

VISÃO GERAL

Hidrogéis, propriedades, classificação
e importância histórica

Vagner R. Botaro¹

André M. Senna²

1. INTRODUÇÃO

1.1 Definições e importância histórica: passado, presente e futuro

A literatura é farta em trabalhos que definem e classificam os hidrogéis. Uma das mais frequentemente referenciadas foi publicada por Peppas *et al.*³ De acordo com a definição desses importantes autores, hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais capazes de absorver grandes quantidades de água. As estruturas tridimensionais podem ser formadas por diferentes tipos de entrecruzamento entre as cadeias. Ligações covalentes produzidas através de reações de um ou mais monômeros, reticulações físicas devido a interações ou ligações de segunda ordem entre as cadeias poliméricas, incluindo associação de ligações de hidrogênio e fortes interações de Van der Waals entre as cadeias, ou, finalmente, a presença de cristalitos unindo duas ou mais cadeias macromoleculares são normalmente observadas.⁴

O interesse comercial por hidrogéis se tornou mais importante na metade do século XX. É importante salientar que a aplicação dos hidrogéis por volta de 1960 é coincidente com o início do surgimento frequente de trabalhos publicados na literatura alguns anos antes. A Figura 1.1 mostra o crescimento da quantidade de publicações relacionadas aos hidrogéis de 1997 a 2019, o que está relacionado diretamente com o ganho de importância do estudo destes materiais e as perspectivas de serem empregados

1 Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *campus* Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM). E-mail: vagner@ufscar.br.

2 Universidade de Sorocaba (UNISO), *campus* Cidade Universitária. Programa de Graduação em Engenharia Química. E-mail: decaosenna@hotmail.com.

3 Peppas *et al.* (2000).

4 Vlieberghe *et al.* (2011).

comercialmente. O levantamento de dados foi realizado com base numa busca na plataforma ScienceDirect,⁵ com a palavra-chave *hydrogel*. Pode ser observado que o crescimento é exponencial, com cerca de 774 publicações em 1997 e 9.046 publicações em 2010.

De acordo com uma excelente publicação sobre hidrogéis, “Polymers and Polymeric Composites”,⁶ o primeiro absorvente de água foi sintetizado em 1938 por polimerização térmica de ácido acrílico e divinil benzeno em meio aquoso. Na década de 1960, um dos principais trabalhos foi publicado por Wichterle e Lim,⁷ relacionado basicamente ao uso de redes hidrofílicas entrecruzadas de poli-(2-hidroxietil metacrilato) como material para lentes de contato, as quais foram revolucionárias para o setor de oftalmologia da época. Outro relato interessante também pode ser encontrado na publicação de Hasan e Abdel-Raouf. Segundo os autores, o primeiro hidrogel comercial de polímero superabsorvente do tipo sintético foi fabricado à base de amido enxertado com poliácridonitrila, e seu produto hidrolisado foi desenvolvido na década de 1970 no Laboratório de Pesquisa Regional Norte do Departamento de Agricultura dos EUA, sendo que o produto não obteve sucesso comercial.

Evidentemente, o ganho de importância dedicado ao estudo de novos hidrogéis está relacionado com a crescente demanda no preparo de materiais únicos e que possam atender a aplicações específicas na sociedade moderna. Dentro desse contexto de atualidade, itens como a sustentabilidade e o baixo custo são essenciais para o desenvolvimento de novos materiais que sejam realmente aplicáveis comercialmente. Um exemplo muito atual é o desenvolvimento de hidrogéis para a aplicação em processos de impressão 4D. Mulakkal *et al.*⁸ descrevem o uso de uma tinta de hidrogel compósito utilizada com sucesso no preparo de novas estruturas 4D obtidas por técnicas de impressão 4D que cada vez mais ganham interesse.

Em relação ao futuro, é possível prever que os hidrogéis serão desenvolvidos para aplicações cada vez mais importantes e com alta especificidade. Muitas dessas aplicações já são uma realidade, mas evidentemente não restam dúvidas sobre a construção de novas estruturas de hidrogéis no futuro. Desta forma, esses materiais certamente ainda serão muito utilizados na liberação de fármacos, separações e purificações de substâncias de extrema importância em setores como construção tecidual, biomateriais, entre outros. Muitas dessas aplicações serão apresentadas nos capítulos específicos a seguir.

5 ScienceDirect é uma página da web operada pela editora anglo-holandesa Elsevier, lançada originalmente em março de 1997. É uma plataforma para acesso de aproximadamente 2.500 revistas científicas e mais de 26.000 e-books.

