

# Avanços Recentes em Hidrogéis Condutores à Base de Polipirrol: Uma Breve Revisão

## *Recent Advances in Polypyrrole Hydrogels: A Brief Review*

Yslaine A. de Almeida,<sup>a,\*</sup>  Iara de F. Gimenez,<sup>a</sup> 

<sup>a,b</sup> Universidade Federal de Sergipe,  
Departamento de Química, Avenida  
Marechal Rondon s/n, Jardim Rosa Elze,  
CEP 49100-000 São Cristóvão-SE, Brasil

\*E-mail: [yslaineandrade@live.com](mailto:yslaineandrade@live.com)

Recebido em: 3 de Maio de 2021

Aceito em: 17 de Agosto de 2021

Publicado online: 10 de Fevereiro de 2021

In recent years, scientific research on new materials has gradually increased, most of which being part of our daily lives. Among these materials, we can focus on conductive polymers such as polypyrrole (PPy), which has a variety of properties, such as electrical conductivity, good chemical stability and excellent biocompatibility. This combination of properties for applications in the form of hydrogels enables a wide area of applications. Some of these hydrogels can be exemplified in this brief review containing explanatory topics to guide the proposed study. We evidenced that in the last 25 years, not only have scientific articles increased in research databases, but also requests for patent deposits.

**Keywords:** Hydrogels; polypyrrole; database

## 1. Introdução

Os estudos em ciência dos materiais vêm crescendo nos últimos anos de forma gradativa, proporcionando uma diversidade de materiais novos que estão presentes no cotidiano.<sup>1</sup> A pesquisa em novos materiais a base de polímeros desperta interesse significativo na comunidade científica, desde o surgimento dos polímeros sintéticos até polímeros encontrados na natureza ou uma mistura de ambos, desempenhando diversos papéis importantes em diferentes áreas.<sup>2,3</sup>

Entre os polímeros sintéticos existentes, os polímeros condutores intrínsecos (PCIs) dispõem de uma diversidade de aplicações e características tais como alta condutividade elétrica, estabilidade química, biocompatibilidade e versatilidade.<sup>4</sup> Os PCIs são facilmente adaptáveis quando usados como compósitos ou blendas poliméricas para a produção de diferentes tipos de hidrogéis.<sup>5</sup> Os hidrogéis possuem a capacidade de aumentar de volume em presença de água, o que pode ocorrer devido ao intumescimento ou expansão. Misturas poliméricas que fazem uma combinação entre PCIs e hidrogéis hidratados são chamadas de hidrogéis condutores.<sup>6-8</sup>

Os hidrogéis condutores fazem parte dos materiais considerados inteligentes e multifuncionais.<sup>8</sup> Com variados tipos de PCIs para produção desses hidrogéis, o polipirrol (PPy) se destaca devido a diversidade de aplicações, variando entre dispositivos óticos, absorção de alguns tipos de radiações, revestimentos anticorrosivos e também como biomaterial em aplicações biológicas e biomédicas.<sup>6-8</sup> Além disso, o PPy possui facilidade de produção, tanto por rotas sintéticas químicas quanto eletroquímicas, proporcionando baixa toxicidade, reprodutibilidade, processabilidade e estabilidade.<sup>9-11</sup>

Os hidrogéis à base de PPy têm despertado interesse nos últimos anos devido ao aprimoramento de suas propriedades quando formam um compósito ou uma blenda polimérica, seja com outro polímero condutor sintético ou com polímeros naturais.<sup>5</sup> O uso de polímeros naturais em combinação com o PPy é bastante comum na literatura devido a suas características como segurança, excelente biocompatibilidade e por possuir propriedades hidrofílicas e biodegradabilidade.<sup>12</sup>

Tais combinações de hidrogéis podem ser amplamente utilizadas em diversos tipos de aplicações, como em biossensores, na separação de proteínas, cicatrização de feridas e enxerto muscular devido a sua baixa toxicidade. Assim, nesta breve revisão, serão apresentados alguns tópicos relativos aos aspectos gerais, sínteses, hidrogéis poliméricos a base de polipirrol e suas diversas aplicações. Além disso, também será apresentada uma busca em bases de dados para quantificar e exemplificar artigos científicos com o tema nos últimos 25 anos.

## 2. Classificações dos Polímeros

Existem diferentes classificações de polímeros na literatura, cada uma baseada em diferentes critérios, podendo-se destacar as principais classificações, como origem, composição e estrutura. O caráter natural ou sintético dos polímeros leva à classificação termos de origem, enquanto que a ocorrência de um ou mais monômeros permite a classificação em termos de composição e, por fim, a arquitetura das cadeias permite a chamada classificação estrutural. Os conceitos e exemplos dessas classificações são descritos na Tabela 1.<sup>13-16</sup>

## 3. Pirrol/Polipirrol

O pirrol (Py) foi identificado pela primeira vez como um dos componentes do alcatrão de carvão por F. F. Runge em 1834, e mais tarde foi obtido por pirólise de resíduos ósseos em 1857. Seu nome vem do grego *pyrrhos* (“avermelhado, ardente”), isso ocorre porque os fragmentos de abeto liberam uma cor vermelha quando umedecidos com ácido clorídrico e assim a cor é usada como método de detecção.<sup>17</sup> O pirrol é classificado como um composto heterocíclico de cinco membros, correspondendo à fórmula geral  $C_4H_4NH$ . Seu estado líquido é volátil, incolor e instável na presença de ar, por isso tende a escurecer antes do uso e requer destilação.<sup>18</sup>

Através do monômero de pirrol e da oxidação química, o polipirrol (PPy) foi sintetizado pela primeira vez por A. Angeli e L. Alessandro em 1916. No entanto, a condutividade elétrica foi descoberta somente em 1979,

quando Diaz *et al.*, sintetizaram o primeiro filme de PPy através de polimerização eletroquímica. Por outro lado, o desempenho eletromagnético só foi descrito por Yoshino *et al.*, em 1985. A estrutura química do monômero de pirrol e a cadeia PPy resultante são mostradas na Figura 1.<sup>10,19-21</sup>

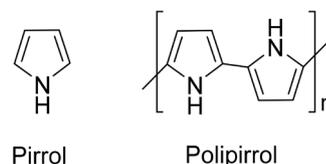


Figura 1. Representação molecular do Py e PPy

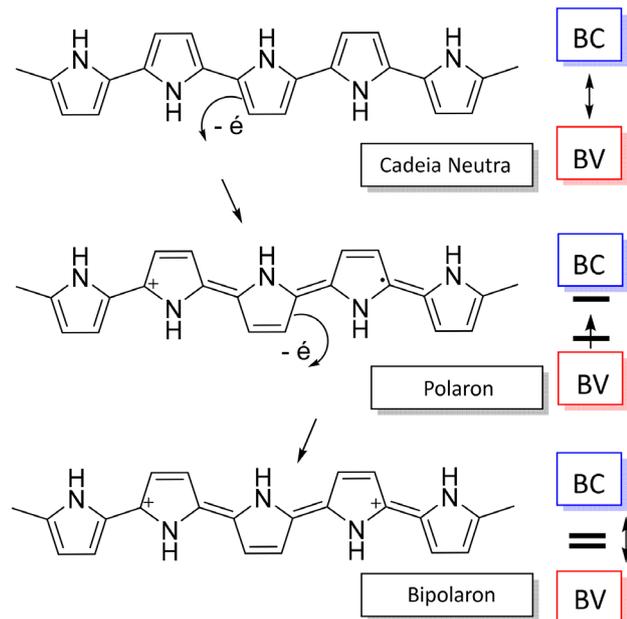
O PPy possui cadeias compostas por unidades aromáticas ligadas por átomos de carbono. Entre os polímeros condutores, o PPy é o mais utilizado e frequentemente estudado por possuir fácil controle de processamento, tornando-se um dos materiais promissores para diferentes aplicações, devido a algumas características como uma boa biocompatibilidade, estabilidade química e elevada condutividade.<sup>7,22,23</sup> Entre os PCIs, o PPy é classificado entre os que possuem características isolantes, com possibilidade de dopagem ao reagirem com agentes oxidantes, redutores ou ácidos fortes.<sup>9-11</sup> O processo de dopagem promove modificações químicas nas redes poliméricas do PPy, levando a um aumento na condutividade.<sup>6,24</sup>

Esse aumento da condutividade do PPy está correlacionado com o processo de dopagem, provocando defeitos e deformações na cadeia polimérica, na forma de defeitos conhecidos como polarons e bipolarons.<sup>10,25</sup> O estado fundamental não degenerado comum no PPy relaciona as energias entre as bandas de condução e de valência, respectivamente de baixa e alta energia, resultantes

Tabela 1. Classificações dos polímeros quanto a sua origem, composição e estrutura

	Classificação	Conceito	Exemplos
Quanto a sua origem	Polímeros Sintéticos	- São materiais produzidos em laboratórios ou indústrias pelo próprio homem;	- Náilon, policloreto de vinila (PVC) e poliestireno (isopor);
	Polímeros Semi-sintéticos	- São polímeros naturais modificados quimicamente com propriedades desiguais a original;	- Borracha natural hidrogenada, nitrocelulose e ebonite;
	Polímeros Naturais	- São polímeros extraídos da natureza como plantas ou animais;	- Celulose, amido, lã, ágar, quitina, goma xantana;
Quanto a sua composição	Homopolímeros	- São aqueles que são formados por apenas um tipo de monômeros;	- PVC;
	Copolímeros	- Envolve aqueles formados por dois ou mais tipos de monômeros	- Borracha sintética o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS);
Quanto a sua estrutura	Polímeros Lineares	- São formados por cadeias poliméricas que não apresentam ramificações;	- Polietileno de Alta Densidade (PEAD);
	Polímeros Ramificados	- São formados por cadeias poliméricas com ramificações;	- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD);
	Polímeros Reticulados	- São formados por redes poliméricas que apresentam ligações entre cadeias lineares individuais, como ligação cruzada;	- Borrachas naturais ou sintéticas;

da formação de polarons e bipolarons como esquematizado pela Figura 2.<sup>6,26</sup>



**Figura 2.** Oxidação da cadeia aromática neutra do PPy e dos estados de energia

Na química dos sólidos, o polaron é o estado eletrônico resultante da transferência de um elétron via oxidação, consequência da distorção da cadeia e da redistribuição dos elétrons.<sup>10,25</sup> Em condições químicas, um polaron mimetiza um íon radical com carga unitária  $e$ , na sua formação, a banda de valência continua preenchida, enquanto a banda de condução vai estar vazia. Essas bandas são separadas por uma faixa de energia proibida, a *bandgap*, sendo que a separação entre as bandas de condução e de valência determina as propriedades elétricas intrínsecas do polímero.<sup>9,10,25</sup>

Quando ocorre a retirada de mais elétrons da cadeia principal do PPy na região do estado polaron, surge um novo estado eletrônico chamado de bipolaron, que possui um par de cargas iguais com  $\text{spin} = 0$ . Vale ressaltar que a energia de formação quando dois polarons autônomos se formam é exatamente igual à formação de um bipolaron, porém, a formação do bipolaron diminui a energia de ionização do polímero e a torna termodinamicamente mais estável que dois polarons.<sup>10,25</sup>

