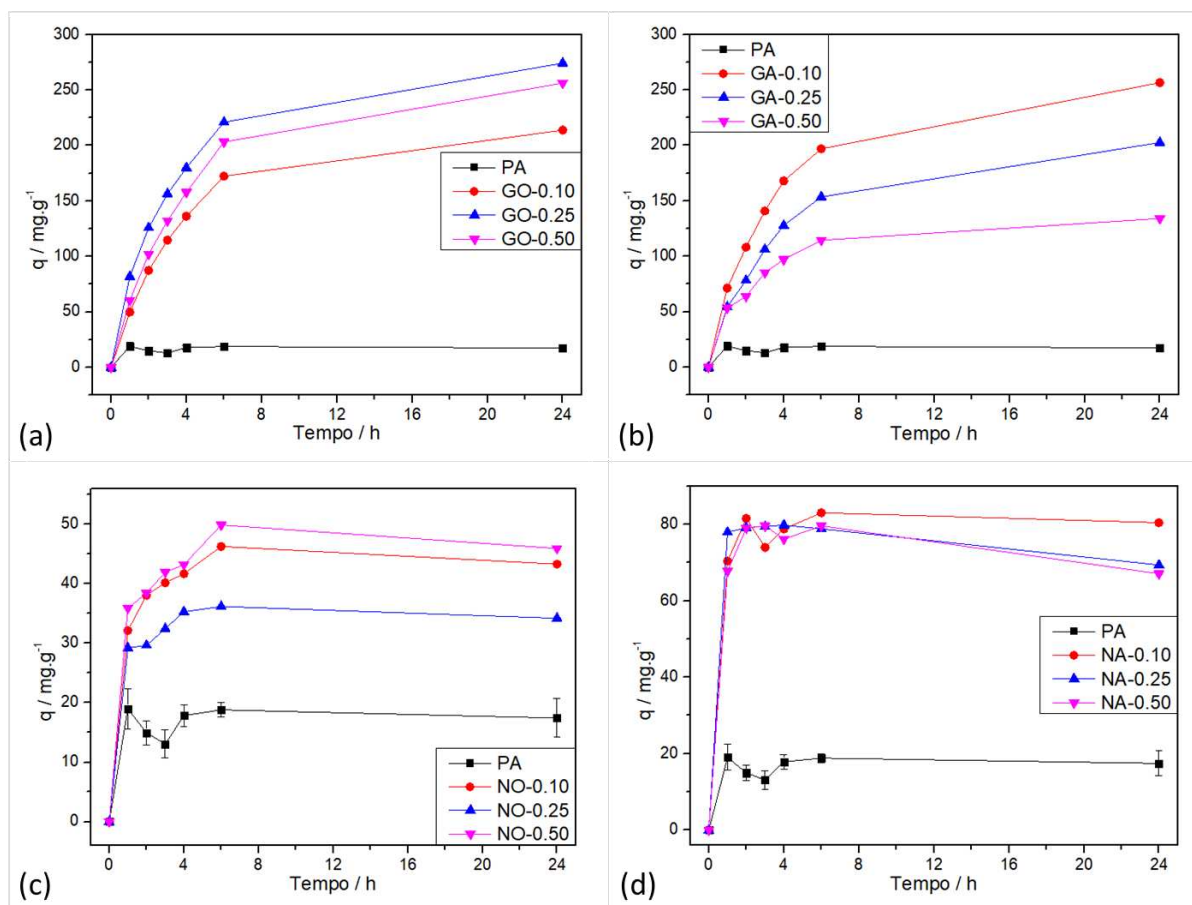


Figura 12 - Capacidade de adsorção de VM em função do tempo de contato para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50 (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50 (c) PA, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50 (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50.

Avaliando-se os resultados nota-se que o material de referência teve um desempenho bem abaixo dos demais hidrogéis e também quando comparado com a literatura. No entanto, é importante ressaltar o papel do polímero nas propriedades de adsorção desses materiais. A estrutura porosa e tridimensional do hidrogel de poli(acrilamida) contribui para uma maior área superficial e, portanto, maior área de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Outro aspecto importante é a praticidade na separação do hidrogel e a água após o processo de adsorção, que pode ser feita através de uma filtração simples. Esta separação não é possível para os nanomateriais puros, que quando dispersos em água são dificilmente extraídos da água por completo.

A **Figura 13** apresenta os resultados da capacidade de adsorção após 24 h de contato dos hidrogéis com melhor performance para cada nanomaterial. Pode-se

notar que as amostras GO-0.25 e GA-0.10 têm capacidades de adsorção consideravelmente maiores em comparação com outros hidrogéis. As propriedades físico-químicas dos nanomateriais à base de carbono foram relatadas na **Tabela 10** e na **Tabela 12**. A **Figura 14** mostra a estrutura do corante VM e modelos simplificados dos nanomateriais funcionalizados, apresentando apenas os grupos funcionais mais típicos. Levando em consideração as estruturas apresentadas em conjunto com os dados apresentados nas **Tabelas 10** e **12** é possível inferir a existência de interações significativas entre os nanomateriais e o corante. Primeiramente, pode-se destacar que a presença de grupos químicos com heteroátomos (O e N) podem contribuir para o mecanismo de adsorção. O VM contém em sua estrutura duas aminas terciárias que podem estar em estado neutro ou catiônico, as quais podem adsorver às funções presentes nos nanomateriais por interações do tipo ligação de hidrogênio, íon dipolo ou mesmo dipolo-dipolo. O VM também contém em sua estrutura anéis aromáticos que podem adsorver aos NMC por interação $\pi-\pi$, já que tanto o grafeno quanto o NTC também apresentam anéis aromáticos.

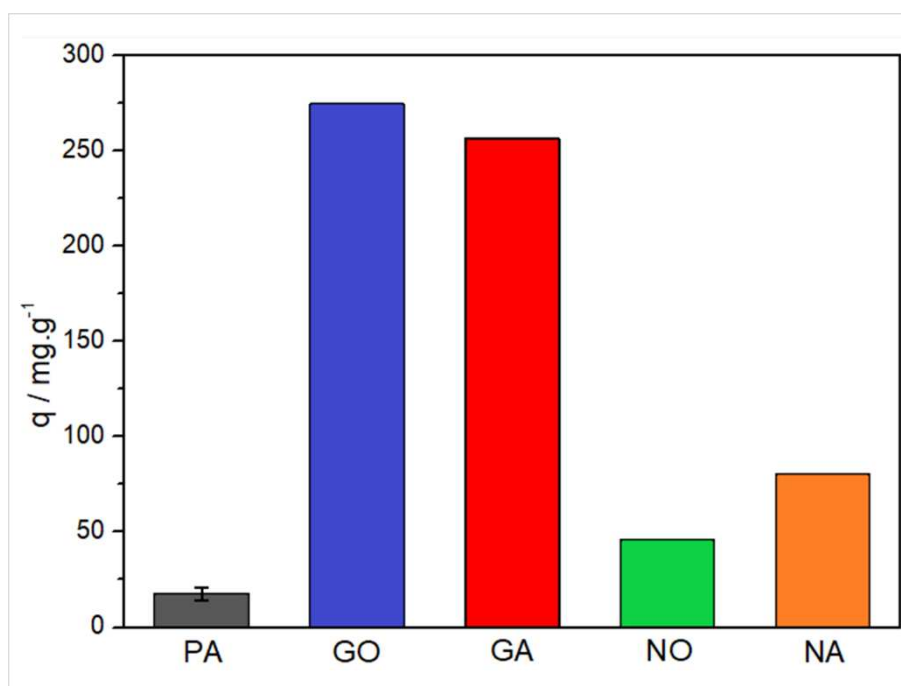


Figura 13 - Capacidade de adsorção de VM após 24h de contato das amostras de hidrogel com melhores resultados: PA, GO-0.25, GA-0.10, NO-0.50 e NA-10.