6 Hasan e Abdel-Raouf (2019).

7 Wichterle e Lim (1960).

8 Mulakkal *et al.* (2018).

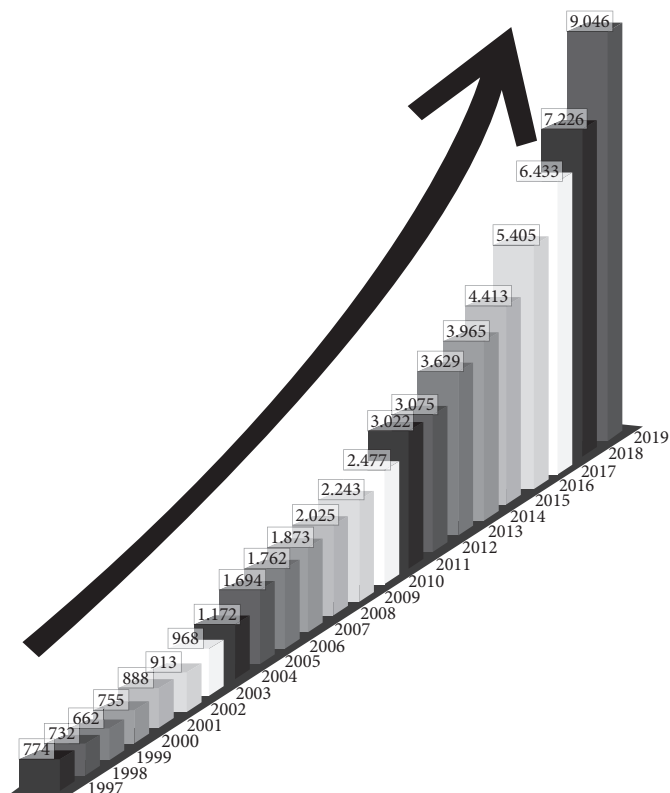


Figura 1.1 Quantidade aproximada de publicações sobre hidrogéis de 1997 a 2019 na plataforma ScienceDirect.

Fonte: elaboração própria.

2. CLASSIFICAÇÕES

Hidrogéis podem ser classificados em diferentes categorias, dependendo de vários parâmetros, incluindo métodos de preparação, tipos de carga presentes nos hidrogéis, características estruturais, mecânicas e outros parâmetros menos usuais.⁹ Com base no método de preparação, os hidrogéis podem ser classificados como derivados de homopolímeros ou copolímeros. Em uma outra classificação, a presença ou não de cargas é a base, sendo que hidrogéis são apresentados como materiais neutros, aniônicos ou catiônicos. Finalmente, uma classificação conhecida para hidrogéis está associada à estrutura, sendo

⁹ Senna, Novak e Botaro (2014).

ela provavelmente a mais importante se forem consideradas relações entre estrutura e propriedades típicas para os materiais em geral. Desta forma, os hidrogéis podem ser amorfos, semicristalinos ou hidrocoloidais. Outros autores descrevem que os hidrogéis podem ser classificados como naturais, sintéticos ou híbridos, dependendo da natureza do polímero constituinte. Hidrogéis podem estar ligados quimicamente por ligação covalente, fisicamente por interações não covalentes ou por combinação de ambas forças. A presença de diferentes tipos de ligações ou interações intermoleculares também define uma classificação importante para os hidrogéis. A Figura 1.2 representa de forma esquemática as principais classificações dos hidrogéis de acordo com vários trabalhos descritos na literatura, sendo que outras classificações poderiam eventualmente ser incluídas no fluxograma sintético apresentado na Figura 1.2.

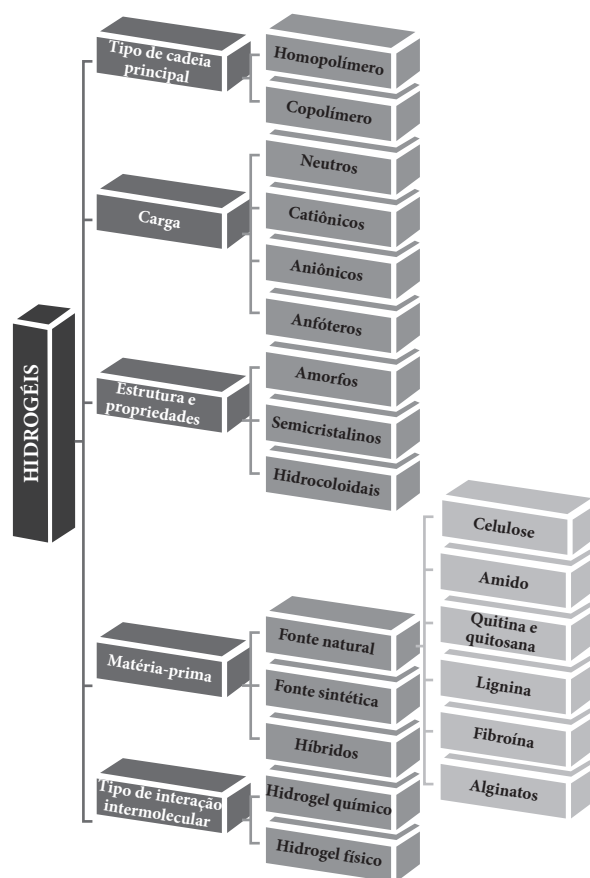


Figura 1.2 Fluxograma sintético que mostra possíveis classificações para os hidrogéis.

Fonte: elaboração própria.