### 3.1. Principais metodologias de polimerização do pirrol

Diversos métodos experimentais foram descritos para a obtenção do PPy, destacando-se as polimerizações química e eletroquímica. Na polimerização química, ocorre uma oxidação do Py para a formação do PPy e geralmente são utilizados agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio e alguns sais de metais de transição. Por outro lado, na polimerização eletroquímica, a oxidação ocorre através de troca de carga com o eletrodo que pode

ser inerte como a platina ou o carbono vítreo.<sup>6,27</sup>

Entre os dois métodos comumente utilizados pelos pesquisadores, a polimerização química se destaca pela facilidade de emprego em larga escala e um baixo custo de processamento, em contraste com a polimerização eletroquímica que é realizada *in situ* e retém uma maior condutividade elétrica, porém, com limitação de produto na área do eletrodo. Isto requer mais fornecimento de energia de modo a obter uma mesma quantidade de produto comparada ao outro método de obtenção.<sup>9,10,28</sup>

Na Figura 3 é possível observar o mecanismo da oxidação e formação do PPy. Na primeira etapa, chamada de processo de iniciação, o cátion radicalar ( $\text{C}_4\text{NH}_5^+$ ) é formado tanto pela oxidação química quanto pela oxidação eletroquímica do monômero Py.<sup>10</sup>

Em seguida, ocorre uma reação entre os dois cátions radiculares resultantes, formando o dímero que, quando sofre uma segunda desprotonação, produz o bipirrol. Uma reoxidação do bipirrol com outro cátion radicalar inicia o processo de propagação que ocorre repetidas vezes, até o processo final de formação da cadeia polimérica de PPy.<sup>28,29</sup>

Na síntese química, o procedimento tem início com a adição de um agente oxidante ao frasco reacional formando o cátion radicalar, sendo que esse agente oxidante deve possuir um potencial de redução suficiente para que o monômero seja oxidado.<sup>10</sup> Geralmente, a condutividade elétrica de polímeros sintetizados por esse método é mais baixa, em comparação aos que são sintetizados eletroquimicamente. Em contraste com a síntese química, na eletroquímica a formação do cátion radicalar é consequência da aplicação de potenciais oxidativos no eletrodo a ser utilizado, formando um filme polimérico na superfície.<sup>2,29,30</sup>

O crescimento das cadeias de PPy ocorre através de acoplamentos, geralmente nas posições 2 a 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, consequentemente maximizando a conjugação entre as ligações simples e duplas, porém, quanto maior o número de acoplamentos menor será a mobilidade dos portadores de carga.<sup>29</sup> Assim é possível resumir as principais características dos métodos de polimerização apresentando comparações entre as vantagens e desvantagens através da Tabela 2.

Ainda que os produtos finais para ambos os mecanismos de polimerização sejam os mesmos, sua morfologia e outras características estão ligadas diretamente a rota de síntese.<sup>29</sup>

## 4. Hidrogéis

Por definição, hidrogéis são materiais que possuem dois ou mais componentes para formar uma rede polimérica hidrofílica tridimensional e aumentam de volume na presença de água, preenchendo assim os espaços vazios entre as macromoléculas.<sup>31</sup> Os hidrogéis são capazes de absorver água sofrendo inchaço ou expansão, devido à rede porosa formada por reticulações (*crosslink*) entre as cadeias principais.<sup>31,32</sup>

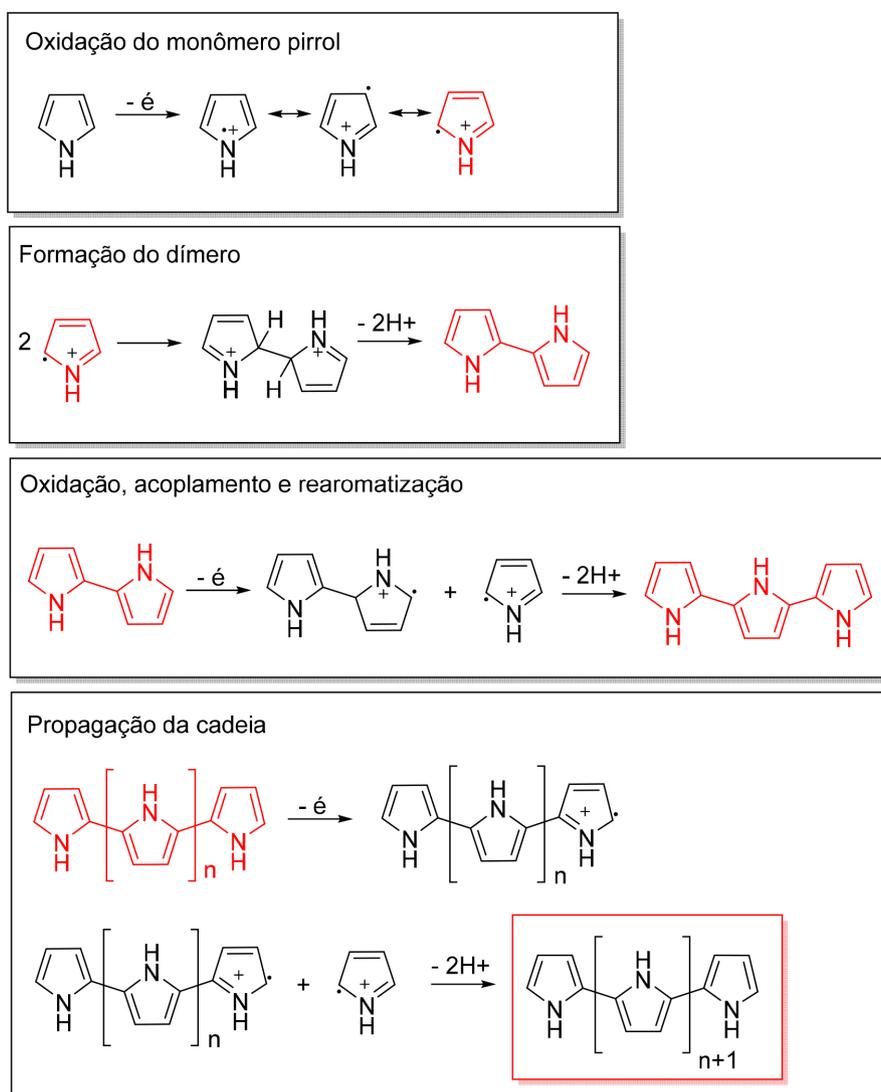


Figura 3. Mecanismo de obtenção via polimerização do PPy

Tabela 2. Comparação entre a polimerização química e eletroquímica

Métodos de polimerização	Vantagens	Desvantagens
Polimerização Química	<ul style="list-style-type: none"> <li>Facilidade para produção em larga escala;</li> <li>Após a síntese, a cadeia polimérica sofre modificações das ligações covalentes;</li> <li>Possibilita inúmeras modificações e adição de agentes diferenciadores;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dificuldade para produzir filmes finos;</li> <li>Síntese complexa;</li> <li>Pode apresentar impurezas.</li> </ul>
Polimerização Eletroquímica	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produção de filmes finos com maior facilidade;</li> <li>Síntese fácil;</li> <li>Moléculas de polímero condutor com dopagem simultânea;</li> <li>Obtenção de produto limpo sem contaminantes;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Difícil remoção da película fina sobre a superfície do eletrodo;</li> <li>As modificações das ligações covalentes da cadeia após a síntese são complexas;</li> </ul>

Em 1960, os cientistas Otto Wichterle e Drahoslav Lim foram os primeiros a estudarem e sintetizarem hidrogéis, a partir de poli (2-hidroxietil metacrilato), um novo material polimérico transparente com capacidade de absorver até 40% de seu peso em água, formando um gel coloidal. Com o

diacrilato de etileno, neste estudo os pesquisadores buscaram fazer os primeiros materiais a serem utilizados em lentes de contato, tornando-se um dos primeiros biomateriais.<sup>32</sup>

O caráter hidrofílico dos hidrogéis se deve à presença, em sua estrutura tridimensional, de alguns grupos

funcionais que possuem grande afinidade por água, tais como os grupos OH, COOH, SO<sub>3</sub>H, CONH<sub>2</sub> entre outros.<sup>31,33,34</sup> As reticulações pertencentes à cadeia polimérica principal podem envolver vários tipos de ligações, como covalentes, dipolo-dipolo, van der Waals, eletrostática, entre outras.<sup>31,32,35</sup>

Os hidrogéis possuem aplicações em diferentes áreas, podendo-se destacar na agricultura para aumentar as propriedades de retenção de água dos meios de cultivo em solos ou substratos sem solo.<sup>36</sup> Na purificação de água apresentando excelente desempenho adsorptivo para diferentes tipos de poluentes (corantes tóxicos, nutrientes e metais pesados).<sup>37</sup> Em sensores químicos para eletrônicos flexíveis devido suas estruturas biomiméticas e mecânicas.<sup>38,39</sup>

Outra das principais aplicações dos hidrogéis decorre da semelhanças ao tecido vivo humano, particularmente na produção de biomateriais como lentes de contato, liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos esqueléticos resumidamente representados pela Figura 4.<sup>33,40,41</sup>

