

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BRENDA ALVARIZA VARGAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA COM
POTENCIAL PARA PURIFICAÇÃO DA ÁGUA**

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BRENDA ALVARIZA VARGAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA COM
POTENCIAL PARA PURIFICAÇÃO DA ÁGUA.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
junto à atividade de ensino “Trabalho de
Conclusão de Curso – QUI” do Curso de
Química, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Química Industrial

Prof. Dr. Douglas Gamba
Departamento de Química Orgânica
Orientador

Prof.^a. Dr.^a Fernanda Cortez Lopes
Departamento de Biofísica
Co-orientadora

Porto Alegre, 2024

CIP - Catalogação na Publicação

Vargas, Brenda

Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida com potencial para purificação de água / Brenda Vargas. -- 2024.

62 f.

Orientadora: Douglas Gamba.

Coorientadora: Fernanda Lopes.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Técnicas de polimerização. 2. Volume de expansão. 3. Caracterização. 4. Polimerização em emulsão. 5. Polimerização em solução. I. Gamba, Douglas, orient. II. Lopes, Fernanda, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

Brenda Alvariza Vargas

Síntese e caracterização de hidrogéis de poli(acrilamida) com potencial para purificação de água

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Prof. Dr. Douglas Gamba
Departamento de Química Orgânica
Orientador

Prof.^a. Dr.^a Fernanda Cortez Lopes
Departamento de Biofísica
Co-orientadora

Aprovada em: Porto Alegre, 16 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Douglas Gamba – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Nome e titulação do orientador
Instituição do orientador

Dra. Silma Corrêa – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Nome e titulação do membro da banca
Instituição do membro da banca

Dra. Rosane Soares – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Nome e titulação do membro da banca
Instituição do membro da banca

RESUMO

A crescente demanda por água potável e preocupação com a contaminação hídrica impulsionam a busca por novas tecnologias de purificação da água. Este trabalho apresenta um estudo investigativo sobre a preparação de hidrogéis de poliacrilamida com propriedades antimicrobianas, visando sua aplicação na purificação da água. Foram utilizadas duas técnicas distintas de polimerização: emulsão inversa e polimerização em solução. Os hidrogéis sintetizados a partir da polimerização em emulsão inversa foram submetidos a testes de volume de expansão para avaliar a sua capacidade de absorção de água e também foram realizados testes microbiológicos para avaliar a sua propriedade antimicrobiana. Além disso, foi analisada a influência da variação do agente reticulante e do monômero catiônico nas propriedades dos hidrogéis sintetizados. Os resultados obtidos indicam que a escolha dos métodos de polimerização e a variação dos componentes influenciam significativamente nas características e a eficiência dos hidrogéis. As análises termogravimétricas (TGA) em geral mostraram três faixas principais de perda de massa para o hidrogel: perda inicial devido à evaporação de água e solventes, degradação térmica da poliacrilamida, com rompimento dos grupos laterais e rompimento da cadeia principal da poliacrilamida. Constatou-se com os dados obtidos que o reticulante aumenta a estabilidade térmica da molécula, elevando a temperatura de perda de massa: quanto maior a quantidade de reticulante adicionada, maior será a temperatura de degradação do polímero. As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) evidenciaram a influência da quantidade de CAETA e do reticulante sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) de hidrogéis de poliacrilamida (PAM). Hidrogéis sem reticulante mostram que para maiores quantidades de CAETA em sua composição menores serão as T_g 's observadas. Para estruturas de poliacrilamida onde houve apenas a adição de reticulante, sem CAETA, foi constatado que a presença de agente reticulante aumenta a T_g da molécula. Também foi observado que nos hidrogéis com 10% de CAETA, o aumento do reticulante continua a elevar a T_g , mas a presença de CAETA resulta em T_g inferiores em comparação com amostras onde o reticulante foi adicionado sem CAETA. Com os espectros de RMN a se confirmou a estrutura esperada para os polímeros. Também foi observado que reações com CAETA, sem agente reticulante, apresentou sinais do monômero catiônico não polimerizado evidenciando uma possível polimerização incompleta.

Palavras-chave: tecnologia de purificação da água; hidrogéis de poliacrilamida; polimerização em emulsão inversa.

ABSTRACT

The increasing demand for potable water and concerns over water contamination drive the search for new water purification technologies. This study investigates the preparation of antimicrobial polyacrylamide hydrogels for water purification applications. Two distinct polymerization techniques were employed: inverse emulsion and solution polymerization. Hydrogels synthesized via inverse emulsion polymerization were subjected to volume expansion tests to evaluate their water absorption capacity, and microbiological tests were conducted to assess their antimicrobial properties. Additionally, the impact of variations in the crosslinking agent and cationic monomer on the properties of the synthesized hydrogels was analyzed. The results indicate that the choice of polymerization methods and component variations significantly affect the characteristics and efficiency of the hydrogels. Thermogravimetric analyses (TGA) generally show three main mass loss ranges for the hydrogel: initial loss due to the evaporation of water and solvents, thermal degradation of polyacrylamide with the breakdown of side groups, and the breakdown of the polyacrylamide main chain. The obtained data indicate that the crosslinker increases the thermal stability of the molecule, raising the mass loss temperature: the higher the amount of crosslinker added, the higher the polymer degradation temperature. However, the cationic monomer can decompose at lower temperatures, releasing volatile products. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses highlight the influence of CAETA and the crosslinker on the glass transition temperature (T_g) of polyacrylamide (PAM) hydrogels. Hydrogels without a crosslinker show that higher amounts of CAETA result in lower observed T_g values. For polyacrylamide structures with only a crosslinker added, without CAETA, it was found that the presence of the crosslinking agent increases the T_g of the molecule. It was also observed that in hydrogels with 10% CAETA, increasing the crosslinker continues to raise the T_g , but the presence of CAETA results in lower T_g values compared to samples where the crosslinker was added without CAETA. NMR spectra confirmed the expected structure for the polymers. It was also observed that reactions with CAETA, without a crosslinking agent, showed signals of non-polymerized cationic monomer, indicating possible incomplete polymerization.

Keywords: water purification technology; polyacrylamide hydrogels; inverse emulsion polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas envolvidas na floculação de partículas por adsorção polimérica: (a) mistura, (b) adsorção, (c) Rearranjo das cadeias adsorvidas e (d) floculação por “bridging flocculation” .	14
Figura 2 - Comparativo de estruturas do hidrogel químico e do hidrogel físico.	14
Figura 3 - Classificação dos hidrogéis a partir de suas propriedades.	15
Figura 4 - Exemplo de uma estrutura reticulada antes de reter a água e após a retenção de água.	16
Figura 5 - Emulsão inversa: água em óleo.	18
Figura 6 - Emulsão convencional: óleo em água.	19
Figura 7 - Síntese de poliacrilamida catiônica.	20
Figura 8 - Hidrogel a base de poliacrilamida sintetizado via polimerização em solução. Onde em (a) foi utilizado apenas o monômero acrilamida (PAMS) e (b) além da acrilamida, foi adicionado o monômero cloreto de acrilóilóxi- <i>etil</i> -trimetilamônio na proporção de 10%.	27
Figura 9 - Hidrogel à base de poliacrilamida a partir da polimerização em emulsão inversa com 0%, 10% e 20% de monômero catiônico respectivamente.	28
Figura 10 - Formação de hidrogel através da reação de polimerização em emulsão inversa sem adição de reticulante.	29
Figura 11 - Hidrogel à base de poliacrilamida a partir da polimerização em emulsão inversa com 20% de monômero catiônico e 0%, 5% e 10% de reticulante respectivamente.	30
Figura 12 - Hidrogel à base de poliacrilamida a partir da polimerização em emulsão inversa com 0%, 10% e 20% de monômero catiônico e 5% de reticulante respectivamente.	30
Figura 13 - Hidrogel à base de poliacrilamida a partir da polimerização em emulsão inversa com 0%, 10% e 20% de monômero catiônico e 10% de reticulante respectivamente.	31
Figura 14 - Formação de hidrogel através da reação de polimerização em emulsão inversa com reticulante.	31
Figura 15 - Espectro de RMN 1H do polímero PAM.	32

Figura 16 - Espectro de RMN 1H do polímero PAMC10.....	33
Figura 17 - Espectro de RMN 1H do polímero PAMC20.....	34
Figura 18 - Termograma comparativo de todos os produtos obtidos por diferentes processos.....	36
Figura 19 - Termograma comparativo da análise da variação de CAETA em polímeros lineares sintetizados a partir da polimerização em emulsão inversa.....	39
Figura 20 - Termograma comparativo de polímeros reticulados e sem CAETA.....	40
Figura 21 - Termograma comparativo de polímeros com 10% de CAETA e reticulantes 5% e 10% em mol.	41
Figura 22 - Termograma comparativo de polímeros com 20% de CAETA e reticulantes 5% e 10% em mol.	42
Figura 23 - Figura 23 - Altura inicial dos hidrogéis secos produzidos a partir das reações (a)PAMR5 (b) PAMR10, (c) PAMC10R5, (d) PAMC20R5, (e) PAMC10R10 e (f) PAMC20R10.....	43
Figura 24 - Altura final dos hidrogéis hidratados após 24 horas. Onde (a) PAMR5 (b) PAMR10 (c) PAMC10R5 (d) PAMC20R5 (e) PAMC10R10 e (f) PAMC20R10.	43
Figura 25 - Comparativo dos percentuais de volume expandido após 24h para cada hidrogel hidratado.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades de reagentes adicionadas para a síntese da poliacrilamida reticulada com MBA e CAETA em diferentes percentuais.	23
Tabela 2 - Quadro geral das reações abordadas neste trabalho, quantidades pesadas e rendimentos obtidos.	26
Tabela 3 - Valores de perda de massa da figura 18 - Termograma comparativo entre todos os produtos obtidos por diferentes processos.	36
Tabela 4 - Valores de perda de massa das amostras com variação no percentual de reticulante, sem CAETA.	37
Tabela 5 - Valores de perda de massa das amostras com variação no percentual de reticulante e 10 % de CAETA.	37
Tabela 6 - Tabela contendo os valores de perda de massa das amostra com variação no percentual de reticulante e mantendo 20 % de CAETA.	38
Tabela 7 - Valor unitário para produção de 555g de hidrogel.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Organização das Nações Unidas (ONU)
Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN)
Cloreto de acrilóilóxi-etil-trimetilamônio (CAETA)
N,N-metilenobisacrilamida (MBA)
Poliacrilamida linear em solução (PAMS)
Poliacrilamida linear em solução com 10% em mol de CAETA (PAMSC10)
Poliacrilamida linear em emulsão (PAM)
Poliacrilamida linear em emulsão com 10% em mol de CAETA (PAMC10)
Poliacrilamida linear em emulsão com 20% em mol de CAETA (PAMC10)
Poliacrilamida linear com 5% de reticulante (PAMR5)
Poliacrilamida linear com 10% de reticulante (PAMR10)
Poliacrilamida linear com 10% de CAETA e 5% de reticulante (PAMC10R5)
Poliacrilamida linear com 20% de CAETA e 5% de reticulante (PAMC20R5)
Poliacrilamida linear com 10% de CAETA e 10% de reticulante (PAMC10R10)
Poliacrilamida linear com 20% de CAETA e 5% de reticulante (PAMC20R10)
Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-1H)
Análise termogravimétrica (TGA)
Calorimetria diferencial de varredura (DSC)
Temperatura de transição vítrea (Tg)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS HIDROGÉIS	14
3.2 PROCESSO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA PELO HIDROGEL	16
3.3 PROCESSO DE FORMAÇÃO DE UM HIDROGEL SINTÉTICO	16
3.4 TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO	17
3.4.1 Polimerização radicalar	17
3.4.2 Polimerização em solução	17
3.4.3 Polimerização em emulsão	18
3.5 VOLUME DE EXPANSÃO	19
3.6 HIDROGEL COM AÇÃO ANTIMICROBIANA	19
3 OBJETIVOS	21
4 METODOLOGIA	22
4.1 SÍNTESE DO HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA	22
4.1.1 Síntese da poliacrilamida linear em solução (PAMS)	22
4.1.2 Síntese da poliacrilamida linear em emulsão (PAM)	23
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	24
4.3 ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	24
4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	24
4.5 VOLUME DE EXPANSÃO	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO ASPECTO FÍSICO DOS HIDROGÉIS OBTIDOS ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO.	26
5.2 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO ASPECTO FÍSICO DOS HIDROGÉIS OBTIDOS ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO INVERSA.	27
6 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS SINTETIZADOS	32
6.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN- ¹ H)	32
6.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	34
6.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	38
7 VOLUME DE EXPANSÃO	43
8 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIMICROBIANO DO HIDROGEL	45
9 IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL	46
10 IMPACTO TECNOLÓGICO	47
11 CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
APÊNDICE A – TERMOGRAMA COMPARATIVO DAS AMOSTRAS RETICULADAS E SEM CAETA.	52
APÊNDICE B - TERMOGRAMA COMPARATIVO DAS AMOSTRAS CONTENDO 10% DE CAETA PARA 5% E 10 % DE RETICULANTE.	53
APÊNDICE C - TERMOGRAMA COMPARATIVO DAS AMOSTRAS CONTENDO 20% DE CAETA PARA 5 E 10 % DE RETICULANTE.	54

1. INTRODUÇÃO

A demanda crescente por recursos naturais, impulsionada pelo desenvolvimento econômico, coloca a água em risco de escassez. A água foi pauta da conferência da Organização das Nações Unidas (ONU) realizada em março de 2023 em que, segundo a ONU, “*devido à crise climática e ao mau uso de recursos hídricos, dois terços da população mundial podem sofrer com escassez até 2025*”. Portanto, o aprimoramento de métodos para purificação da água e seu reaproveitamento para que possamos pôr em prática um desenvolvimento sustentável e reduzirmos os impactos da crise global é de extrema importância.

Nos últimos meses de 2023 os efeitos do fenômeno *El Niño* provocaram alterações climáticas, como ocorrências de chuvas e vazões acima da média no sul do Brasil causando inundações, enquanto na região norte e nordeste do país foi observada a ocorrência de seca. Após a ocorrência de enchentes e alagamentos algumas comunidades ficam sem acesso à água potável e há grandes riscos de contaminação por vírus, bactérias e metais pesados, causando graves problemas à saúde. Uma alternativa para esta problemática seria o desenvolvimento de um sistema de purificação de água que seja prático, rápido e de fácil transporte. Essas alterações climáticas também tiveram impactos negativos em diversos setores industriais, dentre eles a agropecuária. Segundo o Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN), em boletim publicado em outubro de 2023:

Dos 144 municípios do Pará, por exemplo, 55 sentiram os impactos da estiagem no mês de setembro. Deste total, 22 municípios estão com mais de 80% das áreas agroprodutivas afetadas, e outros 20 tiveram entre 60% e 80% das áreas destinadas à produção agrícola e à pecuária comprometidas pelas consequências da seca extrema.

Neste trabalho será apresentada uma tecnologia com a proposta para filtração e com potencial de descontaminação da água. Trata-se do desenvolvimento de um hidrogel, um material composto por uma rede tridimensional de polímeros de origem natural ou sintética que possui elevada capacidade de retenção de água e ao mesmo tempo inibe o crescimento de micro-organismos.

Uma propriedade interessante dos hidrogéis que torna esta tecnologia importante para resolver a problemática de escassez de água é a sua capacidade de absorver e reter grandes quantidades de água sem se dissolver. Isso é possível devido à estrutura química das suas cadeias poliméricas que se expandem e aprisionam as moléculas de água entre elas. O hidrogel pode ser projetado para que apresente alta biodegradabilidade, porém deve ser observado qual o propósito de sua aplicação, pois um produto rapidamente biodegradável resulta em uma menor capacidade de reutilização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

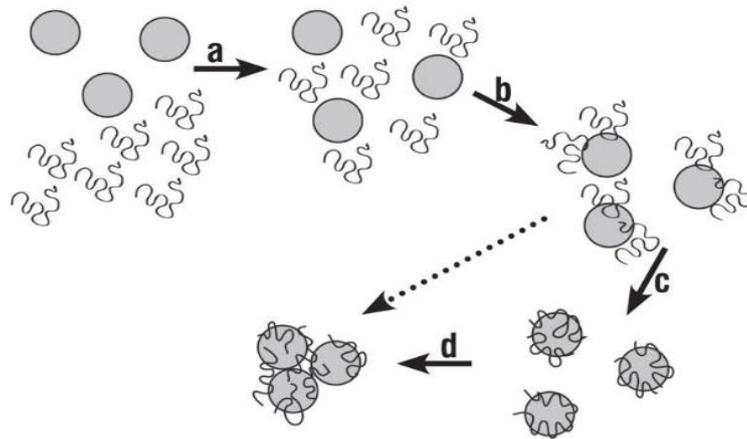
O avanço da industrialização e o crescimento da população mundial têm levado a uma demanda crescente por recursos hídricos, tornando o tratamento e a purificação da água uma preocupação cada vez mais urgente. Entretanto, as técnicas padrão de tratamento de água atualmente dependem de materiais não biodegradáveis, que podem causar danos substanciais ao meio ambiente. Portanto, é fundamental criar materiais inovadores e ecologicamente responsáveis para tratar e purificar a água.¹

Os hidrogéis possuem uma larga aplicação tecnológica. É possível atuar nos ramos:

- cosmético, cuja aplicação se destina a máscaras de hidratação facial;
- medicina como hidrogel curativo estéril, que auxilia na cicatrização de feridas;
- agricultura, para melhorar a retenção de água no solo e também como veículos carreadores para liberação controlada de fertilizantes e herbicidas, auxiliando no crescimento das plantas;
- no ramo farmacêutico, quando carregados com material antibacteriano para manter a atividade antibacteriana por um longo período de tempo, reduzindo a probabilidade de surgimento de resistência bacteriana².

