



INSTITUTO LATINO-AMERICANO  
DE TECNOLOGIA,  
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

# **Poliacrilato de Potássio Reforçados com Celulose Microcristalina e Dopados com Ferro**

Gabriela Agostinho Rodrigues

FOZ DO IGUAÇU  
2025



INSTITUTO LATINO-AMERICANO  
DE TECNOLOGIA,  
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

## **Poliacrilato de Potássio Reforçados com Celulose Microcristalina e Dopados com Ferro**

Gabriela Agostinho Rodrigues

Monografia submetida ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal de Integração Latino-Americana, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Dr. Diego David Pinzon Moreno

Foz do Iguaçu  
2025

Gabriela Agostinho Rodrigues

## **Poliacrilato de Potássio Reforçados com Celulose Microcristalina e Dopados com Ferro**

Monografia submetida ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal de Integração Latino-Americana, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

### **BANCA EXAMINADORA**

---

**Dr. Diego David Pinzon Moreno**  
Orientador(a)

---

**Dr. Johan Alexander Cortes Suarez**  
Membro

---

**Dra. Maria Gabriela Azevedo Barros**  
Membro

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

# Agradecimentos

Primeiramente, com todo meu carinho, agradeço à minha mãe Irene Agostinho, símbolo de força, coragem, generosidade, sabedoria e grande inspiração. Aos meus irmãos Pedro Henrique Agostinho Eroles e Yara Agostinho da Costa, por sempre me apoiarem e acreditarem em mais este sonho.

Aos amigos que tornaram essa jornada mais leve e divertida, minha gratidão por cada momento compartilhado, palavra de incentivo e apoio emocional e acadêmico.

Aos professores, supervisores e orientadores que tive o privilégio de encontrar ao longo desta caminhada, meu agradecimento por tudo o que agregaram à minha vida acadêmica, pessoal e profissional. Em especial ao professor Dr. Diego David Pinzon Moreno, por acreditar no meu potencial e me guiar no desenvolvimento desta monografia, agradeço sua dedicação, trocas de conhecimentos e tempo desempenhado neste estudo.

Ao meu companheiro de vida, Deivid Márlon Fernandes da Costa - sou grata por tudo o que vivemos e tudo o que ainda vamos conquistar. Obrigada por compartilhar a vida comigo. Vamos por mais!

*"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original."  
(Albert Einstein)*

# Resumo

Este trabalho focou no estudo do desenvolvimento e caracterização de hidrogéis à base de poliacrilato de potássio ( $C_3H_3KO_2$ )<sub>n</sub>, com e sem a incorporação de celulose microcristalina (MCC) nas formulações 0%, 1% e 3%, e na sua subsequente funcionalização em ferrogéis por meio de uma substituição iônica entre o potássio e o ferro. O estudo investigou a influência da presença de MCC e ferro nas propriedades físico-químicas, elétricas e estruturais desses materiais. Os hidrogéis demonstraram alta capacidade de inchamento, otimizada pela adição de MCC, enquanto a conversão para ferrogéis resultou em uma redução significativa do inchamento devido à formação de ligações iônicas de coordenação na rede polimérica, como  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Ensaio de molhabilidade revelaram que o ferro apresentou menores graus de polaridade em relação ao potássio. A cinética de inchamento sob estímulo elétrico intermitente e constante evidenciou que a funcionalização com ferro confere eletro-responsividade ao sistema, promovendo a absorção e retenção de água sob campo elétrico. As caracterizações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) confirmaram a alteração morfológica e a incorporação de ferro. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) apontou para a formação de complexos ferro-carboxilato e a redução de hidroxilas livres. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) diferenciou o comportamento resistivo e capacitivo das amostras em estados seco e inchado, destacando a alta condutividade dos ferrogéis inchados e o papel crucial da água e dos constituintes estruturais na modulação da impedância. Em suma, os resultados demonstram o impacto sinérgico da MCC e do ferro na otimização das propriedades desses materiais para potenciais aplicações como atuadores eletroativos e sistemas responsivos, além de demonstrarem resultados satisfatórios na capacidade de inchamento para ambos os tipos de polímeros.

**Palavras-chaves:** hidrogéis, ferrogéis, poliacrilato de potássio, celulose microcristalina, atuadores eletro-responsivos.

# Resumen

Este trabajo se centró en el estudio del desarrollo y caracterización de hidrogeles a base de poliacrilato de potasio ( $C_3H_3KO_2$ )<sub>n</sub>, con y sin la incorporación de celulosa microcristalina (MCC) en las formulaciones 0%, 1% y 3%, y en su posterior funcionalización en ferrogeles mediante una sustitución iónica entre el potasio y el hierro. El estudio investigó la influencia de la presencia de MCC y hierro en las propiedades físico-químicas, eléctricas y estructurales de estos materiales. Los hidrogeles demostraron una alta capacidad de hinchamiento, optimizada por la adición de MCC, mientras que la conversión a ferrogeles resultó en una reducción significativa del hinchamiento debido a la formación de enlaces iónicos de coordinación en la red polimérica, como  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Ensayos de humectabilidad revelaron que el hierro presentó menores grados de polaridad en relación con el potasio. La cinética de hinchamiento bajo estímulo eléctrico intermitente y constante evidenció que la funcionalización con hierro confiere electroresponsividad al sistema, promoviendo la absorción y retención de agua bajo campo eléctrico. Las caracterizaciones por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS) confirmaron la alteración morfológica y la incorporación de hierro. La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) señaló la formación de complejos hierro-carboxilato y la reducción de hidroxilos libres. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) diferenció el comportamiento resistivo y capacitivo de las muestras en estados seco e hinchado, destacando la alta conductividad de los ferrogeles hinchados y el papel crucial del agua y de los constituyentes estructurales en la modulación de la impedancia. En suma, los resultados demuestran el impacto sinérgico de la MCC y del hierro en la optimización de las propiedades de estos materiales para potenciales aplicaciones como actuadores electroactivos y sistemas responsivos, además de demostrar resultados satisfactorios en la capacidad de hinchamiento para ambos tipos de polímeros.

**Palabras clave:** hidrogeles; ferrogeles; poliacrilato de potasio; celulosa microcristalina; actuadores electroresponsivos.

# Abstract

This work focused on the study of the development and characterization of hydrogels based on potassium polyacrylate ( $C_3H_3KO_2$ )<sub>n</sub>, with and without the incorporation of microcrystalline cellulose (MCC) in the 0%, 1% and 3% formulations, and on their subsequent functionalization into ferrogels through an ionic substitution between potassium and iron. The study investigated the influence of the presence of MCC and iron on the physicochemical, electrical, and structural properties of these materials. The hydrogels showed a high swelling capacity, optimized by the addition of MCC, while the conversion into ferrogels resulted in a significant reduction of swelling due to the formation of ionic coordination bonds in the polymeric network, such as  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Wettability tests revealed that iron presented lower degrees of polarity in relation to potassium. The swelling kinetics under intermittent and constant electrical stimulus evidenced that functionalization with iron confers electroresponsiveness to the system, promoting water absorption and retention under an electric field. Characterizations by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) confirmed the morphological alteration and the incorporation of iron. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) pointed to the formation of iron-carboxylate complexes and the reduction of free hydroxyls. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) differentiated the resistive and capacitive behavior of the samples in dry and swollen states, highlighting the high conductivity of the swollen ferrogels and the crucial role of water and structural constituents in impedance modulation. In summary, the results demonstrate the synergistic impact of MCC and iron in optimizing the properties of these materials for potential applications as electroactive actuators and responsive systems, in addition to demonstrating satisfactory results in swelling capacity for both types of polymers.

**Key words:** hydrogels; ferrogels; potassium polyacrylate; microcrystalline cellulose; electroresponsive actuators.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Hidrogel antes e depois do inchamento em água destilada por 72 horas	5
Figura 2 – Esquema de inchamento de um hidrogel . . . . .	5
Figura 3 – Classificação e propriedades físico-química dos hidrogéis . . . . .	6
Figura 4 – Esquemática da reticulação química e física . . . . .	7
Figura 5 – Esquemática da composição dos hidrogéis . . . . .	10
Figura 6 – Esquemática da responsividade dos hidrogéis . . . . .	11
Figura 7 – Estrutura hierárquica da celulose . . . . .	14
Figura 8 – Aplicações dos hidrogéis a base de celulose em diferentes segmentos . .	15
Figura 9 – Diagrama esquemático da separação da celulose microcristalina durante a hidrólise ácida - adaptada de . . . . .	17
Figura 10 – Três abordagens principais foram utilizadas para obter hidrogéis eletricamente condutores . . . . .	19
Figura 11 – Representação dos ângulo theta e phi . . . . .	21
Figura 12 – Representação do sistema no ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica . . . . .	24
Figura 13 – Etapas da síntese dos ferrogéis . . . . .	28
Figura 14 – Amostras nomeadas pós sínteses . . . . .	29
Figura 15 – Imagem dos ferrogéis após síntese e béquer com resíduo da parte 1. . .	35
Figura 16 – Ensaio de EDS aplicado ao resíduo da etapa 1 da síntese do ferrogel. .	36
Figura 17 – Ensaio de EDS aplicado ao resíduo . . . . .	37
Figura 18 – Espectros de FTIR das amostras de hidrogéis e ferrogéis . . . . .	38
Figura 19 – Imagens de MEV das amostras de hidrogéis e ferrogéis . . . . .	41
Figura 20 – Análise dos hidrogéis e ferrogéis por meio de micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) . . . . .	43
Figura 21 – Espectro EDS obtido por mapeamento em região representativa dos hidrogéis e ferrogéis com 0% . . . . .	45
Figura 22 – Espectro EDS obtido por mapeamento em região representativa dos hidrogéis e ferrogéis com 1% . . . . .	46
Figura 23 – Espectro EDS obtido por mapeamento em região representativa dos hidrogéis e ferrogéis com 3% . . . . .	47
Figura 24 – Gráfico de Molhabilidade das amostras de hidrogéis e ferrogéis com ângulo theta e phi . . . . .	49
Figura 25 – Gráfico de inchamento dos hidrogéis 0% e ferrogéis 0% . . . . .	52

Figura 26 – Gráfico de inchamento: a) hidrogéis de 1% e 3% e b) ferrogéis de 1% e 3%	54
Figura 27 – Gráfico de inchamento dos hidrogéis	56
Figura 28 – Gráfico de inchamento dos ferrogéis	57
Figura 29 – Gráfico de desinchamento dos hidrogéis 0% e ferrogéis 0%	58
Figura 30 – Gráfico de desinchamento: a) hidrogéis 1% e 3% e b) ferrogéis de 1% e 3%	59
Figura 31 – Gráfico de desinchamento dos hidrogéis	60
Figura 32 – Gráfico de desinchamento dos ferrogéis	61
Figura 33 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para H_0% e Fe_0%	62
Figura 34 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para H_1% e H_3% com Fe_1% e Fe_3%	64
Figura 35 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para Hidrogéis	65
Figura 36 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para Ferrogéis	66
Figura 37 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo intermitente de campo elétrico para H_0% e Fe_0%	68
Figura 38 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico intermitente para: a) H_1% e Fe_1% e b) H_3% e Fe_3%	69
Figura 39 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo intermitente de campo elétrico para Hidrogéis	70
Figura 40 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo intermitente de campo elétrico para ferrogéis	71
Figura 41 – Análise da reversibilidade de inchamento sob estímulo de campo elétrico contínuo e intermitente	72
Figura 42 – Diagrama de <i>Nyquist</i> para hidrogéis em a) amostras secas e b) inchadas	76
Figura 43 – Diagrama de <i>Nyquist</i> para ferrogéis em a) amostras secas e b) inchadas	78
Figura 44 – Diagrama de <i>Bode</i> para hidrogéis em amostras secas e inchadas	79
Figura 45 – Diagrama de <i>Bode</i> para ferrogéis em amostras secas e inchadas	80

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Intervalos de tempo aplicados e número de observações . . . . .	31
Tabela 2 – Ciclo de carga intermitente . . . . .	32
Tabela 3 – Composição elementar em percentual em massa ( $W_r\%$ ) da amostra . .	37
Tabela 4 – Atribuições das bandas no espectro de FTIR . . . . .	40
Tabela 5 – Ângulos de contato iniciais e finais dos hidrogéis e diminuição percentual após 1100 segundos . . . . .	51
Tabela 6 – Ângulos de contato iniciais e finais dos ferrogéis e diminuição percentual após 0,30 segundos . . . . .	51
Tabela 7 – Valores das amostras de hidrogel antes e depois do inchamento . . . . .	55
Tabela 8 – Valores das amostras de ferrogel antes e depois do inchamento . . . . .	57
Tabela 9 – Valores de desinchamento das amostras de hidrogel após o experimento	60
Tabela 10 – Valores de desinchamento das amostras de ferrogel após o experimento	61

# Lista de Abreviaturas e Siglas

AA	Ácido Acrílico Anidro
BC	Nanocelulose Bacteriana
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EGDMA	etilenoglicol dimetacrilato
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HA	Ácido Hialurônico
HEC	Hidrogéis Eletricamente Condutores
HEMA	poli(hidroxietil metacrílico)
IPNs	Redes Poliméricas Interpenetrantes
KOH	hidróxido de potássio
KPS	persulfato de potássio
LBIOS	Laboratório de Bioprocessos e Sínteses
MBA	N,N'-metilenobis(acrilamida)
MC	Microcelulose
MCC	Celulose Microcristalina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAAm	Poliacrilamida
PANI	Polianilina
PEDOT	Poli(etilenodioxítiofeno)l
pH	Potencial Hidrogeniônico
PHEMA	Hidrogel à Base de Polimetilmetacrilato Hidroxietilado

PPy Polipirrol

PVA Álcool Polivinílico

RC Resistivo-capacitivo

UNILA Universidade Federal da Integração Latino-Americana

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos	2
1.1.1	Objetivos Gerais	2
1.1.2	Objetivos Específicos	2
1.1.3	Organização do trabalho	2
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1	Considerações iniciais	4
2.2	Hidrogéis Poliméricos	4
2.2.1	Propriedades físico-químicas	5
2.2.1.1	Reticulação física e química	6
2.2.1.2	Origem	8
2.2.1.3	Biodegradabilidade	8
2.2.1.4	Carga elétrica	9
2.2.1.5	Composição	9
2.2.1.6	Responsividade	10
2.2.1.7	Aparência	11
2.2.2	Relevância e aplicações dos hidrogéis	12
2.2.3	Processo de síntese dos hidrogéis	13
2.3	A celulose como um agente de reforço	14
2.3.1	Celulose microcristalina	16
2.4	Ferrogéis	17
2.4.1	Formação de ferrogel a partir de Suspensão de Cargas Condutoras	18
2.4.2	Polimerização dentro de uma matriz de ferrogel pré-formada	18
2.4.3	Reticulação de polímeros condutores por moléculas dopantes	18
2.5	Estado da arte	19
2.6	Ensaio e caracterização físico-química dos materiais	21
2.6.1	Ângulo de contato e molhabilidade	21
2.6.2	Cinética de Inchamento e Desinchamento	22
2.6.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica	23
2.7	Considerações finais	25
<b>3</b>	<b>Materiais e Método</b>	<b>26</b>
3.1	Materiais	26
3.1.1	Materiais e Reagentes	26

3.2	Métodos . . . . .	26
3.2.1	Etapa 1: Sínteses . . . . .	26
3.2.1.1	Síntese dos hidrogéis . . . . .	26
3.2.1.2	Síntese dos ferrogéis . . . . .	27
3.2.2	Etapa 2: Caracterização estrutural e morfológica . . . . .	29
3.2.2.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> . . . . .	29
3.2.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia . . . . .	29
3.2.3	Etapa 3: Ensaios físico-químicos . . . . .	30
3.2.3.1	Ensaio de molhabilidade . . . . .	30
3.2.3.2	Cinética de inchamento e desinchamento . . . . .	30
3.2.3.3	Cinética de inchamento com campo elétrico . . . . .	31
3.2.3.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões . . . . .</b>	<b>34</b>
4.1	Considerações iniciais . . . . .	34
4.2	Sínteses hidrogel e ferrogel . . . . .	34
4.3	FTIR . . . . .	38
4.4	MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	41
4.5	EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia . . . . .	42
4.6	Molhabilidade . . . . .	48
4.7	Cinética de inchamento . . . . .	51
4.8	Cinética de desinchamento . . . . .	57
4.9	Cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico . . . . .	62
4.9.1	Método 1: Carga constante . . . . .	62
4.9.2	Método 2: Carga Intermitente . . . . .	67
4.9.3	Análise da reversibilidade de inchamento sob estímulo contínuo e intermitente . . . . .	72
4.10	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS . . . . .	74
4.10.1	Diagrama de <i>Nyquist</i> . . . . .	74
4.10.2	Diagrama de <i>Bode</i> . . . . .	79
4.11	Considerações finais . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>84</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>86</b>

# 1 Introdução

Os hidrogéis poliméricos representam uma classe de materiais com crescente relevância científica e tecnológica, caracterizados por sua rede tridimensional de monômeros hidrofílicos reticulados e notável capacidade de absorver e reter grandes volumes de água ou outros fluidos sem se dissolverem. Essa propriedade fundamental, conhecida como inchamento, resulta da expansão das cadeias poliméricas para aliviar tensões internas, em um equilíbrio dinâmico entre a pressão osmótica de entrada do solvente e a força elástica da rede polimérica. A versatilidade dos hidrogéis reside não apenas em sua capacidade de absorção, mas também na possibilidade de modulação de suas propriedades físico-químicas e mecânicas, tornando-os aplicáveis em diversas áreas, desde biomedicina – em curativos inteligentes, engenharia de tecidos e sistemas de liberação de fármacos – até setores como a agricultura e engenharia eletrônica. A busca por hidrogéis com desempenho aprimorado, especialmente em termos de resistência mecânica e responsividade a estímulos, tem impulsionado a pesquisa na área de compósitos poliméricos. Nesse contexto, a microcelulose (MC) emerge como um agente de reforço promissor. A microcelulose confere propriedades superiores aos compósitos, como alta área de superfície específica, elevada rigidez e resistência mecânica, além de ser biodegradável e biocompatível. Dentre os tipos de celulose, a celulose microcristalina (MCC) destaca-se por sua alta cristalinidade e morfologia micrométrica de bastonetes curtos, que proporcionam excelente reforço estrutural e funcionalidade em materiais poliméricos.

Além disso, a incorporação de materiais condutores nos hidrogéis tem levado à criação dos chamados ferrogéis, sistemas inteligentes que respondem a estímulos e apresentam propriedades eletroativas. A funcionalização de hidrogéis eletromagnéticos por meio de substituição iônica entre potássio e ferro permite a formação de óxidos de ferro na matriz polimérica, conferindo ao material características elétricas, magnéticas e estruturais, integrando a capacidade de retenção líquida dos hidrogéis com condutividade elétrica. Isso confere aos ferrogéis características únicas, abrindo caminho para aplicações inovadoras em atuadores eletroativos, robótica e microdispositivos.

A caracterização dessas estruturas é fundamental para compreender o impacto da adição de MCC e ferro nas propriedades finais do material. Técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de *Fourier* (FTIR) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) são essenciais para avaliar a morfologia, composição química e comportamento elétrico dos hidrogéis e ferrogéis.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo principal sintetizar hidrogéis de po-

liacrilato de potássio com diferentes concentrações de celulose microcristalina, funcionalizá-los com sais de ferro para a obtenção de ferrogéis, e investigar como essas modificações influenciam as propriedades físico-químicas e estruturais dos materiais obtidos. O estudo visa contribuir para o desenvolvimento de materiais inteligentes com potencial aplicação em sensores, atuadores e sistemas responsivos.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivos Gerais

Desenvolver hidrogéis à base de poliacrilato de potássio incorporando diferentes concentrações de celulose microcristalina (MCC), funcionalizá-los com sais de ferro por meio de substituição iônica entre potássio e ferro, e investigar os efeitos dessas modificações nas propriedades físico-químicas, elétricas e estruturais dos materiais obtidos.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar hidrogéis à base de poliacrilato de potássio  $(C_3H_3KO_2)_n$  com diferentes concentrações de celulose microcristalina (MCC), correspondentes a 0%, 1% e 3% em massa de ácido acrílico anidro (AA).
- Converter os hidrogéis obtidos em ferrogéis por meio da substituição iônicas de partículas de ferro, utilizando a incorporação de sais de ferro como precursores.
- Investigar as propriedades físico-químicas e elétricas dos materiais sintetizados por meio de ensaios de molhabilidade, testes de inchamento e desinchamento, bem como análises de cinética de inchamento em regimes de campo elétrico intermitente e contínuo.
- Caracterizar estrutural e morfologicamente os hidrogéis e ferrogéis por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

### 1.1.3 Organização do trabalho

Este trabalho está organizado em cinco capítulos principais. O primeiro capítulo é a introdução, objetivos gerais e específicos que visam nortear a ideia principal da pesquisa. O segundo capítulo, revisão bibliográfica, aborda a visão geral sobre hidrogéis poliméricos, celulose como agentes de reforço, ferrogéis, estado da arte do tema e caracterização físico-química dos materiais, apresentando embasamento teórico sobre os temas pertinentes

para o entendimento deste trabalho. No terceiro capítulo intitulado Materiais e Métodos, serão apresentados os reagentes e os métodos aplicados nesta monografia e serão divididos em três etapas: síntese, ensaios físico-químicos e caracterização estrutural e morfológica. O quarto capítulo, Resultados e Discussões, quatro questões de pesquisa nortearão as análises das respostas obtidas pelos experimentos nos materiais. Por fim, o último capítulo intitulado de Conclusão, sintetiza as principais análises e resultados da pesquisa.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Considerações iniciais

A compreensão aprofundada das propriedades, síntese e aplicações dos hidrogéis e ferrogéis é essencial para embasar o desenvolvimento experimental proposto neste trabalho. Assim, esta revisão bibliográfica visa contextualizar os fundamentos teóricos relacionados aos hidrogéis, abordando suas características físico-químicas, mecanismos de reticulação, classificações estruturais e funcionais, bem como suas aplicações em diferentes áreas. Além disso, são discutidos os avanços no uso da celulose, especialmente em sua forma microcristalina, como agente de reforço estrutural, e os processos de funcionalização com ferro para a obtenção de ferrogéis com propriedades eletroativas. Por fim, apresentam-se os principais métodos de caracterização utilizados para avaliar os aspectos morfológicos, químicos e elétricos desses materiais, com o objetivo de fundamentar a escolha das metodologias aplicadas na presente pesquisa.

### 2.2 Hidrogéis Poliméricos

A primeira aparição do termo hidrogel consta em 1894 na revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie* onde *J. M. van Bemmelen* publicou “*Das Hydrogel und das krystalinische Hydrat des Kupferoxyds*”, que pode ser traduzido como “O hidrogel e o hidrato cristalino do óxido de cobre”, comparando o comportamento coloidal do hidrogel com a forma cristalina, assim como as propriedades físicas e químicas (BEMMELEN, 1894). Em 1960, o trabalho pioneiro de Wichterle e Lim (1960) intitulado “*Hydrophilic Gels for Biological Use*” publicado na revista *Nature*, anexou o termo hidrogel à nomenclatura dos polímeros e contribuiu para avanços na área da saúde e pesquisa de materiais biocompatíveis, desenvolvendo um hidrogel à base de polimetilmetacrilato hidroxietilado (PHEMA) com características hidrofílicas, quimicamente estável, flexível e transparente.

Hidrogéis são materiais formados por uma rede tridimensional de polímeros hidrofílicos e reticulados por ligações cruzadas, com capacidade de absorver grandes quantidades de água ou outros fluidos sem se dissolver (PEPPAS et al., 2000; AHMAD et al., 2022; ZHANG et al., 2024). A absorção de água pelos hidrogéis resulta em um processo de inchamento, no qual o material aumenta de volume, conforme ilustrado na Figura 1. Durante esse processo, as cadeias poliméricas se expandem para aliviar as tensões internas geradas pela entrada do líquido, resultando em desequilíbrio entre a pressão osmótica, que impulsiona a entrada de solvente, e a força elástica da rede polimérica, que resiste a essa

expansão. O hidrogel cessa a absorção de água quando essas duas forças contrárias se equilibram (NASCIMENTO, 2018; AHMAD et al., 2022).

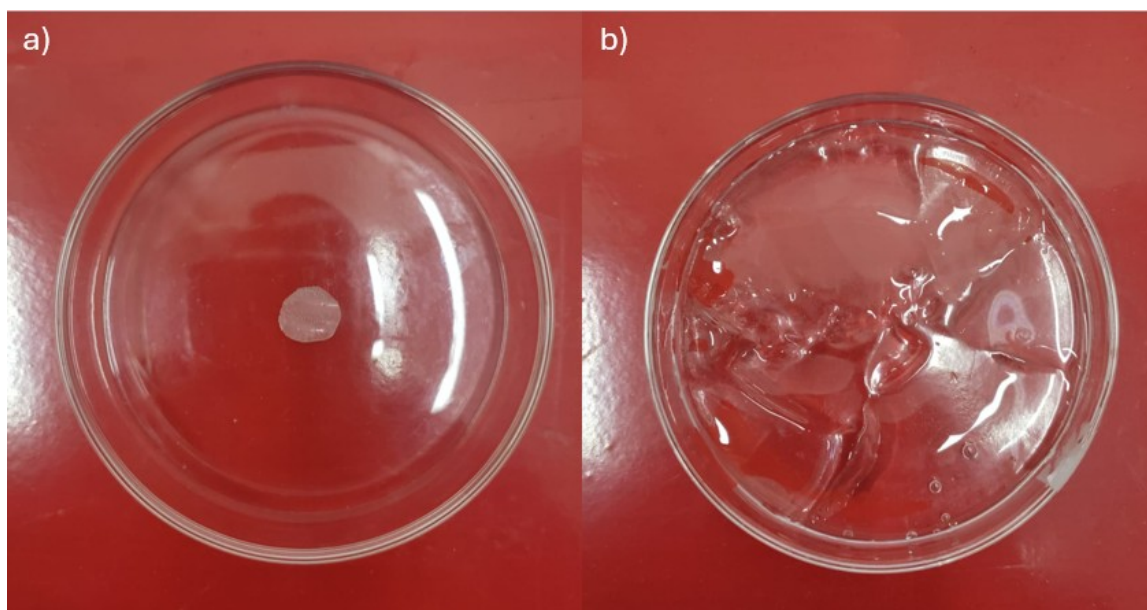


Figura 1 – Hidrogel antes e depois do inchamento em água destilada por 72 horas - elaborado pela autora.

O inchamento do hidrogel ocorre devido à hidratação dos grupamentos polares e hidrofílicos, resultando na formação de duas fases distintas (líquida e sólida) que conferem ao material propriedades viscoelásticas. Na estrutura tridimensional, a absorção de água ocorre nos interstícios da matriz polimérica, devido à presença de grupamentos funcionais hidrofílicos, como aminas ( $-\text{NH}_2$ ), hidroxilas ( $-\text{OH}$ ), carboxilas ( $-\text{COOH}$ ) e sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (KABIR et al., 2018). Na Figura 2, adaptada de Zia (2017), os círculos amarelos correspondem às reticulações e os círculos azuis representam o solvente, representando a absorção de líquido por parte da rede polimérica.

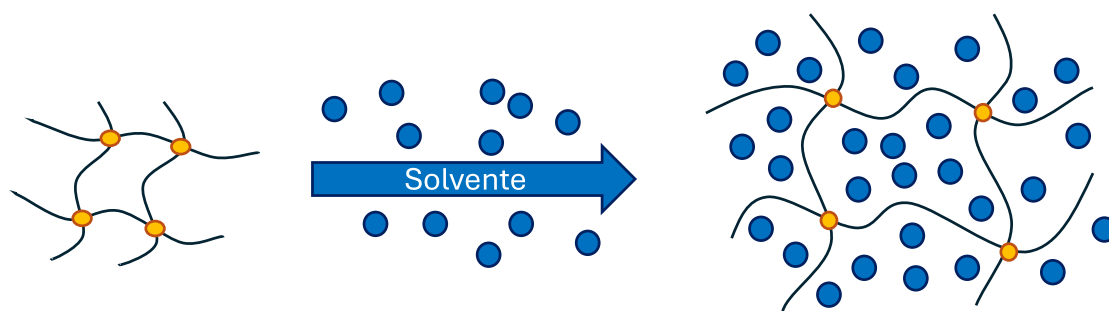


Figura 2 – Esquema de inchamento de um hidrogel - adaptado de Zia (2017).

### 2.2.1 Propriedades físico-químicas

Levando em consideração as propriedades físico-químicas, conforme descrito por Batista et al. (2019), Ahmad et al. (2022), os hidrogéis podem ser classificados de acordo

com a origem, reticulação, composição, resposta a estímulos, carga elétrica, biodegradabilidade e aparência física. A figura 3 representa esses tópicos que serão abordados a seguir.

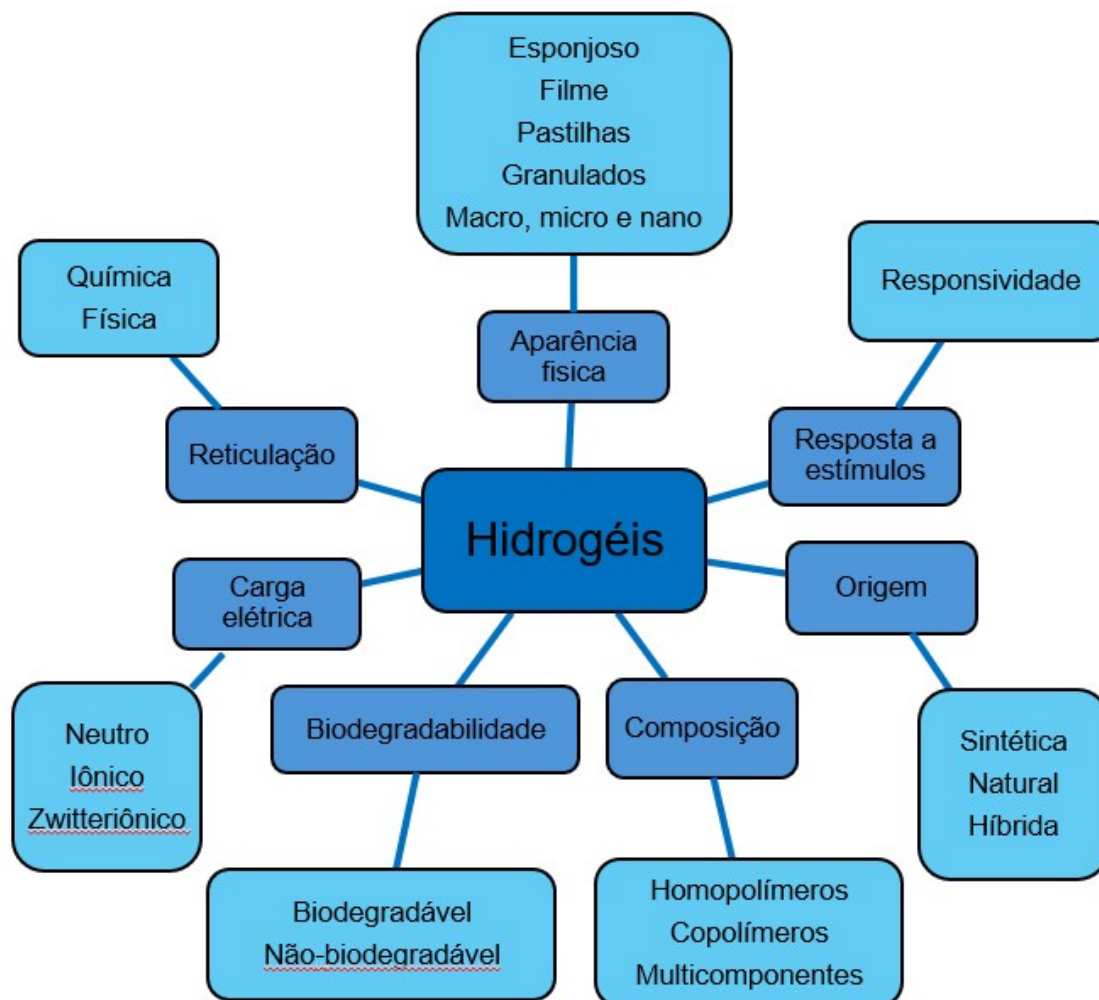


Figura 3 – Classificação e propriedades físico-química dos hidrogéis - elaborado pela autora.

### 2.2.1.1 Reticulação física e química

A reticulação é uma das características mais importantes na estrutura e no comportamento dos hidrogéis, podendo ocorrer de forma química ou física. Cada tipo de reticulação resulta em propriedades distintas no material final, afetando sua estabilidade, resistência mecânica, resposta a estímulos e sua capacidade de adsorção de água (MAITRA; SHUKLA et al., 2014).

As reticulações químicas são mediadas por agentes reticulantes e ocorrem por meio da formação de ligações covalentes permanentes entre as cadeias poliméricas. Os hidrogéis quimicamente reticulados são caracterizados por estabilidade térmica, química e mecânica, além de apresentarem controle sobre a densidade de entrecruzamento. No entanto, podem exigir o uso de reagentes tóxicos ou condições reacionais rigorosas, o que

limita sua aplicação em sistemas biológicos sensíveis. Devido à rigidez da rede, mudanças nas condições do ambiente (potencial hidrogeniônico, temperatura e força iônica) não causam a ruptura das junções tridimensionais, apenas influenciam no comportamento de inchamento e na capacidade de absorção de água ou outro fluido alvo do hidrogel (ALAVARSE et al., 2022). Por outro lado, as reticulações físicas baseiam-se em interações secundárias não covalentes, como forças eletrostáticas, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou emaranhamento de cadeias (AOUADA et al., 2009). Essas interações podem ser revertidas pela alteração das condições do sistema em que estão imersas, como pH, temperatura e força iônica (PITA-LÓPEZ et al., 2021). Esses materiais tendem a apresentar menor resistência mecânica e estabilidade, podendo sofrer degradação ou dissolução dependendo das condições externas, porém este tipo de reticulação apresenta vantagens como o baixo custo e baixa toxicidade, por não empregar o uso de reagentes químicos reticulantes (XUE et al., 2022). Está explicado de maneira gráfica na Figura 4 como funciona este processo de reticulação química e física nos materiais poliméricos.

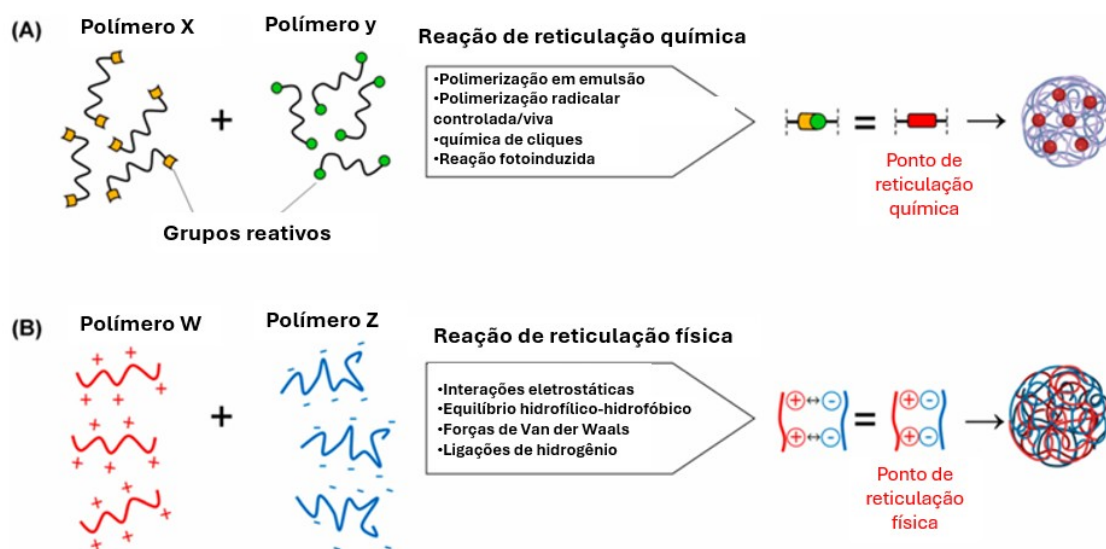


Figura 4 – Esquemática da reticulação química e física - adaptado de Pinelli et al. (2023).

Quando se trata de hidrogéis, a capacidade de absorção de água é um fator relevante para a estrutura e aplicabilidade, com isso, a teoria de *Flory-Rehner* estabelece um modelo termodinâmico para descrever o inchamento de redes poliméricas reticuladas ao entrarem em contato com um solvente (FLORY; REHNER JOHN, 1943). Ainda conforme Flory e Rehner John (1943), a capacidade máxima de absorção de um hidrogel está diretamente relacionada ao grau de entrecruzamento da rede polimérica: quanto maior a densidade de ligações cruzadas, menor será o volume de inchamento. Isso ocorre porque o inchamento promove a deformação das cadeias entre os pontos de reticulação, gerando uma força elástica interna que resiste à entrada de solvente. O equilíbrio de inchamento é alcançado quando essa força elástica compensa a pressão osmótica que impulsiona o

solvente para o interior da matriz.

