

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Natália Maria Borges Ladeira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS
À BASE DE QUITOSANA COM POTENCIAIS APLICAÇÕES
NA AGRICULTURA**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ ICEX/ DQ 1.388
D. 756

Natália Maria Borges Ladeira

**Preparação e caracterização de hidrogéis à base
de quitosana com potenciais aplicações na agricultura**

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

Orientador: Fabiano Vargas Pereira

Coorientador: Cláudio Luis Donnici

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

L154p Ladeira, Natália Maria Borges
2020 Preparação e caracterização de hidrogéis à base de
D quitosana com potenciais aplicações na agricultura
[manuscrito] / Natália Maria Borges Ladeira. 2020.
[xi], 83 f. : il.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.
Coorientador: Claudio Luis Donnici.

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

1. Físico-química - Teses 2. Hidrogéis - Teses 3.
Quitosana - Teses 4. Química agrícola - Teses 5.
Agricultura - Teses I. Pereira, Fabiano Vargas,
Orientador II. Donnici, Claudio Luis, Coorientador III.
Título.

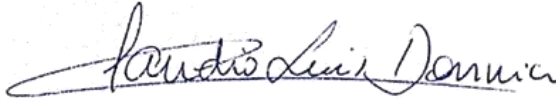
CDU 043

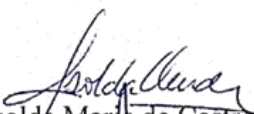
"Preparação e Caracterização de Hidrogéis à Base de Quitosana com Potenciais Aplicações na Agricultura"

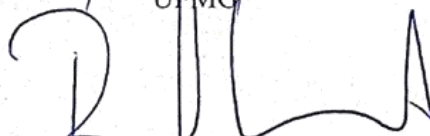
Natália Maria Borges Ladeira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador
UFMG


Prof. Claudio Luis Donnici - Coorientador
UFMG


Profa. Isolda Maria de Castro Mendes
UFMG


Prof. Rochel Montero Lago
UFMG

Belo Horizonte, 20 de fevereiro de 2020.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, meu irmão e minha avó pelo apoio incondicional em todos os momentos. Mais uma vez, essa vitória é por vocês e pra vocês!

Agradeço ao professor Fabiano Vargas por todos os ensinamentos, disposição e compreensão no âmbito acadêmico e na relação orientador – orientando. Ao professor Cláudio Luis Donnici pelas contribuições, apoio e todo bom humor durante esse tempo.

À CAPES e à CNPq pelo fomento e luta pela ciência no Brasil em tempos de crise.

Ao pessoal do lab 209, em especial ao Beloça, companheiro de todas as horas e responsável pelos momentos de descontração nos experimentos. Aos bons professores que tive oportunidade de conviver, obrigada pelos ensinamentos e por me inspirarem nessa carreira de cientista, tão árdua. Aos nem tão bons assim agradeço por me mostrarem o tipo de profissional que não devo me tornar. Um agradecimento especial à Alessandra, que tanto me apoiou quando necessário! Você faz muita falta na pós!

Ao Rapha, por entender e compartilhar da minha incomensurável paixão pela Química. Não tenho palavras pra descrever quão grata sou pela nossa amizade e todas as discussões, contribuições e filosofias acerca da termodinâmica da vida! Meu amor por você é igual a entropia do universo, sempre crescente! Aos demais amigos da UFMG, obrigada por serem, de alguma forma, válvulas de escape diárias de toda pressão, cobrança e stress da vida acadêmica.

Aos meus alecrins dourados, obrigada pelo apoio! Um agradecimento especial aos meus amores verdadeiros, Ju, Je, e ao Diogo, Dinili e 22co que me acompanharam de pertinho durante esses 2 anos. Que sorte a minha ter a compreensão de vocês nas minhas (tantas) ausências, o reconhecimento nas minhas vitórias, o apoio quando cansei e, acima de tudo, o incentivo constante nas minhas escolhas profissionais! Essa vitória também é pra vocês! A todos os outros amigos que participaram de alguma forma, muito obrigada!

*“Nada destrói tanto o despotismo
como a ciência e os talentos.”*

(Autor desconhecido)

RESUMO

Hidrogéis absorventes são classificados como estruturas tridimensionais constituídas por polímeros reticulados que têm capacidade de absorver e liberar, controladamente, grandes quantidades de água, nutrientes e substâncias iônicas, sem dissolver-se. Polímeros biodegradáveis de quitosana e derivados vem sendo estudados como potenciais otimizadores de drenagem e disponibilidade de água no solo. Nesse trabalho, sintetizou-se a carboximetilquitosana (CMQ) e posteriormente preparou-se hidrogéis à base de quitosana e CMQ com reticulantes do tipo diisocianato em 6 proporções mássicas. A CMQ foi caracterizada através de espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, difração de raios X, termogravimetria e potencial zeta e o produto obtido é menos cristalino e mais hidrofílico que a quitosana. Os hidrogéis obtidos a partir de quitosana e CMQ foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e submetidos a ensaios de inchamento em diferentes pHs e de absorção de fertilizantes do tipo NPK. Os resultados confirmaram o entrecruzamento das cadeias poliméricas através da identificação da formação de grupos ureia nos espectros de FTIR e mostraram a diferença de suas estruturas antes e após o inchamento. Os hidrogéis de quitosana não apresentaram absorção de água tão significativa quanto os hidrogéis de CMQ. As amostras CMQ02 e CMQ05 tiveram capacidade de absorção de água da ordem de $60\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Os ensaios de absorção de NPK mostraram que a amostra CMQ05 foi capaz de absorver aproximadamente 200mg de fertilizante por g de hidrogel. Os resultados obtidos sugerem que os hidrogéis preparados são promissores, devido a sua potencial biodegradabilidade e pelo fato de terem sido preparados através de metodologias simples e rápidas e utilizando água como solvente de reação.

Palavras-chave: quitosana, carboximetilquitosana, hidrogéis, agricultura.

ABSTRACT

Absorbent hydrogels are classified as three-dimensional structures made up of polymers that are capable of absorbing and releasing, in a controlled manner, large amounts of water, nutrients and ionic substances, without dissolving, when subjected to a crosslinking process. Biodegradable polymers of chitosan and derivatives have been studied as potential optimizers for drainage and water availability in the soil. In this work, carboxymethyl chitosan (CMC) was synthesized and subsequently chitosan and CMC-based hydrogels were prepared with diisocyanate crosslinkers in 6 mass proportions. CMC was characterized by spectroscopy in the infrared region, elemental analysis, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and zeta potential and the obtained product is less crystalline and more hydrophilic than chitosan. The hydrogels were characterized by spectroscopy in the infrared region, thermal analysis, scanning electron microscopy and subjected to swelling tests at different pHs and absorption of NPK fertilizers. The results confirmed the crosslinking of the polymer chains by identifying the formation of urea groups in the FTIR spectra and showed the difference in their structures before and after swelling. Chitosan hydrogels did not show significant water absorption, while CMC02 and CMC05 samples had a water absorption capacity of 60 g.g^{-1} . The NPK absorption tests showed that the CMC05 sample was able to absorb approximately 200mg of fertilizer per gram of hydrogel. The study presented is a good start for the development of hydrogels with potential biodegradability prepared through simple and fast methodologies and using water as a reaction solvent.

Keywords: chitosan, carboxymethyl chitosan, hydrogels, agriculture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de artigos publicados com o termo ‘hydrogels’ em função do tempo	7
Figura 2. Representação típica da estrutura de hidrogéis a) químicos e b) físicos	8
Figura 3. Classificação de hidrogéis segundo interação polimérica:	9
Figura 4. Mecanismo de funcionamento de hidrogéis na agricultura	13
Figura 5. Representação da estrutura primária da quitina	14
Figura 6. Esquema de conversão da quitina em quitosana.....	15
Figura 7. Esquema de formação do derivado N,O-carboximetilquitosana	18
Figura 8. a) estrutura do HDI e hidrogéis de b) quitosana e c) CMQ reticulados com HDI	20
Figura 9. Sugestão de mecanismo para O-carboximetilação da quitosana	29
Figura 10. Intumescimento aparente de a) quitosana e b) CMQ.....	30
Figura 11. Espectros de FTIR-ATR para amostras de quitosana e CMQ	32
Figura 12. Difractogramas da quitosana e CMQ	34
Figura 13. Curvas de TG obtidas para amostras de quitosana e CMQ	35
Figura 14. Curvas de dTG para amostras de quitosana e CMQ.....	36
Figura 15. Espectros de FTIR-ATR da quitosana e do hidrogel QUI75	41
Figura 16. Espectros de FTIR-ATR para hidrogéis de quitosana	41
Figura 17. Aparência da amostra QUI05 antes e após o inchamento a 25°C e em pH = 7.....	43
Figura 18. Curvas de cinética de absorção para hidrogéis de quitosana a 25°C em pH = 7	43
Figura 19. Curva TG dos hidrogéis em atmosfera inerte	46

Figura 20. Curvas dTGs dos hidrogéis de quitosana em atmosfera inerte	46
Figura 21. Imagens de MEV em diferentes magnificações para amostra QUI30: a), b), c) – material seco d), e), f) – material inchado.....	48
Figura 22. Espectros de FTIR-ATR da CMQ e do hidrogel CMQ75	52
Figura 23. Espectros de FTIR-ATR para hidrogéis de CMQ	52
Figura 24. Aparência da amostra CMQ02 antes e após o inchamento a 25°C e em pH = 7	54
Figura 25. Curvas de cinética de absorção para hidrogéis de CMQ a 25°C e em pH = 7.....	55
Figura 26. Curvas TGs dos hidrogéis de CMQ em atmosfera inerte	57
Figura 27. Curvas dTG dos hidrogéis de CMQ em atmosfera inerte.....	57
Figura 28. Imagens de MEV em diferentes magnificações para amostra CMQ05: a), b), c) – material seco d), e), f) – material inchado.....	59
Figura 29. Curva analítica de soluções de NPK comercial	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades de HDI adicionadas na preparação dos hidrogéis de quitosana e CMQ	25
Tabela 2. Composição elementar das amostras de quitosana e CMQ	33
Tabela 3. Proporção mássica HDI/ quitosana dos hidrogéis de quitosana	39
Tabela 4. Inchamentos em diferentes pHs para hidrogéis de quitosana a 25°C	43
Tabela 5. Proporção mássica HDI/ CMQ dos hidrogéis de CMQ.....	50
Tabela 6. Inchamentos em diferentes pHs para hidrogéis de CMQ a 25°C	54
Tabela 7. Massas dos hidrogéis secos antes e após intumescimento em solução de NPK.....	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação, origem e exemplos de biopolímeros	5
Quadro 2. Classificação de hidrogéis segundo suas propriedades	10
Quadro 3. Algumas aplicações da quitosana	17
Quadro 4. Algumas propriedades da CMQ e aplicações relacionadas	19

LISTA DE ABREVIATURAS

CMQ	Carboximetilquitosana
CHN	análise elementar
CTAB	brometo de cetrimônio
DRX	difração de raios X
DTG	derivada da análise termogravimétrica
FTIR	espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
FTIR-ATR	espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier - análise por reflectância total atenuada
HDI	diisocianato hexano
IPN	multipolymer interpenetrating polymeric
MEV	microscopia eletrônica de varredura
N,O-CMQ	N,O-carboximetilquitosana
N-CMQ	N-carboximetilquitosana
NPK	nitrogênio - fósforo – potássio
O-CMQ	O-carboximetilquitosana
PCL	Prolicaprolactona
pH	potencial hidrogeniônico
PHB	Polihidroxibutirato
pKa	constante de acidez
PLA	Poliacidolático
POE	polióxido de etileno
TG	análise termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Polímeros.....	3
2.2. Hidrogéis.....	6
2.2.1. <i>Definição e histórico</i>	6
2.2.2. <i>Classificações e propriedades</i>	7
2.2.3. <i>Hidrogéis biodegradáveis</i>	11
2.2.4. <i>Aplicações</i>	12
2.3. Quitina e quitosana.....	13
2.4. Carboximetilquitosana.....	18
2.5. Reticulação com isocianatos bifuncionais.....	20
3. OBJETIVOS	23
3.1. Objetivo Geral.....	23
3.2. Objetivos Específicos.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Reagentes utilizados.....	24
4.2. Síntese da carboximetilquitosana.....	24
4.3. Preparação de hidrogéis.....	25
4.4. Análises estruturais e morfológicas.....	26
4.4.1. <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	26
4.4.2. <i>Difração de raios X</i>	26
4.4.3. <i>Análise térmica</i>	26
4.4.4. <i>Análise Elementar</i>	27
4.4.5. <i>Potencial Zeta</i>	27
4.4.6. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	27

4.5.	Ensaio de capacidade e cinética de absorção de água.....	28
4.6.	Ensaio de absorção e liberação de fertilizantes do tipo NPKs.....	28
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1.	Síntese de O-CMQ	29
5.1.1.	<i>Caracterização estrutural.....</i>	<i>31</i>
5.1.2.	<i>Caracterização morfológica.....</i>	<i>33</i>
5.2.	Hidrogéis de quitosana	39
5.3.	Hidrogéis de CMQ	50
5.4.	Absorção e liberação de NPKs.....	61
6.	CONCLUSÕES	64
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais, que é uma das principais vertentes do desenvolvimento tecnológico, busca cada vez mais por precursores que possam ser aplicados em diversas áreas tais como biomedicina, engenharias e agricultura. Nesse contexto, a utilização de polímeros tornou-se crescente nas últimas décadas uma vez que a possibilidade de modificá-los superficialmente através de reações químicas faz com que esses materiais se tornem versáteis (TRSIC, FRESQUI, PAWLICK, 2013). Entretanto, o uso exacerbado de polímeros sintéticos e seu consequente descarte promoveram o aumento da poluição, visto que esses compósitos se decompõem lentamente. Como forma de minimizar impactos ambientais, pesquisadores começaram a investir no estudo de biopolímeros e/ou polímeros biodegradáveis, que podem ser obtidos a partir de sínteses ou através de uma gama de materiais de origem renovável (SILVA *et al.*, 2009), (REBELO, FERNANDES, FANGUEIRO, 2017).

Hidrogéis são classificados como redes tridimensionais de polímeros que, após o processo de reticulação, têm capacidade de absorver e liberar grandes quantidades de água e íons sem dissolver-se (CHANG *et al.*, 2010). Utilizado em diversos segmentos tecnológicos, esses materiais ganharam destaque na agricultura pela sua capacidade de aumentar a aeração do solo e reduzir a perda de nutrientes por lixiviação, o que potencializa o crescimento do sistema radicular e o desenvolvimento das plantas. Nesse cenário, o uso de hidrogéis biodegradáveis pode se tornar uma alternativa frente à utilização de hidrogéis não biodegradáveis devido à aliança entre suas propriedades e abundância de precursores à biocompatibilidade (OTTENBRITE; HUANG; PARK, 1996).

A quitosana, um dos polímeros mais abundantes da natureza, é um polissacarídeo biodegradável insolúvel em água que pode ser obtida através de resíduo de atividade industrial e, dentre outras aplicações, tem sido utilizada na produção de hidrogéis biodegradáveis (EL MOUADEN *et al.*, 2018). Modificações superficiais desse precursor têm sido estudadas a fim de se melhorar sua hidrofiliabilidade, como é o caso da introdução de grupos carboximetil em sua estrutura para produção da carboximetilquitosana. Dentre os diferentes agentes de reticulação de hidrogéis, isocianatos bifuncionais são alternativas interessantes porque ao reagirem com a quitosana e seus derivados, formam grupos ureia na matriz polimérica, que são pouco tóxicos e potencialmente biodegradáveis (NGAH, ENDUD, MAYANAR, 2002).

Todos os anos, milhares de toneladas de biomassa oriundas de diversos meios industriais diferentes são gerados no planeta, de modo que o desenvolvimento tecnológico de novos materiais de origem renovável se faz cada vez mais necessário. O Brasil destaca-se pela sua intensa atividade industrial e agrícola, tal que a quantidade de subprodutos orgânicos gerados em vários setores da sociedade é considerável e demanda atenção especial para a forma como serão reutilizados.

Frente a essas considerações, o objetivo desse trabalho foi produzir hidrogéis de quitosana e carboximetilquitosana, potencialmente biodegradáveis, reticulados com um isocianato bifuncional, que sejam capazes de absorver e liberar água e nutrientes. Além disso também se estudou o comportamento desses compósitos frente a soluções de fertilizantes comerciais do tipo NPK. Todas as funcionalizações e reticulações foram caracterizadas e o comportamento dos hidrogéis foi estudado a partir de ensaios controlados de inchamento. A relevância científica do projeto está no uso da quitosana, um subproduto, como precursor para síntese de materiais com interesse tecnológico a partir de reações que ainda são pouco estudadas. Ademais, os hidrogéis preparados apresentam potencial capacidade para aplicação na agricultura, tornando-se possíveis substitutos dos hidrogéis comerciais oriundos de precursores não renováveis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros

Polímeros são macromoléculas que contém átomos unidos através de ligações covalentes distribuídos em estruturas longas e flexíveis, cujo esqueleto principal consiste em uma série de átomos de carbono saturados ou insaturados. Os grupos funcionais adicionais podem participar de ligações laterais com diversos grupos que estejam posicionados de forma adjacente à cadeia principal. Essas moléculas longas são compostas de unidades que se repetem, denominadas *meros*; dessa forma, o termo *polímero* significa cadeia com muitos *meros*. Por muitos séculos, polímeros naturais derivados de plantas e animais tais como borracha, seda e algodão têm sido utilizados na sociedade. Além deles, enzimas, celulose e outros foram relatados como compostos essenciais em processos biológicos e fisiológicos.

Os polímeros podem ser classificados estruturalmente como homopolímeros, quando todas as suas unidades de repetição são do mesmo tipo, ou como copolímeros, quando as cadeias são compostas por monômeros diferentes. Além disso, polímeros bifuncionais possuem duas ligações ativas pelas quais ocorre a propagação de sua estrutura molecular. Quanto mais longo, maior o peso molecular médio do composto, determinado a partir da medição de propriedades físicas ou a partir do seu grau de polimerização, que representa o número médio de unidades mero na cadeia (TRSIC, FRESQUI, PAWLICK, 2013). As propriedades dos polímeros estão intrinsicamente relacionadas aos seus elementos estruturais e métodos de formação, de maneira que a sua grande e diversa capacidade de funcionalização nas posições adjacentes à cadeia principal permite que essa classe de compostos seja altamente versátil.

No século passado, a indústria tecnológica foi revolucionada com o advento de polímeros sintéticos, produzidos a custos mais baixos e com propriedades satisfatórias. Assim, plásticos começaram a substituir peças metálicas e outros materiais tradicionais como a madeira e cerâmica em diversos setores industriais.

Apesar de serem leves, resistentes a corrosão e processados em condições mais brandas que os demais materiais, os polímeros sintéticos, por serem obtidos do petróleo, que é um recurso não renovável, possuem decomposição lenta. Assim, o uso exacerbado de plástico, principalmente descartáveis, tornou-se um problema ambiental uma vez que o volume de resíduos produzidos cresceu exponencialmente, incentivando as emissões de gás carbônico e sulfatos oriundos da incineração desses compostos (BRITO *et al.*, 2011).

Nesse contexto de poluição, biopolímeros surgem como possíveis substituintes dos compósitos sintéticos (SILVA *et al.*, 2009). O termo biopolímero é referente a moléculas de cadeias longas e seus derivados que ocorrem naturalmente ou são baseados em compostos biológicos. Como a matéria prima é de origem renovável, espera-se que no final de sua vida útil haja degradação do material, de forma que a quantidade de resíduos gerada diminua consideravelmente (YATES, BARLOW, 2013). Além disso, por serem de origem natural, a maioria dos biopolímeros apresenta compatibilidade com sistemas biológicos e baixa toxicidade sem que haja alteração em suas propriedades mecânicas, o que aumenta ainda mais a relevância tecnológica desses materiais.

Dentre esses compostos, existem os biopolímeros sintéticos que possuem caráter biodegradável associado à sua estrutura química e não somente às fontes utilizadas em sua obtenção, como é o caso de alguns poliésteres como o poliácido láctico (PLA) e a policaprolactona (PCL). O PLA é um dos biopolímeros mais comercializados e é derivado de fontes renováveis como batata, cana-de-açúcar e milho, e devido às suas características de degradação, tem sido utilizado principalmente na confecção de invólucros e bens não duráveis, como é o caso de embalagens para alimentos e produtos de beleza e plásticos utilizados na agricultura. Castro-Aguirre *et al.* (2016) relatam que grandes empresas mundiais como Danone, Wal-Mart e Track & Field já substituíram parte dos polímeros oriundos de recursos não-renováveis por PLA na confecção de seus produtos (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016).

O PCL, por sua vez, é um biopolímero sintético que pode ser degradado por microorganismos e, apesar de possuir degradação lenta, tem sido promissora e estudado nas últimas décadas como precursor no desenvolvimento de tecnologias relacionadas à engenharia de tecidos e biomedicina, devido às suas propriedades viscoelásticas e de biocompatibilidade (REUL, CARVALHO, CANEDO, 2018). Shin et. al (2018) relataram o uso de blendas nanoparticuladas de PCL e polietilenoglicol como sistema encapsulante de agentes de clareamento de pele com atividade anti-melanogênica, constatando que as misturas poliméricas estabilizaram o sistema de encapsulamento e mostraram-se eficaz no uso tópico do agente de clareamento (SHIN *et al.*, 2018). De maneira geral, o Quadro 1 mostra os principais biopolímeros divididos de acordo com sua classificação.

