

## DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS HÍBRIDOS COM CAPACIDADE AUTORREGENERATIVA

Bruna Da Costa Buzatto (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Andrelson Wellington Rinaldi, Emerson Marcelo Giroto (Orientador), e-mail:emgirotto@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/  
Departamento de Química.

**Área de avaliação: Química / Subárea: Química Inorgânica.**

**Palavras-chave:** Hidrogéis; polímeros; autorregeneração.

### RESUMO

Hidrogéis são formados por redes flexíveis de polímeros hidrofílicos, química ou fisicamente reticuladas, capazes de absorver e reter grande quantidade de água, sem perder a sua forma tridimensional. Sua estrutura pode ser otimizada com a inserção de materiais inorgânicos em suas composições, sempre visando o sinergismo das estruturas e melhorar suas propriedades. Os principais objetivos desse projeto envolveram a modificação, a síntese, e a caracterização de hidrogéis, visando à formação e a inserção da hidroxiapatita em matérias biocompatíveis a base de pectina que apresentem capacidade de autorregeneração.

### INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são mundialmente conhecidos e utilizados em indústrias de vários segmentos e tem propiciado avanços em diversas áreas do conhecimento. O uso mais abundante desse material fica restrito a polímeros sintéticos e semissintéticos provenientes de fontes não renováveis e/ou com ciclo de renovação longo, e.g. o petróleo. Isso tem feito aumentar o interesse pelo desenvolvimento de materiais naturais e biopolímeros, pois biopolímeros são polímeros/copolímeros produzidos a partir de fontes renováveis, como a cana de açúcar e o milho, (ANDREESSEN et al., 2019). Os biopolímeros são materiais produzidos a partir de matéria viva com unidades nanométricas, e.g. sacarídeos, ácidos nucleicos e aminoácidos. Esses materiais podem ser empregados na indústria alimentícia e farmacêuticas (GEORGE et al., 2020). Além dos biopolímeros, outros materiais que podem ser explorados vastamente com aplicabilidade na área biomédica são os hidrogéis.

Os hidrogéis são redes tridimensionais poliméricas, formadas a partir de reticulações. Estes materiais se imersos em líquidos termodinamicamente compatíveis sofrem relaxamento em suas cadeias, variando sua elasticidade ao absorver líquido. Este é um processo chamado de intumescimento, e é atribuído ao hidrogel devido à presença de grupos altamente hidrofílicos em sua cadeia principal (FREITAS, 2016).

A pectina (PEC) é um polissacarídeo natural extraído principalmente do bagaço da maçã, é um componente comum em hidrogéis. Suas propriedades e funções variam conforme a fonte. O poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético obtido a partir do acetato de vinila, e pode render hidrogéis com propriedades de autorregeneração. Estes, por sua vez, possuem habilidades de reparo de danos (autorregeneração) similar a utilizada pela pele humana, o que pode aumentar o potencial de aplicação do material (SUN et al., 2020).

Diante do exposto, a proposta deste trabalho é sintetizar e caracterizar hidrogéis à base de PEC e PVA e avaliar a capacidade autorregenerativa.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Modificação da pectina*

A modificação química da PEC com metacrilato de glicidila (GMA) foi realizada a partir da solubilização de 4,0 g de PEC em 160 mL de água deionizada, o pH foi ajustado para 3,5 com HCl. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de GMA e a solução foi mantida sob agitação constante por 24 h a 60°C. Após esse período a mistura foi arrefecida até temperatura ambiente, e a PEC modificada foi precipitada em etanol. A PCM modificada foi liofilizada, e parte submetida para análises e o restante armazenado para a síntese dos hidrogéis.

### *Modificação do PVA*

A modificação do PVA com GMA, se deu a partir da adição de 3,0 g de PVA em 100 mL de água deionizada, que permaneceu sob agitação magnética constante à 65°C até completa solubilização. Posteriormente, ajustou-se o pH para 10,5 com solução de NaOH 1,0 molL<sup>-1</sup>. Então, adicionou-se 2,4 mL de GMA e a solução permaneceu sob agitação constante a 65°C por 24 h. Por fim, o material foi precipitado em acetona, filtrado e armazenado em acetona sob refrigeração. O PVA modificado foi liofilizado, e parte submetida para análises e o restante armazenado para a síntese dos hidrogéis.

### *Síntese do hidrogel*

A síntese dos hidrogéis foi realizada vislumbrando a obtenção de materiais autorregenerativos. Desta maneira, utilizou-se PVA-M em busca primeiramente de obter um hidrogel autorregenerativo e, em seguida, variaram-se quantidades de PEC (Tabela 1), a fim de avaliar suas influências nas propriedades e aplicações do hidrogel.

**Tabela 1- Proporção de materiais utilizados na síntese dos hidrogéis.**

Hidrogéis	PVA (g)	PEC (g)
1	0,75	0,25
2	0,50	0,50
3	0,25	0,75

Fonte: Autor (2023)

As sínteses dos hidrogéis: Em um béquer contendo 5,0 mL de água aquecida à 60°C foram adicionados o PVA-M e a PEC-M (Tab. 1) que permaneceram sob agitação até completa solubilização. Posteriormente, foram adicionados 0,35 mL de N,N-dimetilacrilamida (DMAAm) e 0,037 g de persulfato de sódio (NaPS) para iniciar a reação. Após a adição do iniciador, os géis foram mantidos a temperatura constante por 30 min, tempo suficiente para ocorrer a reação de formação do hidrogel.