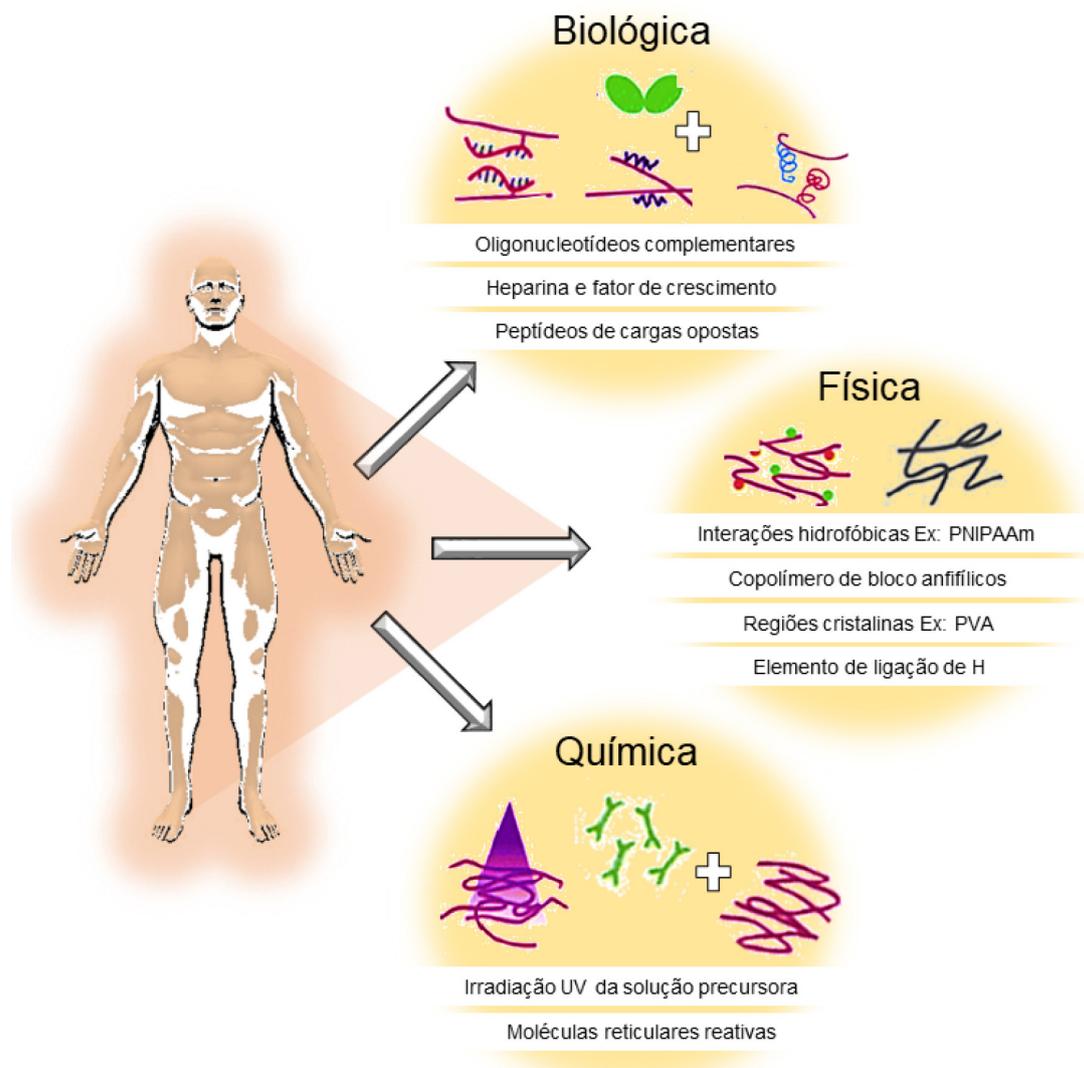
#### 4.1. Classificação dos hidrogéis

Os hidrogéis podem ser classificados em diversas categorias que estão apresentadas resumidamente pelo fluxograma da Figura 5. Posteriormente, são exemplificadas as principais classificações para os hidrogéis.<sup>14,31,34,40,42-44</sup>

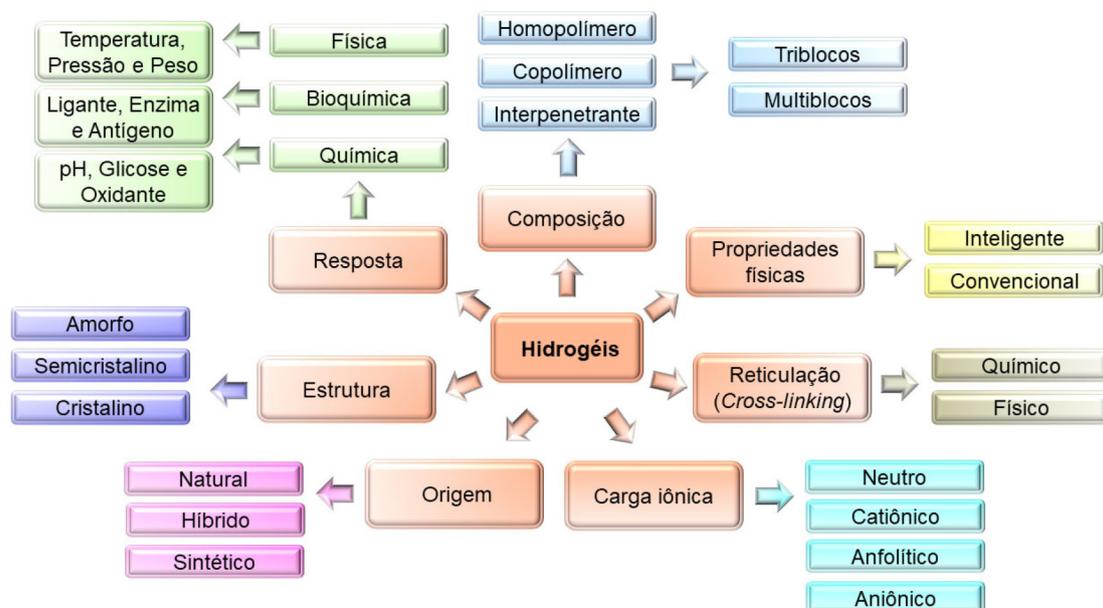
##### Quanto a sua origem:

Os hidrogéis podem ser classificados com base na sua origem nas seguintes categorias:

- Hidrogéis naturais*: geralmente são extraídos de fontes naturais, esses tipos de hidrogéis possuem propriedades desejáveis como biodegradabilidade e biocompatibilidade. São exemplos dessa classificação as algas marinhas, polissacarídeos, proteínas como colágeno, gelatina e fibrina;
- Hidrogéis sintéticos*: são classes de hidrogéis sintetizados pelo homem, em comparação com os hidrogéis naturais, os sintéticos possuem uma maior capacidade de retenção de água, e uma vida útil longa por conta de



**Figura 4.** Tipos de hidrogéis na engenharia de tecido. Fonte: Adaptada de Caló e Khutoryanskiy, 2015.<sup>40</sup>



**Figura 5.** Classificação dos hidrogéis com base em diferentes propriedades. Fonte: Adaptada de Bahram *et al.*, 2016.<sup>44</sup>

suas modificações. São exemplos o polietilenoglicol, poli(acrilamida) e o ácido hialurônico;

- c) *Hidrogéis híbridos*: também chamados de nanocompósitos são produzidos através de combinações de materiais naturais e sintéticos, além disso, essa classe de hidrogéis podem ser aprimoradas com propriedades físicas, elétricas, químicas e biológicas. São exemplos, nanopartículas de hidroxiapatita em combinação com polietilenoglicol e poli-2-hidróxi-etil metacrilato com sílica.

#### Quanto a sua composição:

Os hidrogéis podem ser classificados, de acordo com a composição, nas seguintes categorias:

- Hidrogéis homopoliméricos*: são redes poliméricas derivadas de um único tipo de monômero, podendo ter uma estrutura de base reticulada, dependendo da natureza do monômero e da tecnologia de polimerização;
- Hidrogéis copoliméricos*: são compostos por duas ou mais espécies monoméricas diferentes com pelo menos um componente hidrofílico, organizados em blocos aleatórios ou configurações alternadas ao longo das cadeias da rede polimérica;
- Hidrogéis multipolimérico interpenetrante*: um importante tipo de hidrogel, consistindo em dois componentes principais que podem ser polímeros sintéticos e/ou naturais com reticulação de forma independente em uma rede tridimensional. Para hidrogéis semi multipoliméricos interpenetrantes, um dos componentes poliméricos é reticulado e o outro não ocorre a reticulação.

#### Quanto a sua configuração:

Os hidrogéis também podem ser classificados em termos do grau de ordenamento estrutural, da seguinte forma:

- Amorfo (não cristalino)*: esses hidrogéis têm cadeias poliméricas aleatórias e emaranhadas sem configuração ou padrão de ordenamento;
- Semicristalino*: apresenta uma mistura complexa das fases amorfa e cristalina, com empacotamento parcialmente ordenado em algumas regiões;
- Cristalino*: não existem polímeros 100% cristalinos, isso depende diretamente da organização de uma parte das cadeias poliméricas. O grau de cristalinidade pode variar entre amorfo e até cerca de 95% cristalino. A cristalinidade está relacionada à organização dessas longas cadeias, portanto, quando as moléculas de um polímero apresentam ordem de longa distância formam-se cristais.

#### Quanto ao tipo de reticulação:

Com base nas propriedades químicas ou físicas das reticulações (*cross-linking*), os hidrogéis podem ser divididos em duas categorias principais, apresentadas na Figura 6:

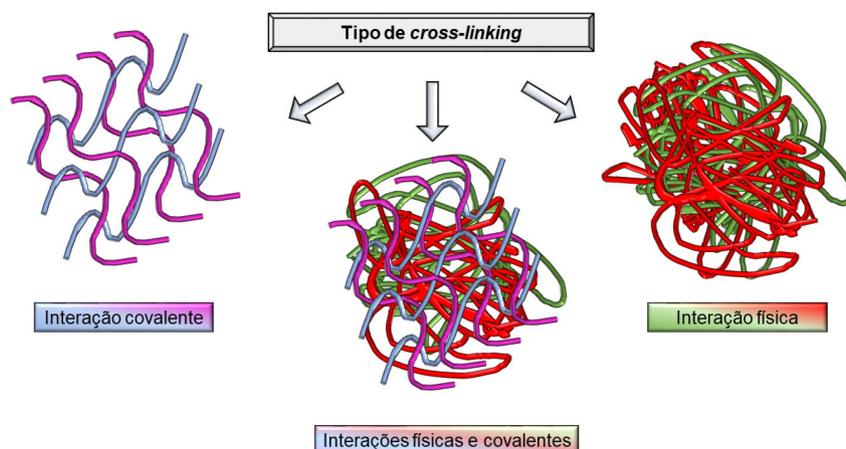
- Redes quimicamente cruzadas*: apresentando ligações permanentes entre os polímeros;
- Redes fisicamente cruzadas*: possui ligações transitórias causadas pelo emaranhamento das cadeias poliméricas ou interações físicas tais como interações iônicas, hidrofóbicas ou ligações de hidrogênio.

#### Quanto a aparência física

A classificação do hidrogel baseado na aparência física depende fundamentalmente do tipo de preparação e da técnica de polimerização envolvida para a produção desse hidrogel, podendo ser classificados como matriz, filme ou microesfera.

#### Quanto a carga elétrica da rede

A classificação de acordo com a carga elétrica de uma



**Figura 6.** Esquema dos hidrogéis fabricados através de reticulações. Fonte: Adaptada de Mondal, Das e Nandi, 2020.<sup>45</sup>

rede de hidrogel pode ser ilustrada pelo exemplo de quatro grupos principais baseados na presença ou ausência de carga elétrica localizada nas cadeias reticuladas.

- Não iônico (neutro):* os polímeros dessa classificação não possuem resposta a diferentes estímulos por não possuírem nenhuma carga na sua estrutura;
- Aniônico:* geralmente formado por monômeros, copolímeros e homopolímeros de ácidos carregados negativamente. No entanto, essa classificação pode também ser modificada a partir de hidrogéis não iônicos já existentes;
- Catiônico:* geralmente formado por monômeros, homopolímeros básicos, e copolímeros catiônicos, carregados positivamente. Os polímeros naturais são geralmente encontrados dentro dessa classificação sendo considerados hidrogéis catiônicos;
- Eletrólito anfotérico (anfotérico):* os hidrogéis dessa classificação são formados por macromoléculas com cargas positivas e negativas em toda sua rede tridimensional.

