

Hidrogéis a base da goma do cajueiro e poli(ácido acrílico) como potenciais fornecedores de água na agricultura

José Hermes da Silva Soares¹

¹ Universidade Estadual do Ceará, Itapipoca Campus, Ceará, Brasil

Correspondência: José Hermes da Silva Soares, Universidade Estadual do Ceará, Itapipoca, Brasil. E-mail: alunojosesoares@gmail.com

Recebido: Janeiro 10, 2022

Aceito: Janeiro 29, 2022

Publicado: Abril 01, 2022

Resumo

Duas séries de hidrogel denominadas HG1/HG2 constituídas do polissacarídeo goma do cajueiro (GC) e acrilato poli(ácido acrílico) com capacidade absorvente e de liberação controlada de água, foram preparadas por polimerização em solução aquosa na presença do agente reticulante N'N'-metileno-bis-acrilamida (MBA) e o iniciador reacional persulfato de potássio (KPS) sob aquecimento e variando a concentração de reticulante e monomérica. A goma do cajueiro foi purificada por precipitação em etanol e estudada quanto a parâmetros de teor de acidez, condutimetria, rendimento e aspectos macroscópicos. Análises por infravermelho FTIR revelaram que a GC foi modificada a partir da inserção na cadeia de poli(ácido acrílico), e a reticulação entre cadeias se deu pela presença de MBA. A inserção da GC e a presença de grupos ácidos conferiram aos polímeros propriedades absorventes e de resposta a mudança de pH. Análises *in vitro* de intumescimento variando condições de pH, concentração salina em ciclos reversíveis forneceram informações quanto a degradabilidade através da formação de fase gel. O grau de absorção e liberação simulando aplicação no solo agrícola mostrou que os hidrogéis possuem potencial de aplicação como sistemas fornecedores de água, no entanto, o hidrogel com menores proporções monoméricas e de reticulante mostrou-se mais promissor.

Palavras-chave: Hidrogel, Goma do cajueiro, Poli(ácido acrílico), Intumescimento, Agricultura.

Abstract

Two series of hydrogels called HG1/HG2 consisting of the cashew gum polysaccharide (GC) and polyacrylate poly(acrylic acid) with absorbent capacity and controlled water release, were prepared by polymerization in aqueous solution in the presence of the crosslinking agent N'N'-methylene-bis-acrylamide (MBA) and the reaction initiator potassium persulfate (KPS) under heating and varying the concentration of crosslinker and monomeric. Cashew gum was purified by precipitation in ethanol and studied for parameters of acidity content, conductimetry, yield and macroscopic aspects. Infrared FTIR analysis revealed that GC was modified by insertion into the poly(acrylic acid) chain, and cross-linking between chains was due to the presence of MBA. The insertion of the GC and the presence of acidic groups gave the polymers absorbent and pH-response properties. *In vitro* swelling analyzes varying Ph conditions, sal concentration in reversible cycles provided information on degradability through gel phase formation. The degree of absorption and release simulating application to agricultural soil, showed that hydrogels have application potential as water supply systems, however, the hydrogel with lower monomeric and crosslinking proportions was more promising.

Keywords: Hydrogel, Cashew Gum, Poly(acrylic acid), Swelling, Agriculture.

Resumen

Se prepararon por polimerización en solución acuosa en presencia del agente reticulante N'N'-metileno-bis-acrilamida (MBA) y el iniciador de reacción persulfato de potasio (KPS) calentando y variando la concentración de reticulante y monómero. La goma de *cajueiro* fue purificada por precipitación con etanol y estudiada para parámetros de acidez, conductimetría, rendimiento y aspectos macroscópicos. El análisis infrarrojo FTIR reveló que el GC se modificó a partir de la inserción en la cadena de poli(ácido acrílico), y el entrecruzamiento entre cadenas se debió a la presencia de MBA. La inserción de GC y la presencia de grupos ácidos dieron a los polímeros propiedades absorbentes y de respuesta a los cambios de pH. El análisis *in vitro* de

las condiciones variables de hinchamiento de pH y concentración de sal en ciclos reversibles proporcionó información sobre la degradabilidad a través de la formación de la fase de gel. El grado de absorción y liberación que simula la aplicación en suelo agrícola mostró que los hidrogeles tienen potencial para su aplicación como sistemas de suministro de agua, sin embargo, el hidrogel con proporciones más bajas de monómero y reticulante mostró ser más prometedor.

Palabras clave: Hidrogel, Goma de anacardo, Poli(ácido acrílico), Hinchazón, Agricultura.

1. Introdução

Hidrogeis (HGs) são definidos como redes poliméricas tridimensionais reticuladas e insolúveis, constituídas por monômeros que podem conferir alta capacidade hidrofílica para reter água em grandes quantidades. Na síntese, pode ser empregada uma variedade de monômeros de origem natural, como: quitosana, amido, amido modificado, goma xantana, proteínas, fibras, extratos, óleos essenciais, óleos fixos, óleos resinas, agarose e goma do cajueiro, etc., e sintéticos, por exemplo, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida) e poli(2-hidroxietil metacrilato) (Sarmah e Karak, 2019; Peppas et al., 2019; Menezes et al., 2019; Menezes Filho et al., 2020; Menezes Filho et al., 2021).

A capacidade de absorção desses materiais depende de vários fatores como: mudança de pH, pressão osmótica, concentração dos monômeros com grupos funcionais (-OH, -COOH, -COO⁻), agente reticulante, método de síntese, concentração salina e força iônica (Lamichhane et al., 2016). As forças envolvidas na manutenção da matriz caracterizam os HGs em químicos ou físicos. Para HGs químicos ocorre a formação de pontos de reticulação por meio de um agente bi- ou polifuncional (presença de instauração ou grupos ligantes) nos sítios hidrofílicos dos monômeros envolvidos, conferindo caráter covalente a ligação, e os tornando insolúveis em meio aquoso. Para os de caráter físico ou reversíveis, a matriz é estruturada por interações intra- ou intermolecular, como iônica ou ligação de hidrogênio ou ambas (Kaczmarek et al., 2020).

Entre alguns métodos de síntese empregados, estão: irradiação, polimerização em suspensão, suspensão inversa, em massa e em solução (Brooks, 2010; Ilare e Sponchioni, 2020). Esta última ocorre através de iniciadores de reação que formam radicais a serem propagados pelas cadeias dos monômeros envolvidos e resultam em cisões de insaturações e formação de interações a medida que a cadeia cresce sucessivamente até a fase terminação. A técnica apresenta vantagens por todos os reagentes serem solúveis no meio e, geralmente, são de baixo custo, sendo as principais desvantagens, o não controle da temperatura reacional, da massa molar e o alto custo energético quanto se tem propósito de reprodutibilidade pela indústria (Misra e Kumar, 2012).

Em termos de aplicação, possuem vasto campo em desenvolvimento de tecidos sintéticos (Griveau et al., 2021), tratamento de água (Wu et al., 2022), desenvolvimento de sensores (Zhang et al., 2022) e como sistemas de liberação controlada em farmácia (Wu et al., 2020; Wroblecka et al., 2021) e agricultura (Mahon et al., 2019; Rodrigues et al., 2021). Na agricultura possuem importância relevante por atuarem como condicionadores do solo melhorando a retenção de água por longos períodos de tempo, diminuindo a frequência de irrigação, e atuarem como fornecedores de macro- e micronutrientes essenciais de acordo com as necessidades das plantas (Guilherme et al., 2015). Estima-se que até 2030 a demanda global por recursos hídricos aumente em quase 50%, considerando que o setor agrícola já sofre com a escassez e usa grande parte da água doce mundial, polímeros como os HGs, por possuírem capacidade de retenção e liberação controlada ganham especial atenção (Singh et al., 2021).

Os chamados HGs híbridos surgem como alternativa sustentável para sanar o problema da não biodegradabilidade dos polímeros sintéticos (Palmese et al., 2019; Madduma-Bandarage e Madihally, 2020). São constituídos por monômeros de origem natural e sintética, e nessa classe, os oriundos da modificação química de polissacarídeos como a goma do cajueiro (GC) com ácido acrílico poli(ácido acrílico) ganham especial destaque por apresentarem vantagens de baixo custo da matéria-prima, biocompatibilidade, biodegradabilidade e alto potencial de reprodutibilidade com características similares ou melhores que as apresentadas por materiais 100% sintéticos (Laberfinger et al., 2017).