A **Tabela 9** mostra a grande diferença entre os graus de funcionalização do grafeno e o NTC. Enquanto o GO e GOA apresentam graus de funcionalização de 39%

e 29%, respectivamente, NTCO e NTCOA apresentam níveis 3 a 4 vezes menores de grupos oxigenados e aminados. A **Tabela 12** apresenta os valores de potencial Zeta dos nanomateriais e, apesar de ser considerado um fator importante quando se considera um corante catiônico, não mostra correlação com os resultados de adsorção observados. Os nanomateriais oxidados apresentarem potencial Zeta negativo e os nanomateriais aminados apresentarem potencial Zeta positivo, no entanto ambos os hidrogéis à base de GO e GOA apresentaram altos valores de adsorção, o que demonstra que as cargas totais presentes nas superfícies dos nanomateriais não são um fator determinante para a eficiência de adsorção.

Diante desse cenário, é possível afirmar que os fatores de maior impacto na eficiência de adsorção de VM para os sistemas estudados são a dimensionalidade dos nanomateriais (camada 2D ou tubo 1D) e o percentual de funcionalização. As possíveis interações citadas acima entre o VM e os nanomateriais também tem relevância na eficiência de adsorção.

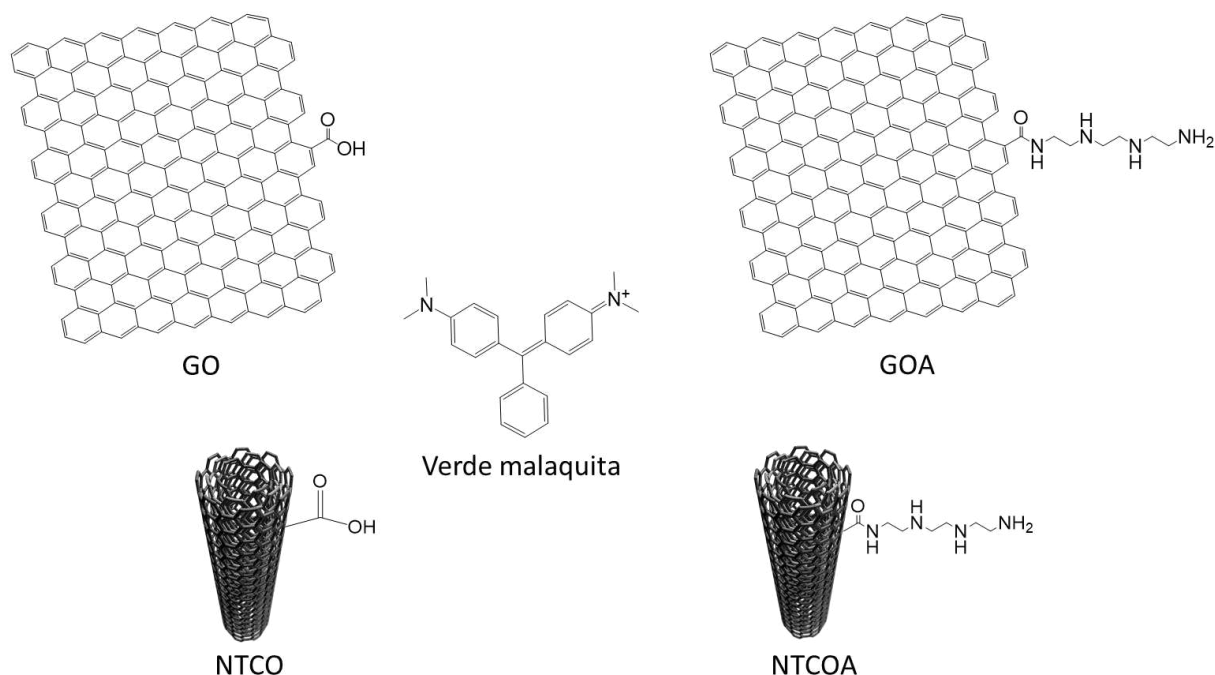


Figura 14 – Estrutura química do corante VM e modelos simplificados do GO, GOA, NTCO e NTCOA com o grupo funcional mais típico.

O destaque nos resultados obtidos para adsorção de VM neste trabalho podem ser considerados como muito relevantes. A capacidade de remoção obtida pela

amostra GO-0.25 é de 274 mg.g⁻¹. Um valor superior ao dobro ou até o quádruplo dos valores obtidos pelo nanocompósito de poli(ácido acrílico), óxido de grafeno e monoacrilóil tetramônio tiacalix[4]areno (NIKNEZHAD; MANSOUR LAKOURAJ, 2021) e pelos aerogéis de óxido de grafeno e lignina aminada (GAO et al., 2015). Já as capacidades de remoção de 289,10 e 265,87 mg.g⁻¹ obtidas nos trabalhos de Zhang *et al* (ZHANG et al., 2017) e Chen *et al* (CHEN et al., 2020) são valores mais próximos aos obtidos neste trabalho.

5.5.2 Estudo da cinética de adsorção

A cinética de adsorção do VM pelo hidrogéis de poliacrilamida foi estudada através do ajuste aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. No entanto, os dados da amostra de referência PA e de dois dos hidrogéis nanocompósitos não se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. O artigo de revisão de Raval, U. Shah e K. Shah (RAVAL; SHAH; SHAH, 2016) coletou informações de uma extensa lista de adsorventes do corante VM. Através das tabelas dessa referência é possível notar que a grande maioria dos adsorventes possuem uma cinética de adsorção ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem, principalmente aqueles contendo nanomateriais em sua composição. Diante deste cenário decidiu-se apresentar aqui apenas os dados de ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

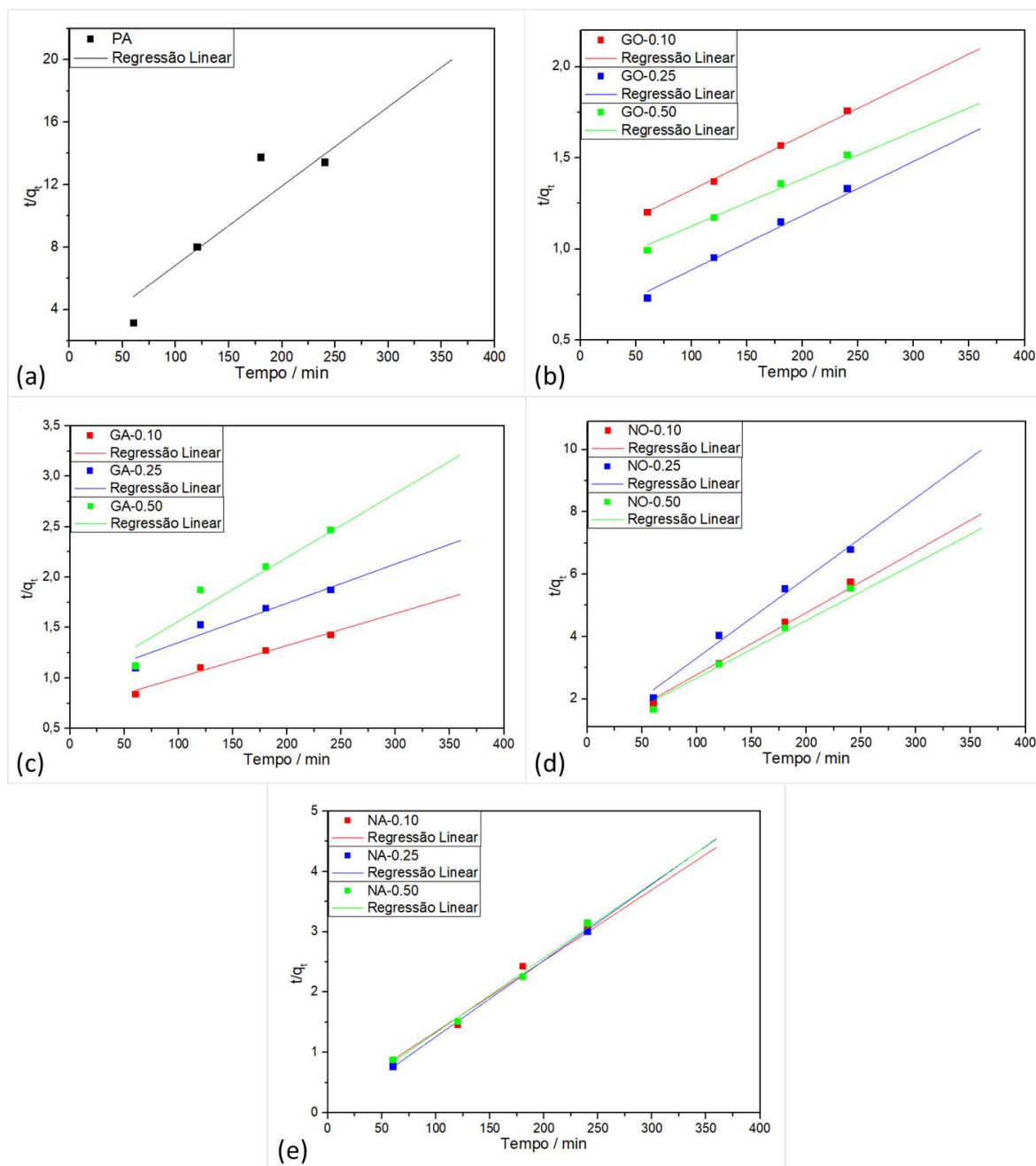


Figura 15 - Ajuste dos dados de adsorção de VM ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, (b) GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, (c) NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50, (d) NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50.