3. SÍNTESE, ESTRUTURA QUÍMICA E PODER DE ABSORÇÃO

Hidrogéis são extremamente adequados para uma variedade de aplicações.¹⁰ De acordo com Peppas *et al.*, Buwalda *et al.* e Senna, Menezes e Botaro,¹¹ hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais capazes de reter uma grande quantidade de água em seu estado intumescido, e isso os torna um material único para várias aplicações. As interações responsáveis pela absorção de água incluem forças de capilaridade, osmótica e hidratação que são contrabalanceadas pelas forças exercidas pelas ligações cruzadas, que resistem à expansão das cadeias poliméricas.¹²

Peppas *et al.* afirmam que a capacidade de absorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos é a principal propriedade de um hidrogel, uma vez que a maioria de suas outras propriedades, como capacidade de sorção, cinética de expansão, permeabilidade a solutos dissolvidos, propriedades superficiais (adesividade), características mecânicas e propriedades óticas, é diretamente influenciada pelo intumescimento. Quando um hidrogel seco inicia o processo de absorção de água, as primeiras moléculas irão interagir com os grupos mais polares da estrutura tridimensional do material. À medida que estes grupos vão sendo hidratados, ocorre aumento físico da estrutura polimérica, e o intumescimento leva a uma exposição das regiões mais hidrofóbicas da matriz polimérica que deu origem ao hidrogel. Estas regiões mais hidrofóbicas são forçadamente levadas a interagir fisicamente com as moléculas de água, levando ao aparecimento de um segundo tipo de ligação entre as moléculas de água e os componentes mais hidrofóbicos do polímero. Por fim, ocorre um terceiro momento para a hidratação dos hidrogéis em função da difusão osmótica entre as cadeias. Durante estas três etapas, é possível entender que o processo de intumescimento se opõe às forças covalentes e/ou às reticulações físicas que mantêm a estrutura do hidrogel. Deste modo, o equilíbrio entre as forças de absorção e retenção de água e as de estrutura do hidrogel permite que se atinja o equilíbrio em relação à quantidade máxima de água absorvida pelo material.¹³ De maneira complementar, as propostas para as aplicabilidades dos hidrogéis dependem principalmente da sua capacidade de absorver água, e essa capacidade de intumescimento está relacionada com a presença de grupos hidrofílicos como $-OH$, $-CONH$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-CONH_2$ em sua rede polimérica.

De acordo com a natureza dos grupos que formam a rede polimérica, os hidrogéis podem ser classificados como iônicos ou neutros e, baseando-se

¹⁰ Vlieberghe *et al.* (2011).

¹¹ Peppas *et al.* (2000), Buwalda *et al.* (2014), Senna, Menezes e Botaro (2013).

¹² Buwalda *et al.* (2014).

¹³ Hennink e Nostrum (2002).

na estrutura física da rede, os hidrogéis podem ser classificados como amorfos semicristalinos ou reticulados por ligações de hidrogênio por estruturas supramoleculares ou agregados hidrocoloidais.¹⁴ Dentro deste contexto, a determinação da densidade de ligações cruzadas tem um papel importante para o entendimento das propriedades físico-químicas do hidrogel.

O fato notável nos hidrogéis, em geral, é que a fração volumétrica da fase sólida é muito pequena em relação ao volume final do hidrogel, mas consegue reter e imobilizar uma grande quantidade de líquido. A estrutura sólida que imobiliza o líquido pode ser composta de moléculas aderidas fisicamente entre si por forças de contato, caso em que o hidrogel é chamado hidrogel elástico, ou então a armação é uma rede tridimensional com a ligação entre os pontos, podendo ser de natureza química (covalente, iônica), e o hidrogel é dito hidrogel rígido.

Em geral, hidrogéis elásticos dissolvem-se em suspensões por esforço mecânico ou aumento de temperatura, porque as ligações entre as partículas, ou moléculas, são relativamente fracas e rompem-se pela agitação mecânica e/ou térmica. Hidrogéis rígidos são mais parecidos com os materiais poliméricos em rede tridimensional, no sentido de que não amolecem apreciavelmente quando a temperatura aumenta devido à ligação entre os pontos da estrutura sólida tridimensional ser química.¹⁵

Na síntese de hidrogéis, a presença de solvente no meio reacional, bem como o tipo de solvente, influencia diretamente suas propriedades. Se a quantidade de solvente presente durante a síntese for maior do que a capacidade de absorção do hidrogel no equilíbrio, ocorre a separação de fase durante a formação da rede e uma rede polimérica heterogênea é formada, consistindo de domínios altamente reticulados conectados por cadeias pouco reticuladas. De acordo com Peppas e Khare, durante a síntese de hidrogéis, a presença de solvente no meio reacional, bem como o tipo de solvente no meio, influencia diretamente nas propriedades do hidrogel. Se a quantidade de água presente durante a polimerização for maior do que a capacidade de adsorção do hidrogel no equilíbrio, ocorre a separação de fase durante a formação da rede e se forma uma rede polimérica heterogênea, consistindo de domínios altamente reticulados (microgéis) conectados por cadeias pouco reticuladas. Este fenômeno é conhecido como microssinerese. A quantidade de solvente no meio reacional é tão importante que um hidrogel sem poros pode se tornar poroso, variando apenas essa condição reacional.¹⁶