A floculação é um dos processos de separação mais importantes que é extensivamente empregado em águas potáveis, tratamento de águas residuais domésticas ou industriais. Os floculantes facilitam a aglomeração das partículas para formar grandes flocos e, assim, acelerar a sedimentação gravitacional. A poliacrilamida é um polímero muito utilizado como floculante porque é possível sintetizá-la com diferentes funções (carga positiva, negativa ou neutra), várias massas molares e densidades de carga, para que possa ser utilizada para ter bons desempenhos na sedimentação, com custos relativamente baixos.³ O processo de floculação pode ser visualizado na figura 1.

Figura 1 - Etapas envolvidas na floculação de partículas por adsorção polimérica: (a) mistura, (b) adsorção, (c) Rearranjo das cadeias adsorvidas e (d) floculação por “bridging flocculation”.

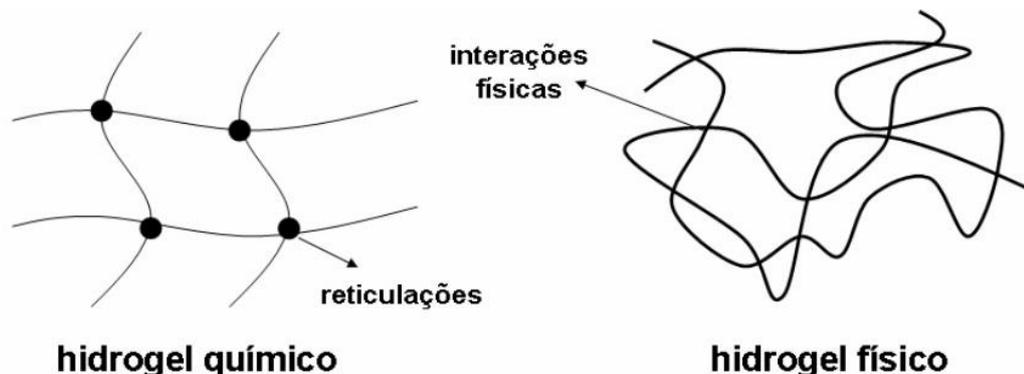


Fonte: PEGORARO, D.S. 2016

3.1. CLASSIFICAÇÃO DOS HIDROGÉIS

Os hidrogéis podem ser classificados de diversas formas com base nas suas propriedades e quanto à natureza de suas interações: os hidrogéis físicos possuem em sua estrutura interações físicas, tais como forças de Van der Waals ou ligação de hidrogênio e hidrogéis químicos são formados por ligações químicas covalentes. Além disso, os hidrogéis físicos são reversíveis devido às mudanças conformacionais, enquanto que os hidrogéis químicos são permanentes e irreversíveis.⁴ Na figura 1 são mostradas estruturas representativas dos hidrogéis do tipo físico (também chamado de temporário) e do tipo químico (também chamado de permanente).

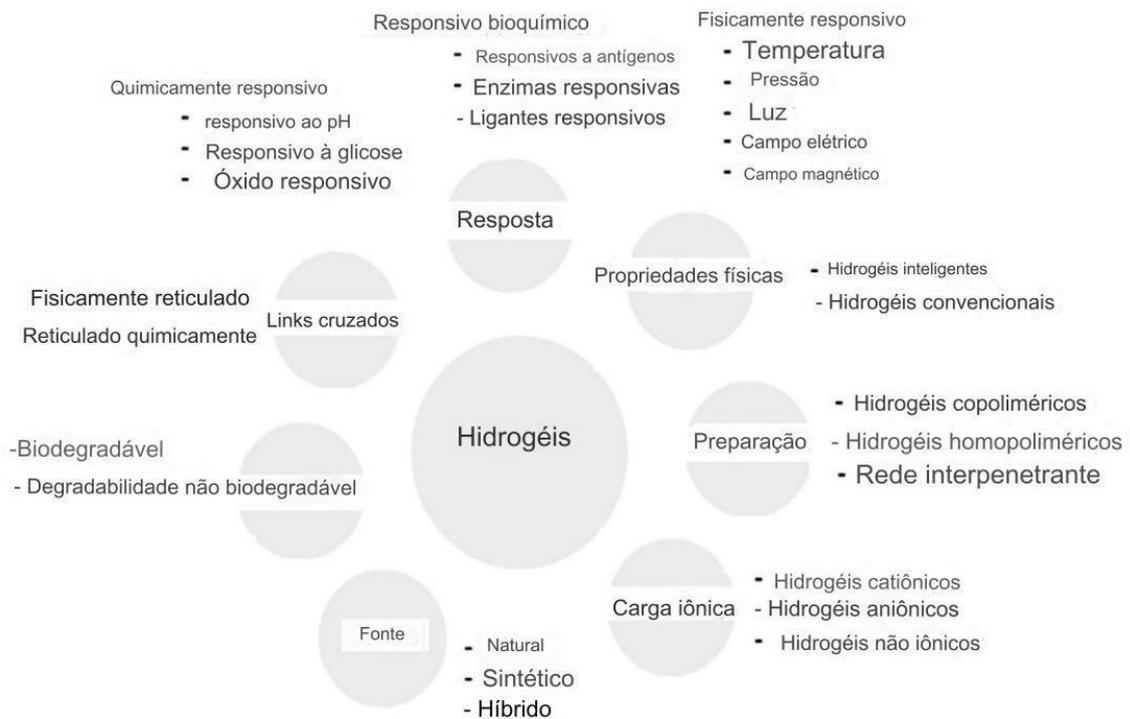
Figura 2 - Comparativo de estruturas do hidrogel químico e do hidrogel físico.



Fonte: AOUADA, F.A. et al. 2009.

Em termos de composição, os polímeros naturais podem ser extraídos de fontes biológicas. Um exemplo é a quitosana, um biopolímero notável por suas propriedades de biodegradabilidade e atividade antibacteriana. A quitosana possui um alto grau de cristalinidade, resultado das interações inter- e intramoleculares intensas promovidas pela presença de grupos hidroxila, amina e acetamida em sua estrutura.⁵ Além destes, as proteínas como colágeno, gelatina e alguns polissacarídeos são capazes de formar hidrogéis naturais. Os hidrogéis sintéticos, por sua vez, se caracterizam por serem produzidos a partir de reações químicas, principalmente a partir da polimerização de diversos tipos de monômeros. Alguns exemplos podem ser citados, como hidrogéis de polietilenoglicol, de poli(acrilamida), de poli(*N*-isopropilacrilamida), dentre muitos outros.⁵ Na figura abaixo é possível observar alguns exemplos de classificação dos hidrogéis de acordo com as suas principais propriedades.

Figura 3 - Classificação dos hidrogéis a partir de suas propriedades.



Fonte: Adaptado de ULLAH, F. et al. 2015. Foi realizada a tradução das palavras do inglês para o português.

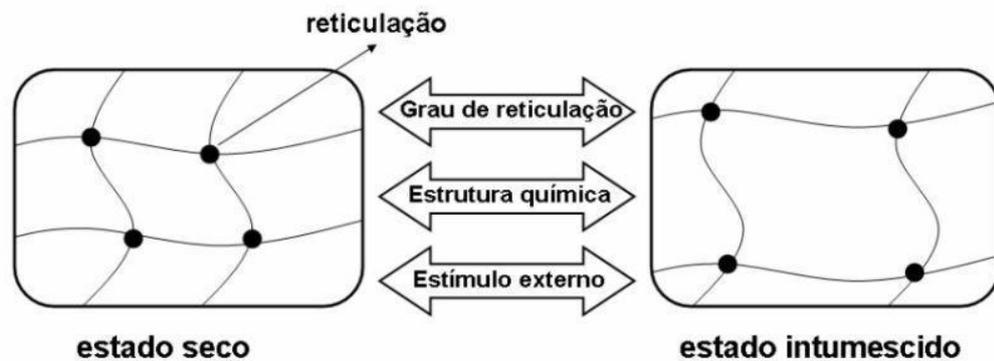
Podemos controlar o caráter hidrofílico alterando as funções orgânicas presentes em suas cadeias, tais como -OH, -COOH, -CONH₂, -NH₂, -SO₃H, dentre outras.⁶

Os hidrogéis naturais foram sendo substituídos durante as últimas décadas por hidrogéis semi-sintéticos que apresentam maior durabilidade, elevada capacidade de absorção de água, maior resistência mecânica e também apresentam biodegradabilidade.⁷

3.2. PROCESSO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA PELO HIDROGEL

Os hidrogéis são compostos por redes tridimensionais poliméricas e reticuladas capazes de reter grande quantidade de água em sua cadeia devido ao seu caráter hidrofílico. Sua estrutura em rede impede que o hidrogel se dissolva na água, mas é capaz de aprisionar esta água nos espaços vazios da rede polimérica fazendo com que o material expanda sem que seja rompido e, conseqüentemente, não seja dissolvido no meio.⁶

Figura 4 - Exemplo de uma estrutura reticulada antes de reter a água e após a retenção de água.



Fonte: AOUADA, F.A. et al. 2009.

O entumescimento dos hidrogéis é um processo que ocorre em várias etapas, em que primeiro o hidrogel começa a absorver as moléculas de água que hidratam os grupos hidrofílicos, chamada de água de ligação primária. Após a etapa de hidratação dos grupos hidrofílicos, a rede polimérica incha e expõe os grupos hidrofóbicos que também irão interagir com a água, estes são chamadas de água de ligação secundária. Na terceira etapa a força osmótica da rede favorece maior absorção de água que tende à diluição infinita. As ligações cruzadas resistem a esse inchamento adicional resultando em uma força de reação elástica da rede polimérica, dessa forma os hidrogéis atingem o equilíbrio de intumescimento.⁴

3.3. PROCESSO DE FORMAÇÃO DE UM HIDROGEL SINTÉTICO

Um hidrogel pode ser formado através da reticulação de polímeros lineares solúveis em água de diferentes maneiras, seja por meio de reação química como, por exemplo, através da utilização de radicais livres que possibilitam a formação de ligações cruzadas, ou mesmo através de interações físicas, como interações intermoleculares.⁸ No processo em que radicais livres são utilizados, a obtenção do hidrogel ocorre com a polimerização do monômero para formar a estrutura principal. Suas principais características, como maior retenção de água e potencial biodegradabilidade, dependem do tipo de monômero escolhido e seu grupamento funcional, o qual preferencialmente deverá ter maior afinidade com a água para a

aplicação de retenção hídrica. A escolha do reticulante adequado irá favorecer a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas; em contrapartida, o material poderá apresentar um menor potencial de inchamento a depender da quantidade de reticulante adicionado. O papel do iniciador é basicamente dar início a reação polimérica e o ambiente de aplicação do hidrogel também é um fator que deve ser levado em conta para que seja aplicado apropriadamente, por exemplo, polimerização térmica ou fotoinduzida.⁸ Após a formação do hidrogel se segue com a etapa de lavagem para remoção de impurezas durante o processo de preparação.

3.4. TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

3.4.1. Polimerização radicalar

Quando radicais livres ($R\cdot$) são gerados a partir do iniciador na presença de um monômero insaturado (geralmente de estrutura $CH_2=CXY$), um desses radicais adiciona-se à ligação $C=C$ para gerar um radical de produto ($R-CH_2-CXY\cdot$). Este novo radical é livre para reagir com outra molécula de monômero através do mesmo mecanismo, aumentando assim o comprimento da cadeia em uma unidade de monômero com o local do radical movendo-se para a nova extremidade da cadeia. A cadeia do polímero cresce rapidamente adicionando unidades sucessivas de monômero dessa forma (cada adição de monômero leva cerca de um milissegundo ou menos) enquanto mantém o local do radical ativo no final da cadeia viva (em crescimento). Um radical de cadeia continua a crescer até perder seu local de radical ativo por uma reação de terminação com outro radical livre (tipicamente por uma reação de combinação ou desproporção com outro radical de cadeia) ou por uma reação de transferência de cadeia com outra espécie presente na polimerização. Portanto, esse conjunto complexo de reações é dividido em reações de iniciação, propagação, terminação e transferência em cadeia com outra espécie presente na polimerização.⁹

3.4.2. Polimerização em solução

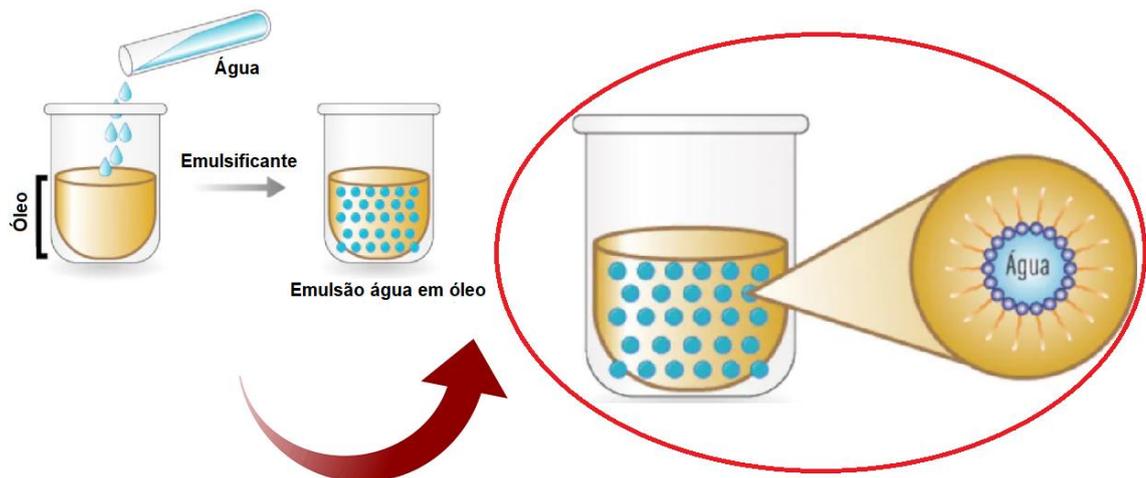
Quando se prepara uma determinada quantidade de polímero são sintetizadas inúmeras cadeias poliméricas. Durante esse processo de polimerização, deve-se ter um controle da massa molar e sua distribuição. Na polimerização em massa, onde o iniciador é adicionado ao monômero, a reação se inicia com o aquecimento, podendo ser verificada pelo aumento da viscosidade do meio. A grande vantagem deste arranjo é a qualidade do produto final, que é livre de qualquer impureza. Por outro lado, sua desvantagem é a dificuldade de controlar a temperatura. Para resolver este problema, e, portanto, melhorar a transferência de calor e homogeneização da temperatura, um líquido é adicionado ao meio reacional. Esse líquido pode ser um solvente, e a polimerização então é dita em solução. No início, todos os componentes (monômero, iniciador e solvente) devem ser solúveis entre si. Com o decorrer da reação, tem-se a formação do polímero, que pode ou não ser solúvel no meio.¹⁰

Na polimerização da acrilamida as viscosidades extremas da solução geradas pelos elevados pesos moleculares conduzem a problemas no funcionamento do reator em grande escala, incluindo mistura não uniforme e limitações na transferência de calor. Isto torna o processo de polimerização em solução pouco atrativo. Uma alternativa para este problema seria a polimerização em emulsão inversa, pois neste processo é possível obter altas concentrações de sólidos, baixas viscosidades e com bom controle de temperatura.¹¹