A **Figura 15** apresenta os gráficos de t/q_t em função de t , a fim de avaliar se os hidrogéis se ajustam à cinética de pseudo-segunda ordem, como mostrado na **Equação 4**. As regressões lineares fornecem os parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação R^2 que estão mostrados na **Tabela 13**.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação R^2 para ajuste de cinética de adsorção ao modelo de pseudo-segunda ordem dos hidrogéis estudados.

| Amostras | $k / g \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ | $q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | R^2 |
|----------------|--|---------------------------------------|---------|
| PA | 0.00144739 | 19.72 | 0.89244 |
| GO-0.10 | 0.00000872 | 334.4 | 0.99818 |
| GO-0.25 | 0.00001499 | 336.7 | 0.98932 |
| GO-0.50 | 0.00000781 | 384.6 | 0.98737 |
| GA-0.10 | 0.00001473 | 314.5 | 0.99088 |
| GA-0.25 | 0.00001572 | 257.1 | 0.96262 |
| GA-0.50 | 0.00004333 | 157.7 | 0.95408 |
| NO-0.10 | 0.00048986 | 50.5 | 0.99411 |
| NO-0.25 | 0.00088496 | 38.9 | 0.99438 |
| NO-0.50 | 0.00040822 | 54.3 | 0.98189 |
| NA-0.10 | 0.00081944 | 85.0 | 0.99251 |
| NA-0.25 | 0.00639478 | 80.4 | 0.99999 |
| NA-0.50 | 0.00156401 | 81.0 | 0.99707 |

Conforme visto na **Figura 15** e **Tabela 13**, os valores de R^2 indicam que a cinética de adsorção dos hidrogéis estudados para o corante VM se aproxima de um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Apenas para a amostra de referência, cujo valor de R^2 foi de 0,89244, o ajuste não foi adequado. No entanto, como houve, de maneira geral, bons ajustes para os hidrogéis nanocompósitos, os parâmetros obtidos serão utilizados na discussão desta seção.

Os valores de q_e oriundos do ajuste, comparáveis aos valores de capacidade de adsorção experimental após 24 h de contato mostraram uma mudança de tendência. A amostra GO-0.50 tem o valor de capacidade de adsorção mais alto, 384,6 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto a amostra GO-0.25 vem em segundo lugar com 336,7 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. As constantes de velocidade de adsorção, valores k , indicam que os processos de adsorção de VM nos hidrogéis GO e GOA são mais lentos do que nos hidrogéis NTCO e NTCOA. Além disso, a capacidade de adsorção muito maior dos hidrogéis modificados com grafeno indica que provavelmente o alto teor de grupos funcionais está atuando como sítios ativos para adsorção neste caso. Portanto, um mecanismo de adsorção mais lento, porém mais extenso, está ocorrendo na estrutura altamente funcionalizada em camadas.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho de mestrado foi possível estabelecer a síntese de hidrogéis nanocompósitos pelo método de polimerização *in situ*. Hidrogéis à base de poli(acrilamida) foram sintetizados usando APS e MBA como iniciador e agente de reticulação, respectivamente. Como aditivos, foram utilizados os nanomateriais de carbono funcionalizados GO, GOA, NTCO e NTCOA. Os materiais preparados demonstraram boa estabilidade química e física e os nanomateriais incorporados apresentaram boa homogeneidade, sem lixiviação pós síntese. Foram realizadas caracterizações físico-químicas FTIR, TG/DTG e MEV. No entanto, somente por meio do MEV foi possível observar variações nas características como alteração no aspecto da porosidade e diminuição do diâmetro médio dos poros com a inserção dos NMC. Os resultados de FTIR e TG/DTG indicaram que hidrogéis muito similares foram produzidos com todos os nanomateriais, do ponto de vista destas técnicas.

Os estudos de adsorção realizados para os corantes AM e RG não apresentaram resultados encorajadores, mostrando valores de capacidade de adsorção muito abaixo do esperado para materiais adsorventes. Uma análise físico-química e de microestrutura detalhadas deverá ser realizada em um futuro trabalho, buscando alternativas para trazer o comportamento destes sistemas para dentro de faixas competitivas de adsorção.

O estudo de adsorção de VM, no entanto, demonstrou que a adição de nanomateriais de carbono à matriz de poli(acrilamida) melhoram significativamente as propriedades de adsorção. Os hidrogéis contendo GO e GOA podem ser destacados, pois apresentaram valores de adsorção consideravelmente maiores que as demais amostras. A amostra GO-0.25 levou a eficiência de remoção e capacidade de remoção de 76% e 274 mg.g⁻¹, respectivamente, contra (5 ± 1)% e 17 mg.g⁻¹ da amostra referência (PA). Isso representa um aumento de 71% na eficiência de remoção e um aumento de aproximadamente 1500% na capacidade de remoção do corante VM. Um estudo complementar da cinética de adsorção também foi realizado e verificou-se que a adsorção de VM com os hidrogéis estudados se ajusta ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Por fim, foi possível através deste trabalho estabelecer quais os fatores mais impactaram para o aumento da adsorção do VM pelos hidrogéis com nanomateriais de carbono. Conclui-se que a adsorção foi melhorada através do estabelecimento de interações entre os nanomateriais e o corante, a saber: as ligações de hidrogênio, íon-dipolo, dipolo-dipolo e π - π . Os fatores mais impactantes, parecem ser a organização espacial do grafeno (2D) assim com seu alto grau de funcionalização em relação ao NTC, gerando uma maior quantidade de sítios de adsorção.

Os primeiros desafios encontrados neste trabalho foram a obtenção de um hidrogel estável em que os NMC estivessem bem dispersos e incorporados. Inúmeros fatores podem contribuir para a aglomeração dos NMC, o uso do ultrassom de ponta na síntese dos hidrogéis foi uma alternativa para contornar este problema. O corante VM é um contaminante muito presente na literatura e em aplicações industriais e também conhecido por sua alta toxicidade. A decisão de focar no estudo do VM permitiu que este trabalho evoluísse para resultados de maior relevância.

Como perspectivas futuras é necessário buscar estratégias para enfrentar os desafios encontrados durante o trabalho. Uma primeira sugestão seria a busca de uma matriz polimérica com maior capacidade de adsorção e com uma polimerização menos influente na dispersão dos nanomateriais. Outra sugestão seria direcionar os experimentos para apenas um ou dois nanomateriais a fim ampliar os estudos de adsorção, avaliando parâmetros como concentração de corante, quantidade de adsorvente, pH, temperatura, reuso, dentre outros. Isso tornaria possível o estudo de isotermas de adsorção, assim como explorar mais profundamente a cinética de adsorção dos hidrogéis, permitindo discussões mais profundas sobre os mecanismos de adsorção dos corantes.