14 Peppas e Khare (1993), Oliveira (2008).

15 Dantas e Botaro (2012).

16 Peppas e Khare (1993), Oliveira (2008).

Os hidrogéis, quando intumescidos (Figura 1.3), podem ter aumento em cerca de 1.000 vezes ou até mais em relação à sua massa inicial. Este intumescimento é devido a um fenômeno de difusão impulsionado pela afinidade das moléculas do material com as moléculas do líquido de contato, levando à expansão das cadeias e aumentando as distâncias entre seus retículos.¹⁷

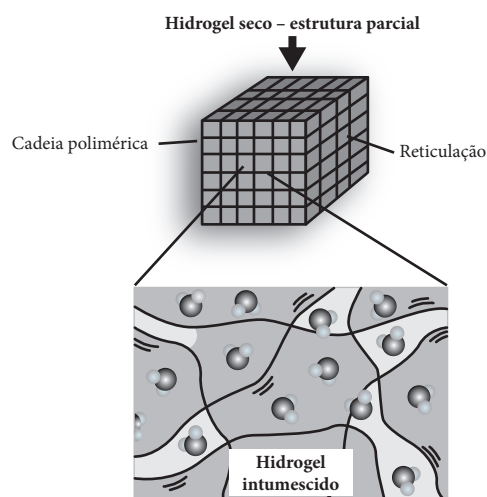


Figura 1.3 Representação esquemática do processo de intumescimento de um hidrogel hipotético.

Fonte: elaboração própria.

Peppas e Khare relatam que hidrogéis podem ser sintetizados pelos mesmos métodos utilizados para a preparação de materiais poliméricos em geral, e utilizando as mesmas técnicas. As reações de reticulação são feitas introduzindo-se um ou mais monômeros multifuncionais como agentes reticulantes durante o crescimento das cadeias poliméricas ou entre duas ou mais cadeias poliméricas sintetizadas anteriormente. A reação de polimerização pode ser iniciada com a utilização de radicais livres gerados por aquecimento, ionização, radiação e/ou por agentes redutores ou oxidantes.¹⁸

O grau de intumescimento e fenômenos de difusão em hidrogéis está diretamente relacionado à extensão de ligações entrecruzadas, o que é chamado de densidade de ligações cruzadas. Desta forma, o conhecimento de processos que permitem a determinação dessas ligações após a síntese e cura dos hidrogéis é um assunto importante.

¹⁷ Dantas e Botaro (2011).

¹⁸ Peppas e Khare (1993), Oliveira (2008).

4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS EM HIDROGÉIS

O primeiro modelo teórico-experimental para determinação da solubilidade de polímeros foi proposto por Hildebrand e Scott,¹⁹ definindo o parâmetro de solubilidade (δ) em termos de densidade de energia coesiva da molécula, ou seja, a densidade de energia coesiva é uma medida da coesão entre as moléculas, isto é, o nível da intensidade das forças secundárias (intermoleculares). Matematicamente, o parâmetro de solubilidade do polímero é igual à raiz quadrada da razão entre calor latente de vaporização (ΔH_v) a 25 °C, pelo volume molar (V_m).

$$\delta = (\Delta H_v / V_m)^{1/2} [\text{cal/cm}^3]^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

O conceito de densidade de energia coesiva foi estendido por Hansen,²⁰ que propôs que o parâmetro de solubilidade é formado pela somatória das várias forças presentes na molécula, tendo contribuições relativas as interações por dipolo-dipolo (δ_p), interações por forças de dispersão (δ_d) e interações por ligação de hidrogênio (δ_h).²¹

$$\delta^2 = (\delta_p)^2 + (\delta_d)^2 + (\delta_h)^2 \quad \text{Equação 2}$$

Flory²² descreveu o parâmetro de interação, χ , entre o polímero e o solvente. O processo de dissolução do polímero ocorre em duas etapas termodinâmicas: a primeira etapa consiste no inchamento do polímero e a segunda, na mobilidade das moléculas. O inchamento do polímero é o ponto crítico de absorção de solvente, aumentando a massa e o volume específicos. O inchamento é o ponto cuja soma dos contributos de entalpia e entropia são iguais, segundo a Teoria de Flory-Huggins; o polímero não possui energia suficiente para promover alterações na conformação da molécula, não possui mobilidade em solução. A segunda etapa é o aumento do volume de solvente absorvido, aumentando o contributo entrópico do sistema, permitindo que o polímero translade rapidamente para as conformações energeticamente favoráveis em solução.

De acordo com Dantas,²³ o fenômeno de intumescimento é controlado pela variação de entropia da mistura polímero-solvente, pela variação de entropia causada pela redução no número de conformações das cadeias

¹⁹ Hildebrand e Scott (1949).

²⁰ Hansen (1967).

²¹ Canevarolo Jr. (2006).

²² Flory (1953).

²³ Dantas (2011).

(consequência de seu estiramento) e pela entalpia de mistura do solvente e polímero, ou seja, o intumescimento de um polímero depende do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, o qual é relacionado com o parâmetro de interação polímero-solvente (χ).