3.4.3. Polimerização em emulsão

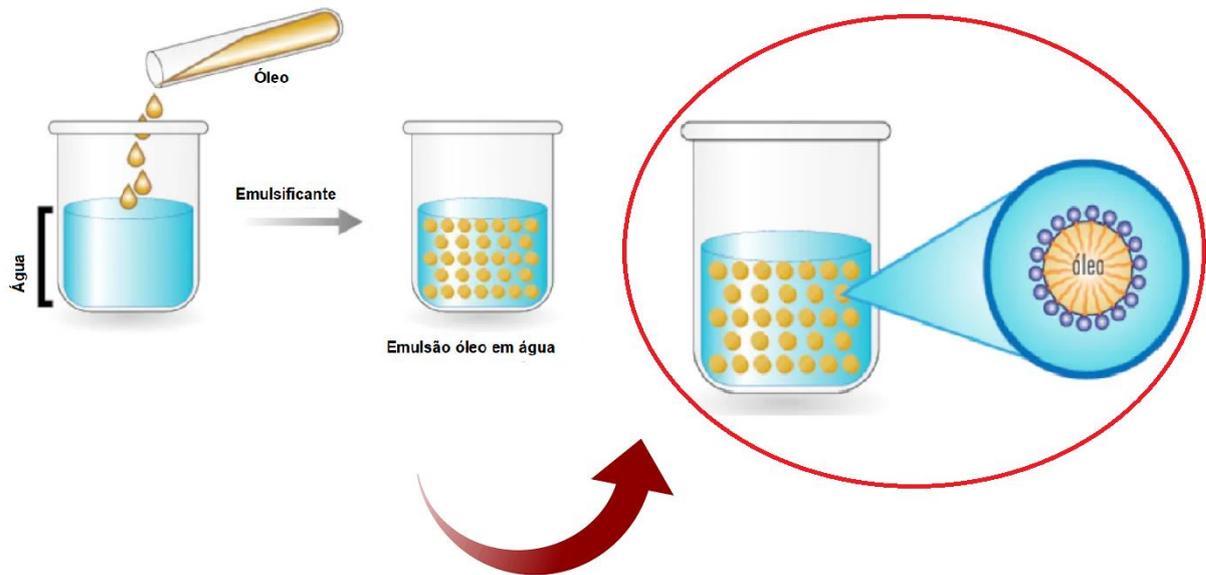
O método de polimerização em emulsão convencional baseia-se em adicionar um tensoativo em água e promover a agitação. As moléculas do tensoativo formarão micelas cujo seu interior será hidrofóbico, no interior destas micelas ocorrerá a polimerização do monômero com a adição de um iniciador.¹¹ Esta técnica de polimerização também pode ser realizada por meio da emulsão inversa, a qual envolve a polimerização de monômeros hidrofílicos solubilizados em uma fase aquosa. A polimerização ocorre dentro de gotículas na fase aquosa, resultando na formação de microgéis. O monômero contido na fase aquosa é emulsionado em uma fase de óleo onde estará solubilizado o tensoativo. Essa técnica apresenta vantagens quanto à estabilidade da emulsão e formação de partículas de polímero uniformes, o que significa que as gotículas de monômero dispersas na fase oleosa permanecem estáveis e não coalescem, o que garante uma reação homogênea. Também há benefício cinético apresentando maior velocidade de polimerização com alto peso molecular do polímero.¹²

Figura 5 - Emulsão inversa: água em óleo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 6 - Emulsão convencional: óleo em água.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.5. VOLUME DE EXPANSÃO

O volume de expansão dos hidrogéis pode ser influenciado pelas concentrações do monômero acrilamida, concentração de reticulante *N,N*-metilenobisacrilamida dentre outros fatores. O intumescimento do polímero é dependente do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, que pode ser relacionado com o parâmetro de interação solvente/polímero. De maneira geral, redes poliméricas formadas com alta concentração de acrilamida e/ou agente de reticulação são mais fortemente reticuladas e isso reflete em uma menor expansão e o volume de água que difunde para o interior da matriz é menor.⁶

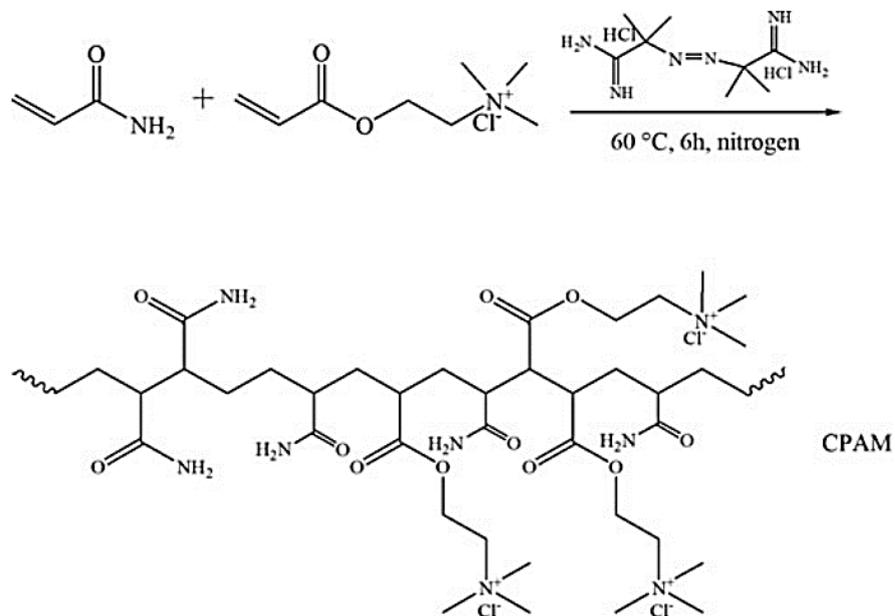
O grau de reticulação afeta a eficácia dos hidrogéis para tratamento e purificação da água. A reticulação excessiva pode reduzir a capacidade de dilatação e limitar a difusão de poluentes, enquanto que a reticulação insuficiente pode resultar em baixa resistência mecânica e instabilidade na água.¹

3.6. HIDROGEL COM AÇÃO ANTIMICROBIANA

Um hidrogel com ação antimicrobiana possui a capacidade de inibir o crescimento de microrganismos, como bactérias e fungos. Durante a síntese do polímero, ou até mesmo após a sua formação, podemos incorporar agentes antimicrobianos que têm a capacidade de interagir com os microrganismos e inibir o seu crescimento. Os agentes antimicrobianos podem agir danificando a parede celular das bactérias, desestabilizando a membrana celular ou impedindo a síntese de proteínas essenciais. Uma alternativa pode ser a utilização de um monômero que

apresente as características antimicrobianas desejadas. Neste caso, o chamado agente antimicrobiano estará ligado à cadeia do polímero, o que poderá ser uma vantagem com relação à adição convencional destes compostos, pois não haverá o risco de migração do agente para fora da rede do hidrogel. Um exemplo desta metodologia foi reportado por Cheng e colaboradores¹³ para a síntese de um derivado de poliacrilamida para utilização como floculantes para o tratamento de água. Neste trabalho, foi realizada a síntese de um copolímero linear utilizando um monômero catiônico e a acrilamida (Figura 7). No entanto, os autores não investigaram possíveis propriedades antimicrobianas deste copolímero.

Figura 7 - Síntese de poliacrilamida catiônica.



Fonte: CHENG. Z. et al. 2019

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar um hidrogel reculado à base de poliacrilamida quem contém em sua composição um monômero catiônico.

A fim de alcançar o objetivo proposto, este trabalho irá contar com os seguintes objetivos específicos:

- Investigar métodos de síntese que permita a obtenção do hidrogel desejado.
- Avaliar a capacidade de retenção da água pelos hidrogéis sintetizados
- Caracterizar os hidrogéis sintetizados por meio de ressonância magnética nuclear, calorimetria de varredura diferencial e análise termogravimétrica.

4. METODOLOGIA

Os reagentes utilizados para os procedimentos descritos e suas respectivas marcas foram: Acrilamida (MP Biomedicals), persulfato de Amônio P.A. (Vetec), cloreto de [2-(acrilóiloxi)etil]trimetilamônio solução 80% (Aldrich), *N,N*-metilenobisacrilamida (Aldrich), surfactante Span 80 (TCI) e cicloexano (Nuclear). Os equipamentos utilizados foram: Agitador mecânico ULTRA-TURRAX, modelo T 25 basic, estufa Heraeus D6450 Hanau, agitador magnético IKA C-MAG HS 7, bomba de vácuo vacubrand MZ 2C, TGA Q50 (*TA Instruments*), DSC Q20 (*TA Instruments*) e espectrômetro Avance 400 (Bruker).

4.1 SÍNTESE DO HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA

O hidrogel à base de poli(acrilamida) foi sintetizado por meio de dois métodos distintos: a polimerização em solução e a polimerização em emulsão inversa. Foram realizadas diferentes reações onde a quantidade de monômero catiônico cloreto de acrilóilóxi-*etil*-trimetilamônio (CAETA) variou entre 0, 10 e 20% em mol de acrilamida e o reticulante *N,N*-metilenobisacrilamida (MBA) variou entre 0, 5 e 10% em mol de acrilamida.

4.1.1 Síntese da poli(acrilamida) linear em solução (PAMS)

Em um balão monotubular de 50 mL foram adicionados 1258,9 mg de acrilamida (17,71 mmols), 15 mg de persulfato de amônio ($6,79 \times 10^{-2}$ mmols) e 25 mL de água deionizada. Em seguida foi realizada a purga do sistema com gás nitrogênio durante 10 minutos; o balão foi devidamente vedado e levado para chapa de aquecimento com agitador magnético, onde permaneceu imerso em banho a 50°C por 24 horas e submetido a agitação vigorosa durante todo o tempo de reação. Após a solução atingir a temperatura ambiente foi realizada a etapa de precipitação do polímero: a solução foi vertida lentamente em 300 mL de acetona sob agitação magnética e uma pequena quantidade de água deionizada foi adicionada para remover o restante de produto que permaneceu nas paredes do balão. O polímero precipitado foi filtrado e levado à estufa na temperatura de 40°C para secagem por 48 horas.

Para a síntese dos copolímeros lineares de acrilamida em solução foi utilizado o mesmo procedimento experimental: adicionando-se o comonômero catiônico CAETA nas quantidades de 345,4 mg (1,77 mmols), 10% em mol de acrilamida que será identificado como PAMSC10.

4.1.2 Síntese da poliacrilamida linear em emulsão (PAM)

Foram preparadas separadamente a fase aquosa e a fase orgânica. Na fase aquosa foram adicionados 1000,0 mg de acrilamida (14,07 mmols), 10 mL de água e do 15,5 mg ($6,79 \times 10^{-2}$ mmols) iniciador radicalar persulfato de amônio; a solução aquosa foi agitada vigorosamente para que todos os reagentes fossem dissolvidos. Na fase orgânica foram adicionados 42 mL de cicloexano e 1170,0 mg de surfactante SPAN 80. Após dissolver bem as duas soluções separadamente, verteu-se a fase aquosa na fase orgânica e a solução foi submetida a agitação por 2 minutos em equipamento de alto cisalhamento para emulsionar. Em seguida foi realizada a purga do sistema com gás nitrogênio durante 10 minutos para que todo o oxigênio presente fosse removido; o balão foi devidamente vedado e levado para chapa de aquecimento com agitador magnético, onde permaneceu imerso em banho a 70°C por 4 horas submetido a agitação vigorosa durante todo o tempo de reação. Após a emulsão resultante atingir a temperatura ambiente foi realizada a etapa de precipitação do polímero: a solução foi vertida lentamente em 300 mL de acetona sob agitação magnética, pequena quantidade de água deionizada foi adicionada para remover quantidade de produto que permaneceu nas paredes do balão; o hidrogel resultante foi submetido à filtração a vácuo e levado à estufa na temperatura de 40°C para secagem.

Para a síntese dos copolímeros lineares de acrilamida em emulsão foi utilizado o mesmo procedimento experimental: adicionando-se o comonômero catiônico CAETA sem agente reticulante nas quantidades de 1004,4 mg e 1005 mg (14,13 mmols e 14,14 mmols respectivamente), 10% e 20% em mol de acrilamida que será identificado como PAMC10 e PAMC20. Adicionando-se apenas o reticulante nas quantidades de 1008,9 mg (14,19 mmols), 1010,2 mg (14,21 mmols), 5% e 10% em mol de acrilamida respectivamente que será identificado como PAMR5 e PAMR10. Adicionando-se quantidade de CAETA e reticulante variadas conforme indicado na tabela 1.

Tabela 1 - Quantidades de reagentes adicionadas para a síntese da poliacrilamida reticulada com MBA e CAETA em diferentes percentuais.

Código	m acrilamida (mg)	n acrilamida (mmols)	m CAETA (mg)	n CAETA (mmols)	m MBA (mg)	n MBA (mmols)	m iniciador (mg)	n iniciador (mmols)
PAMC10R5	1002,6	14,1	341,3	1,41 (10 % mol)	109,1	0,7077 (5% mol)	15,4	$6,75 \times 10^{-2}$
PAMC20R5	1004,4	14,1	689,0	2,85 (20 % mol)	109,0	0,7070 (5% mol)	15,8	$6,92 \times 10^{-2}$
PAMC10R10	1009,5	14,2	349,8	1,44 (10 % mol)	219,6	1,4244 (10%mol)	15,3	$6,70 \times 10^{-2}$
PAMC20R10	1006,9	14,2	699,7	2,89 (20 % mol)	218,9	1,4199 (10%mol)	15,1	$6,62 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada a fim de determinar o perfil de degradação. As medidas foram realizadas em um aparelho TGA Q50 (*TA Instruments*) e para cada análise entre 5-10 mg de cada amostra foram colocadas em um porta-amostra de platina e submetidas a uma rampa de aquecimento de 20 °C/min de 30 a 700 °C, em atmosfera de nitrogênio.

4.3 ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

Os efeitos da adição de diferentes proporções do comonômero catiônico CAETA, bem como do reticulante na preparação dos hidrogéis, sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros à base de acrilamida foram investigados por DSC. Assim, cerca de 10 mg de cada amostra de polímero foram colocadas em porta-amostras de alumínio e submetidas a um aquecimento de 0 a 220 °C, sob taxas de aquecimento e de resfriamento de 20 °C.min⁻¹. Estes ensaios foram realizados em um calorímetro diferencial de varredura, modelo DSC Q20 (*TA Instruments*). Apenas o segundo ciclo da análise térmica foi utilizado para avaliar os efeitos mencionados, já que o primeiro ciclo de aquecimento tem o único objetivo de apagar a história térmica do material.

4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Espectros de RMN de ¹H foram obtidos a 400 MHz utilizando o espectrômetro Avance 400 (Bruker), em tubos de 5 mm de diâmetro interno. Os deslocamentos químicos (δ) foram relacionados em partes por milhão (ppm) e para referência foi usado o sinal do solvente da análise (D₂O).

4.5 VOLUME DE EXPANSÃO

O volume de expansão se trata de uma adaptação do grau de intumescimento e será utilizado para avaliar a quantidade de água que os hidrogéis são capazes de absorver. Em um tubo de vidro foram adicionados 50 mg de cada hidrogel seco. Com o auxílio de uma régua inox de 60 cm foi medida a altura inicial do hidrogel no tubo de vidro. Foram adicionados 2 mL de água deionizada com o auxílio de uma micropipeta em cada tubo e permaneceram em repouso por 24 horas. Após este período em repouso, mediu-se novamente com a régua a altura atingida por cada hidrogel.

Para as medidas de volume de expansão foram utilizadas as medidas de diâmetro interno padrão dos tubos igual a 5,6 mm e raio (r) igual a 2,8 mm. Considerando a equação 1 para obter o volume do cilindro:

$$\text{Equação 1: } V = \pi r^2 h$$

Volume de expansão percentual das amostras pode ser obtidos pela equação 2:

$$\text{Equação 2: } V_{exp}(\%) = \frac{V_{ph}}{V_{pi}} \times 100 = \frac{\pi r^2 h_f}{\pi r^2 h_i} \times 100$$

Onde,

V_{exp} é o volume expandido da amostra, em %;

V_{ph} é o volume aproximado ocupado pelo polímero hidratado;

V_{pi} é o volume inicial aproximado ocupado pelo polímero;

r é o raio do tubo do ensaio;

h_f é a altura final alcançada pelo polímero hidratado;

h_i é a altura inicial ocupada pelo polímero.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As quantidades de reagentes utilizadas bem como o rendimento obtido de cada reação podem ser observados de uma maneira geral na tabela 2.

Tabela 2 - Quadro geral das reações abordadas neste trabalho, quantidades pesadas e rendimentos obtidos.