### 2.2.1.2 Origem

São três os tipos de origem de um hidrogel: sintética, natural e híbrida. Os hidrogéis sintéticos são formados por polímeros sintéticos reticulados, os quais são obtidos via polimerização, normalmente via radical livre, como por exemplo poliacrilamida (PAAm), poli(hidroxietil metacrílico) (HEMA) entre outros (MOURA; RUBIRA; MUNIZ, 2008). Os hidrogéis híbridos ou semissintéticos são polímeros desenvolvidos a partir da combinação de sintéticos e naturais, geralmente pela incorporação de biopolímeros na rede polimérica sintética por polimerização. Conforme Palmese et al. (2019), os hidrogéis híbridos têm sido amplamente produzidos visando à formação de blendas ou compósitos poliméricos. Hidrogéis naturais são aqueles oriundos de polímeros naturais, como polisacarídeos (amido, alginato, celulose, quitosana) e proteínas (colágeno, gelatina, lisozima, fibrina), amplamente encontrados em organismos vivos. Apesar de apresentarem desvantagens físico-químicas em comparação com os hidrogéis sintéticos, como baixa estabilidade mecânica, maior suscetibilidade à degradação e menor controle sobre a reticulação, esses materiais possuem propriedades intrínsecas desejáveis, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa citotoxicidade e reconhecimento biológico, o que os torna especialmente promissores para aplicações biomédicas (KAROYO; WILSON, 2021).

### 2.2.1.3 Biodegradabilidade

Os hidrogéis podem ser classificados em biodegradáveis e não biodegradáveis, de acordo com sua capacidade de serem degradados por mecanismos biológicos ou ambientais. Os hidrogéis biodegradáveis, geralmente formados por polímeros naturais como quitosana, alginato, gelatina, colágeno, amido ou celulose, são amplamente aplicados em áreas como biomedicina (como em sistemas de liberação de fármacos e engenharia de tecidos) e ambiental (como na remoção de contaminantes e agricultura sustentável) (AHMAD et al., 2022). Conforme Garcia-Garcia et al. (2024), a biodegradabilidade refere-se à capacidade desses materiais de serem degradados por organismos vivos, processo que ocorre, por exemplo, por meio de hidrólise e solubilização das suas estruturas biológicas. A eliminação do hidrogel do organismo pode se dar por mecanismos como bioerosão e bioabsorção. A taxa e o modo de degradação estão diretamente relacionados às unidades estruturais do polímero, ao método de preparação, e a propriedades como a hidrofiliabilidade e a interação do polímero com a água. Além disso, fatores ambientais, como potencial hidrogeniônico ( $pH$ ) e temperatura, também influenciam esse processo, podendo intensificar a degradação por simples solubilização. Se tratando de hidrogéis não biodegradáveis, eles são compostos por polímeros sintéticos como poliacrilatos, silicones, poliacrilamida, álcool polivinílico, e não se degradam facilmente por vias enzimáticas ou microbianas,

podendo permanecer no organismo ou no meio ambiente.

#### 2.2.1.4 Carga elétrica

Os hidrogéis podem ser classificados quanto à carga elétrica de suas cadeias poliméricas em iônicos, neutros e zwitteriônicos. Os hidrogéis iônicos possuem grupos carregados, podendo ser aniônicos (como aqueles contendo grupos carboxila,  $-\text{COO}^-$ ) ou catiônicos (com grupos amina protonada,  $-\text{NH}_3^+$ ), o que os torna sensíveis a variações de pH e força iônica do meio (PACHECO, 2014). Os hidrogéis neutros são formados por polímeros sem grupos carregados em sua estrutura e apresentam estabilidade dimensional mais controlada, sendo menos sensíveis a estímulos externos. Já os hidrogéis zwitteriônicos contêm grupos catiônicos e aniônicos na mesma unidade repetitiva, mantendo carga líquida neutra (LIU et al., 2022).

#### 2.2.1.5 Composição

Em relação à composição, os hidrogéis podem ser categorizados em homopolímeros, copolímeros, semi-interpenetrantes e Redes Poliméricas Interpenetrantes (IPNs) (AHMED, 2015). Homopolímeros são formados a partir de um único tipo de monômero, resultando em uma rede reticulada uniforme com propriedades previsíveis; exemplos incluem hidrogéis à base de polietilenoglicol, álcool polivinílico (PVA), polivinilpirrolidona e ácido poliacrílico (BAISHYA et al., 2024). Já os copolímeros, estes envolvem a combinação de dois ou mais monômeros, sendo ao menos um hidrofílico, permitindo controlar propriedades como taxa de inchaço, sensibilidade ao pH e carga elétrica por meio de arranjos em bloco, randômico ou alternado. As IPNs são sistemas constituídos por duas ou mais redes poliméricas entrelaçadas em nível molecular, porém sem ligações covalentes entre si, formando uma estrutura onde os polímeros coexistem no mesmo volume, mas mantêm sua identidade química. As semi-IPNs consistem em uma única rede reticulada com um ou mais polímeros lineares ou ramificados distribuídos em seu interior, sem reticulação adicional (DRAGAN, 2014; HO et al., 2022). Uma representação dos processos de composição das categorias homopolímeros, copolímeros, semi-interpenetrantes e interpenetrantes está ilustrada na Figura 5.

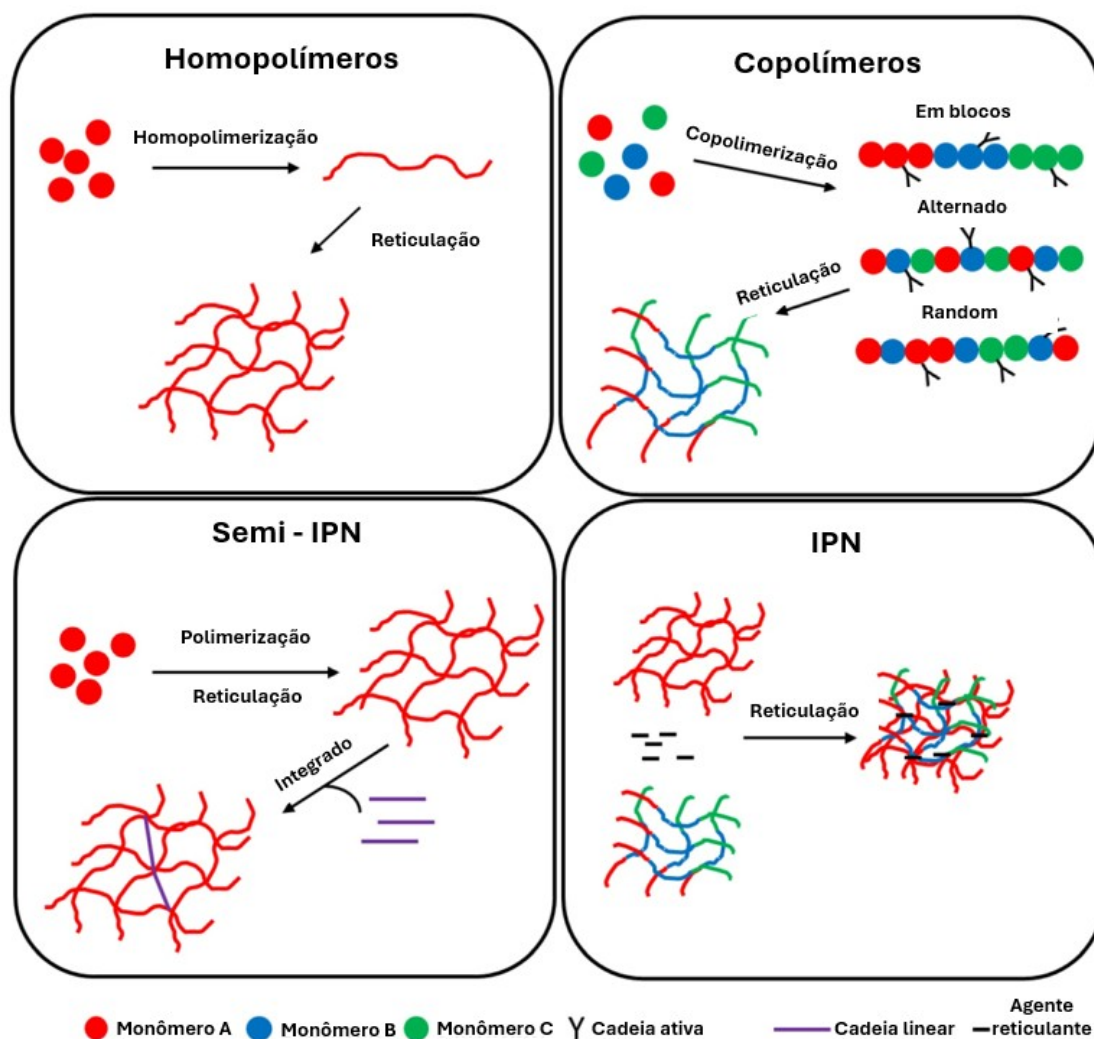


Figura 5 – Esquemática da composição dos hidrogéis - adaptado de Ho et al. (2022).

### 2.2.1.6 Responsividade

Os hidrogéis podem apresentar respostas a estímulos físicos, químicos ou biológicos, que induzem alterações em suas propriedades físicas, como deformação volumétrica (transição entre estados de inchamento e desinchamento) ou modulação da permeabilidade. Os estímulos físicos incluem temperatura, pressão, luz, campos elétricos e magnéticos. Já os estímulos químicos, estes envolvem pH, força iônica, composição do solvente e presença de determinadas moléculas. Os estímulos biomédicos compreendem interações com antígenos, enzimas e ligantes específicos (LI et al., 2022; ZHANG et al., 2022). Os hidrogéis inteligentes, também conhecidos como hidrogéis responsivos a estímulos, são materiais poliméricos capazes de modificar de forma reversível suas propriedades físico-químicas em resposta a pequenas variações do ambiente externo, como temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), luz, campos elétricos ou estímulos biológicos específicos (QIU; PARK, 2001). Diferentemente dos hidrogéis convencionais, que apresentam comportamento passivo e uma capacidade limitada de inchamento ou alteração estrutural

frente a mudanças ambientais, os hidrogéis inteligentes são projetados para responder dinamicamente a estímulos, promovendo mudanças em propriedades como volume, permeabilidade, solubilidade, forma e liberação controlada de substâncias (LI et al., 2022). As classificações frente aos estímulos externos estão evidenciadas na Figura 6.

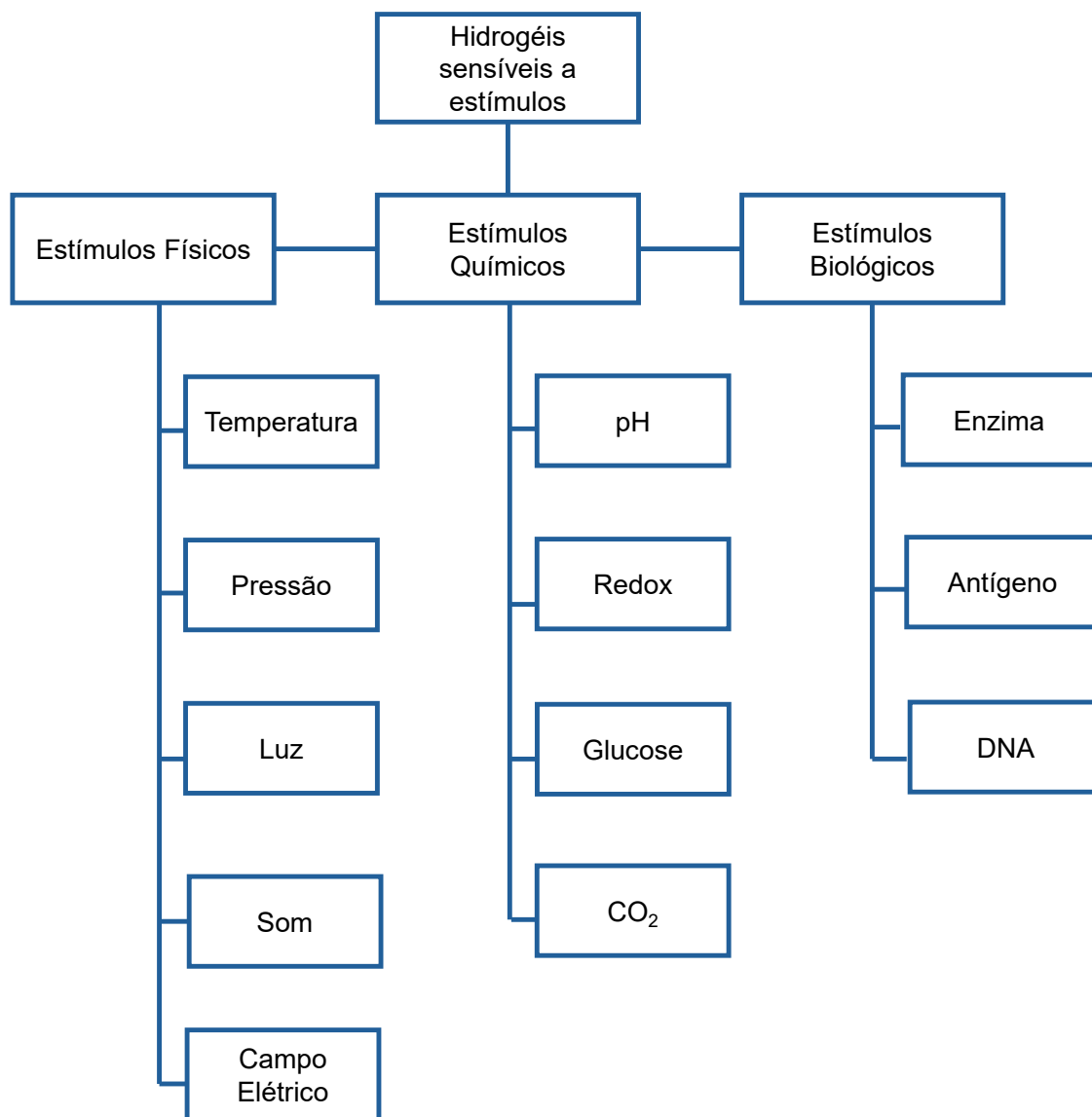


Figura 6 – Esquemática da responsividade dos hidrogéis - adaptado de Sikdar et al. (2021).

### 2.2.1.7 Aparência

Os hidrogéis podem ser classificados quanto à sua aparência física e escala estrutural, apresentando-se em diferentes formas como esponjas, filmes, pastilhas, grânulos e quanto à variação de escala como macrogéis (dimensões superiores a 100  $\mu\text{m}$  e visíveis a olho nu), microgéis (tamanho intermediário, entre 100 nm e 1  $\mu\text{m}$ ) e nanohidrogéis (dimensões inferiores a 100 nm) (HOARE; KOHANE, 2008; AHMED, 2015; BATISTA et al., 2019).

## 2.2.2 Relevância e aplicações dos hidrogéis

É evidente o impacto que os hidrogéis exercem na comunidade científica, como demonstra a análise bibliométrica realizada por Zhang et al. (2025), que evidencia a expansão e relevância do tema nas últimas décadas. Este estudo analisou 101291 publicações sobre hidrogéis entre os anos de 2000 e 2025, revelando um crescimento exponencial na produção científica, que saltou de cerca de 350 publicações em 2000 para quase 11.000 em 2024. Além disso, observou-se que 37% dos trabalhos são de acesso aberto, ampliando o alcance e a disseminação do conhecimento. As áreas de Ciências Físicas lideram em número de publicações (cerca de 50000), seguidas pelas Ciências da Vida (aproximadamente 30000) e Ciências da Saúde (próximo de 21000 publicações). A análise de citações revela que 20% de todas as citações provêm dos 1% de artigos mais citados, evidenciando a concentração de impacto na produção científica. A China destaca-se como o país com maior número de publicações (27931), enquanto os Estados Unidos detêm o maior impacto em citações (acima de 1 milhão). A modelagem de tópicos identificou 17 linhas temáticas distintas, evidenciando a diversificação da pesquisa, que abrange desde propriedades fundamentais dos materiais até aplicações avançadas em engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos e medicina regenerativa.

Esses dados reforçam o papel central dos hidrogéis na ciência e evidenciam seu potencial como plataforma tecnológica versátil para soluções inovadoras em múltiplas áreas do conhecimento. Além disso, é válido ressaltar que os hidrogéis apresentam uma ampla gama de aplicações em diferentes áreas do conhecimento, graças à sua estrutura, elevada capacidade de absorção de água e possibilidade de modulação química e mecânica.

Na área biomédica, são amplamente utilizados em curativos inteligentes, engenharia de tecidos, sistemas de liberação controlada de fármacos, lentes de contato, implantes e biossensores, devido à sua biocompatibilidade, semelhança com tecidos biológicos e resposta a estímulos fisiológicos (WICHTERLE; LIM, 1960; PEPPAS et al., 2000; AHMAD et al., 2022; LI et al., 2022). Na indústria farmacêutica, destacam-se como plataformas para liberação prolongada e direcionada de medicamentos, aumentando a eficácia terapêutica e reduzindo efeitos colaterais (ZHANG et al., 2022; QIU; PARK, 2001; HOARE; KOHANE, 2008; HAUCK et al., 2023). Em aplicações ambientais, hidrogéis vêm sendo empregados na remoção de contaminantes de água, retenção de umidade no solo e liberação controlada de fertilizantes e pesticidas, contribuindo para a agricultura sustentável (GARCIA-GARCIA et al., 2024; LIU et al., 2022). Além disso, no campo da engenharia química e eletrônica, são explorados em atuadores, sensores e dispositivos microfluídicos, graças à sua capacidade de responder a estímulos como pH, temperatura e campos elétricos (QIU; PARK, 2001; HAUCK et al., 2023). A versatilidade funcional dos hidrogéis faz com que eles sejam considerados uma plataforma tecnológica promissora, com potencial de impacto em diversos setores científicos e industriais.

### 2.2.3 Processo de síntese dos hidrogéis

Diversas rotas sintéticas são empregadas para sua obtenção, variando desde métodos clássicos até abordagens recentes para a produção de hidrogéis inteligentes com resposta controlada a estímulos externos. De acordo com Ahmed (2015) e Mahinroosta et al. (2018) as rotas tradicionais de síntese de hidrogéis baseiam predominantemente em polimerização radicalar livre, podendo ocorrer em diferentes configurações de processo.

A polimerização em massa caracteriza-se pelo uso exclusivo de monômeros e iniciadores solúveis, sem solventes adicionais, o que resulta em altas taxas de polimerização e elevado grau de conversão, mas também apresenta limitações devido ao aumento de viscosidade e dificuldade de remoção de calor, levando à formação de matrizes vítreas que se tornam flexíveis ao incharem em água. Já a polimerização em solução utiliza solventes como água ou misturas aquosas, atuando como meio de dissipação de calor e permitindo controle térmico. Essa técnica emprega monômeros hidrofílicos, agentes de reticulação e iniciadores térmicos ou fotoquímicos, e requer etapas subsequentes de lavagem para remoção de impurezas residuais (AHMED, 2015; MAHINROOSTA et al., 2018).

A polimerização em suspensão ou inversa-suspensão representa um método heterofásico no qual a fase aquosa contendo os monômeros é dispersa em um meio orgânico contínuo com auxílio de tensoativos ou estabilizantes, possibilitando a obtenção de microesferas ou grânulos de hidrogel com controle sobre o tamanho de partícula e remoção eficiente de calor, conforme (AHMED, 2015) e (MAHINROOSTA et al., 2018).

Outra técnica citada por Ahmed (2015) e Mahinroosta et al. (2018) é a enxertia, na qual cadeias poliméricas são covalentemente ligadas a um suporte, geralmente de origem natural como o amido, por geração de radicais livres em sua superfície, melhorando propriedades mecânicas, hidrofílicas ou de biodegradabilidade. A polimerização induzida por irradiação é uma alternativa que utiliza radiações ionizantes, como raios gama ou feixe de elétrons, para gerar radicais livres diretamente nas cadeias poliméricas ou monômeros, promovendo ligações cruzadas sem necessidade de iniciadores químicos, resultando em hidrogéis de alta pureza e baixo teor residual.

Complementarmente, Sikdar et al. (2021) enfatiza abordagens avançadas voltadas ao desenvolvimento de hidrogéis inteligentes, capazes de responder a estímulos como pH, temperatura, luz, campos magnéticos ou agentes redox. Tais estratégias incluem copolimerização radicalar livre com monômeros funcionalizados, reticulação física baseada em interações não covalentes como ligações iônicas, hidrofóbicas ou por pontes de hidrogênio, além da enxertia ou incorporação de nanopartículas com propriedades magnéticas, condutoras ou fotossensíveis. Também são empregadas reações altamente seletivas, como as reações de clique ou adições de Michael, permitindo sínteses mais controladas e específicas sob condições brandas.

Estudos destacam a importância do controle rigoroso de variáveis de processo, tais como concentração de monômero, tipo e quantidade de iniciador, relação entre fases contínua e dispersa, velocidade de agitação e temperatura de reação. Essas variáveis influenciam diretamente características como capacidade de inchamento, morfologia, distribuição de tamanho de partícula e pureza do produto final (AHMED, 2015; MAHIN-ROOSTA et al., 2018; SIKDAR et al., 2021).

## 2.3 A celulose como um agente de reforço

A celulose é um homopolímero linear e não ramificado, de elevada massa molar e alto grau de polimerização, cuja fórmula geral é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Suas unidades monoméricas são moléculas de D-glicose conectadas por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glicosídicas, além de conter grupos hidroxila que criam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que resulta em uma estrutura cristalina tridimensional altamente organizada (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Sua estrutura é parcialmente cristalina, com regiões ordenadas e amorfas, o que influencia diretamente sua resistência mecânica, solubilidade e reatividade. A presença abundante de grupos hidroxila confere à celulose caráter hidrofílico e capacidade de formar pontes de hidrogênio, contribuindo para sua estabilidade estrutural e capacidade de absorção de umidade (KLEMM et al., 2005). O esquema macro até nano da estrutura hierárquica da celulose está representado na Figura 7.

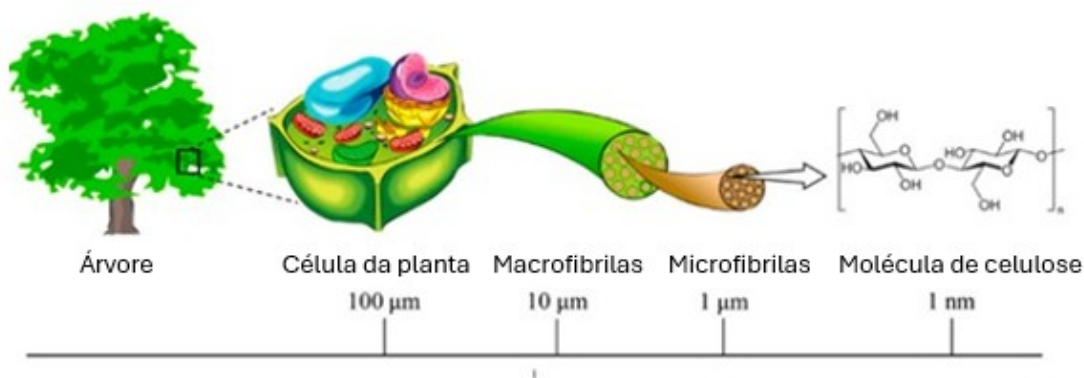


Figura 7 – Estrutura hierárquica da celulose - adaptado de Veloso et al. (2023).

O biopolímero de celulose pode ser convertido em uma variedade de derivados, incluindo nanopartículas de celulose, microcristais de celulose, *whiskers* de celulose, acetato de celulose, sulfato de celulose, nitrocelulose, carboximetilcelulose, etilcelulose e metilcelulose (KABIR et al., 2018; LIU et al., 2021; MANYATSHE; SIBALI, 2025). As funcionalidades promissoras dos hidrogéis de derivados da celulose têm motivado pesquisadores em todo o mundo a desenvolver novos materiais para uma ampla gama de aplicações, abrangendo áreas como a engenharia biomédica (engenharia de tecidos, curativos, sistemas de

liberação controlada de fármacos), o desenvolvimento de materiais inteligentes (sensores, atuadores), avanços em produtos voltados à saúde e higiene (fraldas, absorventes), bem como melhorias no setor agrícola (carreadores de pesticidas, reservatórios e retenção de água) (AHMED, 2015; KABIR et al., 2018; AHMAD et al., 2022). Ideias de aplicações que envolvem hidrogéis utilizando a celulose como agente de reforço estão sintetizadas na Figura 8.

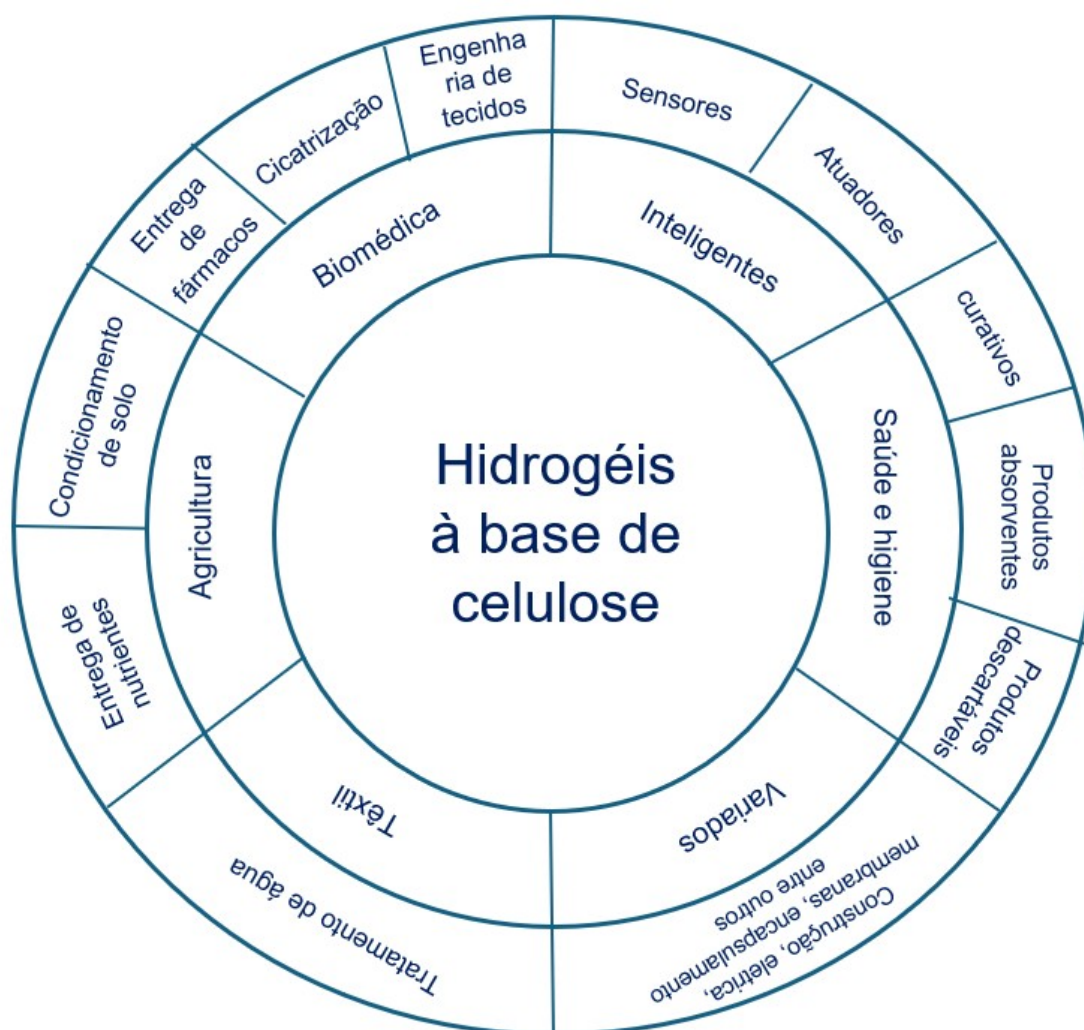


Figura 8 – Aplicações dos hidrogéis a base de celulose em diferentes segmentos - adaptado de Kabir et al. (2018).

O crescimento acelerado nas pesquisas envolvendo diferentes classes de hidrogéis com agentes de reforço provenientes de celulose, resultou no registro de centenas de patentes e na publicação de inúmeros artigos científicos nos últimos anos (RODRIGUES et al., 2014; KABIR et al., 2018).

### 2.3.1 Celulose microcristalina

A história da celulose microcristalina (MCC) é marcada por uma descoberta acidental em 1955, quando pesquisadores, em uma tentativa de fragmentar celulose hidrolisada, obtiveram uma suspensão coloidal estável, posteriormente comercializada como *Avicel*® pela *FMC Corporation* em 1962 (BATTISTA; SMITH, 1962). A MCC pode ser apresentada em pó para aplicações como aglutinante, preenchedor e agente de reforço em compósitos poliméricos, ou em forma coloidal quando coprocessada com polímeros solúveis em água, atuando como estabilizador de suspensão, retentor de água, regulador de viscosidade e emulsificante em produtos como pastas e cremes. Dentre as propriedades, destacam-se a leveza, rigidez, resistência, natureza fibrosa, não toxicidade, insolubilidade em água, biodegradabilidade e alta compatibilidade biológica (EL-SAKHAWY; HASSAN, 2007; BELALI; CHAERUNISAA; RUSDIANA, 2019).

De acordo com Trache et al. (2016), a MCC é um material derivado da celulose purificada e parcialmente despolimerizada. Sua produção convencional envolve a hidrólise controlada da alfa-celulose com ácidos minerais, um processo que explora as diferenças estruturais das microfibrilas de celulose. Essas microfibrilas são compostas por regiões paracristalinas (amorfas), que são facilmente hidrolisadas, e regiões cristalinas, que consistem em feixes densos de cristalitos de celulose mantidos por interações de *Van der Waals* e ligações de hidrogênio (ADELEYE et al., 2022). A remoção seletiva das fases amorfas pela hidrólise resulta em fragmentos curtos e com alto grau de cristalinidade (geralmente entre 55% e 80%), caracterizando a MCC e reduzindo seu grau de polimerização com mínima perda de massa (TRACHE et al., 2016).

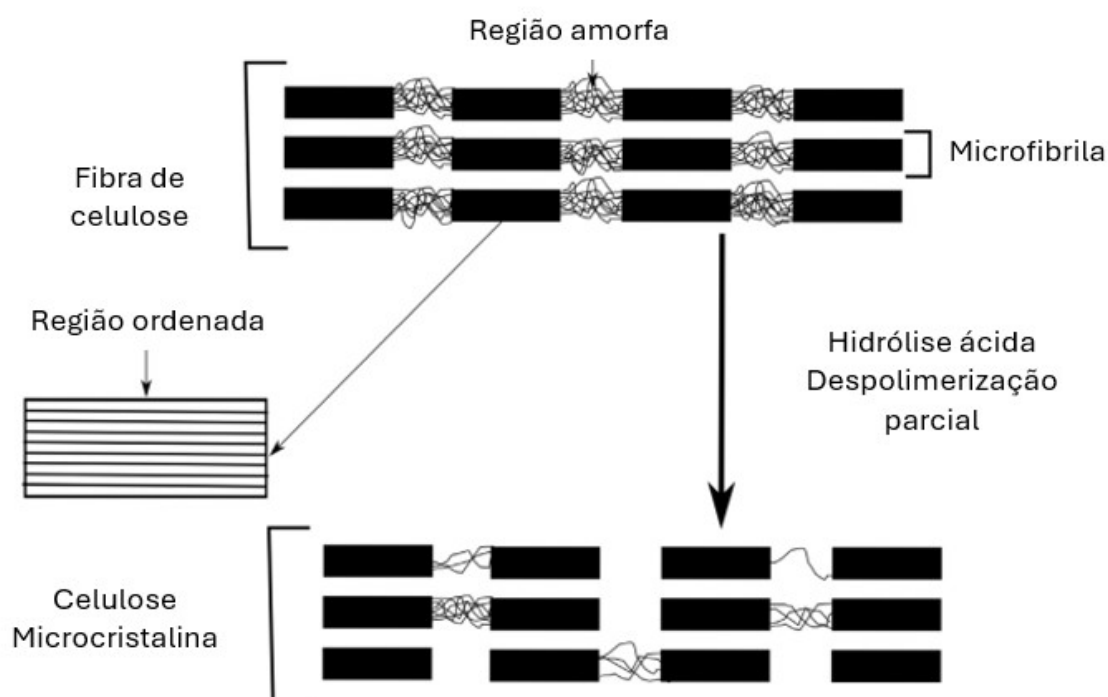


Figura 9 – Diagrama esquemático da separação da celulose microcristalina durante a hidrólise ácida - adaptado de Kabir et al. (2018).

## 2.4 Ferrogéis

Os materiais inteligentes se destacam como uma classe inovadora de materiais capazes de responder de forma controlada a estímulos externos, apresentando mudanças reversíveis em suas propriedades físicas ou químicas. Esses estímulos podem ser de natureza física (como temperatura, luz, campo elétrico, som ou pressão), química (como pH, agentes redox, glicose ou  $\text{CO}_2$ ) ou biológica (como enzimas, antígenos e DNA). Dentro deste contexto, os hidrogéis responsivos são polímeros hidrofílicos reticulados que sofrem mudanças estruturais (como inchaço, contração ou alteração de condutividade) quando expostos a esses estímulos (SIKDAR et al., 2021).

Um subgrupo particularmente promissor são os ferrogéis, também chamados de Hidrogéis Eletricamente Condutores (HEC) por Zhang et al. (2019), hidrogéis funcionalizados que integram na matriz polimérica hidrofílica com fases condutivas, como espécies de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou óxidos magnéticos), nanopartículas metálicas, polímeros condutores ou materiais baseados em carbono, como grafeno ou nanotubos. Esta combinação confere ao material propriedades adicionais como condutividade elétrica acoplada a alta capacidade de retenção líquida, além de respostas dinâmicas e reversíveis de inchaço ou desinchaço.

O desenvolvimento e caracterização de hidrogéis e ferrogéis submetidos a campos elétricos visa contribuir com o avanço de pesquisas na área de atuadores eletroativos,

dispositivos capazes de converter energia elétrica em movimento controlado, com grande potencial para engenharia biomédica, robótica macia e microdispositivos (YEW et al., 2007; YOU et al., 2016; ZHANG et al., 2019).

A composição dos ferrogéis é bastante versátil, podendo a matriz polimérica ser formada por polímeros sintéticos, como poli(N-isopropilacrilamida), PAAm, ácido acrílico, poli(acrilato de sódio) ou álcool polivinílico, bem como por polímeros naturais como quitosana, alginato ou celulose (LI et al., 2016; PENG et al., 2018; MIETING et al., 2021; DENG; WANG, 2025). Já a fase ativa contendo ferro pode ser introduzida por diferentes rotas, conforme ilustrado na Figura 10.

### 2.4.1 Formação de ferrogel a partir de Suspensão de Cargas Condutoras

Está ilustrado na Figura 10 (item 1) uma das estratégias mais simples e eficazes para a produção de HECs que consiste na gelificação de monômeros hidrofílicos em uma suspensão contendo cargas condutoras dispersas (LI et al., 2023; DENG; WANG, 2025). Nesse método, materiais condutores como nanotubos de carbono, óxido de grafeno reduzido, polianilina (PANI) ou nanopartículas metálicas são primeiramente homogeneizados em meio aquoso, e, em seguida, polimerizados juntamente com monômeros como acrilamida ou ácido acrílico, originando uma rede tridimensional que incorpora as cargas condutoras na matriz polimérica (ZHANG et al., 2019; SIKDAR et al., 2021).

### 2.4.2 Polimerização dentro de uma matriz de ferrogel pré-formada

A polimerização dentro de uma matriz de ferrogel pré-formada, item 2 da Figura 10, é uma técnica baseada na metodologia de redes duplas, na qual um primeiro hidrogel não condutor é previamente sintetizado e serve como arcabouço estrutural para a subsequente polimerização *in situ* de um polímero condutor. Essa abordagem permite a difusão do monômero condutor na matriz porosa do hidrogel inicial, seguido de polimerização oxidativa ou por radicais livres, resultando na formação de HECs. Exemplos clássicos incluem a polimerização de polipirrol (PPy) em uma rede de PAAm, bem como combinações entre hidrogéis como PAA, PVA, agarose e quitosana com polímeros condutores como polianilina e poli(etilenodioxítiofeno) (PEDOT) (ZHANG et al., 2019; SIKDAR et al., 2021).

### 2.4.3 Reticulação de polímeros condutores por moléculas dopantes

Além das abordagens convencionais de incorporação de fases condutoras em matrizes poliméricas não condutivas, é possível a reticulação direta de polímeros condutores com moléculas dopantes, eliminando completamente a necessidade de uma matriz isolante. A figura com o esquema de formação se encontra na figura 10 item 3. Esse método

permite a formação de uma rede tridimensional exclusivamente composta por cadeias poliméricas condutoras, o que resulta em uma fase condutiva contínua, altamente eficiente para aplicações em dispositivos eletroquímicos, como supercapacitores e baterias flexíveis (ZHANG et al., 2019; SIKDAR et al., 2021).

O primeiro hidrogel composto unicamente por um polímero condutor foi desenvolvido por Shimano e MacDiarmid (2001), utilizando soluções concentradas de PANI. A gelificação ocorreu por meio de reticulação física, envolvendo domínios cristalinos e o alinhamento tipo nemático de regiões amorfas do PANI (SHIMANO; MACDIARMID, 2001). Posteriormente, Wu et al. (2013) propuseram um método mais eficiente, dopando PANI com ácido fítico, que atua como dopante e agente reticulador simultâneo, promovendo a formação de uma microestrutura tridimensional hierárquica com poros em múltiplas escalas (ânstrom a micrômetro), por meio da protonação de grupos amino e múltiplas ligações cruzadas com diferentes cadeias poliméricas (WU et al., 2013; ZHANG et al., 2019; SIKDAR et al., 2021).