REFERÊNCIAS

- ABDI, Jafar; VOSSOUGH, Manouchehr; MAHMOODI, Niyaz Mohammad; ALEMZADEH, Iran. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 1145–1158, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.054.
- ABRAHAM REIFE; HAROLD S. FREEMAN. Environmental chemistry of dyes and pigments. **Wiley-Interscience**. v. 3, part. A, 1. ed.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1, 1996. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-540-38522-6.pdf>.
- AL-AIDY, Hend; AMDEHA, Enas. Green adsorbents based on polyacrylic acid-acrylamide grafted starch hydrogels: the new approach for enhanced adsorption of malachite green dye from aqueous solution. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 101, n. 15, p. 2796–2816, 2020. DOI: 10.1080/03067319.2020.1711896.
- ALI, Imran; ASIM, Mohd; KHAN, Tabrez A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170–183, 2012. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2012.08.028.
- ALLEN, R. L. M. **Colour Chemistry**. Springer US, 1971. DOI: 10.1007/978-1-4615-6663-2.
- ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **J Univ Chem Technol Metall**, v. 40, n. 3, p. 175–192, 2005. Disponível em: <chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://dl.uctm.edu/journal/node/j2005-3/Review.pdf>.
- ARUN PRASAD, A. S.; SATYANARAYANA, V. S. V.; BHASKARA RAO, K. V. Biotransformation of Direct Blue 1 by a moderately halophilic bacterium *Marinobacter* sp. strain HBRA and toxicity assessment of degraded metabolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 674–684, 2013. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2013.09.011.
- BELMA IŞIK YÜRÜKSOY. Swelling Behavior of Acrylamide-2-Hydroxyethyl Methacrylate Hydrogels. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 147–156, 2000.
- BENKHAYA, Said; M' RABET, Souad; EL HARFI, Ahmed. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020. DOI: 10.1016/J.INOCHE.2020.107891.
- BERRADI, Mohamed; HSISSOU, Rachid; KHUDHAIR, Mohammed; ASSOUAG, Mohammed; CHERKAoui, Omar; EL BACHIRI, Abderrahim; EL HARFI, Ahmed.

Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019. DOI: 10.1016/J.HELIYON.2019.E02711.

BOKOBZA, Liliane. Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials. **C**, v. 3, n. 4, p. 10, 2017. DOI: 10.3390/c3020010.

BRODIE, B. C. XXIII. - Researches on the atomic weight of graphite. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 12, n. 1, p. 261–268, 1860. DOI: 10.1039/QJ8601200261.

BURKINSHAW, S. M.; SON, Young A. The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes. **Dyes and Pigments**, v. 87, n. 2, p. 132–138, 2010. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2010.03.009.

CASTRO, Vinícius G.; COSTA, Ingrid B.; MEDEIROS, Felipe S.; SIQUEIRA, Éder J.; KASAMA, Alexander H.; FIGUEIREDO, Kátia C. S.; LAVALL, Rodrigo L.; SILVA, Glaura G. Improved Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Ultra-Low Acid Volume: Effect of Solid/Liquid Interface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2477–2487, 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190166.

CHEN, Hang; LIU, Tanglong; MENG, Yi; CHENG, Yi; LU, Jie; WANG, Haisong. Novel graphene oxide/aminated lignin aerogels for enhanced adsorption of malachite green in wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 603, p. 125281, 2020. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2020.125281.

CHEN, Jingsi; PENG, Qiongyao; THUNDAT, Thomas; ZENG, Hongbo. Stretchable, Injectable, and Self-Healing Conductive Hydrogel Enabled by Multiple Hydrogen Bonding toward Wearable Electronics. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 12, p. 4553–4563, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01239.

CHENAB, Karim Khanmohammadi; SOHRABI, Beheshteh; JAFARI, Amir; RAMAKRISHNA, Seeram. Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100262, 2020. DOI: 10.1016/J.MTCHEM.2020.100262.

CHEQUER, Farah Maria Drumond; OLIVEIRA, Gisele Augusto Rodrigues De; FERRAZ, Elisa Raquel Anastácio; CARDOSO, Juliano Carvalho; ZANONI, Maria Valnice Boldrin; OLIVEIRA, Danielle Palma De. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**, 2013. DOI: 10.5772/53659.

CRINI, Grégorio; LICHTFOUSE, Eric; WILSON, Lee D.; MORIN-CRINI, Nadia. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195–213, 2019. DOI: 10.1007/S10311-018-0786-8/FIGURES/5.

CURVELLO, Rodrigo; RAGHUWANSHI, Vikram Singh; GARNIER, Gil. Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications. **Advances in Colloid and**

Interface Science, v. 267, p. 47–61, 2019. DOI: 10.1016/J.CIS.2019.03.002.

DAI, Liming; CHANG, Dong Wook; BAEK, Jong Beom; LU, Wen. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. **Small**, v. 8, n. 8, p. 1130–1166, 2012. DOI: 10.1002/SMLL.201101594.

DANNO, Akibumi. Gel Formation of Aqueous Solution of Polyvinyl Alcohol Irradiated by Gamma Rays from Cobalt-60. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 13, n. 7, p. 722–727, 1958. DOI: 10.1143/JPSJ.13.722.

DE VASCONCELOS, Cláudia K. B.; MEDEIROS, Felipe S.; DINIZ, Bruna R. S.; VIANA, Marcelo M.; CALIMAN, Vinicius; SILVA, Glaura G. Nanofluids based on hydrolyzed polyacrylamide and aminated graphene oxide for enhanced oil recovery in different reservoir conditions. **Fuel**, v. 310, p. 122299, 2022. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.122299.

DE VOLDER, Michael F. L.; TAWFICK, Sameh H.; BAUGHMAN, Ray H.; HART, A. John. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535–539, 2013. DOI: 10.1126/SCIENCE.1222453/SUPPL_FILE/DEVOLDER.SM.PDF.

DENIZ, Fatih; SAYGIDEGER, Saadet D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. **Bioresour Technol**, v. 101, n. 14, p. 5137–5143, 2010. DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2010.02.004.

DONG, Chencheng; LU, Jie; QIU, Bocheng; SHEN, Bin; XING, Mingyang; ZHANG, Jinlong. Developing stretchable and graphene-oxide-based hydrogel for the removal of organic pollutants and metal ions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 222, n. August 2017, p. 146–156, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.10.011.

DREYER, Daniel R.; PARK, Sungjin; BIELAWSKI, Christopher W.; RUOFF, Rodney S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, 2010. DOI: 10.1039/b917103g.

DUMITRESCU, A. M. et al. Ni ferrite highly organized as humidity sensors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 156, p. 170–179, 2015. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.02.044.

E, Jackcina Stobel Christy; GOPI, Sreerag; A, Rajeswari; G, Sudharsan; PIUS, Anitha. Highly crosslinked 3-D hydrogels based on graphene oxide for enhanced remediation of multi contaminant wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100850, 2019. DOI: 10.1016/J.JWPE.2019.100850.

ELDIN, M. S. Moh.; EL-SHERIF, H. M.; SOLIMAN, E. A.; ELZATAHRY, A. A.; OMER, A. M. Polyacrylamide-grafted carboxymethyl cellulose: Smart pH-sensitive hydrogel for protein concentration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 1, p. 469–479, 2011. DOI: 10.1002/APP.33283.

FATHY, Nady A.; SHOUMAN, Mona A.; ABOELENIN, Reham M. M. Nitrogen and

phosphorous-doped porous carbon xerogels as metal-free catalysts for environmental catalytic peroxide oxidation of 4-nitrophenol. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 836–845, 2016. DOI: 10.1002/APJ.2017.

GAO, Liang; WANG, Yaoguang; YAN, Tao; CUI, Limei; HU, Lihua; YAN, Liangguo; WEI, Qin; DU, Bin. A novel magnetic polysaccharide–graphene oxide composite for removal of cationic dyes from aqueous solution. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 2908–2916, 2015. DOI: 10.1039/C4NJ01792G.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849.

GHALY, AE; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, VV. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, 2013. DOI: 10.4172/2157-7048.1000182.

GRILL, G. et al. Mapping the world's free-flowing rivers. **Nature**, v. 569, n. 7755, p. 215–221, 2019. DOI: 10.1038/s41586-019-1111-9.