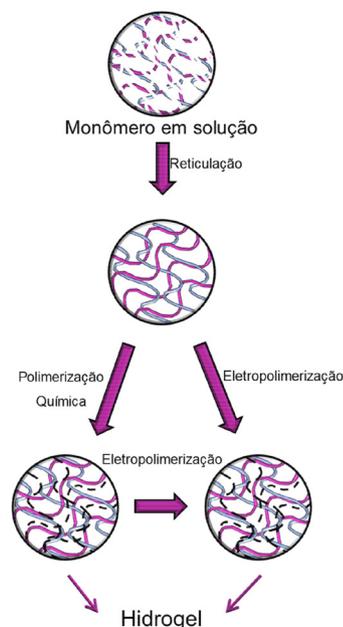
## 5. Hidrogéis Poliméricos à Base de Polipirrol

Diversos estudos sobre hidrogéis poliméricos tentaram alterar suas propriedades físicas, elétricas e mecânicas.<sup>6,29</sup> Os polímeros sintetizados por síntese química são geralmente inferiores a algumas de suas propriedades elétricas e as mesmas podem ser significativamente melhoradas utilizando métodos eletroquímicos ou algum polímero condutor em sua composição.<sup>46</sup> A síntese desses hidrogéis de polímeros condutores geralmente é realizada através da polimerização do monômero condutor dentro de uma matriz de hidrogel não condutora ou mediante a mistura de seus componentes.<sup>47</sup>

Conforme descrito nesta revisão, pelo menos uma dessas características deve ser incluída na formação de hidrogéis condutores: alta hidratação, biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*, capacidade de inchaço ou dilatação, difusão de pequenas moléculas e alta condutividade.<sup>8,48,49</sup> Com o uso

de polímeros condutores também se deve considerar as propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas.<sup>50</sup>

Na Figura 7, um diagrama esquemático de uma abordagem geral para a produção de hidrogéis condutores é brevemente apresentado. Primeiro, o monômero deve ser selecionado e, em seguida, o hidrogel pode ser moldado em um filme ou preparado em microesferas, fibras ou aplicado a eletrodos.<sup>47</sup> É importante ressaltar que a polimerização química oxidativa não requer substrato e pode continuar a formar um hidrogel, mas deve ser imerso em uma solução como um agente oxidante que pode ser  $\text{FeCl}_3$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .<sup>51</sup>



**Figura 7.** Diagrama esquemático da rota sintética geral do hidrogel condutor. Fonte: Adaptada de Guiseppi-Elie, 2010.<sup>47</sup>

De modo geral, existem quatro métodos principais para obter um hidrogel com condutividade em sua rede polimérica: polimerização *in situ*, polimerização/revestimento utilizando um polímero condutor, adição de partículas condutoras ou condutividade iônica.<sup>52,53</sup> Com

base nessas informações, os hidrogéis condutores têm sido pesquisados e aprimorados nos últimos anos.

Dentre os componentes que compõem os hidrogéis condutores, o uso de polímeros condutores como o PPy é uma alternativa devido às diversas propriedades quando incorporados a uma matriz de hidrogel, o que melhora seu desempenho e desperta interesse na comunidade científica em aprimorá-las.<sup>54</sup> Com base nisso, esse polímero condutor vai ser abordado com estudos para formação de hidrogéis com diversas aplicabilidades.

O aumento no número de artigos científicos sobre o tema reflete a importância da utilização de hidrogéis contendo PPy. As Figuras 8 e 9 mostram, respectivamente, os resultados das pesquisas sobre a quantidade de artigos científicos e patentes registradas na base de dados “*Web of Science*”, que foram realizadas às 09:00 do dia 20/01/2021, utilizando a terminologia entre aspas “*Polypyrrole Hydrogel*”

“*Hydrogel*” e selecionando a opção “Todas as bases de dados”.

Já na Figura 10 contém os resultados de artigos científicos para a plataforma de bases de dados “*Scopus*”, ao qual foram utilizados a mesma terminologia anterior, selecionando “Título do artigo, resumo e palavras-chave” para limitar a busca, realizadas às 10:00 do dia 20/01/2021. Todas as pesquisas realizadas envolveram os resultados dos portais para a terminologia escolhida restringindo a um intervalo anual entre 1994-2020.

Conforme mostrado nas Figura 8 e 10, esse aumento gradativo nos últimos 5 anos pode ser compreendido pelo grande número de pesquisas documentadas e ao aumento do investimento global em pesquisa na produção de novos materiais, além dos avanços em tecnologia. Os registros de patentes nesse mesmo intervalo anual, conforme apresentados na Figura 9 evidenciaram que somente a

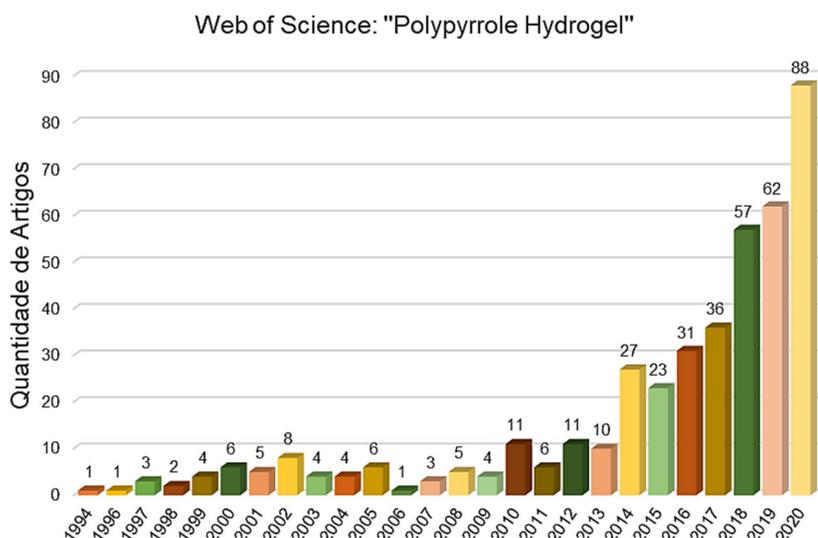


Figura 8. Registros das publicações de artigos científicos entre 1994 a 2020 utilizando o termo “*Polypyrrole Hydrogel*” realizada na base de dados *Web of Science*

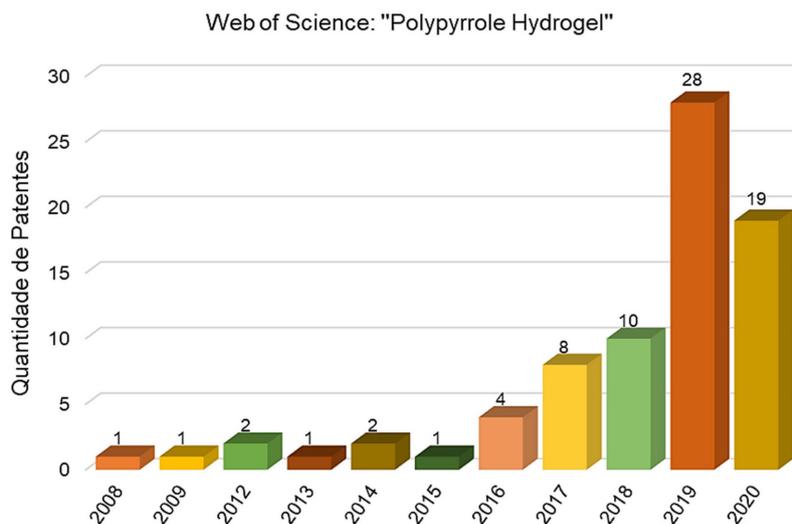
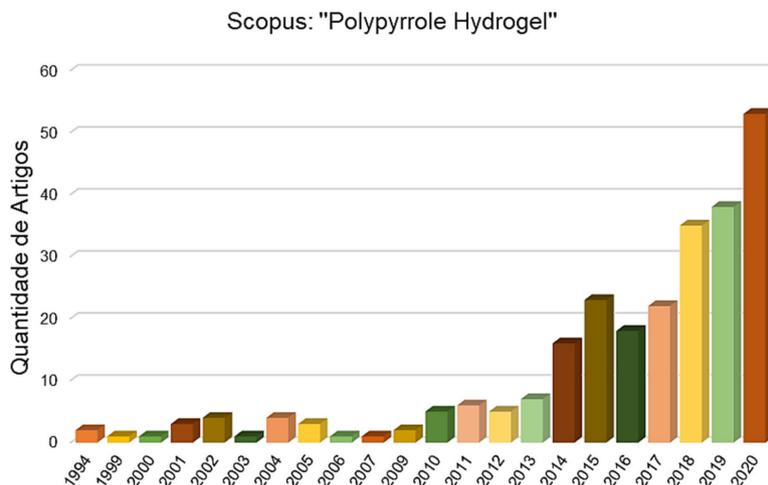


Figura 9. Registros das publicações de patentes entre 1994 a 2020 utilizando o termo “*Polypyrrole Hydrogel*” realizada na base de dados *Web of Science*



**Figura 10** Registros das publicações de artigos científicos entre 1994 a 2020 utilizando o termo "Polypyrrole Hydrogel" realizada na base de dados Scopus

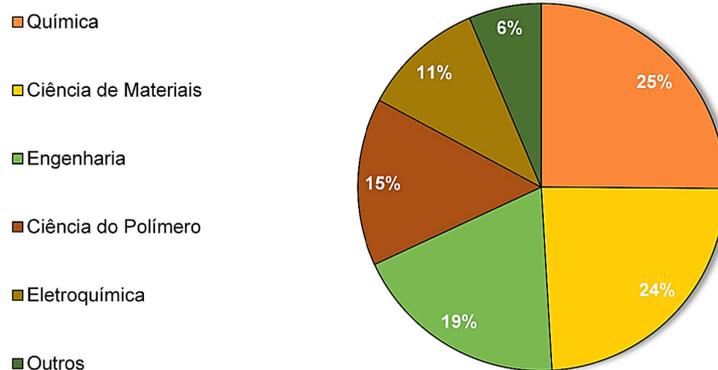
partir do ano de 2008 houveram um aumento de depósito de patentes. Nos anos anteriores não houveram nenhuma patente que abordassem esse tema.

A maioria de artigos científicos e patentes abordados nessas bases de dados, reúnem uma ampla gama de campos, como ciência dos materiais, química, engenharias, ciência dos polímeros, eletroquímica, física, bioquímica, genética e

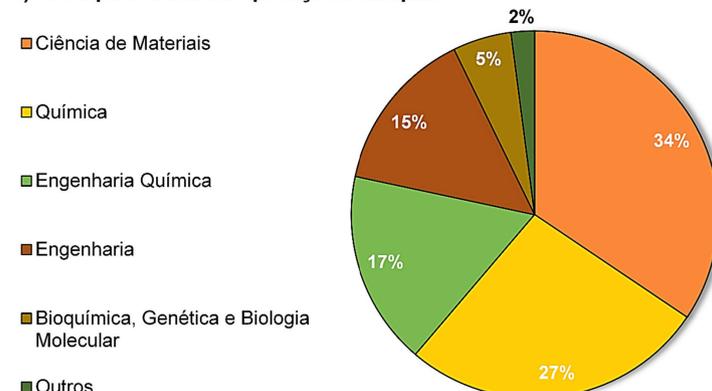
biologia molecular assim como apresentados na Figura 11, que aglomeram as principais áreas de aplicações para os hidrogéis poliméricos com PPy em sua síntese, tanto para a base de dados *Web of Science* quanto para *Scopus*.