Para aplicações promissoras, o polissacarídeo é isolado do exsudado ou resina liberado(a) da planta do cajueiro *Anacardium occidentale* como resposta a ataques externos ou por meio de incisões periódicas (Menezes Filho; Castro, 2020; Menezes Filho et al., 2020b). No entanto, a purificação é necessária devido a presença de sais, proteínas, ligninas, ácidos nucleicos, areia e outras impurezas. Um dos métodos mais tradicionais consiste em realizar precipitação em etanol ou acetona, neutralizar e realizar sucessivas lavagens em solução EtOH/H₂O/C₃H₆O. Por fim, seguir com centrifugação e secagem (Costa et al., 1996).

A vantagem do uso da GC está na abundância e facilidade na obtenção, podendo substituir outras gomas com a arábica e evitar custos com importação e escassez, bem como problemas de logística. Vários trabalhos já realizados mostram o alto potencial de aplicabilidade desse material motivado por esses e outros fatores (Guilherme et al., 2005; Da Silva et.al, 2007).

A literatura reporta também alguns trabalhos realizados com polissacarídeos e ácido acrílico como reflexo da busca por materiais ambientalmente corretos. No entanto, as proporções maiores de ácido frente ao polissacarídeo não permitiram aplicações na agricultura, pois a degradação parcial do material resultou em contaminação por acúmulo. Exemplos: Polissacarídeo/Aac 1:5 e 1:9 ambos com grau máximo de intumescimento de 350 g H₂O/g gel (Erizal, 2012; Abd El-Mohdy et al. 2013).

Tendo em vista o desenvolvimento de compostos que sejam ambientalmente corretos e reprodutíveis para possível aplicação no setor agrícola, reduzindo custos de perda de água por várias formas e atuando como sistema de liberação lenta/controlada, este trabalho teve como objetivo a síntese de duas séries de hidrogel denominados HG1 e HG2 a partir da modificação química da GC purificada. Informações quanto ao isolamento, degradabilidade e também ensaios in-vitro de intumescimento e liberação, foram realizados simulando as condições de solo. Por fim, o comportamento apresentado foi relacionado com as proporções monoméricas e de reticulantes.

2. Material e Métodos

Material

Ácido acrílico (Aac), o agente reticulante N'N'-Metileno-bisacrilamida (MBA), o iniciador reacional persulfato de potássio (KPS) e o acelerador tetrametilenodiamina (TEMED), foram oriundos da MERCK, e usados como recebidos. O etanol com 99,5% de pureza foi procedente da SYNTH. O exsudados da goma do cajueiro (GC) foram obtidos através de incisões nos troncos de árvores situadas na cidade de Itapipoca-CE. O cloreto de sódio (NaCl) foi procedente da SIGMA-ALDRIC e as soluções foram preparadas com água destilada pH ~7,0.

Purificação, rendimento e teor de acidez da GC

O processo de isolamento e purificação da GC teve como base o fluxograma mostrado na Fig. 1.

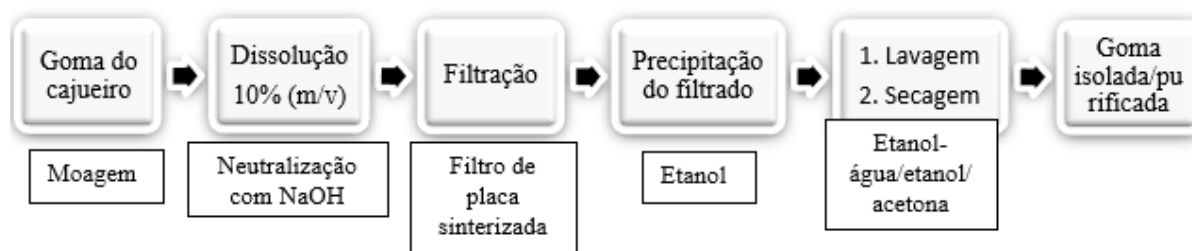


Fig. 1. Fluxograma com as condições reacionais empregadas na purificação da goma do cajueiro. Adaptado de (Costa et., al 1996).

A GC bruta foi colocada para dissolver em água destilada a temperatura próxima a ambiente, sob agitação (1000 rpm) por um período de 24 horas. A solução com concentração de 10% teve o pH aferido e ajustado com NaOH 0,01 M. Em seguida, foi precipitada em etanol na proporção 4:1 v/v (etanol:solução de goma), filtrada a vácuo e lavada três vezes com etanol e duas vezes com acetona. Por fim, foi posta para secar em estufa a 60 °C por 24 horas, foi macerada e tamisada em granulometria 9 mesh (Rodrigues et al., 1993).

O rendimento relativo/percentual (%) e o teor de acidez da solução neutralizada de GC foram calculados segundo as Eq. (1) e (2) respectivamente, considerando as razões molares entre as espécies GC isolada (GC_{is}), GC inicial (GC₀) e ácido glucurônico (AG), sendo este último, unidades glicosídicas que constituem o exsudado. Com relação a Eq. (2), o teor foi determinado após neutralização realizada em triplicata (Silva, 2013).

$$\text{Rendimento (\%)} = (n^\circ \text{ mol GC}_{is} / n^\circ \text{ mol GC}_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Teor de acidez (\%)} = (n^\circ \text{ mol AG} / n^\circ \text{ mol GC}_0) \times 100\% \quad (2)$$

Síntese dos HGs

A obtenção dos HGs foi realizada via polimerização radicalar em solução (Capek, 2019). A GC foi posta para solubilizar em 10 ml de água destilada sob constante agitação magnética e borbulhamento de nitrogênio para a eliminação de gases interferentes e completa homogeneização. Em seguida, adicionou-se o iniciador reacional persulfato de potássio (KPS 5 mol%) e a temperatura do sistema foi ajustada para 60 °C. Após 10 min, o agente reticulante N'N'-Metileno-bisacrilamida (MBA), o ácido acrílico (Aac) e o acelerador reacional tetrametilenodiamina (TEMED 0,2 mol%) foram inseridos no sistema sob constante borbulhamento de nitrogênio. O sistema foi selado e mantido até a formação da fase geleificada, constatada pela não rotação da barra magnética. Decorrido o tempo reacional, o material foi submetido a temperatura ambiente e lavado com solução de etanol 30% (v/v) para a eliminação de monômeros não reagidos. O material obtido foi seco em estufa a temperatura constante de 60 °C por 24 horas para a eliminação de interferentes (Da Silva et al., 2007).

Foram sintetizadas e estudadas duas séries de HGs, variando a concentração do reticulante e do monômero Aac (Tab. 1).

Tab. 1. Quantidades em mol% de MBA, Aac, KPS e TEMED empregadas na síntese dos HGs. O percentual molar esteve para a concentração de GC empregada.

Hidrogel	MBA (mol%)	Aac (mol%)	KPS (mol%)	TEMED (mol%)
HG1	5,0	58,3	2,0	0,2
HG2	2,5	30,0	2,0	0,2

Análise por infravermelho

Para a obtenção de informações quanto a eficácia da modificação química, os espectros da GC isolada, do agente reticulante e do HG sintetizado foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR SHIMADZU 8300, usando pastilhas de brometo de potássio KBr com faixa de varredura 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ (Sarmah e Karak, 2019).

Grau de intumescimento

Para a verificação da capacidade de absorção das duas séries de HGs, 0,7020 g de cada amostra foram submetidas a imersão em solução de água destilada a 26 °C (± 2°) em cadinhos filtrantes de numeração 0 acoplados a um sistema a vácuo. Em intervalos de tempo pré-determinados, após a sucção, os cadinhos foram secos externamente com papel filtro e tiveram suas massas determinadas. O grau de intumescimento foi calculado de acordo com a Eq, (3):

$$G(\text{g H}_2\text{O/g Gel}) = M_t - M_0 / M_0 \quad (3)$$

Em que M_t e M₀ correspondem a massa do HG intumescido e seco, respectivamente.

Tendo em vista o alcance de maior hidrofiliabilidade, o HG com menor capacidade de absorção foi titulado com NaOH 0,1 M. Para isso, 0,2008 g de HG foi dissolvido em 100 ml de água destilada, teve o pH aferido e acidificada em coluna amberlite/HCl IR 120 1,0 M. Uma alíquota de 25 ml foi transferida para um becker e prosseguiu-se com a titulação. Ao final, foi lavado com água destilada e posteriormente seco até atingir massa constante (Ghobashy, 2018).

Condutância

GC: uma amostra de solução de 2,5 ml foi diluída para 25 ml em água destilada 10% (v/v). Procedeu-se com titulação condutimétrica com NaOH 0,01 M.