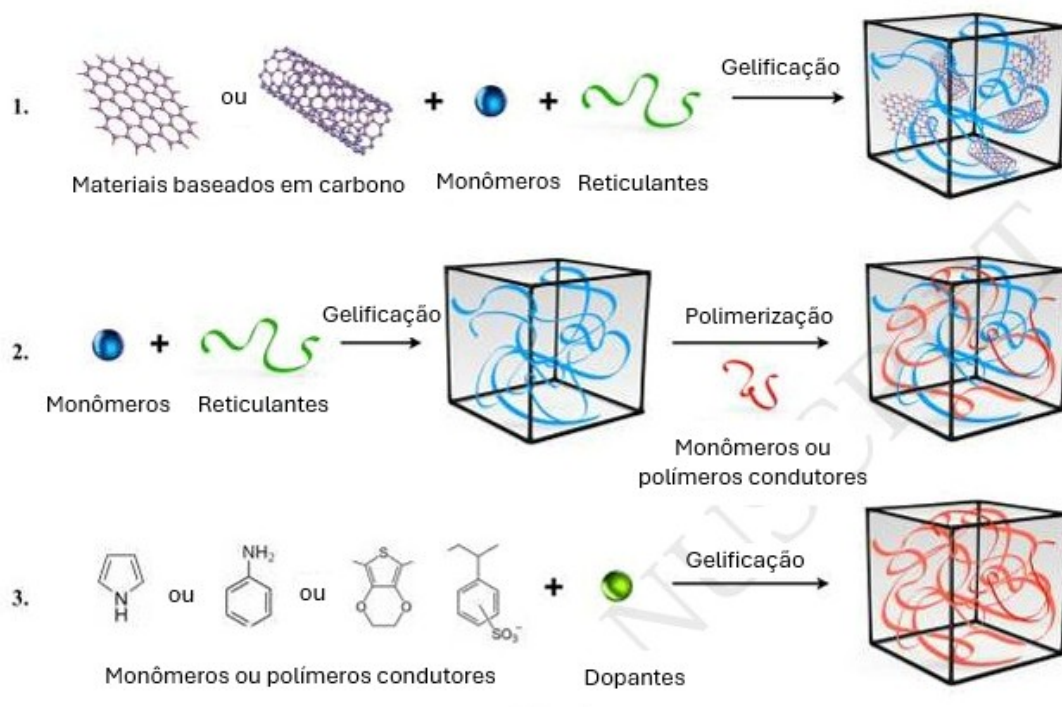


Figura 10 – Três abordagens principais foram utilizadas para obter hidrogéis eletricamente condutores. (1) Formação de hidrogel a partir de uma suspensão com carga condutiva. (2) Polimerização dentro de uma matriz de hidrogel pré-formada. (3) Reticulação de polímeros condutores por moléculas dopantes - adaptado de Zhang et al. (2019).

## 2.5 Estado da arte

As propriedades físico-químicas dos ferrogéis estão diretamente ligadas à sua composição e método de preparo. Em particular, a presença de ferro pode modificar a resposta

de inchamento e desinchamento do hidrogel, aumentar sua rigidez mecânica e promover condutividade elétrica ou magnética (ZHANG et al., 2019; SIKDAR et al., 2021; MIE-TING et al., 2021).

No estudo de Jabbari, Tavakoli e Sarvestani (2007) foi investigado o comportamento de inchamento de hidrogéis de poliácido acrílico, um polieletrólito aniônico, quando submetidos a um campo elétrico contínuo em solução fisiológica simulada. Os hidrogéis foram sintetizados via polimerização por radicais livres, utilizando ácido acrílico como monômero e etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente reticulante. O objetivo foi avaliar como a intensidade do campo elétrico, a densidade da rede polimérica (controlada pela concentração de EGDMA) e a posição espacial do gel em relação aos eletrodos influenciam a expansão volumétrica. Os resultados mostraram que a aplicação de um campo elétrico de até 300 N/C aumentou o índice de inchamento de 16 para 30, correspondendo a um acréscimo de 100% no volume do gel. Observou-se também que concentrações mais elevadas de EGDMA diminuem o grau de inchamento, devido ao aumento da densidade de entrecruzamento. Além disso, a posição do gel em relação aos eletrodos afetou significativamente a resposta de volume, sendo a expansão mais intensa nas proximidades do ânodo.

O artigo de Kim et al. (2003) investigou o comportamento de inchamento sensível ao pH e ao campo elétrico de hidrogéis formados por redes poliméricas interpenetrantes de ácido hialurônico (HA) e poli(álcool vinílico). Os hidrogéis foram sintetizados por método sequencial com reticulação química, e suas propriedades foram analisadas por FTIR e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados mostraram que os IPNs apresentaram altos índices de inchamento (325–412%), sendo altamente responsivos a ambientes ácidos (pH menor que 4), onde ocorre dissociação iônica das cadeias de HA. Além disso, os hidrogéis exibiram eletroresponsividade significativa, com deformações reversíveis de inchamento e contração quando submetidos a um campo elétrico de 5 Volts. Os dados apresentados indicam que a composição afeta diretamente a mobilidade das cadeias e a flexibilidade da rede, influenciando o comportamento físico-químico sob estímulos externos.

No trabalho de Chen et al. (2021), foi apresentado o desenvolvimento de hidrogéis condutores e magnéticos a partir de uma matriz de PAAm reforçada com nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e nanocelulose bacteriana (BC). O hidrogel foi preparado via polimerização *in situ* com diferentes proporções de nanopartículas magnéticas e demonstrou excelente flexibilidade, condutividade elétrica e resposta magnética. Os testes revelaram que a incorporação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  promoveu aumento da condutividade elétrica e resposta ao campo magnético, enquanto a nanocelulose proporcionou melhoria na resistência mecânica e estabilidade estrutural do hidrogel. Os materiais obtidos apresentaram potencial para aplicações em sensores de pressão, atua-

dores e dispositivos de resposta a múltiplos estímulos, especialmente pela combinação de condutividade, elasticidade e magnetoestimulação.

O artigo de Mieting et al. (2021) explora a precipitação in situ de óxidos de ferro em hidrogéis de poliacrilamida com diferentes densidades de reticulação, resultando em ferrogéis com propriedades superparamagnéticas e responsivas a estímulos iônicos. A síntese foi conduzida por coprecipitação de cloretos férrico e ferroso em soluções de hidróxido de sódio, utilizando dois tipos de hidrogéis: um mais reticulado voltado a sensores, e outro menos reticulado para atuadores. A caracterização revelou partículas cúbicas de óxido de ferro com comportamento superparamagnético e uma clara dependência entre o grau de diluição das soluções precursoras e a saturação magnética. Os ferrogéis apresentaram também significativa resposta de inchamento e desinchamento frente à variação da força iônica, mostrando boa estabilidade e sensibilidade. Esses resultados destacam o potencial dos ferrogéis como materiais inteligentes aplicáveis em sensores, atuadores e sistemas de remediação ambiental.

## 2.6 Ensaios e caracterização físico-química dos materiais

### 2.6.1 Ângulo de contato e molhabilidade

A molhabilidade é a capacidade de um líquido em espalhar-se sobre uma superfície sólida e está diretamente relacionada à energia superficial do material e à tensão superficial do líquido (Figura 11). A principal forma de quantificar essa propriedade é por meio da medição do ângulo de contato *theta* ( $\theta$ ), que é o ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente à gota líquida na linha de contato sólido-líquido-vapor. É comum utilizar o ângulo *phi* ( $\phi$ ) para auxiliar na interpretação dos dados, que seria o ângulo complementar da análise. Um exemplo de análise realizada durante os experimentos se encontra na Figura 11 que apresenta a técnica de gota séssil no hidrogel e no ferrogel.

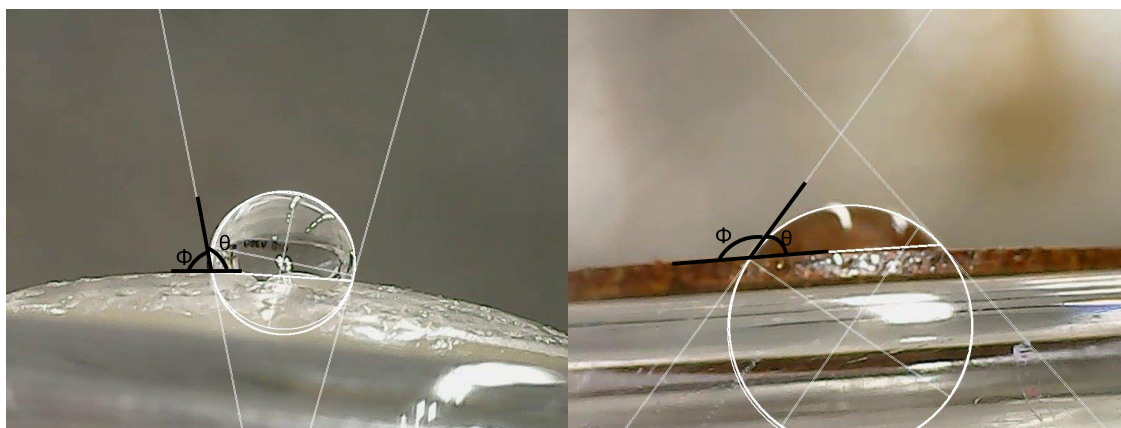


Figura 11 – Representação dos ângulos theta e phi - elaborado pela autora.

Quando o ângulo de contato é inferior a  $90^\circ$ , a superfície é considerada hidrofílica, indicando boa molhabilidade; já valores acima de  $90^\circ$  caracterizam uma superfície hidrofóbica, com baixa afinidade à água. A medição do ângulo de contato pode ser realizada por técnicas como o método da gota sésil, onde uma pequena gota de líquido é depositada sobre a superfície do material e sua geometria é analisada por meio de imagem digital (YASUDA; OKUNO; YASUDA, 1994).

## 2.6.2 Cinética de Inchamento e Desinchamento

O comportamento de inchamento e desinchamento é uma das características mais marcantes dos hidrogéis, sendo fundamental para diversas aplicações. O inchamento ocorre quando a rede polimérica absorve solvente (geralmente água), promovendo sua expansão por ação de forças osmóticas e interações entre os grupos hidrofílicos do polímero e as moléculas de água. A Razão de Inchamento Normalizado (NSR) é o parâmetro quantitativo mais utilizado para descrever esse comportamento, definida como a razão entre a massa do hidrogel inchado e a massa do hidrogel seco, conforme equação 2.2, descrita por Jabbari, Tavakoli e Sarvestani (2007). Essa razão é fortemente influenciada pelo grau de reticulação: quanto mais reticulado o hidrogel, menor sua capacidade de inchamento, devido à menor mobilidade das cadeias poliméricas (PEPPAS et al., 2000). Ainda conforme Peppas et al. (2000), materiais ricos em grupos hidrofílicos (como  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  e  $-\text{NH}_2$ ) apresentam maior afinidade por água e, conseqüentemente, incham mais do que aqueles com predominância de grupos hidrofóbicos.

$$NSR = \frac{W_w - W_d}{W_d} \left( \frac{g}{g} \right) \quad (2.1)$$

Onde:

- $NSR$ : Razão de Inchamento Normalizado (g/g);
- $W_w$ : Peso da amostra úmida (g);
- $W_d$ : Peso da amostra seca (g);
- $g$ : Unidade de peso (gramas), incluída para manter a consistência dimensional.

Nos ensaios de cinética de inchamento com campo elétrico (constante e intermitente), será utilizada uma fórmula modificada da NSR, sendo apresentada pela equação 2.2.

$$NSR = \frac{W_m - W_e}{W_e} \left( \frac{g}{g} \right) \quad (2.2)$$

Onde:

- $NSR$ : Razão de Inchamento Normalizado (g/g);
- $W_m$ : Peso da amostra medido (g);
- $W_e$ : Peso da amostra em equilíbrio (g);
- $g$ : Unidade de peso (gramas), incluída para manter a consistência dimensional.

Fatores externos também modulam esse comportamento. Hidrogéis sensíveis ao pH sofrem expansão em meio ácido ou básico devido à ionização dos grupos funcionais, gerando repulsão eletrostática entre as cadeias e promovendo o desenrolamento da rede polimérica (PEPPAS et al., 2000). De forma semelhante, variações de temperatura, força iônica e campos externos (elétrico ou magnético) podem desencadear o processo de desinchamento, no qual o hidrogel libera o líquido absorvido e contrai sua estrutura. A cinética do inchamento pode ser descrita em três fases: difusão inicial da água na rede, relaxamento e desenrolamento das cadeias poliméricas e estabilização estrutural do gel (AHMAD et al., 2022).

### 2.6.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A condutividade elétrica de um material é determinada pela sua estrutura eletrônica, composição química e morfologia, e representa sua capacidade de transportar cargas elétricas sob a ação de um campo elétrico. Essa propriedade depende, em essência, da densidade e mobilidade dos portadores de carga — elétrons, lacunas ou íons — presentes no material. A estrutura da rede polimérica, definida pelo grau de reticulação, também exerce papel central: redes com espaçamentos facilitam a difusão iônica e aumentam a condutividade, enquanto redes muito densas restringem o movimento de cargas (ZHOU et al., 2019). Além disso, a incorporação de cargas condutoras (como polímeros conjugados, nanopartículas metálicas, óxidos semicondutores ou íons metálicos) introduz caminhos eletrônicos percolativos que complementam ou substituem a condução iônica (ZHANG et al., 2019). Para investigar essas propriedades nos materiais, utiliza-se a técnica de espectroscopia de impedância, que analisa a dinâmica de ligação ou carga móvel no interior das regiões interfaciais de qualquer espécie de material líquido ou sólido, seja ele iônico, semicondutor, eletro-iônico ou mesmo isolante (MACDONALD, 1992).

Essa técnica baseia-se na aplicação de uma perturbação elétrica ao sistema em estudo (geralmente uma corrente alternada ou uma diferença de potencial de baixa amplitude) e na observação da resposta gerada, que pode ser uma corrente ou uma diferença de potencial resultante, dependendo do modo de operação. A impedância é uma função complexa da frequência e reflete a combinação de propriedades resistivas, capacitivas e, em

alguns casos, indutivas do material. A Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) permite analisar como o material se comporta diante da passagem de corrente elétrica, avaliando sua oposição ao fluxo de cargas, grandeza esta denominada impedância elétrica ( $Z^*$ ) (SANTOS, 2002; GOLIN, 2019). A impedância pode ser expressa como um número complexo, onde o componente real ( $Z'$ ) é a resistência e o imaginário ( $Z''$ ) é o efeito combinado da capacitância e da indutância (SANTOS, 2002).

Para a realização da medida por EIS, o material deve ser preparado com faces planas e paralelas, onde são aplicados eletrodos metálicos condutores com o objetivo de garantir a injeção adequada de cargas elétricas. Esses eletrodos podem ser posicionados em configuração sanduíche (em ambas as faces) ou sobre uma única face, ligados ao potenciostato (MACDONALD, 1992). Nesta técnica, é evidenciada a relação entre a perturbação ( $E$ ) (corrente ou potencial) aplicada ao sistema e a resposta a essa perturbação, medindo-se a variação em corrente ( $I$ ), conforme ilustrado na Figura 12.

12

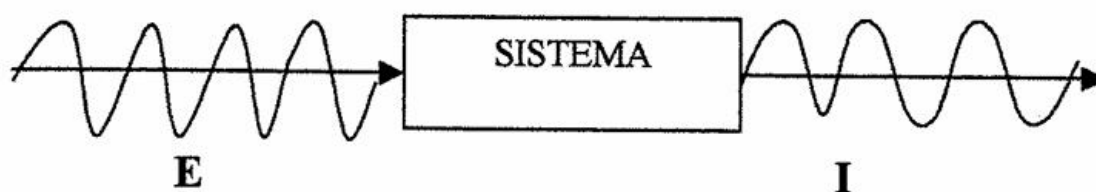


Figura 12 – Representação do sistema no ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - adaptado de Santos (2002).

Na EIS, investiga-se a relação entre um estímulo elétrico aplicado ao sistema — corrente ou potencial — e a resposta gerada por esse estímulo, por meio da variação da corrente elétrica medida. O sistema é submetido a uma varredura de frequências, na qual se mantém constante a amplitude do sinal aplicado, variando-se apenas a frequência. Para cada frequência, obtém-se uma resposta específica do material, caracterizada por sua impedância complexa ( $Z^*$ ). A partir desses dados, é possível determinar parâmetros como o ângulo de fase, as componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância, a frequência correspondente e o tempo de resposta. Com essas informações, diferentes representações gráficas podem ser construídas, como os diagramas de *Nyquist*, *Argand* e *Bode*, cada uma destacando aspectos distintos do comportamento elétrico do material em estudo, como processos resistivos, capacitivos e difusivos (MACDONALD, 1992; SANTOS, 2002; GOLIN, 2019).

O diagrama de *Nyquist* é uma representação no plano complexo da impedância, onde o eixo x ( $Z'$ ) corresponde à parte real da impedância e o eixo y ( $Z''$ ) à parte imaginária negativa. Cada ponto do gráfico representa a resposta do sistema a uma frequência específica. Em sistemas ideais, um arco semicircular no gráfico indica a presença de um

circuito elétrico com comportamento resistivo-capacitivo (RC), enquanto elementos difusivos se manifestam como caudas inclinadas. O gráfico de *Nyquist* não exhibe diretamente a frequência, mas é eficaz para identificar resistências internas, capacitâncias aparentes e efeitos de difusão (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022). O diagrama de *Argand*, também chamado de plano complexo de impedância, é conceitualmente semelhante ao de *Nyquist*, pois também plota  $Z''$  versus  $Z'$ , mas sem inverter o sinal da parte imaginária (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

O diagrama de Bode apresenta a impedância em função da frequência, oferecendo uma visualização direta da resposta do sistema ao longo da varredura de frequências. Ele é composto por dois gráficos: o primeiro mostra o módulo da impedância  $|Z|$  em escala logarítmica com a frequência, enquanto o segundo exhibe o ângulo de fase ( $\theta$ ) em função da frequência (também em escala logarítmica). Essa abordagem facilita a identificação de transições entre diferentes domínios de resposta (resistivo, capacitivo ou indutivo), além de ser útil para a modelagem por circuitos equivalentes (SANTOS, 2002; BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

## 2.7 Considerações finais

A partir da literatura analisada, observa-se que os hidrogéis constituem uma classe de materiais altamente versátil, cuja estrutura tridimensional e propriedades físico-químicas podem ser moduladas por meio de diferentes estratégias de síntese e funcionalização. A incorporação de celulose microcristalina tem se mostrado eficaz na melhoria das propriedades mecânicas e na estabilidade da rede polimérica, enquanto a introdução de ferro viabiliza a obtenção de ferrogéis com comportamento eletroresponsivo, ampliando significativamente suas aplicações tecnológicas. Assim, os fundamentos teóricos discutidos nesta seção oferecem embasamento conceitual para a condução das etapas experimentais deste trabalho, permitindo a análise crítica dos resultados obtidos.

## 3 Materiais e Método

A seguir, serão descritos os materiais, reagentes, equipamentos e procedimentos utilizados na síntese dos hidrogéis e ferrogéis, bem como nos ensaios físico-químicos e técnicas de caracterização. Essa etapa visa garantir a reprodutibilidade do estudo e a compreensão das condições experimentais adotadas. É válido ressaltar que os processos de síntese foram realizados no Laboratório de Bioprocessos e Sínteses (LBIOS) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA). Além disso, destaca-se que todos os equipamentos utilizados durante os métodos também foram disponibilizados pela UNILA.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Materiais e Reagentes

Para a síntese dos hidrogéis e ferrogéis, foram utilizados os seguintes materiais e reagentes: O ácido acrílico anidro (AA, 99%, *Sigma-Aldrich*) foi empregado como monômero principal para a formação da rede polimérica dos hidrogéis. A neutralização do ácido acrílico foi realizada com hidróxido de potássio (KOH, *Neon*), resultando na formação do sal de poliacrilato de potássio. Como agente de reforço estrutural, utilizaram-se microcristais de celulose (MCC, *Synth*) nas concentrações de 0,0%, 1,0%, e 3,0% em relação à massa de ácido acrílico. Para iniciar a reação de polimerização por radicais livres, foi adicionado persulfato de potássio (KPS, *Sigma-Aldrich*) como iniciador. A reticulação das cadeias poliméricas foi promovida por meio do agente N,N'-metilenobis(acrilamida) (MBA, *Sigma-Aldrich*), responsável pela formação de ligações cruzadas.

Na síntese dos ferrogéis, empregaram-se sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , *Synth*) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ , *Êxodo Científica*) para a introdução de íons de ferro por meio de substituição iônica. A precipitação dos íons férricos e ferrosos na forma de óxidos de ferro foi promovida pela adição de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28%, *Cromoline*).

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Etapa 1: Sínteses

##### 3.2.1.1 Síntese dos hidrogéis

Antes de iniciar a síntese do polímero, 80% do AA é neutralizado usando hidróxido de potássio. Simultaneamente, o MCC é dissolvido em água deionizada sob agitação

vigorosa a 500 rpm por 20 minutos de 20°C a 70°C. Após esse período, a solução é transferida para um recipiente selado sob atmosfera de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) e agitada a 600 rpm e temperatura de 50°C e 70°C. Após a homogeneização da mistura, o KPS pré-diluído é adicionado. Em seguida, o ácido acrílico, neutralizado a 80%, é incorporado e, por fim, o MBA pré-diluído é adicionado. Vale ressaltar que foram observados intervalos entre as adições das pré-misturas e, após a adição final dos reagentes, as condições de síntese foram mantidas por 3 horas para completar a síntese do polímero. Para estes processos de síntese, utilizou-se a balança de precisão analítica *Bel Engineering MG214A* e a estufa *Limatec LT100CR*. A incorporação de MCC foi realizada em relação à massa de AA, com porcentagens estabelecidas em 0,0%, 1,0% e 3,0% utilizando as designações Hidrogel\_0% (H\_0%), Hidrogel\_1% (H\_1%) e Hidrogel\_3% (H\_3%), respectivamente.

### 3.2.1.2 Síntese dos ferrogéis

Para a obtenção dos ferrogéis, partiu-se de hidrogéis de poliacrilato de potássio previamente inchados com água destilada até o ponto de equilíbrio de inchamento (Figura 13 – item A. A incorporação das partículas de ferro foi realizada por meio de um processo de substituição iônica entre potássio e ferro. Inicialmente, os hidrogéis foram imersos em uma solução aquosa contendo 3,2g de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>7H<sub>2</sub>O) e 4,4g de cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) com 250 ml de água destilada, permanecendo sob agitação contínua por 24 horas a 120 rpm em temperatura de 28°C (Figura 13 – item b), de modo a permitir a difusão dos íons férricos e ferrosos para o interior da matriz polimérica.

Após o período de espera, os hidrogéis foram lavados com água destilada e transferidos para uma solução de 27 ml de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, 28%) e 250 ml de água destilada, onde permaneceram sob agitação por mais 24 horas a 120 rpm em temperatura de 28°C (Figura 13 – item c). Essa etapa visa a substituição iônica entre potássio e íons FeCl<sup>2+</sup> e FeCl<sup>3+</sup> na forma de partículas de (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) distribuídas dentro da rede polimérica, formando ferrogéis. Por fim, os ferrogéis foram novamente lavados com água destilada para remoção de resíduos e armazenados em meio aquoso até seu uso (Figura 13 – item d).

A Figura 13 representa o processo descrito de síntese dos ferrogéis. É válido ressaltar que os resíduos gerados foram armazenados para análises posteriores. Os ferrogéis obtidos foram designados pelas seguintes nomenclaturas: Ferrogel\_0% (Fe\_0%), Ferrogel\_1% (Fe\_1%) e Ferrogel\_3% (Fe\_3%). Para estes processos de síntese, utilizou-se a balança de precisão analítica *Bel Engineering MG214A* e a estufa *Limatec LT100CR*.

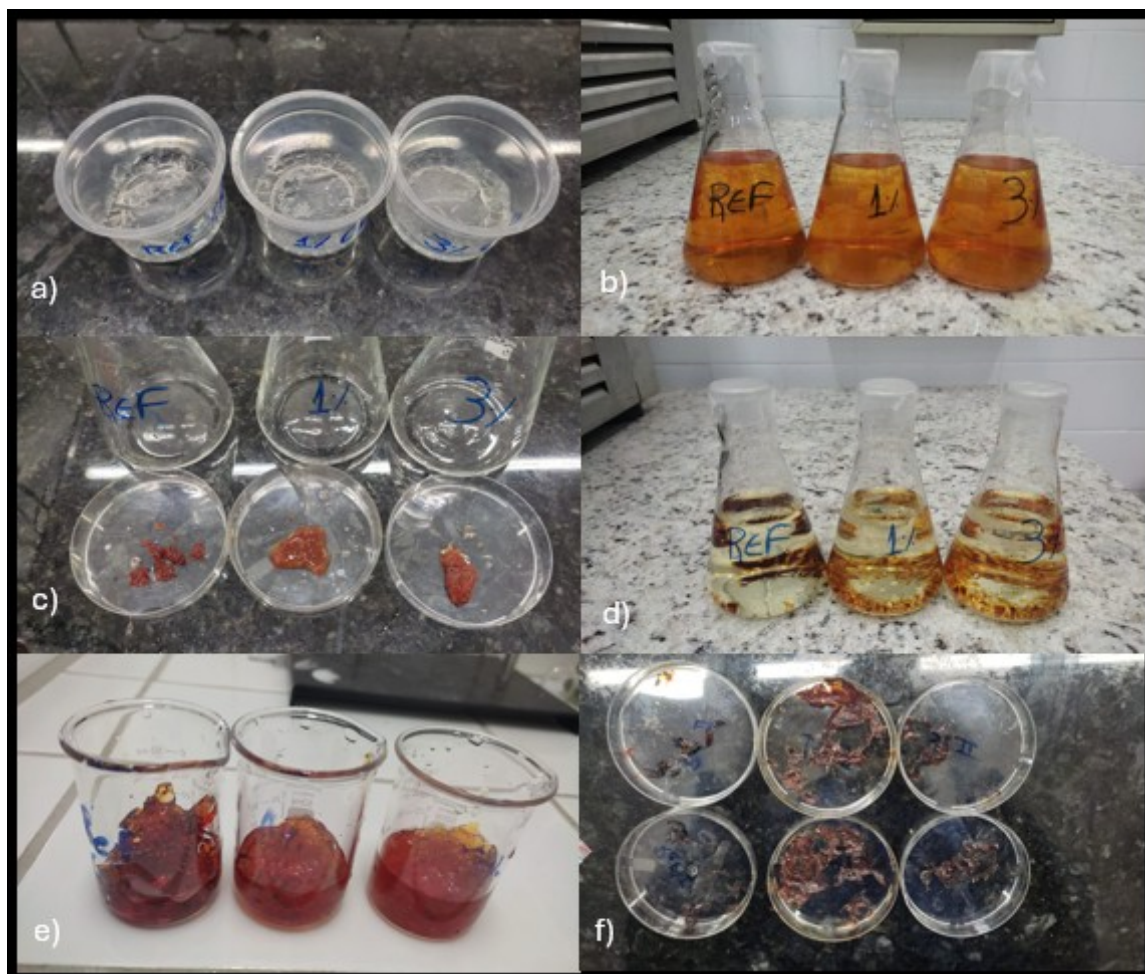


Figura 13 – Etapas da síntese dos ferrogéis sendo: a) hidrogéis inchados, b) hidrogéis em contato com solução de  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$  e  $(\text{FeCl}_3)$ , c) hidrogéis após primeira etapa, d) hidrogéis em solução de  $(\text{NH}_4\text{OH}, 28\%)$ , e) hidrogéis após segunda etapa e f) hidrogéis após secagem em estufa - elaborado pela autora.

É importante deixar claro que os hidrogéis foram nomeados conforme a porcentagem em massa de ácido AA substituída por MCC, resultando nas formulações H\_0%, H\_1% e H\_3%. No caso dos ferrogéis, não houve modificação na composição estrutural dos hidrogéis originais, sendo mantida a mesma nomenclatura. Assim, a designação percentual dos ferrogéis faz referência direta ao hidrogel precursor utilizado em sua preparação.

Sobre os hidrogéis e ferrogéis, vale destacar que, ao longo dos diferentes ensaios realizados neste estudo, foi necessário adaptar o estado físico das amostras de acordo com a técnica de caracterização utilizada. Assim, as amostras foram analisadas em diferentes condições (secas, úmidas/inchadas ou em pó), o que será considerado e discutido em cada subseção. Ao final desta etapa de síntese, obteve-se os hidrogéis e ferrógéis conforme ilustrado na Figura 14.

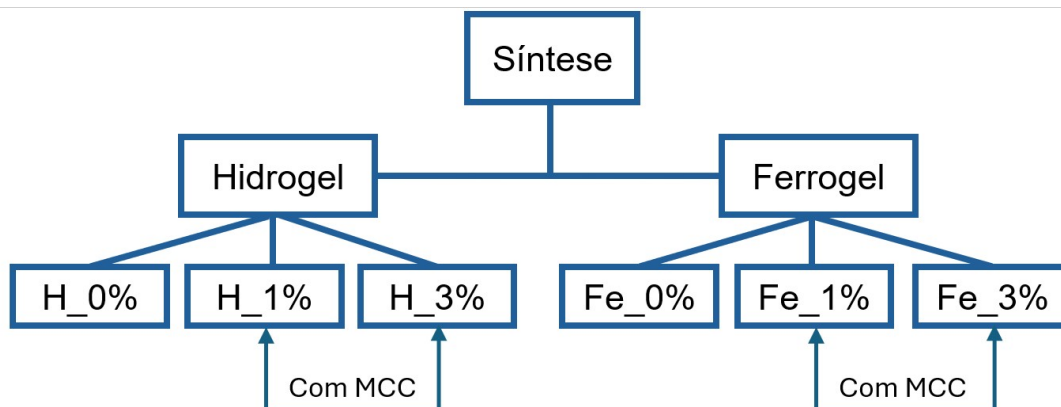


Figura 14 – Amostras nomeadas pós sínteses - elaborado pela autora.

### 3.2.2 Etapa 2: Caracterização estrutural e morfológica

#### 3.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier*

Para a FTIR foi utilizado um espectrômetro infravermelho da marca *Perkin Elmer Frontier*, modelo *MIR+SP10 STD*, as condições analíticas foram: método KBR (brometo de potássio) onde as amostras secas e em pó foram submetidas à alta pressão em uma máquina de prensa manual para produção de pastilhas. Para análise da amostra sólida, o intervalo de varredura realizado entre 4000 a  $400\text{cm}^{-1}$ , resolução de  $400\text{cm}^{-1}$  e varredura de 64 pelo método de reflectância total atenuada. Foi realizado no Laboratório de Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier - LFTIR da UNILA.

#### 3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

A caracterização morfológica foi realizada por meio da técnica de MEV, utilizando o equipamento *Zeiss EVO-MA10* que operou em tensão de 10 kV e ampliações variando de 100x a 5000x. Para a análise, as amostras foram utilizadas nas formas secas e em pó, o que facilitou o preparo e manuseio no equipamento. Antes da obtenção das imagens, os materiais foram seccionados em porções menores e submetidos à metalização com uma camada de ouro-paládio com espessura entre 6 a 9 nm, utilizando o sistema *SC7620 Quorum Mini Sputter Coater/Glow Discharge System* e o software *SmartSEM*.

A análise por EDS foi realizada no mesmo equipamento utilizado para a técnica MEV, o *Zeiss EVO-MA10*, acoplado ao detector *INCA X-Act* da *Oxford Instruments*, modelo *1-ADD0048*. As amostras de hidrogel e de resíduos foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro-paládio para garantir a condutividade elétrica e melhor qualidade de imagem. Para as amostras de ferrogel, a análise foi realizada sem necessidade de metalização, devido à presença de partículas condutoras em sua composição. Todas as análises foram conduzidas com tensão de aceleração de 20 kV. Foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura - LMEV da UNILA.

### 3.2.3 Etapa 3: Ensaios físico-químicos

#### 3.2.3.1 Ensaio de molhabilidade

A medição do ângulo de contato, utilizada para avaliar a molhabilidade das superfícies dos hidrogéis e ferrogéis, foi realizada com o auxílio do microscópio digital *Cooling Tech*, modelo *J36-03-1C*. Para a análise, as amostras secas foram moldadas na forma de pastilhas e filmes, de modo a garantir uma superfície plana e uniforme. Sobre cada superfície, uma gota de 5 microlitros (5  $\mu\text{L}$ ) de água destilada foi cuidadosamente depositada utilizando uma micropipeta *Biopet* 0,5-10 $\mu\text{L}$ . A metodologia aplicada para esse ensaio é uma adaptação de Severo (2019).

O microscópio foi posicionado para registrar um vídeo durante o experimento, permitindo a observação do comportamento da gota ao longo do tempo e a obtenção de imagens. Para uma análise padronizada dos *frames* dos vídeos no tempo adequado, desenvolveu-se um *script* utilizando a linguagem *Python* para obter capturas conforme os intervalos de tempo: até 1 minuto, captura uma imagem por segundo; entre 1 minuto e 2 minutos de vídeo, captura uma imagem a cada 30 segundos e acima de 2 minutos captura uma imagem a cada 60 segundos. No caso dos ferrogéis, por conta da rápida absorção da gota, o *script* foi adaptado para que cada *frame* do vídeo fosse considerado uma captura de imagem.

A análise dos ângulos de contato *theta* ( $\theta$ ) e *phi* ( $\phi$ ) foi realizada por meio do software de processamento de imagem *ImageJ*, utilizando o *plugin Contact Angle*, o qual possibilitou a determinação do ângulo formado entre a linha de base da gota e a tangente ao seu contorno no ponto de contato com a superfície da amostra, utilizando o método da gota sésil.

#### 3.2.3.2 Cinética de inchamento e desinchamento

A análise da capacidade de inchamento dos hidrogéis e ferrogéis foi conduzida por meio da imersão das amostras secas em água destilada, em intervalos de tempo previamente estabelecidos, até que fosse atingido o equilíbrio de massa. Para facilitar a manipulação e permitir o escorrimento da água durante as pesagens, as amostras foram acondicionadas em bolsas confeccionadas com o tecido de tule, que não interferisse na absorção. A cada intervalo de tempo, as amostras eram removidas da água e pesadas em balança de precisão analítica da marca *Bel Engineering*, modelo *MG214A*, e, em seguida, retornadas ao meio aquoso. Esse procedimento foi repetido até que a variação de massa entre as medições consecutivas se tornasse desprezível, indicando o equilíbrio de inchamento. É válido ressaltar que a metodologia aplicada para esse ensaio é uma adaptação de Fernández e Rosali (2024).

Foi utilizado o seguinte intervalo de tempo: até 1 minuto, de 10 em 10 segundos;

de 1 minuto a 5 minutos de 30 em 30 segundos; de 5 minutos a 10 minutos intervalo de 1 em 1 minuto; de 15 minutos a 40 minutos intervalo de 5 em 5 minutos, de 50 minutos a 80 minutos de 10 em 10 minutos; de 80 minutos a 230 minutos de 30 em 30 minutos; de 230 minutos a 350 minutos de 1 em 1 hora, depois de 8 em 8 horas até completar 3170 minutos. A Tabela 1 sumariza os intervalos utilizados nas medições.

Tabela 1 – Intervalos de tempo aplicados e número de observações - elaborado pela autora.

Faixa de Tempo	Intervalo Aplicado	Observações
0 a 1 minuto	A cada 10 segundos	Total de 7 pontos
1 a 5 minutos	A cada 30 segundos	Total de 8 pontos
5 a 10 minutos	A cada 1 minuto	Total de 5 pontos
10 a 40 minutos	A cada 5 minutos	Total de 7 pontos
40 a 80 minutos	A cada 10 minutos	Total de 5 pontos
80 a 230 minutos	A cada 30 minutos	Total de 6 pontos
230 a 350 minutos	A cada 1 hora (60 min)	Total de 2 pontos
350 a 3170 minutos	A cada 8 horas (480 min)	Total de 6 pontos

Para a análise de desinchamento, as amostras previamente inchadas até o equilíbrio foram submetidas à secagem na estufa *Limatec*, modelo *LT100CR*, a 40°C. As pesagens foram realizadas em intervalos regulares, mantendo-se as amostras nas bolsas de malha, até que a massa estabilizasse, indicando o equilíbrio de liberação de água. O desinchamento foi realizado com uma medição por hora e, a partir da terceira hora, diminuiu este valor para 30 a 30 minutos até completar 8 horas de medição.

### 3.2.3.3 Cinética de inchamento com campo elétrico

Para as análises da cinética de inchamento sob estímulo de campo elétrico constante e intermitente, foi montado um sistema experimental em um béquer de 250mL contendo uma solução composta por 10g de hidróxido de potássio (KOH) e 250mL de água destilada, previamente homogeneizada. Dois eletrodos de cobre (10 mm<sup>2</sup>) foram fixados nas paredes internas do béquer, mantendo uma distância de 7 cm entre si. Os eletrodos de cobre foram conectados a uma fonte de alimentação contínua, modelo *PS-1500 (ICEL Manaus)*, por meio de cabos do tipo jacaré/banana, com controle de tensão ajustado para 2,2V.

As amostras foram inicialmente pesadas em estado seco e submetidas ao inchamento em água destilada até atingirem o equilíbrio de absorção. Em seguida, foram acondicionadas em bolsas confeccionadas com tecido de malha fina, de forma a permitir a livre troca de água com o meio, sem comprometer a estrutura do material. Essas bolsas foram fixadas com barbante a uma garra metálica, permitindo a imersão e remoção controladas das amostras na solução de KOP com água destilada. Os dados obtidos foram tabelados e calculados de acordo com a equação 2.2. Os gráficos comparativos foram ge-

radados no software *OriginPro*. É válido ressaltar que a metodologia aplicada nestes ensaios são adaptações dos artigos de Kim et al. (2003) e Jabbari, Tavakoli e Sarvestani (2007).