### **Estudo do intumescimento do hidrogel**

Os estudos de intumescimento foram realizados em soluções com diferentes pHs, 2,2; 5,0 e 7,3. Para determinar o grau de intumescimento (Q), os hidrogéis secos foram cortados e pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em diferentes pHs e temperatura controlada à 37°C. Em tempos específicos foram pesados, retirando-se o excesso de água da superfície com papel, e este procedimento se deu até os hidrogéis alcançar massa constante.

### **Caracterizações**

#### *Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de FTIR foram obtidos no *Thermo Fisher Scientific modelo Nicolet iZ10* operando em ATR para coletar 64 scans com resolução de 4x.

#### *Propriedades mecânicas*

Estas foram determinadas através do equipamento *LLOYD INSTRUMENTS LR 10K plus*, em modo de compressão.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

A modificação do PVA e da PEC foi elucidada a partir das análises de FTIR. Nos espectros das amostras de PVA e PVA-M, observou-se a presença das bandas na região de 1715  $\text{cm}^{-1}$  característica do estiramento da carbonila em ambos os espectros, assim como, a banda em 1100  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-O presente em éster. Nos espectros de FTIR para a PEC e PEC-M, verificou-se a presença das bandas de C=O e C=C em 1750  $\text{cm}^{-1}$  e 1650  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, evidenciando a modificação.

A partir do grau de intumescimento foi possível determinar a quantidade de água que o hidrogel absorveu, para isso realizou-se uma curva na qual varia a quantidade de água absorvida (g/g) em relação ao tempo (min) de absorção em pHs 2,2, 5,5 e 7,4. A partir do gráfico constatou-se que quanto maior a quantidade de PEC inserida no hidrogel, maior foi sua absorção. Verificou-se também que, os hidrogéis intumesceram mais em pH 7,4. Isto ocorreu devido à predominância dos grupos carboxila (-COOH) da pectina no meio, pois como grupos  $-\text{NH}_2$  aceitam prótons, e se tornam  $-\text{NH}_3^+$ , em condições ácidas, os grupos -COOH responsáveis pela interação, reduzem a densidade de carga, o que faz com que a rede se encolha.

Vale ressaltar que os parâmetros associados à cinética de intumescimento são importantes no entendimento mecânico do processo de difusão da água para o

interior dos hidrogéis. A partir das curvas obtidas para hidrogéis em diferentes meios de intumescimento foi possível obter os valores de  $n$  e  $k$  para cada curva. O transporte do solvente para o interior do hidrogel foi fortemente influenciado pelas concentrações usadas na síntese do hidrogel. Sendo assim,  $n$ , foi diretamente proporcionais ao grau de intumescimento ( $Q$ ) dos hidrogéis.

Pode-se observar que os maiores valores para os parâmetros associados a propriedades mecânicas foram obtidos para hidrogéis com baixos valores de grau de intumescimento. Isto está relacionado com a flexibilidade das redes poliméricas, o que é diretamente relacionado com a quantidade de água adsorvida pelo hidrogel. Vale destacar, que a água no meio tende a diminuir a elasticidade e a resistência dos hidrogéis, variando segundo o  $Q$  do hidrogel.

Vale destacar que após a síntese e as análises os hidrogéis foram cortados em dois, separados e reaproximados e em seguida observados por alguns dias. No geral, os hidrogéis precisaram de 5 dias para se regenerarem, em temperatura ambiente ( $28 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Após este período o hidrogel nestas proporções não apresentou capacidade autorregenerativa satisfatório.

## CONCLUSÃO

A partir dos resultados é possível concluir que a PEC e o PVA foram funcionalizados com sucesso, e foi possível constatar por meio de FTIR a inserção dos grupos específicos que propiciam a formação dos hidrogéis. A análise ocular mostrou que os hidrogéis não se autorregeneraram. Com isto, quando acondicionados ao teste mecânico de compressão notou-se elevada elasticidade e resistência em todos os hidrogéis, contudo os hidrogéis de PEC e PVA são mais elásticos. Ao avaliar o intumescimento foi constatado que, maiores quantidades de PEC inserida no hidrogel, maior foi a absorção de água.

## AGRADECIMENTOS

1392/2022 – PIBIC-UEM, Universidade Estadual de Maringá, CNPQ, Fundação Araucária e ao Rinaldi Research Group.

## REFERÊNCIAS

ANDREESSEN, C.; STEINBÜCHEL, A. "Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives". **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 1, p. 143–157, 2019.

GEORGE, A. *et al.*, "A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites". **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 329–338, 2020.

FREITAS, J.S. "**Fotodegradação de hidrogel de poli(acrilamida) na presença de íon para uso na agricultura**". 78 p. Dissertação (Mestrado) – Área de concentração em Saneamento Ambiental, Universidade federal de Lavras, Lavras, 2016.



SUN, X.; LUO, C.; LUO, F. Preparation and properties of self-healable and conductive PVA-agar hydrogel with ultra-high mechanical strength. **European Polymer Journal**, v. 124, p. 109465, 5 fev. 2020.