Código	m acrilamida (mg)	n acrilamida (mmols)	m CAETA (mg)	n CAETA (mmols)	m MBA (mg)	n MBA (mmols)	m iniciador (mg)	n iniciador (mmols)	R (%)
PAMS	1258,9	17,7	-	-	-	-	-	6,79E-02	-
PAMSC10	1008,3	14,2	345,4	1,77	-	-	-	6,79E-02	-
PAM	1000,0	14,1	-	-	-	-	15,5	6,79E-02	100
PAMC10	1004,4	14,1	351,1	1,41 (10 % mol)	-	-	15,5	6,79E-02	98
PAMC20	1005,0	14,1	548,0	2,83 (20 % mol)	-	-	15,5	6,79E-02	100
PAMR5	1008,9	14,2	-	-	109,3	0,7089 (5% mol)	15,5	6,79E-02	100
PAMR10	1010,2	14,2	-	-	219,2	1,4218 (10%mol)	15,8	6,92E-02	100
PAMC10R5	1002,6	14,1	341,3	1,41 (10 % mol)	109,1	0,7077 (5% mol)	15,4	6,75E-02	85
PAMC20R5	1004,4	14,1	689,0	2,85 (20 % mol)	109,0	0,7070 (5% mol)	15,8	6,92E-02	58
PAMC10R10	1009,5	14,2	349,8	1,44 (10 % mol)	219,6	1,4244 (10%mol)	15,3	6,70E-02	89
PAMC20R10	1006,9	14,2	699,7	2,89 (20 % mol)	218,9	1,4199 (10%mol)	15,1	6,62E-02	54

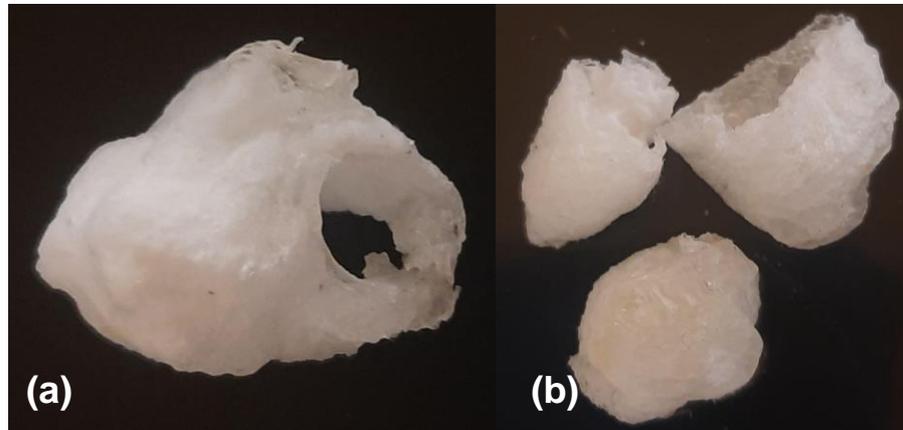
Fonte. Elaborado pela autora.

Serão realizadas comparações quanto ao aspecto físico e análise das caracterizações dos produtos obtidos. Serão abordadas comparações entre grupos de polímeros para melhor avaliação dos comportamentos e conclusões obtidas. Observa-se na tabela acima que o rendimento de algumas reações foi de 100%, isso pode ter ocorrido por conta do método de filtração utilizando bomba de vácuo do e papel filtro. Pois, o hidrogel ficou em repouso no papel filtro e armazenado, sobre o vidro de relógio dentro da estufa, dificultando posteriormente a remoção do sólido sem causar rasgos no papel. Acredita-se que o alto rendimento apresentado possa ter sofrido interferência devido a resquícios de papel filtro no produto final.

5.1 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO ASPECTO FÍSICO DOS HIDROGÉIS OBTIDOS ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO.

Em relação ao aspecto dos hidrogéis obtidos, foram observadas diferenças entre as duas técnicas de polimerização realizadas neste trabalho. O hidrogel obtido a partir da polimerização em solução utilizando apenas o monômero acrilamida (Reação PAMS) apresentou consistência extremamente rígida e coloração branca. Se analisarmos o aspecto do produto quando adicionamos o monômero cloreto de acrilóilóxi-*et*il-trimetilamônio (reação PAMSC), conferindo estrutura catiônica, não notamos diferenças visuais significativas. Na figura 8 podemos observar o aspecto das duas estruturas obtidas.

Figura 8 - Hidrogel a base de poliacrilamida sintetizado via polimerização em solução. Onde em (a) foi utilizado apenas o monômero acrilamida (PAMS) e (b) além da acrilamida, foi adicionado o monômero cloreto de acrilóilóxi-*et*il-trimetilamônio na proporção de 10%



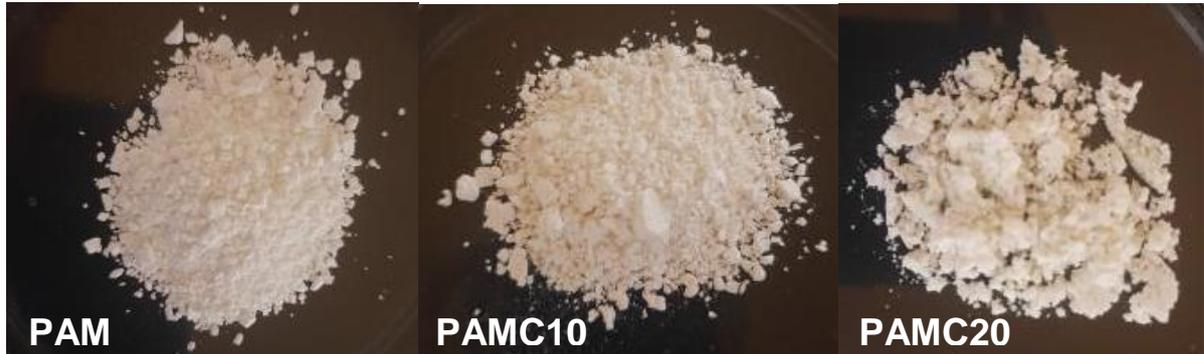
Fonte: Produzido pela autora.

Devido a elevada viscosidade da solução, não foi possível agitar de forma eficaz a solução durante a polimerização. Na etapa de precipitação do polímero, o hidrogel formado enrijeceu em torno da barra magnética e foi necessário parar a agitação para removê-la diversas vezes. Este comportamento dificulta uma produção em alta escala e dessa forma, corroborando o que foi mencionado por BARAJAS e colaboradores, este processo se torna pouco atrativo. Uma alternativa para tornar a agitação mais eficiente seria utilizar um agitador mecânico com hélices próprias para soluções viscosas ou preparar uma solução mais diluída.

5.2 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO ASPECTO FÍSICO DOS HIDROGÉIS OBTIDOS ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO INVERSA.

Nos hidrogéis produzidos a partir da polimerização em emulsão foi constatado que a agitação é mais eficiente quando comparada com a agitação da técnica anterior, pois há formação de partículas de polímero uniformes formadas dentro das micelas que estão dispersas no cicloexano o que garante uma reação homogênea e menos viscosa. O aspecto geral dos hidrogéis obtidos por meio desta técnica é de pó branco, variando sua granulometria. Testes de granulometria não foram realizados neste trabalho para podermos avaliar se a quantidade de monômero cloreto de acrilóilóxi-*et*il-trimetilamônio é proporcional ao aumento de granulometria, porém é possível notar na figura 10 que o hidrogel PAM, onde não houve acréscimo de monômero catiônico, possui uma aparência de pó mais fino quando comparado com o hidrogel PAMC20 em que foi adicionado cloreto de acrilóilóxi-*et*il-trimetilamônio 20% em mol de acrilamida.

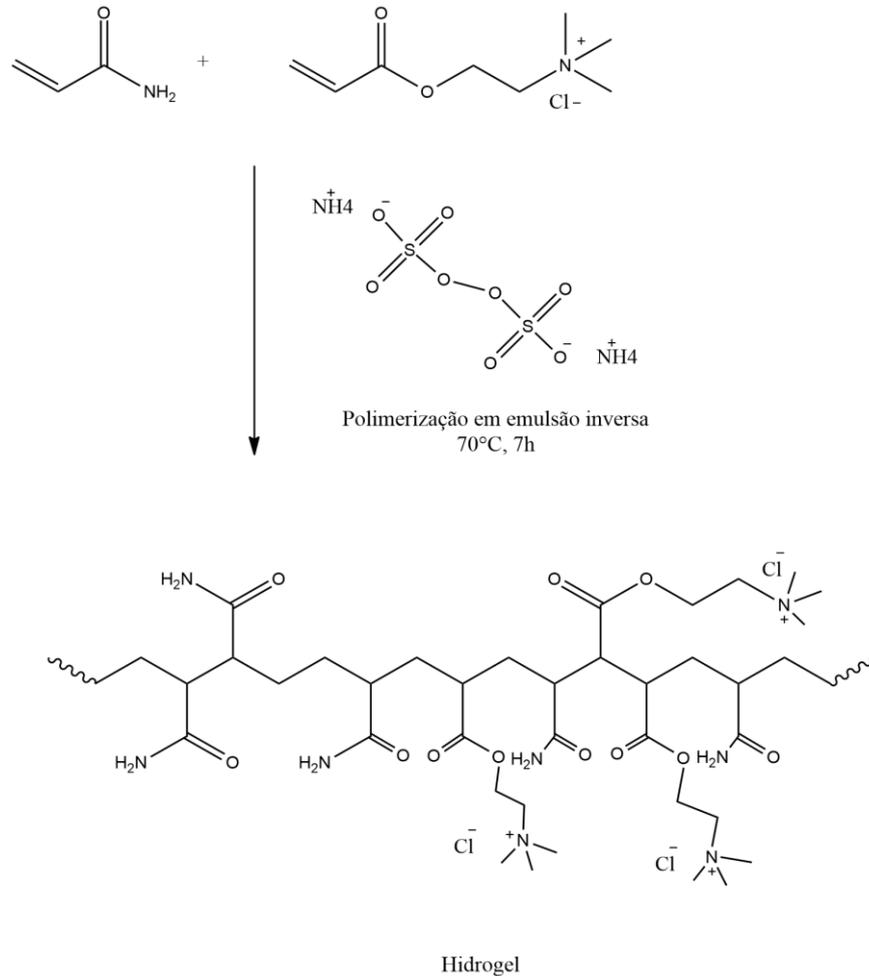
Figura 9 - Hidrogel à base de poliacrilamida a partir da polimerização em emulsão inversa com 0%, 10% e 20% de monômero catiônico respectivamente.



Fonte: Produzido pela autora

Após a precipitação do polímero nas reações PAM e PAMC10 podemos observar que obtivemos um aspecto de pó fino, enquanto que em PAMC20 o polímero precipitado apresentou um pó com estrutura mais aglomerada. O aumento do percentual de monômero cloreto de acrilóilóxietyl-trimetilamônio na estrutura confere maior caráter catiônico à molécula, desta forma suas interações eletrostáticas aumentam. Porém, só foi observada uma influência significativa no hidrogel onde tivemos 20% de monômero catiônico em sua composição. Esse monômero confere maior crescimento lateral na estrutura linear do polímero, aumentando o seu volume superficial. Na figura 10 é possível visualizar a reação de polimerização dos monômeros acrilamida e cloreto de acrilóilóxietyl-trimetilamônio bem como a estrutura do hidrogel formado.

Figura 10 - Formação de hidrogel através da reação de polimerização em emulsão inversa sem adição de reticulante.



Fonte: Produzido pela autora.

Na figura 11 podemos observar o aspecto dos hidrogéis resultantes produzidos com 0%, 10% e 20% de reticulante, respectivamente. Não foi realizada a moagem adequada dos hidrogéis para que pudéssemos realizar avaliações quantitativas a respeito da influência que o grau de reticulação exerce sobre as interações eletrostáticas. Em PAMC20 foi observado um pó aglomerado de consistência firme e de difícil maceração, em PAMC20R5 e PAMC20R10 se observou uma consistência igualmente firme, porém o pó se apresentou mais solto. É possível observar que em PAMC20R10, onde foi adicionada maior quantidade de reticulante, estão presentes grãos de maior granulometria quando comparado com PAMC20R5 com menor acréscimo de reticulante durante a sua produção.

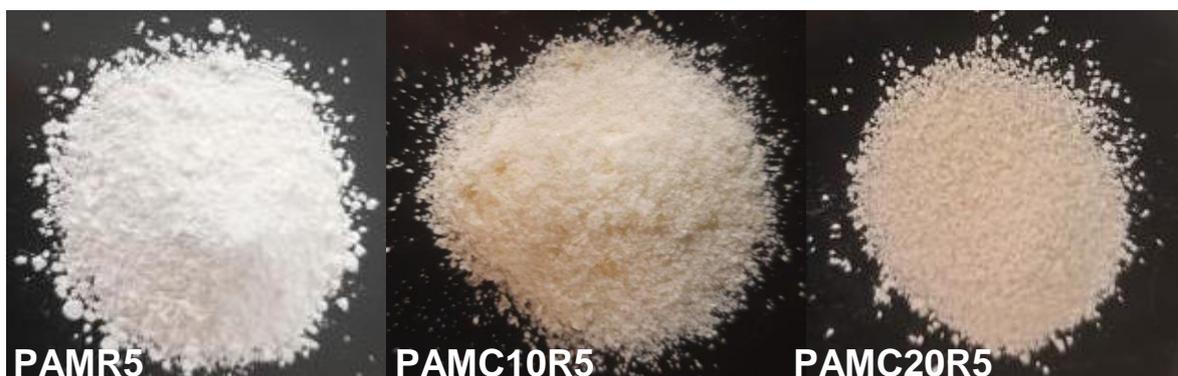
Figura 11 - Hidrogel à base de poli(acrilamida) a partir da polimerização em emulsão inversa com 20% de monômero catiônico e 0%, 5% e 10% de reticulante respectivamente.



Fonte: Produzido pela autora.

Na figura 12 podemos analisar o aspecto do hidrogel produzido sem adicionarmos o monômero catiônico cloreto de acrilóilóxi-*etil*-trimetilamônio e mantendo o percentual de reticulante *N,N*-metilenobisacrilamida de 5% em PAMR5, obtivemos um pó fino e solto de coloração branca. Nas reações que tiveram o monômero catiônico adicionado foi observada a coloração amarelada. Dentre as três reações não se observaram diferenças significativas quanto a consistência do pó. Na figura 13 temos o comparativo entre os hidrogéis produzidos variando apenas a concentração de monômero catiônico e mantendo o mesmo percentual de reticulante de 10%. Neste caso também podemos observar que o hidrogel sem acréscimo do monômero catiônico apresentou uma coloração mais clara quando comparado com os demais hidrogéis (reação PAMR10), o aspecto de pó fino foi observado nos três produtos, exceto em PAMC20R10 que apresentou alguns cristais com granulometria aparentemente maior.

Figura 12 - Hidrogel à base de poli(acrilamida) a partir da polimerização em emulsão inversa com 0%, 10% e 20% de monômero catiônico e 5% de reticulante respectivamente.



Fonte: Produzido pela autora.

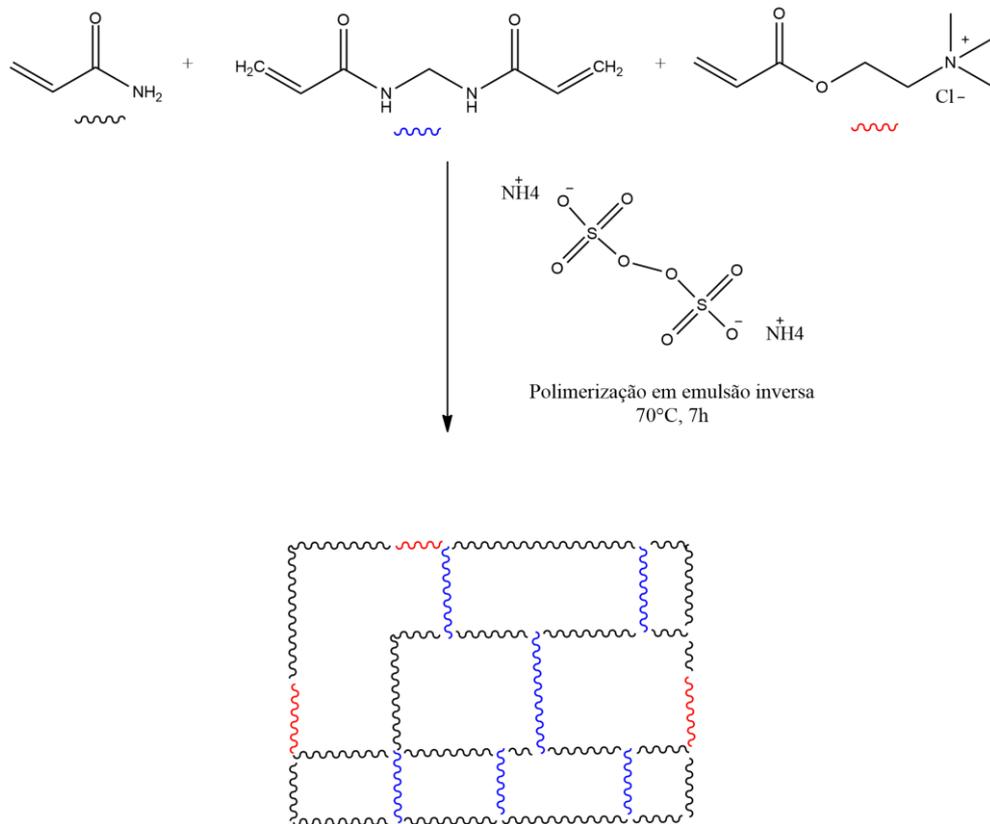
Figura 13 - Hidrogel à base de poliacrilamida a partir da polimerização em emulsão inversa com 0%, 10% e 20% de monômero catiônico e 10% de reticulante respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor.