O parâmetro de interação polímero-solvente, por ser parâmetro de energia livre, pode ser decomposto em seus componentes entrópico (χ_s) e entálpico (χ_h), como mostrado na equação abaixo:

$$\chi = \chi_s + \chi_h \quad \text{Equação 3}$$

Nas condições de intumescimento máximo, a contribuição de χ_h é mínima, e o valor do parâmetro de interação é considerado igual à contribuição entrópica; para os polímeros em estudo, é adotado o valor 0,34.²⁴

Os parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero-solvente (χ) são variáveis termodinâmicas de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos, tendo em vista que seu conhecimento permite a determinação da densidade de ligações cruzadas em redes poliméricas simples ou interpenetrantes. O método adotado para essa determinação tem como base a teoria de Flory-Rehner, a qual usa dados de intumescimento em solventes.

A equação descrita abaixo relaciona o intumescimento com a densidade de ligações cruzadas, considerando que estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade durante o intumescimento da amostra.

$$v = -[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2] / \rho V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2) \quad \text{Equação 4}$$

Nesta equação, v é a densidade de ligações cruzadas, que corresponde ao número de cadeias efetivo por unidade de volume e é igual a ρ/Mc , sendo ρ a densidade do polímero e Mc a massa molar média entre pontos de entrecruzamento, V_r é o volume reduzido (volume da amostra seca/volume da amostra intumescida), χ o parâmetro de interação polímero-solvente e V_1 o volume molar do solvente puro.²⁵

Existem dois processos que levam à formação da rede polimérica: o entrecruzamento ou reticulação (*crosslinking*) e a polimerização de grupos terminais (*endlinking*). De acordo com Stepto,²⁶ em uma reação de polimerização, o número de grupos reativos de uma macromolécula cresce com o aumento do número de ramificações, levando à formação de redes complexas. A ramificação da estrutura pode ser precisamente controlada, e o crescimento da rede

24 Senna, Menezes e Botaro (2013), Dantas (2011), Oliveira (2008).

25 Senna, Menezes e Botaro (2013).

26 Stepto (1998).

é limitado apenas pelo volume do meio reacional.²⁷ A formação da rede através da polimerização de grupos terminais se dá quando grupos reativos estão no final da cadeia ou subcadeia (Figura 1.4).

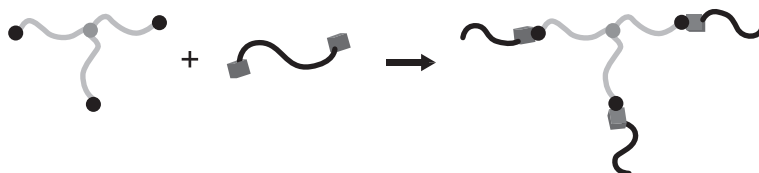


Figura 1.4 Formação de uma rede polimérica através da polimerização de grupos terminais.

Fonte: elaboração própria.

A formação da rede polimérica através da ramificação e eventual ligação da cadeia polimérica ramificada em outra recebe o nome de entrecruzamento ou reticulação (Figura 1.5).

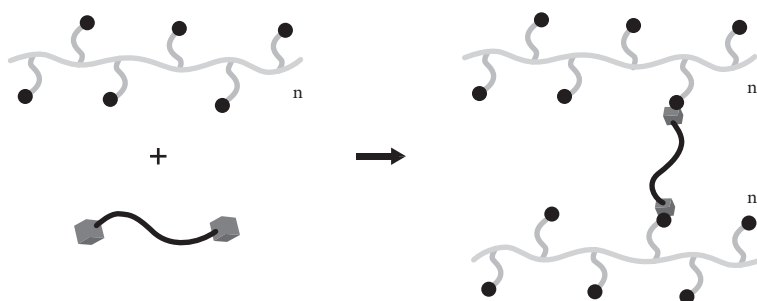


Figura 1.5 Formação de uma rede polimérica através da reticulação das cadeias.

Fonte: elaboração própria.

Durante a síntese de hidrogéis, quando ocorre o aumento repentino de viscosidade no meio reacional e o sistema apresenta característica gelatinosa, este ponto é denominado ponto de gel. Flory e Polanowski, Jeszka e Matyjaszewski²⁸ definiram, quantitativamente, em termos de conversão química, o ponto de gel como o ponto na reação de polimerização em que a continuidade molecular através do volume reagente ocorre com probabilidade 1. Normalmente, o crescimento da rede polimérica vai além do ponto de gel.²⁹

²⁷ Id. *ibid.*, Oliveira (2008).

²⁸ Flory (1953), Polanowski, Jeszka e Matyjaszewski (2010).

²⁹ Stepto (1998), Oliveira (2008).