A escolha da faixa anual a ser estudada foi estabelecida com base no primeiro estudo sobre hidrogéis de PPy realizado por Gilmore *et al.*, em 1994, que foram os

**a) Principais Áreas de Aplicações: Web of Science**



**b) Principais Áreas de Aplicações: Scopus**



**Figura 11.** Registros das principais áreas de publicações de artigos científicos entre 1994 a 2020 utilizando o termo "Polypyrrole Hydrogel" realizada nas bases de dados *Web of Science* (a) e *Scopus* (b)

primeiros a reportar a estrutura composta de hidrogel/polímero condutor por eletropolimerização diretamente no hidrogel. Em suas pesquisas, eles usaram géis de poli(acrilamida e PPy, de modo que puderam abrir uma nova era na pesquisa de manutenção/melhoria do desempenho dos hidrogéis após a combinação com polímeros condutores.<sup>55</sup>

Já para o depósito de patentes com hidrogéis de PPy houve uma progressão com um pico máximo de patentes depositadas no ano de 2019, provavelmente, a diversos avanços e a uma quantidade de artigos na área já produzidos durante o mesmo período. Vale ressaltar que a pesquisa na base de dados foi realizada na mesma faixa anual, porém, apenas em 2008 houve o primeiro registro de patente com o termo especificado.

A primeira patente foi estudada por QU *et al.*, em 2008, esses pesquisadores foram os pioneiros a darem progressão nesse estudo com uma metodologia apropriada para a produção de um nanocompósito formado de hidrogéis de polímeros condutores para atividade biológica, os polímeros utilizados na pesquisa foram o PPy e a polianilina.<sup>56</sup>

Cerca de 85% das patentes abordadas que fazem parte dos resultados na base de dados *Web of Science* na Figura 9, abordam diversos métodos de preparação para cada tipo de aplicabilidade que vai desde supercapacitores,

circuito integrado de celular tridimensional, impressão tridimensional, sensores, biossensores, eletrodos e materiais biocompatíveis com aplicações médicas.

Os Quadros 1 e 2 apresentam alguns estudos de hidrogéis de PPy publicados na base de dados *Web of Science* e *Scopus* (“*Polypyrrole Hydrogel*”) respectivamente, destacando o tipo de hidrogel composto no estudo e todos os componentes que o formam e também as aplicações ao qual foram destinados.

Os dados dos Quadros 1 e 2 indicam uma diversidade de materiais formando hidrogéis com base em PPy e também uma extensa gama de aplicações. Cerca de 70% das aplicações estão concentradas em biossensores, supercapacitores e estudos de biocompatibilidade *in vitro* para materiais biomédicos. Iremos destacar alguns estudos científicos desses artigos isolados baseados nessas principais aplicações.

### 5.1. Biossensores

Normalmente, quando falamos sobre biossensores, pensamos em um dispositivo analítico que pode fornecer uma resposta biológica em um sinal suficientemente mensurável. O biossensor tem uma configuração

**Quadro 1.** Análise dos resultados obtidos de hidrogéis de PPy de artigos publicados na base de dados da *Web of Science* utilizando a terminologia “*Polypyrrole Hydrogel*”. Fonte: Autoria própria.

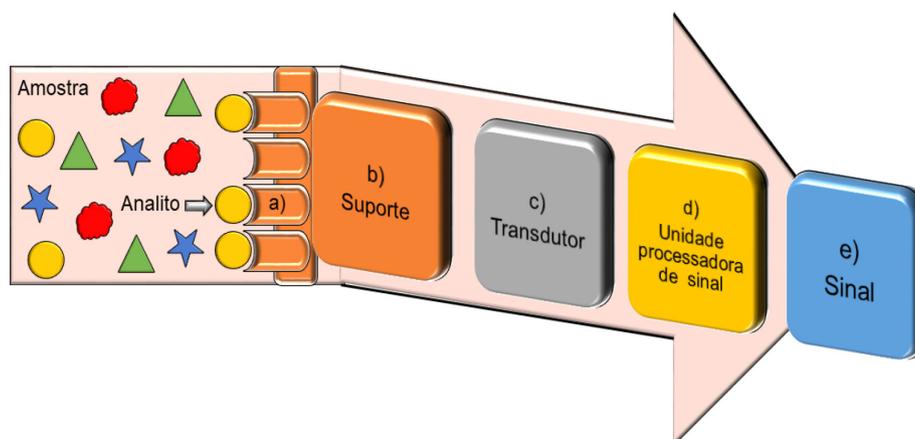
Hidrogel	Aplicações	Ref.
Poliacrilamida / PPy	Primeiro polímero condutor a ser eletropolimerizado diretamente de um material de hidrogel	55
PPy e polianilina com diferentes ânions	Eletroquímica e estudos de liberação controlada	57
Filmes de PPy	Comportamento quimiomecânico da reação do PPy	58
Coloides poliméricos condutores com PPy	Dispositivos de liberação controlada ou músculos artificiais	59
Poli (2-hidroxietil metacrilato) / PPy	Biossensor de colesterol a base de membrana de hidrogéis de PPy	60
Poli (2-hidroxietil metacrilato) / PPy	Biossensor para detectar galactose a base de membrana de hidrogéis de PPy	61
Oligo (polietilenoglicol) / PPy	Regeneração tecidual nervosa	62
Grafeno / PPy	Elétrodo para supercapacitor	63
PPy puro	Dispositivos de armazenamento de energia e sensores.	64
PPy / Au	Plataforma de imunossensor e biossensores	49
Xantana / PPy	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido	65
Nanotubos de PPy	Conversão / armazenamento de energia	66
PPy / Quitosana	Restaura a condutividade do tecido cicatricial e restabelece a contração ventricular sincronizada	67
PPy / [P(Py-co-PyBA-conj-AEMA): SPMA]	Eletrodos de neuroestimulação implantados por via epidural e biossensores	68
Carboximetilcelulose / PPy	Eletrodos e adesivos para supercapacitores flexíveis	69
Gelatina / PPy	Propriedades condutivas, autocuráveis e injetáveis	70
Carboximetilcelulose / PPy / gelatina	Remoção de corantes orgânicos	71
Colágeno / PPy-b-policaprolactona	Construção de tecido neural	72
Porfirina / PPy	Elétrodo supercapacitor flexível	73
PPy / óxido de grafeno/gelatina	Preparações de bioeletrônica flexível e biossensores.	74

**Quadro 2.** Análise dos resultados obtidos de hidrogéis de PPy de artigos publicados na base de dados da *Scopus* utilizando a terminologia “*Polyrrrole Hydrogel*”

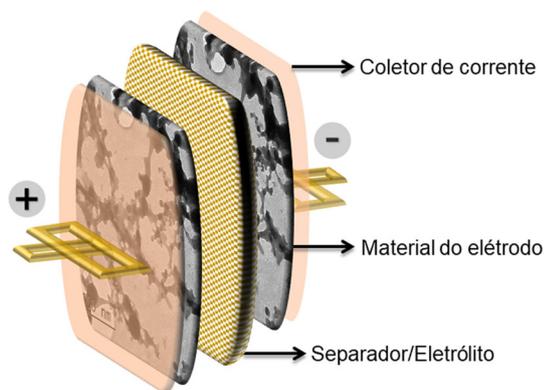
Hidrogel	Aplicações	Ref.
PPy/polieletrólitos (PVS, DS, CS)	Biocompatíveis <i>in vitro</i> e liberação de proteínas de forma controlada	75
PPy/poli (2-hidroxietilmetacrilato)	Membranas de suporte para biossensores enzimáticos amperométricos	76
PPy/etilenoglicol/tetrametileno éter glicol	Propriedades elastoméricas, biossensor, semicondutor, músculo artificial e bateria	77
PPy/sílica sulfonada (ormosil)	Estudo de impedância de suas propriedades de transporte de íons	78
PPy/Celulose microfibrilada	Produção em grande escala, extração e separação eletroquimicamente controladas de substâncias biológicas	79
PPy/álcool polivinílico/ AMPS/poliacrilonitrila	Avaliação da absorção de água e comportamentos compatíveis com o sangue	80
PPy/quitosana	Candidato eficiente nas aplicações de engenharia de tecidos	81
PPy/óxido de grafeno	Sensores eletroquímicos ou de liberação controlada	82
PPy/nanotubos de carbono (CPHs/CNTs)	Ânodo para células a combustível microbianas	83
PPy/poliacrilamida	Liberação controlada do fármaco risperidona	84
PPy/ácido hialurônico	Engenharia de tecidos e dispositivos protéticos	85
PPy/agarose	Dispositivos biomiméticos reativos, músculos artificiais, membranas inteligentes	86
PPy/alginato	Estruturas multifuncionais de engenharia de tecido neural	87
PPy/colágeno/alginato	Sistema biocompatível para aplicações biomédicas	88
PPy/agarose	Sensor de volume da bexiga	89
PPy/PDEA	Administração de medicamentos controlados eletroquimicamente	90
PPy/Polidopamina	Sensores elásticos, moldáveis e biocompatíveis	91
PPy/álcool vinílico	Eletrodos para supercapacitores extensíveis	92
PPy/quitosana/PLA	Tecidos eletricamente responsivos	93
Ag/PPy-PMBA-BrILs	Geradores solares eficientes para dessalinização	94

esquemática representada na Figura 12 formada por um bioreceptor conectado a um analito de pesquisa (a); estrutura da interface onde ocorre um evento biológico específico, aumentando o sinal facilitador (b); Um transdutor, que irá capturar o sinal recebido e converter o sinal eletrônico

para fornecer amplificação para o circuito de detecção (c); Um computador usado para converter o sinal recebido e convertê-lo no significado físico do evento sob investigação (d) e o resultado que será exibido na interface, o suficiente para o operador traduzir (e).<sup>30,95</sup>



**Figura 12.** Diagrama esquemático da configuração operacional de um biossensor



**Figura 13.** Esquema dos componentes de um supercapacitor. Fonte: Adaptada de Samantara e Ratha, 2018.<sup>99</sup>

Basicamente todo esse sistema esquemático é comum para a maioria dos biossensores. Entre os artigos pesquisados das bases de dados podemos destacar a pesquisa realizada por Kotanen, Tlili e Guiseppi-Elie em 2012, na qual descreveram um estudo de hidrogéis eletrocondutores bioativos e os efeitos da densidade de carga de eletropolimerização na estabilidade de armazenamento de um biossensor baseado em enzima. Eles concluíram que a incorporação de enzimas em hidrogéis via eletropolimerização de PPy é um meio eficaz de conferir bioatividade a um transdutor, mas o biotransdutor se torna mais sensível às limitações de transporte de massas conferidas pelo PPy super oxidado.<sup>96</sup>

Posteriormente em 2013, os mesmos autores anteriores produziram biossensores amperométricos de glicose baseados em hidrogéis eletrocondutores utilizando da eletropolimerização de Py dentro de microeletrodos revestidos de hidrogel para formar uma membrana composta de enzima/PPy/hidrogel que chamaram de hidrogéis eletrocondutores bioativos. A eletropolimerização de Py na presença de glicose produziu biotransdutores responsivos à glicose e mostraram que houve uma redução de 4 vezes na sensibilidade em comparação com filmes PPy eletropolimerizados diretamente, um aumento temporal na sensibilidade com armazenamento por um período de 17 dias.<sup>97</sup>