Quadro 1. Classificação, origem e exemplos de biopolímeros

CLASSIFICAÇÃO	ORIGEM	EXEMPLOS
Polissacarídeos	Plantas/ algas	Amido (amiloses/ aminopeptinas), celulose, ágar, alginato, pectina
	Animal	Quitina, quitosana, ácido hialurônico
	Bactérias/ fungos	Dextran, poligalactosamina, celulose bacteriana, glucanos de levedura
Proteínas	Proteínas	Colágeno/ gelatina, elastano, caseína, soja, seda, albumina
Biopolímeros especiais	Diversas fontes	Goma-laca, polímeros sintéticos de gorduras e óleos naturais, nylon obtido de óleo de mamona, borracha natural
Poliésteres	Diversas fontes	PLA, PCL, POE, PHB e suas blendas

Fonte: Adaptado de (REBELO, FERNANDES, FANGUEIRO, 2017)

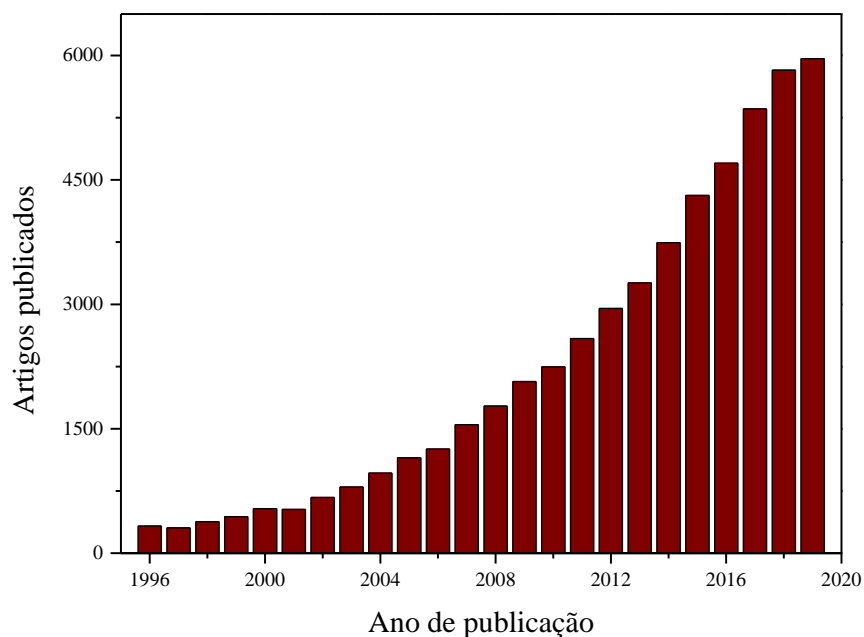
2.2. Hidrogéis

2.2.1. Definição e histórico

Preparados através de polímeros sintéticos ou naturais, hidrogéis são definidos como estruturas tridimensionais hidrofílicas que possuem cadeias entrecruzadas pela adição de um agente reticulante no meio, e são capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos em um curto espaço de tempo, de modo que seu arranjo macromolecular seja mantido e não haja dissolução do material (CHANG *et al.*, 2010). Inicialmente descritos em 1894 por um grupo alemão, os primeiros materiais com grande capacidade de absorção eram baseados em géis coloidais de óxidos de cobre e manganês (VAN BEMMELEN, 1894). Apesar de não representarem o que atualmente se define como hidrogéis, esses materiais continuaram classificados dessa maneira até 1960, quando pesquisadores prepararam compósitos que tinham capacidade de absorver água até 20 vezes o seu peso inicial (WICHTERLE, LIM, 1960). Desde então, polímeros que possuem suas cadeias reticuladas e são capazes de reter e liberar grandes quantidades de água são assim denominados.

Devido a essa propriedade de hidratação, esses materiais começaram a ser utilizados em diversos ramos industriais de forma que o interesse por essa tecnologia cresceu consideravelmente. Com o desenvolvimento do assunto, na década de 80 esses compósitos já tinham capacidade de absorver até 400 vezes o seu peso inicial a partir de matrizes poliméricas e agentes reticulantes plásticos (AHMED, 2015). A Figura 1 mostra um gráfico de artigos publicados com o termo '*hydrogels*' em função do tempo em um período de 25 anos, e o crescimento exponencial de publicações reforça a importância do tema.

Figura 1. Número de artigos publicados com o termo ‘*hydrogels*’ em função do tempo

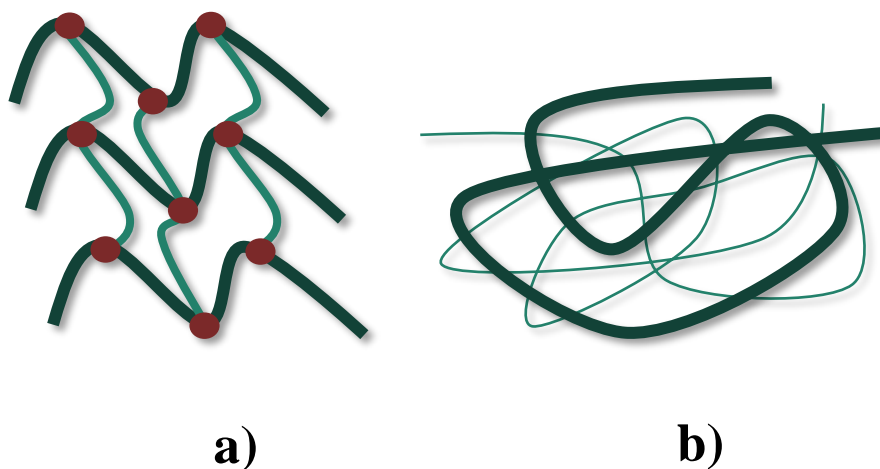


Fonte: Web of Science, em 12/12/2019.

2.2.2. Classificações e propriedades

Os hidrogéis podem ser classificados de diversas formas de acordo com suas características. Dentre essas classificações, a principal delas envolve a natureza da reticulação, de forma que existem dois grupos principais, hidrogéis químicos e físicos, e um grupo secundário formado por uma combinação dos dois tipos de entrecruzamento. Nos hidrogéis químicos, as cadeias formam ligações covalentes entre si a partir de uma molécula reticulante, gerando uma rede polimérica. Nos hidrogéis físicos, por sua vez, há somente interações eletrostáticas ou intra/ intermoleculares entre a matriz e o reticulante (GUILHERME *et al.*, 2015). A Figura 2 mostra uma representação típica da estrutura de hidrogéis químicos e físicos.

Figura 2. Representação típica da estrutura de hidrogéis **a)** químicos e **b)** físicos



Fonte: Adaptado de (SABADINI, 2015)

Hidrogéis físicos tornaram-se populares principalmente porque apresentam menor toxicidade quando comparados aos químicos devido à ausência de ligações entre a matriz polimérica e o reticulante. O entrecruzamento entre cadeias pode acontecer através de interações iônicas, cristalização/ coagulação ou pela adição de um solvente alcalino (ULLAH *et al.*, 2015).

Shu & Zhu (2000) prepararam hidrogéis à base de quitosana reticulados com tripolifosfato através de coagulação para liberação controlada de fármacos. Nesse trabalho, estudou-se a eficiência de se utilizar óleo de gergelim frio para induzir o processo de coagulação antes de se adicionar o reticulante, e o material preparado apresentou resistência mecânica 10 vezes superior àquele feito em temperatura ambiente com a mesma matriz polimérica (SHU, ZHU, 2000).

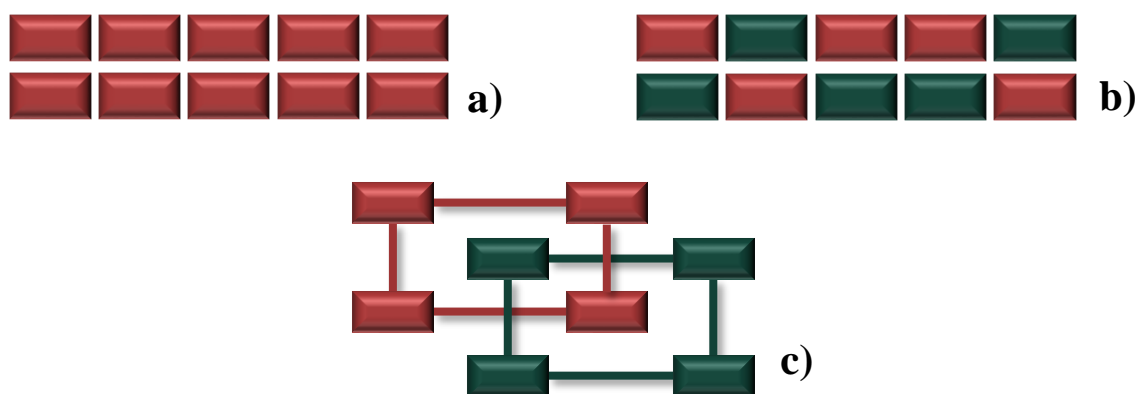
Por outro lado, a interação covalente dos hidrogéis químicos gera materiais com maior resistência. Nesse caso, a reticulação pode acontecer através da reação entre grupos funcionais da cadeia e reticulante, ou através da irradiação de alta energia, que produz radicais que podem interagir entre si na matriz polimérica.

You et. al (2019) desenvolveram um método de preparação de hidrogéis de poliacrilatos via fotopolimerização utilizando impressora 3D. No estudo, ao invés de se utilizar um feixe contínuo de luz para reticulação, houve exposição intermitente do material à radiação, diminuindo os efeitos da dispersão da luz e aumentando a acurácia da microestrutura porosa do hidrogel no momento da impressão (YOU *et al.*, 2019).

Outro tipo de classificação de hidrogéis está relacionada com sua natureza polimérica: dividem-se entre hidrogéis homopoliméricos, formados por um mesmo monômero hidrofílico, copoliméricos, formados por dois tipos de monômeros diferentes distribuídos aleatoriamente pela cadeia, onde pelo menos um deles é hidrofílico, ou hidrogéis do tipo IPN (*multipolymer interpenetrating polymeric*), onde a matriz é formada por cadeias entrelaçadas de diferentes de polímeros (GUILHERME *et al.*, 2015). As classificações de hidrogéis segundo sua natureza polimérica estão esquematizadas na Figura 3.

Figura 3. Classificação de hidrogéis segundo interação polimérica:

a) homopoliméricos b) copoliméricos e c) IPN



Wang *et al.* estudaram o uso de hidrogéis do tipo IPN baseados em HClO/ ClO⁻ e alginato de sódio para cicatrização de feridas. Além disso, investigaram também a capacidade de se controlar o teor de HClO/ ClO⁻ uma vez que, em concentrações extremas, a atividade biológica pode ser alterada por essa substância. Nesse trabalho, concluiu-se que a matriz polimérica em meios de cultura celular apresentou biocompatibilidade, capacidade de cicatrização de feridas e foi capaz de absorver parte do ácido hipocloroso presente no meio (WANG *et al.*, 2019). Além dessas classificações, hidrogéis podem ser divididos em outros subgrupos de acordo com suas propriedades, assim como resumido no Quadro 2.

Quadro 2. Classificação de hidrogéis segundo suas propriedades

CLASSIFICADO POR	TIPOS DE HIDROGEL
Entrecruzamento	Químicos ou físicos.
Métodos de preparação	Homopoliméricos, copoliméricos e do tipo IPN.
Propriedades físicas	Convencionais ou seletivos.
Carga iônica	Catiônicos, aniônicos, zwitteriônicos ou não iônicos.
Precusores	Naturais, sintéticos ou híbridos
Degradabilidade	Biodegradáveis ou não biodegradáveis

Fonte: Adaptado de (AHMED, 2015)

Como hidrogéis podem ser produzidos a partir de uma vasta combinação de fatores, incluindo tipos de matriz e reticulantes, esses materiais apresentam inúmeras propriedades interessantes além da capacidade de reter e liberar grandes quantidades de fluidos e substâncias. De maneira geral, são termicamente e mecanicamente estáveis, formam filmes finos, são porosos (o que garante alta permeabilidade), elásticos, sensíveis a pHs e à força iônica do meio e podem ser modificados superficialmente.

Suas características estão intrinsicamente relacionadas aos precursores, à natureza dos grupos funcionais encontrados na superfície e aos métodos de preparação.

2.2.3. Hidrogéis biodegradáveis

Atualmente, a maioria dos hidrogéis produzidos é a base de poliacrilatos, que apesar de serem de baixo custo e possuírem grande capacidade de absorção de água, são substâncias com baixa degradabilidade e, portanto, poluentes. Além disso, apresentam outros problemas como baixa solubilidade, excessiva cristalinidade (o que desfavorece suas propriedades termomecânicas) e toxicidade gerada pela adição de reticulantes (GUILHERME *et al.*, 2005). Todas essas características fazem com que hidrogéis sintéticos oriundos de recursos não renováveis tenham suas aplicações tecnológicas limitadas.

Nesse contexto, o desenvolvimento de hidrogéis à base de polímeros naturais que tenham características tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade e atividade microbiana surge como uma maneira de se aumentar seu leque de aplicações. Assim, o baixo custo, abundância e renovabilidade de alguns biopolímeros, naturais ou sintéticos, estimularam a produção de hidrogéis, que passam a ser aplicados em diversos contextos biológicos, como agricultura, tratamento de águas residuais, liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos (CALÓ, KHUTORYANSKIY, 2015). Dentre esses precursores, quitosana e derivados (CHATTERJEE, LEE, WOOA, 2010), amido, celulose e ágar (CHO, OOYA, 2019) têm sido comumente descritos na literatura na produção de hidrogéis. Yoshimura, Matsuo e Fujioka (2006) prepararam hidrogéis à base de celulose de algodão e anidrido succínico na presença de catalisadores via reação com NaOH, sem adição de agentes reticulantes, o que indicou a formação de grupos diéster. Além de absorverem 400 vezes o peso seco, os materiais apresentaram biodegradabilidade em 25 dias (YOSHIMURA, MATSUO, FUJIOKA, 2006).

2.2.4. Aplicações

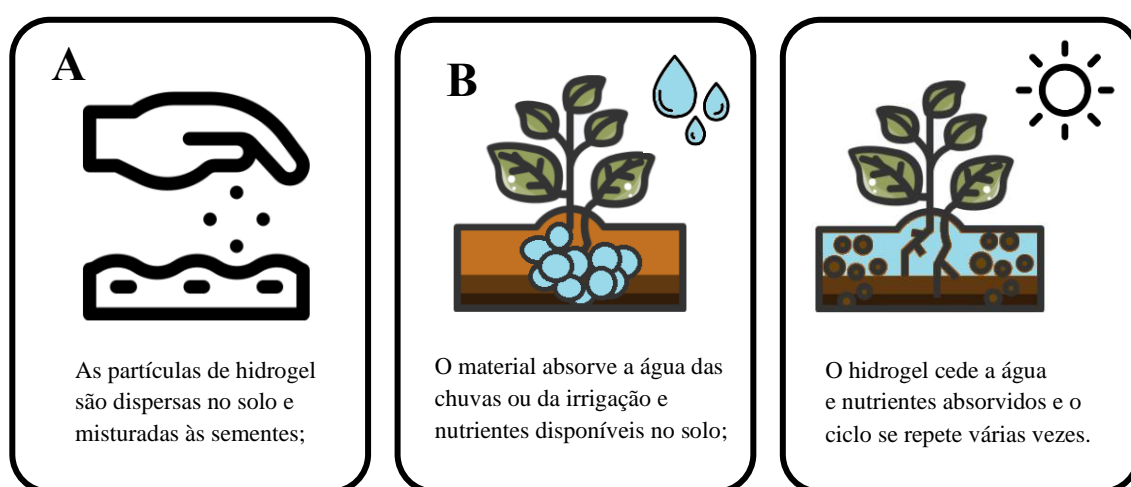
Por serem altamente versáteis, oriundos de diferentes precursores e com características variáveis, hidrogéis têm sido utilizados em diversas áreas tecnológicas relacionadas às engenharias, biologia, medicina e farmacêutica. Vlierberghe, Dubruel e Schacht discutem o uso de hidrogéis baseados em uma gama de polímeros naturais para aplicação em engenharia de tecidos humanos (VAN VLIERBERGHE, DUBRUEL, SCHACHT, 2011); Peppas & Khademhosseini relatam o uso de hidrogéis em diversas áreas biomédicas, tal como produção de lentes de contato (PEPPAS, KHADEMHOSEINI, 2016).

É sabido que a demanda crescente de alimentos incentiva a agricultura mundial, requerendo o aumento do uso de insumos e fertilizantes e de técnicas que sejam capazes de controlar a umidade do solo. A utilização de hidrogéis nesses ambientes foi inicialmente relatada na década de 50 e, desde então, essa tecnologia tem revolucionado a atividade agrícola uma vez que permite o aumento da produção com redução da utilização de água e nutrientes devido à capacidade de liberação controlada dessas substâncias.

O crescimento das plantas é afetado por diversos fatores que vão além da umidade, tais como a disponibilidade de nutrientes no solo e salinidade do meio. Sabendo-se que a cinética de inchamento e absorção de nutrientes dos hidrogéis é favorável e que a mudança de volume durante o processo diminui a lixiviação e melhora a aeração do solo, uma vez acoplados às raízes, esses materiais proporcionam melhores condições de germinação, otimizando o crescimento das plantas, minimizando a poluição do solo e de lençóis freáticos e melhorando as condições ecológicas em áreas desertificadas (NAVROSKI *et al.*, 2015). Em estudo recente, Li e Chen (2019) relataram diversos hidrogéis baseados em celulose e suas nanopartículas para aplicação na agricultura como forma de se controlar a umidade do solo e a liberação de nutrientes baseados em nitrogênio, fósforo e potássio, que são essenciais para o desenvolvimento das plantas. Comparando-se diferentes métodos de preparação, o estudo concluiu que apesar de mais rentáveis e com maiores capacidades de absorção de água, métodos químicos costumam

ser mais nocivos ao meio ambiente do que os métodos físicos, que apesar de serem mais ambientalmente amigáveis, são mais caros e elaborados. O estudo apresentou combinações entre hidrogéis de celulose e diversos reticulantes que tiveram capacidade de absorver entre 35 e 2600 vezes o seu peso seco (LI, CHEN, 2020). A Figura 4 ilustra o mecanismo de funcionamento de hidrogéis na agricultura.

Figura 4. Mecanismo de funcionamento de hidrogéis na agricultura



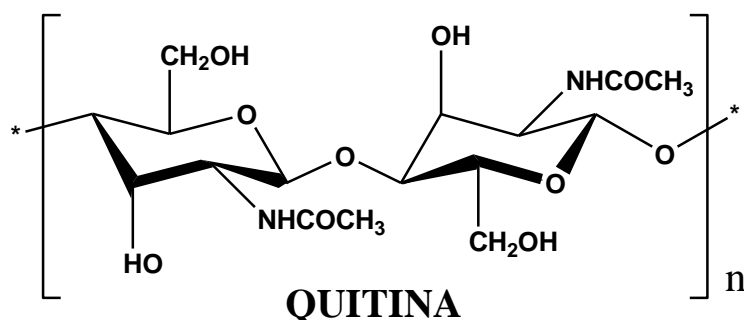
Fonte: adaptado de (ROSA, BORDADO, CASQUILHO, 1990)

2.3. Quitina e quitosana

Descoberta em 1811 por Bradconnot (DOMARD; DOMARD, 2001), a quitina é um copolímero bifuncional que pode ser encontrada em exoesqueletos de crustáceos e insetos e em paredes celulares fúngicas. Comercialmente, a maior parte desse polímero é extraída de carapaças de caranguejos e cascas de camarões oriundos de rejeitos da indústria pesqueira por meio de processos de desmineralização e desproteinação.

É um polissacarídeo de cadeia linear constituído majoritariamente por unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), assim como mostrado na Figura 5.

Figura 5. Representação da estrutura primária da quitina

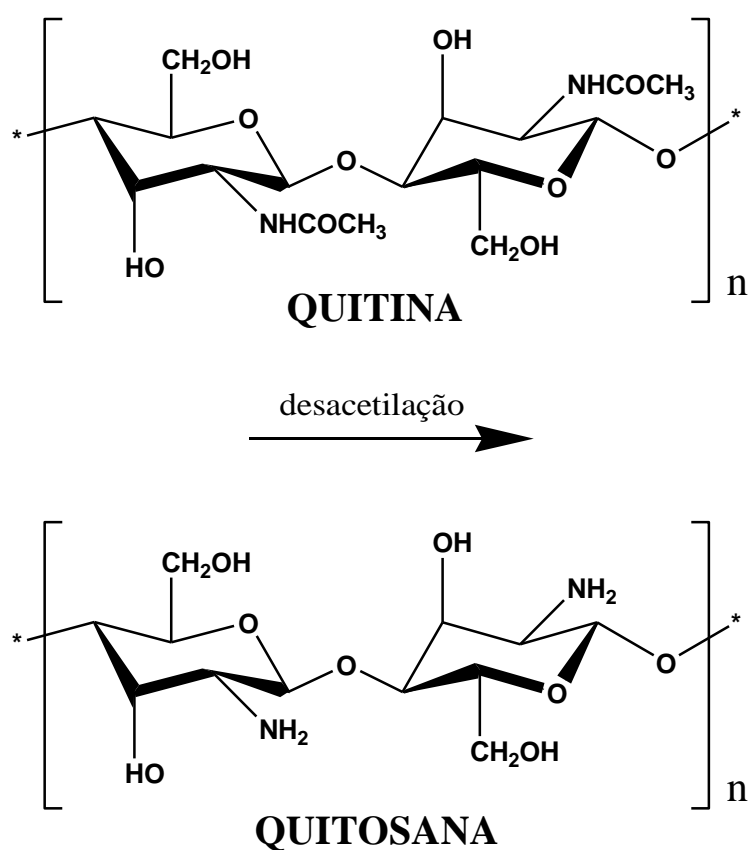


A quitina representa o segundo polímero mais abundante da natureza, depois da celulose. Enquanto a celulose é encontrada nas paredes celulares das plantas, crustáceos e insetos possuem quitina em suas conchas e carapaças, de forma que ambos são considerados polissacarídeos naturais que protegem e estruturam os seres vivos que os contêm. Em animais vertebrados, de modo especial, a quitina tem função semelhante ao colágeno (SHAHIDI, ARACHCHI, JEON, 1999).