Para o preparo do hidrogel à base de poliacrilamida contendo o monômero cloreto de acrilóilóxi-*et*il-trimetilamônio e o reticulante *N,N*-metilenobisacrilamida. O esquema sintético para a formação do hidrogel através da polimerização em emulsão inversa é mostrado na figura 14.

Figura 14 - Formação de hidrogel através da reação de polimerização em emulsão inversa com reticulante.



Hidrogel

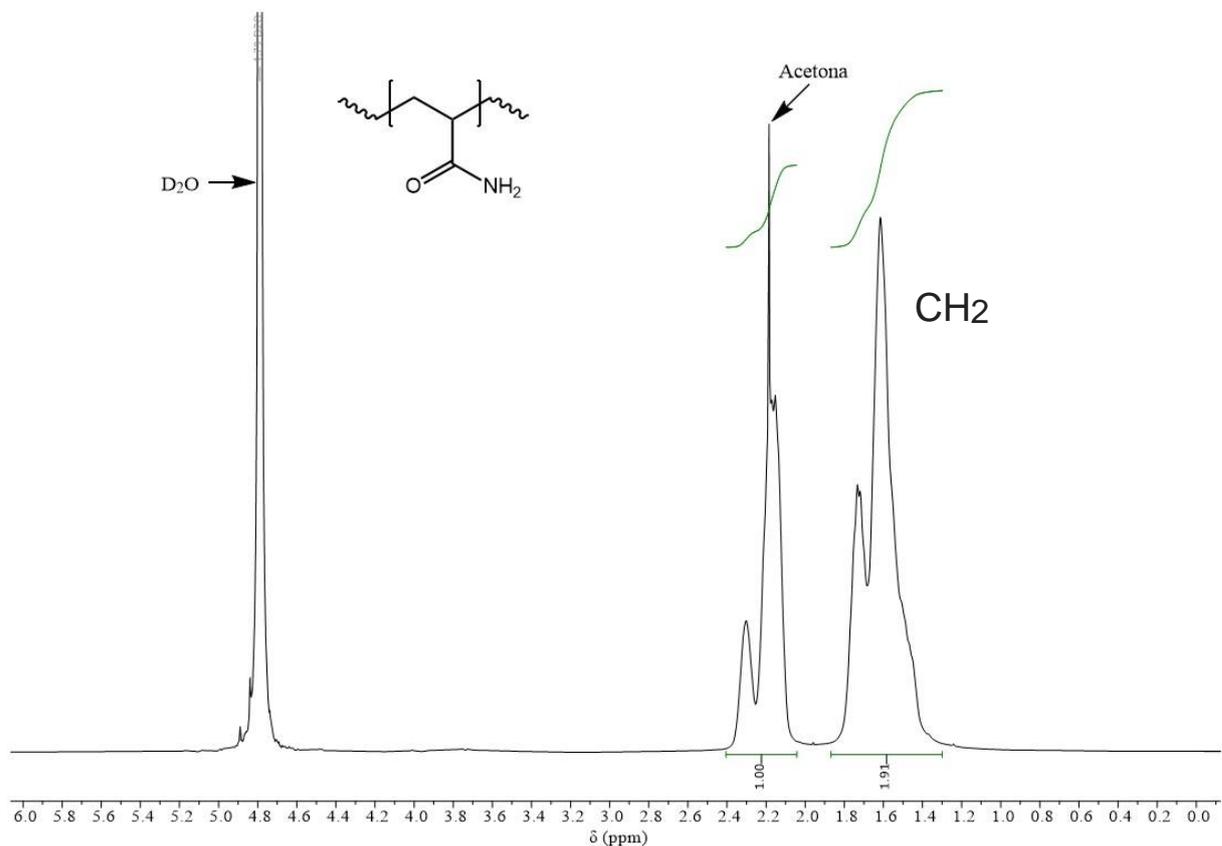
Fonte: Produzido pela autora.

6. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÊIS SINTETIZADOS

6.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN-¹H)

As amostras foram analisadas pela técnica de RMN para determinação e confirmação da estrutura obtida. Analisando a figura podemos observar: na faixa de 1,2 a 1,8 ppm está localizado o hidrogênio referente ao grupo CH₂ da cadeia do polímero PAM. Junto com este sinal é possível observar também o sinal referente aos hidrogênios do solvente acetona, utilizado para precipitação do polímero. O grupo amida pode ter um deslocamento químico que se sobrepõe a outros sinais no espectro e, em alguns casos, os sinais podem não ser distintos o suficiente para serem identificados claramente.

Figura 15 - Espectro de RMN 1H do polímero PAM.

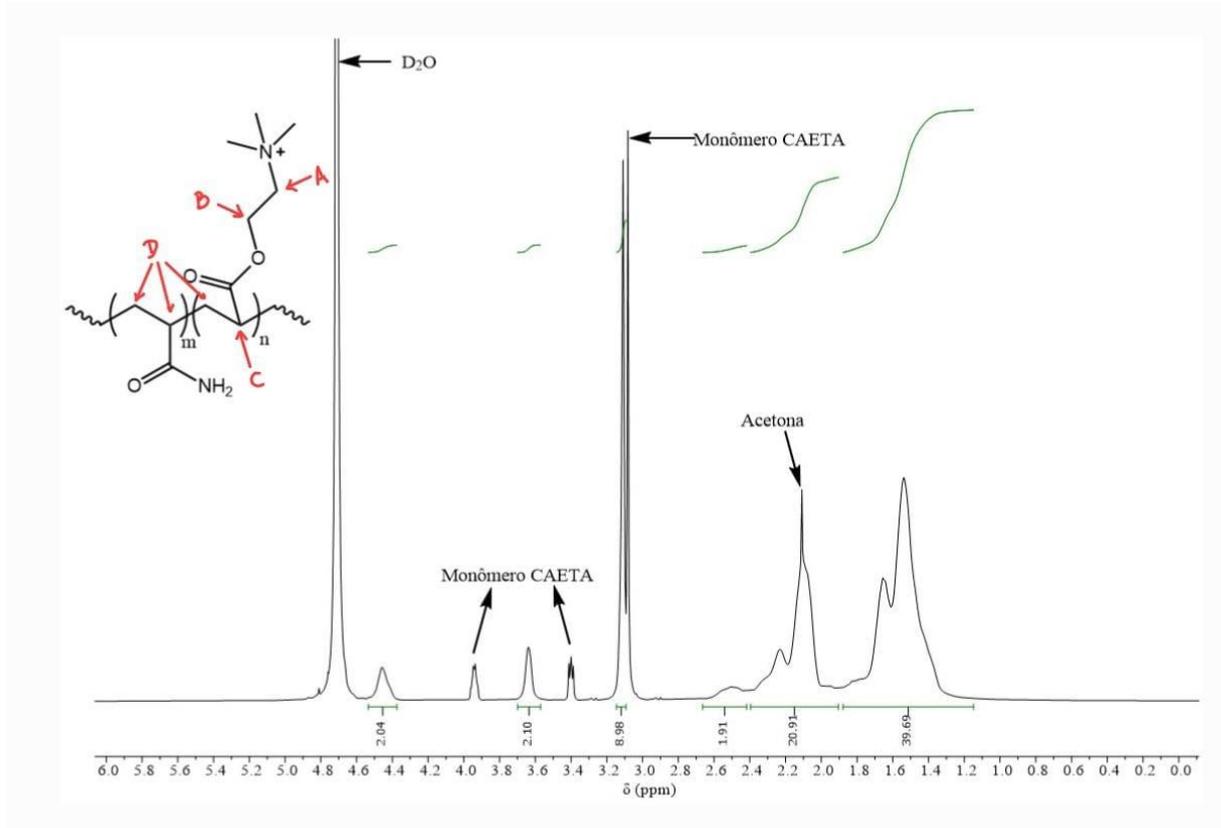


Fonte: Elaborado pela autora

Para os polímeros PAMC10 e PAMC20 indicados pela figuras 16 e 17, podemos observar: na faixa de 1,4 a 2,0 ppm está localizado o hidrogênio do grupo CH₂ (representado por D na estrutura) na cadeia principal da poli(acrilamida) e do CAETA. Na faixa 2,5 a 2,7 ppm está localizado o sinal do hidrogênio do grupo CH (representado por C na estrutura). Na faixa de 3,6 a 3,8 ppm se identifica o sinal do hidrogênio próximo do heteroátomo (representado por A na estrutura) e por fim o sinal

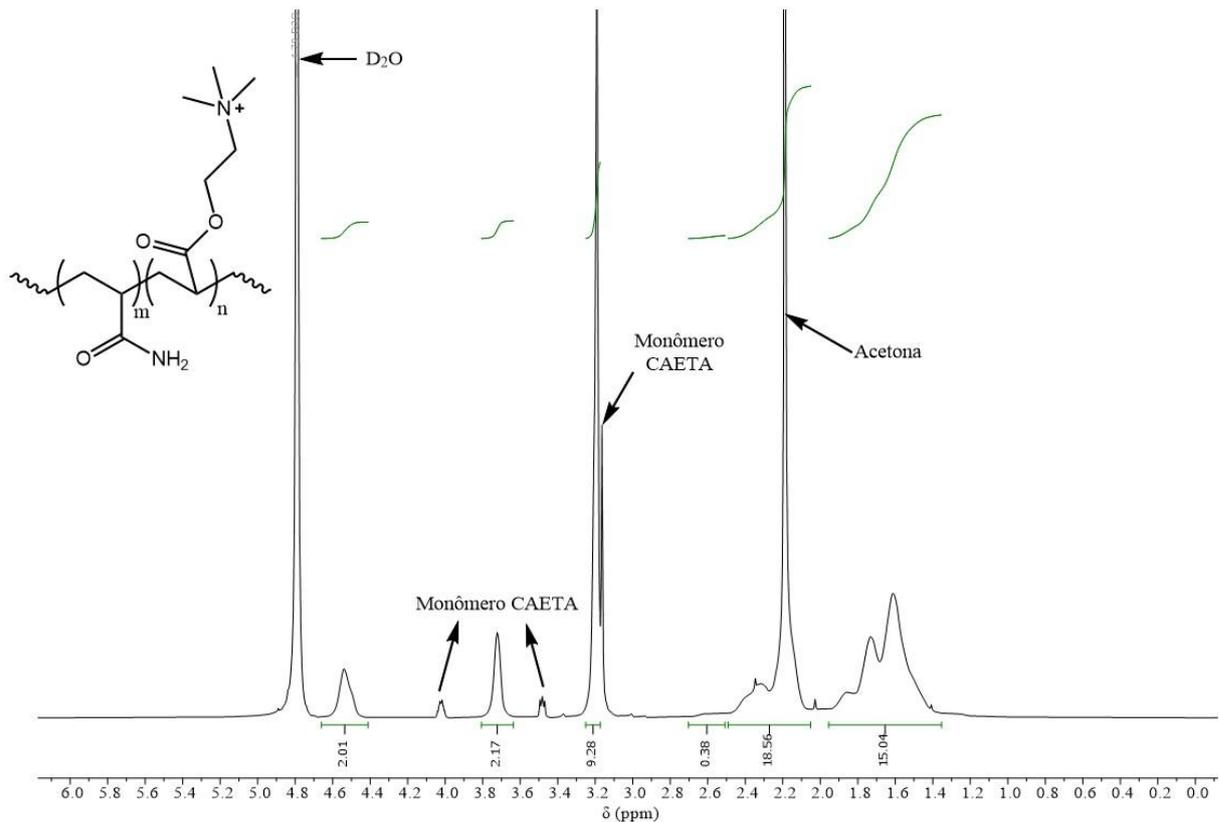
obtido na faixa de 4,4 a 4,5 ppm se refere aos hidrogênio do carbono ligado diretamente ao oxigênio (representado por B na estrutura). Sinais de monômero CAETA não polimerizado também foram observados nos espectros, indicando a possibilidade de uma polimerização incompleta.

Figura 16 - Espectro de RMN 1H do polímero PAMC10.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 17 - Espectro de RMN 1H do polímero PAMC20.



Fonte: Elaborado pela autora

6.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Inicialmente foram caracterizadas as amostras dos polímeros lineares sintetizados tanto em solução quanto em emulsão de forma geral. Nos termogramas seguintes foram caracterizados os termogramas onde se variou a quantidade de reticulante. Também foi realizada a análise comparativa entre concentrações fixas de CAETA com a variação de reticulante. Com as análises termogravimétricas obtidas podemos observar que a perda de massa inicial possui um padrão semelhante na faixa de 30°C a 250°C. A perda de massa observada nesta faixa de temperatura está relacionada à evaporação da água e dos solventes presentes no hidrogel. Espera-se que, nas amostras onde foi adicionado o monômero catiônico, o percentual de perda de massa nesta fase inicial seja maior. Isso ocorre porque a adição do CAETA promove uma maior interação com a água, resultando em um aumento na quantidade de umidade absorvida pelo hidrogel. No entanto, as análises térmicas não foram realizadas após a hidratação das amostras, e também não houve padronização no tempo de armazenamento das amostras, podendo sofrer interferência nos resultados obtidos.

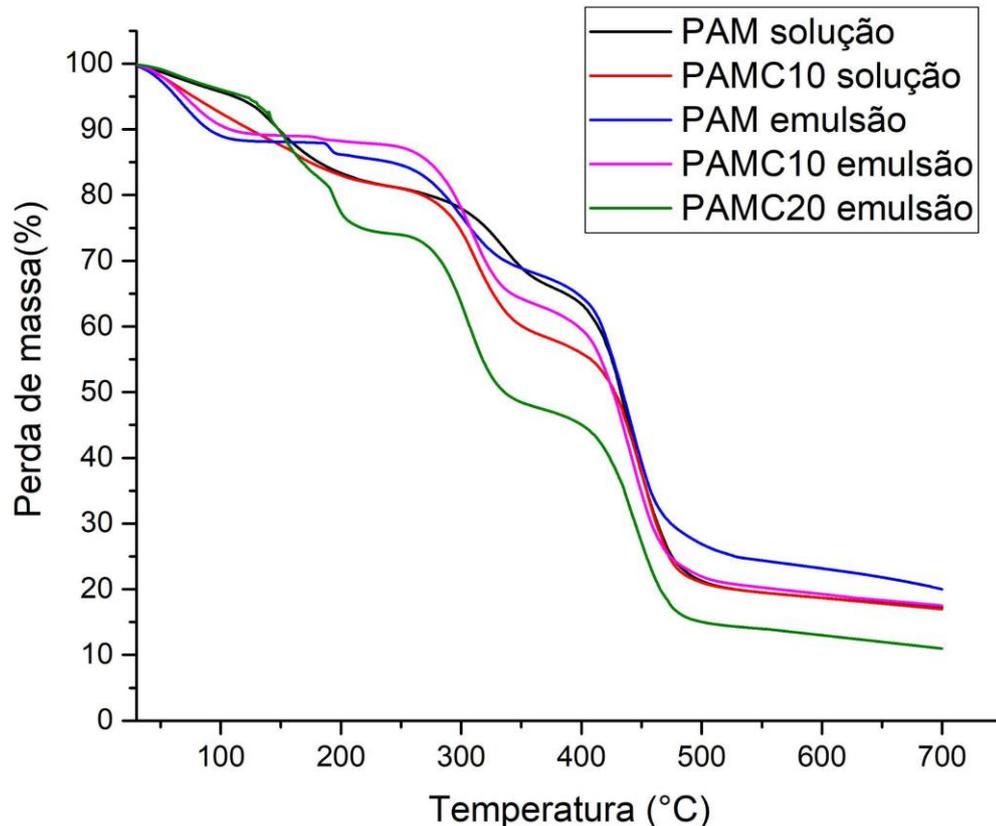
A segunda faixa de perda de massa, de 250°C a 380°C, refere-se à degradação térmica dos polímeros, em que nesta faixa de temperatura ocorre o rompimento dos

grupos laterais da estrutura polimérica. O acréscimo de CAETA promoveu a aceleração na degradação térmica; no entanto sua estrutura contribui para o aumento do percentual de massa perdida nesta faixa, pois ocorre a liberação de gases como amônia e dióxido de carbono durante a sua degradação. Podemos observar na tabela 3 que nas reações PAM, PAMC10 e PAMC20 o aumento de CAETA resultou em maiores percentuais de perda de massa nesta faixa.