HAROON, Muhammad; WANG, Li; YU, Haojie; ULLAH, Raja Summe; ZAIN-UL-ABDIN; KHAN, Rizwan Ullah; CHEN, Qing; LIU, Jian. Synthesis of carboxymethyl starch-g-polyvinylpyrrolidones and their properties for the adsorption of Rhodamine 6G and ammonia. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 150–158, 2018. DOI: 10.1016/J.CARBPOL.2018.01.052.

HASSAAN, Mohamed A.; EL NEMR, Ahmed; MADKOUR, Fedekar F. Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, n. 1, p. 11–19, 2017. DOI: 10.1016/J.EJAR.2016.09.006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998. DOI: 10.1205/095758298529696.

HOFMANN, Ulrich; KÖNIG, Ernst. Untersuchungen über Graphitoxyd. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 234, n. 4, p. 311–336, 1937. DOI: 10.1002/zaac.19372340405.

HOGEMAN, K. E.; GUSTAFSON, G.; BJORLIN, G. Ivalon surgical sponge used as temporary cover of experimental skin defects in rats. A preliminary report. **Acta Chir Scand**, v. 121, p. 83, 1961.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.

İSMAIL, Osman; GÖKÇE KOCABAY, Özlem. Absorption and adsorption studies of polyacrylamide/sodium alginate hydrogels. **Colloid and Polymer Science**, v. 299, n. 5, p. 783–796, 2021. DOI: 10.1007/S00396-020-04796-0/TABLES/3.

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

KAYA, Demet; PEKCAN, Önder; YILMAZ, Yaşar. Direct test of the critical exponents at the sol-gel transition. **Physical Review E**, v. 69, n. 1, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevE.69.016117.

KHATRI, Awais; WHITE, Max; PADHYE, Rajiv; MOMIN, Nasar H. The use of reflectance measurements in the determination of diffusion of reactive dyes into cellulosic fiber. **Color Research & Application**, v. 39, n. 1, p. 63–69, 2014. a. DOI: 10.1002/COL.21764.

KHATRI, Zeeshan; AHMED, Farooq; JHATIAL, Abdul Khaliq; ABRO, Muhammad Ishaque; MAYAKRISHNAN, Gopiraman; KIM, Ick Soo. Cold pad-batch dyeing of cellulose nanofibers with reactive dyes. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 3089–3095, 2014. b. DOI: 10.1007/S10570-014-0320-5/FIGURES/4.

KIRSCHNER, Chelsea M.; ANSETH, Kristi S. Hydrogels in healthcare: From static to dynamic material microenvironments. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 931–944, 2013. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.10.037.

KUMAR, Neeraj; MITTAL, Hemant; PARASHAR, Vyom; RAY, Suprakas Sinha; NGILA, Jane Catherine. Efficient removal of rhodamine 6G dye from aqueous solution using nickel sulphide incorporated polyacrylamide grafted gum karaya bionanocomposite hydrogel. **RSC Advances**, v. 6, n. 26, p. 21929–21939, 2016. DOI: 10.1039/C5RA24299A.

LEE, Hyunjae et al. Wearable/disposable sweat-based glucose monitoring device with multistage transdermal drug delivery module. **Science Advances**, v. 3, n. 3, p. 1–9, 2017. DOI: 10.1126/sciadv.1601314.

LIMA, Meiriane Cristina Faria Soares; AMPARO, Sthéfany Zaida Silva Do; SIQUEIRA, Eder José; MIQUITA, Douglas Rodrigues; CALIMAN, Vinicius; SILVA, Glaura Goulart. Polyacrylamide copolymer/aminated carbon nanotube-based aqueous nanofluids for application in high temperature and salinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 25, p. 46382, 2018. DOI: 10.1002/APP.46382.

LIU, Cuiyun; LIU, Hongyu; TANG, Keyong; ZHANG, Keke; ZOU, Zhaoxiang; GAO, Xiping. High-Strength Chitin Based Hydrogels Reinforced by Tannic Acid Functionalized Graphene for Congo Red Adsorption. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 3, p. 984–994, 2020. DOI: 10.1007/s10924-020-01663-5.

MADDUMA-BANDARAGE, Ujith S. K.; MADIHALLY, Sundararajan V. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 19, p. 50376, 2021. DOI: 10.1002/APP.50376.

MAKHADO, Edwin; PANDEY, Sadanand; RAMONTJA, James. Microwave assisted synthesis of xanthan gum-cl-poly (acrylic acid) based-reduced graphene oxide

hydrogel composite for adsorption of methylene blue and methyl violet from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 255–269, 2018. DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2018.07.104.

NIKNEZHAD, Mahvash; MANSOUR LAKOURAJ, Moslem. Development of pH-sensitive hydrogel nanocomposite based on acrylic acid/ graphene oxide/acryloyl tetra ammonium thiocalix[4]arene for separation of cationic dyes. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 6, p. 1–19, 2021. DOI: 10.1007/S10965-021-02510-4/FIGURES/9.

NUNCIRA, Jesús; SEARA, Luciana Moreira; SINISTERRA, Rubén Dario; CALIMAN, Vinicius; SILVA, Glauro Goulart. Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, n. 5, p. 407–417, 2019. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1695250.

ONDER, Alper; KIVANÇ, Mehmet Rıza; DURMUŞ, Seçil; ILGIN, Pinar; OZAY, Hava; OZAY, Ozgur. Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution Using Hydroxyethyl Starch Hydrogel Improved by Graphene Oxide. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 7, p. 2928–2942, 2022. DOI: 10.1007/S10924-022-02410-8/TABLES/2.

RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116995, 2021. DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2021.116995.

RAVAL, Nirav P.; SHAH, Prapti U.; SHAH, Nisha K. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. **Applied Water Science** 2016 7:7, v. 7, n. 7, p. 3407–3445, 2016. DOI: 10.1007/S13201-016-0512-2.

REID, Andrea J. et al. Emerging threats and persistent conservation challenges for freshwater biodiversity. **Biological Reviews**, 2019. DOI: 10.1111/brv.12480.

RIZWAN, Muhammad; YAHYA, Rosiyah; HASSAN, Aziz; YAR, Muhammad; AZZAHARI, Ahmad Danial; SELVANATHAN, Vidhya; SONSUDIN, Faridah; ABOULOULA, Cheyma Naceur. pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications. **Polymers**, MDPI AG, , 2017. DOI: 10.3390/polym9040137.

SADEGH, Hamidreza; ALI, Gomaa A. M.; GUPTA, Vinod Kumar; MAKHLOUF, Abdel Salam Hamdy; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, Ramin; NADAGOUDA, Mallikarjuna N.; SILLANPÄÄ, Mika; MEGIEL, Elżbieta. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017. DOI: 10.1007/S40097-017-0219-4.

SALEEM, Haleema; ZAIDI, Syed Javaid. Developments in the Application of Nanomaterials for Water Treatment and Their Impact on the Environment. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1764, 2020. DOI: 10.3390/NANO10091764.

SALZANO DE LUNA, Martina; CASTALDO, Rachele; ALTOBELLI, Rosaria;

GIOIELLA, Lucia; FILIPPONE, Giovanni; GENTILE, Gennaro; AMBROGI, Veronica. Chitosan hydrogels embedding hyper-crosslinked polymer particles as reusable broad-spectrum adsorbents for dye removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, p. 347–354, 2017. DOI: 10.1016/J.CARBPOL.2017.09.006.

SHARMA, Jyotshana; SHARMA, Shubhangani; SONI, Vineet. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, p. 101802, 2021. DOI: 10.1016/J.RSMA.2021.101802.

SOPHIA A., Carmalin; LIMA, Eder C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 2018. DOI: 10.1016/J.ECOENV.2017.12.026.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898. DOI: 10.1002/cber.18980310237. neliibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cber.18980310237. Acesso em: 6 jun. 2021.

TAN, Kok Bing; VAKILI, Mohammadtaghi; HORRI, Bahman Amini; POH, Phaik Eong; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; SALAMATINIA, Babak. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 2015. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2015.07.009.