No estado sólido, a quitina pode ser encontrada de 3 formas diferentes que se diferem apenas pela disposição das cadeias ou lamelas na estrutura cristalina do polímero. A orientação assumida pelas cadeias pode ou não favorecer as interações inter/ intra moleculares via ligação de hidrogênio entre os grupos amida e hidroxila. De modo geral, a grande quantidade desses grupos faz com a quitina seja insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos devido ao alto grau de empacotamento das cadeias poliméricas (RINAUDO, 2006).

Essa insolubilidade, por sua vez, pode ser melhorada por reações de desacetilação, que consistem em converter os grupos -NHCOCH_3 em grupos aminos através do processo de hidrólise. As reações de desacetilação podem ser feitas por mecanismos enzimáticos ou rotas sintéticas, sendo que nesse caso o tratamento alcalino é o processo mais utilizado. Quando o grau de desacetilação é igual ou superior a 60%, o produto é a quitosana. O esquema de conversão da quitina em quitosana está ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Esquema de conversão da quitina em quitosana



A quitosana diferencia-se da quitina pela quantidade de grupos acetilados em sua estrutura polimérica e esse grau de desacetilação interfere diretamente nas propriedades do material. Em soluções ácidas diluídas, os grupos aminos podem se protonar ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$) gerando um polietrólito catiônico solúvel nesse meio. Dessa forma, quanto maior o grau de desacetilação da quitosana, maior a quantidade de grupos $-\text{NH}_2$ e, conseqüentemente, maior a sua solubilidade. Além do grau de desacetilação, o peso molecular do polímero também interfere nessa propriedade: de modo geral, quanto menor a massa, menor o empacotamento das cadeias e, conseqüentemente, maior a sua solubilidade (ZARGAR, ASGHARI, DASHTI, 2015).

Dentre as propriedades químicas da quitosana, pode-se destacar a reatividade de seus grupos funcionais, que são capazes de formar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, alta condutividade eletrônica, capacidade quelante e de complexação e alta densidade de cargas eletrônicas positivas, que caracteriza esse polímero como um polieletrólito de caráter positivo (DIVYA, JISHA, 2018). Além disso, assim como a quitina, a quitosana apresenta uma série de propriedades inerentes aos materiais de origem renovável, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade e atividade microbiana, o que viabiliza a aplicação desse material em sistemas biológicos (PELLÁ *et al.*, 2018). Todas essas características permitem que a quitosana seja utilizada em diferentes aplicações. Chatterjee, Lee e Wooo (2010) preparam hidrogéis de quitosana e CTAB (bromido de cetiltrimetilamonio) com boa resistência mecânica via método ultrassônico impregnados com nanotubos de carbono para remoção de corantes via processo de adsorção (CHATTERJEE, LEE, WOOA, 2010). Outras aplicações desse biopolímero estão mostradas no Quadro 3.

Quadro 3. Algumas aplicações da quitosana

APLICAÇÃO	EXEMPLO
Biomedicina	Tratamento de queimaduras graves, suturas cirúrgicas, membranas de diálise sanguínea, vasos sanguíneos artificiais, preparação de pele artificial.
Farmacêutica	Propriedades antitumorais e anticoagulantes.
Indústria alimentícia	Clarificação e desacidificação de frutas e bebidas, estabilização de cor, redução de adsorção lipídica, agente, emulsificante, aditivo fibroso na preparação de rações de animais.
Engenharia ambiental	Recuperação de íons metálicos e pesticidas, remoção de proteínas, corantes, petróleo/ derivados em águas residuais.
Agricultura	Controle de parasitas no solo, indução de interações simbióticas entre microrganismos e plantas, produção de hidrogéis para controle de umidade do solo.

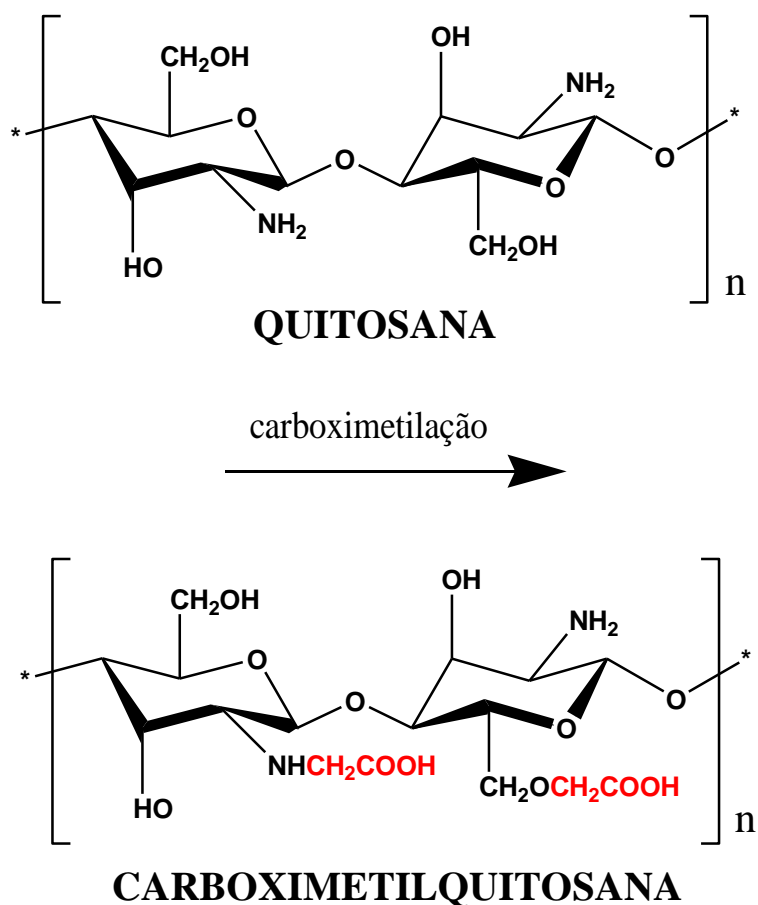
Fonte: adaptado de (KUMAR, 2000), (ZARGAR, ASGHARI, DASHTI, 2015)

Apesar de utilizada em várias áreas tecnológicas, a solubilidade restrita da quitosana é fator limitante em algumas aplicações. Como forma de amenizar esse problema, diversos derivados têm sido estudados de maneira que as mudanças estruturais melhoram não só a solubilidade do material, mas também sua capacidade de intumescimento e de formação de ligações cruzadas. As modificações/ funcionalizações da quitosana são usualmente realizadas sob condições reacionais brandas que preservam a estrutura principal do polímero, de maneira que suas propriedades químicas principais tal como estabilidade permanecem inalteradas. Dentre as reações de derivatização da quitosana destaca-se a síntese da carboximetilquitosana, que vem ganhando grande importância tecnológica devido à sua solubilidade em água (GE, LUO, 2005).

2.4. Carboximetilquitosana

A carboximetilquitosana (CMQ), um β (1 \rightarrow 4) glucano, é um polieletrólito com cargas positivas e negativas que possui suas propriedades físico-químicas e biológicas preservadas em amplo intervalo de pH. A reação de carboximetilação da quitosana gerando a CMQ é uma estratégia utilizada para aumentar a solubilidade desse polímero (ZARGAR, ASGHARI, DASHTI, 2015). Dependendo das condições empregadas na síntese, a introdução dos grupos carboxila pode acontecer tanto nos grupos amina quanto nos grupos hidroxila, assim como mostrado na Figura 7.

Figura 7. Esquema de formação do derivado N,O-carboximetilquitosana



A ocorrência dos produtos N-CMQ e O-CMQ é decorrente das reatividades diferentes dos grupos hidroxila e amino. Para que o produto obtido seja do tipo O-CMQ, a reação deve ocorrer em meio alcalino de maneira que as hidroxilas, desprotonadas, possam ser substituídas por grupos carboximetil. Já o produto N-CMQ é obtido quando o agente alquilante empregado é o ácido glioxílico, que reage de forma seletiva com grupos $-NH_2$ (BAUMANN, 2001).

Assim como a quitina e a quitosana, a CMQ se mostra compatível com sistemas biológicos e a sua solubilidade em meios fisiológicos torna esse biopolímero uma alternativa interessante nas áreas de biomedicina e biofarmacêutica, indústria alimentícia e produção de hidrogéis (ZAMANI, TAHERZADEH, 2010), (KADNAIM *et al.*, 2008). Algumas propriedades e aplicações da CMQ estão relacionadas no Quadro 4.

Quadro 4. Algumas propriedades da CMQ e aplicações relacionadas

PROPRIEDADE	APLICAÇÃO
Solubilidade/ capacidade de interação com substâncias	Biofarmacêutica: sistema de entrega de fármacos pelo aumento de sua solubilidade em sistemas fisiológicos.
Biocompatibilidade	Avaliação de parâmetros hematológicos e histopatológicos.
Compatibilidade com partículas magnéticas	Marcação biológica: liberação controlada de fármacos e substâncias antitumorais.
Possibilidade de formação de nanopartículas de CMQ	Estudos que comprovam que o material não apresenta citotoxicidade e possui atividade antibacteriana.
Similaridade estrutural com ácido hialurônico + atoxicidade	Biomedicina: aplicação de CMQ na prevenção de adesões pós-cirúrgicas devido à ação antibacteriana.
Capacidade de reticulação das cadeias poliméricas	Agricultura: formação de hidrogéis superabsorventes, e inibição do crescimento de fungos e bactérias em alimentos.

Fonte: Adaptado de (SILVA, 2011)

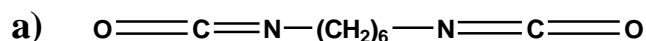
2.5. Reticulação com isocianatos bifuncionais

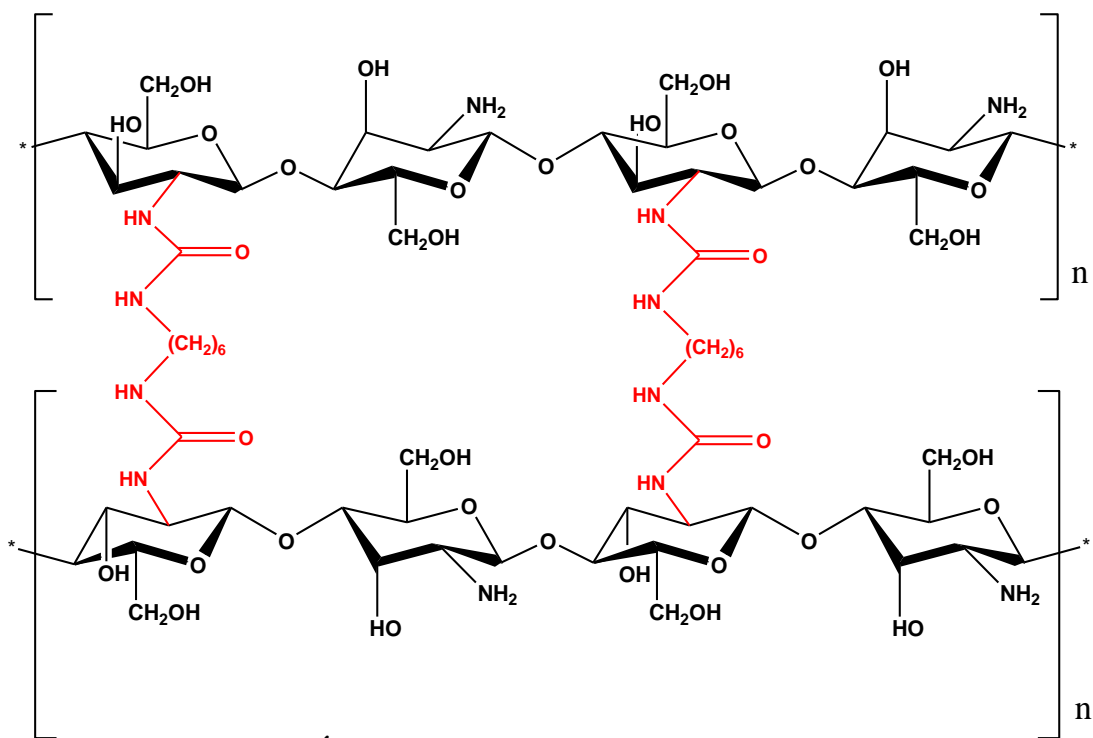
Algumas propriedades de hidrogéis a serem utilizados na agricultura podem ser melhoradas a partir da adição de diferentes tipos de reticulantes, como glutaraldeído e epícloridrina. Dentre eles, existem aqueles que, ao reagirem com matrizes de quitosana e derivados, são capazes de formar grupos amida típicos de ureia que, além de ser um macronutriente essencial para o crescimento das plantas e apresentar pKa interessante para correção de alcalinidade do solo é de baixa toxicidade (CHENG *et al.*, 2017).

A formação desses grupos funcionais pode acontecer através da adição de reticulantes baseados em diisocianatos, inicialmente relatados em 2003 por Welsh e colaboradores (WELSH; PRICE, 2003). Nesse caso, utilizou-se um reagente bloqueado que envolvia condições reacionais muito controladas e grande número de etapas de síntese até o processo efetivo de reticulação, resultando em uma preparação ineficiente de hidrogéis.

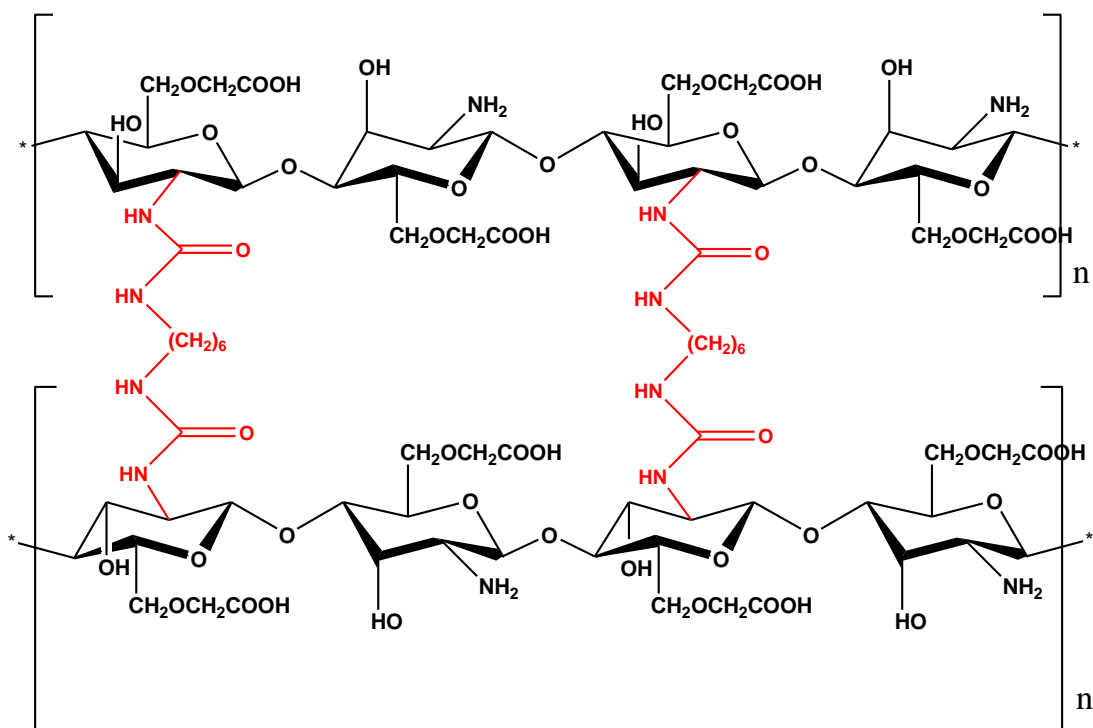
Dessa maneira, a utilização de isocianatos bifuncionais desimpedidos, como é o caso do composto 1,6-diisocianato hexano (HDI) parece ser uma estratégia interessante na produção de hidrogéis biodegradáveis de quitosanas, uma vez que haverá formação de grupos uretanas e a reação acontecerá de maneira mais eficiente. A Figura 8 ilustra a) a estrutura do HDI, b) reticulação de quitosana com HDI e c) reticulação de CMQ com HDI.

Figura 8. a) estrutura do HDI e hidrogéis de b) quitosana e c) CMQ reticulados com HDI





b) HIDROGÉIS DE QUITOSANA RETICULADOS COM HDI



c) HIDROGÉIS DE CMQ RETICULADOS COM HDI

Chen *et al.* estudaram a formação de hidrogéis de quitosana e polietileno glicol reticulados com HDI para reconstrução de tecidos. O estudo mostrou que os hidrogéis produzidos apresentaram biodegradabilidade e foram capazes de reconstruir células cartilaginosas de coelhos (CHEN *et al.*, 2014).

Kadnaim *et al.* prepararam hidrogéis de CMQ modificados com poliuretana, reticulados com HDI na presença de HDA (hexametileno 1,6 diaminocarboxisulfonato) e utilizando THF como solvente. O compósito foi capaz de reter água 100 vezes o seu peso seco (KADNAIM *et al.*, 2008).

A reticulação de quitosana e CMQ puras com HDI ainda é muito pouco estudada, mas mostra potencialidade para produção de hidrogéis com boas propriedades de biodegradabilidade e inchamento, visto que existem estudos de matrizes poliméricas semelhantes com essas propriedades. Assim, a relevância científica desse trabalho está no uso de um subproduto como precursor para síntese de materiais com interesse tecnológico a partir de reações pouco exploradas. Finalmente, os hidrogéis preparados apresentam potencial para aplicação na agricultura, tornando-se possíveis substitutos dos hidrogéis comerciais oriundos de precursores não renováveis.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Preparar hidrogéis potencialmente biodegradáveis à base de quitosana e CMQ através da adição de reticulantes 1,6-diisocianato-hexano (HDI) em diferentes proporções mássicas que tenham capacidade de absorver quantidades significativas de água. Além disso, os hidrogéis obtidos serão submetidos a testes de absorção e liberação de espécies iônicas do tipo NPKs.

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar hidrogéis de quitosana potencialmente biodegradáveis com diferentes quantidades de HDI que sejam capazes de absorver quantidades significativas de água em diferentes pHs;
- Sintetizar CMQ para produção de hidrogéis potencialmente biodegradáveis;
- Preparar hidrogéis de CMQ potencialmente biodegradáveis com diferentes quantidades de HDI que sejam capazes de absorver quantidades significativas de água em diferentes pHs;
- Identificar a quantidade ótima de fertilizante do tipo NPK que pode ser incorporada na matriz polimérica dos hidrogéis de quitosana e CMQ para liberação em ambientes agrícolas;
- Caracterizar todos os materiais e precursores por meio das técnicas de: espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios X, análise térmica, análise elementar, potencial Zeta e microscopia eletrônica de varredura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes utilizados

A quitosana utilizada durante todos os experimentos (poly(D-glucosamina), peso molecular médio) e o reticulante 1,6-diisocianato hexano (HDI) foram obtidos da Sigma-Aldrich; o ácido acético glacial, acetona, e etanol foram adquiridos da Neon; o hidróxido de sódio foi obtido da marca FMaia, o isopropanol da marca Qhemis; o ácido cloro acético (mono) da marca Synth; o NPK 10-10-10 utilizado é da marca Vitaplan (fertilizante mineral): 10% de nitrogênio total, 10% fósforo (na forma de P_2O_5), 10% potássio (na forma K_2O).

4.2. Síntese da carboximetilquitosana

A carboximetilação da quitosana foi feita a partir de pequenas modificações no procedimento descrito por Chen & Park (CHEN, PARK, 2003): 5,4g de NaOH foram solubilizados em 40mL de isopropanol (80% v/v) e a solução foi vertida em um béquer com 4,0g de quitosana. Em seguida, 6,0g de ácido monocloroacético foram solubilizados em 8mL de isopropanol e a quitosana anteriormente basificada foi lentamente acrescentada à solução. A reação ocorreu por 4h e foi interrompida com adição de 80mL de etanol 70% v/v. Após 20min, o sólido resultante foi lavado sob vácuo com porções de 50mL de etanol 70%, 80% e 90% v/v. Todas as etapas foram feitas sob agitação magnética e a 25°C. A CMQ obtida foi secada em estufa a 60°C por 12h e caracterizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios X, análise térmica, análise elementar e potencial zeta.

4.3. Preparação de hidrogéis

Os hidrogéis de quitosana foram preparadas a partir da solubilização de 1,0g de quitosana em 30mL de solução de ácido acético 3% v/v (agitação magnética por 24h a 55°C) e posterior adição de 30mL de acetona (agitação magnética por 4h a 25°C). Os hidrogéis de CMQ foram preparados a partir da solubilização de 0,5g de CMQ em 10mL de água destilada (agitação magnética por 1h a 25°C). Para avaliar a eficiência da reticulação, adicionou-se diferentes quantidades de HDI de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Quantidades de HDI adicionadas na preparação dos hidrogéis de quitosana e CMQ

AMOSTRA	Volume HDI (μ L)	AMOSTRA	Volume HDI (μ L)
QUI02	25	CMQ02	12,5
QUI05	50	CMQ05	25
QUI10	100	CMQ10	50
QUI30	300	CMQ30	150
QUI60	600	CMQ60	300
QUI75	750	CMQ75	375

Todos os sistemas polímero-reticulante foram vigorosamente agitados por aproximadamente 10min e ficaram em repouso *overnight* para garantir o processo de reticulação. Os hidrogéis resultantes foram lavados 3 vezes com acetona sob vácuo, secados em estufa a 60°C por 24h, caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e análise térmica e submetidos a ensaios de inchamento e liberação controlada de fertilizante do tipo NPK. Os hidrogéis de quitosana e CMQ que apresentaram melhor absorção de água foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura.