Para avaliar o comportamento eletroresponsivo dos hidrogéis e ferrogéis desenvolvidos, foram aplicados dois protocolos distintos de estimulação elétrica, denominados método 1 (carga constante) e método 2 (carga intermitente).

No método 1, os materiais foram submetidos a um campo elétrico constante de 2,2 V (equivalente a 31,42 N/C, considerando a distância entre os eletrodos) por um período contínuo de 8 horas. Durante esse intervalo, as amostras permaneceram imersas em solução de KOH, e a massa de cada amostra foi registrada a cada hora, com o intuito de monitorar a cinética de inchamento e desinchamento sob estimulação elétrica contínua.

No método 2, foi aplicada uma estimulação intermitente, também com campo elétrico de 2,2 V (31,42 N/C), por 8 horas, porém alternando-se ciclos de 1 hora ligada e 1 hora desligada, seguindo o esquema da tabela 2. Tal como no método anterior, as massas foram registradas hora a hora e registradas em planilha eletrônica para posterior avaliação.

Tabela 2 – Ciclo de carga intermitente - elaborado pela autora.

Faixa de Tempo	Com (on) ou sem carga (off)	Voltagem
0 a 1 hora	on	2,2 V
1 a 2 hora	off	0 V
2 a 3 hora	on	2,2 V
3 a 4 hora	off	0 V
4 a 5 hora	on	2,2 V
5 a 6 hora	off	0 V
6 a 7 hora	on	2,2 V
7 a 8 hora	off	0 V

Em ambos os casos, todas as amostras foram previamente equilibradas em água destilada, até atingirem uma condição de inchamento estático, caracterizada pela ausência de variações significativas de massa. A evolução da massa durante os experimentos foi organizada em três etapas distintas:

- Etapa 0 – Equilíbrio inicial: corresponde ao ponto em que o material atingiu o máximo de inchamento em água destilada, sem campo aplicado;
- Etapa 1 – Estímulo elétrico: refere-se às 8 horas de aplicação do campo elétrico, segundo os métodos 1 (contínuo) ou 2 (intermitente);
- Etapa 2 – Recuperação em meio neutro: ao término da estimulação elétrica, as amostras foram novamente imersas em água destilada por 12 horas, a fim de avaliar sua capacidade de inchamento reversível, ou seja, a habilidade de recuperar massa após o estímulo elétrico.

### 3.2.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato *Autolab PGSTAT302N*, operado por meio do software *NOVA* na versão 2.1.8. As medições foram conduzidas no modo *Frequency Response Analyzer*, com a aplicação de uma tensão de repouso de 0V e tempo de estabilização de 100 segundos antes do início do ensaio. A perturbação eletroquímica consistiu em uma senoide com amplitude de 0,1 V ( $V_{top}$ ), aplicada sobre a amostra em regime de varredura logarítmica de frequência, variando de 1 MHz ( $1 \times 10^6$  Hz) até 0,01 Hz. O sinal aplicado foi do tipo senoidal (*sine wave*), e as conexões de entrada foram configuradas no modo interno (*input connection: internal*). Foram conduzidas um total de 12 medições, sendo seis com as amostras secas (hidrogéis e ferrogéis em pó) e seis com as amostras previamente inchadas e mantidas úmidas.

As amostras foram posicionadas em um suporte específico de porta-amostra, de modo a garantir o contato direto da amostra com os dois eletrodos de aço inoxidável. A conexão elétrica foi realizada por meio de cabos com conectores tipo banana, acoplados entre o porta-amostra e o módulo da interface elétrica, assegurando a transmissão adequada dos sinais elétricos durante as medições.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Considerações iniciais

Esta seção apresenta e analisa os resultados obtidos a partir da caracterização físico-química, morfológica e funcional dos hidrogéis e ferrogéis desenvolvidos neste estudo. As formulações foram organizadas de acordo com a porcentagem em massa de substituição de ácido acrílico anidro por MCC, variando entre 0%, 1% e 3%. Os hidrogéis foram nomeados como H\_0%, H\_1% e H\_3%, enquanto os ferrogéis derivados dessas mesmas formulações foram identificados como F\_0%, Fe\_1% e Fe\_3%.

As discussões foram estruturadas de modo a permitir as análises dos efeitos da funcionalização elétrica com ferro e da incorporação de MCC como agente de reforço. A estrutura deste trabalho se empenhará em responder as seguintes perguntas: inicialmente, será discutido o comportamento dos materiais de referência (H\_0% e Fe\_0%), que não contêm o agente de reforço, a fim de avaliar isoladamente o impacto da funcionalização elétrica sobre a matriz polimérica base. Em seguida, serão exploradas as variações provocadas pela introdução de MCC nas formulações H\_1% e H\_3%, e posteriormente, os efeitos desse reforço nos ferrogéis Fe\_1% e Fe\_3%. Além disso, serão realizadas comparações cruzadas entre cada hidrogel e seu correspondente ferrogel (H\_x% vs Fe\_x%, com x = 0%, 1% e 3%), com o objetivo de discutir a influência da presença de ferro nas propriedades estruturais e funcionais das amostras com e sem reforço. Essa abordagem permite a discussão sobre os mecanismos de interação presentes no sistema, evidenciando como o reforço com MCC e a funcionalização elétrica contribuem para a resposta das propriedades dos materiais obtidos.

### 4.2 Sínteses hidrogel e ferrogel

Os hidrogéis inicialmente sintetizados foram convertidos em ferrogéis por meio da imersão sequencial em soluções contendo íons férricos e ferrosos, seguida pela substituição iônica. Esse processo provocou mudanças perceptíveis na aparência e nas características físicas dos materiais. Observou-se uma redução significativa na massa dos materiais após a conversão de hidrogel para ferrogel onde ocorreu redução percentual na massa de hidrogéis inchados de aproximadamente 62,1% (H\_0% → Fe\_0%), 68,9% (H\_1% → Fe\_1%) e 70,7% (H\_3% → Fe\_3%), entre os hidrogéis iniciais e os convertidos em ferrogéis. Essa diferença está associada à extração de água e possível rearranjo estrutural durante as etapas de lavagem e substituição iônica do ferro, evidenciando que a funcionalização não apenas

modifica a composição química, mas também impacta substancialmente a morfologia e a densidade aparente dos materiais. Um aspecto relevante a ser destacado é que, durante a síntese do ferrogel, foi gerada uma quantidade significativa de resíduo proveniente da etapa 1, correspondente à imersão do hidrogel na solução de sulfato ferroso heptaidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Após 24 horas de imersão, o material foi submetido a processos de filtração e lavagem, sendo o filtrado coletado em um béquer de 2000 mL e posteriormente seco em estufa, conforme Figura 15.

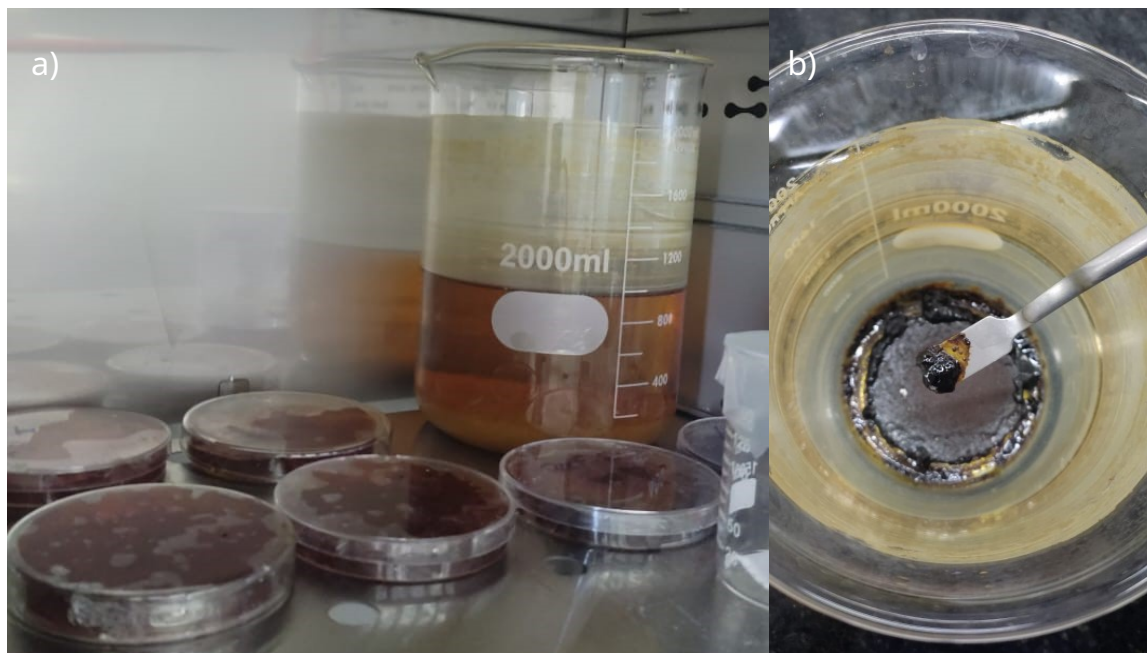


Figura 15 – Imagem dos ferrogéis após síntese e béquer com resíduo da parte 1 - elaborado pela autora.

O material obtido após a secagem — uma massa sólida de coloração alaranjada — foi analisado por EDS, com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes no resíduo. O espectro obtido encontra-se representado na Figura 16.

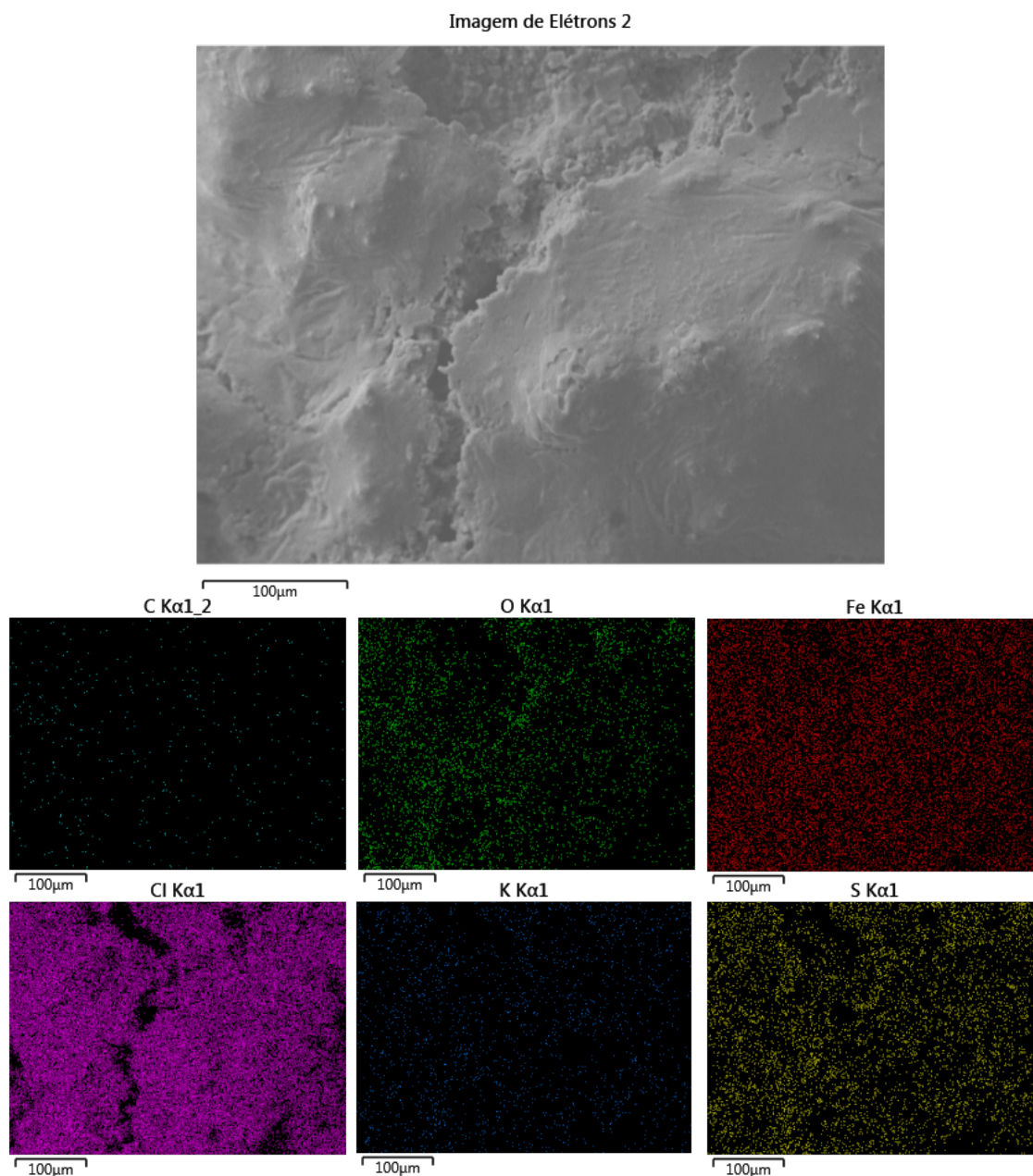


Figura 16 – Ensaio de EDS aplicado ao resíduo da etapa 1 da síntese do ferrogel - elaborado pela autora.

A análise EDS revelou os principais elementos presentes na amostra residual: cloro (Cl), oxigênio (O), ferro (Fe), enxofre (S) e potássio (K) e as frações mássicas medidas (em peso percentual) encontram-se na Tabela 3. Observa-se que o cloro é o elemento majoritário no resíduo, provavelmente devido à presença residual de  $\text{FeCl}_3$  ou de sais formados a partir dele, mesmo após lavagem ou remoção parcial. A Figura 17 apresenta a imagem gerada pelo software da análise de EDS onde apresenta os picos e valores percentuais dos materiais presentes naquela seção da amostra, não podendo ser considerado como composição geral do material.

Tabela 3 – Composição elementar em percentual em massa (Wr%) da amostra - elaborado pela autora.

Elemento	Wr%
Cl	45,1
O	28,8
Fe	23,5
S	3,4
K	1,2
C	0,0

A alta concentração de ferro sugere a incorporação ou adsorção significativa de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , compatível com a etapa de impregnação dos hidrogéis em solução ferrosa. O oxigênio, como esperado, está associado à matriz polimérica e a possíveis espécies oxigenadas dos sais ou óxidos. A presença de enxofre indica remanescentes de sulfato originários do  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , enquanto o potássio deriva do sal de poliacrilato de potássio utilizado como base do hidrogel. O espectro mostra picos característicos de Cl ( 2,6 keV), Fe (6,4–7,1 keV) e menores contribuições para S ( 2,3 keV) e K ( 3,3 keV), confirmando a composição detectada na tabela de quantificação. Não foram observados picos significativos de carbono na quantificação, apesar do sinal em baixa energia ( 0,3 keV), indicando baixa degradação polimérica durante a reação.

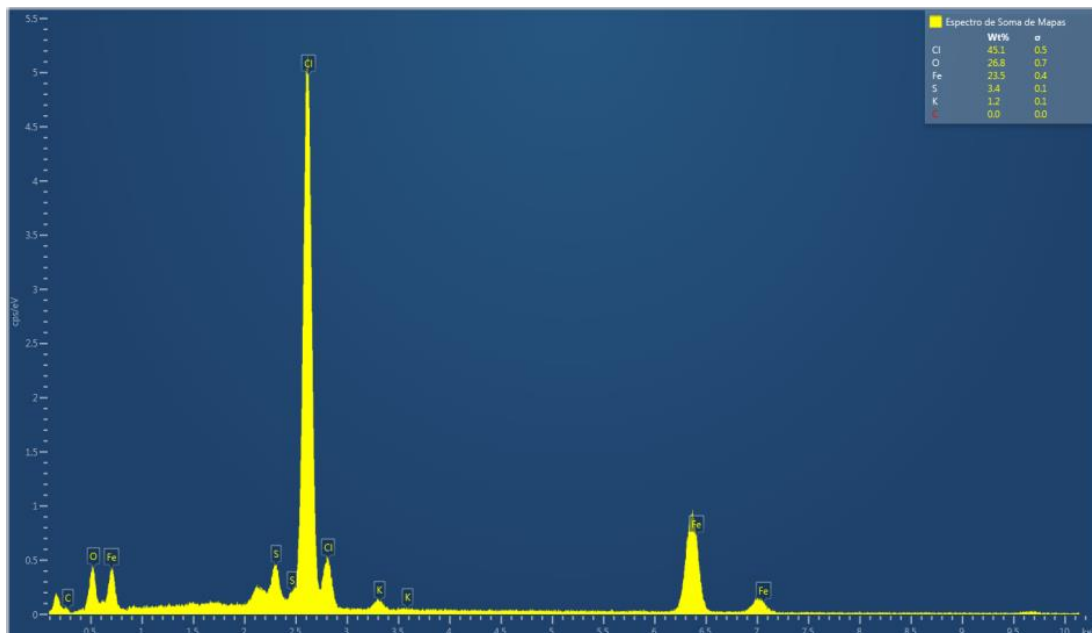


Figura 17 – Ensaio de EDS aplicado ao resíduo - elaborado pela autora.

### 4.3 FTIR

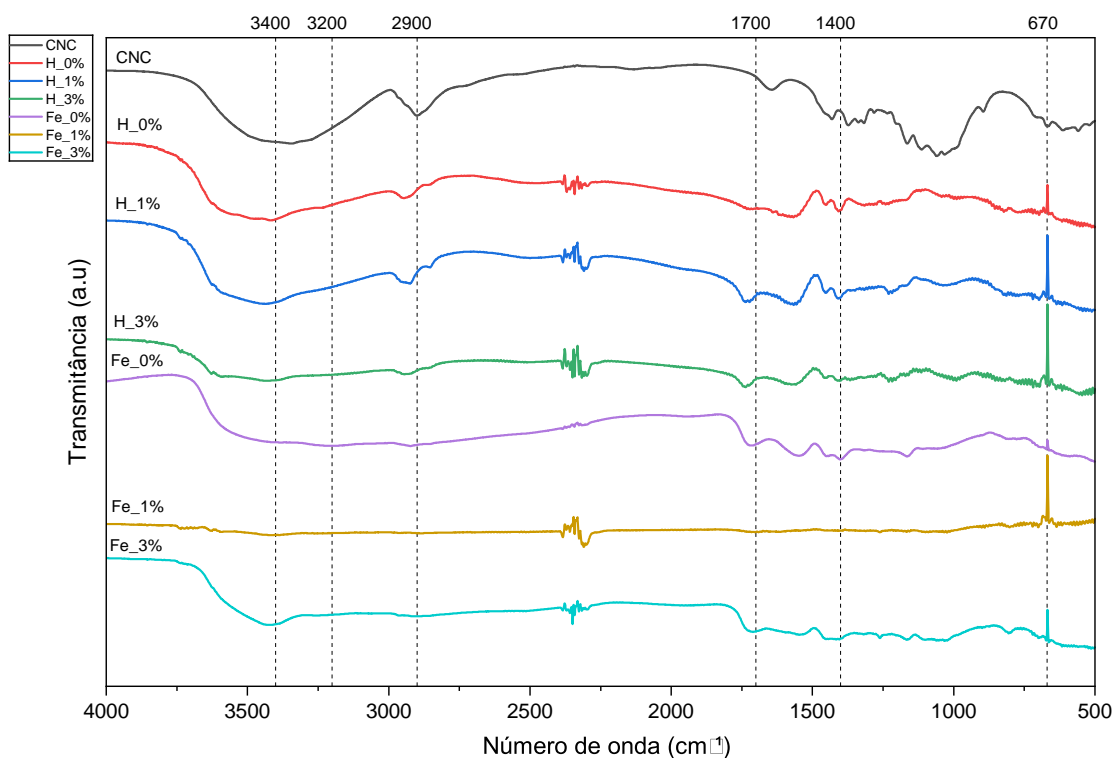


Figura 18 – Espectros de FTIR das amostras de hidrogéis e ferrogéis - elaborado pela autora.

As faixas de espectros obtidos pelo FTIR estão descritas na tabela 4. A comparação as amostras H\_0% (hidrogel puro) e Fe\_0% (ferrogel correspondente) evidencia alterações químicas decorrentes da incorporação de ferro na rede polimérica. A amostra H\_0% apresenta uma banda larga e intensa centrada em  $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , característica das vibrações de estiramento O–H de hidroxilas livres e de pontes de hidrogênio abundantes, indicando elevada disponibilidade de grupos hidrofílicos livres na matriz.

O espectro de Fe\_0% revela redução na intensidade e largura desta mesma banda, sugerindo consumo parcial desses grupos O–H devido à coordenação com íons  $\text{Fe}^{3+}$  durante a síntese. Na região entre  $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , relacionada às vibrações assimétricas e simétricas dos grupos carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), o H\_0% exibe bandas definidas que evidenciam carboxilatos livres e não complexados, enquanto no Fe\_0% observa-se oscilações, alargamento, achatamento e atenuação dessas bandas, compatíveis com a formação de complexos ferro-carboxilato ou ligações iônicas entre  $\text{Fe}^{3+}$  e grupos  $\text{COO}^-$  do poliacrilato. Além disso, o Fe\_0% apresenta bandas adicionais na região inferior a  $700\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de ligação Fe–O, ausentes no hidrogel puro, confirmando a incorporação de ferro na estrutura, isso implica, aparentemente, a presença do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

Essas mudanças coletivas indicam que o processo de ferrogelificação promove a re-

ticulação iônica ou coordenação de  $\text{Fe}^{3+}$  com grupos funcionais do poliácrlato, resultando em uma matriz polimérica reorganizada, menos rica em hidroxilas livres e com presença de ligações metal-oxigênio, distinguindo o ferrogel do hidrogel original em termos de estrutura química e potencial comportamento físico.

A comparação entre os espectros FTIR dos pares H\_1%, Fe\_1% e H\_3% Fe\_3% possibilita observar que a banda larga em  $3200\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento O–H, está definida e intensa nos hidrogéis (H\_1% e H\_3%), indicando elevada densidade de hidroxilas livres e formação de pontes de hidrogênio, típicas de redes poliméricas hidrofilicas. Em contraste, nos ferrogéis correspondentes (Fe\_1% e Fe\_3%), essa banda se encontra com menor intensidade, sugerindo redução das hidroxilas livres em virtude da sua participação em interações de coordenação com íons  $\text{Fe}^{3+}$  ou em reorganizações estruturais da matriz. Na região de  $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , onde aparecem as vibrações dos grupos carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), os hidrogéis exibem bandas mais nítidas e intensas, reflexo de carboxilatos livres e disponíveis, enquanto nos ferrogéis essas bandas se encontram com mais perturbação, evidenciando a formação de complexos ferro–carboxilato que restringem a mobilidade desses grupos. Além disso, nas amostras Fe\_1% e Fe\_3%, surgem bandas adicionais ou mais definidas abaixo de  $700\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de ligações Fe–O.

Essas diferenças espectrais demonstram que a introdução de ferro promove transformações estruturais marcantes, convertendo a rede polimérica original em uma estrutura reticulada por coordenação iônica, com menos hidroxilas livres e a presença de ligações metal-oxigênio, características que diferenciam quimicamente e funcionalmente os ferrogéis dos hidrogéis de mesma composição.

A comparação dos espectros FTIR das amostras H\_0% (vermelho), H\_1% (azul) e H\_3% (verde) mostra de forma clara os efeitos da incorporação de diferentes teores de MCC na estrutura química dos hidrogéis. Na região em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações de estiramento O–H, todas as amostras exibem uma banda larga característica de hidroxilas livres e pontes de hidrogênio; no entanto, observa-se uma redução progressiva na intensidade dessa banda conforme o teor de MCC aumenta. Essa diminuição indica que as hidroxilas do poliácrlato estão participando de interações adicionais com os grupos hidroxila presentes nos MCCs, resultando em maior densidade de ligações de hidrogênio ou em uma rede polimérica mais compacta.

Na região de aproximadamente  $1700\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ , relacionada às vibrações assimétrica e simétrica dos grupos carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), todas as formulações mantêm bandas bem definidas, mas com pequenas variações de forma e intensidade à medida que o conteúdo de MCC cresce, sugerindo reorganização local e possível restrição de mobilidade desses grupos devido à presença do reforço. Além disso, não há surgimento de bandas novas em regiões típicas de ligações diferentes, indicando que o MCC atua principalmente como reforço físico, criando interações não covalentes e estruturando a rede

polimérica sem modificar quimicamente a matriz base. Esses resultados indicam que a incorporação de MCC promove a formação de uma rede mais organizada e potencialmente mais rígida, com menor disponibilidade de grupos hidroxila livres e maior coesão estrutural, características desejáveis para aplicações que demandem maior estabilidade mecânica e controle de inchamento.

A análise dos espectros FTIR das amostras Fe\_0% (roxa), Fe\_1% (amarela) e Fe\_3% (azul ciano) permite avaliar como a adição progressiva de MCC influencia a estrutura química dos ferrogéis. Na faixa em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento O-H, todas as amostras exibem bandas mais estreitas e menos intensas do que os hidrogéis puros, mas nota-se uma tendência adicional de redução na intensidade dessa banda conforme a concentração de MCC aumenta de 0% para 3%. Essa atenuação adicional sugere que, além das ligações iônicas já estabelecidas entre os grupos carboxilato e os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , as hidroxilas do MCC participam de interações intermoleculares adicionais, contribuindo para uma rede ainda mais densa e com menos hidroxilas livres.

Na região de  $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , típica das vibrações dos grupos carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), observa-se um alargamento e achatamento progressivos das bandas com o aumento de MCC, indicando que a incorporação de MCC influencia a organização local desses grupos e potencialmente reforça o efeito de coordenação iônica com ferro, limitando a mobilidade das cadeias poliméricas. Além disso, na região inferior a  $700\text{ cm}^{-1}$ , onde surgem bandas características de ligações metal-oxigênio (Fe-O), nota-se que essas bandas se mantêm presentes em todas as concentrações, mas podem sofrer alterações sutis em forma ou intensidade com o aumento de MCC, sugerindo modulação do ambiente químico ao redor dos centros metálicos.

Em conjunto, esses resultados indicam que a adição de MCC aos ferrogéis não apenas reforça fisicamente a rede polimérica por interações hidroxílicas adicionais, como também potencializa ou estabiliza as interações de coordenação entre o polímero e os íons ferro, resultando em uma matriz mais compacta e possivelmente mais robusta em termos mecânicos e estruturais.

Tabela 4 – Atribuições das bandas no espectro de FTIR - elaborado pela autora.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de Ligação	Grupo Funcional
3400–3200	Estiramento O–H	Hidroxilas livres ou ligadas por pontes
2950–2850	Estiramento C–H	Grupos metila e metileno
1650–1600	Estiramento C=O ( $\text{COO}^-$ )	Grupos carboxilato
1480	Dobramento C–H	Grupos metila ( $\text{CH}_3$ )
1150–1050	Estiramento C–O	Cadeia principal da celulose
900	Vibração C–O–C	Ligações glicosídicas
670	Estiramento Fe–O	Coordenação ferro-oxigênio

## 4.4 MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

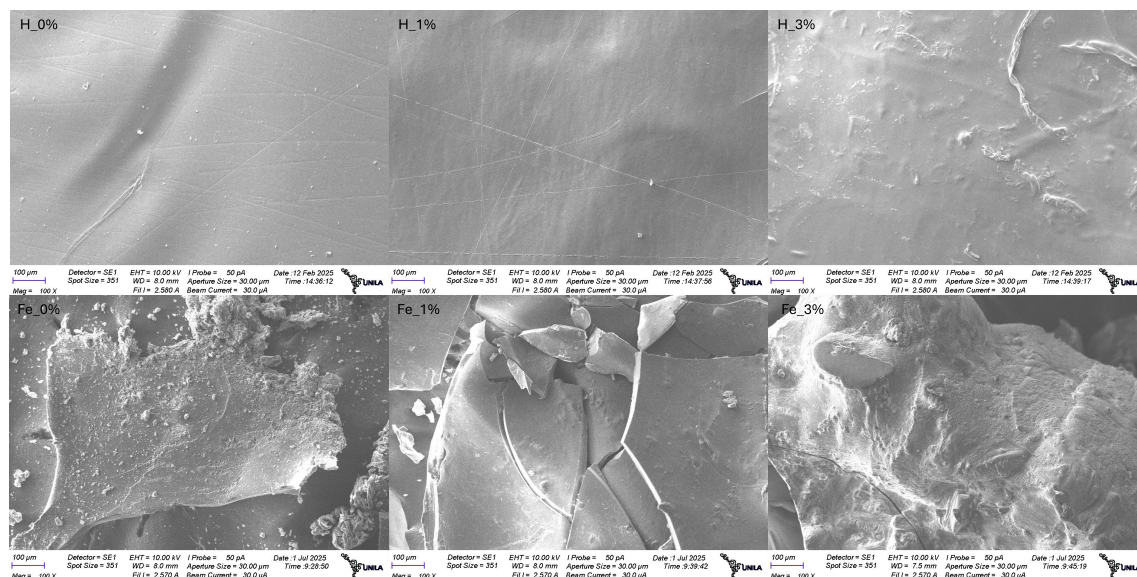


Figura 19 – Imagens de MEV das amostras de hidrogéis e ferrogéis - elaborado pela autora.

A amostra H.0% apresentou uma superfície predominantemente lisa e contínua, com a presença de ranhuras suaves possivelmente resultantes do processo de secagem ou da orientação da rede polimérica durante a gelificação. Não foram observadas estruturas porosas evidentes na escala analisada (100 μm), sugerindo uma matriz polimérica homogênea e densamente reticulada. Por outro lado, a amostra Fe.0% evidenciou uma morfologia superficial drasticamente alterada. A presença de ferro promoveu o surgimento de estruturas irregulares e regiões com acentuada rugosidade, além de fragmentos e aglomerados dispersos sobre a matriz. Tais características indicam uma desorganização da estrutura polimérica, possivelmente associada à formação de precipitados de hidróxidos ou óxidos de ferro durante o processo de funcionalização. Essas interações podem ter induzido variações locais na densidade de reticulação e promovido heterogeneidades na rede, resultando em uma microestrutura superficial menos coesa e mecanicamente mais frágil em comparação à amostra controle.

A comparação entre os hidrogéis e seus ferrogéis correspondentes demonstra que a funcionalização com ferro impacta significativamente a morfologia das amostras. Para a composição com 1% de MCC, a amostra H.1% apresenta superfície homogênea e regular, enquanto a Fe.1% exibe morfologia segmentada, com fraturas e planos de separação, sugerindo que o ferro compromete a integridade da rede, embora a MCC auxilie na estabilidade estrutural. Para a composição com 3% de MCC, observa-se que a H.3% possui superfície rugosa e com presença de estruturas fibrilares, enquanto a Fe.3% apresenta topografia densamente compacta e heterogênea, com zonas elevadas, fissuras e indícios de aglomeração. Esses resultados indicam que, embora a MCC atue como reforço eficiente, a

introdução de ferro tende a desestabilizar a rede polimérica e intensificar a complexidade morfológica, especialmente em concentrações elevadas de reforço.

A amostra H\_0% apresenta superfície homogênea e lisa, característica de uma matriz polimérica não reforçada. Com a adição de 1% de MCC (H\_1%), observa-se o surgimento de ranhuras intensas e organizadas, sugerindo que a MCC foi incorporada de forma dispersa, atuando como reforço físico sem causar heterogeneidade superficial significativa. No entanto, com 3% de MCC (H\_3%), a morfologia torna-se visivelmente irregular, com presença de estruturas fibrilares e regiões de aglomeração, indicando que o excesso de MCC pode comprometer a uniformidade da matriz. Esses resultados sugerem que, embora a adição moderada de MCC possa melhorar propriedades estruturais do hidrogel, concentrações elevadas tendem a induzir desorganização morfológica devido à aglomeração das fibras reforçantes.

A análise das imagens de MEV dos ferrogéis evidencia que a incorporação de MCC influencia diretamente a organização estrutural da matriz funcionalizada com ferro. A amostra Fe\_0% apresenta superfície rugosa e desorganizada, com fragmentos dispersos e baixa integridade morfológica, possivelmente devido à formação de precipitados metálicos e à ausência de reforço estrutural. Com a adição de 1% de MCC (Fe\_1%), observou-se uma superfície segmentada por fraturas planas, com melhor coesão estrutural, o que evidencia o papel da MCC como agente reforçador. No caso da amostra Fe\_3%, apresentou topografia densa e complexa, com presença de fibrilas e zonas elevadas, sugerindo forte interação entre MCC e matriz, porém com indícios de aglomeração. Esses resultados indicam que a MCC melhora a integridade morfológica dos ferrogéis, sendo mais eficaz em concentrações moderadas.

## 4.5 EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia

A análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), embora útil para identificar os elementos presentes em uma determinada região do material, não deve ser interpretada como uma técnica conclusiva para caracterização qualitativa e quantitativa do conjunto da amostra. Isso porque o EDS fornece informações localizadas, limitadas à área de varredura selecionada no microscópio eletrônico de varredura (MEV), o que pode não representar com fidelidade a composição global do material. Assim, sua aplicação neste trabalho tem caráter exploratório, visando fornecer uma indicação preliminar dos elementos majoritários presentes, sendo recomendável o uso de outras técnicas complementares para uma análise composicional mais abrangente e representativa.

O EDS das amostras H\_0% e Fe\_0% estão representadas na Figura 21. Na amostra H\_0%, observa-se uma composição predominantemente orgânica com picos elevados de oxigênio e carbono, refletindo a natureza polimérica do hidrogel de base acrílica. A

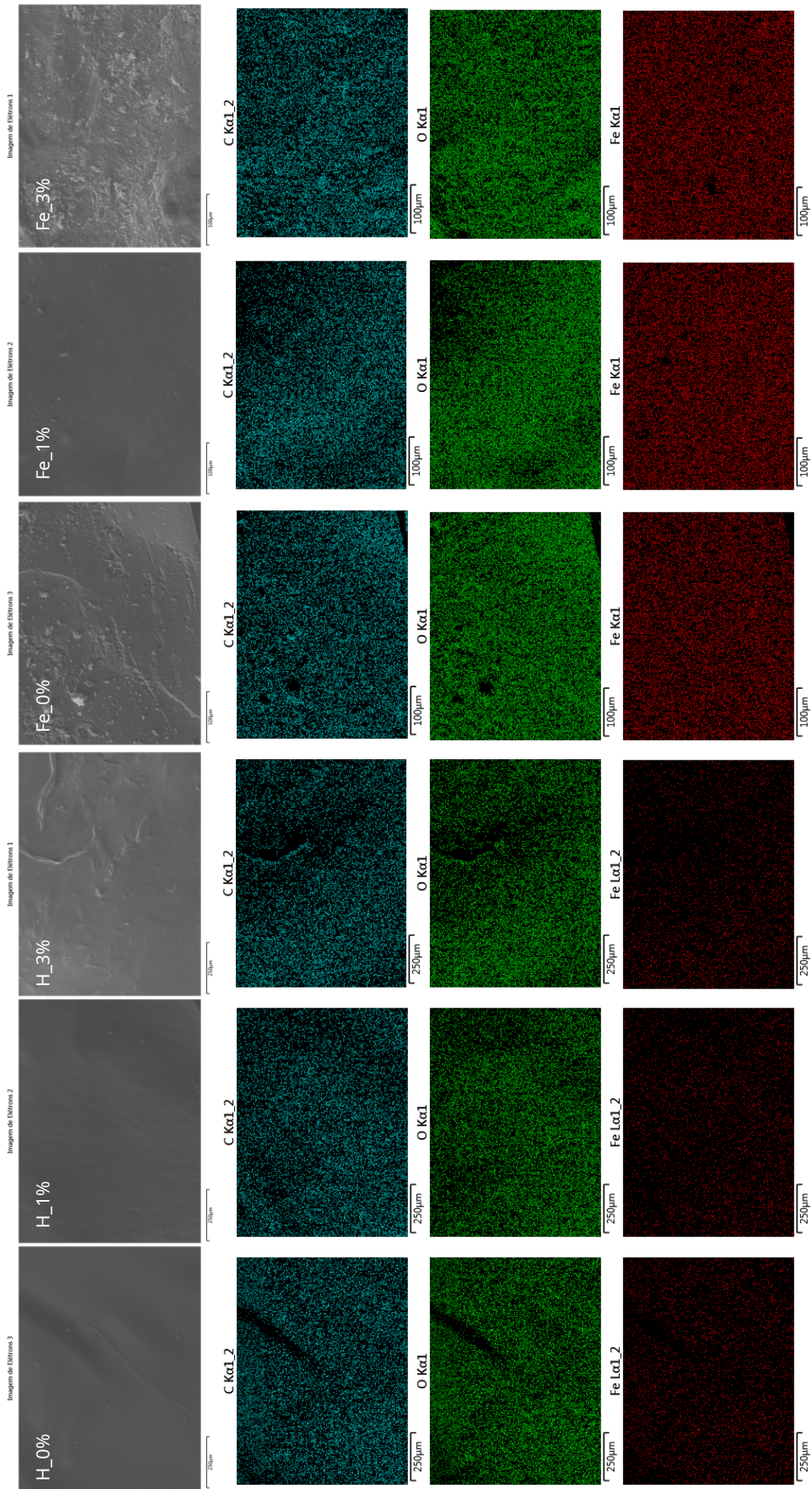


Figura 20 – Análise dos hidrogénis e ferrogénis por meio de micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) - elaborado pela autora.

presença de ferro é residual, o que pode ser atribuída a impurezas, limites de detecção do equipamento ou ao suporte do equipamento utilização no ensaio. Por outro lado, na amostra Fe.0% nota-se um aumento no pico do teor de Fe, o que demonstra incorporação efetiva do ferro na matriz e validando a interpretação dos mapas de EDS de distribuição homogênea de ferro, apresentado na figura 20. Paralelamente, há redução no teor de carbono e aumento do oxigênio, sugerindo que o ferro está presente sob forma oxidada, possivelmente como complexos ou precipitados oxídicos incorporados na rede polimérica. Essa mudança de composição está em concordância com as alterações morfológicas observadas por MEV, nas quais a adição de ferro resultou em uma superfície mais rugosa e com maiores heterogeneidades.