Na terceira faixa, de 375°C a 550°, espera-se o rompimento da cadeia principal da poliacrilamida que ocorre após a perda dos grupos laterais, resultando numa cadeia polimérica parcialmente carbonizada. Podemos notar na tabela 3 que não há variações significativas no percentual de perda de massa entre as reações desta faixa, pois após a perda de voláteis e dos grupos laterais a estrutura principal resultante é semelhante.

A completa degradação térmica tende a ocorrer em temperaturas acima de 550°C. Espera-se que o teor de cinzas indicado represente as quantidades de carbono residual e produtos inorgânicos, como cloretos ou outros compostos que possam ter sido formados durante a decomposição do monômero catiônico e da poliacrilamida. Neste caso, não visualizamos um maior percentual de resíduo em reações onde se adicionou maior quantidade de CAETA, isso porque maior parte de sua degradação possivelmente ocorreu na forma de gases NH_3 e CO_2 . Afirmarções mais concretas sobre o padrão de comportamento das reações não pode ser realizado, pois as reações não foram realizadas em triplicatas e também não foram armazenadas nas mesmas condições de temperatura e umidade.

Figura 18 - Termograma comparativo de todos os produtos obtidos por diferentes processos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 3 - Valores de perda de massa da figura 18 - Termograma comparativo entre todos os produtos obtidos por diferentes processos.

Amostra	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Teor de cinzas (%)
	Faixa 30°C - 250°C	Faixa 250°C - 380°C	Faixa 375°C - 500°C	
PAMS	19,0	15,3	46	19,7
PAMSC10	18,3	23,7	38,1	19,9
PAM	14,4	17,7	43,6	24,3
PAMC10	12,2	24,8	42,7	20,3
PAMC20	25,7	27,1	33,1	14,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na tabela 4 podemos observar a influência do reticulante na estrutura. Desconsiderando as variações da primeira faixa de perda de massa por se tratarem de voláteis, podemos analisar que os termogramas apresentam um comportamento semelhante e faixas próximas. Atentando-se na reação PAM, na qual não houve adição de reticulante, podemos notar que a perda de massa ocorre em uma temperatura menor quando comparada com as reações PAMR5 e PAMR10. Este comportamento é observado devido à presença do reticulante na estrutura da molécula, pois as reticulações influenciam na sua estabilidade térmica tornando-a mais estável e permitindo que a degradação ocorra em temperaturas mais altas.

A tendência de estabilidade térmica é semelhante ao encontrado para as amostras reticuladas e com a adição do monômero CAETA. Na tabela 5, a reação PAMC10, que não contém reticulante, mostra uma perda de massa dos grupos laterais em temperaturas mais baixas em comparação com PAMR5 e PAMR10. Já no caso de PAMR10, que possui a maior quantidade de reticulante, a temperatura de perda de massa é a mais alta entre as três amostras, refletindo o efeito do maior teor de reticulante na composição.

Tabela 4 - Valores de perda de massa das amostras com variação no percentual de reticulante, sem CAETA.

Amostra	Perda de massa (%) Faixa 30°C - 250°C	Perda de massa (%) Faixa 250°C - 380°C	Perda de massa (%) Faixa 375°C - 500°C	Teor de cinzas (%)
PAM	14,4	17,7	43,6	24,3
PAMR5	13,0	17,4	45,6	24,0
PAMR10	14,9	16,1	44,2	24,8

Fonte: Produzido pela autora.
Termograma em Apêndice A

Tabela 5 - Valores de perda de massa das amostras com variação no percentual de reticulante e 10 % de CAETA.

Amostra	Perda de massa (%) Faixa 30°C - 250°C	Perda de massa (%) Faixa 250°C - 380°C	Perda de massa (%) Faixa 375°C - 500°C	Teor de cinzas (%)
PAMC10	12,2	24,8	42,7	20,3
PAMC10R5	11,5	23,1	43,3	22,1
PAMC10R10	12,2	22,7	44,4	20,7

Fonte: Produzido pela autora.
Termograma em Apêndice B

Os termogramas de TGA cujas perdas de massa estão indicadas na tabela 6, também evidenciam uma tendência de maior estabilidade térmica com o aumento da quantidade de reticulante para as amostras contendo 20 % de CAETA. No entanto, se observa que há maior diferença na temperatura de degradação entre os polímeros, diferentemente do que se observa nos casos em que houve acréscimo de 10% de CAETA (tabela 5). O monômero catiônico contém grupos que podem se decompor a temperaturas baixas, liberando produtos voláteis como cloretos, que podem contribuir para a perda de massa em temperaturas mais baixas.

Tabela 6 - Tabela contendo os valores de perda de massa das amostras com variação no percentual de reticulante e mantendo 20 % de CAETA.

Amostra	Perda de massa (%) Faixa 30°C - 250°C	Perda de massa (%) Faixa 250°C - 380°C	Perda de massa (%) Faixa 375°C - 500°C	Teor de cinzas (%)
PAMC20	25,7	27,1	33,1	14,1
PAMC20R5	14,0	28,8	45,8	11,4
PAMC20R10	11,6	28,7	40,7	19,0

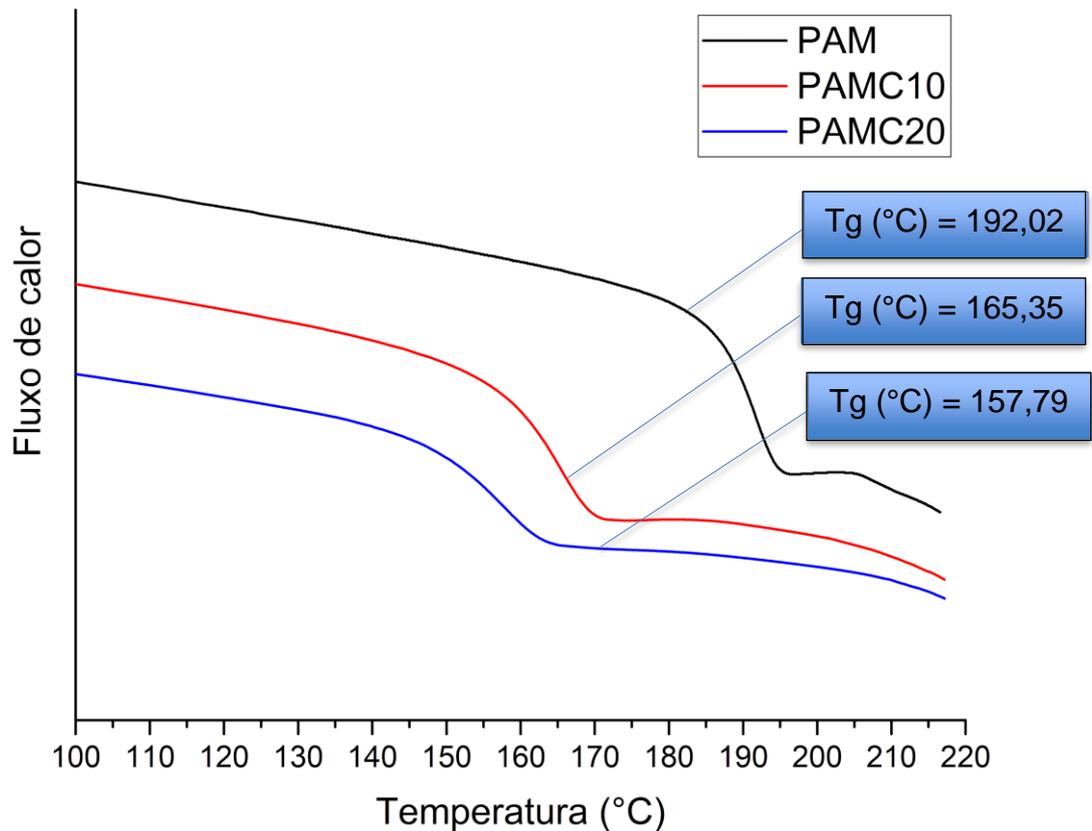
Fonte: Elaborado pelo autor
Termograma em Apêndice C

6.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Os polímeros sintetizados também foram caracterizados por DSC, a fim de verificar a influência das variações composicionais das amostras na temperatura de transição vítrea (T_g) destes materiais. A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico.¹⁴

Primeiramente, foi avaliado o comportamento térmico dos polímeros lineares preparados em emulsão considerando a variação do monômero CAETA, cujos termogramas estão mostrados na figura 19. Observou-se que, na amostra com o maior percentual de monômero CAETA, a transição vítrea ocorre a uma temperatura mais baixa. Em contraste, na poliacrilamida (PAM) sem adição de CAETA, a transição vítrea ocorre a uma temperatura superior. O efeito observado nos termogramas pela adição de CAETA se deve ao aumento do volume dos grupos laterais, dificultando o empacotamento das cadeias da molécula e resultando em valores menores de T_g pois as interações intramoleculares se tornam mais fracas. Nesta temperatura de T_g podemos observar, por meio das análises de TGA, que as moléculas não estão sofrendo degradação pois estão na primeira faixa de perda de voláteis. Dessa forma, a energia gera mobilidade e não provoca o rompimento das ligações.

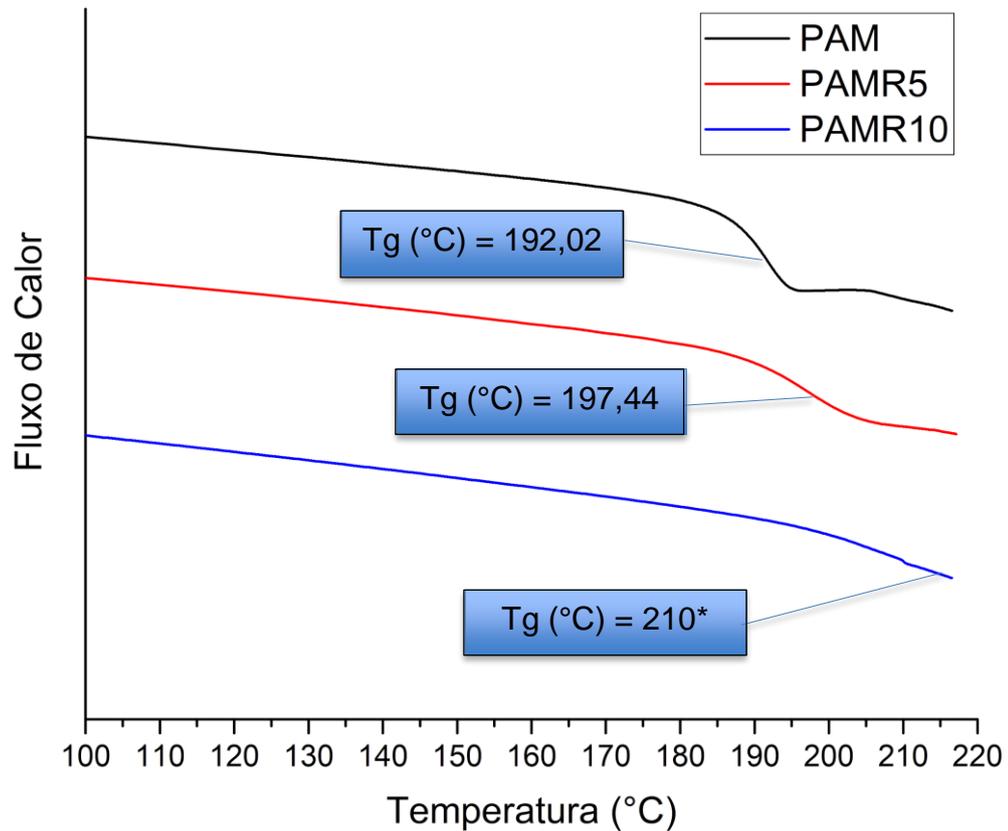
Figura 19 - Termograma comparativo da análise da variação de CAETA em polímeros lineares sintetizados a partir da polimerização em emulsão inversa.



Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a figura 20 podemos avaliar a influência que o reticulante exerce sobre o hidrogel de poli(acrilamida), em que foi observado que a presença de um reticulante tende a aumentar a Tg dos hidrogéis. Isso ocorre porque o reticulante cria uma rede tridimensional que limita os movimentos das cadeias poliméricas e esta restrição de movimento torna o material mais rígido. Logo, se faz necessário que uma maior energia, em forma de calor, seja aplicada para que ocorram os movimentos moleculares da cadeia polimérica. Dessa forma, podemos observar uma tendência recorrente nas análises, onde o aumento do valor da Tg está vinculado ao aumento do percentual de reticulante em sua composição. Na figura 20 amostra PAMR10 a curva do termograma de DSC ficou incompleta e, em razão disso, apenas uma estimativa da temperatura de transição vítrea deste material pôde ser determinada. Isto ocorreu porque a análise no equipamento de DSC estava programada para a faixa de 0 a 220 °C, a fim de garantir que a temperatura máxima não estivesse dentro da faixa de degradação térmica que foi evidenciada pela análise de TGA.

Figura 20 - Termograma comparativo de polímeros reticulados e sem CAETA.

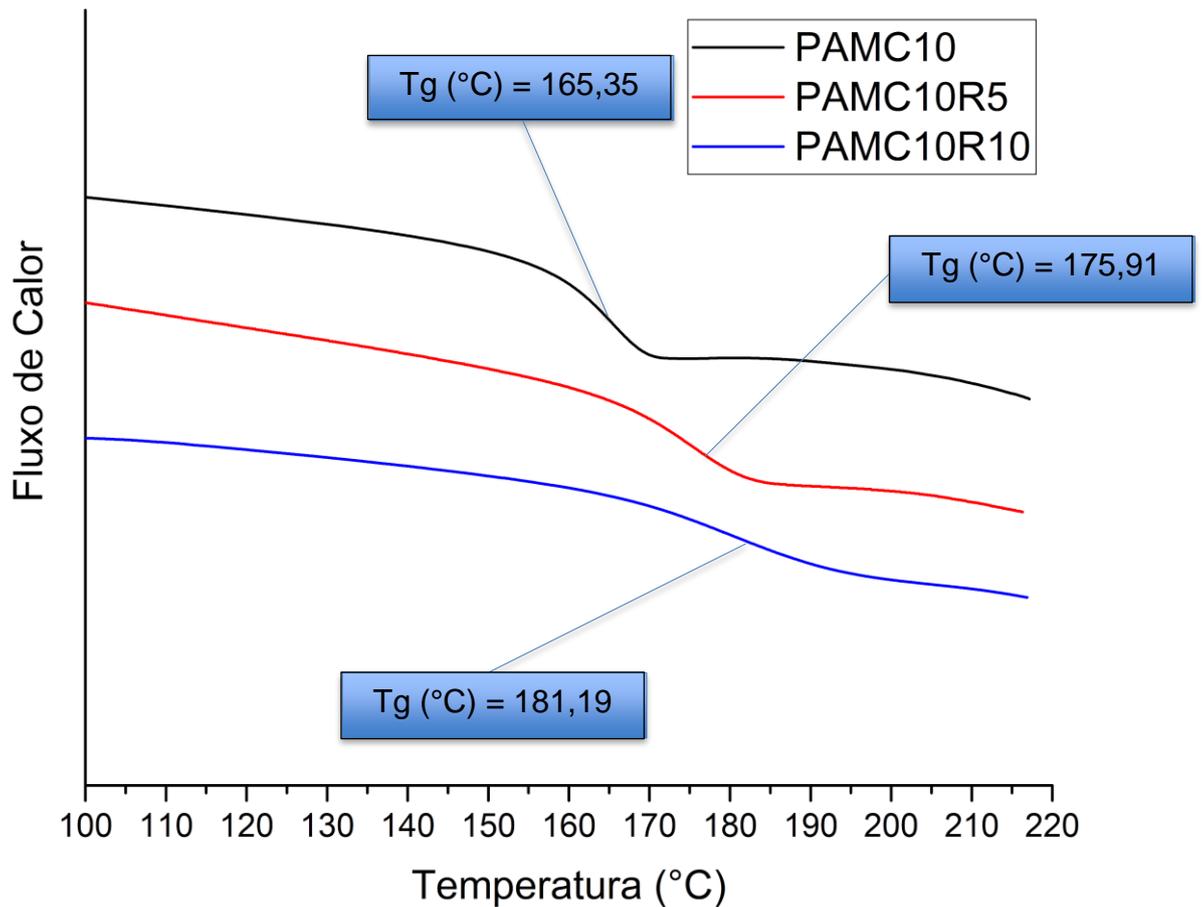


Fonte: Elaborado pela autora.