4.4. Análises estruturais e morfológicas

4.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os grupos funcionais dos precursores e dos hidrogéis de quitosana e CMQ foram identificados através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos com um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Frontier Single Ranger através da técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR), sem preparação de amostra, com 16 repetições e leitura no intervalo de 4000 a 550 cm^{-1} .

4.4.2. Difração de raios X

A cristalinidade dos precursores foi qualitativamente avaliada através da técnica de difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos com um equipamento Shimadzu XRD-7000 utilizando radiação produzida por tubo de cobre, voltagem e corrente iguais a 30kV e 30mA, respectivamente, e varredura contínua no intervalo de 4 a 50°.

4.4.3. Análise térmica

Os processos de desidratação e decomposição dos precursores e dos hidrogéis de quitosana e CMQ foram avaliados através de análise térmica. Os gráficos de análise térmica foram obtidos por um equipamento Shimadzu DTG-60H em atmosfera de N_2 com vazão de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e aquecimento de 10°C $\cdot\text{min}^{-1}$.

4.4.4. Análise Elementar

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos precursores foram identificadas por análise elementar em um analisador CHN Perkin-Elmer 2400. As medidas foram realizadas em duplicata.

4.4.5. Potencial Zeta

A carga líquida na superfície dos precursores dos hidrogéis foi medida através do potencial zeta. Para realização das medidas, a quitosana utilizada na preparação dos hidrogéis foi solubilizada em solução de ácido acético (2% v/v) de pH 4,3 e a CMQ foi solubilizada em água deionizada de pH 6,5. Os valores de pH foram obtidos com um pHmêtro e as análises foram realizadas em um equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS até que os valores de potencial zeta convergissem.

4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos hidrogéis de quitosana e CMQ com maiores capacidades de retenção de água foi avaliada antes e depois do processo de inchamento através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os hidrogéis secos e inchados foram congelados em nitrogênio líquido e posteriormente liofilizados, de modo que a estrutura dos poros se manteve preservada. Como são materiais não condutores, houve deposição de camada de carbono com 15nm de espessura na superfície deles. As imagens de MEV foram obtidas com um microscópio FEI Quanta 3D FEG – 5kV de feixe duplo.

4.5. Ensaios de capacidade e cinética de absorção de água

A propriedade mais importante de um hidrogel é sua capacidade de inchamento quando em contato com água ou outras soluções. Para avaliar o grau e tempo de saturação de absorção, quantidades conhecidas de todos os hidrogéis foram colocadas em um béquer com 50mL de água destilada e, após intervalos conhecidos de tempo, a massa de cada hidrogel foi medida. Com os dados obtidos construiu-se um gráfico de capacidade de inchamento em função do tempo de imersão. O efeito do pH sobre a capacidade de inchamento foi avaliado utilizando-se soluções com pHs 3, 5, 7, e 11 ajustados com soluções de H_3PO_4 e NaOH e controlados com pHmêtro. Todos os experimentos foram feitos a 25°C. O inchamento (I) dos hidrogéis foi calculado pela Equação 1, onde m_{seco} e m_{hidr} referem-se às massas dos materiais secos e hidratados, respectivamente:

$$I = \frac{m_{hidr} - m_{seco}}{m_{seco}} \quad \text{Equação 1}$$

4.6. Ensaios de absorção e liberação de fertilizantes do tipo NPKs

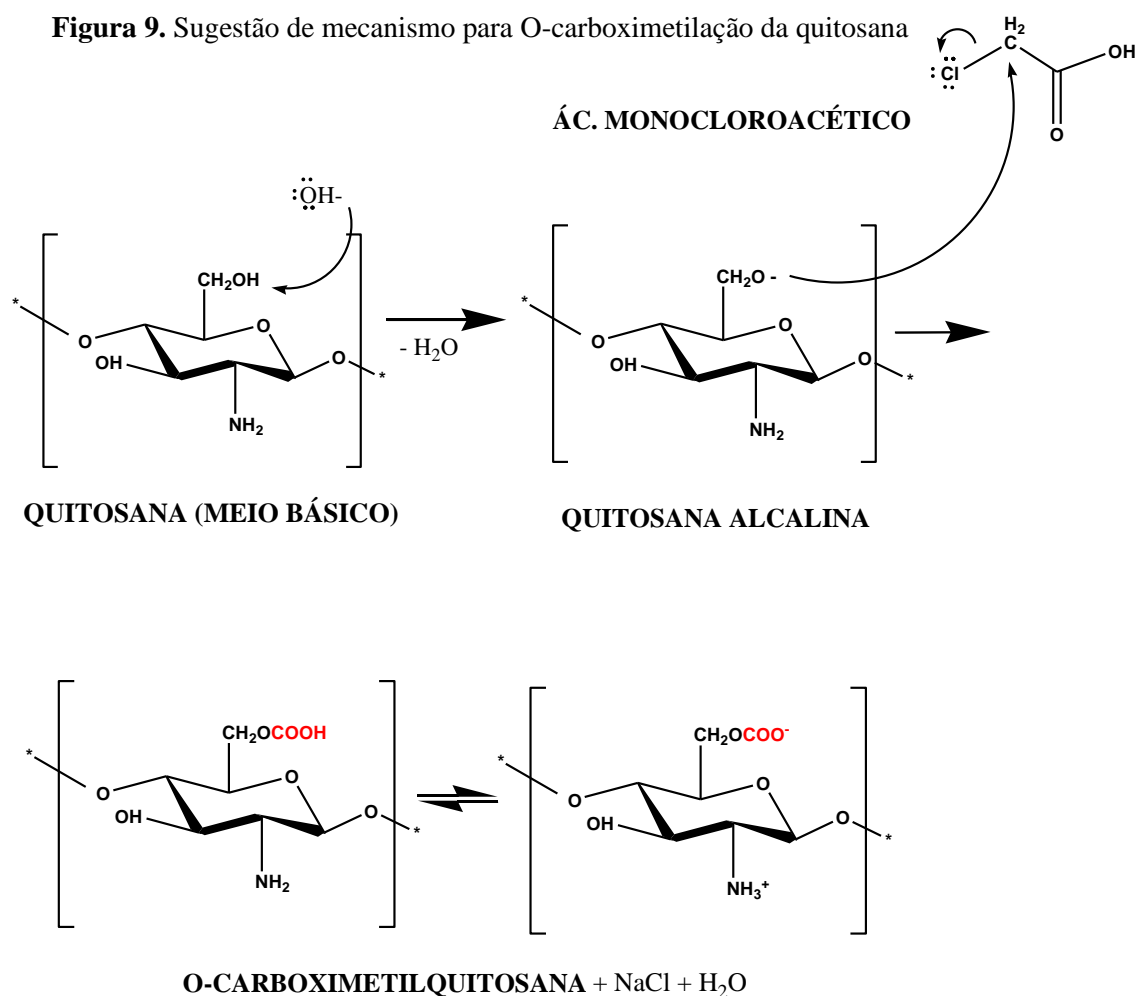
Considerando-se que os hidrogéis preparados apresentam potencial para serem aplicados na agricultura, é interessante que os materiais sejam capazes de incorporar substâncias baseadas em nitrogênio, fósforo e potássio. Os hidrogéis de quitosana e CMQ que apresentaram maior capacidade de retenção de água foram imersos em uma solução aquosa de NPK 10-10-10 ($10,0g.L^{-1}$) e deixados em intumescimento por 72 horas. O montante de fertilizante retido na estrutura dos materiais foi determinado pela diferença mássica dos hidrogéis, secos, antes e depois do intumescimento.

A capacidade de liberação de NPK em ambientes aquosos foi feita a partir de medidas de condutividade: hidrogéis secos com e sem intumescimento foram colocados em água deionizada e suas condutividades foram medidas. Os valores de concentração de NPK no meio foram determinados através de curva de calibração analítica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

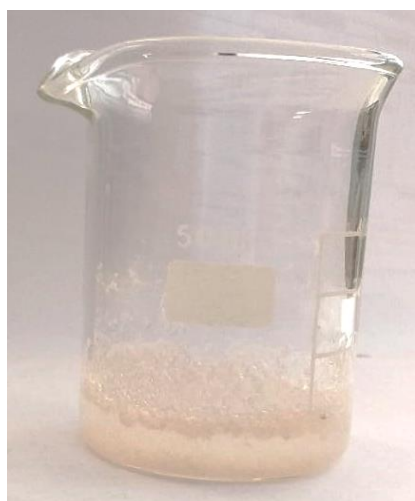
5.1. Síntese de O-CMQ

Para que a carboximetilação da quitosana ocorresse na posição oxigenada de interesse, a reação foi levada a cabo em meio fortemente alcalino. Nessas condições o grupo -OH é ativado e o grupo -NH₂ não funcionará como um bom nucleófilo. Assim, o produto O-substituído será majoritariamente formado em relação ao produto N,O-substituído. Um mecanismo para a reação nas condições descritas é sugerido na Figura 9, indicando a formação da O-CMQ em sua forma sódica (ABREU, 2011).

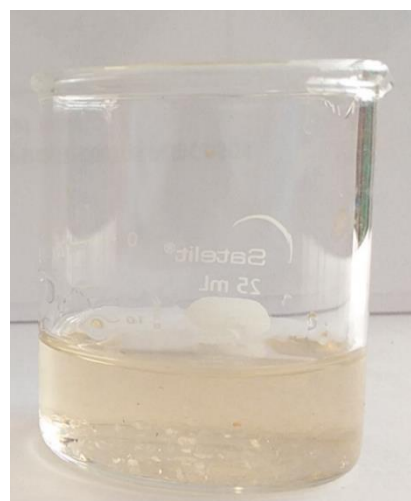


O primeiro indício qualitativo de que a reação de carboximetilação ocorreu de fato foi a solubilidade desse polímero em água. A Figura 10 mostra o aspecto da quitosana (a) e da CMQ (b) em água deionizada após 2 horas em repouso, evidenciando que, após a síntese, o material apresentou aumento considerável no grau de intumescimento e solubilidade, decorrente da introdução de grupos carboximetil, mais polares, e do caráter anfiprótico de sua estrutura (grupos COO^- e NH_3^+).

Figura 10. Intumescimento aparente de a) quitosana e b) CMQ



a)



b)

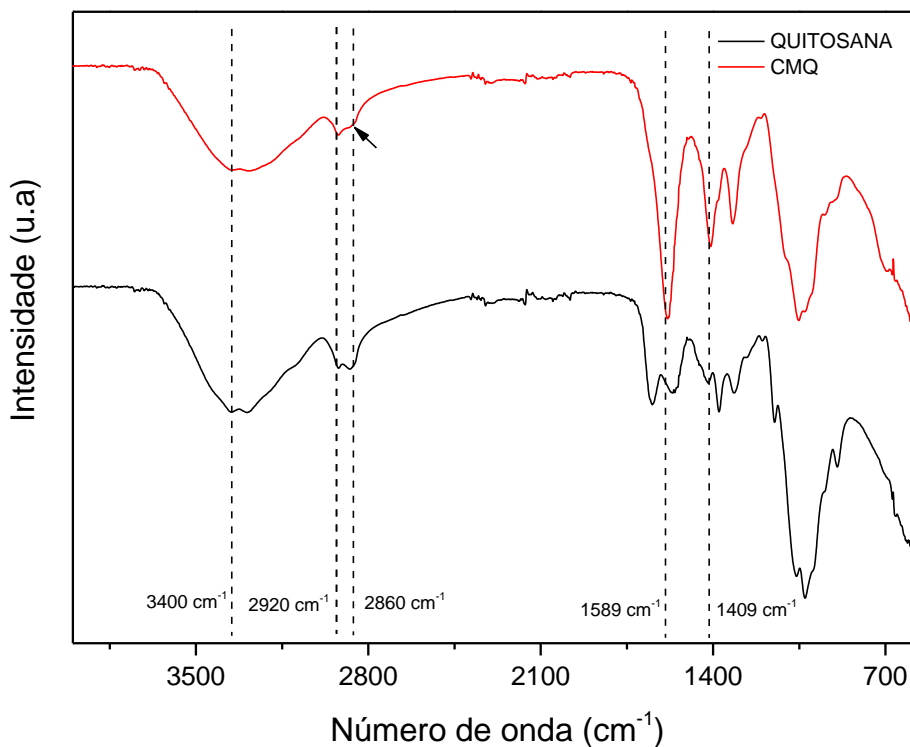
Em relação ao rendimento mássico, é esperado que haja ganho de massa após a síntese de CMQ, uma vez que há substituição dos átomos de H dos grupos hidroxila da quitosana por grupos carboximetilados.

Os 4,0g de quitosana inicialmente adicionados resultaram em 5,4g de CMQ após todo o processo de síntese e secagem, e embora tenha havido aumento na massa, é possível que as etapas de síntese tenham causado alguma despolimerização, uma vez que a alcalinidade do meio pode promover a hidrólise das ligações glicosídicas gerando fragmentos menores que solubilizaram-se na lavagem. Como a CMQ é um polieletrólito, é esperado que os grupos iônicos provoquem um aumento nas interações entre as cadeias poliméricas, o que normalmente aumentaria a viscosidade do material (MILAS, 2005). Porém, Silva (2011) relatou em seu estudo que a viscosidade da quitosana é diminuída quando essa é submetida a reações de carboximetilação em meio básico, o que sustenta a hipótese de despolimerização, uma vez que, considerando-se seu caráter iônico, a menor resistência ao escoamento da CMQ provavelmente se deu devido à redução da extensão de sua cadeia polimérica (SILVA, 2011).

5.1.1. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural da CMQ foi feita por FTIR-ATR e análise elementar. Os espectros de FTIR-ATR obtidos para as amostras de CMQ e quitosana estão apresentados na Figura 11. As bandas relativas aos grupos carboximetil foram identificadas através das vibrações relativas aos estiramentos e deformações dos grupos.

Figura 11. Espectros de FTIR-ATR para amostras de quitosana e CMQ



A presença de grupos carboximetil é confirmada pela ocorrência de uma banda intensa em 1589 cm^{-1} e uma moderada em 1409 cm^{-1} , relativas às deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo COO^- , respectivamente. A banda em 1589 cm^{-1} também é relativa à deformação angular de ligações N-H dos grupos amino presentes na estrutura, sobrepondo-se às deformações do grupo carboxilato. A banda larga na região de 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos NH_2 e OH . Em 2920 e 2860 cm^{-1} , as bandas são relativas ao estiramento de grupos CH e na região de $1000 - 1150\text{ cm}^{-1}$, a banda larga é relativa à várias combinações de deformações e estiramentos C-O-C da cadeia polimérica. Gan *et al.* (GAN *et al.*, 2019) sintetizaram CMQ em seus trabalhos e os espectros de FTIR obtidos corroboram os resultados aqui encontrados.

A Tabela 2 relaciona as quantidades percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontradas para as amostras de quitosana e CMQ segundo a técnica de análise elementar.

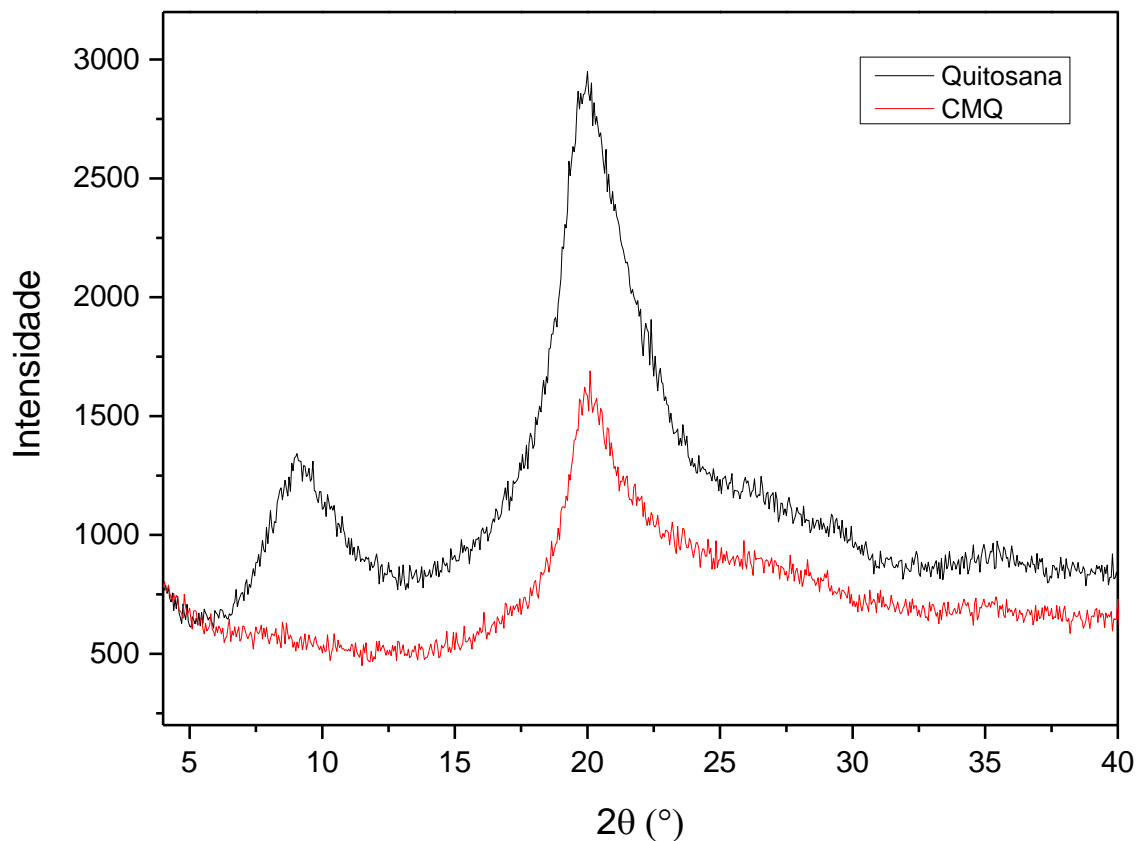
Tabela 2. Composição elementar das amostras de quitosana e CMQ

AMOSTRA	%C	%H	%N	C/N
QUITOSANA	39,3	6,9	7,0	5,6
CMQ	30,6	5,8	4,1	7,7

Como a síntese de CMQ envolve várias etapas e acredita-se que o polímero se encontra em sua forma sódica, a porcentagem de oxigênio não pode ser obtida por diferença como é normalmente relatado em análises dessa natureza. Entretanto, estudos relatam que, quanto maior o grau de substituição da quitosana, maior será a razão entre a porcentagem C/N (SILVA, 2011). Dessa forma, a análise elementar corrobora os espectros de infravermelho, indicando que a reação de carboximetilação ocorreu de fato.

5.1.2. Caracterização morfológica

Para caracterização estrutural da quitosana e CMQ e identificação de seus arranjos e domínios cristalinos, os dois polímeros foram estudados através da técnica de difração de raios X. Quanto maior a incidência de interações intramoleculares, maior será a quantidade de domínios cristalinos e, portanto, mais ordenado será o material, o que resultará em difratogramas com picos mais finos e intensos. Os difratogramas da quitosana e CMQ estão mostrados na Figura 12.

Figura 12. Difratomogramas da quitosana e CMQ

Considerando-se que na reação de carboximetilação da quitosana ocorre substituição de grupos $-OH$ por grupos $-CH_2COO^-Na^+$, mais volumosos e polieletrólíticos, é de se esperar que a estrutura cristalina do material seja menos organizada uma vez que a repulsão entre cargas e impedimento estérico dificultarão o empacotamento ordenado das cadeias poliméricas. Dessa forma, os sinais menos intensos e a ausência do pico na região de 10° indicam que o material produzido na síntese é mais amorfo que a quitosana, o que demonstra que a síntese de CMQ ocorreu de fato. Siahann *et al.* (2017) estudaram a cristalinidade da quitosana e da CMQ sobre condições reacionais semelhantes a esse trabalho e os resultados obtidos suportam o estudo aqui apresentado (SIAHAAN *et al.*, 2017).