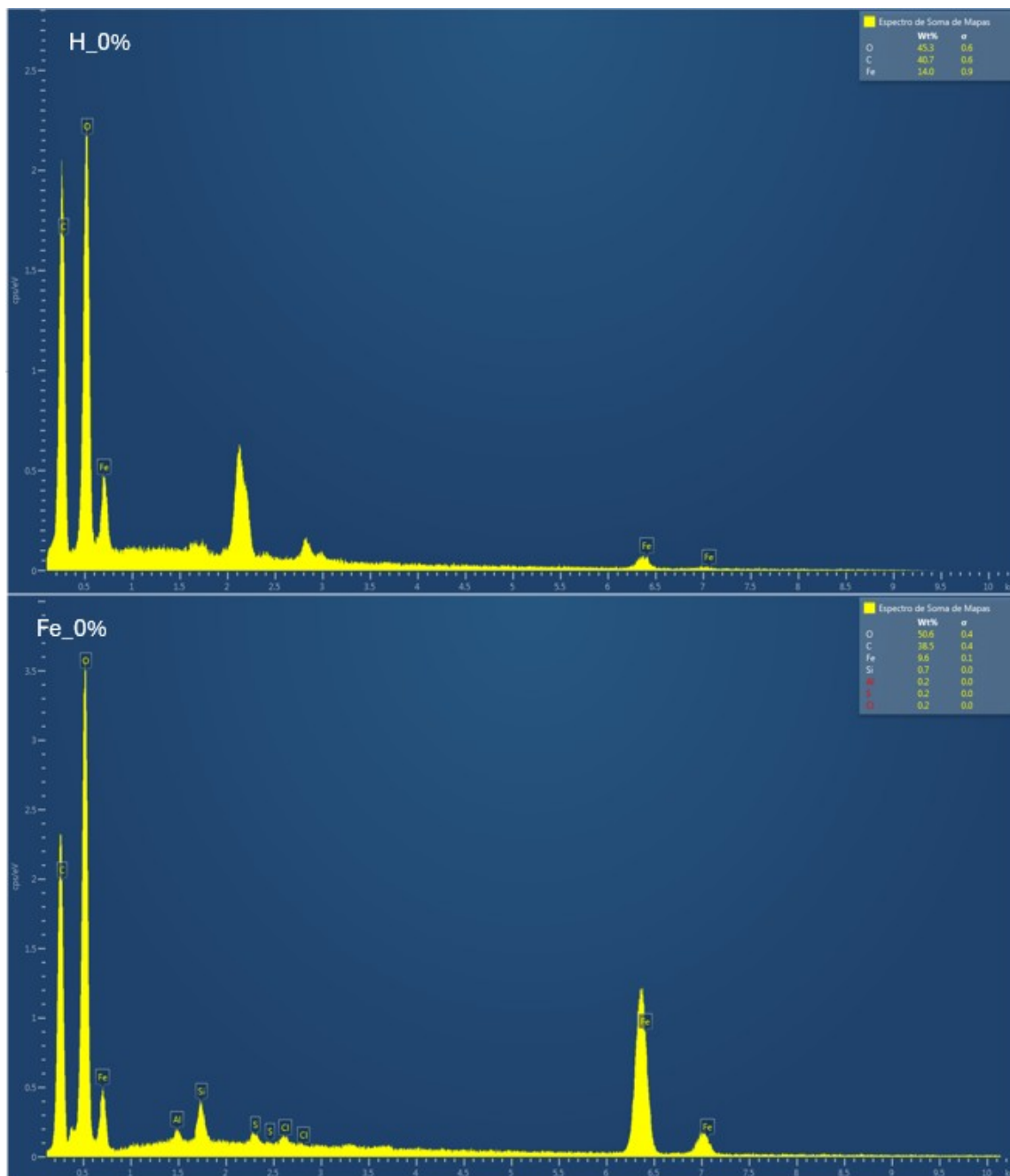


Figura 21 – Espectro EDS obtido por mapeamento em região representativa dos hidrogéis e ferrogéis com 0% - elaborado pela autora.

A comparação entre os espectros EDS das amostras H.1% e Fe.1% evidencia alterações significativas na composição elementar, resultantes do processo de funcionalização com ferro, podendo ser observadas na Figura 22. Ambos os espectros apresentam os elementos oxigênio (O), carbono (C) e potássio (K), compatíveis com a matriz polimérica de poliacrilato e a adição de MCC. No entanto, a principal diferença entre as amostras está na presença marcante do elemento ferro (Fe) no ferrogel, com picos intensos localizados nas regiões características do 6,4 keV (Fe  $K\alpha$ ) e 7,0 keV (Fe  $K\beta$ ), os quais estão com intensidade reduzida em hidrogéis.

Além disso, é possível notar uma alteração no perfil do pico entre 2 e 2,5 keV, relacionado ao enxofre (S), que aparece de forma evidente no hidrogel. No hidrogel, esse sinal é intenso sugerindo retenção de resíduos do iniciador ( $K_2S_2O_8$ ), os quais podem ter sido parcialmente eliminados durante a funcionalização com ferro, o que justifica a falta deste pico no EDS de Fe\_1%.

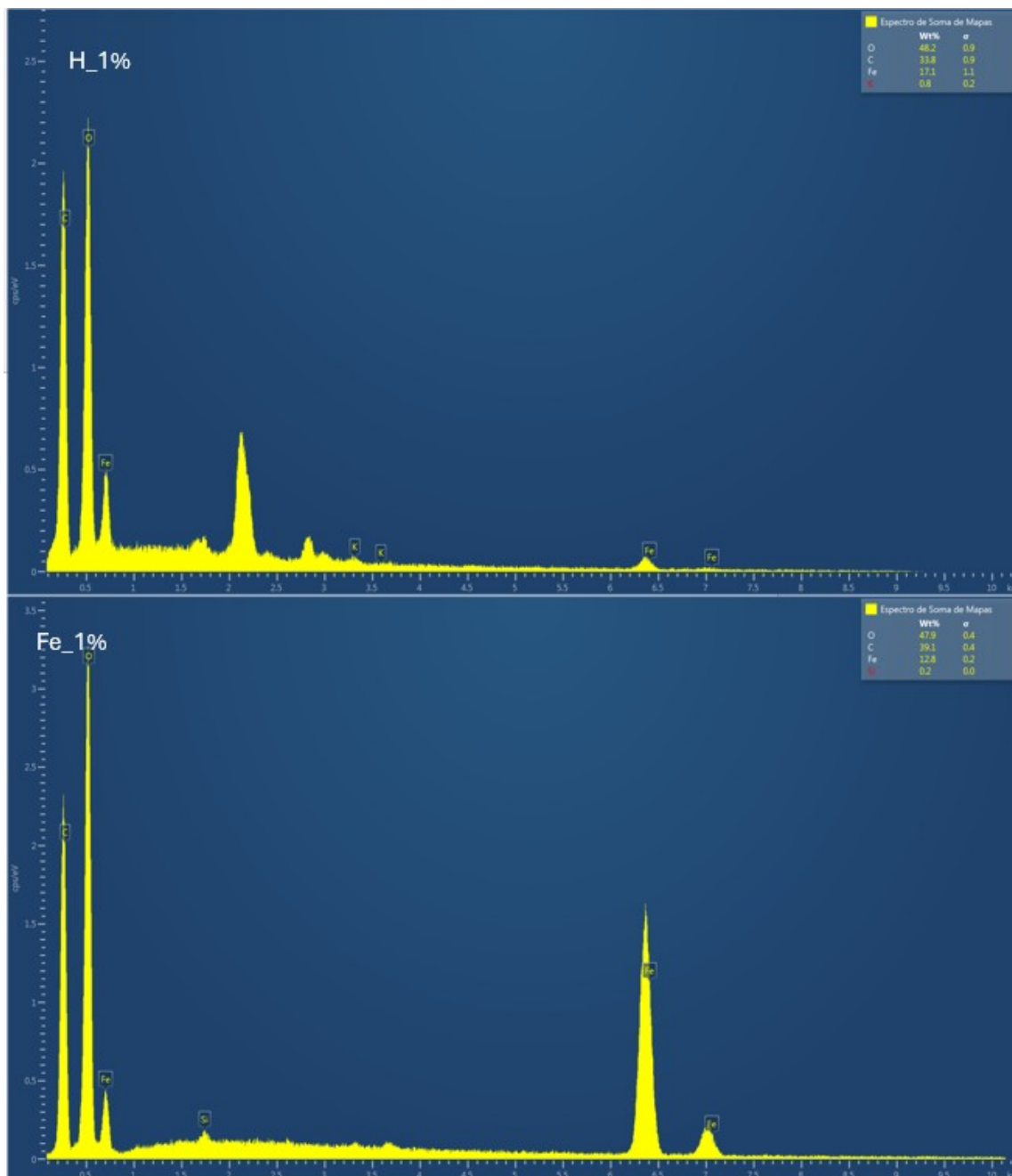


Figura 22 – Espectro EDS obtido por mapeamento em região representativa dos hidrogéis e ferrogéis com 1% - elaborado pela autora.

Na amostra Fe\_3%, observa-se a presença de picos correspondentes ao ferro, principalmente nas regiões próximas a 6,4 keV (Fe  $K\alpha$ ) e 7,0 keV (Fe  $K\beta$ ), ausentes no espectro do hidrogel, confirmando a incorporação efetiva de ferro à rede polimérica. Em H\_3 a

detecção de enxofre (S) sugere a retenção de resíduos do sal precursor ( $\text{FeSO}_4$ ), ou sua associação a processos de coordenação com grupos funcionais da matriz, enquanto em F\_3% a diminuição da intensidade relativa do pico associado ao enxofre no ferrogel indica possível substituição de resíduos do iniciador (persulfato de potássio) pelos íons metálicos durante a funcionalização. Este espectro pode ser observado na Figura 23.

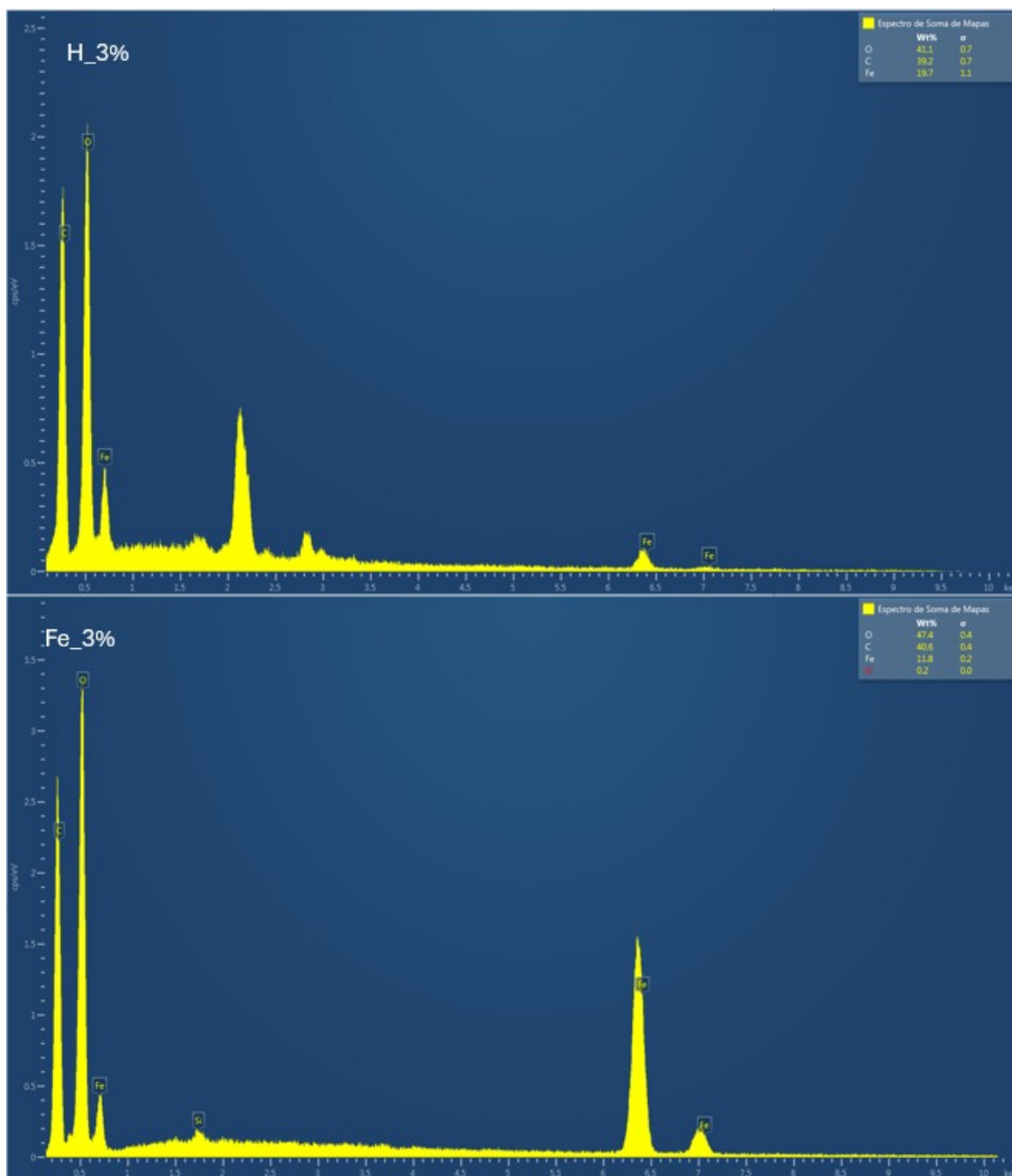


Figura 23 – Espectro EDS obtido por mapeamento em região representativa dos hidrogéis e ferrogéis com 3% - elaborado pela autora.

A comparação dos espectros EDS obtidos para os hidrogéis com diferentes teores de MCC (H\_0%, H\_1% e H\_3%) revela poucas variações significativas na composição elementar. Todos os espectros apresentam os mesmos elementos principais — carbono

(C), oxigênio (O) e enxofre (S) — com intensidades relativamente semelhantes. Observa-se um leve aumento nas proporções relativas de carbono e oxigênio nas amostras com maior teor de MCC, o que pode ser atribuído à presença de grupos hidroxilas na estrutura da nanocelulose.

Na análise dos espectros EDS dos ferrogéis, observa-se que as composições elementares e as intensidades dos picos são bastante semelhantes entre as diferentes formulações. Os elementos carbono (C), oxigênio (O) e ferro (Fe) apresentam picos intensos em todas as composições, o que é esperado para materiais baseados em poliacrilato funcionalizados com MCC e submetidos à incorporação de íons metálicos. Esses resultados confirmam a presença dos principais constituintes da matriz e evidenciam a eficiência do processo de funcionalização com ferro.

## 4.6 Molhabilidade

A Figura 24, apresenta a análise de molhabilidade nos filmes e pastilhas de hidrogéis (quadros a e c, e ferrogéis nos quadros b e d). A linha superior descreve a evolução do ângulo de contato  $\theta$  ao longo do tempo em segundos. A linha inferior, descreve a variação do ângulo de energia superficial  $\phi$  ao longo do tempo em segundos. É importante esclarecer que, por conta da rápida absorção de solução por parte dos ferrogéis, a gota se dissipou em menos de 1 segundo, por isso da pouca quantidade de dados coletados referente ao ângulo de contato.

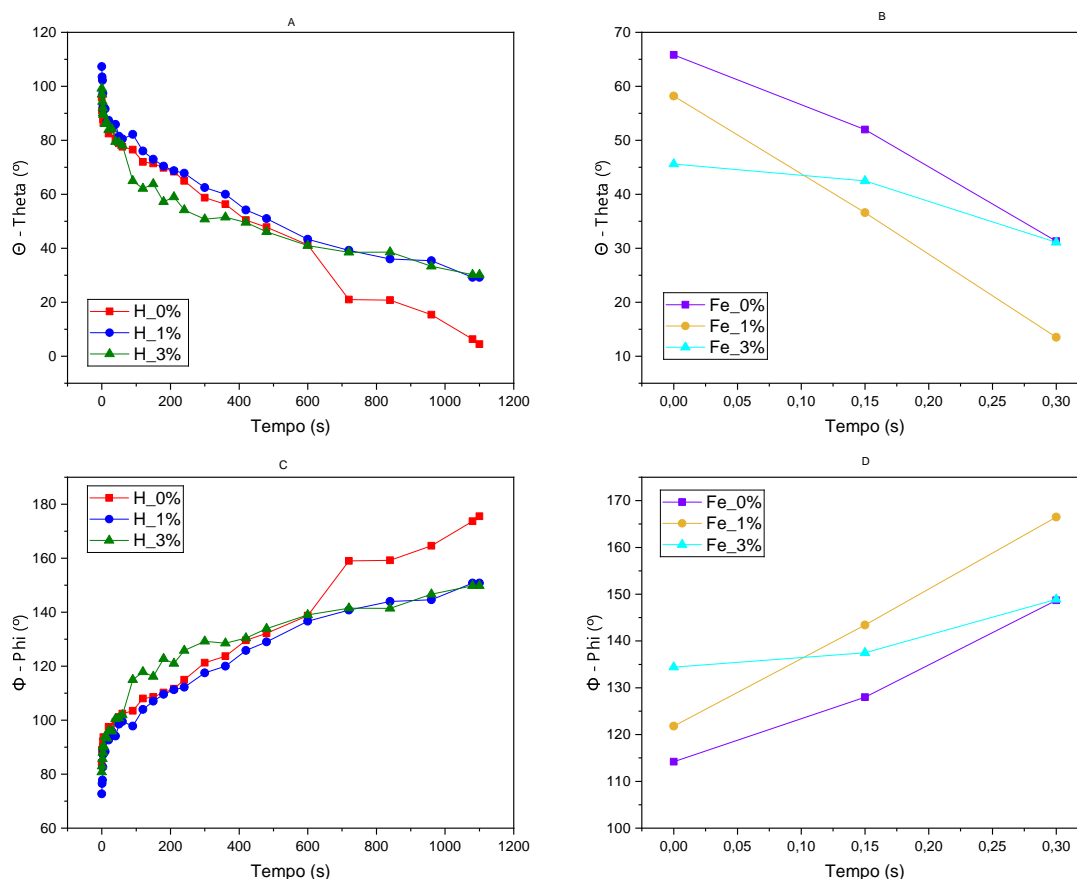


Figura 24 – Gráfico de Molhabilidade das amostras de hidrogéis e ferrogéis com ângulo theta e phi - elaborado pela autora.

A comparação entre as amostras sem agentes de reforço (H\_0% e Fe\_0%) evidencia diferenças significativas no comportamento de molhabilidade medido pelo ângulo de contato  $\theta$  ( $\theta$ ). No caso do hidrogel H\_0%, observa-se um ângulo inicial elevado de  $84,2^\circ$ , caracterizando uma superfície moderadamente hidrofóbica no instante inicial. Ao longo de 20 minutos de análise o ângulo de contato diminui continuamente até aproximadamente  $4,5^\circ$ , indicando forte afinidade com a água, com a gota espalhando-se progressivamente e sendo absorvida pela matriz polimérica. Esse comportamento se associa ao processo de inchamento típico de hidrogéis, onde a água penetra lentamente na rede polimérica, reduzindo a tensão interfacial com o tempo.

Por outro lado, o ferrogel Fe\_0% apresenta um ângulo de contato inicial mais baixo, em torno de  $65,8^\circ$ , demonstrando uma superfície mais hidrofílica já no instante inicial. Além disso, em apenas 0,30 segundos, o ângulo diminui para  $31,3^\circ$ , evidenciando um espalhamento rápido da gota sobre a superfície, podendo significar que o acréscimo de ferro a estrutura do hidrogel aumenta a afinidade imediata com a água e favorece mecanismos de absorção ou capilaridade mais eficientes em tempos curtos. Em resumo, enquanto o hidrogel puro mostra uma transição gradual de comportamento hidrofóbico

para hidrofílico com o tempo, o ferrogel demonstra molhabilidade elevada desde o início do contato com a gota.

Comparando as amostras com 1% de agente de reforço, observa-se que o ferrogel Fe\_1% apresenta molhabilidade mais elevada e rápida que o hidrogel H\_1%. Enquanto H\_1% inicia com ângulo de contato maior de aproximadamente  $107,3^\circ$  e reduz gradualmente para  $29,2^\circ$  ao longo de 1100 segundos, o Fe\_1% já exibe ângulo inicial mais baixo (próximo de  $58,2^\circ$ ) e atinge aproximadamente  $13,5^\circ$  em apenas 0,3 segundos. Esse comportamento evidencia que a presença de ferro na matriz polimérica favorece interação imediata com a água, possibilitando espalhamento e absorção mais rápidos em comparação ao hidrogel equivalente.

Para as amostras com 3% de MCC, a comparação entre hidrogel e ferrogel também evidencia diferenças significativas, pois o hidrogel H\_3% apresenta ângulo de contato inicial elevado ( $99,2^\circ$ ), com redução gradual ao longo de 1100 segundos até cerca de  $30,2^\circ$ , indicando absorção mais controlada e lenta da água. Em contraste, o ferrogel Fe\_3% exibe o menor ângulo inicial (próximo de  $45,6^\circ$ ) e reduz levemente para aproximadamente  $31,1^\circ$  em apenas 0,30 segundo, caracterizando molhabilidade alta desde o primeiro instante. Esses resultados sugerem que, mesmo em concentrações mais elevadas de modificação, a incorporação de ferro promove superfícies altamente hidrofílicas com rápida interação com a gota de água, enquanto os hidrogéis equivalentes requerem tempo para desenvolver tal afinidade.

A comparação entre os hidrogéis H\_0%, H\_1% e H\_3% (Figura 24 - item a) evidencia o efeito da modificação na molhabilidade superficial ao longo do tempo. A amostra H\_0%, sem aditivo de reforço, apresentou ângulo inicial elevado ( $95,8^\circ$ ), mas com queda acentuada e contínua até aproximadamente  $4,5^\circ$  em 1100 segundos, caracterizando comportamento altamente hidrofílico associado ao espalhamento e absorção progressiva da gota. Em contraste, as amostras H\_1% e H\_3% exibiram ângulos iniciais semelhantes, porém com redução controlada e finalizando em torno de  $30^\circ$ , demonstrando estabilização em menor ângulo. Esse resultado sugere que a presença do aditivo limita o inchamento e a absorção da gota, tornando a superfície mais hidrofóbica relativa ao longo do tempo. A semelhança entre H\_1% e H\_3% indica ainda que a elevação da concentração acima de 1% não gera ganho adicional expressivo em resistência à molhabilidade. Os valores da tabela 5 indicam o ângulo inicial, final e a diminuição percentual do ângulo no tempo de 20 minutos de análise, mostrando que ao longo do tempo as amostras apresentaram comportamento hidrofílico.

A análise dos ferrogéis Fe\_0%, Fe\_1% e Fe\_3% (Figura 24 - item b) revela comportamento altamente hidrofílico em tempos curtos (até 0,30s). A amostra Fe\_0% apresentou o maior ângulo inicial de contato em torno de  $65,8^\circ$ , reduzindo rapidamente para aproximadamente  $30^\circ$ , indicando afinidade elevada com a água. A modificação com 1% de

Tabela 5 – Ângulos de contato iniciais e finais dos hidrogéis e diminuição percentual após 1100 segundos - elaborado pela autora.

Amostra	Ângulo inicial (°)	Ângulo final (°)	Diminuição percentual em 1100 s
H_0%	95,8	4,5	95,30%
H_1%	107,3	29,2	72,79%
H_3%	99,2	30,2	69,56%

aditivo (Fe\_1%) resultou em maior taxa de molhabilidade, com ângulo inicial baixo (58,2°) e redução mais acentuada até cerca de 13,5°, evidenciando espalhamento mais eficiente e interação superficial mais intensa com a água.

No caso da amostra Fe\_3%, iniciou com o menor ângulo (aproximadamente 45,6°), demonstrando superfície hidrofílica desde o início, mas com redução menos acentuada até 31,1°, sugerindo que a elevação da concentração acima de 1% promove uma molhabilidade alta, porém com uma resposta mais estabilizada. Pode-se observar na tabela 6, que relaciona o aumento percentual do ângulo no tempo analisado, que o Fe\_1% é o que apresenta maior aumento da hidroflicidade, chegando a 76,80% do valor inicial e final. Em conjunto, os resultados demonstram que a presença de ferro favorece substancialmente a molhabilidade imediata das amostras, com variações associadas ao teor de modificação.

Tabela 6 – Ângulos de contato iniciais e finais dos ferrogéis e diminuição percentual após 0,30 segundos - elaborado pela autora.

Amostra	Ângulo inicial (°)	Ângulo final (°)	Diminuição percentual do ângulo em 0,30 segundos
Fe_0%	65,8°	31,3°	52,43%
Fe_1%	58,2°	13,5°	76,80%
Fe_3%	45,6°	31,1°	31,79%

## 4.7 Cinética de inchamento

Analisando a Figura 25, vemos que a amostra de hidrogel puro (H\_0%) apresenta capacidade de absorção significativamente maior, atingindo valores próximos a 600g/g em equilíbrio, com cinética inicial rápida que sugere uma rede polimérica altamente hidratável e porosa, com abundância de grupos hidrofílicos livres (principalmente carboxilatos e hidroxilas) aptos a formar ligações de hidrogênio com moléculas de água.

Em contraste, o ferrogel (F\_0%) exibe uma capacidade de inchamento drasticamente reduzida, estabilizando em valores próximos a 50g/g mesmo em longos tempos de imersão. Essa limitação é atribuída à formação de ligações iônicas de coordenação entre os grupos carboxilato da cadeia polimérica e os íons Fe<sup>3+</sup> presentes no meio de síntese. Essas ligações atuam como pontos de reticulação adicionais, reduzindo a mobilidade das

cadeias, aumentando a densidade de reticulação da rede e diminuindo significativamente o espaço disponível para acomodação de água. Além disso, essa estrutura densamente reticulada e menos flexível restringe a difusão da água para o interior da matriz.

Em conjunto, os resultados demonstram que a presença de ferro converte o hidrogel original em uma rede polimérica iônica rígida e compacta, com menor capacidade de inchamento, evidenciando o impacto direto da coordenação metálica no comportamento de absorção de água e nas propriedades físico-químicas do material.

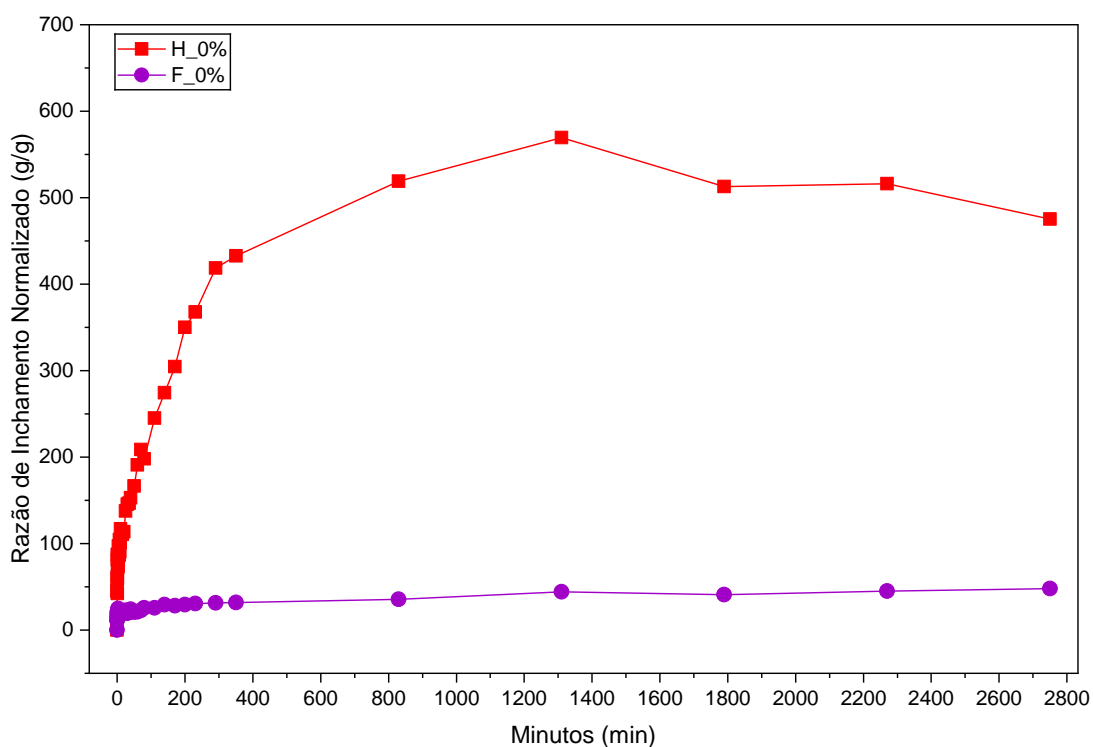


Figura 25 – Gráfico de Inchamento dos hidrogéis 0% e ferrogéis 0% - elaborado pela autora.

A comparação entre os hidrogéis e seus respectivos ferrogéis contendo MCC evidencia o impacto da presença de ferro na capacidade de inchamento dos materiais. Observando a Figura 26, o hidrogel com 1% de MCC (H\_1%) apresenta uma elevada capacidade de inchamento, atingindo valores superiores a 580 g/g, com cinética rápida nas primeiras horas e posterior estabilização. Em contrapartida, o ferrogel correspondente (Fe\_1%) apresentou um comportamento drasticamente inferior, com capacidade máxima de inchamento em torno de 40-45 g/g e uma curva praticamente linear ao longo do tempo. Essa diferença pode ser atribuída à introdução de íons férricos na matriz, que intensifica a reticulação iônica da rede, reduzindo sua flexibilidade e capacidade de absorver grandes volumes de água.

A mesma tendência é observada na comparação entre H\_3% e Fe\_3%. O hidrogel com 3% de MCC (H\_3%) foi o que apresentou o maior grau de inchamento entre todas

as amostras analisadas, superando 660 g/g e demonstrando uma estrutura altamente porosa e eficiente na absorção de água. Por outro lado, o correspondente ferrogel (Fe\_3%) demonstrou a menor capacidade de inchamento de todo o conjunto, com valores próximos a 2 g/g. A presença combinada de alta concentração de MCC e ferro parece ter promovido uma estrutura densa e rigidamente reticulada, comprometendo a mobilidade das cadeias poliméricas e a difusão da água para o interior do gel.

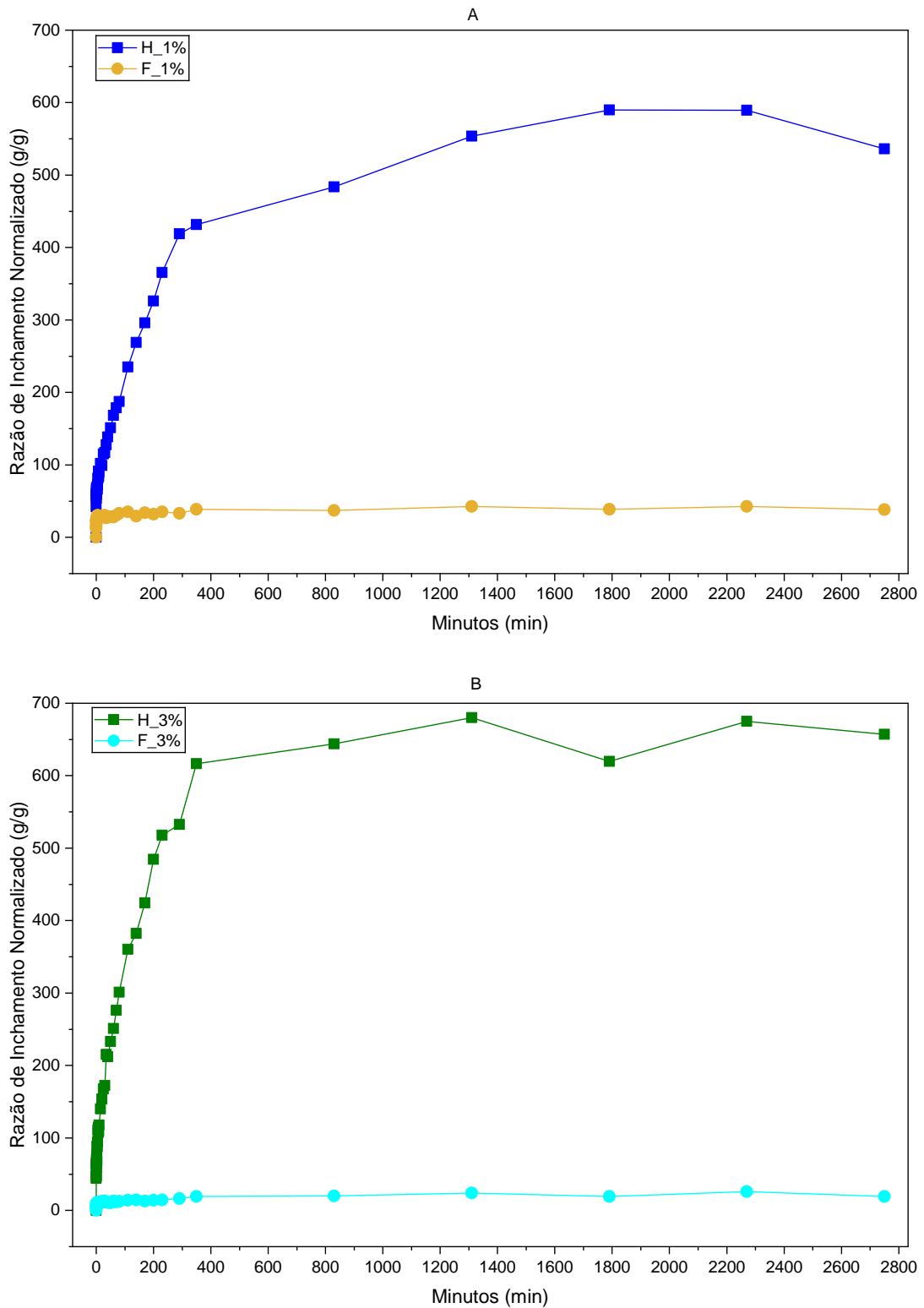


Figura 26 – Gráfico de inchamento: a) hidrogéis de 1% e 3% e b) ferrogéis de 1% e 3% - elaborado pela autora.

A análise dos resultados de inchamento dos hidrogéis expresso na Figura 27 evi-

dencia que a adição de MCC exerce influência na capacidade de inchamento. Observa-se que o hidrogel sem MCC (H\_0%) apresenta um perfil de crescimento rápido até aproximadamente 400 min, seguido por uma leve redução ou estabilização ao longo do tempo. O hidrogel com 1% de MCC (H\_1%) exibe valores finais superiores ao F\_1%, em torno de 500–550 g/g, com uma curva contínua e com menor variação nos tempos prolongados, sugerindo uma rede ligeiramente mais estável e estruturada.

Analisando o hidrogel com 3% de MCC (H\_3%) apresenta o maior valor de capacidade de inchamento, atingindo valores superiores a 650g/g, com cinética mais rápida no início do experimento e manutenção de alto grau de absorção ao longo do tempo. Esses resultados indicam que o aumento na concentração de MCC proporciona aumento da reticulação física por interações hidrogênio e reforço estrutural, favorecendo a formação de porosidade adequada para reter maiores quantidades de água.

Em síntese, a incorporação de MCC atua como agente de reforço que otimiza a morfologia e aumenta a capacidade de absorção dos hidrogéis, sem comprometer a difusão de água para o interior da rede. A tabela 7 informa a porcentagem em que as amostras incharam partindo do material seco até atingir o grau de equilíbrio, ou seja, quando não há aumento significativo de massa.

Tabela 7 – Valores das amostras de hidrogel antes e depois do inchamento - elaborado pela autora.

Amostra	Amostra inicial (g)	Amostra final (g)	Porcentagem de inchamento (%)
H_0%	0,0259	12,3299	476,05
H_1%	0,0279	14,9882	537,21
H_3%	0,0258	16,9754	657,96

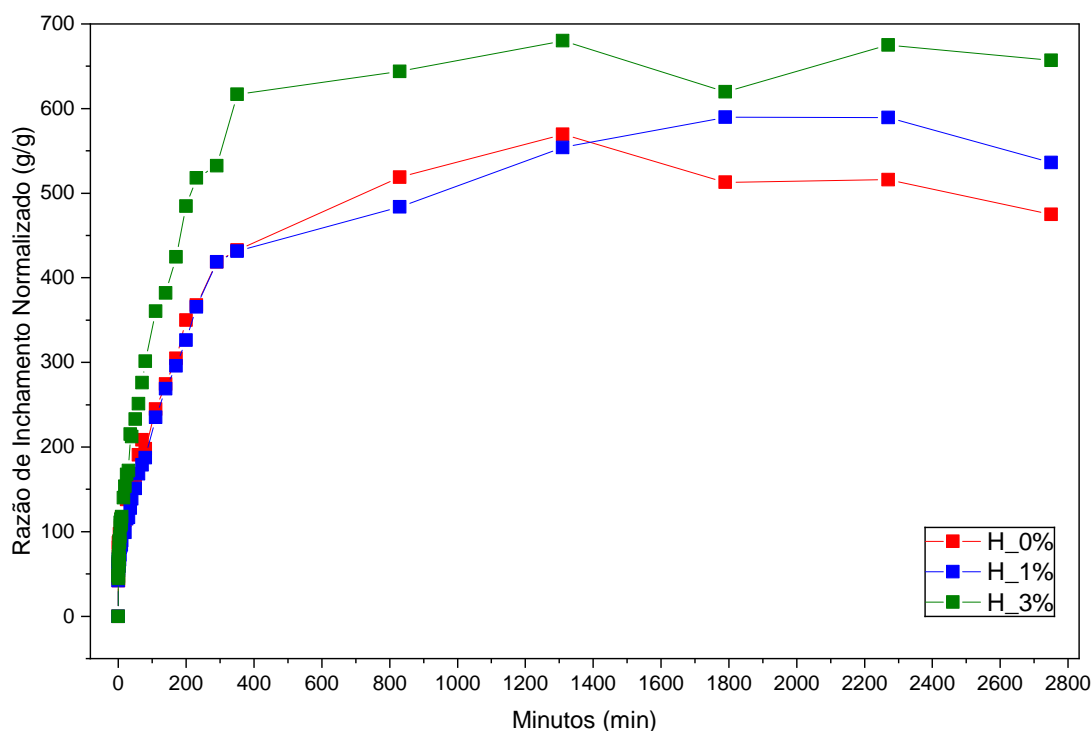


Figura 27 – Gráfico de inchamento dos hidrogéis - elaborado pela autora.