Em 2015, Rong *et al.*, realizaram um estudo de uma nova rede de materiais nanocompósitos composta por nanopartículas de ouro carregadas com hidrogéis de PPy formando uma rede nanoestruturada como plataforma de biossensor eletroquímico aprimorado. A rede tridimensional não apenas fornece uma área de superfície efetiva maior para aumentar o número de biomoléculas imobilizadas e promove a transmissão de elétrons e íons, mas também exibe melhor condutividade elétrica. Além disso, eles usaram o antígeno carcinoembrionário como proteína modelo e, comparados com os dados determinados por ELISA, obtiveram resultados de teste de acurácia satisfatórios em dez soros humanos, indicando que o imunossensor tem potencial diagnóstico clínico.<sup>49</sup>

## 5.2. Supercapacitores

A principal aplicação dos hidrogéis em dispositivos de armazenamento de energia são os eletrólitos condutores de íons. Devido à sua alta condutividade iônica e estabilidade dimensional, alguns dispositivos de armazenamento de energia usam eletrólitos de hidrogel, incluindo supercapacitores e baterias.<sup>98,99</sup> Supercapacitores são membros-chave dos sistemas de armazenamento de energia eletroquímica que são formados principalmente por dois eletrodos e meio eletrolítico assim como esquematizado na Figura 13. Um supercapacitor pode ser considerado um dispositivo flexível de armazenamento de energia promissor, desde que seja eletroquimicamente sustentável e mecanicamente forte e durável.<sup>53,99</sup>

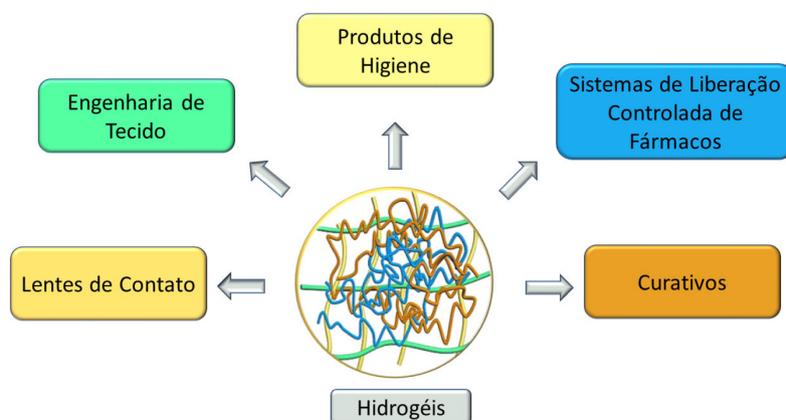
Dentre a série de resultados obtidos nos bancos de dados, para tais aplicações, podemos nos concentrar na pesquisa de Wu e Lian 2017, que desenvolveram um supercapacitor de estado sólido altamente flexível à base de hidrogel de grafeno e PPy. Eles obtiveram resultados satisfatórios, indicando que o supercapacitor possui alto grau de flexibilidade e excelente estabilidade de ciclo, o que pode ser atribuído à grande área superficial específica e excelente estabilidade à compressão do eletrodo ativo. O excelente desempenho e a alta flexibilidade deste dispositivo comprovam que este material tem ampla possibilidade de aplicação em supercapacitores vestíveis.<sup>100</sup>

Em 2018, BO *et al.*, realizaram o controle morfológico durante o processo de fabricação de hidrogéis de PPy para supercapacitor de estado sólido. Para auxiliar a controlar a morfologia, persulfato de amônio foi empregado como oxidante e dodecilsulfonato de sódio como surfactante. Em resumo, concluiu-se que a síntese é simples, reproduzível e o material resultante requer contato entre o eletrodo e o eletrólito assim permitindo uma rápida transferência de carga durante o processo eletroquímico.<sup>101</sup>

Adicionalmente, em 2020, WEI *et al.*, realizaram o estudo de uma plataforma desenvolvida através da dispersão uniforme de nanotubos de PPy dentro da matriz de álcool polivinílico (PVA) com o auxílio de bórx como reticulante. Eles usaram eletrodos de supercapacitor de autocura e sensores de movimento baseados em hidrogel PVA-PPy para atingir o desempenho ideal, e o biossensor pode detectar efetivamente sinais biológicos, como voz, flexão de dedos e pressão arterial. Portanto, concluiu-se que os materiais possuem alta elasticidade, são responsivos a estímulos, possuem rápida capacidade de autocura e propriedades eletroquímicas.<sup>102</sup>

## 5.3. Biomateriais

O mercado de biomateriais tem continuado a crescer devido aos seguintes fatores: o aumento da expectativa de vida devido ao envelhecimento da população; o aumento do poder de compra devido ao desenvolvimento de alguns países; e o desenvolvimento tecnológico visando fornecer



**Figura 14.** Principais áreas de aplicações de biomateriais hidrogéis

à ciência, novas modificações ou soluções para condições médicas consideradas incuráveis.<sup>103,104</sup>

Conforme indicado por um grande número de patentes e artigos nos bancos de dados abordados nessa breve revisão, as principais áreas de aplicações do hidrogel são lentes de contato, curativos, sistemas de liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos e produtos de higiene, que são ilustrados na Figura 14.<sup>40</sup>

Assim como apresentado no esquema, cerca de 80% dos biomateriais em forma de hidrogéis estão dentro dessas categorias. Serão destacados alguns artigos que apresentam o PPy em sua composição.

Yang *et al.*, 2016 usaram hidrogel de ácido hialurônico condutor e PPy ligado covalentemente por meio da polimerização de PPy. Quando o monômero Py foi adicionado, o hidrogel preparado apresentou uma cor mais escura e propriedades mecânicas e elétricas aprimoradas. Estudos *in vitro* demonstraram boa adesão e proliferação celular no substrato desenvolvido. Portanto, esses novos hidrogéis condutores poderão ser muito benéficos em áreas onde o desempenho elétrico é crítico em materiais biológicos, como *scaffolds* de engenharia de tecidos e dispositivos protéticos.<sup>85</sup>

Em 2020, Jeong *et al.*, publicaram um estudo da polimerização e reticulação induzidos por raios gama para otimização de hidrogel PPy/PVP, de modo a aplicá-lo como um biomaterial. Neste estudo, prepararam-se hidrogéis de PPy/PVP com diferentes concentrações e conteúdos através de polimerização e reticulação induzida por raios gama. A radiação fez com que a polimerização e a reticulação ocorressem simultaneamente, de modo que nenhum processo adicional foi necessário para produzir um hidrogel condutor. Estudos *in vitro* demonstraram que a alta viabilidade celular faz com que o material seja um candidato competitivo para próteses e sistemas inteligentes de liberação controlada de fármacos.<sup>105</sup>

Por outro lado, Parchehbaf-Kashani *et al.*, em 2020, projetaram e caracterizaram um arcabouço cardíaco eletrocondutor híbrido baseado em cardiogel (CG) e PPy (CG-Ppy) para abordagens de engenharia de tecido cardíaco *in vitro* e *in vivo*. Cardiogel é um arcabouço de matriz extra

celular (ECM) geralmente heterogêneo e natural, derivado de fibroblastos cardíacos cultivados *in vitro* e conhecido por aprimorar o crescimento e maturação dos cardiomiócitos.<sup>106</sup> O arcabouço resultante apresentou uma mimetização com a condutividade estrutural, bioquímica e elétrica da matriz extracelular cardíaca para a transmissão do sinal por todo seu volume. Os ensaios *in vitro* e *in vivo* mostraram resultados promissores até o decimo quarto dia assim, possuindo um grande potencial em estudos cardiovasculares na engenharia de tecido cardíaco.<sup>107</sup>

## 6. Considerações Finais

Através do conteúdo discutido na breve revisão, pode-se comprovar que, nos últimos anos, o número de artigos científicos e documentos de depósitos de patentes contendo o polímero condutor PPy como um hidrogel tem aumentado, refletindo sua importância. Pode-se notar que as pesquisas científicas abrangem áreas importantes como biossensores, separação de proteínas, cicatrização de feridas, enxerto muscular, supercapacitores e sistemas de liberação controlada de fármacos. Portanto, pesquisas recentes sobre hidrogéis poliméricos condutores (como o PPy) mostram esse crescimento, relevância e importância nos últimos 25 anos, podendo auxiliar no desenvolvimento de estudos futuros e na exploração de novas áreas de aplicações.

## Referências Bibliográficas

- Schmidt, J.; Marques, M. R. G.; Botti, S.; Marques, M. A. L.; Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science. *npj Computational Materials* **2019**, *5*, 83. [Crossref]
- Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.; *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*, 9a. ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2016.
- Canevarolo Junior, S. V.; *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, 3a. ed., Artliber: São Paulo, 2010.