As análises térmicas foram realizadas a fim de se avaliar a estabilidade térmica da CMQ quando comparada com a quitosana. A Figura 13 apresenta as curvas de TG dos dois polímeros quando estes são submetidos a aquecimento em atmosfera inerte. A Figura 14 compara os dois perfis de decomposição térmica segundo a derivada da curva TG. A estabilidade térmica de um polímero está relacionada ao quão flexíveis são suas cadeias, de modo que quanto maior a mobilidade de suas ligações, maior será a capacidade de deslizamento entre elas, acarretando vibrações monoméricas mais amplas e, conseqüentemente, em temperaturas de degradação mais baixas. Quando as ligações entre monômeros possuem certa rigidez, o movimento vibracional das cadeias será menos pronunciado de maneira que é necessária maior energia na forma de calor para que haja degradação do polímero (AKCELRUD, 2007)

Figura 13. Curvas de TG obtidas para amostras de quitosana e CMQ

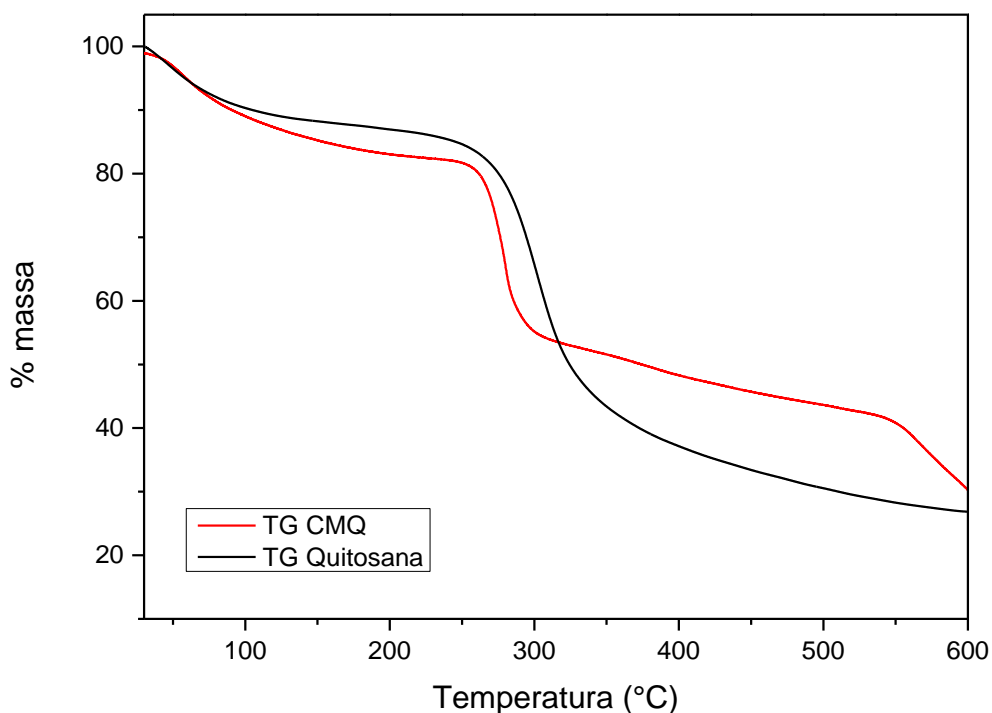
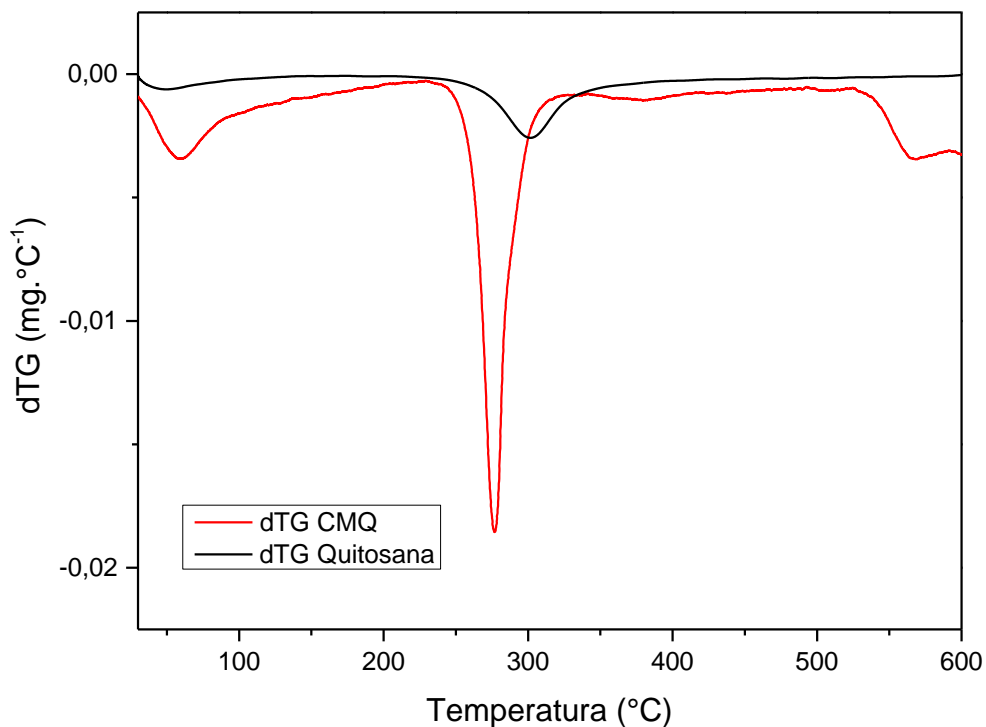


Figura 14. Curvas de dTG para amostras de quitosana e CMQ

Para as duas amostras foi possível observar dois eventos de perda de massa principais: o primeiro, localizado entre 50 e 100°C, é relativo ao processo de desidratação dos polímeros, e o segundo, localizado entre 250 e 350°C, corresponde ao primeiro estágio de decomposição térmica dos materiais. Caso essa caracterização estivesse sido conduzida até temperaturas mais altas, seria possível observar outro evento de perda de massa relativo à decomposição oxidativa das cadeias poliméricas, o que geraria uma porcentagem residual mássica baixa relativa à degradação máxima dos compósitos.

A quantidade de água perdida pelas amostras é relacionada à cristalinidade e hidrofília dos materiais. Quanto maior a cristalinidade de uma substância, mais organizada é sua estrutura, de modo que a introdução de moléculas de água seria limitada porque desfavoreceria o arranjo molecular, o que é energeticamente desfavorável. Assim como esperado, a CMQ apresenta maior perda de massa que a quitosana no evento de desidratação, uma vez que possui grupos carboximetílicos hidrofílicos em sua superfície e sua maior amorficidade permite maior retenção de água na estrutura polimérica.

Os dois polímeros apresentaram temperatura de decomposição próximas, porém a maior perda mássica da CMQ acontece em temperaturas mais baixas que a maior perda mássica da quitosana, indicando a menor estabilidade térmica do composto substituído. O aumento da degradabilidade térmica de polímeros está relacionado com a inserção de grupos volumosos em suas estruturas, que são capazes de desordenar a matriz dos compósitos, diminuindo sua cristalinidade pelo aumento da maleabilidade de suas ligações. Dessa forma, os resultados obtidos pela análise térmica corroboram a interpretação do difratograma anterior, reforçando que a introdução de grupos carboximetil na superfície da quitosana desordenou sua estrutura cristalina, gerando um composto mais amorfo que é mais hidrofílico e menos termicamente estável (TIRKISTANI, 1998).

O potencial zeta quantifica a carga global superficial dos polímeros em uma suspensão coloidal, de modo que valores positivos para essa medida indicam excesso de cargas positivas e valores negativos, excesso de cargas negativas. De maneira geral, a estabilidade dos sistemas coloidais está diretamente ligada à magnitude do valor absoluto de potencial zeta: valores grandes indicam altas densidades iônicas, de modo que a repulsão entre as cargas desfavorecerá a aglomeração de partículas e estabilizará o sistema. Por outro lado, se o potencial zeta é pequeno, a matriz tende a se aglomerar, diminuindo a cristalinidade do material (MOUNSEY *et al.*, 2008).

As medidas de potencial zeta foram realizadas para as amostras de quitosana e CMQ em meios em que esses materiais apresentavam solubilidade: após a convergência das medidas, a quitosana, solubilizada em ácido acético no pH 4,3 apresentou valor positivo médio de +51,9mV, e a CMQ, solubilizada em água deionizada no pH 7,5 apresentou valor positivo médio de +1,7mV.

O valor médio de potencial zeta encontrado para CMQ pode ser um indício que a solução desse polímero é pouco estável em solução e o seu caráter anfiprótico faz com esse esteja muito próximo da eletroneutralidade. De maneira contrária, o alto valor médio absoluto de potencial zeta encontrado para a quitosana indica boa estabilidade da solução do polímero e a presença de uma suspensão com pouca agregação. O seu valor positivo é relativo à protonação das aminas gerando grupos $-NH_3^+$. De modo geral e considerando-se que as medidas de potencial zeta foram feitas com a mesma concentração molar, os resultados encontrados corroboram todas as análises anteriores e reforçam o sucesso da síntese de CMQ, reiterando a maior amorficidade desse polímero quando comparado à quitosana, que possui alguma cristalinidade (LOREVICE, DE MOURA, MATTOSO, 2014).

5.2. Hidrogéis de quitosana

Existem diversos trabalhos que estudam hidrogéis de quitosana com diferentes tipos de reticulantes e métodos de preparação. Devido às suas características de biocompatibilidade e biodegradabilidade, esses materiais têm sido aplicados em diversas áreas biomédicas e ambientais, incluindo engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos e agricultura, assim como citado na revisão bibliográfica. Dessa maneira, a capacidade de inchamento, que é a principal característica de hidrogéis, deve ser cuidadosamente investigada em função do pH do meio, visto que sistemas biológicos são consideravelmente sensíveis a mudanças nessa propriedade. Nesse trabalho os hidrogéis de quitosana reticulados com HDI, classificados como hidrogéis químicos copoliméricos, foram estudados estruturalmente, termicamente e os inchamentos avaliados segundo variações no pH do meio e segundo sua cinética de absorção de água.

A quantidade de ligações cruzadas interfere na flexibilidade das cadeias poliméricas e outras propriedades mecânicas dos hidrogéis, refletindo diretamente na sua capacidade de inchamento (YU; HUI-MIN, 2006). Para se mensurar a influência da concentração de HDI na preparação dos materiais, foram escolhidas 6 quantidades de reticulante (Tabela 1 – metodologia). A Tabela 3 apresenta a proporção mássica entre quitosana e HDI para os hidrogéis de quitosana estudados.

Tabela 3. Proporção mássica HDI/ quitosana dos hidrogéis de quitosana

AMOSTRA	Proporção HDI/ quitosana
QUI02	0,025
QUI05	0,050
QUI10	0,100
QUI30	0,300
QUI60	0,600
QUI75	0,750

Como a solubilização da quitosana só ocorre em meio ácido a partir da protonação dos grupos -NH_2 , acredita-se que a reação de reticulação aconteça preferencialmente na posição nitrogenada, uma vez que os grupos -NH_3^+ são mais nucleofílicos que as hidroxilas presentes na estrutura do polímero. Dessa forma, espera-se que o processo de entrecruzamento das cadeias poliméricas de quitosana se dê a partir da formação de grupos ureia ($\text{RN}(\text{CO})\text{NR}'$).

De maneira geral, os hidrogéis apresentam aparência e coloração semelhantes. Quanto maior a adição de HDI, mais favorável é a cinética de reticulação, de modo que nos limites superiores de proporção mássica a reação aconteceu tão rapidamente que os materiais produzidos não ficaram homogêneos. Ao se realizar a lavagem com acetona, percebeu-se que os hidrogéis apresentaram-se mais rígidos e com menor volume, o que pode indicar que a baixa afinidade entre a quitosana e a acetona pode ter causado alguma contração entre as cadeias poliméricas. Quanto menor a adição de HDI, maior é a capacidade de formação de filme, confirmando que o aumento de ligações cruzadas gera materiais com maior organização tridimensional (KOETTING *et al.*, 2015).

Para confirmar que houve reticulação química, os 6 hidrogéis foram analisados por FTIR-ATR. Na Figura 15 está mostrada a comparação dos espectros de quitosana e da amostra QUI75, e na Figura 16, os espectros de todos os hidrogéis de quitosana.

Figura 15. Espectros de FTIR-ATR da quitosana e do hidrogel QUI75

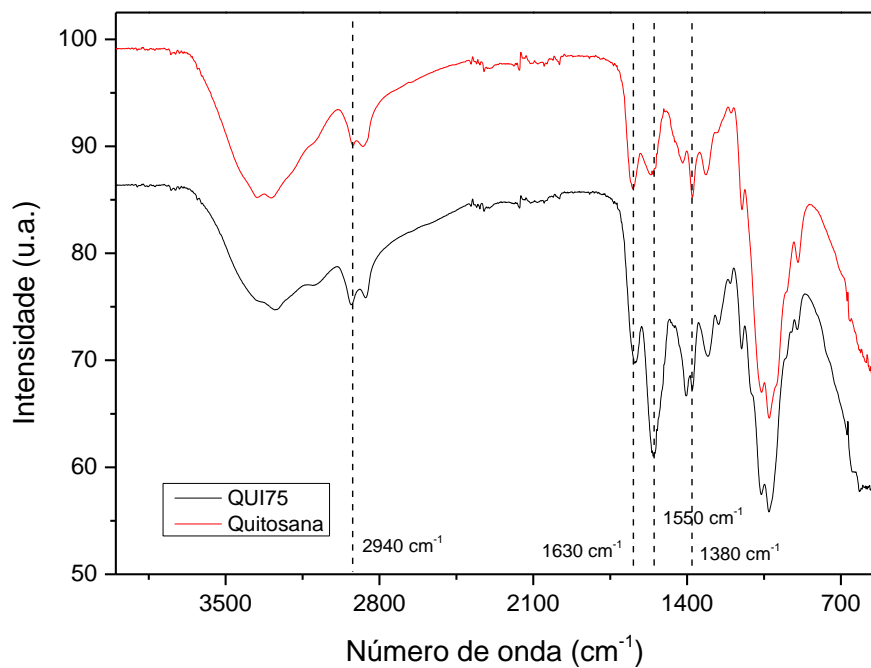
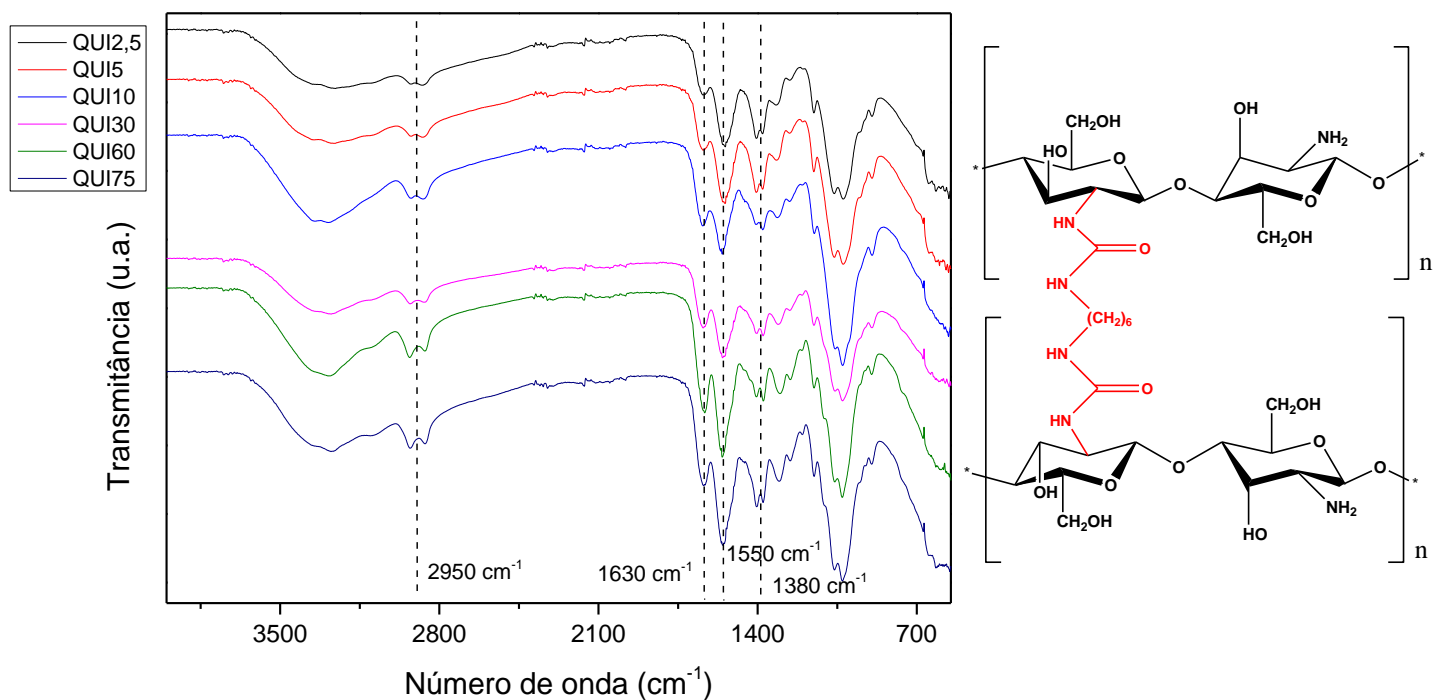


Figura 16. Espectros de FTIR-ATR para hidrogéis de quitosana



Na Figura 15, observa-se que a banda localizada na região de 1630 cm^{-1} , relativa ao estiramento de grupo $\text{C}=\text{O}$ típico de amida secundária dos hidrogéis se sobrepõe à deformação da ligação $\text{N}-\text{H}$ dos grupos amino da quitosana. Na região de 1550 cm^{-1} é possível perceber um aumento considerável da banda no espectro de hidrogel atribuídos à formação de grupos ureia, e a região de 1380 cm^{-1} também apresenta um alargamento na banda relativa à deformação desse mesmo grupo. Há um pequeno deslocamento na banda localizada na região de 2940 cm^{-1} , relativa ao aumento da densidade de grupos $-\text{CH}_2$ oriundos da adição de reticulante na matriz polimérica (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

A Figura 16, que compara os perfis obtidos para todos hidrogéis de quitosana, apresenta espectros com grande similaridade, o que pode ser um indício que a reticulação aconteceu em todas as proporções mássicas estudadas. É possível perceber um aumento na proporção entre a banda localizada em 2950 cm^{-1} com as demais bandas à medida que se aumenta a proporção mássica quitosana/ HDI, que pode ser relacionado ao acréscimo de grupos $-\text{CH}_2$ no hidrogel. Além disso, percebe-se também aumento nas bandas localizadas na região de 1550 e 1380 cm^{-1} , indicando maior concentração de grupamentos ureia nos materiais à medida que se adiciona mais reticulante. Finalmente, a região de 1630 cm^{-1} mostra bandas mais definidas à medida que se aumenta a concentração de HDI, o que pode ser um indício que a lavagem com acetona não retirou todo o excesso de reticulante da matriz visto que as deformações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{N}=\text{C}$ de grupamentos cianatos também caem nessa região espectral (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

A capacidade de absorção dos hidrogéis foi estudada em diferentes pHs a 25°C , segundo a Equação 1 da metodologia. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4, a aparência da amostra QUI10 antes e após o inchamento estão mostrados na Figura 17 as curvas de cinética de absorção em pH 7 a 25°C , na Figura 19.

Tabela 4. Inchamentos em diferentes pHs para hidrogéis de quitosana a 25°C

AMOSTRA	Inchamento (Número de vezes)				
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
QUI02	12	12	10	10	8
QUI05	14	17	11	10	7
QUI10	12	13	13	10	9
QUI30	14	15	15	14	9
QUI60	15	18	14	15	11
QUI75	13	12	12	10	7

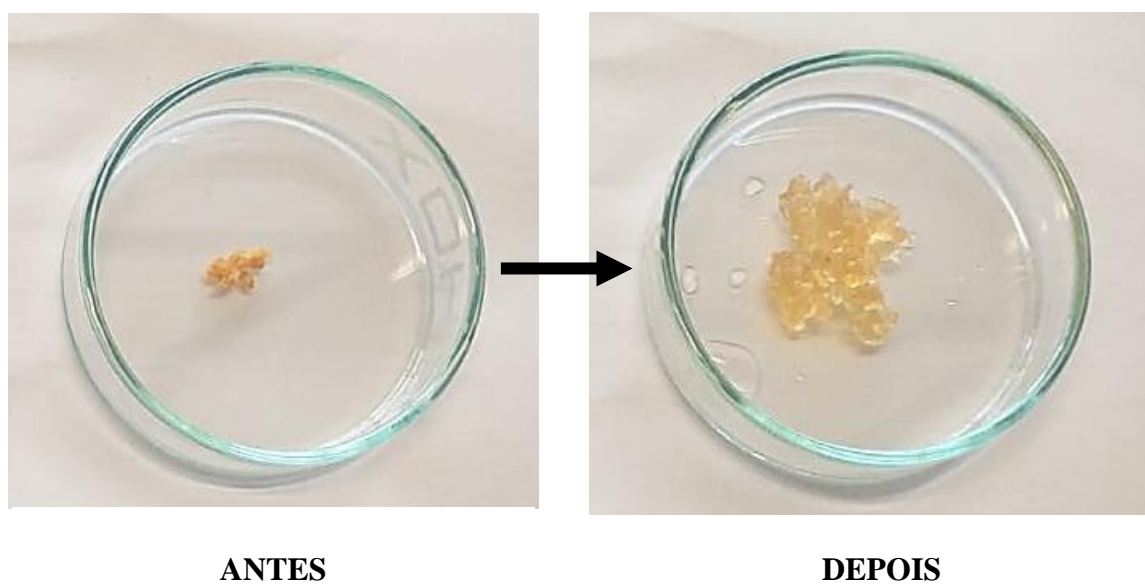
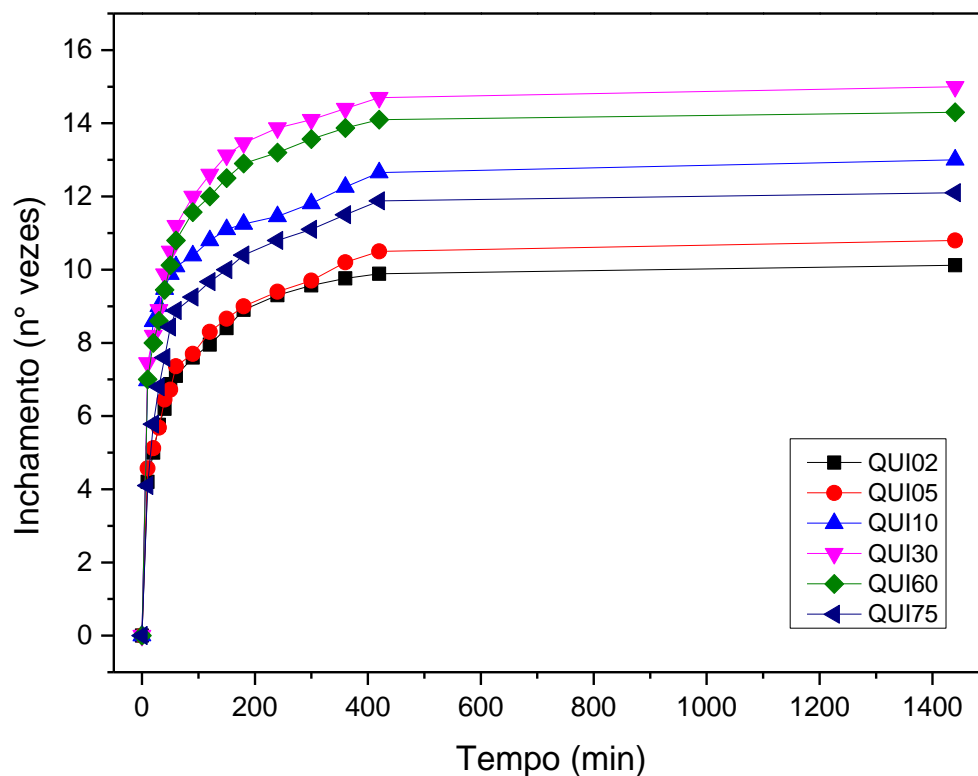
Figura 17. Aparência da amostra QUI05 antes e após o inchamento a 25°C e em pH = 7

Figura 18. Curvas de cinética de absorção para hidrogéis de quitosana a 25°C em pH = 7

Um mecanismo de absorção sugerido é que primeiramente acontece hidratação de grupos polares e hidrofílicos e consequente expansão da matriz polimérica e em seguida os grupos hidrofóbicos, inicialmente voltados para o interior da cadeia, também ficam aptos para interagir com a água. A matriz expandida possibilita a entrada de grande quantidade de moléculas de água, que também interagem entre si através de ligações de hidrogênio, e o hidrogel atinge o equilíbrio de expansão, tornando-se um sistema estável (KOETTING *et al.*, 2015).