Nos ferrogéis, a incorporação de MCC também afeta de maneira notável o comportamento de inchamento, embora com tendências contrárias das observadas nos hidrogéis, conforme Figura 28. O ferrogel sem MCC (Fe\_0%) apresenta capacidade de inchamento relativamente baixa, em torno de 40–50 g/g, com perfil de estabilização gradual após cerca de 400 minutos, porém ainda assim apresenta o maior grau de inchamento final entre os ferrogéis analisados. Com a adição de 1% de MCC (Fe\_1%), observa-se uma leve redução na capacidade de inchamento, com valores estabilizando próximos a 35/40 g/g, sugerindo que a adição moderada de MCC eleva a densidade de reticulação física sem melhorar a porosidade efetiva, limitando a absorção de água.

No caso do ferrogel com 3% de MCC (Fe\_3%), a redução é ainda mais pronunciada, com valores finais próximos a 15-20 g/g. Esse resultado indica que concentrações mais elevadas de MCC promovem interações adicionais (pontes de hidrogênio e físico-químicas) em uma matriz já densamente reticulada pela presença de íons férricos, levando a um material mais rígido e menos capaz de acomodar água.

Em síntese, a incorporação de MCC nos ferrogéis aumenta a rigidez da rede polimérica já reticulada ionicamente, reduzindo de forma progressiva sua capacidade de inchamento à medida que a concentração de MCC aumenta. A tabela 8 informa os valores de inchamento para amostras de ferrogel.

Tabela 8 – Valores das amostras de ferrogel antes e depois do inchamento - elaborado pela autora.

Amostra	Amostra inicial (g)	Amostra final (g)	Poncentagem de inchamento (%)
Fe_0%	0,1405	7,2197	51,38
Fe_1%	0,1062	4,2806	40,30
Fe_3%	0,1837	4,2876	23,34

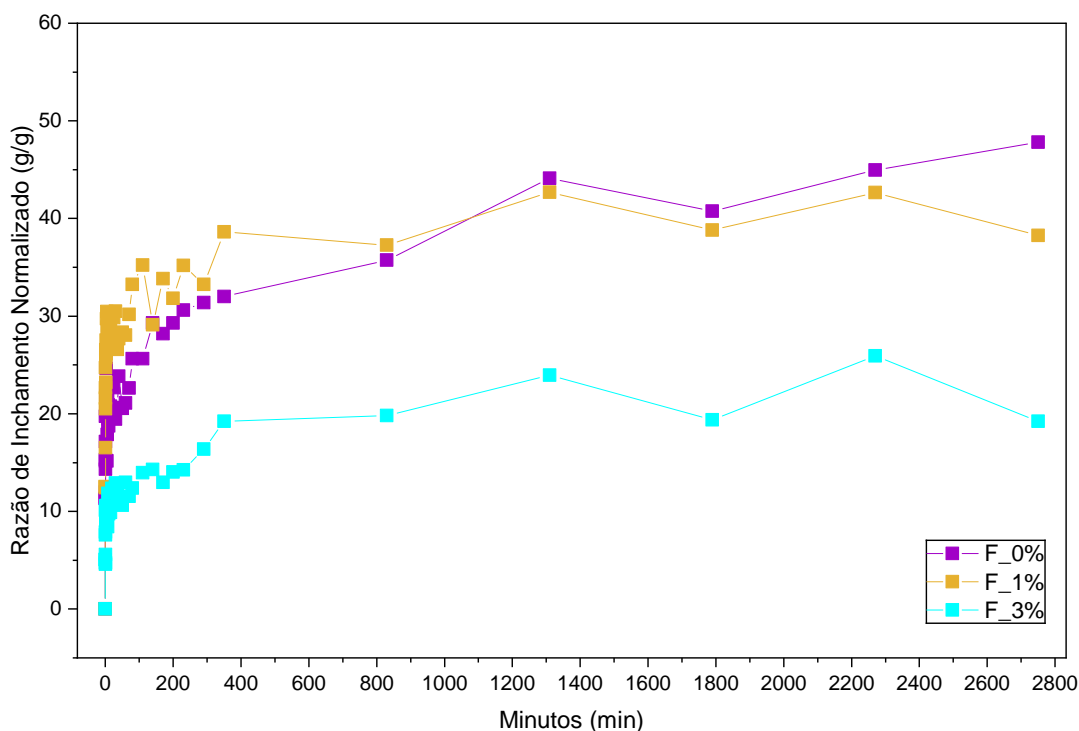


Figura 28 – Gráfico de inchamento dos e ferrogéis - elaborado pela autora.

## 4.8 Cinética de desinchamento

A curva de desinchamento evidencia as diferenças de comportamento entre o hidrogel (H\_0%) e o ferrogel (Fe\_0%) na ausência de MCC apresentada na Figura 29. O H\_0% apresenta valores iniciais de desinchamento superiores (em torno de 350 g/g), mas exibe uma cinética de perda de água pronunciada ao longo do tempo, com redução quase linear até atingir valores baixos após 6 horas de secagem. Essa dinâmica sugere uma rede polimérica com elevado teor de água livre e porosidade, favorecendo tanto o alto inchamento inicial quanto a rápida liberação de água sob aquecimento suave.

Em contraste, o Fe\_0% inicia o experimento com um valor de desinchamento inferior (cerca de 25 g/g), e sua taxa de desinchamento é substancialmente mais lenta e estável do que o hidrogel, mantendo valores em torno de 5–10 g/g mesmo após várias horas de secagem. Isso indica que a presença de ferro promove uma rede polimérica densa

e reticulada, limitando a capacidade de absorção inicial e restringindo a mobilidade da água aprisionada.

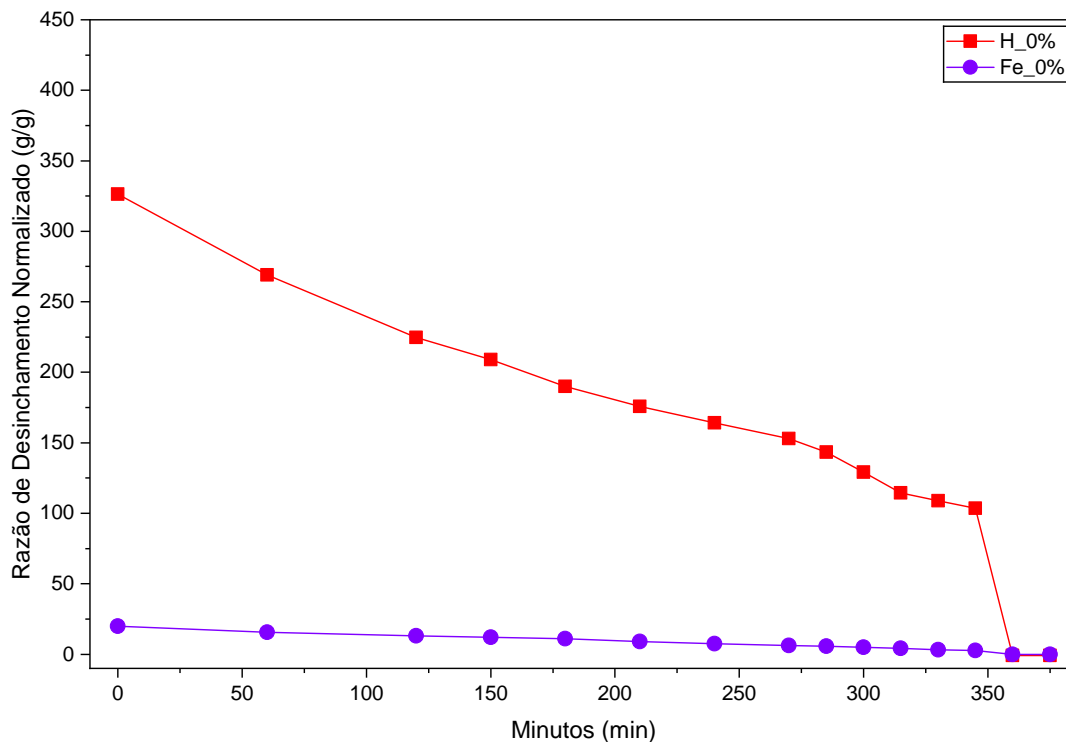


Figura 29 – Gráfico de desinchamento dos hidrogéis 0% e ferrogéis 0% - elaborado pela autora.

A comparação entre os hidrogéis e seus respectivos ferrogéis evidencia um contraste marcante nas propriedades de desinchamento, conforme mostrado na Figura 30. Em ambas as composições, os hidrogéis apresentaram valores significativamente elevados de desinchamento ao longo de todo o intervalo de tempo, indicando maior capacidade de retenção de solvente. As curvas de H\_1% e H\_3% demonstram um processo de liberação de água contínuo e gradual, típico de redes poliméricas hidratadas e com flexibilidade.

Por outro lado, os ferrogéis Fe\_1% e H\_3% exibiram valores de desinchamento reduzidos desde o início do experimento, com estabilização rápida em patamares próximos a zero. Esse comportamento sugere que o processo de funcionalização com ferro interfere na estrutura do hidrogel, limitando sua capacidade de inchamento e promovendo uma rede rígida e menos hidrofílica. A presença de íons metálicos pode atuar como pontos adicionais de reticulação iônica, reduzindo a mobilidade da água e comprometendo a retenção de solvente.

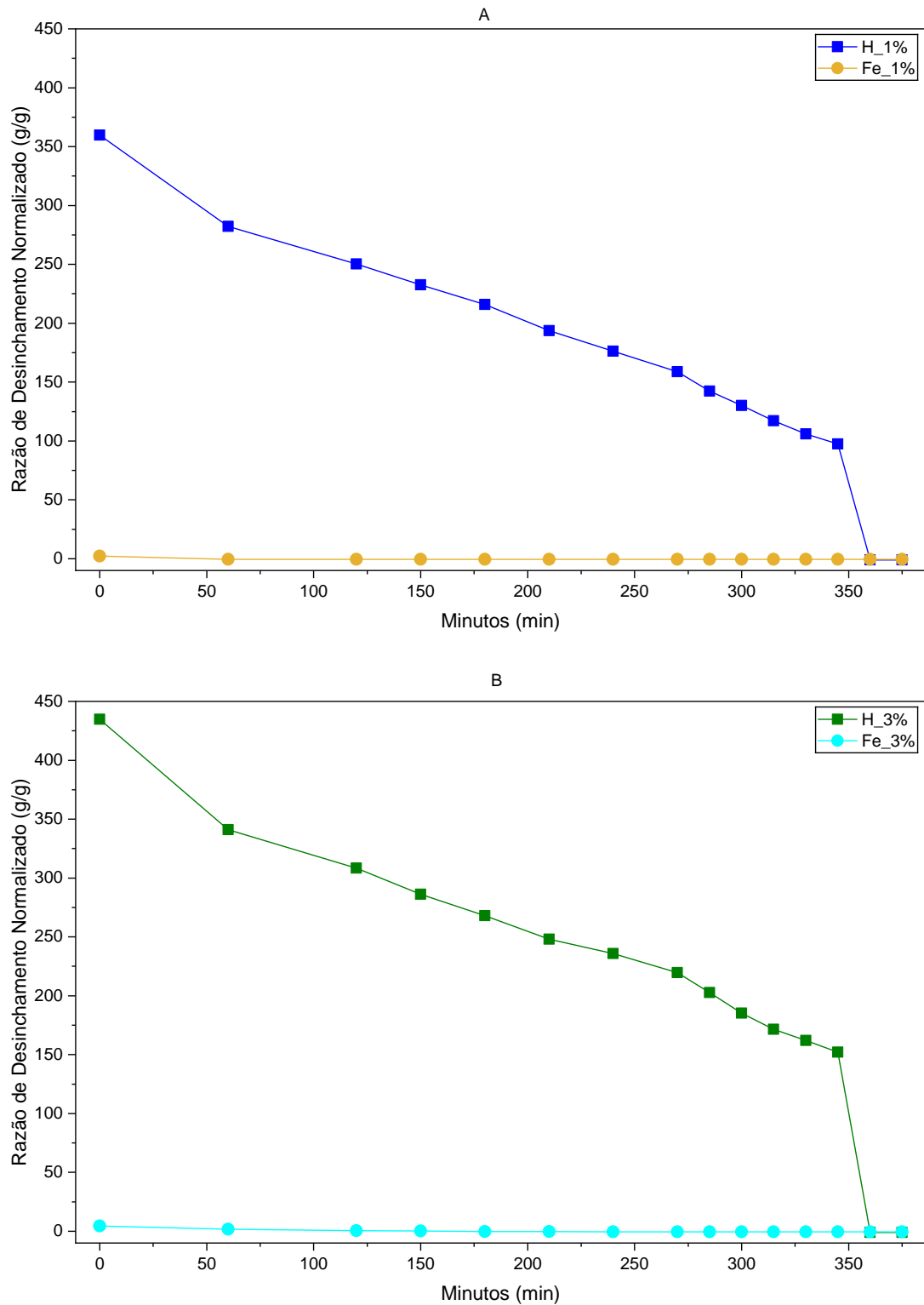


Figura 30 – Gráfico de desinçamento: a) hidrogéis 1% e 3% e b) ferrogéis de 1% e 3% - elaborado pela autora.

Observa-se na Figura 31 que a amostra H\_3%, contendo 3% de MCC, apresentou os

maiores valores de desinchamento ao longo de todo o intervalo experimental, o que indica maior capacidade de retenção de solvente em comparação com as amostras H.1% e H.0%. Esse resultado sugere que a presença de MCC favorece a formação de uma rede polimérica densa e estável, capaz de manter maior quantidade de água mesmo sob condições de secagem. Além disso, a cinética de liberação de água das amostras reforçadas com MCC é visivelmente lenta, refletindo uma difusão restrita da água no interior da matriz. Esse efeito pode ser atribuído à presença de grupos hidroxila da MCC, que interagem com as moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio, além de atuar como pontos adicionais de reticulação física, reforçando a estrutura tridimensional do hidrogel. Em contrapartida, a amostra H.0%, sem adição de MCC, apresentou os menores valores de desinchamento ao longo do tempo, com liberação acelerada da água. Na tabela a seguir, está registrado os valores de desinchamento das amostras de hidrogel com valores iniciais de massa e após o processo experimental.

Tabela 9 – Valores de desinchamento das amostras de hidrogel após o experimento - elaborado pela autora.

Amostra	Amostra inicial (g)	Amostra final (g)	Pocentagem de desinchamento (%)
H.0%	8,4751	0,0048	1.765,64
H.1%	10,0628	0,0010	10.602,8
H.3%	11,2421	0,0030	3.747,36

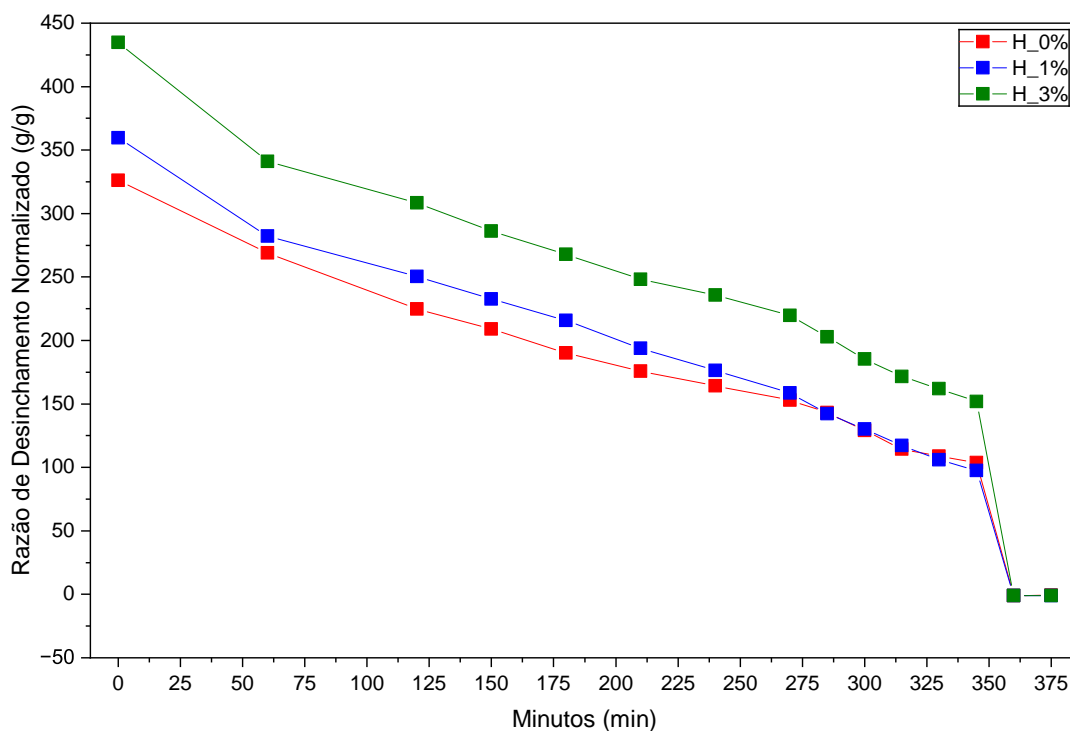


Figura 31 – Gráfico de desinchamento dos hidrogéis - elaborado pela autora.

A Figura 32 apresenta a variação do desinchamento dos ferrogéis ao longo do tempo, considerando três diferentes composições de ferro: 0%, 1% e 3%. Observa-se que o hidrogel sem ferro (Fe\_0%) apresenta os maiores valores de desinchamento, com uma queda gradual e expressiva ao longo do tempo. Em contraste, os ferrogéis com 1% e 3% de ferro mostram comportamento significativamente diferente, com taxas de desinchamento menores e estabilização precoce, evidenciando que a incorporação de ferro reduz a liberação de água da matriz polimérica. Isso sugere que a presença de ferro confere maior estabilidade estrutural ao hidrogel, possivelmente devido ao aumento da densidade de reticulação ou à interação entre as partículas metálicas e a rede polimérica. Além disso, a diferença entre os ferrogéis de 1% e 3% é pequena, indicando que a partir de certa concentração, o acréscimo de ferro tem efeito limitado sobre a cinética de desinchamento. Os dados da tabela 10 mostram os valores de desinchamento das amostras de ferrogel antes do processo de desinchamento na estufa a 40°C e após a estabilização de massa em 375 minutos.

Tabela 10 – Valores de desinchamento das amostras de ferrogel após o experimento - elaborado pela autora.

Amostra	Amostra inicial (g)	Amostra final (g)	Pocentagem de desinchamento (%)
Fe_0%	4,4031	0,1161	37,92
Fe_1%	1,1886	0,0490	24,25
Fe_3%	1,6807	0,1004	16,74

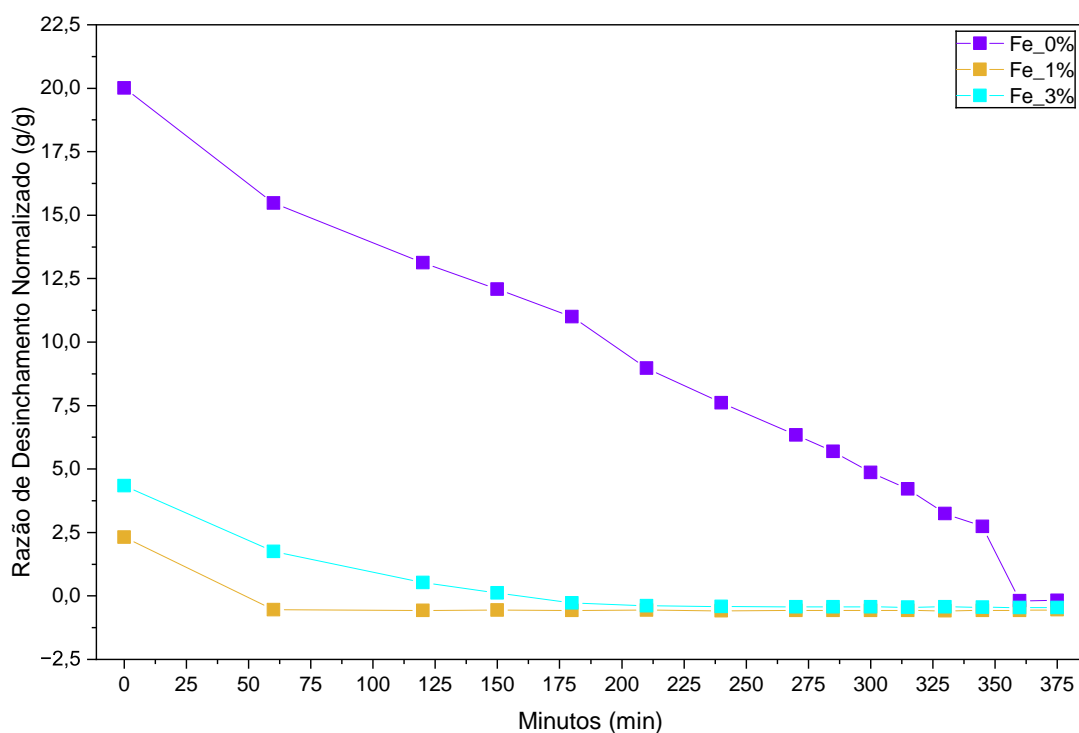


Figura 32 – Gráfico de desinchamento dos ferrogéis - elaborado pela autora.

## 4.9 Cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico

### 4.9.1 Método 1: Carga constante

Nos primeiros instantes do experimento ( $t = 1$  h), observa-se na Figura 33 uma queda acentuada na razão de inchamento para ambas as amostras, o que indica um processo rápido de desinchamento inicial induzido pela aplicação do campo elétrico. No entanto, a magnitude dessa redução é maior para a amostra H\_0% (sem ferro), que atinge valores próximos de  $-0,7$  g/g, enquanto a amostra Fe\_0% estabiliza em torno de  $-0,4$  g/g. Esse comportamento sugere que a presença de ferro confere maior estabilidade estrutural ao hidrogel, reduzindo seu processo de perda de água.

Além disso, ao longo do tempo, verifica-se que a amostra dopada com ferro (Fe\_0%) mantém um perfil de desinchamento suave e estável, sem oscilações, em comparação com a amostra não dopada, cuja razão de inchamento continua apresentando valores negativos, com pequenas oscilações. A menor amplitude de variação da curva Fe\_0% sugere uma melhor capacidade de retenção hídrica sob estímulo elétrico, reforçando o papel estabilizador dos íons metálicos na matriz do hidrogel.

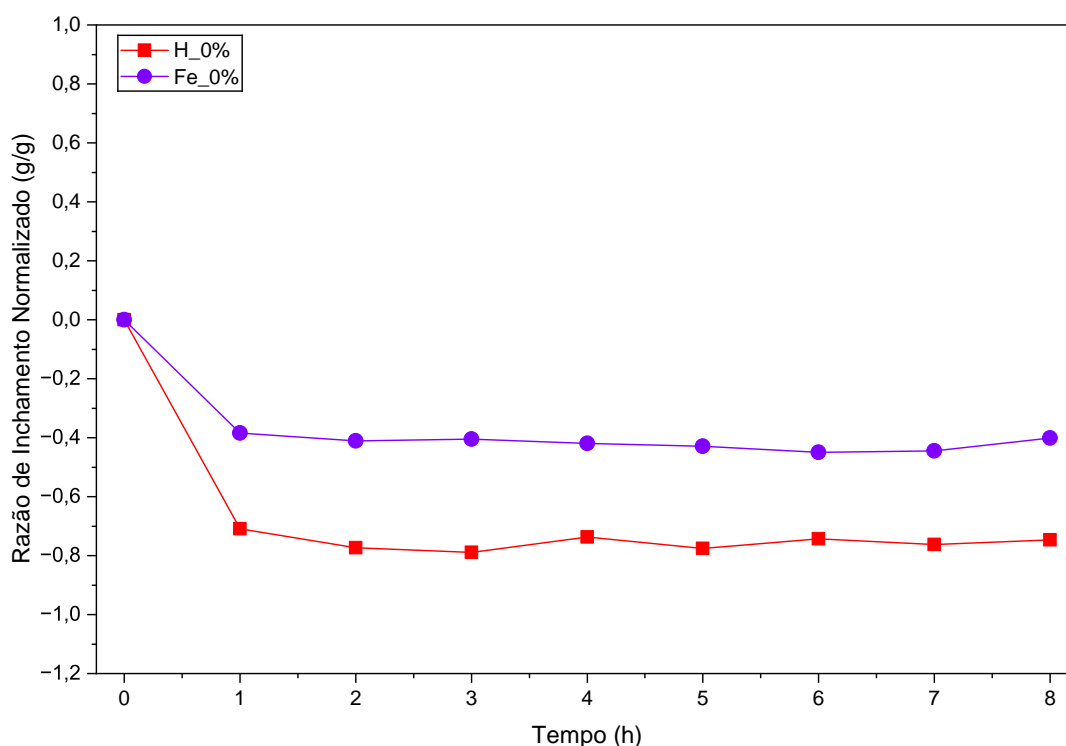


Figura 33 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para H\_0% e Fe\_0% - elaborado pela autora.

Na composição de 1% (Figura 34 - A ), observa-se que a amostra H\_1% (hidrogel sem ferro) apresenta uma queda progressiva na razão de inchamento ao longo do tempo,

atingindo valores próximos de  $-0,9$  g/g após 8 horas de experimento. Já a amostra Fe\_1% (ferrogel correspondente) apresenta comportamento mais estável, com redução mais gradual e estabilização em torno de  $0,6$  g/g. Essa diferença evidencia que a dopagem com ferro confere inchamento da rede polimérica induzido eletricamente enquanto sem a presença do ferro tende a desinchar com o campo elétrico.

No caso da composição de 3% (Figura 34), o efeito da dopagem com ferro é ainda mais expressivo. A amostra H\_3% sofre uma redução significativa na razão de inchamento, alcançando valores inferiores a  $-0,9$  g/g. Em contraste, a amostra Fe\_3% mantém valores mais elevados ao longo do tempo, com estabilização próxima de  $0,8$  g/g, demonstrando capacidade superior de retenção de água frente ao campo elétrico.

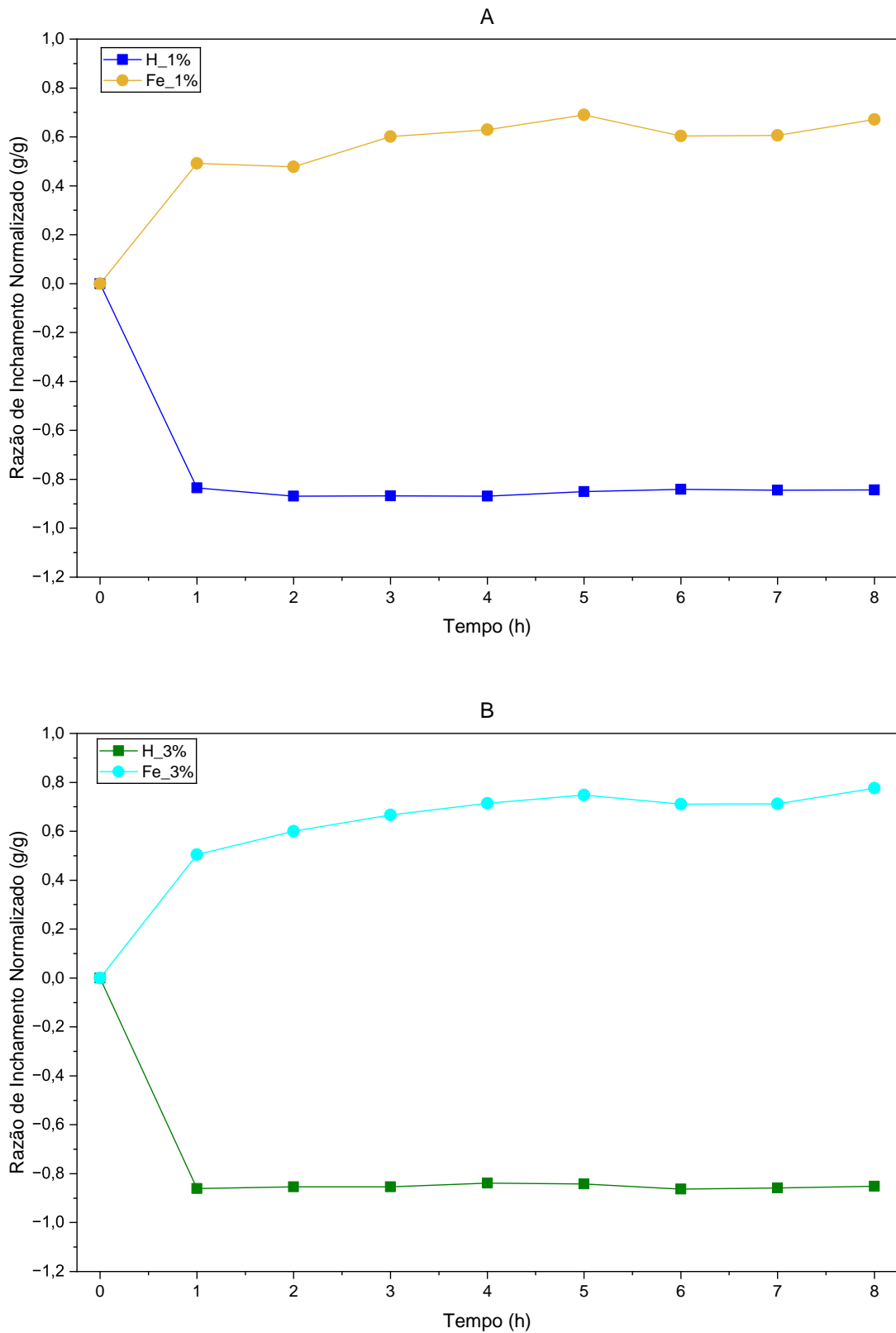


Figura 34 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para H<sub>1</sub>% e H<sub>3</sub>% com Fe<sub>1</sub>% e Fe<sub>3</sub>% - elaborado pela autora.

A Figura 35 mostra a variação da razão de inchamento normalizado para hidrogéis com diferentes teores de MCC ao longo de 8 horas sob aplicação de campo elétrico constante de 31,42 N/C.

Observa-se que todas as amostras sofrem uma queda no inchamento durante a primeira hora, indicando um desinchamento inicial intenso induzido pela aplicação do campo elétrico. No entanto, após esse ponto, as curvas se estabilizam em diferentes níveis, revelando o impacto da incorporação de CNC na retenção hídrica dos hidrogéis.

A amostra H\_0%, que não possui MCC, apresenta os menores valores de desinchamento, mantendo uma razão de inchamento mais elevada ao longo de todo o experimento. Em contrapartida, as amostras H\_1% e H\_3% demonstram valores mais negativos, ou seja, sofreram maior perda de água durante a aplicação do estímulo elétrico. A amostra H\_3%, que apresenta a menor razão de inchamento entre os três grupos testados.

Esses resultados indicam que a incorporação de MCC contribui para a rigidez estrutural da matriz polimérica, restringindo a capacidade de absorção e, principalmente, de reexpansão após o desinchamento inicial. A presença dos microcristais atua como um agente de reforço físico, promovendo compactação da rede e menor mobilidade das cadeias poliméricas, o que limita a reabsorção de solução eletrolítica durante a aplicação do campo.

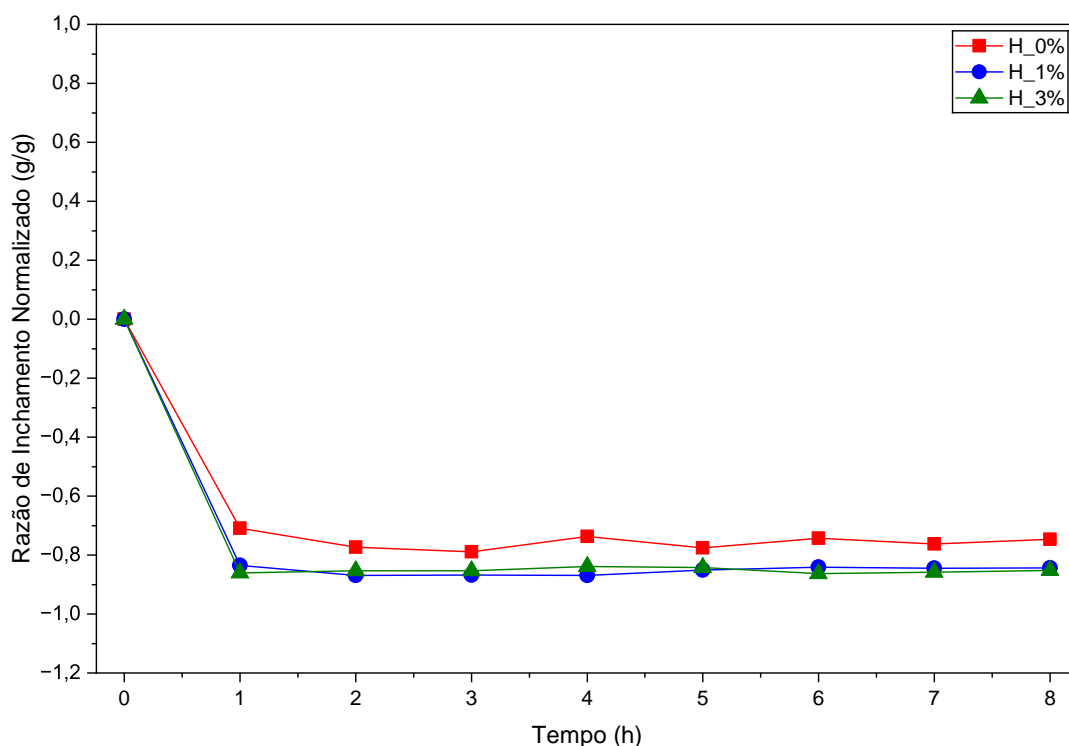


Figura 35 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para Hidrogéis - elaborado pela autora.

Conforme observado na Figura 36 a amostra Fe\_0%, que não contém MCC, apresenta comportamento inverso aos demais ferrogéis, em vez de inchamento, observa-se uma redução progressiva da razão de inchamento, com estabilização em torno de -0,4 g/g. Esse comportamento indica que a ausência de um agente de reforço estrutural, como a MCC, torna a rede polimérica instável frente ao estímulo elétrico, favorecendo a expulsão de água e o colapso da matriz do hidrogel.

Por outro lado, a incorporação de MCC nas amostras Fe\_1% e Fe\_3% promove um efeito significativamente diferente. Ambas as formulações apresentaram valores positivos e crescentes de inchamento ao longo do tempo, com destaque para Fe\_3%, que alcança valores superiores a 0,8 g/g. A amostra Fe\_1% também exibe o mesmo desempenho, porém mantendo valores entre 0,5 e 0,6 g/g durante todo o experimento.

Essa melhoria no comportamento dos ferrogéis com MCC pode ser atribuída ao papel reforçador da microcelulose, que atua como um suporte físico dentro da matriz polimérica. A MCC contribui para o aumento da densidade de entrelaçamento e para a formação de microdomínios rígidos que resistem ao colapso estrutural causado pelo campo elétrico.

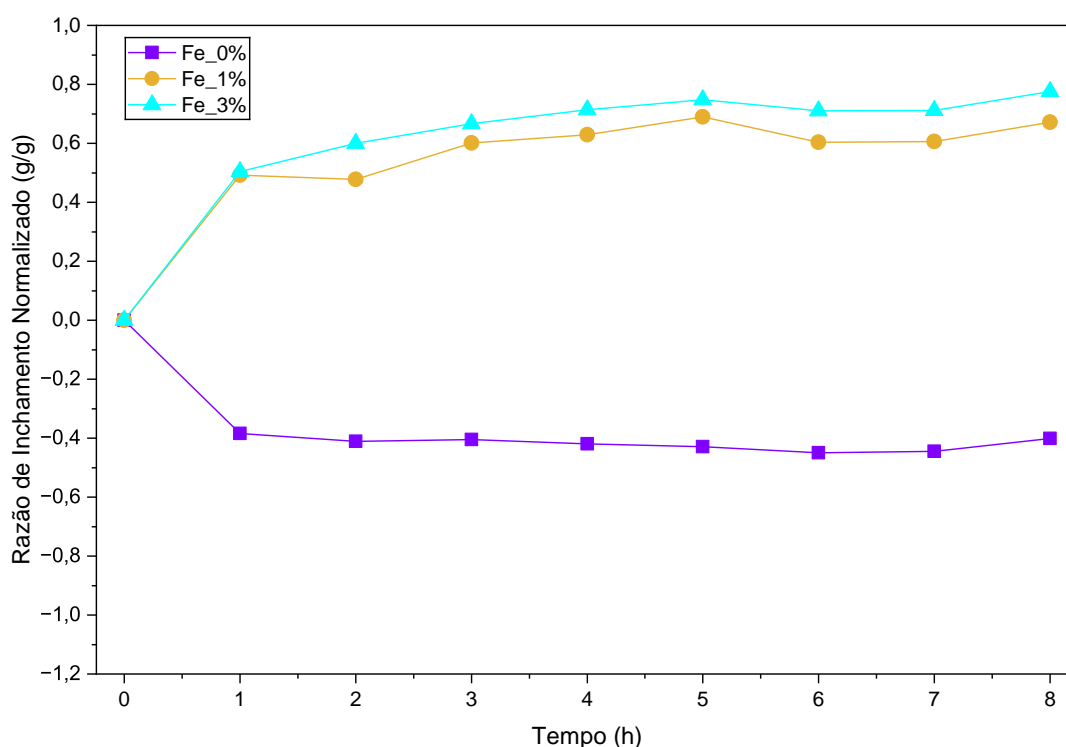


Figura 36 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico constante para Ferrogéis - elaborado pela autora.