*Valor estimado

Na Figura 21, é possível analisar o efeito da variação do reticulante na presença de 10% de CAETA na composição do hidrogel. Observa-se que o aumento da Tg com a adição de reticulante continua a ser evidente. No entanto, a presença de CAETA resultou em valores de Tg inferiores em comparação com as temperaturas de transição vítrea obtidas nas reações onde o reticulante foi adicionado na ausência de CAETA. Isso ocorre devido ao aumento do volume dos grupos laterais que dificultam o empacotamento das cadeias da molécula.

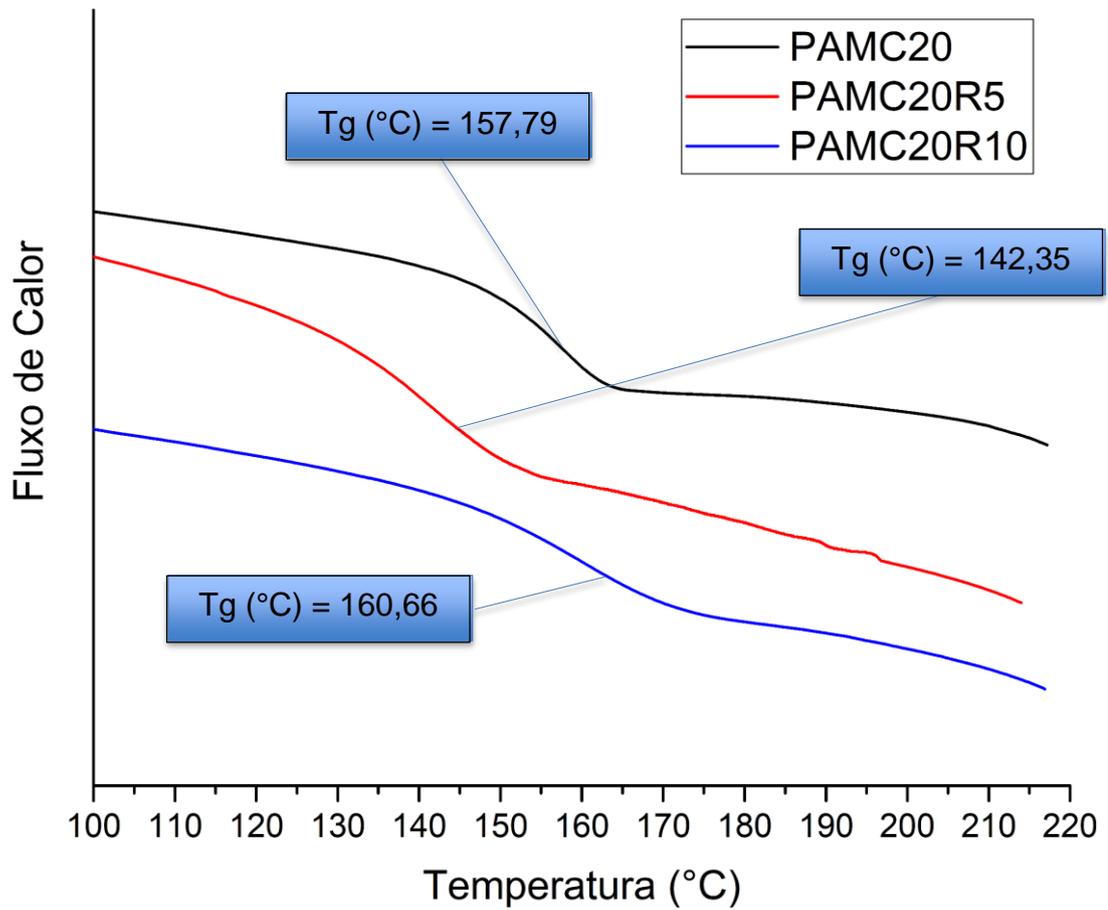
Figura 21 - Termograma comparativo de polímeros com 10% de CAETA e reticulantes 5% e 10% em mol.



Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando as amostras com 20% de CAETA e variando o percentual de reticulante, podemos observar que na figura 22 que a reação, PAMC20R5 apresenta uma queda da Tg. Não seguindo o padrão observado na tabela anterior onde as mesmas variações de reticulante foram realizadas, porém em quantidade menor de CAETA. Pode-se inferir que o acréscimo de reticulante em pequenas quantidades na presença de maiores quantidades de CAETA acaba dificultando ainda mais o empacotamento já esperado em PAMC20. Portanto, para que seja possível observar de maneira mais clara o efeito do aumento de reticulante na presença de CAETA será necessário buscar por percentuais de reticulantes não muito inferiores em relação ao CAETA.

Figura 22 - Termograma comparativo de polímeros com 20% de CAETA e reticulantes 5% e 10% em mol.

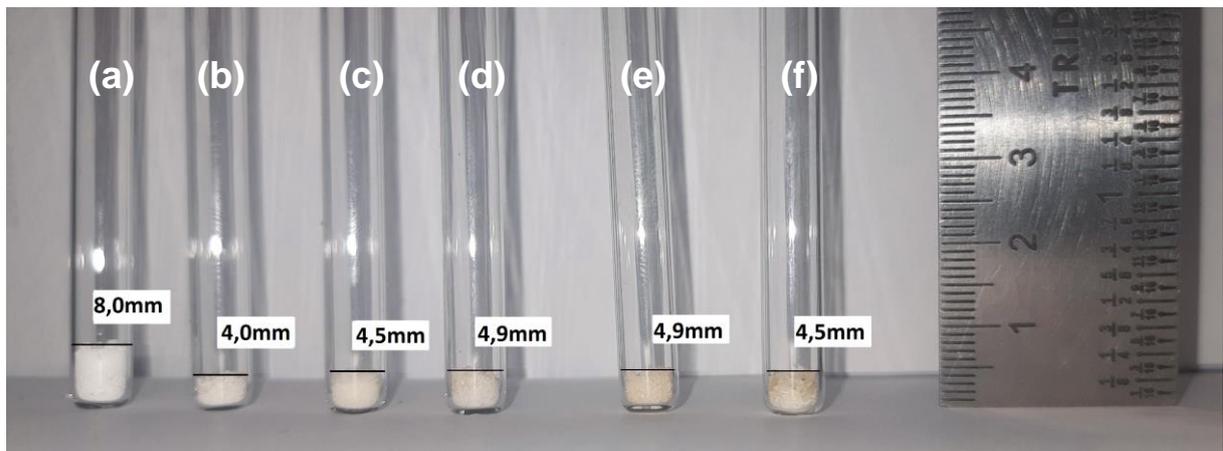


Fonte: Elaborado pela autora

7. VOLUME DE EXPANSÃO

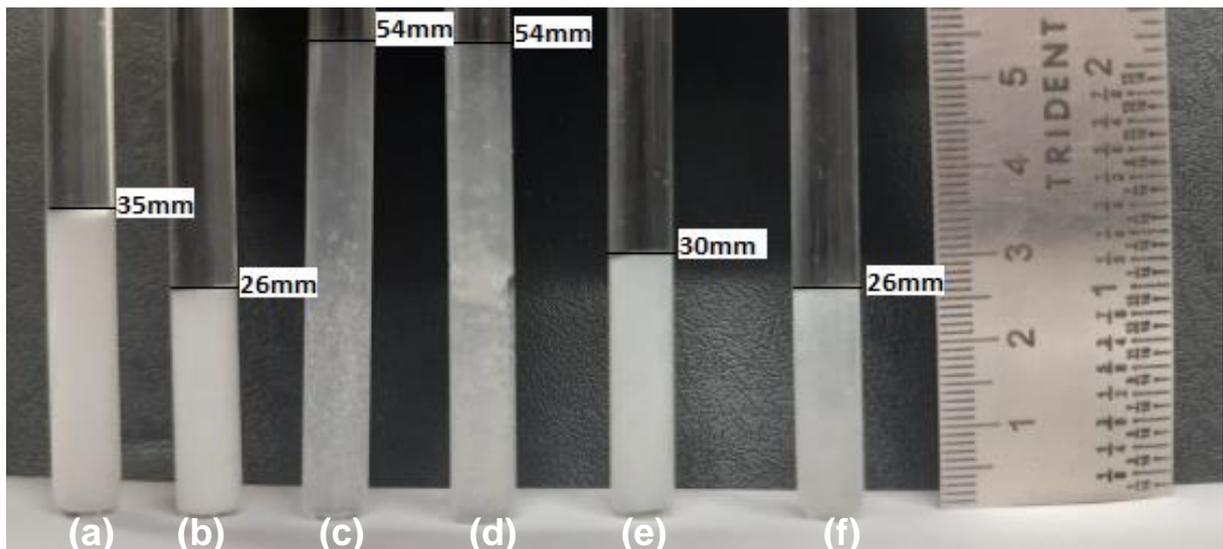
Dentre os hidrogéis produzidos apenas os reticulados foram utilizados para os testes de volume de expansão em água, uma vez que amostras sem a presença de reticulante iriam se dissolver. Dessa forma, foram selecionadas as reações PAMR5, PAMR10, PAMC10R5, PAMC20R5, PAMC10R10 e PAMC20R10. O volume de expansão percentual foi calculado de acordo com a equação 2 e seus respectivos valores estão expressos no gráfico 9.

Figura 23 - Figura 23 - Altura inicial dos hidrogéis secos produzidos a partir das reações (a)PAMR5 (b) PAMR10, (c) PAMC10R5, (d) PAMC20R5, (e) PAMC10R10 e (f) PAMC20R10.



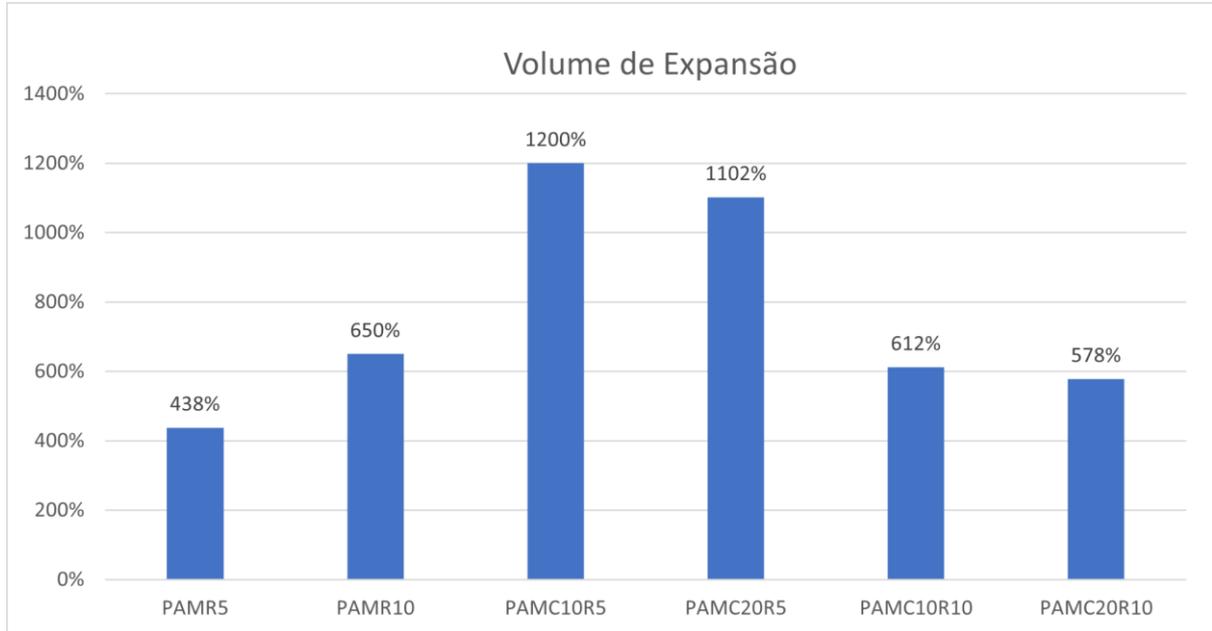
Fonte: Produzido pela autora.

Figura 24 - Altura final dos hidrogéis hidratados após 24 horas. Onde (a) PAMR5 (b) PAMR10 (c) PAMC10R5 (d) PAMC20R5 (e) PAMC10R10 e (f) PAMC20R10.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 25 - Comparativo dos percentuais de volume expandido após 24h para cada hidrogel hidratado.



Fonte. Elaborado pela autora.

Os percentuais de volume de expansão altos indicam que o hidrogel apresenta boa capacidade de absorção de água. Espera-se que seu desempenho como purificador de água seja melhor, pois um maior volume expandido permite que haja maior área de contato do hidrogel com a água contaminada, aumentando a eficiência de uma coluna purificadora. Os hidrogéis com maior percentual de reticulante em sua composição se tornam mais limitados em relação a expansão de volume, pois suas estruturas se tornam mais rígidas devido às reticulações formadas entre as cadeias. Por outro lado, ao adicionarmos o monômero catiônico na estrutura do hidrogel iremos conferir maior interação com a água e dessa forma aumentaremos a absorção de água e, conseqüentemente o seu volume irá se expandir.

No gráfico 9 podemos notar que os melhores resultados de volume de expansão obtidos foram nas reações PAMC10R5 e PAMC20R5 nas quais foram adicionados o percentual mínimo de reticulante e percentuais altos de monômero catiônico. Ressaltando que os testes não foram realizados em triplicata e para a confirmação desta tendência devemos analisar este comportamento em maiores replicações.

8. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIMICROBIANO DO HIDROGEL

Tendo em vista os resultados obtidos no volume de expansão dos hidrogéis, selecionou-se aqueles que apresentaram melhores desempenhos de inchamento (PAMC10R5 e PAMC20R5) para serem submetidos aos testes antimicrobianos. O teste consiste em: colocar uma pequena proporção de hidrogel em uma pipeta pasteur; realizar o inchamento dos materiais nesta pipeta; passar uma suspensão destas bactérias na coluna formada pelo hidrogel e ao final verificar a redução da concentração microbiana naquele fluido que passou através da coluna. No entanto, durante a execução do experimento foi observado que em função do pequeno diâmetro da pipeta o fluxo da suspensão contendo as bactérias não passava pela coluna de hidrogel. Dessa forma, não foi possível fazer a avaliação desejada. Mesmo realizando uma pressão positiva para forçar o fluxo da suspensão de bactérias não foi possível fazê-la eluir pela coluna. Por este motivo, será necessário fazer outra adaptação para que os testes antimicrobianos possam ser realizados.

9. IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL

O desenvolvimento de novas tecnologias de purificação pode abrir oportunidades para novas empresas e indústrias, gerando empregos e estimulando a economia. A introdução de hidrogéis eficientes na purificação da água pode reduzir os custos operacionais e simplificar etapas no processo de tratamento de água. Especialmente em áreas com problemas de contaminação, os hidrogéis com boas propriedades antimicrobianas e capacidade de absorção de água podem reduzir a necessidade de adição de produtos químicos.

Melhorias na purificação da água podem contribuir para uma gestão mais eficiente dos recursos hídricos, ajudando a preservar fontes de água para usos futuros. Os hidrogéis com boa desempenho na ação antimicrobiana podem reduzir a dependência de produtos químicos, diminuindo a poluição química nos efluentes.

Polímeros como a poliacrilamida são muitas vezes resistentes à degradação e não se decompõem facilmente. No entanto, maiores estudos investigativos acerca do potencial dos hidrogéis para a purificação da água podem estimular o desenvolvimento de materiais com melhor biodegradabilidade e sustentáveis, oferecendo soluções mais ecológicas no futuro.

A pesquisa e desenvolvimento de hidrogéis de poliacrilamida com propriedades antimicrobianas têm o potencial de trazer benefícios econômicos ao reduzir custos e abrir novas oportunidades de mercado, ao mesmo tempo que contribuem para a proteção ambiental por meio de melhorias na qualidade da água e redução do uso de produtos químicos. Embora não seja uma alternativa integralmente sustentável, apresenta um potencial de aplicação importante tendo em vista a crise hídrica que está cada vez mais presente na vida das pessoas.

10. IMPACTO TECNOLÓGICO

Uma solução para a questão da contaminação da água e a necessidade de métodos de tratamento mais eficazes seria o desenvolvimento de um sistema de purificação de água que seja prático, rápido e fácil de transportar. Os filtros de hidrogéis à base de poliacrilamida se mostraram eficientes para uma aplicação facilitada. Os hidrogéis desidratados ocupam pequenos volumes, sendo de fácil transporte e armazenamento. Ao absorverem água eles incham e se moldam de acordo com o recipiente no qual serão acondicionados.

Os hidrogéis à base de poliacrilamida podem ser utilizados em filtros para capturar partículas muito pequenas, incluindo alguns tipos de microrganismos e contaminantes que os filtros convencionais não conseguem reter. O carvão ativado usualmente utilizado em filtros domésticos funciona por adsorção, onde contaminantes são atraídos e presos na superfície do carvão. É eficaz na remoção de cloro, compostos orgânicos, e alguns contaminantes químicos, mas tem uma capacidade limitada para filtrar partículas muito pequenas ou patógenos.