Considerando-se esses materiais como sendo uma rede de cadeias poliméricas ligadas entre si, acredita-se que no ponto de entrecruzamento das moléculas não pode haver absorção de água, de modo que quanto maior a quantidade desses pontos, menor o inchaço do material (FLORY, 1953). Em outro aspecto, uma grande densidade de ligações cruzadas faz com que o hidrogel se torne mais rígido, diminuindo a maleabilidade de suas cadeias e, conseqüentemente, sua capacidade de expansão.

De modo geral, nem a mudança de pH e nem a concentração de reticulante influenciaram significativamente na capacidade de inchamento. Apesar de os materiais apresentarem aspectos físicos típicos de hidrogéis, a absorção de água não foi significativa quando comparada a outros hidrogéis de quitosana descritos na literatura. Uma explicação plausível é que o grau de desacetilação da quitosana utilizada não possibilitou a formação de ligações cruzadas suficientes que possibilitassem a absorção na estrutura interna do material. Assim, o processo de inchamento aconteceu apenas em locais superficiais e dificultou a permeação efetiva de água no hidrogel de maneira homogênea. Nas amostras QUI02 e QUI05 foi possível perceber que os materiais não apresentaram estruturas tridimensionais estáveis, de modo que após o inchamento os hidrogéis não apresentam estabilidade dimensional. . Observa-se que há uma tendência de a absorção de água ser favorecida em pHs mais baixos e desfavorecida em pHs mais altos, o que pode ser justificado pela protonação dos grupos funcionais, que gera uma repulsão eletrostática e conseqüente estabilização da estrutura tridimensional, favorecendo o inchamento. Como não há protonação em pHs mais elevados, a absorção de água é desfavorecida pela organização estrutural dos hidrogéis.

Todos os hidrogéis de quitosana preparados foram submetidos à análise térmica e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 19. A Figura 20 compara os perfis de decomposição térmica segundo a derivada das curvas TGs.

Figura 19. Curva TG dos hidrogéis em atmosfera inerte

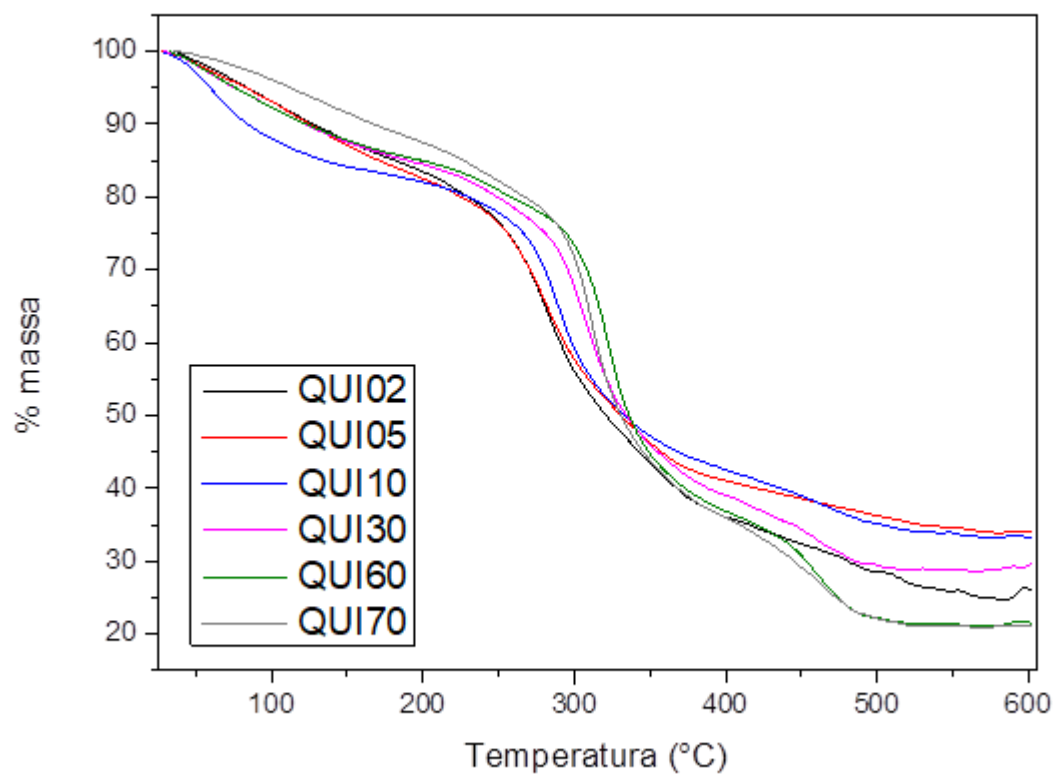
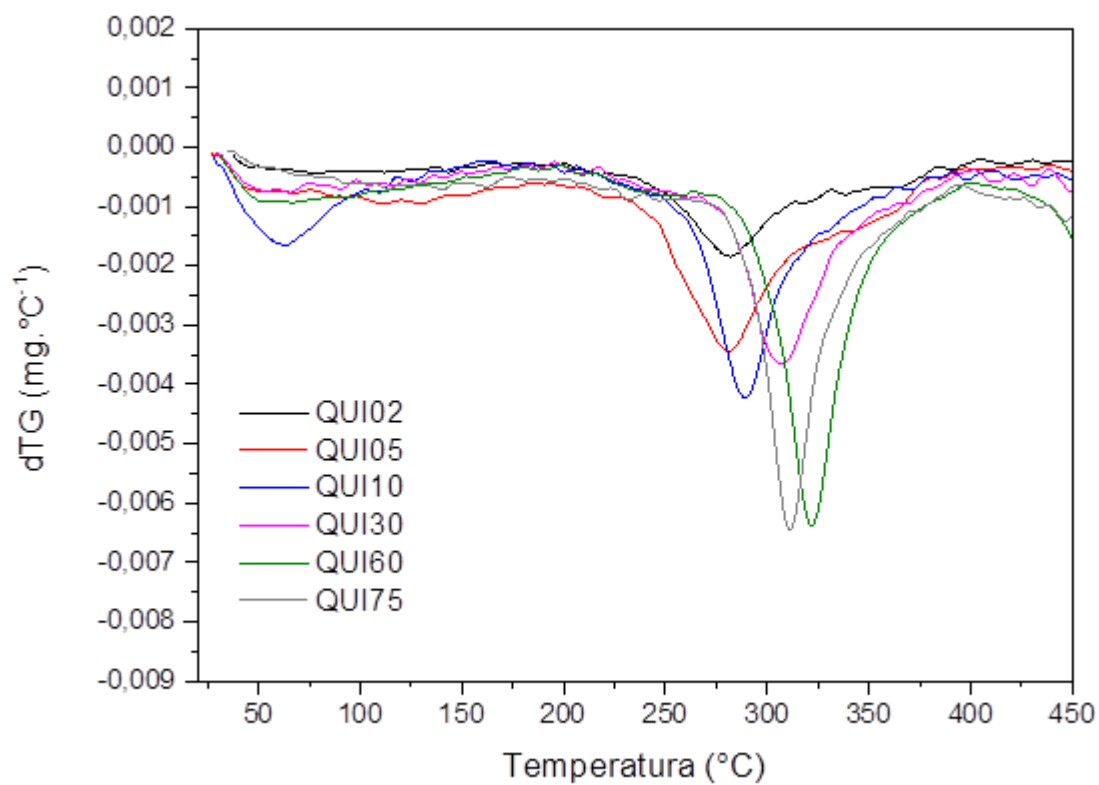


Figura 20. Curvas dTGs dos hidrogéis de quitosana em atmosfera inerte



De modo geral, é possível observar dois eventos principais de perda de massa: o primeiro, localizado entre 50°C e 100°C é relativo à desidratação do material e o segundo, localizado entre 250°C e 300°C corresponde à decomposição inicial das cadeias poliméricas. Assim como esperado, quando comparado à quitosana pura, os hidrogéis apresentam uma primeira perda de massa superior: enquanto para o precursor o decaimento inicial é de aproximadamente 10%, os materiais produzidos perdem entre 20 e 25% de massa no primeiro evento, corroborando a capacidade de absorção de água. Quando comparados entre si, nota-se que a região inicial de decomposição gerou perdas de massa bem próximas para todos os materiais, justificando a capacidade similar de inchamento das 6 proporções mássicas estudadas.

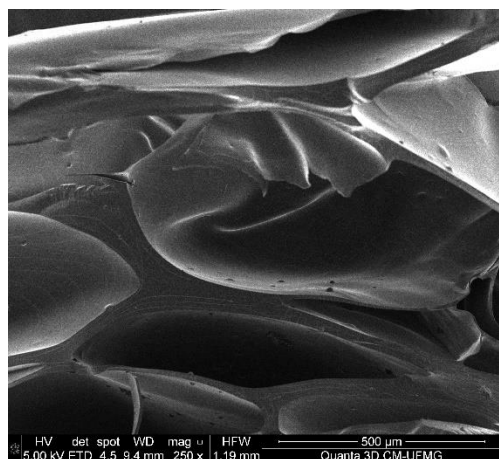
Para o estágio de decomposição das cadeias poliméricas, percebe-se que, de modo geral, quanto maior a proporção mássica HDI/ quitosana, maior a temperatura de degradação. Esse aumento na estabilidade térmica é explicado pelo maior número de ligações covalentes entre a matriz principal e reticulante, que requer mais energia (na forma de calor) para serem rompidas. Os materiais produzidos apresentaram porcentagem residual próxima ao precursor, o que pode ser um indício que o processo de reticulação não interferiu na quebra das ligações glicosídicas da estrutura primária do polímero de partida.

A Figura 21 mostra as imagens de MEV em diferentes magnificações de seções fraturadas dos hidrogéis de quitosana que apresentaram maior capacidade de absorção de água (QUI30) antes (a, b, c) e após o processo de inchamento (d, e, f) Para realização das imagens, tanto as amostras secas quanto as inchadas foram congeladas em nitrogênio líquido e posteriormente liofilizadas para que houvesse conservação da estrutura dos poros nos polímeros.

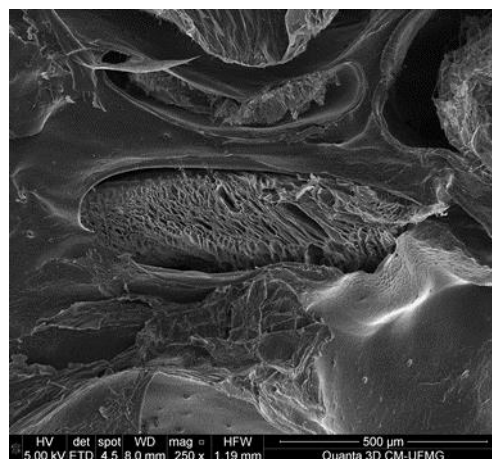
Figura 21. Imagens de MEV em diferentes magnificações para amostra QUI30:

a), b), c) – material seco d), e), f) – material inchado

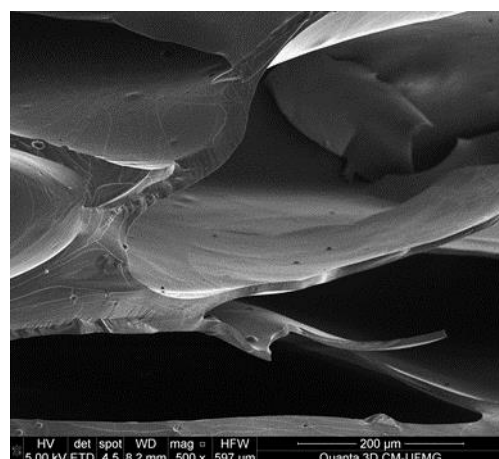
a)



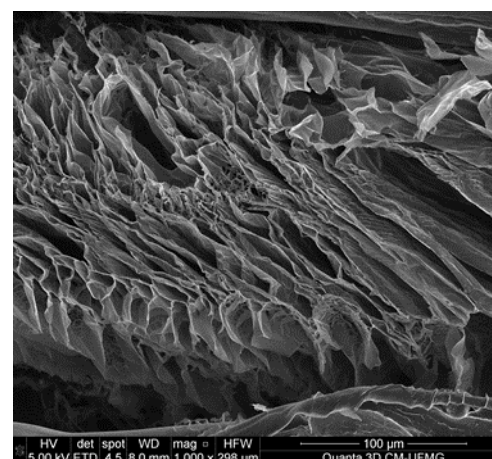
d)



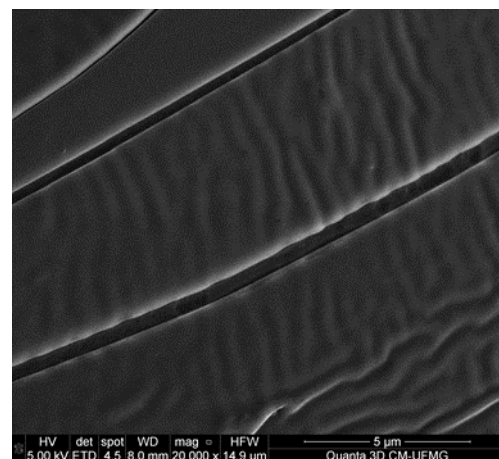
b)



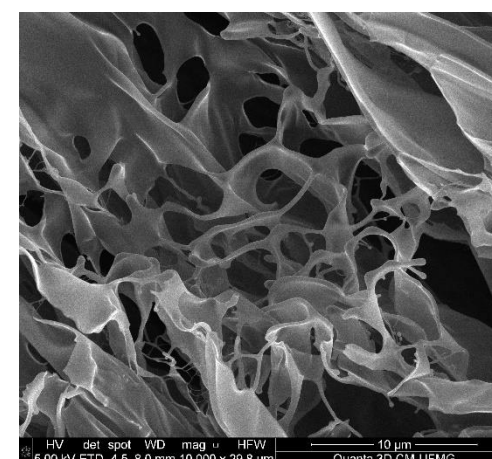
e)



c)



f)



A análise morfológica evidenciou que a reticulação da quitosana com HDI favoreceu a formação de cavidades maiores da ordem de centenas de micrômetros, que provavelmente não possibilitam a permeação de água no material, justificando sua baixa capacidade de inchamento.

As imagens de MEV do hidrogel de quitosana inchado mostraram que material houve formação de poros de formatos indefinidos e distribuídos aleatoriamente pelo material, sendo possível observar que a reticulação e posterior processo de inchamento causaram algum espaçamento desordenado entre as cadeias poliméricas, onde possivelmente houve retenção de água. Além disso, após o processo de absorção de água foi possível perceber que a reticulação da matriz aconteceu de forma heterogênea como notado na presença de regiões com alto grau de empacotamento de cadeias poliméricas.

5.3. Hidrogéis de CMQ

Da mesma forma que os hidrogéis de quitosana, hidrogéis de CMQ têm sido estudados em diversos sistemas biológicos devido às suas características de biocompatibilidade e biodegradabilidade. Zamani, Henriksson & Taherzadeh prepararam hidrogéis de CMQ de diferentes pesos moleculares reticulados com glutaraldeído e encontraram valores de inchamento que variaram entre 30 e 100 vezes (ZAMANI, HENRIKSSON, TAHERZADEH, 2010). Rodkate et. al prepararam hidrogéis de CMQ para liberação controlada de fármacos via polimerização radicalar sensíveis a mudanças de pH que tiveram capacidade de absorverem até 300 vezes seu peso inicial (RODKATE *et al.*, 2015a). Assim como os hidrogéis de quitosana os hidrogéis de CMQ, que também são classificados como hidrogéis químicos copoliméricos, foram caracterizados estruturalmente por FTIR-ATR, termicamente por análise térmica e os inchamentos avaliados segundo variações no pH e segundo a cinética de absorção de água.

A fim de se mensurar a influência da concentração de HDI na preparação dos materiais de CMQ e comparar os resultados obtidos com os de hidrogéis de quitosana, foram utilizadas as mesmas proporções mássicas HDI/ CMQ. A Tabela 5 apresenta esses valores.

Tabela 5. Proporção mássica HDI/ CMQ dos hidrogéis de CMQ

AMOSTRA	Proporção HDI/ CMQ
CMQ02	0,025
CMQ05	0,050
CMQ10	0,100
CMQ30	0,300
CMQ60	0,600
CMQ75	0,750

Como a reação de carboximetilação da quitosana feita nesse trabalho é seletiva para hidroxilas (posição O-CMQ), a reticulação acontece preferencialmente na posição nitrogenada, de modo que, assim como hidrogéis de quitosana, o entrecruzamento das cadeias poliméricas nos hidrogéis de CMQ também aconteceu a partir da formação de grupamentos ureia.

De maneira geral, os hidrogéis de CMQ apresentaram aparência e coloração semelhantes entre si. Assim como nos hidrogéis de quitosana, a cinética de reticulação também foi favorecida pelo aumento da proporção mássica de HDI, e os limites superiores de adição de reticulante também geraram matrizes com aparência heterogênea. Como os hidrogéis de CMQ foram solubilizados em água, não foi necessário adicionar acetona antes da etapa de reticulação. A capacidade de formação de filme dos materiais foi novamente observada nas amostras CMQ02 e CMQ05 indicando a maior amorficidade nesses pontos.

Para confirmar a reticulação dos hidrogéis de CMQ, os 6 materiais preparados foram analisados por FTIR-ATR. A Figura 22 compara o espectro de CMQ com a amostra CMQ75 e a Figura 23 mostra os espectros de todos os hidrogéis de CMQ.