HG: os possíveis HGs formados foram postos para lavar em 150 ml de água destilada sob constante agitação por ~1 hora. Ao todo foram realizadas 6 lavagens que tiveram condutância mesurada. Os ensaios de condutância

foram realizados em duplicata para as duas séries de HGs (neutralizado e não neutralizado).

As análises foram feitas por meio de um condutímetro DM-32 (Digimed®), com célula de condutividade $k = 1 \text{ cm}^{-1}$ (DMC-010M) e faixa de leitura $0,001 \mu\text{S/cm}$ a 2 S/cm . O equipamento foi calibrado com solução padrão de condutividade $1412 \mu\text{S/cm}$ (DM-S6A) antes das medidas (Aguirre et al., 2019).

Grau de intumescimento/resposta ao pH e teor de gel

Tendo em vista a investigação da influência do pH na capacidade de absorção dos HGs e consequente emprego na agricultura, foram realizados ensaios de intumescimento em condições miméticas do solo em solução-tampão com pH 2 e 9 respectivamente. Em pH 7, foi empregada água destilada. O procedimento remeteu a aplicação da Eq. 3.

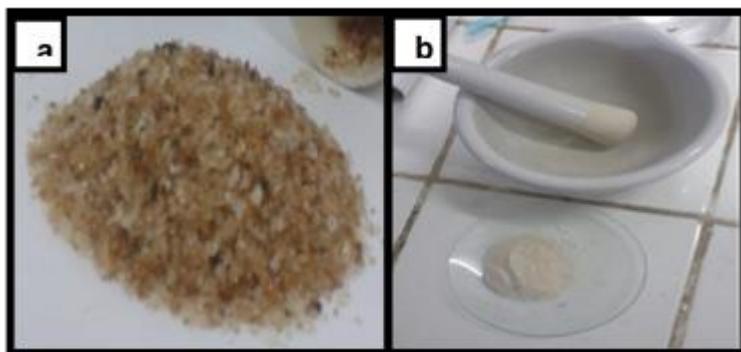


Fig. 2. Exsudado do cajueiro isolado (a) e GC isolada (b)

O teor de gel foi determinado por gravimetria após imersão em solução de água destilada a $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de ensaio perdurou até que não fosse possível mensurar a massa de gel seco. A medida obedeceu a Eq. (4): (H. Gulrez et al., 2011)

$$\% \text{ Gel} = W_i/W_d \times 100 \quad (4)$$

Onde W_i é a massa da amostra seca e W_d é a massa da amostra seca após o período de imersão.

Capacidade de absorção e liberação de água em solo

Absorção: 0,2080 g de HG1 e HG2 foram inseridos em copos com orifícios contendo 10 g de solo (100% arenoso) previamente seco e sem tratamento prévio, tendo apenas o pH registrado. A massa de solo úmido também foi mensurada para efeito de compensação dos cálculos. A esses sistemas foi adicionada água destilada pH $\sim 7,0$ a $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Em intervalos de tempo pré-determinados, os sistemas foram pesados.

Liberação: as duas séries foram intumescidas em um Becker contendo água destilada até atingirem o equilíbrio, ou seja, massa constante. Foram então adicionados a outros dois sistemas nas condições já mencionadas. A liberação também foi acompanhada em intervalos de tempos pré-determinados. Para efeitos de cálculo, a Eq. (3) foi aplicada, mas considerando que a massa inicial foi a de HG intumescido:

$$G(\text{g.H}_2\text{O/g.Gel}) = M_0 - M_t / M_t \quad (3)$$

3. Resultados e Discussão

Purificação, rendimento, teor de acidez e condutância da GC

A GC isolada/estado bruto (exsudado), bem como a GC purificada são mostradas na Fig. 2. Algumas características macroscópicas importantes como: cor branca, alta solubilidade em solução aquosa/limpeza e aspecto pulverulento estão de acordo com os principais métodos de isolamento/purificação. O rendimento reacional foi de 78%, já para o teor de acidez, obteve-se 2,7%.

Apesar de um rendimento satisfatório, a perda de massa pode ser relacionada com as frações solúveis de

açúcares lábeis como a ramnose. Ainda, a dissolução parcial da GC e o fracionamento pelo etanol são fatores consideráveis. Em contrapartida, a neutralização contribuiu para o bom rendimento. (Milas, 1991; Anderson, 1975).

A curva de titulação potenciométrica (Fig. 3) permitiu a verificação do ponto de equivalência e a obtenção do teor de acidez, considerado baixo, em comparação com a literatura (~ 6%), que está relacionado com a proporção de grupos protonados (RCOOH) e desprotonados (RCOO⁻), uma vez que a goma foi neutralizada e houve diminuição dos primeiros. Esse fenômeno foi analisado por condutimetria com fator de correção K', Fig. 4. É perceptível que a curva apresenta baixa inclinação, ou seja, resquícios de ácidos não neutralizados que contribuem para o menor entrelaçamento das cadeias e possivelmente, menor viscosidade intrínseca, que, em aplicação futura pode interferir também na homogeneidade granulométrica da GC e solubilidade (Rodrigues et al., 1993).

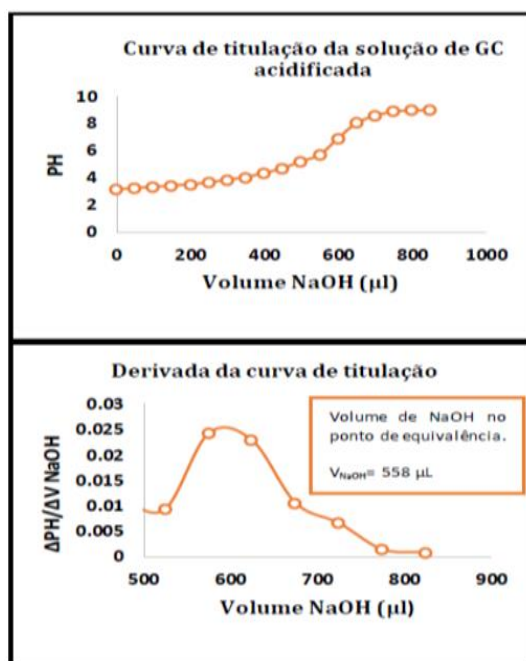


Fig. 3. Curva de titulação potenciométrica para GC acidificada. Derivada da curva de titulação mostrando o valor real de NaOH no ponto de equivalência.

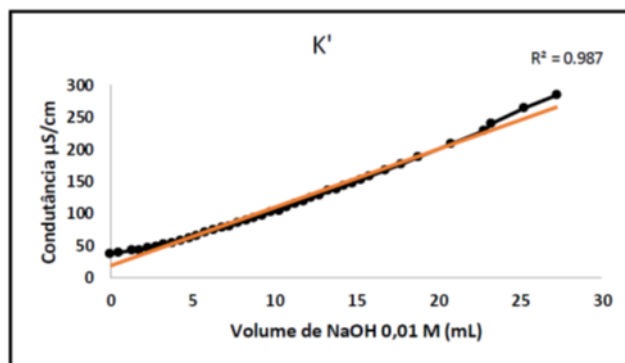


Fig. 4. Curva de titulação condutimétrica da GC com NaOH 0,01 M. Experimento realizado em triplicata e com fator de correção K'.

O aumento vagaroso da condutância (efeito tamponante) pode ser devido a pouca troca iônica nos sítios ativos da goma, levando a alta mobilidade de íons H⁺, Na⁺, H₃O⁺ e OH⁻. O ponto final pode ser identificado pela inflexão ~ 25 ml de NaOH, onde o desvio é mais significativo (Maciel, 2005).

Síntese dos HGs

Para as duas séries foram obtidos materiais com aspectos de HG, sintetizados via polimerização radicalar em solução (Fig. 5). O crescimento da cadeia se deu por meio de enxertos da goma na cadeia principal de poli(ácido acrílico), tendo KPS como iniciador e MBA como agente reticulante. Esq. 1.

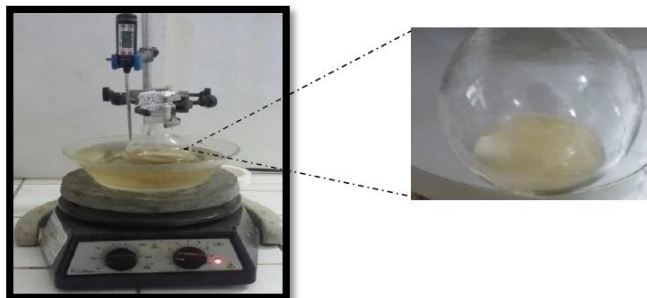


Fig 5. HG obtido via polimerização radicalar. Temperatura = 60°C, tempo reacional = 30 min.