ULLAH, Faheem; OTHMAN, Muhammad Bisyrul Hafi; JAVED, Fatima; AHMAD, Zulkifli; AKIL, Hazizan Md. Classification, processing and application of hydrogels: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 57, p. 414–433, 2015. DOI: 10.1016/j.msec.2015.07.053.

VALENCIA, Jesús Andrés Nuncira. **Nanofluidos contendo nanomateriais de carbono aminados: Preparo e propriedades**. 2021. Tese (Doutorado) - Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VAN BEMMELEN, J. M. Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 5, n. 1, p. 466–483, 1894. DOI: 10.1002/zaac.18940050156.

VIANA, Marcelo M.; DO AMPARO, Sthéfany Z. S.; LIMA, Meiriane C. F. S.; LOPES, Raquel C. F. G.; VASCONCELOS, Cláudia K. B.; CALIMAN, Vinicius; SILVA, Glaura G. Microwave-assisted synthesis of polyacrylamide-aminated graphene oxide hybrid hydrogel with improved adsorption properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104415, 2020. DOI: 10.1016/J.JECE.2020.104415.

VÖRÖSMARTY, C. J. et al. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature**, v. 467, n. 7315, p. 555–561, 2010. DOI: 10.1038/nature09440.

VÖRÖSMARTY, Charles J.; GREEN, Pamela; SALISBURY, Joseph; LAMMERS, Richard B. Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth. **Science**, v. 289, n. 5477, p. 284 LP – 288, 2000. DOI: 10.1126/science.289.5477.284.

WEERASUNDARA, Lakshika; GABRIELE, Bartolo; FIGOLI, Alberto; OK, Yong Sik; BUNDSCHUH, Jochen. Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 17, p. 1970–2014, 2020. DOI: 10.1080/10643389.2020.1776055.

YAGUB, Mustafa T.; SEN, Tushar Kanti; AFROZE, Sharmeen; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014. DOI: 10.1016/J.CIS.2014.04.002.

YANG, Yinchuan et al. Hydrogels for the removal of the methylene blue dye from wastewater: a review. **Environmental Chemistry Letters** 2022 20:4, v. 20, n. 4, p. 2665–2685, 2022. DOI: 10.1007/S10311-022-01414-Z.

YI, Ju Zhen; ZHANG, Li Ming. Studies of sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. I. Swelling and rheological properties of hydrogels. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3215–3221, 2007. DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.05.023.

ZHANG, Bin; DONG, Xia; YU, Dan; HE, Jinxin. Stabilization mechanisms of C.I. Disperse Red 60 dispersions in the presence of its dye–polyether derivatives. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 405, p. 65–72, 2012. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2012.04.038.

ZHANG, Jing; LIU, Mao; LIU, Zhijie; YANG, Tao; HE, Qiulai; YANG, Kai; WANG, Hongyu. Studies of malachite green adsorption on covalently functionalized Fe₃O₄@SiO₂–graphene oxides core–shell magnetic microspheres. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 82, n. 2, p. 424–431, 2017. DOI: 10.1007/S10971-017-4307-1/TABLES/1.

ZHAO, Wen Sheng; FU, Kai; WANG, Da Wei; LI, Meng; WANG, Gaofeng; YIN, Wen Yan. Mini-Review: Modeling and Performance Analysis of Nanocarbon Interconnects. **Applied Sciences** 2019, v. 9, n. 11, p. 2174, 2019. DOI: 10.3390/APP9112174.

ZHAO, Xin; WU, Hao; GUO, Baolin; DONG, Ruonan; QIU, Yusheng; MA, Peter X. Antibacterial anti-oxidant electroactive injectable hydrogel as self-healing wound dressing with hemostasis and adhesiveness for cutaneous wound healing. **Biomaterials**, v. 122, p. 34–47, 2017. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2017.01.011.

APÊNDICE A

A taxa de remoção e capacidade de adsorção em termos de tempo de contato para os corantes AM e RG foram investigados para todos os hidrogéis sintetizados. Os dados a seguir foram apresentados setorizando os corantes e nanomateriais utilizados em estudo.

A **Figura 16** apresenta os espectros de absorvância e a relação λ_{\max} e concentração para o corante AM. Os dados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção apresentados durante o trabalho foram determinados através dessa relação, já que os dados coletados durante os estudos foram de absorvância. É possível também observar a variação da coloração nas amostras à medida que a concentração de AM aumenta, indo de um azul mais claro para um azul mais intenso.

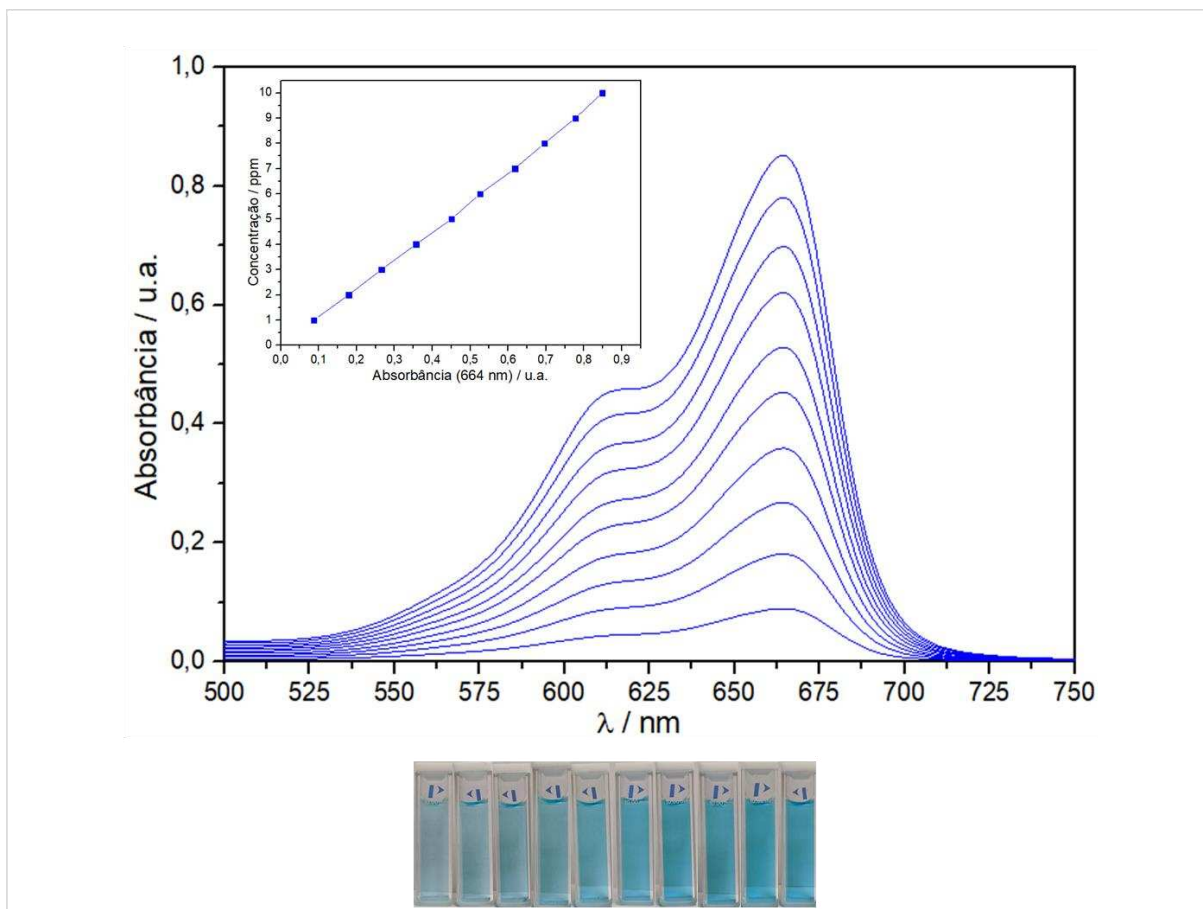


Figura 16 – Espectros de absorvância na região do UV-Vis para soluções aquosas de AM nas concentrações de 1 a 10 ppm (fotografia das amostras com variação de 1 em 1 ppm na parte inferior) e absorvância no λ_{\max} (664 nm) em função da concentração de AM.