Figura 22. Espectros de FTIR-ATR da CMQ e do hidrogel CMQ75

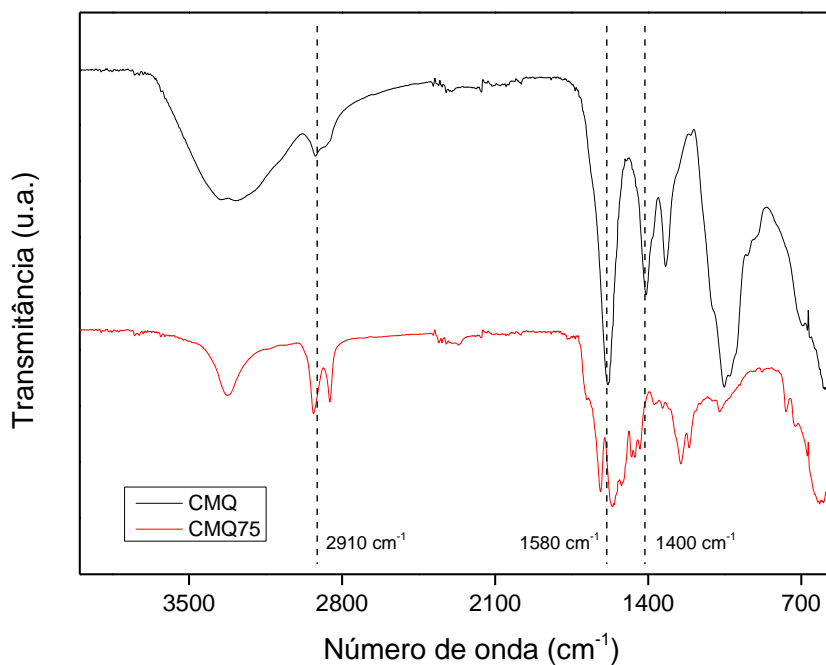
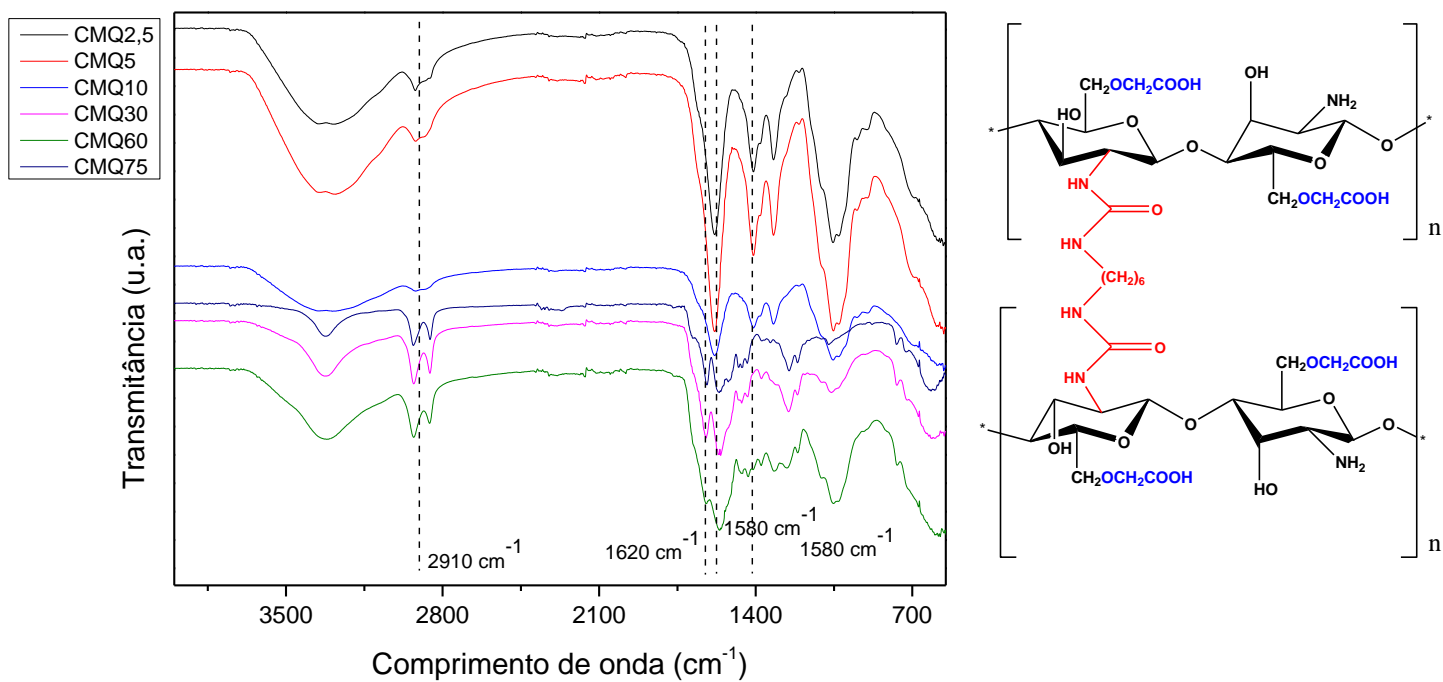


Figura 23. Espectros de FTIR-ATR para hidrogéis de CMQ



Na Figura 22 observa-se que houve formação de bandas na região de 1400 cm^{-1} relativas à deformação do grupo C=O de amidas secundárias. Na região de 1580 cm^{-1} é possível perceber um alargamento perceptível da banda, relativas aos estiramentos de N-C e C=O de grupos ureia. Para a amostra analisada, há um aumento considerável na banda localizada na região de 2910 cm^{-1} relativos aos estiramentos de grupos $-\text{CH}_2$ alifáticos oriundos do HDI (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

A Figura 23, que compara os perfis obtidos para todos os hidrogéis de CMQ, apresenta curvas com alguma similaridade, indicando que a reticulação aconteceu em todas as proporções mássicas estudadas. Nas amostras CMQ60 e CMQ75 observa-se uma definição maior nas bandas localizadas na região de 2910 cm^{-1} e a aparição de um ombro na região de 1620 cm^{-1} , indicando que pode haver algum excesso de reticulante que não reagiu com a matriz polimérica (estiramentos de grupos C=O e N=C de cianatos) (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). De maneira geral, as bandas típicas de grupos ureia observadas nos hidrogéis de quitosana também foram observadas nos hidrogéis de CMQ.

A absorção dos hidrogéis foi estudada em diferentes pHs a 25°C , segundo a Equação 1 da metodologia. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela 6, as aparências da amostra CMQ02 antes e após o inchamento estão mostradas na Figura 24 as curvas de cinética de absorção em pH 7 são mostradas na Figura 25.

Tabela 6. Inchamentos em diferentes pHs para hidrogéis de CMQ a 25°C

AMOSTRA	INCHAMENTO (Número de vezes)				
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
CMQ02	50	52	54	57	64
CMQ05	44	47	47	49	52
CMQ10	19	20	22	25	25
CMQ30	13	16	16	17	19
CMQ60	8	9	10	10	12
CMQ75	8	9	9	9	10

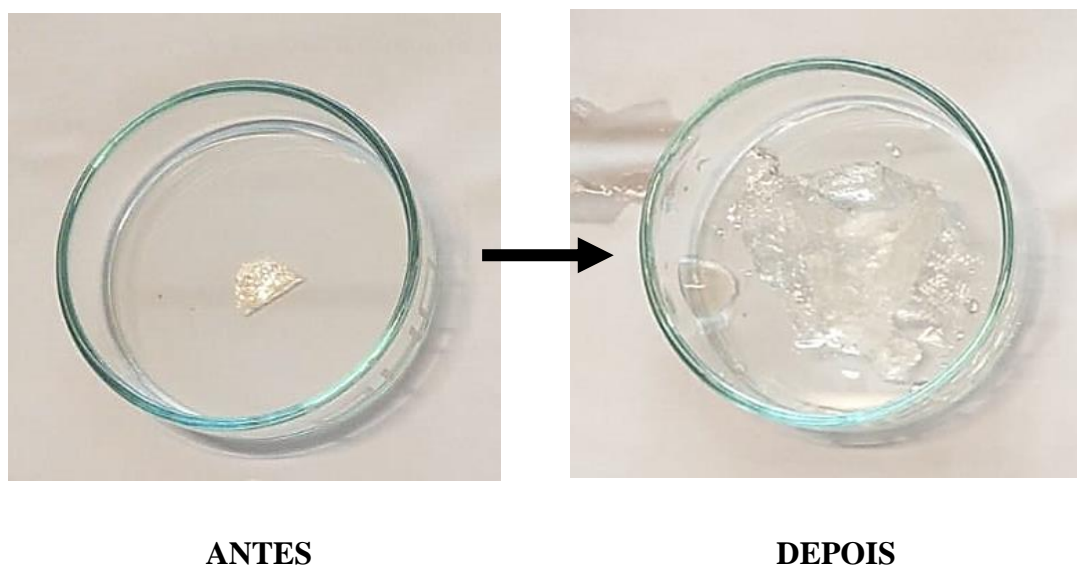
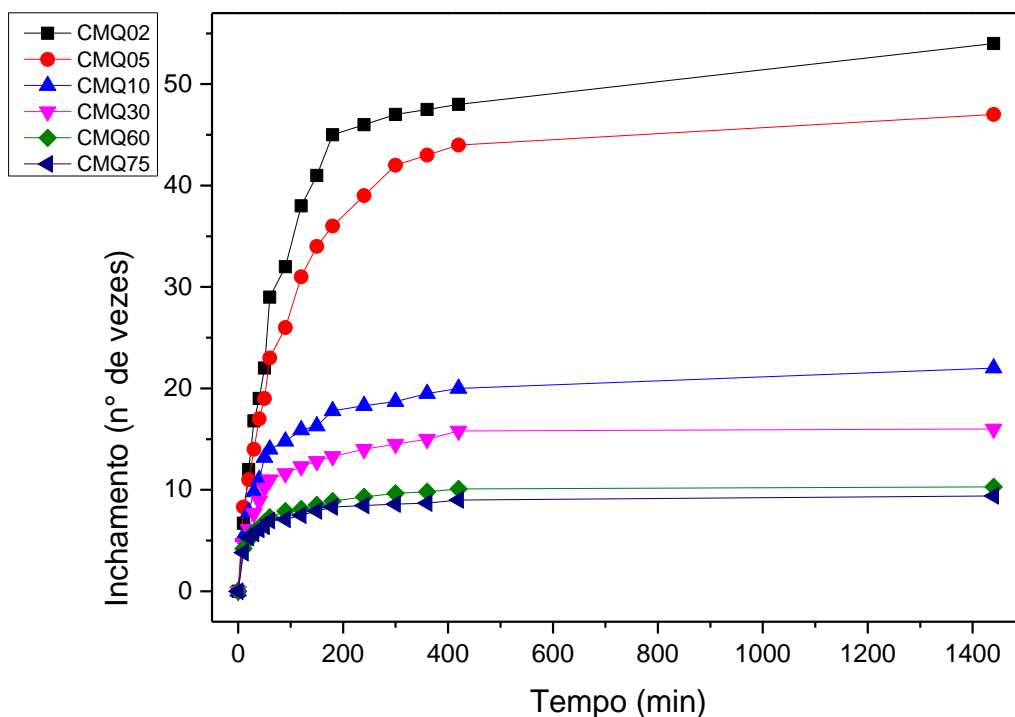
Figura 24. Aparência da amostra CMQ02 antes e após o inchamento a 25°C e em pH = 7

Figura 25. Curvas de cinética de absorção para hidrogéis de CMQ a 25°C e em pH = 7

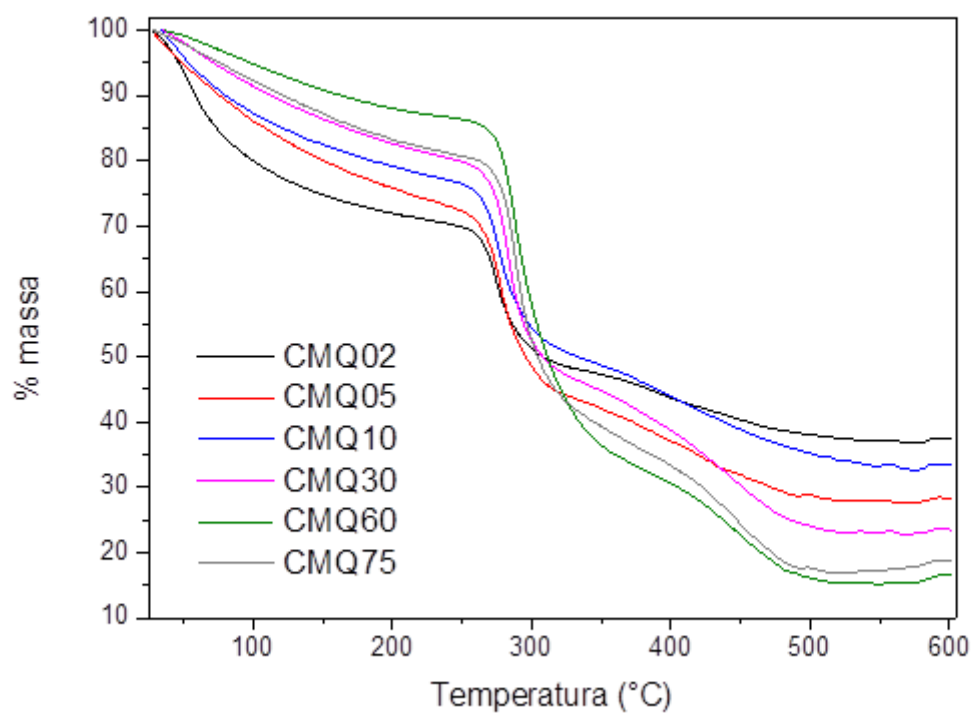
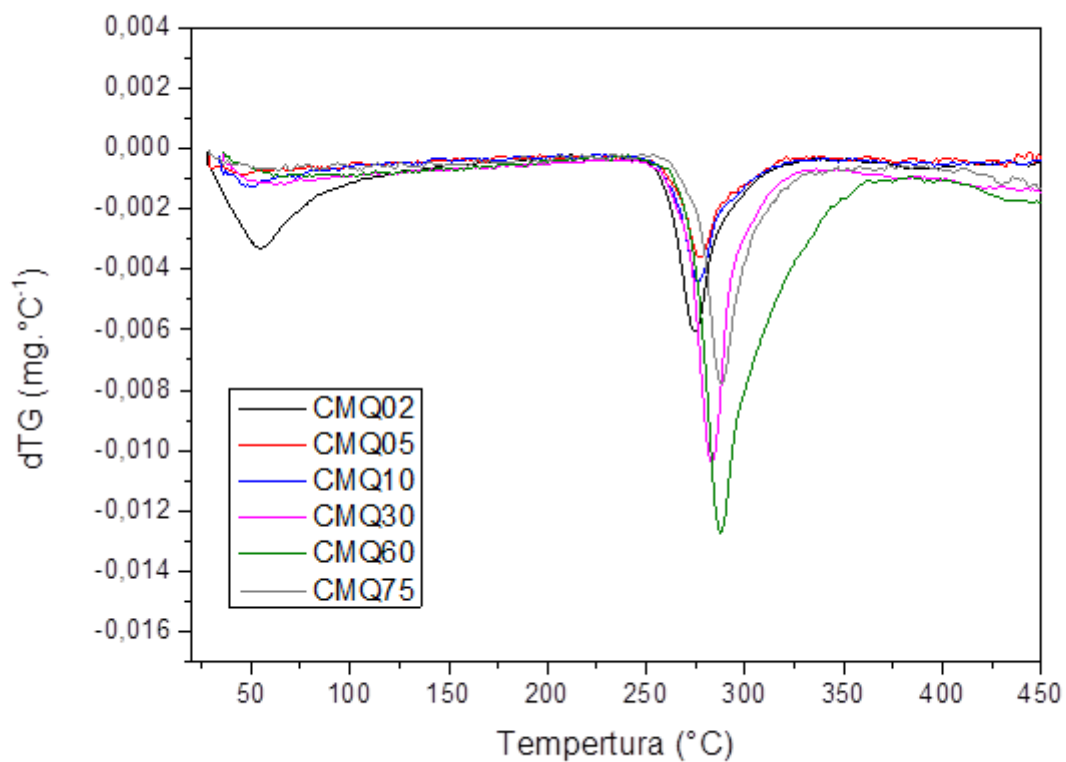


De modo contrário aos hidrogéis de quitosana, os materiais de CMQ apresentaram valores de inchamento bem diferentes com a variação de proporção mássica: quanto menor a adição de reticulante, maior a capacidade de hidratação, corroborando a teoria de que o aumento na densidade de pontos de entrecruzamento desfavorecem a mobilidade da cadeia polimérica e sua consequente expansão causada pela entrada de moléculas de água. Uma explicação plausível para os valores observados é que a introdução dos grupos carboximetil aumentou o caráter iônico do material, e a repulsão eletrostática ajudou na ampliação de sua estrutura 3D. Em contrapartida, as amostras CMQ02 e CMQ05 não se mostraram rígidas após a absorção, e os materiais inchados se desfizeram em solução.

Foi possível perceber que, após o inchamento, as amostras CMQ60 e CMQ75 apresentaram um núcleo central que não absorveu água. Como a cinética de reticulação foi favorecida com o aumento da proporção mássica, é provável que a maior concentração de reticulante tenha desfavorecido a homogeneidade do material, criando regiões porosas que não se distribuem por todo o hidrogel e comprometem sua capacidade de hidratação.

Para os hidrogéis de CMQ, percebeu-se também uma inversão na tendência de absorção segundo o pH do meio quando são comparados aos materiais de quitosana: quanto mais básico, maior a capacidade de inchamento. Essa observação pode ser justificada pelo aumento do caráter iônico a partir da formação de grupos carboxilato, que além de estabilizarem a estrutura do material, aumentam também a possibilidade de interação com moléculas de água. Jankaew et. al (JANKAEW *et al.*, 2015) produziram hidrogéis de CMQ reticulados com poliacrilamidas e estudaram o comportamento dos mesmos em diferentes meios. O estudo concluiu que em pHs mais elevados a capacidade de absorção dos materiais aumentou, o que corrobora os resultados aqui encontrados.

Todos os hidrogéis de CMQ preparados foram submetidos à análise térmica e os resultados obtidos são mostrados na Figura 26. A Figura 27 compara os perfis de decomposição térmica segundo a derivada das curvas TGs.

Figura 26. Curvas TGs dos hidrogéis de CMQ em atmosfera inerte**Figura 27.** Curvas dTG dos hidrogéis de CMQ em atmosfera inerte

Assim como observado nos hidrogéis de quitosana, os hidrogéis de CMQ também apresentam dois eventos de massa relativos à evaporação de água e degradação primária das cadeias poliméricas, respectivamente, nos mesmos intervalos de temperatura. Em relação à desidratação, o aumento na quantidade de reticulante gerou perdas de massa menores, o que é reflexo da menor capacidade de absorção de água dos materiais. Como os inchamentos variaram consideravelmente nas amostras de CMQ, é possível perceber diferenças mais pronunciáveis no decaimento mássico dos hidrogéis, de modo que a amostra CMQ02, de maior capacidade de absorção, apresentou uma perda de aproximadamente 30% e a amostra CMQ75, de menor capacidade de absorção, apresentou perda de massa de aproximadamente 10%, similar à CMQ de partida. Quanto à degradação das cadeias poliméricas, novamente se percebeu uma tendência no aumento da temperatura de decomposição com o aumento da proporção mássica HDI/ CMQ, indicando que a maior densidade de ligações covalentes favorece a estabilidade térmica do material.

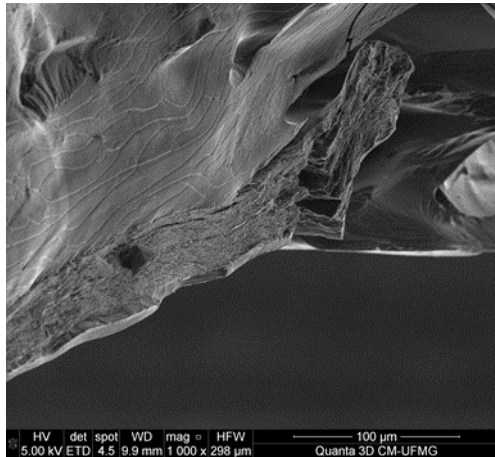
Diferentemente do observado nos hidrogéis de quitosana, para os hidrogéis de CMQ foi possível perceber um aumento na massa residual das amostras CMQ02, de maior capacidade de absorção, o que pode ser um indício que alguma parte das moléculas de água foram estabilizadas na estrutura tridimensional do hidrogel, que funcionou como um isolante térmico, impedindo o processo de evaporação.

A Figura 28 mostra as imagens de MEV em diferentes magnificações de seções fraturadas dos hidrogéis de CMQ que apresentaram maior capacidade de absorção de água (CMQ05) antes (a, b, c) e após o processo de inchamento (d, e, f) Para realização das imagens, tanto as amostras secas quanto as inchadas foram congeladas em nitrogênio líquido e posteriormente liofilizadas para que houvesse conservação da estrutura dos poros nos polímeros.

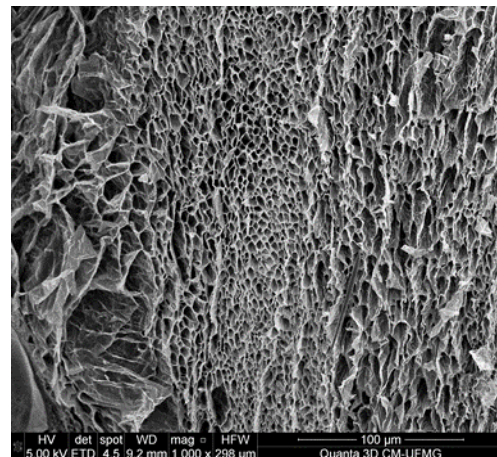
Figura 28. Imagens de MEV em diferentes magnificações para amostra CMQ05:

a), b), c) – material seco d), e), f) – material inchado

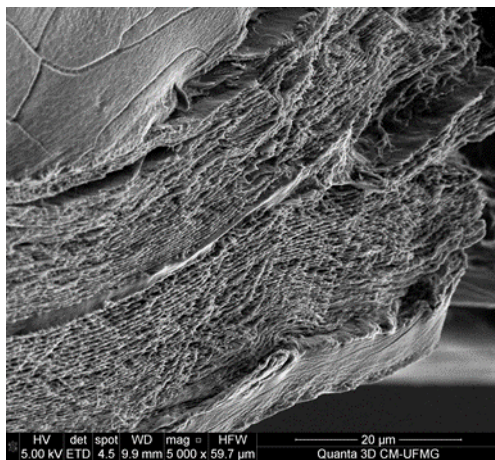
a)



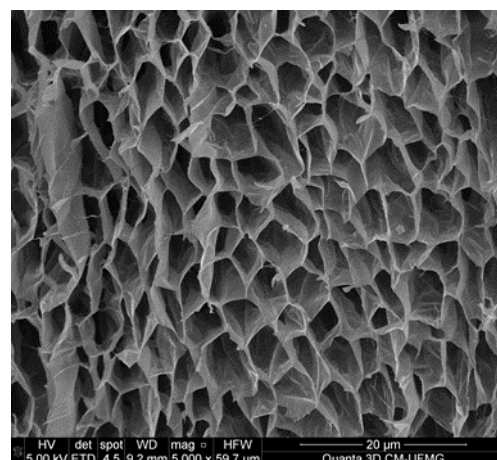
d)



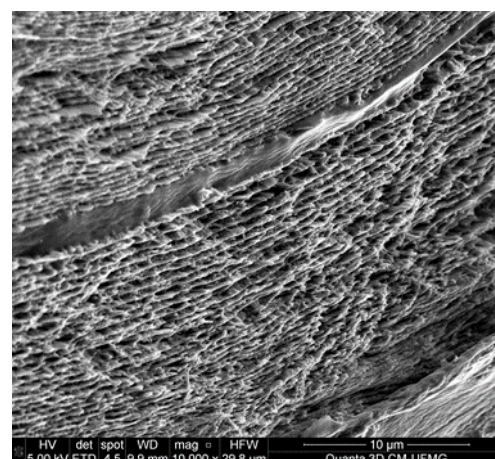
b)



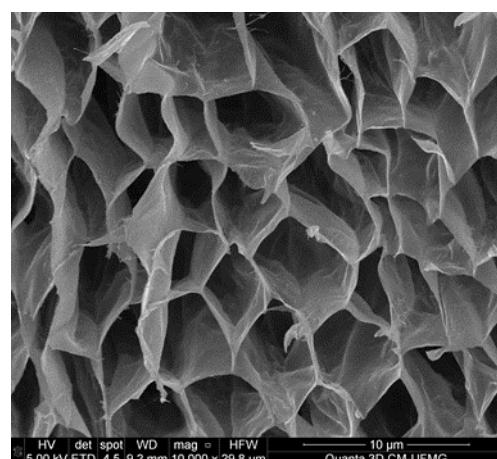
e)



c)



f)



As imagens de MEV dos hidrogéis de CMQ sugerem que a reticulação ocorreu em maior extensão no polímero modificado, indicando que a carboximetilação da quitosana favoreceu a formação de microporos e gerou uma estrutura com algum grau de organização. O arranjo observado corrobora a maior absorção de água dos hidrogéis de CMQ, uma vez que a maior quantidade de cavidades presentes possibilita maior permeação e conseqüentemente, maior capacidade de inchamento.