4. Tomczykowa, M.; Plonska-Brzezinska, M. E.; Conducting Polymers, Hydrogels and Their Composites: Preparation, Properties and Bioapplications. *Polymers* **2019**, *11*, 350. [[Crossref](#)]
5. Tikish, T. A.; Kumar, A.; Kim, J. Y.; Study on the Miscibility of Polypyrrole and Polyaniline Polymer Blends. *Advances in Materials Science and Engineering* **2018**, *2018*, 5. [[Crossref](#)]
6. Lima, P. H. C.; Fonseca, D. F.; Braz, C. J. F.; Cunha, C. T. C.; Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromáticas: Uma Revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2018**, *13*, 1. [[Link](#)]
7. Imani, A.; Ghadim, M.; Farzi, G.; Synthesis of PPy–silver nanocomposites via in situ oxidative polymerization. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2014**, *4*, 101. [[Crossref](#)]
8. Balint, R.; Cassidy, N. J.; Cartmell, S. H.; Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* **2014**, *10*, 2341. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
9. Faez, R.; Reis, C.; Scandiucci de Freitas, P.; K. Kosima, O.; Ruggeri, G.; De Paoli, M.-A.; Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola* **2000**, *11*, 13. [[Link](#)]
10. Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte I: Introdução aos Polímeros Condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2012**, *7*, 62. [[Crossref](#)]
11. Arantes, C.; Rocco, M. L. M.; Cruz, A. G. B. da; Rocco, A. M.; Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. *Química Nova* **2008**, *31*, 61. [[Crossref](#)]
12. Turnbull, G.; Clarke, J.; Picard, F.; Riches, P.; Jia, L.; Han, F.; Li, B.; Shu, W.; 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering. *Bioactive Materials* **2018**, *3*, 278. [[Crossref](#)]
13. Frachini, E. C. G.; Petri, D. F. S.; Magneto-responsive hydrogels: Preparation, characterization, biotechnological and environmental applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**, *30*, 2010. [[Crossref](#)]
14. M Khansari, M.; Classification of Hydrogels Based on Their Source: A Review and Application in Stem Cell Regulation. *The Minerals, Metals & Materials Society* **2017**, *69*, 1340. [[Crossref](#)]
15. Tomar, S.; Singh, D. R. L.; Sharma, D.; Miraculous Adjuvants: The Pharmaceutical Polymers. *International Research Journal of Pharmacy* **2016**, *7*, 10. [[Crossref](#)]
16. Gad, S. E.; Em *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*; Academic Press: Oxford, 2014.
17. Ahmad, S.; Alam, O.; Naim, M. J.; Shaquiquzzaman, M.; Alam, M. M.; Iqbal, M.; Pyrrole: An insight into recent pharmacological advances with structure activity relationship. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2018**, *157*, 527. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
18. Tzankova, D.; Vladimirova, S.; Peikova, L.; Georgieva, M.; Synthesis of pyrrole and substituted pyrroles (Review). *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* **2018**, *53*, 451. [[Link](#)]
19. Yang, C.; Liu, P.; Zhao, Y.; Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6857. [[Crossref](#)]
20. Jiang, L.; Jun, H.-K.; Hoh, Y.-S.; Lim, J.-O.; Lee, D.-D.; Huh, J.-S.; Sensing characteristics of polypyrrole–poly (vinyl alcohol) methanol sensors prepared by in situ vapor state polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *105*, 132. [[Crossref](#)]
21. Yoshino, K.; Tabata, M.; Kaneto, K.; Ohsawa, T.; Application and Characteristics of Conducting Polymer as Radiation Shielding Material. *Japanese Journal of Applied Physics* **1985**, *24*, L693. [[Link](#)]
22. Omastová, M.; Bober, P.; Morávková, Z.; Peřinka, N.; Kaplanová, M.; Syrový, T.; Hromádková, J.; Trchová, M.; Stejskal, J.; Towards conducting inks: Polypyrrole–silver colloids. *Electrochimica Acta* **2014**, *122*, 296. [[Crossref](#)]
23. Yuqi, Y.; Asiri, A. M.; Du, D.; Lin, Y.; Acetylcholinesterase biosensor based on a gold nanoparticle–polypyrrole–reduced graphene oxide nanocomposite modified electrode for the amperometric detection of organophosphorus pesticides. *The Analyst* **2014**, *139*, 3055. [[Crossref](#)]
24. Lalegül, Ö.; Elçin, A.; Elcin, Y. M.; Em *Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine*; Springer: Singapore, 2018, cap 8.
25. Bredas, J. L.; Street, G. B.; Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18*, 309. [[Crossref](#)]
26. Merino, G.; Méndez-Rojas, M.; Beltran, H.; Polímeros conductores Nuevos materiales para el nuevo milenio. *Educación Química* **2018**, *12*, 75. [[Crossref](#)]
27. Wallace, G.; Spinks, G.; A P Kane-Maguire, L.; Teasdale, P.; *Conductive Electroactive Polymers - Intelligent Materials Systems*, 2a. ed., CRC Press: Boca Raton, 2002.
28. Stejskal, J.; Trchová, M.; Conducting polypyrrole nanotubes: a review. *Chemical Papers* **2018**, *72*, 1563. [[Crossref](#)]
29. Maia, D. J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova* **2000**, *23*, 204. [[Crossref](#)]
30. Guimard, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E.; Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 876. [[Crossref](#)]
31. Ahmed, E. M.; Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research* **2015**, *6*, 105. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
32. Rabinovich, D.; Otto Wichterle: An Eye for Hydrogels. *Chemistry International* **2015**, *37*, 19. [[Crossref](#)]
33. Yue, S.; He, H.; Li, B.; Hou, T.; Hydrogel as a biomaterial for bone tissue engineering: A review. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1511. [[Crossref](#)]
34. Garg, S.; Garg, A.; Vishwavidyalaya, R. D.; Hydrogel: Classification, Properties, Preparation and Technical Features. *Asian Journal of Biomaterial Research* **2016**, *2*, 163. [[Link](#)]
35. Rungsima, C.; Boonyan, N.; Klorvan, M.; Kusuktham, B.; Hydrogel sensors with pH sensitivity. *Polymer Bulletin* **2020**, *1*. [[Crossref](#)]
36. T. M., N.; Dubey, P.; Kaswala, A.; Prospects and Applications of Hydrogel Technology in Agriculture. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* **2018**, *7*, 3155. [[Crossref](#)]
37. Thakur, S.; Govender, P.P.; Mamo, M. A.; Tamulevicius, S.; Thakur, V. K.; Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond. *Vacuum* **2017**, *146*, 396. [[Crossref](#)]

38. Yetisen, A. K.; Butt, H.; Volpatti, L. R.; Pavlichenko, I.; Humar, M.; Kwok, S. J. J.; Koo, H.; Kim, K. S.; Naydenova, I.; Khademhosseini, A.; Hahn, S. K.; Yun, S. H.; Photonic hydrogel sensors. *Biotechnology Advances* **2016**, *34*, 250. [Crossref]
39. Sun, X.; Yao, F.; Li, J.; Nanocomposite hydrogel-based strain and pressure sensors: a review. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 18605. [Crossref]
40. Caló, E.; Khutoryanskiy, V.; Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal* **2015**, *65*, 252. [Crossref]
41. Ng, J. Y.; Obuobi, S.; Chua, M. L.; Zhang, C.; Hong, S.; Kumar, Y.; Gokhale, R.; Ee, P. L. R.; Biomimicry of microbial polysaccharide hydrogels for tissue engineering and regenerative medicine – A review. *Carbohydrate Polymers* **2020**, *241*, 116345. [Crossref] [PubMed]
42. Mahinroosta, M.; Jomeh Farsangi, Z.; Allahverdi, A.; Shakoori, Z.; Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry* **2018**, *8*, 42. [Crossref]
43. Mawad, D.; Lauto, A.; Wallace, G. G.; *Polymeric Hydrogels as Smart Biomaterial*, 1a. ed., Springer: Uttarakhand, 2016.
44. Bahram, M.; Mohseni, N.; Moghtader, M.; Em *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels*; IntechOpen: London, 2016, cap 2.
45. Mondal, S.; Das, S.; Nandi, A. K.; A review on recent advances in polymer and peptide hydrogels. *Soft Matter* **2020**, *16*, 1404. [Crossref]
46. Teixeira, A. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Porto, 2014. [Link]
47. Guiseppi-Elie, A.; Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications. *Biomaterials* **2010**, *31*, 2701. [Crossref]
48. Wei, D.; Lin, X.; Li, L.; Shang, S.; Yuen, M. C. W.; Yan, G.; Yu, X.; Controlled growth of polypyrrole hydrogels. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2832. [Crossref]
49. Rong, Q.; Han, H.; Feng, F.; Ma, Z.; Network nanostructured polypyrrole hydrogel/Au composites as enhanced electrochemical biosensing platform. *Scientific reports* **2015**, *5*, 11440. [Crossref]
50. Le, T.-H.; Kim, Y.; Yoon, H.; Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* **2017**, *9*, 150. [Crossref]
51. Dey, S.; Kar, A. K.; Morphological and Optical Properties of Polypyrrole Nanoparticles Synthesized by Variation of Monomer to Oxidant Ratio. *Materials Today: Proceedings* **2019**, *18*, 1072. [Crossref]
52. Distler, T.; Boccaccini, A. R.; 3D printing of electrically conductive hydrogels for tissue engineering and biosensors – A review. *Acta Biomaterialia* **2020**, *101*, 1. [Crossref]
53. Zhang, W.; Feng, P.; Chen, J.; Sun, Z.; Zhao, B.; Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems. *Progress in Polymer Science* **2019**, *88*, 220. [Crossref]
54. Min, J. H.; Patel, M.; Koh, W.-G.; Incorporation of Conductive Materials into Hydrogels for Tissue Engineering Applications. *Polymers* **2018**, *10*, 1078. [Crossref] [PubMed]
55. Gilmore, K.; Hodgson, A. J.; Luan, B.; Small, C. J.; Wallace, G. G.; Preparation of hydrogel/conducting polymer composites. *Polymer Gels and Networks* **1994**, *2*, 135. [Crossref]
56. Qu, B.; Dai, L.; Ma, Y.; Xu, Y.; Deng, Y.; *Bioactive aquagel-conductive polymer nanometer composite material and synthetic material thereof*, **2008**. (CN101280094A)
57. Small, C. J.; Too, C. O.; Wallace, G. G.; Responsive conducting polymer-hydrogel composites. *Polymer Gels and Networks* **1997**, *5*, 251. [Crossref]
58. Okuzaki, H.; Kunugi, T.; Adsorption-induced chemomechanical behavior of polypyrrole films. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 383. [Crossref]
59. Kim, B. C.; Spinks, G.; Too, C. O.; Wallace, G. G.; Bae, Y. H.; Preparation and characterisation of processable conducting polymer-hydrogel composites. *Reactive and Functional Polymers* **2000**, *44*, 31. [Crossref]
60. Brahim, S.; Narinesingh, D.; Guiseppi-Elie, A.; Amperometric determination of cholesterol in serum using a biosensor of cholesterol oxidase contained within a polypyrrole-hydrogel membrane. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *448*, 27. [Crossref]
61. Brahim, S. I.; Maharajh, D.; Narinesingh, D.; Guiseppi-Elie, A.; Design and Characterization of a Galactose Biosensor Using a Novel Polypyrrole-Hydrogel Composite Membrane. *Analytical Letters* **2002**, *35*, 797. [Crossref]
62. Runge, M. B.; Dadsetan, M.; Baltrusaitis, J.; Ruesink, T.; Lu, L.; Windebank, A. J.; Yaszemski, M. J.; Development of Electrically Conductive Oligo(polyethylene glycol) Fumarate-Polypyrrole Hydrogels for Nerve Regeneration. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2845. [Crossref]
63. Zhang, F.; Xiao, F.; Dong, Z. H.; Shi, W.; Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta* **2013**, *114*, 125. [Crossref]
64. Temmer, R.; Kiefer, R.; Aabloo, A.; Tamm, T.; Direct chemical synthesis of pristine polypyrrole hydrogels and their derived aerogels for high power density energy storage applications. *Journal Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 15216. [Crossref]
65. Bueno, V. B.; Takahashi, S. H.; Catalani, L. H.; De Torresi, S. I. C.; Petri, D. F. S.; Biocompatible xanthan/polypyrrole scaffolds for tissue engineering. *Materials Science and Engineering C* **2015**, *52*, 121. [Crossref] [PubMed]
66. Ying, S.; Zheng, W.; Li, B.; She, X.; Huang, H.; Li, L.; Huang, Z.; Huang, Y.; Liu, Z.; Yu, X.; Facile fabrication of elastic conducting polypyrrole nanotube aerogels. *Synthetic Metals* **2016**, *218*, 50. [Crossref]
67. Cui, Z.; Ni, N. C.; Wu, J.; Du, G.-Q.; He, S.; Yau, T. M.; Weisel, R. D.; Sung, H.-W.; Li, R.-K.; Polypyrrole-chitosan conductive biomaterial synchronizes cardiomyocyte contraction and improves myocardial electrical impulse propagation. *Theranostics* **2018**, *8*, 2752. [Crossref] [PubMed]
68. Bhat, A.; Graham, A. R.; Trivedi, H.; Hogan, M. K.; Horner, P. J.; Guiseppi-Elie, A.; Engineering the ABIO-BIO interface of neurostimulation electrodes using polypyrrole and bioactive hydrogels. *Pure and Applied Chemistry* **2020**, *92*, 897. [Crossref]
69. Cheng, Y.; Ren, X.; Duan, L.; Gao, G.; A transparent and adhesive carboxymethyl cellulose/polypyrrole hydrogel electrode for flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 8234. [Crossref]