A **Figura 17** apresenta os espectros de absorvância e a relação λ_{\max} e concentração para o corante RG. É possível também observar a variação da coloração nas amostras à medida que a concentração de RG aumenta, indo de um laranja mais claro para um laranja mais intenso.

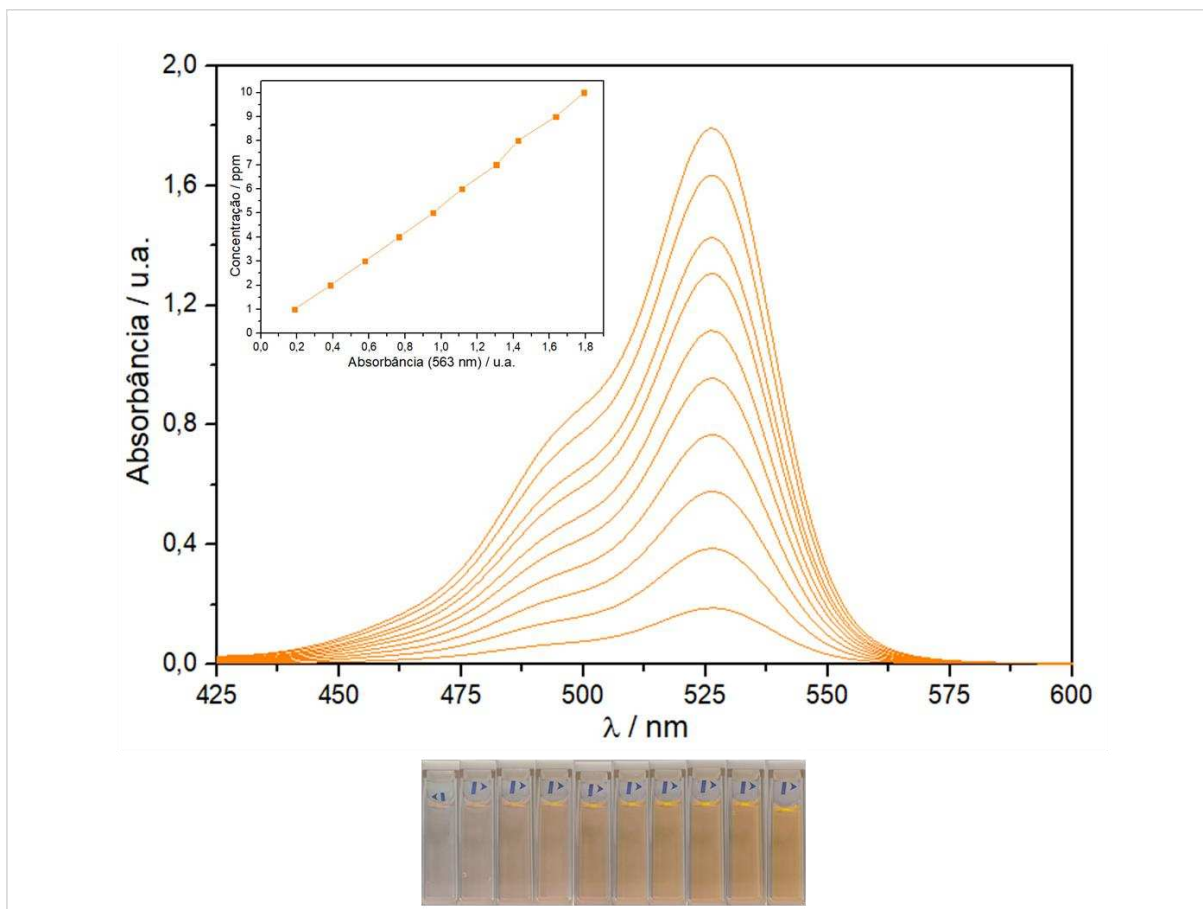


Figura 17 - Espectros de absorvância na região do UV-Vis para soluções aquosas de RG nas concentrações de 1 a 10 ppm (fotografia das amostras com variação de 1 em 1 ppm na parte inferior) e absorvância no λ_{max} (526 nm) em função da concentração de RG.

A **Figura 18** apresenta os dados de eficiência de remoção para o AM e RG, após 24h de contato. Na **Figura 18(a)** é possível observar que a medida em que a quantidade de nanomaterial presente na amostra aumenta, a taxa de remoção do AM também aumenta. E de maneira geral a eficiência diminui na seguinte ordem: GO>GA>NO>NA. Cabe destacar que a maior taxa de remoção obtida foi a da amostra GO-0.50, um valor de 86%, ou seja, 57% maior que taxa de remoção da amostra de referência (PA). As amostras GO-0.10, GA-0.10, NO-0.10, NO-0.25, NA-0.10, NA-0.25 obtiveram taxas de remoção menores que a referência.

A **Figura 18(b)** contém as taxas de remoção para o corante RG. A tendência observada para AM não é a mesma observada para esse corante. As amostras GO-0.50 e GA-0.50 apresentaram as maiores taxas de remoção: 56 e 50% respectivamente. A amostra de referência (PA) apresentou uma taxa de remoção de

(33 ± 2) %. As amostras GO-0.10, GO-20, GA-0.10 apresentaram taxas de remoção similares ou menores que a referência.

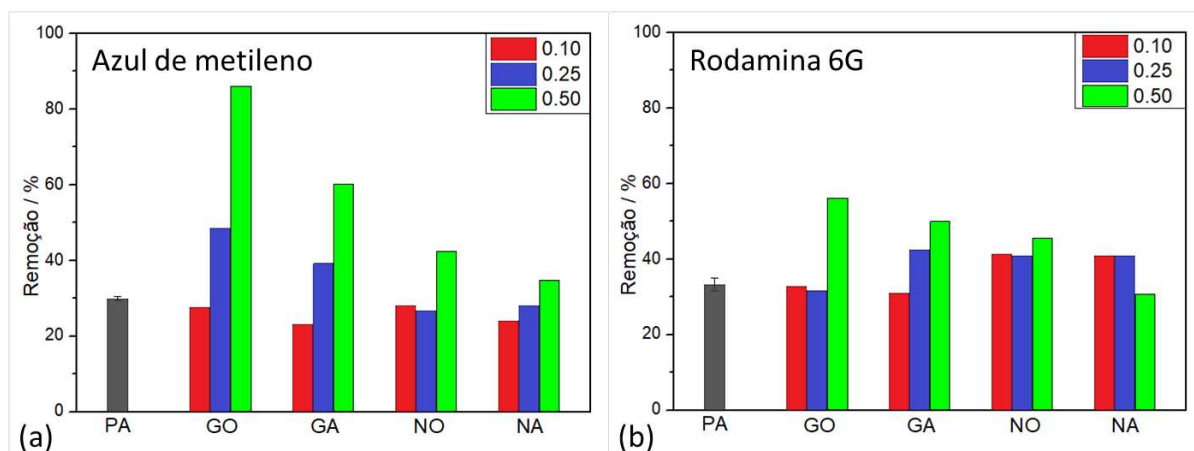


Figura 18 - Eficiência de remoção de (a) AM e (b) RG após 24h de contato para as amostras PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50.

As **Figuras 19 e 20** apresentam os dados de capacidade de remoção (mg.g^{-1}) para AM e RG. A capacidade de remoção dos hidrogéis para o corante AM está presente na **Figura 19**. É possível observar que de maneira geral para todas as curvas, a maior parte do corante é removida nas primeiras 6h de contato. Em todos os casos a quantidade corante removido aumenta com o tempo diminuindo de intensidade até chegar a um valor estável. As capacidades de remoção de AM variam de 0,77 até $2,87 \text{ mg.g}^{-1}$ após 24h de contato. O maior valor é da amostra GO-0.50 e o menor da GA-0.10. Avaliando as curvas apresentadas, nota-se que as amostras GO-0.10, GA-0.10, NO-0.10, NO-0.25, NA-0.10 e NA-0.25 apresentam capacidades de remoção menores em relação a amostra de referência (PA).