5. HIDROGÉIS FORMADOS POR LIGAÇÕES CRUZADAS QUIMICAMENTE E LIGADAS FISICAMENTE

São muitas as variáveis que governam as reações de sínteses dos hidrogéis. Essas variáveis são as mesmas observadas para as reações químicas em geral. Desta forma, o processo de síntese dos hidrogéis depende, entre outras variáveis, da estequiometria de reação entre cadeias poliméricas e agentes de entrecruzamento, o que afeta o grau de entrecruzamento e consequentemente tem grande influência sobre seu comportamento de intumescimento. Após ser intumescido até o equilíbrio e posteriormente seco, o mecanismo, a cinética de intumescimento e até mesmo a estrutura do hidrogel podem mudar. Uma explicação para esse fenômeno é feita baseando-se na separação das cadeias que se encontravam emaranhadas antes do processo de intumescimento. A presença ou não de cargas também é extremamente importante para conhecimento dos fenômenos de equilíbrio e intumescimento máximo dos hidrogéis.³⁰ Sendo assim, é importante uma explanação sobre estrutura dos hidrogéis e a relação entre a presença ou não de cargas e as propriedades desses materiais.

5.1 Hidrogéis neutros

Hidrogéis neutros são hidrogéis que não apresentam grupos ionizáveis na rede polimérica, e devido a isso não sofrem influências de variações de pH e força iônica do meio. Normalmente esses hidrogéis são sensíveis às variações na temperatura do meio reacional. O aumento na temperatura aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e consequentemente altera sua capacidade de intumescimento. Esses hidrogéis têm grande utilidade em sistemas em que não se deseja variação nas propriedades do hidrogel frente à variação na força iônica do meio, bem como no pH.³¹

5.2 Hidrogéis iônicos

Hidrogéis iônicos são obtidos através de reações entre reagentes que, após as reações de polimerização e/ou entrecruzamento, apresentam cargas positivas e negativas ao longo da rede polimérica. Estes hidrogéis podem ser classificados em aniônicos, catiônicos e anfóteros, de acordo com os grupos presentes em suas cadeias. Hidrogéis aniônicos possuem grupos funcionais

³⁰ Peppas e Khare (1993), Oliveira (2008).

³¹ Id. *ibid*.

que têm carga negativa, como ácido carboxílico e ácido sulfônico, e a ionização deles ocorre quando o pH da solução se encontra acima do pKa dos grupos ionizáveis presentes na rede polimérica. Hidrogéis catiônicos possuem grupos funcionais, como aminas, que se ionizam em meios com pH menor que o pKb das espécies ionizáveis. No caso de hidrogéis anfóteros, que são hidrogéis que possuem grupos básicos e ácidos em sua estrutura, haverá grupos ionizados em pH muito baixo e muito alto; no ponto de pH isoeletrico, a capacidade absorviva do hidrogel é moderada.³²

Senna, Novack e Botaro³³ mostraram a possibilidade de construção de um hidrogel anfótero derivado do acetato de celulose entrecruzado com EDTAD (dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético). O hidrogel denominado HEDTA pode ser considerado um hidrogel anfótero pelo fato de as ligações cruzadas serem constituídas por moléculas de EDTA. De acordo com Vogel,³⁴ o EDTA comporta-se como ácido dicarboxílico com dois grupos de ácido carboxílico e dois grupos amina protonados, no qual o primeiro se ioniza aproximadamente em pH 6,3 (pKa = 6,2) e o segundo grupo amina se ioniza aproximadamente em pH 11,5 (pKa = 10,3). Os autores demonstraram que quando os grupos de ácido carboxílico são neutralizados no HEDTA, consequentemente serão formados grupos carboxilatos que darão origem a cargas negativas em meio aquoso com pH aproximadamente neutro; concomitantemente, os grupos amina protonados darão origem a cargas positivas. Portanto, o HEDTA apresenta cargas positivas e negativas ao longo da rede polimérica quando está em meio aquoso com pH neutro. Aplicações como absorção e liberação controlada de macronutrientes em solo foram uma das principais aplicações dos hidrogéis anfóteros e serão posteriormente descritas com mais detalhes nos itens posteriores deste capítulo.³⁵

Hidrogéis iônicos apresentam vantagens quando comparados com hidrogéis neutros, pois, como são sensíveis ao pH e à força iônica da solução, apresentam uma grande variedade de aplicações, por exemplo, em materiais biomédicos.³⁶

O grau de absorção de água por esses hidrogéis sofre forte influência de fatores como a força iônica e o pH da solução. Isso se deve à protonação ou desprotonação de grupos ácidos ou básicos presentes na rede polimérica, que acabam por promover o afastamento das cadeias poliméricas e aumentar a capacidade desses materiais em absorver água. Hidrogéis iônicos absorvem, normalmente, maiores quantidades de água do que hidrogéis neutros.

32 Id. *ibid.*

33 Senna, Novack e Botaro (2014).

34 Vogel (1989).

35 Senna, Novack e Botaro (2014).

36 Peppas e Khare (1993), Oliveira (2008).

O aumento no conteúdo iônico de uma rede polimérica torna a rede mais hidrofílica e consequentemente leva a uma maior velocidade de adsorção e à maior capacidade de intumescimento.³⁷

5.3 Hidrogéis físicos

Os hidrogéis são considerados géis reversíveis ou géis físicos quando a rede é mantida unida por entrelaçamento molecular e/ou forças de interação secundárias, que podem ser de diferentes origens, como dipolo-dipolo, London ou ligações de hidrogênio, principalmente.³⁸ A formação de ligações intermoleculares é particularmente interessante na formação de hidrogéis físicos, visto que estas interações são mais fortes que as demais ligações de segunda ordem. Sendo assim, quando presentes em grande extensão, conferem coesividade aos hidrogéis, o que os leva à insolubilidade e infusibilidade típicas de termorrígidos formados por ligações covalentes entre as cadeias. Siqueira *et al.*³⁹ mostraram a possibilidade da construção de hidrogéis físicos a partir da combinação de alginato e íons Ca^{+2} .