Consiste em uma reação com o emprego de agentes funcionais (presença de insaturações ou com sítios ativos), no caso, a MBA que é bifuncional. A iniciação ocorre com a formação de ânions sulfatos por aquecimento, que posteriormente formam diretamente radicais livres no polissacarídeo da GC ou forma ânions hidroxilas. A propagação é etapa em que o radical se situa disperso na cadeia a medida que os monômeros de Aac e GC vão copolimerizando um a um sobre a extremidade do outro. A etapa de terminação acontece com a reação entre os próprios macrorradicais (Rodrigues Sousa et al., 2021; Singh et al., 2006).

Durante a polimerização, antes do aquecimento, houve aumento espontâneo da temperatura do sistema, e isso pode ser atribuído as incisões das insaturações do MBA e Aac, ou seja, é uma reação de natureza exotérmica, em que não é possível ter controle total sobre a temperatura (Y. Abu- Thabit, 2017). Por isso, uma das vantagens é ter a água como solvente dissipador do calor gerado, resultando em taxa de aquecimento mais homogênea (Wang et al., 2019).

Além disso, não foi possível ter controle sobre a cinética reacional e distribuição da massa molar da cadeia durante a enxertia, considerando que a taxa de polimerização depende de fatores como constantes de: propagação (k_p), decomposição do iniciador (k_d) e terminação (k_t) (Eq. (5)). Supondo que a transferência de carga entre as cadeias seja insignificante, o grau de polimerização depende do quadrado da concentração de iniciador reacional, no caso, o persulfato (Eq. (6)) (Mishra e Kumar, 2012).

$$R_p = k_p [M] (f k_d [I]_0 / k_t)^{1/2} \quad (5)$$

$$D P_n = k_p [M] (f k_d [I]_0 / k_t)^{1/2} \quad (6)$$

Análise por infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho para as espécies principais envolvidas na polimerização estão representados na Fig. 6, e puderam confirmar a formação do HG. É notável que inicialmente as bandas dos espectros da GC isolada e da MBA apresentam alta intensidade de absorbância, com picos finos e dispersos, que, na GC modificada (HG) apresentaram efeitos de sobreposição, quebra/formação de ligações e estiramentos. Por efeito de objetividade, é destacado apenas o espectro do HG (GC modificada) com mais detalhes.

Bandas de absorção em 3420 cm^{-1} são referentes ao estiramento da hidroxila formada por ligação de hidrogênio com MBA, significando que temos na faixa de $3000 \text{ cm}^{-1} - 3500 \text{ cm}^{-1}$ uma sobreposição com NH. Ainda, a presença da hidroxila (-OH) pode ser devido a resquícios de água atmosférica absorvida na matriz durante o preparo das pastilhas. No intervalo de $2800 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$ estão os grupamentos -CH com estiramentos simétricos e assimétricos. Em 1660 cm^{-1} (próximo a faixa de $1500 \text{ cm}^{-1} - 1550 \text{ cm}^{-1}$) está para os estiramentos dos grupos de -NH e -C=O. A presença desse último significa que parte dos carbonos vinílicos não sofreram cisão da instauração. Porém, no intervalo de $1000 \text{ cm}^{-1} - 500 \text{ cm}^{-1}$ dois picos apresentam intensidades similares, C-O-C e -H₂C-O-H₂C-, e são referentes as interações entre os grupamentos ácidos com as hidroxilas terminais da GC (Sarmah, 2019).

Esq. 1. Síntese de HG de GC tendo persulfato como iniciador e MBA como agente de reticulação. Adaptado de (Wang, 2010)

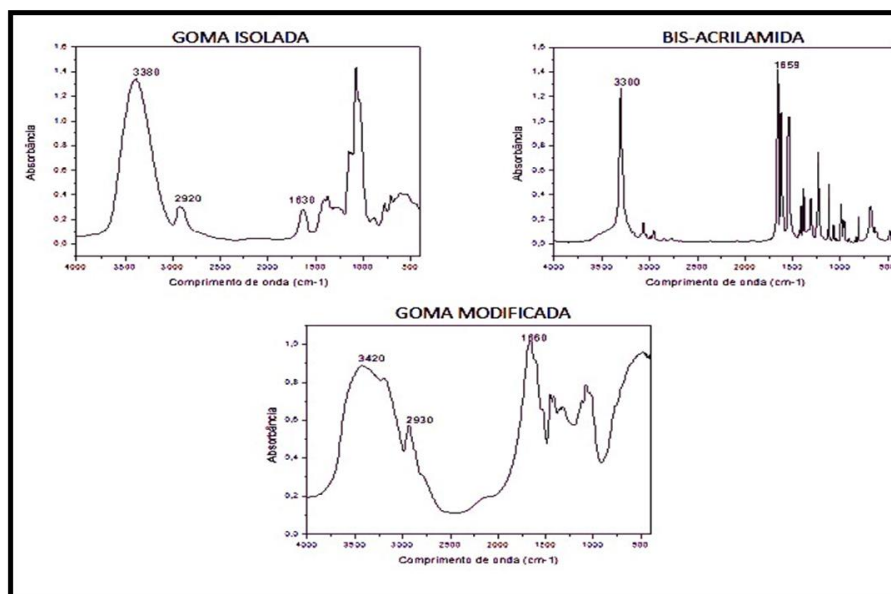
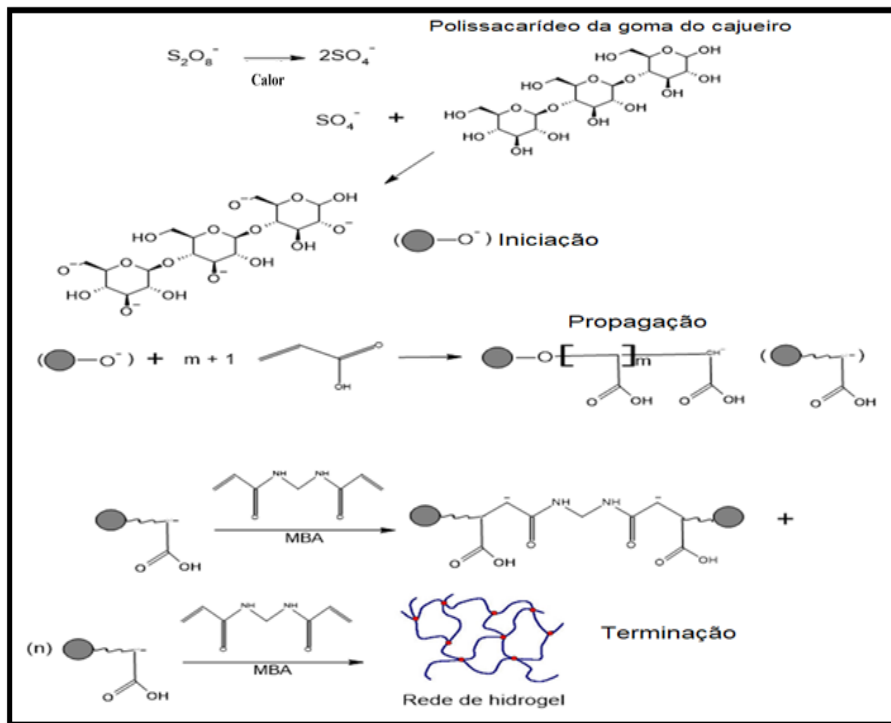


Fig. 6. Espectros de absorção no infravermelho para a goma isolada, o agente de reticulação bis-acrilamida e a goma modificada.

Grau de intumescimento/resposta ao pH e condutância dos HGs

HGs são materiais poliméricos que possuem alta afinidade por água, e a capacidade de absorção/liberação em vários ciclos são fatores importantes para a aplicação como sistemas de liberação controlada. O intumescimento é dependente de vários fatores como mudanças no pH, pressão, temperatura, e principalmente, da constituição do material quanto a proporção de agente reticulante e monômeros (Liu, 2014). Além disso,

outros fatores já reportados na literatura, entre eles, concentração do iniciador reacional, método aplicado na síntese, e tipo de solvente, são fundamentais nas propriedades finais adquiridas (Neethuet al., 2018).

As amostras de HG1/HG2 que foram submetidas ao processo de imersão em água destilada (pH 7) são representadas na Fig. 7 (a), Fig. 8 (a) e (b). Para o propósito dessa pesquisa, o comportamento do material é discutido em termos de concentração de MBA e do monômero Aac.