### 4.9.2 Método 2: Carga Intermitente

A Figura 37 apresenta o comportamento da razão de inchamento normalizado dos hidrogéis H.0% e Fe.0% ao longo de 8 horas de aplicação intermitente de estímulo elétrico (31,42 N/C), alternando períodos com e sem carga. Observa-se que a presença de ferro modifica significativamente a resposta do material, com curvas apresentando comportamentos distintos. Amostras de hidrogel sem agentes de reforço apresentaram uma tendência contínua de redução da razão de inchamento ao longo do tempo, indicando perda progressiva de água mesmo durante os períodos em que a carga elétrica foi aplicada. Essa resposta sugere uma estrutura polimérica com baixa estabilidade e elevada suscetibilidade à desidratação nestas condições.

Por outro lado, o ferrogel sem agente de reforço MCC demonstrou comportamento oposto: houve um aumento gradual da razão de inchamento nos primeiros ciclos, com posterior estabilização a partir de 4h. Esse resultado indica que a presença de ferro contribuiu para a formação de uma rede coesa, possivelmente por meio de interações iônicas ou coordenação entre os íons metálicos e os grupos funcionais do polímero. Essa estrutura mais organizada favorece a absorção e retenção de água, mesmo sob estímulo elétrico, e pode também estar associada à maior resistência mecânica da matriz. Além disso, a resposta positiva do Fe.0% aos ciclos com carga elétrica sugere que a presença do ferro pode facilitar ou estabilizar mecanismos de transporte iônico e reorganização da rede polimérica, o que não foi observado no hidrogel sem ferro.

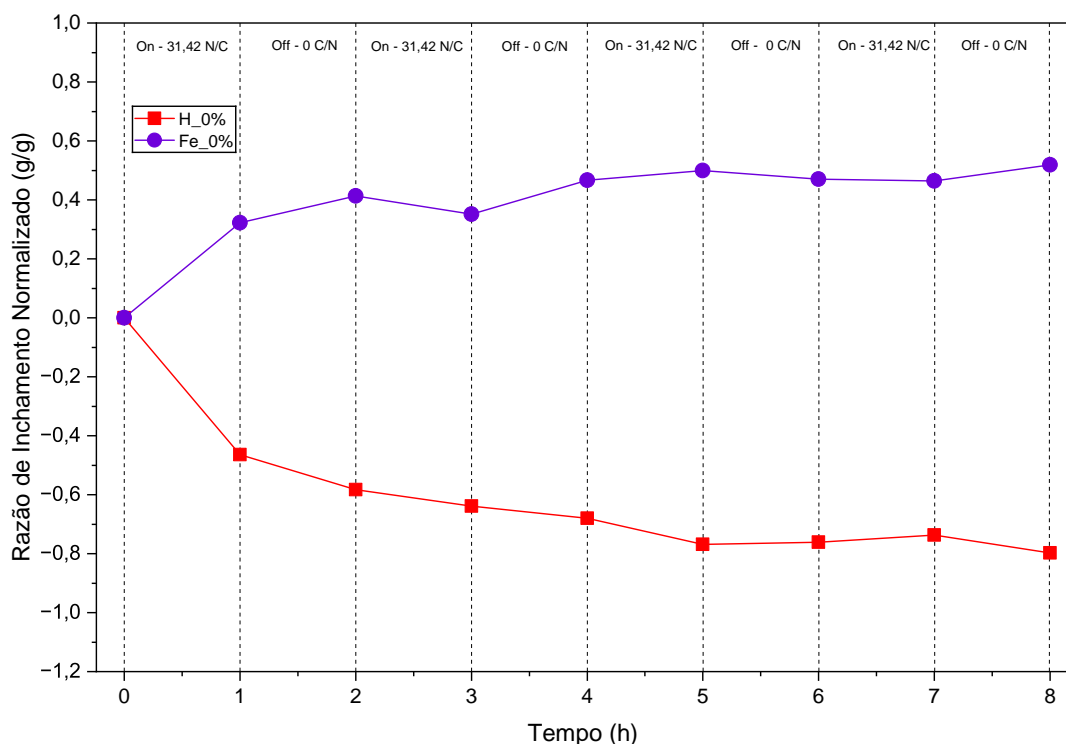


Figura 37 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo intermitente de campo elétrico para H\_0% e Fe\_0% - elaborado pela autora (2025).

A Figura 38 permite observar claramente o comportamento contrastante entre os pares de amostras contendo ou não ferro, destacando o impacto da funcionalização férrica na dinâmica de resposta ao estímulo elétrico. A comparação entre H\_1% (curva azul escura) e Fe\_1% (curva amarela) mostra um comportamento oposto: enquanto o hidrogel H\_1% sofre uma queda acentuada já na primeira hora e estabiliza em valores próximos de  $-1$ , indicando perda irreversível de água, o ferrogel Fe\_1% apresenta resposta crescente ao longo dos ciclos, ultrapassando  $0,8$  de razão de inchamento normalizado ao final do experimento. Isso evidencia que a presença de ferro promove a reorganização da rede e melhora significativamente a capacidade de reabsorção de água sob campo elétrico.

Em seguida, ao comparar H\_3% (curva verde) com Fe\_3% (curva azul clara), observa-se novamente esse padrão inverso. O hidrogel H\_3%, mesmo com maior teor de reforço estrutural, mantém comportamento similar ao H\_1%, com liberação rápida de água e estabilização em valores negativos. Já Fe\_3% segue a tendência ascendente observada para Fe\_1%, embora com menor intensidade, alcançando valores próximos a  $0,6$  ao final das oito horas. A diferença de desempenho entre os pares reforça que a funcionalização com ferro é determinante para conferir eletroresponsividade ao sistema, favorecendo a absorção progressiva de água mesmo em redes mais rígidas e reforçadas com MCC.

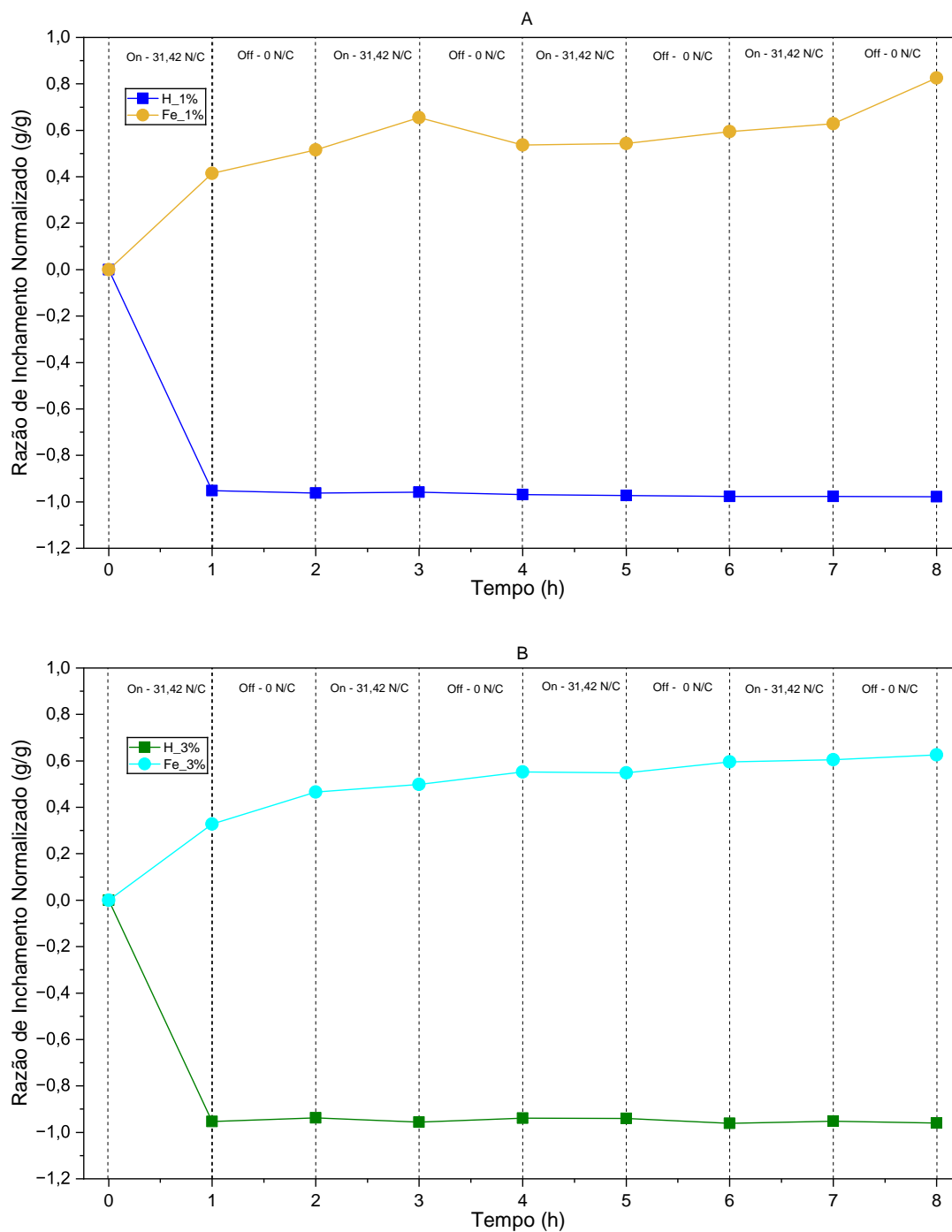


Figura 38 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo de campo elétrico intermitente para: a) H.1% e Fe.1% e b) H.3% e Fe.3% - elaborado pela autora (2025).

A Figura 39 mostra a evolução da razão de inchamento normalizado dos hidrogéis H.0%, H.1% e H.3% durante 8 horas de exposição alternada a campo elétrico (31,42 N/C) e repouso. A amostra H.0% (sem MCC) apresentou uma redução progressiva da razão

de inchamento, porém de forma mais gradual. Já as amostras com MCC (H\_1% e H\_3%) mostraram uma queda acentuada logo na primeira hora de aplicação de carga, atingindo rapidamente valores próximos de  $-1$ , e permanecendo praticamente estáveis ao longo das horas subsequentes, com pequenas oscilações. Esse comportamento sugere que a presença de MCC torna a rede polimérica rígida e compacta, limitando sua capacidade de reversão do inchamento após a aplicação de estímulo. A perda inicial de água pode estar associada à expulsão do excesso de líquido retido nas regiões superficiais ou intersticiais, seguido pela estabilização em um estado de menor hidratação, mantido mesmo com a aplicação periódica de campo elétrico. Além disso, a resposta semelhante entre H\_1% e H\_3% indica que, acima de certo teor de MCC, o sistema pode atingir um ponto de saturação no reforço estrutural, no qual o efeito sobre o comportamento eletroresponsivo se torna independente da concentração.

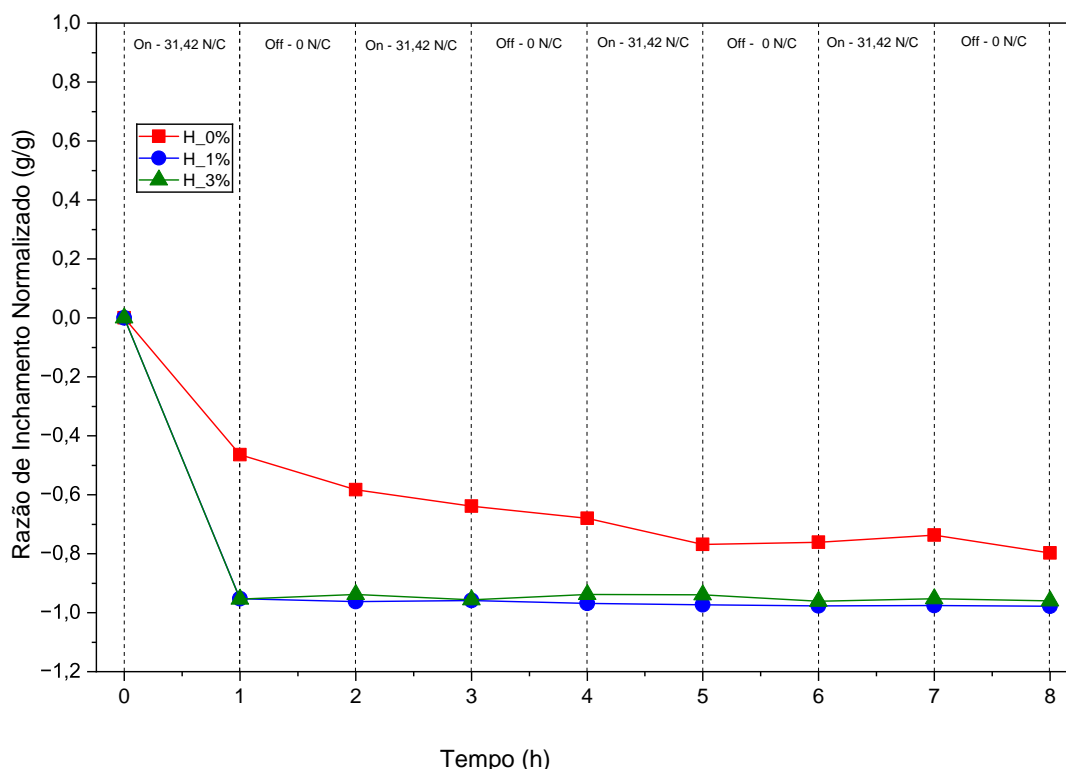


Figura 39 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo intermitente de campo elétrico para hidrogéis ao longo do tempo - elaborado pela autora (2025).

A Figura 40 apresenta a resposta dos ferrogéis Fe\_0%, Fe\_1% e Fe\_3% ao longo de 8 horas de ciclos de carga intermitente. Nota-se que a incorporação de MCC impacta positivamente a razão de inchamento dos materiais, promovendo absorção de água sob estímulo elétrico, comportamento oposto ao material com a mesma composição, porém sem a funcionalização com o ferro (H\_0%).

Inicialmente, todos os ferrogéis apresentaram tendência de inchamento nos primei-

ros ciclos de aplicação de carga, mas com comportamentos distintos ao longo do tempo. A amostra Fe\_0% apresentou os menores valores de inchamento em praticamente todo o intervalo experimental. No caso das amostras Fe\_1% e Fe\_3%, que contêm MCC, exibiram valores progressivamente mais elevados de razão de inchamento, indicando melhor capacidade de resposta ao campo elétrico.

O destaque é a amostra Fe\_1%, que apresentou a maior variação ao longo do tempo, atingindo valores superiores a 0,8 na oitava hora. Essa resposta sugere que a presença de MCC em baixa concentração contribui para melhorar a capacidade de reorganização estrutural do ferrogel sob estímulo elétrico, favorecendo a difusão iônica e o transporte de água. A MCC pode atuar como ponto de ancoragem na matriz, equilibrando flexibilidade e reticulação. A amostra Fe\_3%, embora com resposta também positiva, apresentou um comportamento moderado, sugerindo que teores elevados de MCC podem resultar em maior rigidez da rede e, conseqüentemente, limitar parcialmente o inchamento.

Portanto, a incorporação de MCC transforma a resposta eletroestimulada dos ferrogéis, promovendo um perfil de inchamento positivo, estável e crescente. Esse efeito é mais pronunciado com o aumento da concentração de MCC, indicando que há uma correlação direta entre o teor de reforço e a capacidade de retenção hídrica sob estímulo elétrico.

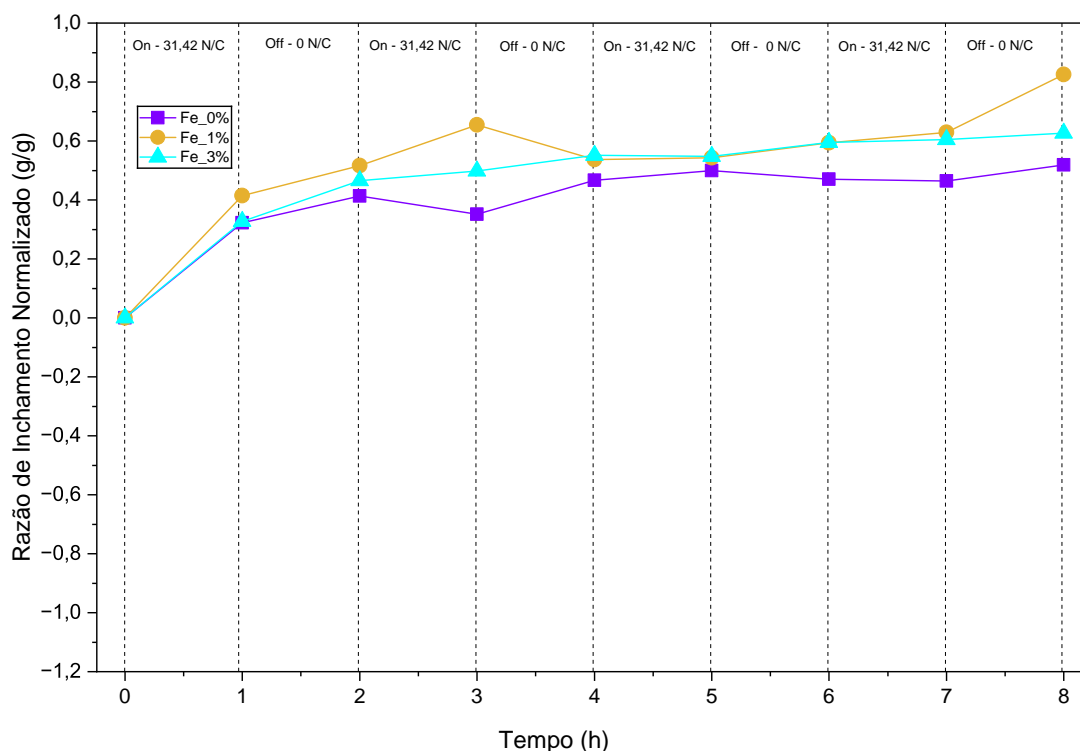


Figura 40 – Gráfico da cinética de inchamento com estímulo intermitente de campo elétrico para ferrogéis ao longo do tempo - elaborado pela autora (2025).

### 4.9.3 Análise da reversibilidade de inchamento sob estímulo contínuo e intermitente

Os gráficos da Figura 41 apresentam a variação de massa ao longo das três etapas experimentais — equilíbrio inicial, estímulo elétrico (Etapa 1) e recuperação em água destilada (Etapa 2) — para os diferentes hidrogéis e ferrogéis submetidos aos métodos de carga contínua e carga intermitente. O objetivo é avaliar a reversibilidade de inchamento em função do tipo de estímulo aplicado.

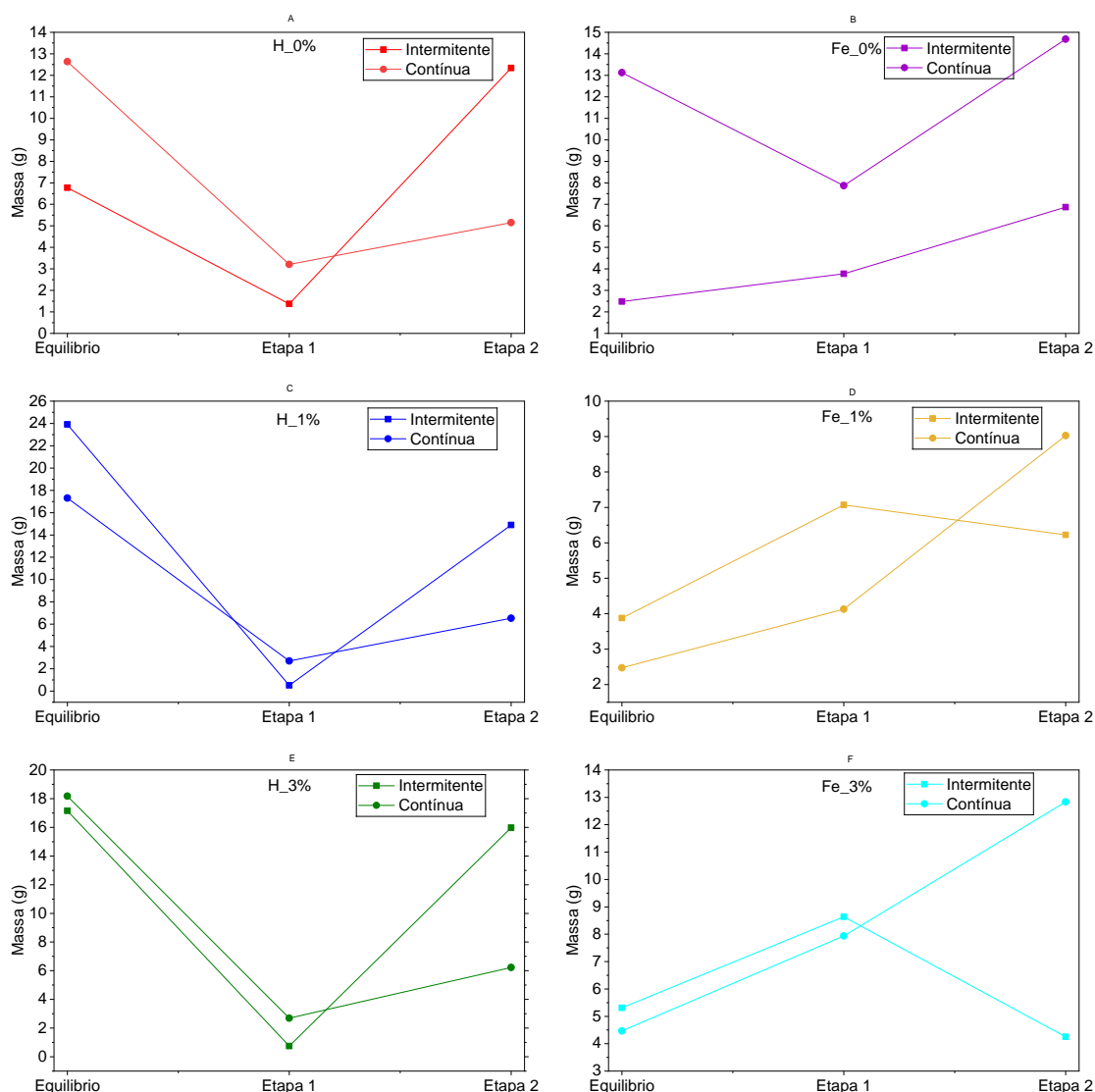


Figura 41 – Análise da reversibilidade de inchamento sob estímulo de campo elétrico contínuo e intermitente - elaborado pela autora (2025).

A amostra H\_0% apresentou comportamento semelhante sob ambos os métodos de estimulação durante a Etapa 1, com perda de massa gradual e contínua. No entanto, a recuperação na Etapa 2 foi superior para o método intermitente, indicando que o estímulo

alternado pode ser menos agressivo à estrutura da rede polimérica, favorecendo sua recuperação parcial.

Para a amostra de Fe\_0%, para as amostras sob carga intermitente apresentaram ganho constante de massa com o estímulo do campo elétrico (etapa 1) e submersa em água destilada (etapa 2), enquanto para a carga contínua apresentou perda de massa desde o equilíbrio (massa inicial) até a etapa 1. Na etapa 2, a amostra submetida a carga intermitente apresentou acréscimo de sua massa, mostrando reversibilidade estrutural.

Os ensaios realizados na amostra H\_1% geraram curvas parecidas quando se analisa o comportamento perante os procedimentos da etapa 1 e 2, sendo que o ensaio de campo elétrico intermitente gerou uma queda acentuada de massa (partindo de 24g para quase 0,5g), porém na etapa 2 com um súbito acréscimo em 16g ao final, apresentando grande capacidade de reversão no inchamento. Na carga contínua, o comportamento foi parecido, porém com menor grau de intensidade de inchamento e desinchamento.

Para a amostra de Fe\_1% se destaca pelas curvas de comportamentos contrários a partir da etapa 1. Ambas amostras mostraram inchamento com estímulo elétrico (tanto intermitente quanto contínuo), porém ao serem colocadas em água destilada, a amostra que passou por ciclos de campo elétrico apresentou perda de massa enquanto a que esteve com estímulo constante inchou mais que o dobro de vezes.

Nas amostras de H\_3%, há uma redução acentuada de massa em ambos os modos de estimulação, com destaque para a carga intermitente, cuja perda é mais intensa. Esse comportamento indica que o material é sensível ao estímulo elétrico, independentemente do modo de aplicação. Entretanto, na Etapa 2, a amostra submetida ao estímulo intermitente apresentou recuperação significativa, com a massa retornando a valores próximos ao estado de equilíbrio inicial. Em contraste, a amostra submetida à carga contínua teve recuperação parcial, não atingindo os valores originais de massa.

Para a amostra Fe\_3%, o comportamento foi distinto. Durante a Etapa 1, ambas as condições de estímulo resultaram em ganho de massa, ou seja, o ferrogel continuou a inchar mesmo sob a aplicação do campo elétrico. Esse resultado contrasta com os observados para H\_3% e indica que a presença de ferro na matriz polimérica contribui para a estabilização da rede e sua resposta positiva ao estímulo, especialmente na condição de carga contínua. Na etapa 2 observa-se divergência entre os dois modos de estímulo, onde a amostra com carga contínua manteve o padrão de inchamento, alcançando valores próximo a 13 gramas. Porém, a amostra sob carga intermitente apresentou queda de massa, indicando desinchamento, retornando a valores próximos à condição inicial de equilíbrio.

## 4.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS

Nesta etapa, foram analisadas as amostras H.0%, H.1%, H.3%, Fe.0%, Fe.1% e Fe.3% nos estados secos e inchados, com o objetivo de investigar se a presença de água influencia a resposta eletroquímica dos hidrogéis e ferrogéis. Para isso, foram utilizados os diagramas de *Bode* e de *Nyquist*, obtidos por espectroscopia de impedância. O diagrama de *Bode* apresenta o módulo da Impedância  $|Z|$  e o ângulo de fase ( $\theta$ ) em função da frequência, permitindo identificar o comportamento resistivo e capacitivo dos materiais em diferentes faixas de frequência. O diagrama de *Nyquist* mostra a parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função da parte real ( $Z'$ ), fornecendo uma representação direta da resistência à condução elétrica e dos efeitos de armazenamento de carga. A análise desses gráficos permite comparar o desempenho das amostras secas e inchadas e compreender como a água, o ferro e o MCC afetam as propriedades elétricas dos sistemas.

### 4.10.1 Diagrama de *Nyquist*

#### Hidrogéis

A comparação entre os diagramas de *Nyquist* das amostras de hidrogéis nos estados secos e inchados revela mudanças expressivas na resposta eletroquímica em função da absorção de água. No estado seco, representado graficamente na Figura 42 - a, todas as amostras apresentam arcos semicirculares com menores amplitudes de  $Z'$  e  $Z''$ , com impedância total na ordem de  $10^4$ – $10^5 \Omega$ . A amostra H.0% mostra o maior arco, indicando maior resistência e menor mobilidade iônica, enquanto a H.1% se destaca por apresentar a menor impedância entre as três, sugerindo que a incorporação de 1% de MCC promoveu uma estrutura mais favorável à condução elétrica. A H.3%, por sua vez, ocupa uma posição intermediária, o que pode refletir uma reorganização da rede polimérica em teores mais altos de MCC, aumentando parcialmente a oposição ao transporte de carga.

No estado inchado representado pela Figura 42 - B, os valores de impedância aumentam significativamente para todas as composições, atingindo ordens de grandeza superiores a  $10^6 \Omega$ . Esse comportamento sugere que o inchamento promove rearranjos estruturais que ampliam a rigidez da rede ou aumentam a distância entre os domínios condutores, especialmente em sistemas reforçados com MCC. Ao contrário do comportamento da amostra seca, a amostra de H.1% inchada apresenta maiores valores de  $Z'$  e  $-Z''$ . A H.0% inchada, por sua vez, apresenta valores de impedância menor, sugerindo que em concentrações mais elevadas o MCC pode atuar promovendo porosidade ou caminhos alternativos para a condução. Já a H.3% inchada se mostrou a mais condutiva. Levando em consideração a escala dos gráficos, vemos que os valores inchados são consideravelmente maiores que os valores das amostras secas, o que indica, no geral, que a resposta eletroquímica dos hidrogéis depende não apenas da composição, mas também do

seu estado de hidratação, sendo a estrutura da rede reforçada com MCC um fator crítico na definição da mobilidade iônica em meio aquoso.

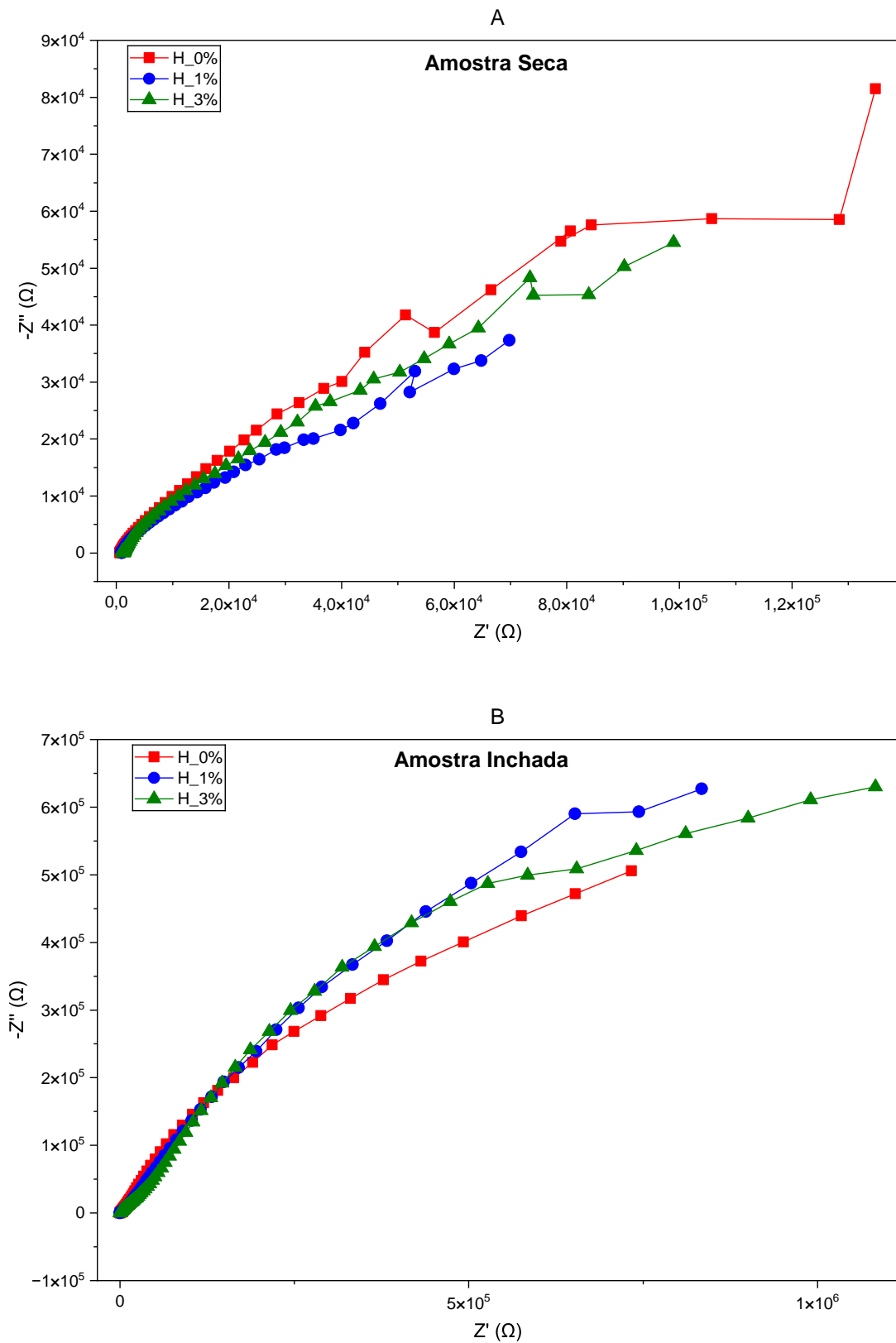


Figura 42 – Diagrama de *Nyquist* para hidrogéis em a) amostras secas e b) inchadas - elaborado pela autora (2025).

### Ferrogéis

A análise dos diagramas de *Nyquist* das amostras de ferrogel nos estados seco e inchado revela comportamentos distintos em função da presença de MCC e do grau de hidratação da matriz. A Figura 43 - A indica as amostras em estado seco onde Fe\_0% apresenta um arco semicircular altamente pronunciado, com valores de  $Z'$  e  $-Z''$  ultrapassando  $3 \times 10^7 \Omega$  e  $2 \times 10^7 \Omega$ , respectivamente, o que caracteriza um sistema com elevada resistência e forte contribuição capacitiva. Esse comportamento sugere uma rede polimérica densamente reticulada ou com presença de domínios isolantes, dificultando o transporte de carga elétrica. Com a adição de 1% de MCC (Fe\_1%), observa-se uma redução drástica da impedância, com os valores de  $Z'$  e  $-Z''$  caindo para a faixa de  $10^4 \Omega$ , além de um arco semicircular mais definido e largo, indicando melhora significativa na mobilidade iônica. A amostra Fe\_3% seca, por sua vez, apresenta comportamento intermediário, com impedância total superior à Fe\_1%, mas ainda consideravelmente inferior à Fe\_0%, sugerindo que em concentrações mais elevadas de MCC pode ocorrer uma reorganização estrutural que, embora mantenha certa condutividade, introduz restrições adicionais à movimentação de íons.

No estado inchado, representado pela Figura 43 - B, a ordem de impedância entre as amostras se altera. O Fe\_1% inchada passa a apresentar os maiores valores de  $Z'$  e  $-Z''$ , com impedância total na ordem de  $10^6 \Omega$ , indicando que a rede formada por 1% de MCC, ao ser hidratada, se torna compacta ou menos permeável, dificultando o transporte iônico. A amostra Fe\_3%, embora também apresente impedância elevada, exibe valores inferiores aos da Fe\_1%, o que pode estar associado à formação de porosidade ou domínios conectados em maiores concentrações de MCC, permitindo algum grau de mobilidade. A curva de Fe\_0% inchada apresentou comportamento oposto a curva da mesma amostra seca, gerando os menores valores de impedância entre as três, com um arco semicircular pequeno, indicando que a simples presença dos íons metálicos, em uma rede polimérica não reforçada, favorece significativamente a condução iônica quando em meio hidratado.

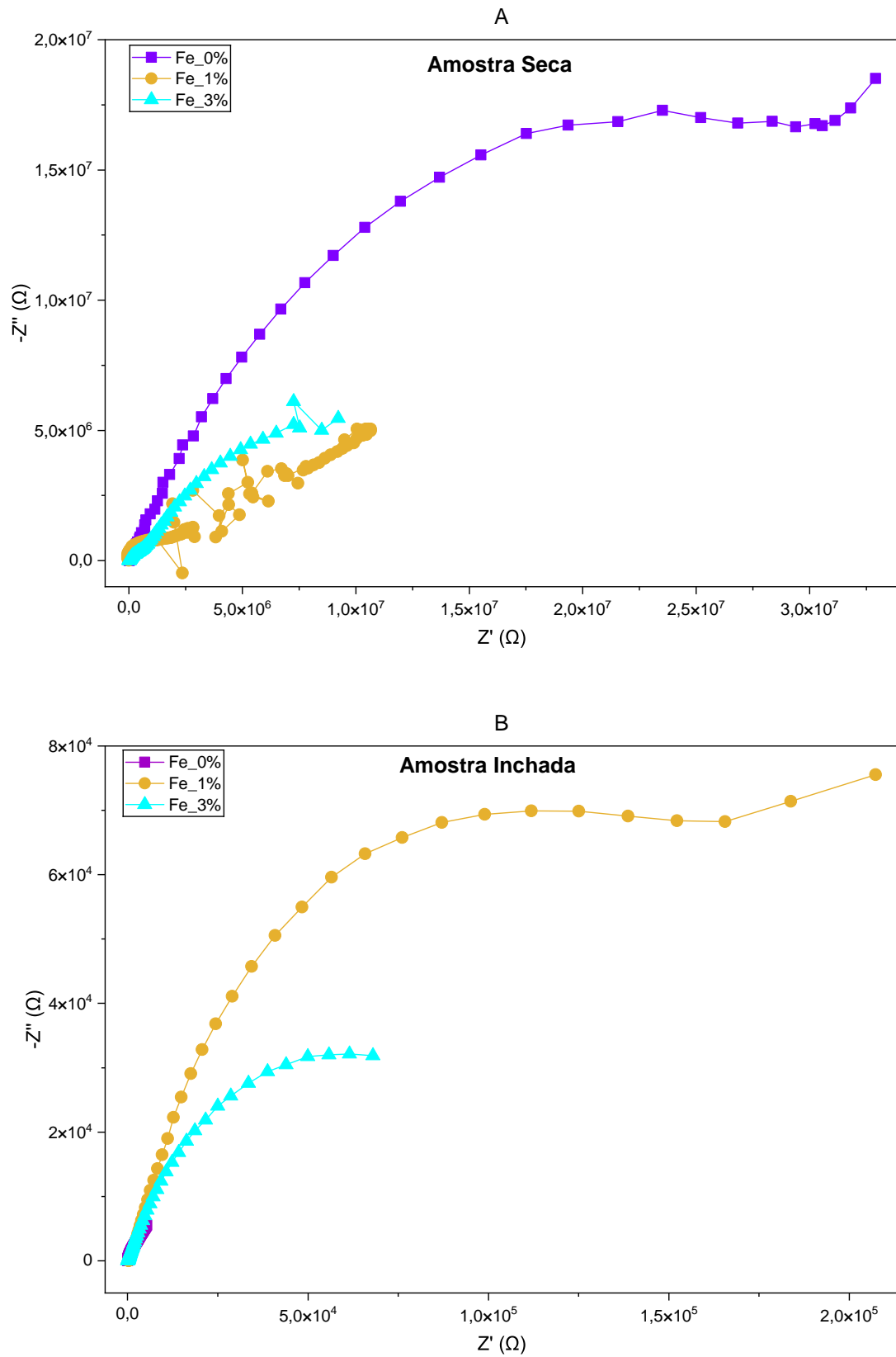


Figura 43 – Diagrama de Nyquist para ferrogéis em a) amostras secas e b) inchadas - elaborado pela autora (2025).