5.4 Os hidrogéis de redes poliméricas interpenetrantes (IPN)

Os chamados hidrogéis de redes poliméricas interpenetrantes, ou de forma abreviada IPNs, ganharam muita atenção nas últimas décadas, o que se deve principalmente às suas aplicações biomédicas. São muitos também os relatos recentes que têm como principais aplicações a liberação controlada de medicamentos e processos de separação.

Uma rede polimérica interpenetrante (IPN) é definida como a mistura de dois ou mais polímeros em uma rede com pelo menos um dos sistemas sintetizados na presença de outro.⁴⁰ Isso resulta na formação de uma rede fisicamente reticulada quando as cadeias poliméricas do segundo sistema são “enroscadas” ou penetram na rede formada pelo primeiro polímero. Cada rede individual mantém suas propriedades individuais, de modo que melhorias sinérgicas em propriedades, como resistência, podem ser observadas e representam um importante fator para a construção de novas estruturas INP. Um IPN pode ser diferenciado da mistura de polímeros em solução, por exemplo, visto que um IPN pode absorver fluidos e intumescer, mas

37 Id. *ibid.*

38 Siqueira (2019).

39 Siqueira *et al.* (2019).

40 Lohani *et al.* (2014).

não se dissolve. Eles também são diferentes dos copolímeros de enxerto e do complexo polimérico, que envolvem ligações químicas e/ou baixo grau de reticulação. Somente deste ponto de vista o IPN pode ser geralmente chamado de “ligas poliméricas”, através das quais misturas poliméricas podem ser quimicamente compatíveis para alcançar a morfologia de fase desejada.⁴¹

De acordo com Dragan,⁴² os hidrogéis de IPN podem ser classificados em: (i) IPNs formados por duas redes idealmente justapostas, com muitas interações físicas entre eles; (ii) homo-IPNs, que são um caso dos IPNs, em que os dois polímeros que formam as redes independentes têm a mesma estrutura; (iii) semi ou pseudo-IPNs, nos quais um componente possui uma estrutura linear em vez de uma rede propriamente dita.

São várias as possibilidades para construção de hidrogéis IPNs. Hidrogéis de IPN à base de quitosana são comuns na literatura.⁴³ Numerosos hidrogéis compósitos de IPN foram preparados por polimerização reticulada de monômeros não iônicos, sendo que os mais empregados são acrilamida (AAm), N-isopropilacrilamida (NIPAAm), N, N-dimetilacrilamida e metacrilato de 2-hidroxietil (HEMA).

Hidrogéis IPNs à base de alginatos também são muito importantes na literatura recente.⁴⁴ Como relatado anteriormente, os alginatos são polissacarídeos lineares derivados de algas marinhas formadas por ácido b-D-manurônico (M) ligado a 1-4 e ácido a-L-gulurônico (G), disposto de maneira bloco como homopolímero blocos (MM, GG) ou blocos alternados de M e G com diferentes relações M/G. Podem ser facilmente reticulados por íons divalentes (por exemplo Ca^{2+}). O leitor poderá encontrar um capítulo especial para descrever as particularidades dos INPs e aplicações desse tipo de hidrogel.

Amido e derivados são interessantes polissacarídeos que podem ser utilizados na formação de hidrogéis INPs devido à sua abundância natural e biocompatibilidade. Os grânulos de amido nativo são insolúveis em água, contendo dois componentes principais: (1) amilose, 20% a 30% dos grânulos de amido, que consistem em cadeias lineares de alfa-(1-4-D-glicose); e (2) amilopectina, que consiste de cadeias ramificadas de unidades de alfa-(1-4-D-glicose) interligadas por alfa-(1-6-D-glicose ligada), na proporção de 70%-80%. Várias modificações de amido foram desenvolvidas para melhorar seu caráter hidrofílico. Amidos nativos e modificados foram utilizados como matéria-prima na preparação de hidrogéis biodegradáveis para aplicações