70. Wang, S.; Lei, J.; Yi, X.; Yuan, L.; Ge, L.; Li, D.; Mu, C.; Fabrication of Polypyrrole-Grafted Gelatin-Based Hydrogel with Conductive, Self-Healing, and Injectable Properties. *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, *2*, 3016. [Crossref]
71. Xing, J.; Yang, B.; Shen, Y.; Wang, Z.; Wang, F.; Shi, X.; Zhang, Z.; Selective Removal of Acid Fuchsin from Aqueous Solutions by Rapid Adsorption onto Polypyrrole Crosslinked Cellulose/Gelatin Hydrogels. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2019**, *40*, 1591. [Crossref]
72. Vijayavenkataraman, S.; Vialli, N.; Fuh, J. Y. H.; Lu, W. F.; Conductive collagen/polypyrrole-b-polycaprolactone hydrogel for bioprinting of neural tissue constructs. *International Journal of Bioprinting* **2019**, *5*, 229. [Crossref] [PubMed]
73. Das, D.; Kurungot, S.; Porphyrin-Based Conducting Polymer Hydrogel for Supercapacitor Application. *Energy Technology* **2020**, *8*, 2000061. [Crossref]
74. Yang, X.; Cao, L.; Wang, J.; Chen, L.; Sandwich-like Polypyrrole/Reduced Graphene Oxide Nanosheets Integrated Gelatin Hydrogel as Mechanically and Thermally Sensitive Skinlike Bioelectronics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 10726. [Crossref]
75. Hodgson, A. J.; Gilmore, K.; Small, C.; Wallace, G. G.; Mackenzie, I. L.; Aoki, T.; Ogata, N.; Reactive supramolecular assemblies of mucopolysaccharide, polypyrrole and protein as controllable biocomposites for a new generation of “intelligent biomaterials”. *Supramolecular Science* **1994**, *1*, 77. [Crossref]
76. Guiseppi-Elie, A.; Brahim, S.; Narinesingh, D.; Composite hydrogels containing polypyrrole as support membranes for amperometric enzyme biosensors. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2001**, *38*, 1575. [Crossref]
77. Lee, E.; Park, J.; Wallace, G.; Bae, Y.; In situ formed processable polypyrrole nanoparticle/amphiphilic elastomer composites and their properties. *Polymer International* **2004**, *53*, 400. [Crossref]
78. Aylward, W. M.; Pickup, P. G.; Anion and cation transport in composite films of polypyrrole with a sulphonated silica (ormosil) hydrogel. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6275. [Crossref]
79. Nyström, G.; Mihranyan, A.; Razaq, A.; Lindström, T.; Nyholm, L.; Strømme, M.; A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 4178. [Crossref]
80. Mahloniya, R.; Bajpai, J.; Bajpai, A. K.; Novel Synthesis of Polypyrrole Reinforced Nanocomposites and Evaluation of Water Uptake and Blood Compatible Behaviors. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2011**, *48*, 9. [Crossref]
81. Chen, Y.; Feng, H.; Li, L.; Shang, S.; Yuen, M.; Synthesis and Properties of Polypyrrole/Chitosan Composite Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2013**, *50*, 1225. [Crossref]
82. She, X.; Sun, P.; Yu, X.; Zhang, Q.; Wu, Y.; Li, L.; Huang, Y.; Shang, S.; Jiang, S.; Fabrication of 3D Polypyrrole/Graphene Oxide Composite Hydrogels with High Performance Swelling Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2014**, *24*, 884. [Crossref]
83. Tang, X.; Li, H.; Du, Z.; Wang, W.; Ng, H.; Conductive polypyrrole hydrogels and carbon nanotubes composite as an anode for microbial fuel cells. *RSC Advances* **2015**, *5*, 50968. [Crossref]
84. Saha, S.; Sarkar, P.; Sarkar, M.; Giri, B.; Electroconductive smart polyacrylamide-polypyrrole (PAC-PPY) hydrogel: a device for controlled release of risperidone. *RSC Advances* **2015**, *5*, 27665. [Crossref]
85. Yang, J.; Choe, G.; Yang, S.; Jo, H.; Lee, J. Y.; Polypyrrole-incorporated conductive hyaluronic acid hydrogels. *Biomaterials Research* **2016**, *20*, 1. [Crossref]
86. Park, N.; Chae, S. C.; Kim, I. T.; Hur, J.; Fabrication of Self-Healable and Patternable Polypyrrole/Agarose Hybrid Hydrogels for Smart Bioelectrodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2016**, *16*, 1400. [Crossref] [PubMed]
87. Yang, S.; Jang, L.; Kim, S.; Yang, J.; Yang, K.; Cho, S. W.; Lee, J. Y.; Polypyrrole/Alginate Hybrid Hydrogels: Electrically Conductive and Soft Biomaterials for Human Mesenchymal Stem Cell Culture and Potential Neural Tissue Engineering Applications. *Macromolecular Bioscience* **2016**, *16*, 1653. [Crossref] [PubMed]
88. Ketabat, F.; Karkhaneh, A.; Mehdiavaz Aghdam, R.; Hossein Ahmadi Tafti, S.; Injectable conductive collagen/alginate/polypyrrole hydrogels as a biocompatible system for biomedical applications. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2017**, *28*, 794. [Crossref] [PubMed]
89. Kim, M. K.; Lee, S.; Yoon, I.; Kook, G.; Jung, Y. S.; Bawazir, S. S. M.; Stefanini, C.; Lee, H. J.; Polypyrrole/Agarose Hydrogel-Based Bladder Volume Sensor with a Resistor Ladder Structure. *Sensors (Basel, Switzerland)* **2018**, *18*, 2288. [Crossref] [PubMed]
90. Gutiérrez-Pineda, E.; Cáceres-Vélez, P. R.; Rodríguez-Presa, M. J.; Moya, S. E.; Gervasi, C. A.; Amalvy, J. I.; Hybrid Conducting Composite Films Based on Polypyrrole and Poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate) Hydrogel Nanoparticles for Electrochemically Controlled Drug Delivery. *Advanced Materials Interfaces* **2018**, *5*, 1800968. [Crossref]
91. Chen, F.; Chen, Q.; Song, Q.; Lu, H.; Ma, M.; Strong and Stretchable Polypyrrole Hydrogels with Biphasic Microstructure as Electrodes for Substrate-Free Stretchable Supercapacitors. *Advanced Materials Interfaces* **2019**, *6*, 1900133. [Crossref]
92. Mahjoubnia, A.; nazarpak, M.; Karkhaneh, D.; Polypyrrole-chitosan hydrogel reinforced with collagen-grafted PLA sub-micron fibers as an electrically responsive scaffold. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **2020**, *1*, 1. [Crossref]
93. Chalmers, E.; Lee, H.; Zhu, C.; Liu, X.; Increasing the Conductivity and Adhesion of Polypyrrole Hydrogels with Electropolymerized Polydopamine. *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 234. [Crossref]
94. Xiao, C.; Liang, W.; Hasi, Q.-M.; Chen, L.; He, J.; Liu, F.; Wang, C.; Sun, H.; Zhu, Z.; Li, A.; Ag/polypyrrole co-modified poly (ionic liquid)s hydrogels as efficient solar generators for desalination. *Materials Today Energy* **2020**, *16*, 100417. [Crossref]
95. Bae, J.; Park, J.; Kim, S.; Cho, H.; Kim, H. J.; Park, S.; Shin, D.-S.; Tailored hydrogels for biosensor applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *89*, 1. [Crossref]

96. Kotanen, C. N.; Tlili, C.; Guiseppi-Elie, A.; Bioactive electroconductive hydrogels: the effects of electropolymerization charge density on the storage stability of an enzyme-based biosensor. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2012**, *166*, 878. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
97. Kotanen, C. N.; Tlili, C.; Guiseppi-Elie, A.; Amperometric glucose biosensor based on electroconductive hydrogels. *Talanta* **2013**, *103*, 228. [[Crossref](#)]
98. Guo, Y.; Bae, J.; Zhao, F.; Yu, G.; Functional Hydrogels for Next-Generation Batteries and Supercapacitors. *Trends in Chemistry* **2019**, *1*, 335. [[Crossref](#)]
99. Samantara, A. K.; Ratha, S.; *Em Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor: Background, Present Status and Future Perspective*; Springer Singapore: Singapore, 2018, cap. 3.
100. Wu, X.; Lian, M.; Highly flexible solid-state supercapacitor based on graphene/polypyrrole hydrogel. *Journal of Power Sources* **2017**, *362*, 184. [[Crossref](#)]
101. Bo, J.; Luo, X.; Huang, H.; Li, L.; Lai, W.; Yu, X.; Morphology-controlled fabrication of polypyrrole hydrogel for solid-state supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2018**, *407*, 105. [[Crossref](#)]
102. Wei, D.; Wang, H.; Zhu, J.; Luo, L.; Huang, H.; Li, L.; Yu, X.; Highly Stretchable, Fast Self-Healing, Responsive Conductive Hydrogels for Supercapacitor Electrode and Motion Sensor. *Macromolecular Materials and Engineering* **2020**, *305*, 2000018. [[Crossref](#)]
103. Campoccia, D.; Montanaro, L.; Arciola, C. R.; A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces. *Biomaterials* **2013**, *34*, 8533. [[Crossref](#)]
104. Pires, A. L. R.; Bierhalz, A. C. K.; Moraes, Â. M.; Pires, A. L. R.; Bierhalz, A. C. K.; Moraes, Â. M.; Biomaterials: Types, Applications, and Market. *Química Nova* **2015**, *38*, 957. [[Crossref](#)]
105. Jeong, J.-O.; Park, J.-S.; Kim, Y.-A.; Yang, S.-J.; Jeong, S.-I.; Lee, J.-Y.; Lim, Y.-M.; Gamma Ray-Induced Polymerization and Cross-Linking for Optimization of PPy/PVP Hydrogel as Biomaterial. *Polymers* **2020**, *12*, 111. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
106. Santhakumar, R.; Vidyasekar, P.; Verma, R. S.; Cardiogel: A Nano-Matrix Scaffold with Potential Application in Cardiac Regeneration Using Mesenchymal Stem Cells. *PLOS ONE* **2014**, *9*, e114697. [[Crossref](#)]
107. Parchehbab-Kashani, M.; Sepantafar, M.; Talkhabi, M.; Sayahpour, F. A.; Baharvand, H.; Pahlavan, S.; Rajabi, S.; Design and characterization of an electroconductive scaffold for cardiomyocytes based biomedical assays. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *109*, 110603. [[Crossref](#)]