Em um primeiro momento, é perceptível que o HG2 apresentou capacidade de absorção superior ao HG1, fato relacionado com a maior densidade de reticulação da rede deste último, que promoveu menor expansão e consequentemente, menor difusão do solvente para o interior da matriz (Chavda e Patel, 2011).

As curvas apresentam desvios em alguns pontos, não obedecendo a tendência de aumento devido a natureza elástica (característica marcante de HGs de acrilato) que resulta em contrações com maior ou menor entropia de mobilidade de rede (Zhang et al., 2022). A concentração de monômeros acrilatos (poli(acrilatos)) também contribuiu para a formação de reticulações adicionais, seja de caráter físico (interações hidrofóbicas) ou químico (ligações de hidrogênio) (Xue et al., 2021). Portanto, é possível que o fator densidade de rede seja o principal responsável pelo intumescimento próximo a 200 g.H₂O/g.gel, com aparente expansão de rede de forma mais homogênea.

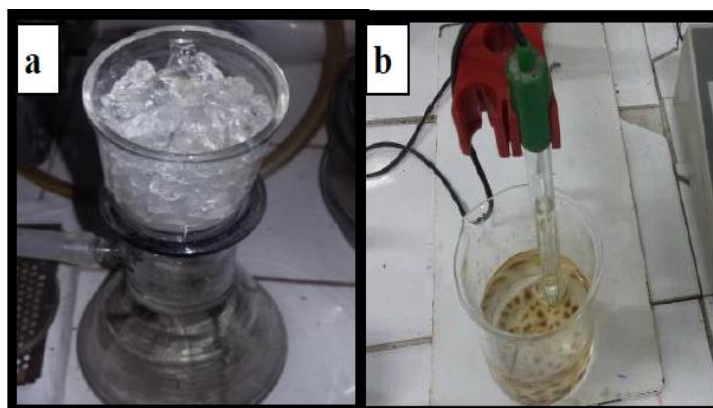


Fig. 7. Hidrogel intumescido HG1/HG2 (a). HG1 neutralizado (b).

Com isso, o HG1 foi submetido a titulação potenciométrica com excesso de NaOH 0,01 M até pH 9, tendo em vista a obtenção de maior capacidade de absorção e resposta ao meio alcalino, Fig. 9. Esse procedimento resultou na formação de ânions acrilatos ($-\text{COO}^-$) e maior ionização (HG polieletrólítico), conferindo certo grau de repulsão eletrostática e maior abertura de rede. Vale destacar que a ionização, de certo modo, promove reticulações físicas, e isso é uma desvantagem percebida na curva por meio de alguns pontos colapsados fora da tendência crescente de absorção até atingir o platô de estabilidade, mas que não limitaram o considerável aumento na hidrofiliabilidade. Em condições ácidas pH 2, Fig. 9, ânions carboxilatos estão protonados e formam maior densidade de rede por ligação de hidrogênio, que resultou em menor absorção de água. (Thakur e Arotiba., 2018; Tanan e Saengsuwan., 2019).

Importante destacar que mesmo com a titulação com NaOH, os valores de absorção não foram superiores ao em meio neutro. Isso pode ser explicado pela alta concentração de íons Na^+ que ocuparam os sítios de adsorção. A Fig. 10, mostra, de maneira ilustrativa, a superfície de um HG após imersão em meio salino (Yang et al., 2020).

Apesar dos cátions não formarem reticulações adicionais, em altas concentrações (ponto crítico) o acúmulo superficial pode dificultar a mobilidade do solvente para o interior do HG e criar pontos de colapso que contribuem para o rompimento da cadeia e consequente menor eficiência.

Junto isso, o aumento da força iônica externa ao HG pode ter reduzido a expansão do polímero de poli(ácido acrílico) e resultado nas transições de volume desordenadas em alguns intervalos da curva. O meio neutro, oposto a isso, possui equilíbrio entre repulsão ânion-ânion e forças de Van de Waals (Zhang e Khademhosseini, 2017).

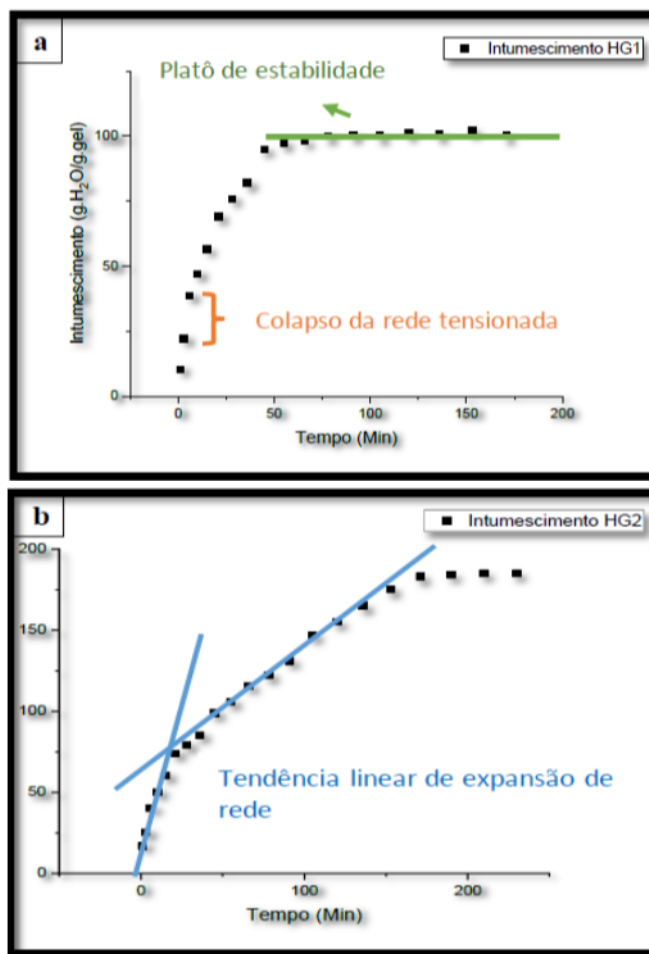


Fig. 8. Curvas de intumescimento para HG1 (a) e HG2 (b) em água destilada (pH 7).

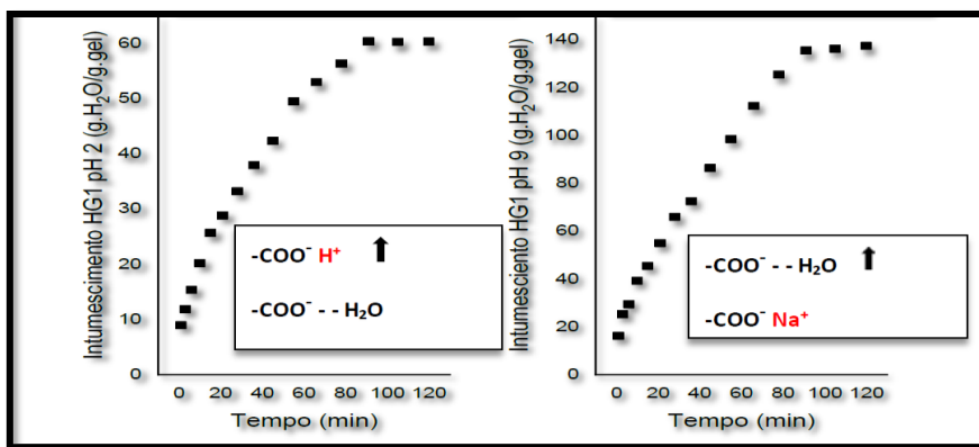


Fig. 9. Curvas de intumescimento para HG1 em pH 2 e pH 9

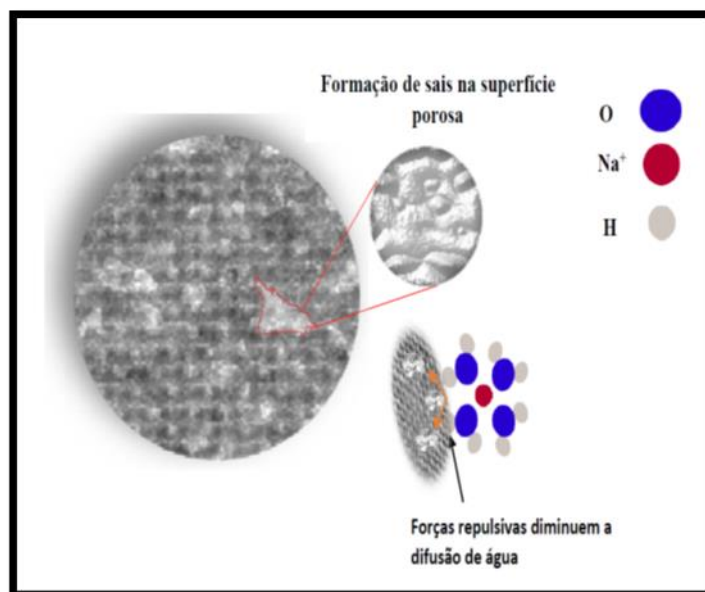


Fig. 10. HG após imersão em meio salino. Formação superficial de camada salina dificultando a maior absorção de água.