41 Id. *ibid.*

42 Dragan (2014).

43 Id. *ibid.*

44 Id. *ibid.*, Siqueira (2019).

biomédicas.⁴⁵ Para muitas aplicações, hidrogéis multicomponentes como semi-IPNs ou IPNs mostraram propriedades mecânicas interessantes e taxas de respostas mais rápidas em processos de difusão de solutos do que os hidrogéis não interpenetrantes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Hidrogéis são materiais de inovação, altamente adaptáveis para uma série de aplicações. O desenvolvimento de materiais “inteligentes” no mundo moderno tem sido uma demanda atual e importante. Neste contexto, os hidrogéis de celulose podem ser utilizados em aplicações modernas e que podem trazer inúmeros benefícios. Aliado à versatilidade, o custo para a produção desses materiais é interessante. Adicionalmente, as aplicações especificamente voltadas para a retenção de água em solo e liberação controlada de macro e micronutrientes são uma necessidade para a produção de alimentos e outros produtos agrícolas com menor consumo de água. Ainda, a construção de hidrogéis a baixo custo para atender à demanda de uma população que dispõe de poucos recursos e acesso a materiais médicos de alto custo, deve ser igualmente destacada. Com base nos trabalhos de pesquisa realizados no campo dos hidrogéis, existem enormes potenciais para estudos, e estudos futuros podem incluir a nova metodologia de preparação de hidrogéis com grupos funcionais personalizados, adicionados às matrizes poliméricas projetados para suas novas aplicações. Hidrogéis biocompatíveis e atóxicos devem ser explorados para dispositivos de liberação controlada de medicamentos (*drug delivery*), implantes biomédicos e como moléculas para engenharia tecidual e terapia gênica. Neste contexto, não restam dúvidas sobre a importância atual e futura de materiais como os hidrogéis derivados de celulose.

REFERÊNCIAS

- BUWALDA, S. J.; BOERE, K. W. M.; DIJKSTRA, P. J.; FEIJEN, J.; VERMONDEN, T.; HENNINK, W. E. Hydrogels in a historical perspective: from simple networks to smart materials. *Journal Controlled Release*, v. 190, p. 254-273, 2014.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- DANTAS, P. A. *Géis superabsorventes de propionato acetato de celulose e acetato de celulose: síntese, caracterização e liberação controlada de pesticida*. 2011. Dissertação

⁴⁵ Dragan (2014).

(Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

DANTAS, P. A.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of a new cellulose acetate-propionate gel: crosslinking density determination. *Open J. P. Chemistry*, v. 2, p. 144-151, 2012.

DRAGAN, E. S. Projeto e aplicações de hidrogéis de rede de polímeros interpenetrantes: uma revisão. *Chemical Engineering Journal*, v. 243, p. 572-590, 2014.

FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.

HANSEN, C. M. *The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: their importance in surface coating formulation*. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.

HASAN, A. M. A.; ABDEL-RAOUEF, M. E. S. *Cellulose-based superabsorbent hydrogels*. Nova York: Springer, 2019.

HENNINK, W.; NOSTRUM, C. F. Novos métodos de reticulação para projetar hidrogéis. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 54, p. 13-36, 2002.

HILDEBRAND, J.; SCOTT, R. *The solubility of non-electrolytes*. 3. ed. Nova York: Reinhold Publishing Corp., 1949.

LOHANI, A.; SINGH, G.; BHATTACHARYA, S. S.; VERMA, A. Interpenetrating polymer networks as innovative drug delivery systems. *Journal of Drug Delivery*, v. 2014, p. 1-11, 2014.

MULAKKAL, M. C.; TRASK, R. S.; TING, V. P.; SEDDON, A. M. Responsive cellulose-hydrogel composite ink for 4D printing. *Materials and Design*, v. 160, p. 108-118, 2018.

OLIVEIRA, V. *Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose utilizando o dianidrido do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico e o dianidrido da 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico como agente reticulante*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, W. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 50, p. 27-46, 2000.

PEPPAS, N. A.; KHARE, A. R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 11, p. 1-35, jul./ago. 1993.

POLANOWSKI, P.; JESZKA, J. K.; MATYJASZEWSKI, K. Modeling of branching and gelation in living copolymerization of monomer and divinyl cross-linker using dynamic lattice liquid model (DLL) and Flory-Stockmayer model. *Polymer*, v. 51, n. 25, p. 6084-6092, 2010.

SENNA, A. M.; MENEZES, A. J.; BOTARO, V. R. Study of the crosslinking density in superabsorbent gels obtained from cellulose acetate. *Polímeros*, v. 23, n. 1, p. 59-64, 2013.

SENNA, A. M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. *Carbohydrate Polymers*, v. 114, p. 260-268, 2014.

SIQUEIRA, P. F. *Preparação e caracterização de géis de alginato, quitosana e nanoceluloses para aplicações biomédicas*. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

SIQUEIRA, P.; SIQUEIRA, E.; DE LIMA, A.; SIQUEIRA, G.; PINZÓN-GARCIA, A.; LOPES, A.; SEGURA, M.; ISAAC, A.; PEREIRA, F.; BOTARO, V. Three-dimensional stable alginate-nanocellulose gels for biomedical applications: towards tunable mechanical properties and cell growing. *Nanomaterials*, v. 9, n. 1, p. 78, 2019.

STEPTO, R. F. T. *Polymer networks principles of their formation structure and properties*. Londres: Blackie Academic & Professional, 1998.

VLIEBERGHE, S. V.; DUBRUEL, P.; SCHACHT, E. Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: a review. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 5, p. 1387-1408, 2011.

VOGEL, A. I. Fundamental theoretical principles of reactions in solution. In: VOGEL, A. I. *Textbook of quantitative chemical analysis*. Londres: Longman Scientific & Technical Press, 1989. p. 56.

WICHTERLE, O.; LIM, D. Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, v. 185, p. 117-118, 1960.