### 4.10.2 Diagrama de Bode

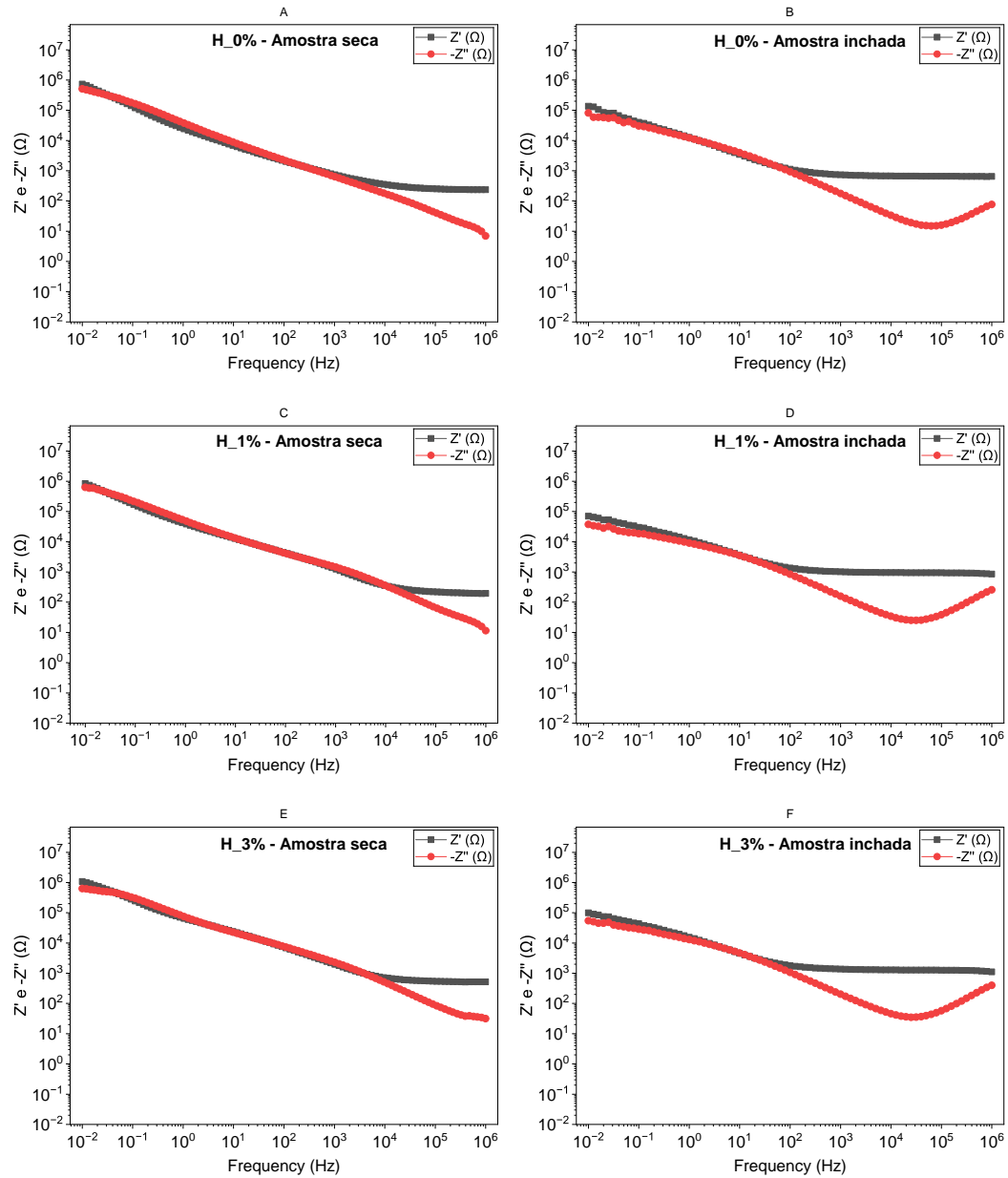


Figura 44 – Diagrama de Bode para Hidrogéis em amostras secas e inchadas - elaborado pela autora (2025).

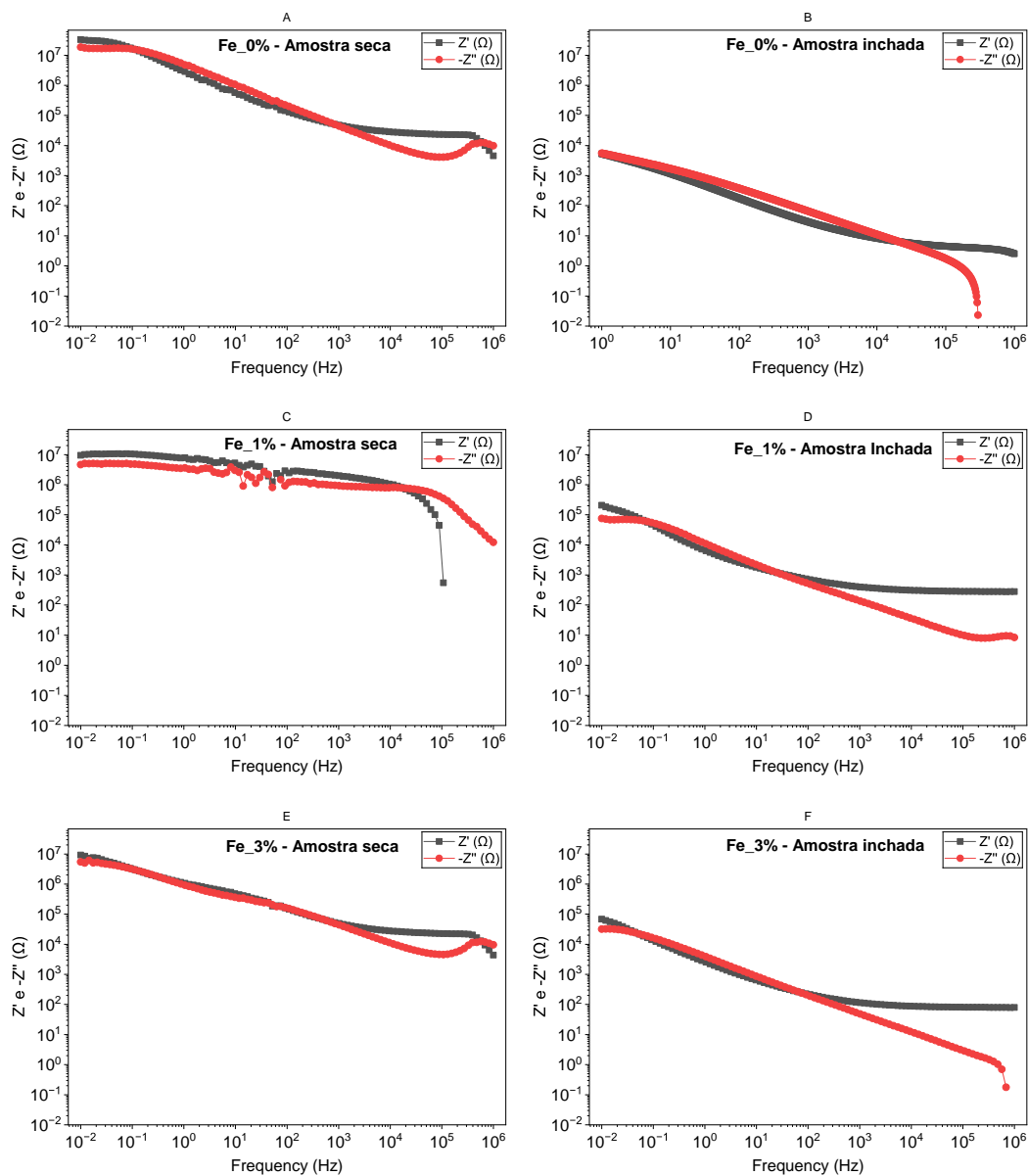


Figura 45 – Diagrama de *Bode* para ferrogéis em amostras secas e inchadas - elaborado pela autora (2025).

A análise dos diagramas de *Bode* das amostras H.0% e Fe.0%, nas formas secas e inchadas, podem ser observadas nos gráficos (a) e (b) nas Figuras 44 e 45, respectivamente. Esta análise evidencia os efeitos significativos da presença de ferro na estrutura e no comportamento eletroquímico dos hidrogéis. Inicialmente, observa-se que ambas as amostras secas, gráficos (a), apresentam um decaimento monotônico do módulo da impedância  $|Z|$  com o aumento da frequência, com a componente  $-Z''$  (relacionada à capacitância) posicionando-se acima de  $Z'$  (resistiva), comportamento típico de materiais poliméricos com natureza predominantemente dielétrica. No entanto, o ferrogel seco (Fe.0%) apresenta valores absolutos de impedância superiores a  $10^7\Omega$  em baixas frequências, enquanto

a curva  $-Z''$  apresenta um perfil acentuado, sugerindo maior dissipação de energia e resposta a relaxação elétrica, possivelmente decorrente da formação de interações iônicas locais promovidas pelos sais de ferro incorporados.

Nas amostras inchadas representada nos gráficos (b), o efeito do ferro se intensifica. O hidrogel H\_0% inchado mantém um comportamento contínuo e suave, com queda gradual de  $|Z|$  e um pico bem definido em  $-Z''$  em frequências intermediárias, associado a processos típicos de relaxação dielétrica em sistemas hidratados. Por outro lado, o ferrogel inchado (Fe\_0%) apresenta queda acentuada na impedância total, atingindo valores próximos a  $10^4\Omega$  — uma redução de três ordens de magnitude em relação à sua versão seca. Além disso, a curva  $-Z''$  exibe uma inflexão pronunciada, indicando a formação de zonas condutivas e a intensificação da resposta capacitiva. Esse comportamento evidencia que a presença de água, em conjunto com espécies iônicas de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), favorece a mobilidade iônica e o transporte de carga na matriz polimérica, tornando o sistema significativamente mais condutor.

Do ponto de vista estrutural, mesmo na ausência de agente de reforço (MCC), a incorporação de ferro pode alterar a organização da rede polimérica por meio de interações eletrostáticas e ligações de coordenação, influenciando o grau de inchamento e a densidade de cargas móveis no sistema. Essas alterações afetam diretamente os caminhos de condução iônica e a resposta dielétrica do material, como refletido nos parâmetros obtidos por espectroscopia de impedância.

De acordo com as Figuras 44 - (a) e 45 - (a), observa-se que o ferrogel Fe\_0% seco apresenta valores de impedância ( $Z'$  e  $-Z''$ ) uma ordem de grandeza superiores aos do hidrogel H\_0% seco, indicando maior resistência ao fluxo de corrente elétrica. Esse comportamento pode estar associado à reorganização estrutural provocada pela funcionalização com ferro, resultando em uma rede densa e menos permissiva à migração de cargas. No entanto, no estado inchado, essa tendência se inverte: o Fe\_0% apresenta impedância menor que o H\_0%, sugerindo que a presença de ferro, em contato com a água, promove canais iônicos ou microdomínios condutores que aumentam a mobilidade iônica do sistema.

Nas composições com 1% de MCC, o comportamento se mantém semelhante, conforme expresso nas Figuras 44 - (c) e (d) e 45 - (c) e (d). No estado seco, o Fe\_1% (Figura 45 - c) continua apresentando impedância superior ao H\_1% (Figura 44 - b), mas essa diferença é menos acentuada do que no sistema sem MCC, o que pode indicar uma interação equilibrada entre o reforço estrutural promovido pela celulose e a presença dos íons metálicos. No estado inchado, os valores de impedância de H\_1% e Fe\_1% (Figuras 44 e 45 letra d, respectivamente), se tornam comparáveis com ligeira vantagem condutiva para o ferrogel, sugerindo que a presença de ferro começa a atuar de forma sinérgica com o MCC, favorecendo o transporte de cargas em meio aquoso.

Por fim, na formulação com 3% de MCC, o efeito do ferro sobre a impedância se torna mais dependente do estado do material. No estado seco, o Fe.3% (Figura 45 - (e)), apresenta valores ligeiramente superiores aos do H.3% (Figura 44 - (e)), reforçando o padrão observado nas demais composições. Contudo, no estado inchado, representado pela letra (f) das respectivas figuras 44 e 45, a diferença entre os dois praticamente desaparece: ambos exibem curvas similares de  $Z'$  e  $-Z''$  ao longo da faixa de frequência analisada. Esse resultado sugere que, em elevadas concentrações de MCC, a estrutura da rede se torna dominante sobre a contribuição eletroquímica dos íons metálicos, de forma que os efeitos do ferro na condução iônica são parcialmente suprimidos. A presença de ferro tende a aumentar a impedância em estado seco, mas reduzi-la ou neutralizá-la em ambiente inchado, sendo seus efeitos mais perceptíveis nas composições sem MCC. Já nas formulações com maior teor de MCC, a contribuição estrutural e dielétrica da microcelulose passa a controlar o comportamento eletroquímico do sistema.

Em Figura 44 letras (a), (c) e (e), que representam as amostras em o estado seco, a curva do módulo de impedância  $|Z|$  da amostra H.0%, representada pela letra (a), apresenta os maiores valores em toda a faixa de frequências, com comportamento resistivo dominante nas baixas frequências. Ao se comparar com H.1% (letra c) e H.3% (letra e), observa-se uma redução progressiva na impedância conforme o teor de MCC aumenta. Essa tendência indica que a presença de MCC promove modificações estruturais na rede polimérica que favorecem o transporte de íons, possivelmente por meio da criação de caminhos adicionais ou alterações na densidade de reticulação, facilitando a migração de cargas. As curvas de fase reforçam essa observação: o deslocamento angular se torna mais negativo e distribuído com o aumento de MCC, sugerindo maior heterogeneidade dielétrica e uma contribuição capacitiva mais complexa, possivelmente associada às interações entre grupos hidroxilas dos MCCs e a matriz polimérica.

No estado inchado, a influência da MCC se intensifica. A amostra H.0% inchada, representada pela Figura 44 - letra (b) ainda apresenta alta impedância nas baixas frequências, denotando limitada mobilidade iônica. Em contrapartida, as amostras H.1% e H.3%, representados pela Figura 44 - gráficos (d) e (f), respectivamente, mostram uma diminuição acentuada nos valores de  $|Z|$ , especialmente em frequências mais baixas, indicando uma maior capacidade de condução iônica em meio aquoso. Este efeito pode ser atribuído à ação dos MCCs como canais ou pontes de transporte de água e íons, além de possíveis efeitos na morfologia da rede que ampliam a conectividade entre domínios hidrofílicos. Notavelmente, a curva de fase da amostra H.3% inchada apresenta o deslocamento pronunciado e uma transição de fase mais larga, indicando uma rede polimérica mais responsiva e com maior capacidade de armazenamento e dissipação de energia elétrica.

A análise dos diagramas de *Bode* da figura 45 das amostras Fe.0%, Fe.1% e Fe.3%,

nas condições seca e inchada, evidencia que a incorporação de MCC promove alterações significativas na impedância elétrica dos ferrogéis. No estado seco, a amostra Fe\_0%, representada por Figura 45 - (a) apresentou os maiores valores de  $Z'$  e  $-Z''$ , ambos ultrapassando  $10^7\Omega$  em baixas frequências, indicando um comportamento fortemente resistivo e de baixa mobilidade iônica. Com a adição de MCC, as amostras representadas por Figura 45 gráficos (c) e (e), observou-se uma diminuição progressiva na impedância, com valores entre  $10^6\Omega$  e  $10^7\Omega$  para Fe\_1% e ligeiramente menores para Fe\_3%, sugerindo que a presença de MCC favorece alterações estruturais na matriz polimérica que facilitam o transporte de cargas.

No estado inchado, todos os materiais apresentaram queda expressiva de impedância devido à absorção de água, mas a Fe\_0% inchada foi a que demonstrou os menores valores absolutos de  $Z'$  e  $-Z''$ , variando entre  $10^2$  e  $10^4\Omega$ , refletindo uma rede altamente permeável e condutiva. Na Figura 45, as amostras Fe\_1% - (d) e Fe\_3% (f) que correspondem as amostras inchadas, apresentaram impedâncias mais elevadas, na ordem de  $10^4\Omega$  a  $10^5\Omega$ , com comportamento mais capacitivo, porém menos condutor que a Fe\_0%. Esses resultados indicam que, embora a adição de MCC nos ferrogéis secos tenda a reduzir a impedância total, em ambiente hidratado ela pode introduzir barreiras à condução iônica, possivelmente por aumentar a densidade de reticulação ou reduzir a porosidade da rede.

## 4.11 Considerações finais

A análise dos resultados experimentais demonstrou que tanto a adição de celulose microcristalina quanto a funcionalização com ferro influenciaram significativamente as propriedades dos hidrogéis. Observou-se um comportamento sinérgico entre os componentes, refletido nas características estruturais e físico-químicas. As técnicas de caracterização aplicadas permitiram compreender as modificações ocorridas nas amostras, evidenciando o potencial dos materiais desenvolvidos para aplicações em sistemas inteligentes e eletroativos.

## 5 Conclusão

A presente monografia abordou o desenvolvimento e a caracterização de hidrogéis de poliacrilato de potássio, com e sem a incorporação de celulose microcristalina (MCC), e seus respectivos ferrogéis, com o intuito de investigar as modificações nas propriedades físico-químicas, elétricas e estruturais induzidas por essas variações da composição. Os resultados obtidos contribuíram para uma compreensão do comportamento desses materiais e confirmaram a eficácia da funcionalização com ferro e da adição de MCC.

A síntese dos hidrogéis de poliacrilato de potássio, com teores de MCC de 0%, 1% e 3%, foi realizada com sucesso, estabelecendo a matriz polimérica base para os estudos subsequentes. A conversão para ferrogéis, mediante substituição iônica de partículas de óxidos de ferro demonstrou ser um método eficaz, resultando em materiais com propriedades distintas.

A análise de molhabilidade revelou que a presença de ferro aumentou significativamente a hidrofiliabilidade imediata dos ferrogéis em comparação com os hidrogéis, indicando uma interação mais rápida e eficiente com a água. Os ensaios de cinética de inchamento e desinchamento evidenciaram o impacto da presença de ferro na capacidade de absorção de água dos materiais. Enquanto os hidrogéis apresentaram alta capacidade de inchamento, os ferrogéis exibiram capacidade reduzida, devido à formação de ligações iônicas de coordenação que aumentam a densidade de reticulação da rede. A incorporação de MCC nos hidrogéis sem ferro otimizou a morfologia e aumentou a capacidade de absorção, favorecendo a formação de porosidade para retenção de água. Contudo, nos ferrogéis, o aumento da concentração de MCC levou a uma maior rigidez da estrutura e diminuiu a capacidade de inchamento, dado que a rede já era densamente reticulada pela presença dos íons férricos. A aplicação de campo elétrico contínuo e intermitente sobre os ferrogéis demonstrou a eletroresponsividade dos materiais, com variações no perfil de absorção hídrica em função do estímulo aplicado. Esses resultados indicam que a presença de ferro na estrutura polimérica induz alterações na dinâmica de inchamento, possivelmente por reorganizações estruturais internas e pela modulação das interações iônicas.

As caracterizações estruturais e morfológicas corroboraram essas observações. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou que a presença de ferro induziu irregularidades e rugosidades na superfície dos materiais, desorganizando a estrutura polimérica do hidrogel. A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) confirmou a incorporação efetiva do ferro na matriz do ferrogel e indicou a presença de resíduos dos sais precursores, como cloro e enxofre, nos resíduos da síntese. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) indicou a formação de complexos

ferro-carboxilato e a redução de hidroxilas livres nos ferrogéis, confirmando as interações de coordenação com os íons de ferro. A análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) revelou que os hidrogéis e ferrogéis apresentam comportamentos distintos entre si e entre os estados seco e inchado, evidenciando características resistivas e capacitivas típicas de materiais dielétricos. Nos hidrogéis secos, a impedância foi predominantemente resistiva, indicando uma estrutura favorável à condução iônica. Em contrapartida, os ferrogéis secos apresentaram impedâncias elevadas e forte caráter capacitivo, sugerindo uma rede isolante. Quando inchados, os materiais sofreram variações na resposta eletroquímica, como o caso dos ferrogéis que demonstraram alta condutividade e baixa impedância, mostrando que a presença de ferro em ambiente hidratado favorece o transporte de carga. Com a presença de MCC, apesar de melhorar a condutividade no estado seco, introduziu restrições à condução no meio hidratado em concentrações elevadas. Esses resultados apontam para o papel crítico da água e dos constituintes estruturais na modulação da impedância dos materiais, e reforçam o potencial dos ferrogéis como candidatos para aplicações em dispositivos eletroativos ou sistemas responsivos.

Em suma, este trabalho demonstrou que tanto a incorporação de MCC quanto a funcionalização com ferro exercem impacto nas propriedades dos hidrogéis de poliacrilato de potássio. A presença do ferro é crucial para conferir eletroresponsividade e modular a capacidade de inchamento, enquanto a MCC atua como agente de reforço, influenciando a organização estrutural e as propriedades de absorção de água. Os materiais desenvolvidos apresentam potencial para aplicações que demandam controle de inchamento, estabilidade mecânica e resposta a estímulos elétricos, como atuadores eletroativos em engenharia mecânica, biomédica e robótica. Espera-se que este estudo contribua significativamente para a literatura voltada à análise e caracterização de hidrogéis e ferrogéis. Além disso, os resultados apresentados abrem caminhos para investigações futuras, especialmente no campo dos materiais inteligentes responsivos a estímulos externos, fortalecendo o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas e científicas nessa área.

## Referências

- ADELEYE, O. A. et al. Characterizations of alpha-cellulose and microcrystalline cellulose isolated from cocoa pod husk as a potential pharmaceutical excipient. *Materials*, v. 15, n. 17, 2022. ISSN 1996-1944. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/17/5992>. Citado na página 16.
- AHMAD, Z. et al. Versatility of hydrogels: From synthetic strategies, classification, and properties to biomedical applications. *Gels*, v. 8, n. 3, 2022. ISSN 2310-2861. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2310-2861/8/3/167>. Citado 6 vezes nas páginas 4, 5, 8, 12, 15 e 23.
- AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015. ISSN 2090-1232. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123213000969>. Citado 5 vezes nas páginas 9, 11, 13, 14 e 15.
- ALAVARSE, A. C. et al. Crosslinkers for polysaccharides and proteins: Synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 202, p. 558–596, 2022. ISSN 0141-8130. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813022000368>. Citado na página 7.
- AOUADA, F. A. et al. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, v. 32, n. 6, p. 1482–1490, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600023>. Citado na página 7.
- BAISHYA, G. et al. Advancements in nanocomposite hydrogels: a comprehensive review of biomedical applications. *Discover Materials*, v. 4, n. 1, p. 40, ago. 2024. ISSN 2730-7727. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s43939-024-00111-8>. Citado na página 9.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022. Citado na página 25.
- BATISTA, R. A. et al. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems. *Carbohydrate Polymers*, v. 205, p. 106–116, 2019. ISSN 0144-8617. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718311822>. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 11.
- BATTISTA, O.; SMITH, P. Microcrystalline cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 54, n. 9, p. 20–29, 1962. Citado na página 16.
- BELALI, N. G.; CHAERUNISAA, A. Y.; RUSDIANA, T. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose derived from plants as excipient in tablet: A review. *Indonesian Journal of Pharmaceutics*, Universitas Padjadjaran, v. 1, n. 2, p. 23, 2019. Citado na página 16.

- BEMMELEN, J. M. van. Das hydrogel und das krystallinische hydrat des kupferoxyds. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, v. 5, n. 1, p. 466–483, 1894. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.18940050156>. Citado na página 4.
- CHEN, Z. et al. In situ synthesis of magnetic poly(dmaeab-co-nipam)@fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> composite hydrogel for removal of dye from water. *Gels*, v. 7, n. 4, 2021. ISSN 2310-2861. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2310-2861/7/4/201>. Citado na página 20.
- DENG, Q.; WANG, Y. Cellulose/sodium polyacrylate interpenetrating network hydrogel with intrinsic anti-freezing property. *Polymers*, v. 17, n. 7, 2025. ISSN 2073-4360. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/7/908>. Citado na página 18.
- DRAGAN, E. S. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 243, p. 572–590, 2014. ISSN 1385-8947. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714000904>. Citado na página 9.
- EL-SAKHAWY, M.; HASSAN, M. L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 1, p. 1–10, 2007. ISSN 0144-8617. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861706002086>. Citado na página 16.
- FERNÁNDEZ, M.; ROSALI, I. Síntesis y caracterización de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico para su potencial uso en la agricultura. 2024. Citado na página 30.
- FLORY, P. J.; REHNER JOHN, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks ii. swelling. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, n. 11, p. 521–526, 11 1943. ISSN 0021-9606. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1723792>. Citado na página 7.
- GARCIA-GARCIA, A. et al. Biodegradable natural hydrogels for tissue engineering, controlled release, and soil remediation. *Polymers*, MDPI, v. 16, n. 18, p. 2599, set. 2024. ISSN 2073-4360. This is a review article. The authors declare no conflicts of interest. Funded by the European Union’s Horizon Europe (101060361 SYMBIOREM), Basque Government (ELKARTEK KK-2023/00056 and IT1756-22), and Spanish Ministry of Science and Innovation (PID2022-138572OB-C42). Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16182599>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 12.
- GOLIN, A. F. *Estudo das propriedades elétricas de filmes finos de PANI em substrato flexível de PEAD sob deformação mecânica*. 193 p. Tese (Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)) — Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Ouro Preto, 2019. Citado na página 24.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, jun. 2010. ISSN 0009-2665. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr900339w>. Citado na página 14.
- HAUCK, M. et al. Overcoming water diffusion limitations in hydrogels via microtubular graphene networks for soft actuators. *Advanced Materials*, v. 35, n. 41, p. 2302816,

2023. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202302816>. Citado na página 12.
- HO, T.-C. et al. Hydrogels: Properties and applications in biomedicine. *Molecules*, v. 27, n. 9, 2022. ISSN 1420-3049. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/9/2902>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.
- HOARE, T. R.; KOHANE, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*, v. 49, n. 8, p. 1993–2007, 2008. ISSN 0032-3861. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108000487>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 12.
- JABBARI, E.; TAVAKOLI, J.; SARVESTANI, A. S. Swelling characteristics of acrylic acid polyelectrolyte hydrogel in a dc electric field. *Smart Materials and Structures*, v. 16, n. 5, p. 1614, aug 2007. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/16/5/015>. Citado 3 vezes nas páginas 20, 22 e 32.
- KABIR, S. M. F. et al. Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. *Progress in Biomaterials*, v. 7, n. 3, p. 153–174, 2018. ISSN 2194-0517. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40204-018-0095-0>. Citado 4 vezes nas páginas 5, 14, 15 e 17.
- KAROYO, A. H.; WILSON, L. D. A review on the design and hydration properties of natural polymer-based hydrogels. *Materials*, v. 14, n. 5, 2021. ISSN 1996-1944. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/5/1095>. Citado na página 8.
- KIM, S. J. et al. Electrical/ph-sensitive swelling behavior of polyelectrolyte hydrogels prepared with hyaluronic acid–poly(vinyl alcohol) interpenetrating polymer networks. *Reactive and Functional Polymers*, v. 55, n. 3, p. 291–298, 2003. ISSN 1381-5148. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514803000191>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 32.
- KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, Wiley Online Library, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005. Citado na página 14.
- LI, W. et al. Recent progress of conductive hydrogel fibers for flexible electronics: Fabrications, applications, and perspectives. *Advanced Functional Materials*, v. 33, n. 17, p. 2213485, 2023. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202213485>. Citado na página 18.
- LI, Y. et al. Electric field actuation of tough electroactive hydrogels cross-linked by functional triblock copolymer micelles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society, v. 8, n. 39, p. 26326–26331, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08841>. Citado na página 18.
- LI, Z. et al. Stimuli-responsive hydrogels: Fabrication and biomedical applications. *VIEW*, v. 3, n. 2, p. 20200112, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/VIW.20200112>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 11 e 12.
- LIU, S. et al. Recent advances in zwitterionic hydrogels: Preparation, property, and biomedical application. *Gels*, v. 8, n. 1, 2022. ISSN 2310-2861. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2310-2861/8/1/46>. Citado na página 9.

- LIU, Y. et al. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends in Food Science Technology*, v. 112, p. 532–546, 2021. ISSN 0924-2244. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224421002740>. Citado na página 14.
- LIU, Y. et al. Environmentally friendly hydrogel: A review of classification, preparation and application in agriculture. *Science of The Total Environment*, v. 846, p. 157303, 2022. ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722044011>. Citado na página 12.
- MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, Springer, v. 20, n. 3, p. 289–305, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02368532>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- MAHINROOSTA, M. et al. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry*, v. 8, p. 42–55, 2018. ISSN 2468-5194. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246851941730263X>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- MAITRA, J.; SHUKLA, V. K. et al. Cross-linking in hydrogels-a review. *Am. J. Polym. Sci*, v. 4, n. 2, p. 25–31, 2014. Citado na página 6.
- MANYATSHE, A.; SIBALI, L. L. A review on the recovery of cellulose, lignin, and hemicellulose biopolymers from the same source of lignocellulosic biomass – methodology, characterization and applications. *Journal of Water Process Engineering*, v. 70, p. 107037, 2025. ISSN 2214-7144. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714425001096>. Citado na página 14.
- MIETING, A. et al. Precipitation of iron oxide in hydrogel with superparamagnetic and stimuli-responsive properties. *Chemistry Proceedings*, v. 5, n. 1, 2021. ISSN 2673-4583. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-4583/5/1/49>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 20 e 21.
- MOURA, M. R. d.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Hidrogéis semi-ipn baseados em rede de alginato-ca<sup>2+</sup> com pnipaam entrelaçado: propriedades hidrofílicas, morfológicas e mecânicas. *Polímeros*, Associação Brasileira de Polímeros, v. 18, n. 2, p. 132–137, Apr 2008. ISSN 0104-1428. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000200010>. Citado na página 8.
- NASCIMENTO, D. M. d. *Hidrogéis verdes reforçados com nanocristais e nanofibrilas de celulose*. 61 p. Tese (Tese (Doutorado em Química)) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018. Coorientadora: Judith Pessoa de Andrade Feitosa. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/1102211>. Acesso em: 3 jul. 2025. Citado na página 5.
- PACHECO, R. de R. J. *Estudo termodinâmico de hidrogéis superabsorventes*. Tese (Tese (Doutorado)) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, jun. 2014. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Financiado por CNPq e CAPES. Acesso Aberto via Licença CC BY-NC-ND 3.0. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/52762>. Citado na página 9.

- PALMESE, L. L. et al. Hybrid hydrogels for biomedical applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 24, p. 143–157, 2019. ISSN 2211-3398. Materials engineering: bio-derived/bio-inspired materials Separations Engineering: advances in adsorption. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339819300085>. Citado na página 8.
- PENG, L. et al. Microfluidic fabrication of highly stretchable and fast electro-responsive graphene oxide/polyacrylamide/alginate hydrogel fibers. *European Polymer Journal*, v. 103, p. 335–341, 2018. ISSN 0014-3057. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305717321183>. Citado na página 18.
- PEPPAS, N. et al. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 50, n. 1, p. 27–46, 2000. ISSN 0939-6411. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0939641100000904>. Citado 4 vezes nas páginas 4, 12, 22 e 23.
- PINELLI, F. et al. A perspective on the applications of functionalized nanogels: promises and challenges. *International Materials Reviews*, v. 68, n. 1, p. 1–25, 2023. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1080/09506608.2022.2026864>. Citado na página 7.
- PITA-LÓPEZ, M. L. et al. Physically cross-linked chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications: A state-of-the-art review. *European Polymer Journal*, v. 145, p. 110176, 2021. ISSN 0014-3057. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305720318917>. Citado na página 7.
- QIU, Y.; PARK, K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 53, n. 3, p. 321–339, 2001. ISSN 0169-409X. Triggering in Drug Delivery Systems. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X01002034>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 12.
- RODRIGUES, F. H. et al. Superabsorbent hydrogel composites with a focus on hydrogels containing nanofibers or nanowhiskers of cellulose and chitin. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 131, n. 2, 2014. Citado na página 15.
- SANTOS, L. R. M. dos. *Estudo eletroquímico das características trombotogênicas de hidrogeis poliméricos*. Tese (Doutorado) — [sn], 2002. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- SEVERO, A. M. C. Hidrogéis de poli (álcool vinílico), quitosana e óleo de melaleuca visando a aplicação como curativo cutâneo. Universidade Federal da Paraíba, 2019. Citado na página 30.
- SHIMANO, J. Y.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synthetic Metals*, v. 123, n. 2, p. 251–262, 2001. ISSN 0379-6779. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677901002934>. Citado na página 19.
- SIKDAR, P. et al. Recent advances in the synthesis of smart hydrogels. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 14, p. 4532–4573, 2021. Citado 7 vezes nas páginas 11, 13, 14, 17, 18, 19 e 20.

- TRACHE, D. et al. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 93, p. 789–804, 2016. ISSN 0141-8130. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016310169>. Citado na página 16.
- VELOSO, S. R. S. et al. Cellulose nanocrystal (cnc) gels: A review. *Gels*, v. 9, n. 7, 2023. ISSN 2310-2861. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2310-2861/9/7/574>. Citado na página 14.
- WICHTERLE, O.; LIM, D. Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 185, n. 4706, p. 117–118, 1960. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 12.
- WU, H. et al. Stable li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1943, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ncomms2941>. Citado na página 19.
- XUE, X. et al. Fabrication of physical and chemical crosslinked hydrogels for bone tissue engineering. *Bioactive Materials*, Elsevier, v. 12, p. 327–339, jun. 2022. ISSN 2452-199X. This is a review article. © 2021 The Authors. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.10.029>. Citado na página 7.
- YASUDA, T.; OKUNO, T.; YASUDA, H. Contact angle of water on polymer surfaces. *Langmuir*, ACS Publications, v. 10, n. 7, p. 2435–2439, 1994. Citado na página 22.
- YEW, Y. K. et al. Analysis of ph and electrically controlled swelling of hydrogel-based micro-sensors/actuators. *Biomedical Microdevices*, v. 9, n. 4, p. 487–499, 2007. ISSN 1572-8781. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10544-007-9056-4>. Citado na página 18.
- YOU, J. et al. Improved mechanical properties and sustained release behavior of cationic cellulose nanocrystals reinforced cationic cellulose injectable hydrogels. *Biomacromolecules*, American Chemical Society, v. 17, n. 9, p. 2839–2848, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00646>. Citado na página 18.
- ZHANG, D. et al. Advances in hydrogel research: a 25-year bibliometric overview. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, Springer, v. 36, n. 1, p. 39, maio 2025. ISSN 0957-4530. Review article. The authors declare no competing interests. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-025-06887-2>. Citado na página 12.
- ZHANG, W. et al. Flexible energy storage systems based on electrically conductive hydrogels. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, jan. 2019. Available under CC-BY-NC-ND 4.0 license. Accessed from <http://hdl.handle.net/10012/14355>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.001>. Citado 5 vezes nas páginas 17, 18, 19, 20 e 23.
- ZHANG, W. et al. Research progress of environment-responsive hydrogel applications in agriculture. *Express Polymer Letters*, Budapest University of Technology and Economics, Faculty of Mechanical . . . , v. 18, n. 2, p. 193–213, 2024. Citado na página 4.
- ZHANG, Y. et al. Recent advances of stimuli-responsive polysaccharide hydrogels in delivery systems: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, American

Chemical Society, v. 70, n. 21, p. 6300–6316, jun. 2022. ISSN 0021-8561. Review article. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c01080>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 12.

ZHOU, Y. et al. Highly stretchable, elastic, and ionic conductive hydrogel for artificial soft electronics. *Advanced Functional Materials*, v. 29, n. 1, p. 1806220, 2019. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201806220>. Citado na página 23.

ZIA, S. Y. Pharmaceutical gels. *Baqai Journal of Health Sciences*, v. 20, n. 1, 2017. Citado na página 5.