A condutância das lavagens das duas séries de HG (neutralizado (HG1) e não neutralizado (HG2)) estão representadas na Fig. 11. No caso do HG1, confirma a presença de íons remanescentes. Para o HG2, esse comportamento é justificado pela condutância da GC empregada, sendo, em primeiro momento, alta, mas que é atenuada a medida que os íons catiônicos flutuantes na matriz são removidos por solvatação.

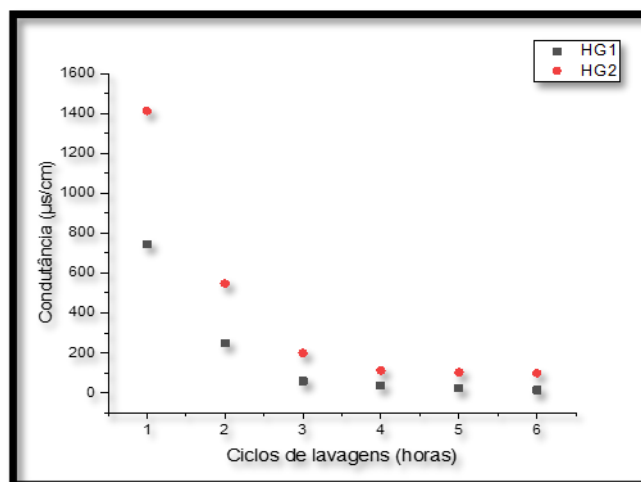


Fig.11. Condutância para as duas séries de hidrogel (HG1 (neutralizado) e HG2 (não neutralizado))

Efeito da concentração salina em ciclos de uso dos HGs e teor de gel

Os resultados obtidos ajudaram na compreensão do comportamento de intumescimento em meio salino e em água destilada em diferentes ciclos de uso para HG1 e HG2 (Tab. 2).

Tab. 2. Grau de intumescimento para HG1 e HG2 em água destilada e diferentes concentrações de solução NaCl em diferentes ciclos de absorção.

Hidrogel	G. H ₂ O (g.H ₂ O/g.gel)	G. em NaCl mol/L		
		1º Ciclo (10 ⁻¹)	2º Ciclo (10 ⁻³)	3º Ciclo (10 ⁻⁴)
HG1	110,0 ± 2	79,3 ± 2	86,7 ± 0,2	96,23 ± 0,1
HG2	178,0 ± 3	123,2 ± 2	144,2 ± 1	150,2 ± 2

É notável que em altas concentrações salinas, os grupos ácidos sofrem blindagem por íons Na⁺, com maior efeito para o HG1, onde a maior concentração monomérica e de reticulante não permite abertura considerável de poro, ou seja, estrutura mais densa. Essa densidade tenderia a aumentar com a presença de íons multivalentes, pois teriam maior capacidade de coordenação com os sítios ativos na matriz polimérica.

Os 3 ciclos mostraram ainda, evidências sobre a degradabilidade da matriz, uma vez que houve expansão promovida por repulsões entre íons e moléculas de água e aos poucos as ligações foram rompidas em cada ciclo ao atingir o equilíbrio, onde a tensão na rede é máxima. Com isso, como observado, houve diminuição na absorção em relação ao meio água destilada, que tenderia, ainda mais, a diminuir em ciclos posteriores (Aniket et al., 2016).

A Fig. 11 mostra a relação do teor de gel formado com o tempo de permanência em água destilada pH 7,0 (tomando o meio de imersão e pH como condição ideal), comprovando que a despolimerização ocorre com tempo e há aumento da fase gel solúvel.

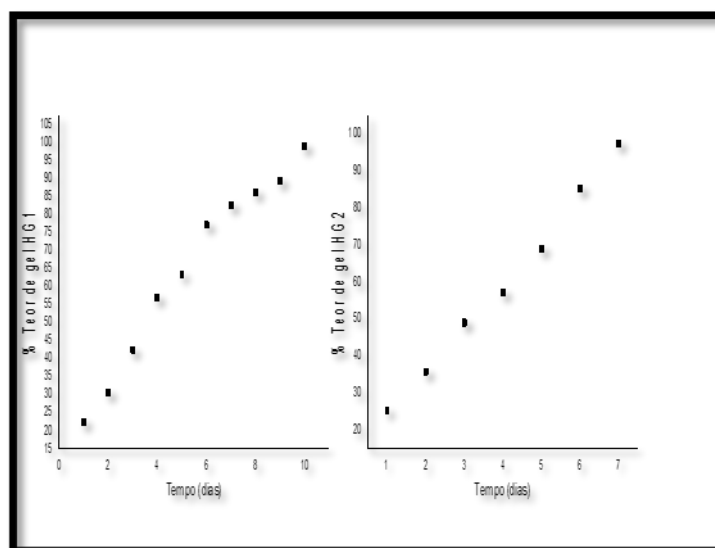


Fig. 11. Percentual de teor de gel para HG1 e HG2.

Os perfis dos gráficos mostram que a degradabilidade para redes mais densas ocorrem em tempo maior. Para o HG1 foi de 10 dias até alcançar aproximadamente 98% de fase gel. Já o HG2, apresenta aparente linearidade oriunda do relaxamento rápido da estrutura de forma mais homogênea, diferente do primeiro, que ocorre rompimentos bruscos dos pontos de reticulação e demais forças envolvidas (Horkay, 2021). Esses rompimentos são acompanhados por formação da fase gel superficial que tende a retardar o processo, como observado pelo comportamento anômalo do HG1 e menos significativo para HG2 que apresenta altas transições de fase.

Em condições consideradas ideais, principalmente em meio salino, deve haver equilíbrio de pressão osmótica que permita maior mobilidade iônica e de volume livre dentro e fora do hidrogel, considerando esses materiais como responsivos as mudanças na concentração de sais, sendo uma relação adimensional (Eq. (7)) (Brito et al., 2013).

$$f = 1 - (W_{\text{salina}}/W_{\text{água}}) \quad (7)$$

Onde W é o grau de inchamento em equilíbrio com o meio salino e em água destilada.

Capacidade de absorção e liberação de água em solo

Com ênfase na disponibilidade de água para o meio, é notável que o HG1 aparentou resistência maior a liberação (Fig. 12). Informação que vai ao encontro dos resultados já discutidos, ao destacarem a concentração de sais como fator principal, e possivelmente, a presença de outros íons interfere no processo devido ao maior ou menor grau de coordenação com os grupos carboxilatos.

O efeito da pressão osmótica e do solo contribuem para a superação da camada lamelar de sais formada, auxiliando na difusão de água para fora dos HGs. No entanto, com colapsos de rede mais presentes no HG1, por possuir pontos de reticulação próximos e fácil transporte de cadeia após sofrer qualquer variação da matriz. Para efeitos de absorção, os HGs devem vencer forças contrárias a expansão da rede, por isso, no início, ocorre expansão muito lenta, e no final tende a ser menor que em água destilada (Louf et al., 2021)