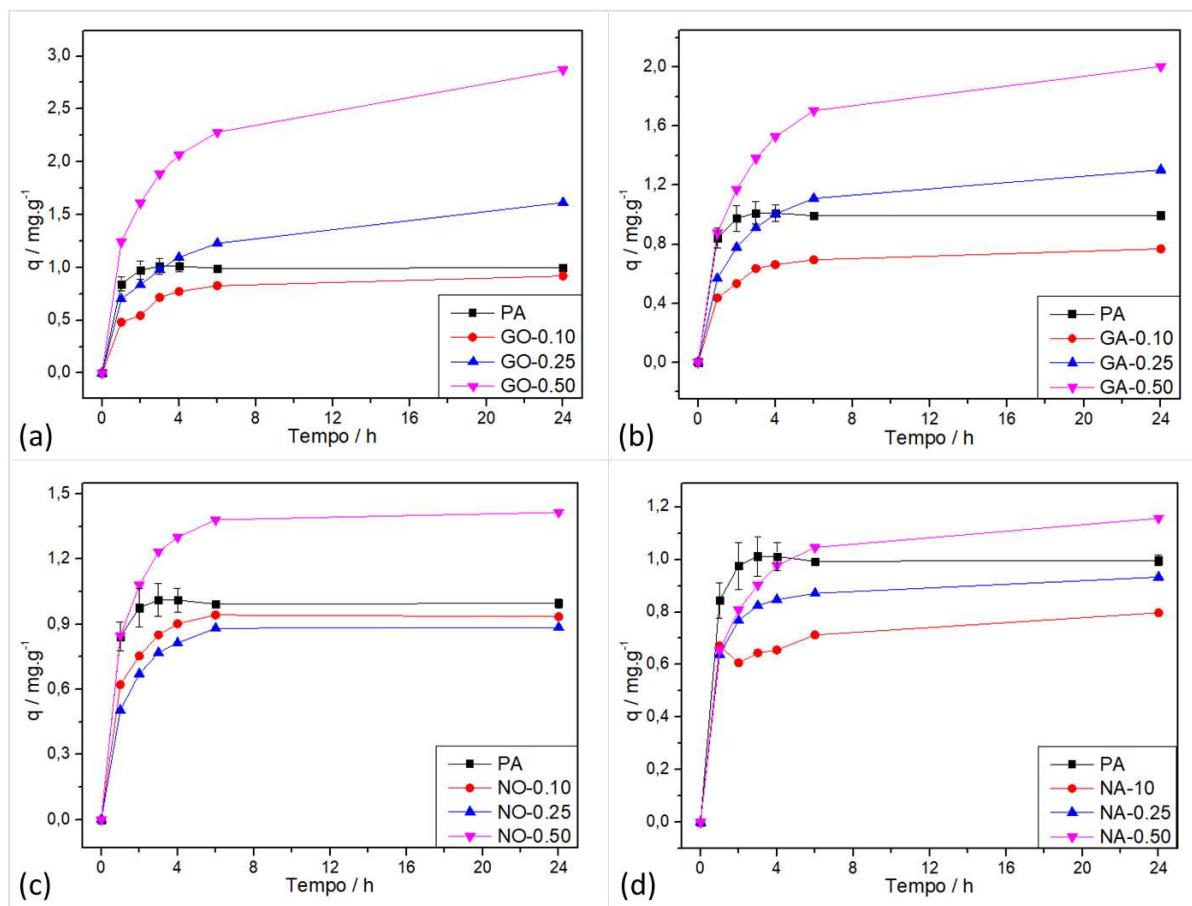


Figura 19 - Capacidade de adsorção de AM em função do tempo de contato para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50 (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50 (c) PA, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50 (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50.

A **Figura 20** mostra a capacidade de remoção em função do tempo de contato dos hidrogéis para o corante RG. É possível observar que de maneira geral, para todas as curvas, a maior parte do corante é removida nas primeiras 4h de contato. De forma genérica, assim como no corante AM, a quantidade corante removida aumenta com o tempo e tende a se estabilizar em um determinado valor. As capacidades de remoção da RG variam de 1,02 até 1,87 mg.g^{-1} após 24h de contato. O maior valor é da amostra GO-0.50 e o menor da NA-0.50. Avaliando as curvas apresentadas, nota-se que as amostras GO-0.10, GO-0.25, GA-0.10 e NA-0.50 apresentam capacidades de remoção menores em relação a amostra de referência (PA)

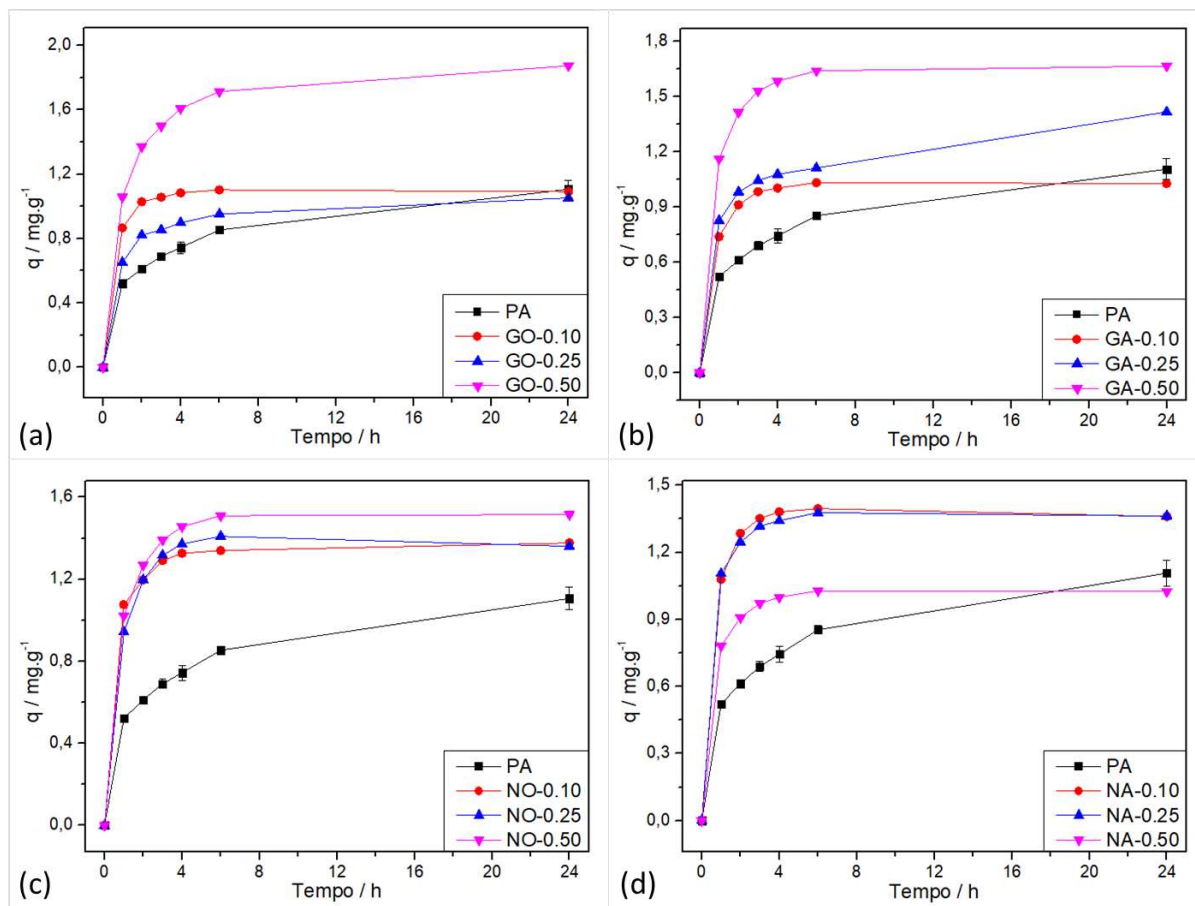


Figura 20 - Capacidade de adsorção de RG em função do tempo de contato para as amostras (a) PA, GO-0.10, GO-0.25, GO-0.50 (b) PA, GA-0.10, GA-0.25, GA-0.50 (c) PA, NO-0.10, NO-0.25, NO-0.50 (d) PA, NA-0.10, NA-0.25 e NA-0.50.