Para o hidrogel de CMQ, as imagens de MEV exibiram um material muito mais homogêneo que o hidrogel de quitosana, com microporos que se distribuem ao longo de todo o polímero, assim como era esperado segundo a microscopia do material seco. Foi possível perceber que, após o inchamento, o material assume uma estrutura esponjosa organizada com poros definidos da ordem de poucos micrômetros. Assim como no hidrogel de quitosana, o hidrogel de CMQ apresentou cavidades alongadas em uma direção específica. Rodkate et. al (RODKATE *et al.*, 2015b), Rodríguez et. al (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2020), Santos et. al (SANTOS *et al.*, 2018) e outros trabalhos preparam hidrogéis de quitosana e CMQ via adição de diferentes agentes reticulantes, mas nenhum dos materiais estudados apresentou poros definidos e organizados tais como os apresentados para o hidrogel de CMQ, o que reforça a relevância desse trabalho.

Apesar de os valores encontrados para os hidrogéis de CMQ serem inferiores aos apresentados em trabalhos onde utiliza-se reticulantes baseados em acrilamidas, a absorção aqui relatada foi superior à discutida no trabalho de Zamani, Henriksson & Taherzadeh (ZAMANI, HENRIKSSON, TAHERZADEH, 2010), indicando que os materiais podem ser promissores uma vez que possuem potencial biodegradação, biocompatibilidade, foram preparados em apenas uma etapa e utilizando água como solvente.

5.4. Absorção e liberação de NPKs

Para avaliar a utilização dos hidrogéis como sistemas de liberação controlada de substâncias, os materiais de quitosana e CMQ que apresentaram boa capacidade de inchamento e estabilidade (QUI10 e CMQ05) foram testados com fertilizante comercial NPK a fim de se avaliar suas capacidades de intumescimento e liberação de íons. Apesar de as amostras escolhidas não terem sido as que apresentaram maior capacidade de absorção de água, essas não se desintegraram após o processo de inchamento, indicando que estarão mais aptas para o processo de incorporação de substâncias. Após 72h em contato com 50mL da solução de NPK e secagem em estufa, as massas dos hidrogéis foram medidas e a porcentagem de fertilizante absorvida foi calculada. Os valores estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Massas dos hidrogéis secos antes e após intumescimento em solução de NPK

	Massa inicial	Massa final	Massa absorvida	% Absorvida da slç
QUI10	0,10g	0,12g	0,02g	4%
CMQ05	0,11g	0,17g	0,06g	12%

Legenda:

Massa inicial: massa do hidrogéis secos antes do contato com a solução de NPK

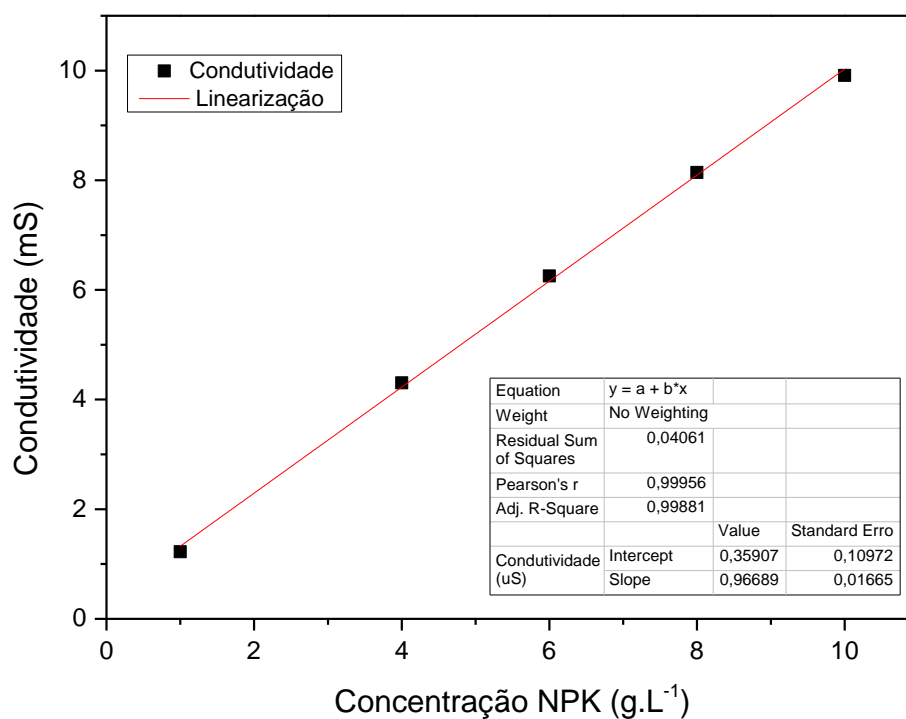
Massa final: massa dos hidrogéis secos após o contato com a solução de NPK

Massa absorvida: diferença entre massa final e inicial

% Absorvida da slç: porcentagem de NPK da solução que foi incorporada nos hidrogéis

Depois de secados, os hidrogéis foram imersos em béqueres com 50mL de água deionizada e os sistemas permaneceram em repouso por 24h. Após esse período, as condutividades (C) foram medidas e as concentrações de NPK foram determinadas segundo interpolação de acordo com a curva analítica mostrada na Figura 25. Para garantir que a condutividade é somente da solução de fertilizante, mediu-se também a condutividade de soluções de amostras dos mesmos hidrogéis sem intumescimento.

Figura 29. Curva analítica de soluções de NPK comercial



Após o procedimento de interpolação, verificou-se que os hidrogéis de quitosana liberaram aproximadamente 40mg de fertilizante a cada g de material e os hidrogéis de CMQ liberaram aproximadamente 180mg de fertilizante a cada g de material. Esses valores correspondem a 20% e 30% da massa de fertilizante absorvida para os hidrogéis de quitosana e CMQ, respectivamente, indicando que grande parte da substância não foi liberada para o meio no tempo de ensaio.

Acredita-se que o fertilizante tenha interagido mais com as cadeias poliméricas dos hidrogéis de quitosana do que com os hidrogéis de CMQ devido ao maior caráter iônico de sua matriz polimérica, que possibilita a disponibilização das substâncias para o meio aquoso. A quantidade de fertilizante disponibilizada para o é um indicativo de que o processo de intumescimento é mais favorável que a liberação de fertilizante, uma vez que o equilíbrio de adsorção prevaleceu sob o equilíbrio de disponibilização (KOETTING *et al.*, 2015). Apesar de não ter sido estudada nesse trabalho, é possível que a densidade de ligações cruzadas na matriz polimérica e a quantidade de água absorvida interfiram na liberação de substâncias (SENNA, BOTARO, 2017). Finalmente, supõe-se que após longos períodos de imersão em água, o restante do montante de fertilizante seja liberado para o meio à medida que o hidrogel perde a sua estabilidade estrutural causada pela expansão da cadeia polimérica. Além disso, deve-se considerar a degradação do material que deve ocorrer em períodos de tempo mais extensos, que também ocasionariam a liberação das substâncias para o meio.

6. CONCLUSÕES

A metodologia de preparação dos hidrogéis de quitosana se mostrou promissora uma vez que envolveu apenas uma etapa e possibilitou, de maneira rápida, a reticulação e consequente formação de grupos ureia na matriz polimérica, comprovada através dos espectros de FTIR-ATR. Os materiais produzidos absorveram cerca de $10\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de água e para esses hidrogéis, o aumento da proporção mássica entre reticulante e polímero não influenciou na relação densidade de ligações cruzadas – capacidade de absorção. De modo geral, pH mais baixos favoreceram o processo de inchamento devido à protonação de grupos $-\text{NH}_3$, que ficam mais propensos a interagir com a água, e 80% da retenção de água aconteceu nas primeiras 3 horas. A análise morfológica dos hidrogéis de quitosana evidenciou que o processo de reticulação formou regiões com cavidades da ordem de centenas de micrômetros, sem uma estrutura microporosa definida. O ensaio de absorção de fertilizantes confirmou que esses materiais tiveram capacidade de incorporar e liberar NPKs, de maneira que aproximadamente 20% da quantidade de substância absorvida foi disponibilizada para o meio aquoso.

A síntese de O-CMQ gerou um material mais hidrofílico, o que foi comprovado pelo seu intumescimento em água, com uma matriz polimérica menos ordenada com estabilidade térmica menor quando comparada ao polímero de partida. A introdução de grupos iônicos aumentou a solubilidade desse material em meios aquosos devido ao favorecimento de interações eletrostáticas entre soluto e solvente. As condições alcalinas empregadas na reação podem ter causado quebra das ligações glicosídicas ocasionando despolimerização, de modo que os fragmentos menores produzidos foram removidos na etapa de lavagem. Todas as caracterizações estruturais e morfológicas corroboraram o sucesso da metodologia de síntese de O-CMQ empregada nesse trabalho.

A preparação de hidrogéis de CMQ se mostrou promissora porque, além de envolver apenas uma etapa simples, essa se deu em meio aquoso e sem necessidade de aquecimento, condições essas que são interessantes para uso em ambientes biológicos. A reticulação e consequente formação de grupos ureia na matriz polimérica foi comprovada por FTIR-ATR. As amostras CMQ02 e CMQ05 absorveram cerca de $60\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de água, e o aumento na proporção mássica entre reticulante e polímero gerou materiais heterogêneos que tiveram seus inchamentos desfavorecidos. Foi possível perceber que a absorção foi favorecida em pHs mais altos, o que é consequência da desprotonação dos grupos carboximetil, e que 80% da água ficou retida na estrutura nas primeiras 3h. Considerando-se que a síntese de CMQ não influenciou no grau de desacetilação do polímero, a inserção de grupos volumosos e iônicos favoreceu o inchamento dos hidrogéis de CMQ, assim como pode ser observado nas MEVs. A análise estrutural também evidenciou que nesses materiais a reticulação ocorreu em maior extensão, gerando uma estrutura esponjosa microporosa organizada com poros da ordem de poucos micrômetros. O ensaio de absorção de fertilizantes mostrou que 30% do NPK incorporado na amostra CMQ05 foi liberado, indicando que o maior caráter iônico de sua matriz polimérica, quando comparada à matriz de quitosana, favorece a disponibilização das substâncias para o meio aquoso.

Os resultados apresentados nessa dissertação mostraram que os hidrogéis de quitosana e CMQ reticulados com isocianatos gerando grupos ureia foram capazes de absorver água e disponibilizar substâncias fertilizantes em meios aquosos por meio de etapas reacionais rápidas, utilizando água como solvente e sem necessidade de aquecimento. Dessa forma, a pesquisa é relevante e estimulante porque, aliadas a essas características descritas, a potencial biodegradabilidade e biocompatibilidade fazem desses materiais candidatos promissores para o desenvolvimento de compostos absorventes biodegradáveis para uso no controle de umidade e liberação de fertilizantes em solos agrícolas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R. (2006) Estudos de obtenção e caracterização de esferas entrecruzadas de carboximetilquitosana. 2006. 182f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2006.

AHMED, E. M. (2015) ‘Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review’, *Journal of Advanced Research*. Cairo University, 6(2), pp. 105–121.

AKCELRUD, L. (2007) Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri – SP: Manoele, v. único, 228 p. 2007.

BAUMANN, H. F. V. (2001) Concepts for improved regioselective placement of O-sulfo, N-sulfo, N-acetyl and N-carboxymethyl groups in chitosan derivates. *Carbohydrate Research*, v .31, n.1, p 43-57, 2001.

BRITO, G. F. *et al* (2011) Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n.2, p. 127-139, 2011.

CALÓ, E. AND KHUTORYANSKIY, V. V. (2015) ‘Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products’, *European Polymer Journal*, 65, pp. 252–267.

CASTRO-AGUIRRE, E. *et al*. (2016) ‘Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life’, *Advanced Drug Delivery Reviews*. Elsevier B.V., 107, pp. 333–366.

CHANG, C. *et al*. (2010) ‘Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery’, *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd, 46(1), pp. 92–100.

CHATTERJEE, S., *et al* (2010) ‘Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes’, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(6), pp. 1800–1806.

CHEN, X. G. AND PARK, H. J. (2003) ‘Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions’, *Carbohydrate Polymers*, 53(4), pp. 355–359.

CHEN, Z. *et al*. (2014) ‘Novel chitosan hydrogel formed by ethylene glycol chitosan, 1,6-diisocyanatohexan and polyethylene glycol-400 for tissue engineering scaffold: In vitro and in vivo evaluation’, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25(8), pp. 1903–1913.

CHENG, B. *et al*. (2017) ‘Advances in chitosan-based superabsorbent hydrogels’, *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 7(67), pp. 42036–42046.

CHO, I. S. AND OOYA, T. (2019) ‘Tuned cell attachments by double-network hydrogels consisting of glycol chitosan, carboxymethyl cellulose and agar bearing robust and self-healing properties’, *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 134, pp. 262–268.

DIVYA, K. AND JISHA, M. S. (2018) 'Chitosan nanoparticles preparation and applications', *Environmental Chemistry Letters*. Springer International Publishing, 16(1), pp. 101–112. DOMARD, A.; DOMARD, M. Chitin: structure-properties relationship and biomedical applications. *Polymeric biomaterials, revised and expanded*. p. 187-212, 2001. FLORY, P.J. Principles of Polymer Chemistry. *Cornell University Press: Ithaca, New York*. 1953.

GAN, S. *et al.* (2019) 'Chitosan derivative-based double network hydrogels with high strength, high fracture toughness and tunable mechanics', *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, pp. 495–503.

GE, H. C. AND LUO, D. K. (2005) 'Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation', *Carbohydrate Research*, 340(7), pp. 1351–1356.

GUILHERME, M. R. *et al.* (2005) 'Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate', *Carbohydrate Polymers*, 61(4), pp. 464–471.

GUILHERME, M. R. *et al.* (2015) 'Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review', *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd, 72, pp. 365–385.

JANKAEW, R. *et al.* (2015) "'Smart" carboxymethylchitosan hydrogels crosslinked with poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) for controlled drug release', *Polymer Testing*. Elsevier Ltd, 42, pp. 26–36.

KADNAIM, A. *et al.* (2008) 'Synthesis and properties of carboxymethylchitosan hydrogels modified with poly(ester-urethane)', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, 74(2), pp. 257–267.

KOETTING, M. C. *et al.* (2015) 'Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications', *Materials Science and Engineering R: Reports*. Elsevier B.V., 93, pp. 1–49.

KUMAR, R. M. N. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

LI, S. AND CHEN, G. (2020) *Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts*, *Journal of Cleaner Production*. Elsevier B.V.

LOREVICE, M. V., DE MOURA, M. R. AND MATTOSO, L. H. C. (2014) 'Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens', *Química Nova*, 37(6), pp. 931–936.

MATTOSO, L. H. C. 'Estudo preliminar da incorporação de fertilizante tipo npk em nanopartículas de quitosana'.

MILAS, M. (2011) *Polieletrólitos*. São Carlos: Instituto de Física e Química de São Carlos, v. único. 1991.

EL MOUADEN, K. *et al.* (2018) 'Chitosan polymer as a green corrosion inhibitor for copper in sulfide-containing synthetic seawater', *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 119, pp. 1311–1323.

MOUNSEY, J., O'KENNEDY, B. T., FENELON, M. A., BRODKORB, A. (2008) The effect of heating on b-lactoglobulin-chitosan mixtures as influenced by pH and ionic strength. *Food Hydrocolloids*, v. 22, n. 1, p. 65-73, 2008.

NAVROSKI, M. C. *et al.* (2015) 'Influencia do hidrogel no crescimento e no teor de nutrientes das mudas de *Eucalyptus dunni*', *Floresta*, 45(2), pp. 315–328.

NGAH, W. S.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R. (2002) Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution Onto Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. *Reactive and Functional Polymers*, v. 50, p. 181-190, 2002.

OTTENBRITE, R.; HUANG, S.; PARK, K. (1996) *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*. Washington DC: American Chemical Society, 1996.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S. Introduction to spectroscopy: A guide for Students of Organic Chemistry. *Thomson Learning*, México, 2001.

PAWLICKA, A.; FRESQUI, M.; TRSIC, M. Curso de química para engenharia. São Paulo: Manoele. v.2, 2013.

PELLÁ, M. C. G. *et al.* (2018) 'Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier, 196(March), pp. 233–245.

PEPPAS, N. A. AND KHADEMHOSEINI, A. (2016) 'Make better, safer biomaterials', *Nature*, 540(7633), pp. 335–336.

REBELO, R., FERNANDES, M. AND FANGUEIRO, R. (2017) 'Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review', *Procedia Engineering*. Elsevier B.V., 200, pp. 236–243.

REUL, L. T. A., CARVALHO, L. H. AND CANEDO, E. L. (2018) 'Características Reológicas e Térmicas de Compósitos Policaprolactona / Babaçu', 3(2017), pp. 174–182.

RINAUDO, M. (2006) Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v.31, n. 7, p. 603-632, 2006.

RODKATE, N. *et al.* (2015) 'Smart carboxymethylchitosan hydrogels that have thermo- and pH-responsive properties', *Journal of Applied Polymer Science*, 132(8).

RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, R. *et al.* (2020) 'Composite hydrogels based on gelatin, chitosan and polyvinyl alcohol to biomedical applications: a review', *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. Taylor & Francis, 69(1), pp. 1–20.

ROSA, F., BORDADO, J. M. AND CASQUILHO, M. (1990) 'Polímeros Superabsorventes Potencialidades e aplicações', *Dossier comunicações: Química*, pp. 1988–1990.

SABADINI, R. C. (2015) Redes poliméricas de macromoléculas naturais como hidrogéis superabsorventes. 2015. 150 p. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

SANTOS, T. C. dos *et al.* (2018) ‘Nanocomposite chitosan hydrogels based on PLGA nanoparticles as potential biomedical materials’, *European Polymer Journal*, 99, pp. 456–463.

SENNA, A. M. AND BOTARO, V. R. (2017) ‘Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil’, *Journal of Controlled Release*. Elsevier, 260(May), pp. 194–201.

SHAHIDI, F., ARACHCHI, J. K. V. AND JEON, Y. J. (1999) ‘Food applications of chitin and chitosans’, *Trends in Food Science and Technology*, 10(2), pp. 37–51.

SHIN, H. J. *et al.* (2018) ‘Development and evaluation of topical formulations for a novel skin whitening agent (AP736) using Hansen solubility parameters and PEG-PCL polymers’, *International Journal of Pharmaceutics*, 552(1–2), pp. 251–257.

SHU, X. Z. AND ZHU, K. J. (2000) ‘A novel approach to prepare tripolyphosphate/chitosan complex beads for controlled release drug delivery’, *International Journal of Pharmaceutics*, 201(1), pp. 51–58.

SIAHAAN, P. *et al.* (2017) ‘The optimum conditions of carboxymethyl chitosan synthesis on drug delivery application and its release of kinetics study’, *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(2), pp. 291–300.

SILVA, D. S. Estudos físico-químicos de O-carboximetilação de quitosana. (2011). 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2011.

SILVA, R. *et al.* (2009) ‘Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites’, *Quimica Nova*, 32(3), pp. 661–671.

TIRKISTANI, F. A. A. (1998) Thermal analysis of some chitosan Schiff bases. *Polymer Degradation and Stability*. v. 60, n. 1, p. 67-70, 1998.

ULLAH, F. *et al.* (2015) ‘Classification, processing and application of hydrogels: A review’, *Materials Science and Engineering C*, 57, pp. 414–433.

VAN BEMMELEN, J. M. (1894) Das hydrogel und das krystallinisch ydrat des kupferoxyds. *Zeitschrift für anorganisch Chemie*, v. 5, n. 1, p. 466-483, 1894.

VAN VLIERBERGHE, S., DUBRUEL, P. AND SCHACHT, E. (2011) ‘Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: A review’, *Biomacromolecules*, 12(5), pp. 1387–1408.

WANG, N. *et al.* (2019) ‘HClO/ClO⁻-Indicative Interpenetrating Polymer Network Hydrogels as Intelligent Bioactive Materials for Wound Healing’, *ACS Applied Bio Materials*.

WELSH, E. R. & PRICE, R. R. (2003) Chitosan cross-linking with a water-soluble, blocked diisocyanate. *Biomacromolecules*, v. 4, p.1357-1361, 2003.

WICHTERLE, O.; LIM, D. (1960) Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, v. 185, n. 4706, p. 117-118, 1960.

YATES, M. R. AND BARLOW, C. Y. (2013) 'Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers - A critical review', *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier B.V., 78, pp. 54-66.

YOSHIMURA, T., MATSUO, K. AND FUJIOKA, R. (2006) 'Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride: Synthesis and characterization', *Journal of Applied Polymer Science*, 99(6), pp. 3251-3256.

YOU, S. *et al.* (2019) 'High-fidelity 3D printing using flashing photopolymerization', *Additive Manufacturing*. Elsevier, 30(August), p. 100834.

YU, C. & HUI-MAN, T. (2006) *Carbohydrate Research*, v. 341, p. 887-896, 2006.

ZAMANI, A. AND TAHERZADEH, M. J. (2010) 'Effects of partial dehydration and freezing temperature on the morphology and water binding capacity of carboxymethyl chitosan-based superabsorbents', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(17), pp. 8094-8099.

ZARGAR, V., ASGHARI, M. AND DASHTI, A. (2015) 'A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications', *ChemBioEng Reviews*, 2(3), pp. 204-226.