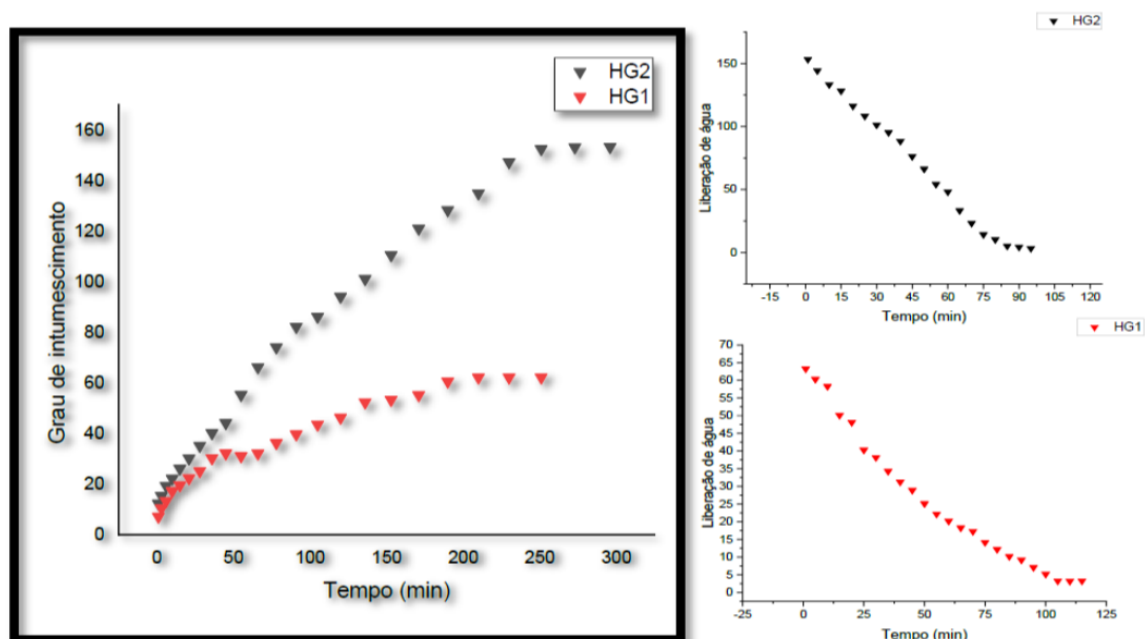


Fig. 12. Intumescimento e liberação de água em solo

Uma vez que o pH do solo foi levemente ácido ($\sim 6,25 \pm 2$), forças secundárias além da reticulação contribuíram para matrizes mais rígidas. Contrário a isso, em menor grau, repulsões entre grupos protonados junto a repulsões de sítios ativos podem ter contrabalanceado forças externas ao polímero e favorecido os dois processos.

Importante destacar que a presença de microrganismos, em aplicação in-situ, também contribui para a degradabilidade e liberação de componentes em sistemas dopados com HG (Abd El-Mohdy e Ghanem, 2008). No entanto, para o propósito desse trabalho, com o tempo de avaliação, não se pode afirmar com precisão a ação desses, mas sim, inferir que o processo de liberação tende a ser favorecido através de captação pelas raízes de plantas, e que o inchamento foi favorável em solo que perde água por percolação (arenoso) em maior e menor grau. Fatores como disposição de cargas retentoras de água (ainda que baixas) e reduzida tendência a compactação são características do solo empregado que também auxiliaram no processo.

4. Conclusões

O processo de purificação da GC foi eficaz com rendimento considerável (78%) e teor de acidez baixo. Por titulação condutimétrica foi possível concluir o caráter polieletrólito da goma, que interferiu na síntese

polimérica em termos de densidade de rede.

As sínteses das duas séries de HGs foram confirmadas por FTIR, característica insolúvel e retentora/liberadora em água destilada pH~7,0, em meio salino (NaCl) e condições de solo.

Os ciclos de uso dos HGs bem como os teores de géis formados com tempo, comprovaram que as matrizes sofreram colapsos de rede e transições de volumes bruscos de maneira mais presente para o HG mais reticulado (HG1), e que a degradabilidade é acelerada a cada ciclo.

A capacidade de liberação de água em solo tendeu a ser favorecida frente a absorção, devido a pressão exercida pelo solo. No entanto, ambas, foram menos eficientes que em água destilada, sendo a concentração salina e pH, principais fatores.

Os HGs mostraram-se responsivos as condições externas que influenciaram na absorção e liberação, apresentando potencial aplicação como sistemas fornecedores de água para a agricultura. Porém, de forma mais significativa para a rede menos reticulada (HG2).

5. Agradecimentos

A Universidade Estadual do Ceará, Itapipoca Campus (FACEDI);

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FUNCAP, pelo suporte financeiro.

6. Referências

- Aguirre-Londoño, J., Aristizabal-Ferreira, V. A., Castro Narváez, S. P., & Ramírez-Navas, J. S. (2019). Conductimetry: A rapid alternative technique for chlorides determination in cheese. *Universitas Scientiarum*, 24(2), 307–322. <https://doi.org/10.11144/javeriana.sc24-2.cara>.
- Aniket Kalhapure, Rajew Kumar, & Singh, V. P. (2016). Hydrogels: a boon for increasing agricultural productivity in water-stressed environment. *Current Science*, 111(11), 1773–1779.
- Abd El-Mohdy, H. L., Hegazy, E. A., El-Nesr, E. M., El-Wahab, M. A. (2013) Metal Sorption Behavior of Poly(N- vinyl-2-pyrrolidone)/(Acrylic Acid-Co-Styrene). *Journal of Environmental Chemistry Engineering*, 1, 328-338. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.013>.
- Abd El-Mohdy, H. L., & Ghanem, S. (2008). Biodegradability, antimicrobial activity and properties of PVA/PVP hydrogels prepared by γ -irradiation. *Journal of Polymer Research*, 16(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9196-0>.
- Anderson, P.C. Bell, A. (1975). *Chimica Acta*, 79, 185.
- Brito, C. W., Rodrigues, F. H., Fernandes, M. V., Silva, L. R., Ricardo, N. M., Feitosa, J. P., & Muniz, E. C. (2013). Síntese E caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: Efeito da Constituição de Diferentes caulins do Nordeste Brasileiro. *Química Nova*, 36(1), 40–45. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422013000100008>.
- Brooks, B. (2010). Suspension polymerization processes. *Chemical Engineering & Technology*, 33(11), 1737–1744. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000210>.
- Capek, I. (2019). Solution radical polymerization. *Nanocomposite Structures and Dispersions*, 95–174. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63748-2.00002-x>.
- Chavda, H. V., & Patel, C. N. (2011). Effect of crosslinker concentration on characteristics of superporous hydrogel. *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 1(1), 17. <https://doi.org/10.4103/2230-973x.76724>.
- Costa, S., Rodrigues, J., & de Paula, R. (1996). Monitorização do Processo de Purificação de Gomas Naturais: Goma do Cajueiro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 6, 49–55.
- Da Silva D.A., de Paula R.C.M., Feitosa J.P.A. Graft copolymerisation of acrylamide onto cashew gum. *Eur. Polym. J.*, 43, 2620–2629. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.03.041>.
- Erizal, E. (2012). Synthesis of poly(acrylamide-co-acrylic acid)-starch based superabsorbent hydrogels by gamma radiation: study its swelling behavior. *J. Chem*, 12, 113.
- El-Mohdy, H. A.; Hegazy, E. S. A.; Abd El-Rehim, H. A. J. (2006). *Macromol. Sci. A*, 43, 1051.