Filtros de Poliacrilamida podem ser uma alternativa interessante se a qualidade da água exigir a remoção de partículas muito pequenas e contaminantes além dos químicos e odores, proporcionando uma filtragem mais refinada. No entanto, eles podem ser mais caros e exigir mais manutenção em comparação com os filtros de carvão ativado, que são mais adequados para usos gerais e têm um custo inicial mais baixo.

Para a análise dos custos foi realizada uma pesquisa dos produtos em lojas virtuais de diferentes marcas e estipulada uma faixa de preço média. O carvão ativado para filtros domésticos é relativamente acessível. Dependendo da marca e da quantidade, o preço pode variar. O preço atualmente de um refil de purificação compacta, Lorenzetti de 555 g está custando R\$127,59 com validade de 1 ano, após este período precisa ser substituído. Para o filtro de hidrogel, considerando o custo dos reagentes:

- **Acrilamida:**R\$ 190 por 500 gramas. (NEON)
- **Persulfato de Amônio P.A.:** R\$ 40 por 1 kg. (NEON)
- **cloreto de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamônio solução 80%:** R\$ 288 por 200 mL.(Valor Sigma aldrich)
- **N,N-Metilenobisacrilamida:** R\$ 327 por 100 gramas. (Valor Sigma aldrich)
- **Span 80:** R\$ 99 por 1 litro. (NEON)
- **Cicloexano:** R\$ 45 por 1 litro. (NEON)

Para avaliarmos o custo unitário do hidrogel iremos considerar uma quantidade específica de 555g de produto final para podermos comparar com o valor unitário do filtro de carvão ativado. Usaremos como referência as quantidades de reagentes utilizadas na reação PAMC10R5 que foram ajustadas para a quantidade hipotética e estão indicadas na tabela 7, bem como os seus respectivos valores proporcionais. Para estes cálculos não foi considerado o volume de expansão do material, pois o mesmo apresenta alto volume de expansão de 1200% de seu volume inicial e

dependeria do recipiente de aplicação. Dessa forma, o custo total é de R\$440,91 para produção de 550 g de hidrogel.

Tabela 7 - Valor unitário para produção de 555g de hidrogel.

Reagentes	Quantidade necessária para 555 g	Valor unitário proporcional
Acrilamida	322,11	R\$122,40
CAETA	109,63	R\$191,85
MBA	35,05	R\$114,61
APS	4,95	R\$00,20
Cicloexano	249,75	R\$11,24
Span 80	6,20	R\$00,61

Fonte: Produzido pela autora.

O carvão ativado é significativamente mais econômico em comparação com o custo de um filtro de hidrogel tendo como base os valores médios dos reagentes mencionados acima. No entanto, a eficiência de um filtro de hidrogel é superior devido a remoção de partículas muito pequenas e contaminantes.

11. CONCLUSÃO

O presente estudo investigativo focado na síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida com potencial de aplicação para a purificação da água revelou resultados significativos dos materiais estudados que podem performar bem na aplicação sugerida para tratamento de água. Através da análise das técnicas de polimerização, como emulsão inversa e polimerização em solução, foi possível sintetizar hidrogéis com características distintas que impactam diretamente na viabilidade de aplicação do produto.

Os resultados demonstraram que a escolha do método de polimerização e a variação dos componentes, como a quantidade de agente reticulante e monômero catiônico, influenciam de forma significativa as propriedades finais dos hidrogéis. A polimerização por emulsão inversa mostrou-se promissora, proporcionando hidrogéis com alta capacidade de absorção de água. As análises termogravimétricas (TGA) indicaram que a adição de reticulantes melhora a estabilidade térmica dos hidrogéis, enquanto a presença do monômero catiônico pode impactar a temperatura de decomposição, influenciando a durabilidade e a performance dos hidrogéis em condições ambientais variadas.

A avaliação das propriedades térmicas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) evidenciou que a quantidade de CAETA e do reticulante modifica a transição vítrea dos hidrogéis: hidrogéis com maior concentração de CAETA apresentaram uma menor rigidez da rede polimérica. Por outro lado, a presença do reticulante sem CAETA resultou no aumento da rigidez na estrutura polimérica. Esse comportamento pode ser benéfico ou prejudicial dependendo da aplicação específica, porém de forma geral não afetaria a performance do hidrogel para aplicação em filtros de purificação de água em temperaturas usuais domésticas. Tendo em vista que as transições começam a ser observadas em temperaturas superiores a 150°C.

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) confirmaram a estrutura esperada dos polímeros, revelando também a presença de monômero não polimerizado, sugerindo uma polimerização incompleta. Mais estudos devem ser feitos a respeito das possíveis causas desta polimerização incompleta para que seja possível obter maiores conversões das reações de polimerização.

Este estudo contribui para a compreensão das propriedades dos hidrogéis de poliacrilamida com atividades antimicrobianas, destacando a importância da escolha cuidadosa dos métodos e componentes na otimização das características dos hidrogéis para aplicações em purificação de água. Os resultados apresentados neste trabalho fornecem informações interessantes para o desenvolvimento de futuras pesquisas e aplicações, visando atender a demanda crescente por soluções eficazes e inovadoras na purificação da água. O conhecimento gerado pode orientar a elaboração de novos materiais e tecnologias que potencialmente podem transformar a forma como tratamos e gerenciamos recursos hídricos, abordando desafios globais relacionados à água potável e à sustentabilidade ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

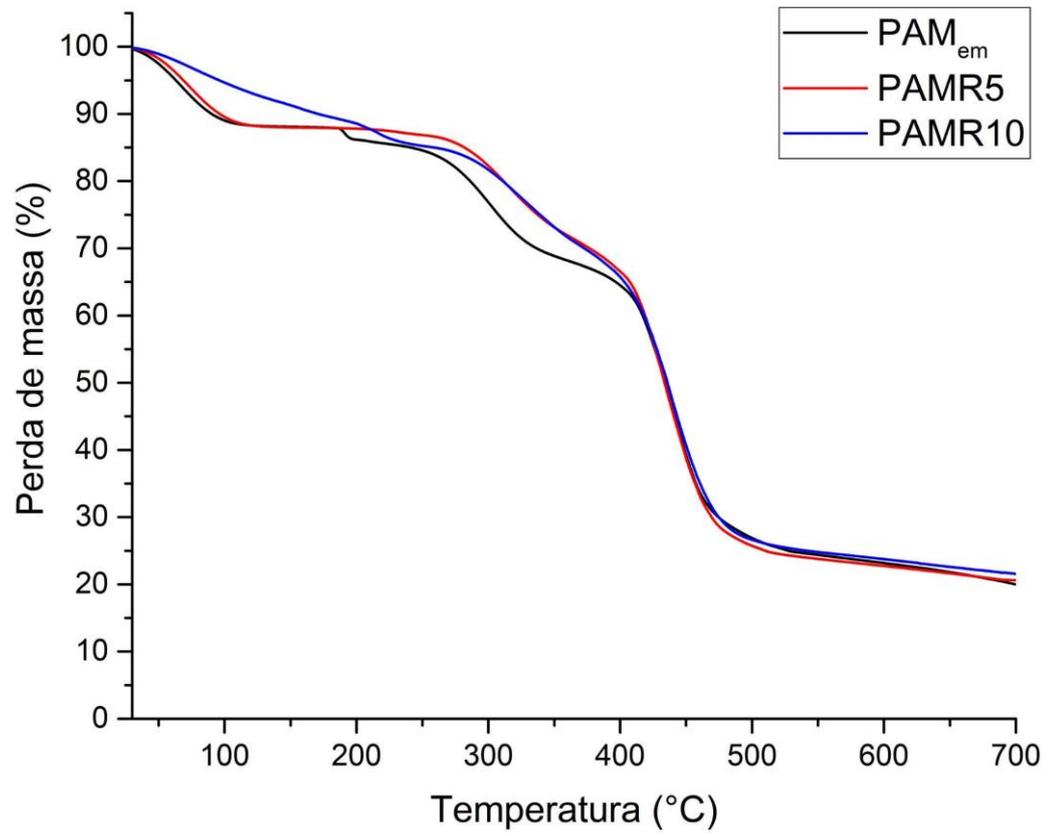
- [1] LE, V.T. et al. Sustainable cellulose-based hydrogels for water treatment and purification. **Elsevier**. Vietnã, 1 de dezembro de 2023, Vol 205, p.117525
- [2] LI, S. et al. Antibacterial Hydrogels: a review. **Advanced science**. Vol 5. Ed 5. p. 1700527. 2018.
- [3] PEGORARO, D.S. **Otimização da síntese de poliacrilamida catiônica em emulsão**. 2016. 100 f. Dissertação. Mestrado em ciências - Área de concentração: tecnologia em química e bioquímica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 6 de maio de 2016.
- [4] ULLAH, F. et al. Classification, processing and application of hydrogels: a review. **Material Science and Engineering**, Islamabad, v. 57. p. 414-433. 2015.
- [5] JUSTINO, M. A. **Extração e caracterização de colágeno de pele de tilápia (OREOCHROMIS NILOTICUS): Avaliação do seu potencial na formulação de hidrogéis para medicina regenerativa**. 2021. 115 f. Dissertação. Mestrado em ciências dos materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021.
- [6] AOUADA, F.A. et al. Hidrogéis Biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento**, São Carlos. v. 28. 2009.
- [7] BORTOLIN, A. **Desenvolvimento de nanocompósitos baseados em hidrogéis aplicados à liberação de nutrientes agrícolas**. 2014. 90 f. Dissertação. Mestrado em química. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2014.
- [8] AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, Egypt, v. 6. p. 105-121. 2015.
- [9] LOVELL, P. A. et al. Fundamentals of emulsion polymerization. **American chemical society**. Vol. 21, Ed. 11, 16 jun. 2020.
- [10] CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. rev e amp. São Paulo. Artliber Editora. 2006. 282 p.
- [11] BARAJAS, J.H. et al. Inverse-emulsion polymerization of acrylamide using block copolymeric surfactants: mechanism, kinetics and modelling. **Elsevier science**. Vol 38, Ed 2, p. 437-447. 1997
- [12] SHIRAZI, M. et al. Inverse emulsion polymerization of triple monomers of acrylamide, maleic anhydride, and styrene to achieve highly hydrophilic–hydrophobic

modified polyacrylamide. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 136. Ed 29. p. 47753. 2019.

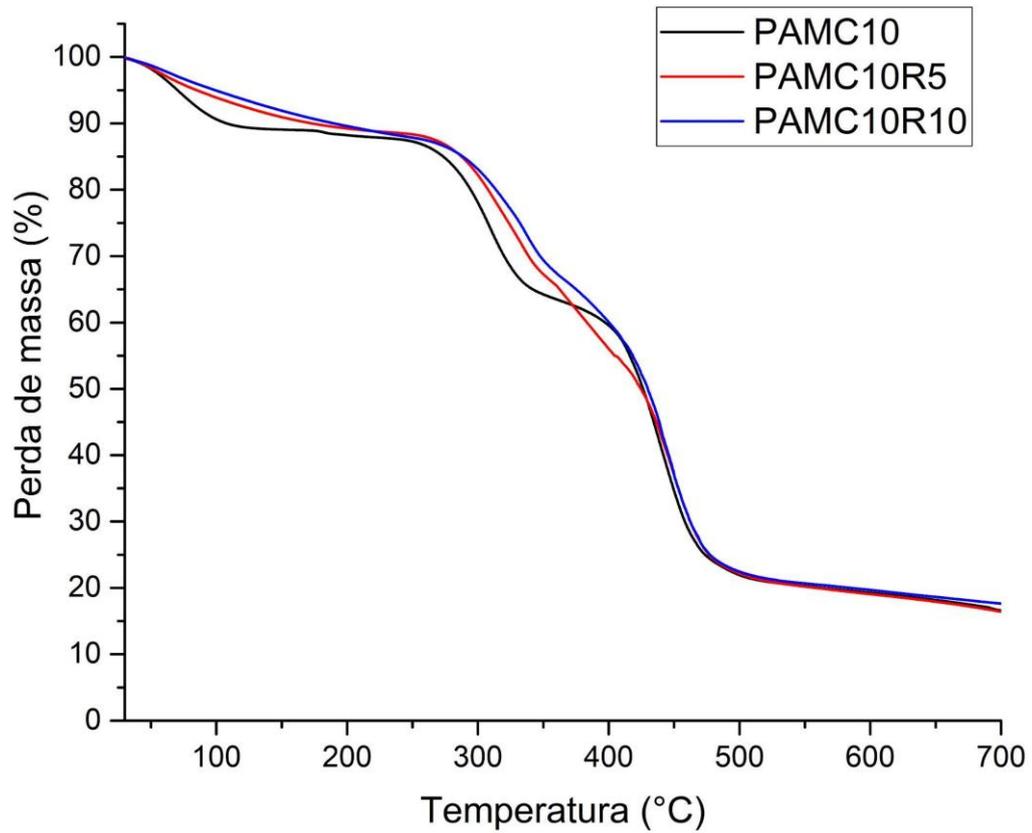
[13] CHENG, Z. et al. Synthesis of cationic polyacrylamide via inverse emulsion polymerization method for the application in water treatment. **Journal of Macromolecular Science, Part A**. China, 1 março. 2019. Vol 56. Ed 1. p. 76-85.

[14] PAIVA, J. M. F. et al. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Revista Brasileira de Engenharia e Ciências Aeronáuticas**, v. 16, n. 1, p. 79-87, 2006.

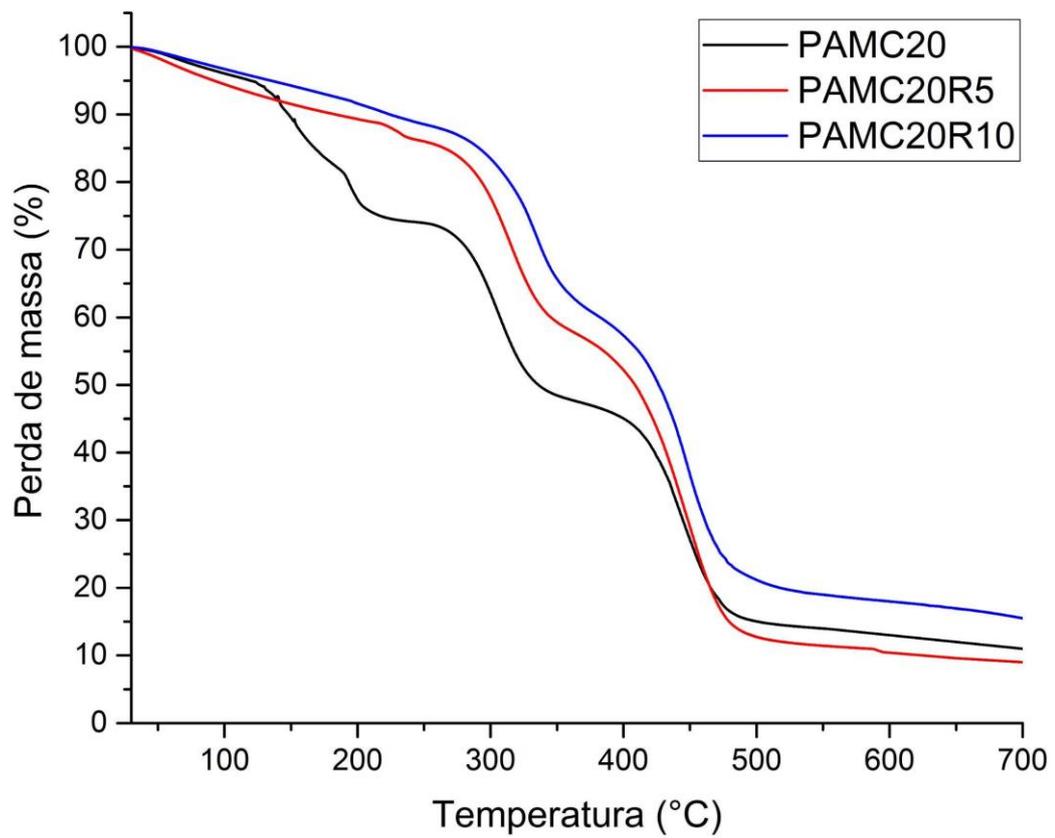
APÊNDICE A – TERMOGRAMA COMPARATIVO DAS AMOSTRAS RETICULADAS E SEM CAETA.



APÊNDICE B - TERMOGRAMA COMPARATIVO DAS AMOSTRAS CONTENDO 10% DE CAETA PARA 5% E 10 % DE RETICULANTE.



APÊNDICE C - TERMOGRAMA COMPARATIVO DAS AMOSTRAS CONTENDO 20% DE CAETA PARA 5 E 10 % DE RETICULANTE.



Fonte: Elaborado pela autora.