- Griveau, L., Lafont, M., le Goff, H., Drouglazet, C., Robbiani, B., Berthier, A., Sigauco-Roussel, D., Latif, N., Visage, C. L., Gache, V., Debret, R., Weiss, P., & Sohier, J. (2021). Design and characterization of an in vivo injectable hydrogel with effervescently generated porosity for Regenerative Medicine Applications. *Acta Biomaterialia*. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.11.036>.
- Ghobashy, M.M.; El-Damhougy, B.K.; Nady, N.; El-Wahab, H.A.; Naser, A.M.; Abdelhai, F. (2018). Radiation Crosslinking of Modifying Super Absorbent (Polyacrylamide/Gelatin) Hydrogel as Fertilizers Carrier and Soil Conditioner. *J. Polym. Environ.*, 26, 3981–3994.
- Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F. T., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A Review. *European Polymer Journal*, 72, 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017>.
- Guilherme M. R., Reis A. V., Feitosa J. P. A., Muniz E. C. (2005). Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate. *Carbohydr. Polym.*, 61, 464–471. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.06.017.
- Horkay, F. (2021). Polyelectrolyte Gels: A Unique Class of Soft Materials. *Gels*, 7, 102. <https://doi.org/10.3390/gels7030102>.
- H. Gulrez, S. K., Al-Assaf, S., & O, G. (2011). Hydrogels: Methods of preparation and characterisation and applications. *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications*. <https://doi.org/10.5772/24553>.
- Ilare, J., & Sponchioni, M. (2020). From batch to continuous free-radical polymerization: Recent advances and hurdles along the industrial transfer. *Advances in Polymer Reaction Engineering*, 229–257. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2020.07.005>.
- Kaczmarek, B., Nadolna, K., & Owczarek, A. (2020). The physical and chemical properties of hydrogels based on natural polymers. *Hydrogels Based on Natural Polymers*, 151–172. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816421-1.00006-9>.
- Louf, J.-F., Lu, N. B., O'Connell, M. G., Cho, H. J., & Datta, S. S. (2021). Under pressure: Hydrogel swelling in a granular medium. *Science Advances*, 7(7). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd2711>.
- Leberfinger, A. N., Ravnic, D. J., Dhawan, A., & Ozbolat, I. T. (2017). Concise review: Bioprinting of stem cells for transplantable tissue fabrication. *Stem Cells Translational Medicine*, 6(10), 1940–1948. <https://doi.org/10.1002/sctm.17-0148>
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K. C., & Sarukkalige, R. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) removal by Sorption: A Review. *Chemosphere*, 148, 336–353. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.036>.
- Liu, W.-Y. (2014). Effect of different temperatures and parameters analysis of the storage life of fresh cucumber and tomato using controlled atmosphere technology. *American Journal of Food Technology*, 9(2), 117–126. <https://doi.org/10.3923/ajft.2014.117.126>.
- Maciel, J. da S. (2005). *Géis de goma de cajueiro e derivados com quitosana: síntese, caracterização e ensaios preliminares em sistemas de liberação de fármacos* (thesis). UFC, Fortaleza. 144 p.
- Madduma-Bandarage, U. S., & Madihally, S. V. (2020). Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(19), 50376. <https://doi.org/10.1002/app.50376>
- Mahon, R., Balogun, Y., Oluymi, G., & Njuguna, J. (2019). Swelling performance of sodium polyacrylate and poly(acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt. *SN Applied Sciences*, 2(1). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1874-5>
- Menezes Filho, A. C. P., Ventura, M. V. A., Batista-Ventura, H. R. F., Castro, C. F. S., Triches, C. M. F., Porfiro, C. A., Guimaraes, J. S., Teixeira, M. B., Soares, F. A. L., Taques, A. S. (2021). Phytochemical study and *in vitro* biological activities of *Chlorella vulgaris*, *Chlorella pyrenoidosa* and *Chlorella minutissima* extracts. *Avances en Química*, 16, 71-79.
- Menezes Filho, A. C. P., Sousa, W. C., Castro, C. F. S. (2020a). Caracterização química e atividades antioxidante e antifúngica do óleo essencial das flores de [*Cochlospermum regium* (Mart. ex Schrank.) Pilger] (Bixaceae). *Principia*, 1, 80-91.
- Menezes Filho, A. C. P., Santos, D. B., Nascimento, R. C., Oliveira, M. S., Castro, C. F. S. (2020b). Physicochemical evaluation and antifungal activity of essential oil from *Bauhinia forficata* flower Link

- (Fabaceae). *Revista de Agricultura Neotropical*, 7, 57-61.
- Menezes Filho, A. C. P., Castro, C. F. S. (2020). Análise morfológica foliar de *Anacardium humile* A. St. –Hil. (Anacardiaceae). *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, 1, 480-485.
- Mishra, Vivek; KUMAR, Rajesh. Living radical polymerization: a review. *Journal Of Scientific Research, Varanasi*, v. 56, p. 141-176. 2012.
- Menezes, A. C. P. F., Souza, J. C. P., Castro, C. F. S. (2019). Avaliação das características poliméricas do biofilme do resíduo de melancia. *Scientia Plena*, 15, 1-11.
- M. Milas, "Polieletrólitos", ed. RAM.C. Groote eAAS. Curvelo, USP, São Carlos, 1991; bl M. Rinaudo, Comunicação Pessoal.
- Neethu, T. M., Dubey, P. K., & Kaswala, A. R. (2018). Prospects and applications of Hydrogel Technology in agriculture. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(05), 3155–3162. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.369>.
- Palmese, L. L., Thapa, R. K., Sullivan, M. O., & Kiick, K. L. (2019). Hybrid Hydrogels for Biomedical Applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 24, 143–157. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.02.010>.
- Peppas, N. A., Slaughter, B. V., & Kanzelberger, M. A. (2012). Hydrogels. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 385–395. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53349-4.00226-0>.
- Rodrigues Sousa, H., Lima, I. S., Neris, L. M. L., Silva, A. S., Santos Nascimento, A. M. S., Araújo, F. P., Ratke, R. F., Silva, D. A., Osajima, J. A., Bezerra, L. R., et al. (2021). Superabsorbent Hydrogels Based to Polyacrylamide/Cashew Tree Gum for the Controlled Release of Water and Plant Nutrients. *Molecules*, 26, 2680. <https://doi.org/10.3390/molecules26092680>.
- Rodrigues, J. F., Paula, R. C. M. D., Costa, S. M. O. (1993). Métodos de Isolamento de Gomas Naturais: Comparação Através da Goma do Cajueiro (*Anacardium occidentale* L). *Polim. Ciência E Tecnol*, 31–36.
- Singh, N., Agarwal, S., Jain, A., Khan, S. (2021). 3-dimensional cross linked hydrophilic polymeric network “hydrogels”: An agriculture boom. *Agricultural Water Management*, 253, 106939. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106939>.
- Sarmah, D., & Karak, N. (2019). Biodegradable superabsorbent hydrogel for water holding in soil and controlled-release fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(13), 48495. <https://doi.org/10.1002/app.48495>.
- Silva, D. R. (2013). *Obtenção e caracterização de micropartículas utilizando goma do cajueiro* (thesis). 2013, Paraíba. Retrieved 2022, from <https://library.org/document/zkx3e8z-obtencao-caracterizacao-de-micropartículas-utilizando-goma-de-cajueiro.html>.
- Singh, V., Tiwari, A., Narayan, D., Sanghi, R. (2006). Microwave enhanced synthesis of chitosan- graft -polyacrylamide. *Polymer*, 47, 254–260.
- Tanan W., Panichpakdee J., Saengsuwan S. (2019). Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, characterization, swelling/reswelling and biodegradability. *Eur. Polym. J.*, 112, 678–687. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.10.033.
- Thakur S., Arotiba O.A. Synthesis, swelling and adsorption studies of a pH-responsive sodium alginate–poly (acrylic acid) superabsorbent hydrogel. *Polym. Bull.* 2018;75:4587–4606. doi: 10.1007/s00289-018-2287-0.
- Wang, Y., Zhu, K., Cui, Z., Li, H., & Wei, J. (2019). Evaluation of water cooling heat sink performance and dynamic flow effect. *Energy Procedia*, 158, 2417–2422. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.294>.
- Wang, W., Wang, A. (2010). Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. *Carbohydrate Polymers*, 80(4), 1028-1036. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.020>.
- Wu, Z., Zhang, P., Zhang, H., Li, X., He, Y., Qin, P., & Yang, C. (2022). Tough porous nanocomposite hydrogel for water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126754. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126754>.
- Wróblewska, K. B., Jadach, B., & Muszalska-Kolos, I. (2021). Progress in drug formulation design and delivery of medicinal substances used in ophthalmology. *International Journal of Pharmaceutics*, 607, 121012.

<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121012>.

- Wu, C.-H., Sun, M.-K., Kung, Y., Wang, Y.-C., Chen, S.-L., Shen, H.-H., Chen, W.-S., & Young, T.-H. (2020). One injection for one-week controlled release: In vitro and in vivo assessment of ultrasound-triggered drug release from injectable thermoresponsive biocompatible hydrogels. *Ultrasonics Sonochemistry*, 62, 104875. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104875>.
- Xue, X., Hu, Y., Wang, S., Chen, X., Jiang, Y., & Su, J. (2021). Fabrication of physical and chemical crosslinked hydrogels for Bone Tissue Engineering. *Bioactive Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.10.029>.
- Yang, J., Shen, M., Wu, T., Luo, Y., Li, M., Wen, H., & Xie, J. (2020). Role of salt ions and molecular weights on the formation of Mesona chinensis polysaccharide-chitosan polyelectrolyte complex hydrogel. *Food Chemistry*, 333, 127493. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127493>.
- Y. Abu-Thabit, N. (2017). Thermochemistry of acrylamide polymerization: An illustration of auto-acceleration and gel effect. *World Journal of Chemical Education*, 5(3), 94–101. <https://doi.org/10.12691/wjce-5-3-3>.
- Zhang, X., Wan, H., Lan, W., Miao, F., Qin, M., Wei, Y., Hu, Y., Liang, Z., & Huang, D. (2022). Fabrication of adhesive hydrogels based on poly (acrylic acid) and modified hyaluronic acid. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 126, 105044. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.105044>.
- Zhang, Y. S., & Khademhosseini, A. (2017). Advances in engineering hydrogels. *Science*, 356(6337). <https://doi.org/10.1126/science.aaf3627>.

Copyrights

Copyright for this article is retained by the author(s), with first publication rights granted to the journal.

This is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).