

ESTUDO DE HIDROGÉIS POLIMÉRICOS COM NANO PARTÍCULAS INORGÂNICAS DE ARGILA

Maria. J. A. de Oliveira^{1*}, Duclerc. F. Parra¹, Valdir. S. Amato², Ademar. B. Lugão¹

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), Av. Professor Lineu Prestes, 2242, 05508-000, São Paulo-SP Brasil

2-Divisão de Clínica de Moléstias Infeciosas e Parasitárias do HC-FMUSP
Avenida Dr. Enéas de Carvalho Aguiar, 255, CEP: 05403-000 São Paulo – SP Brasil

mariajho@yahoo.com.br / dfparra@ipen.br

Resumo: A nanociência tem sido aplicada na investigação de sistemas inteligentes para liberação de droga. A utilização de polímeros sintéticos e biodegradáveis em diagnósticos e terapia tem estimulado a aplicação da nanotecnologia em sistemas poliméricos com novas estruturas compondo novos materiais e entre esses materiais estão os hidrogéis. Hidrogéis com argila dispersas é uma nova classe de materiais que combinam a elasticidade e a permeabilidade dos hidrogéis com a alta eficiência da argila em adsorver substâncias diferentes. Foram avaliados os comportamentos de intumescimento, fração gel e estabilidade térmica entre os hidrogéis obtidos por poli(álcool vinílico) (PVAI) com argila e poli(N-2-vinil-pirrolidona) (PVP) com argila. Observou-se que os hidrogéis de PVAI com argila apresentaram variações significativas no intumescimento e os hidrogéis de PVP com argila apresentaram intumescimento mais coerentes após quatro horas de ensaio.

Palavras-chave: Hidrogel, argila, nanocompósito PVP, PVAI.

HYDROGELS STUDY POLYMERIC WITH INORGANIC NANO PARTICLES OF CLAY

Abstract: Nanoscience has been applied in research of intelligent systems for drug delivery. The use of biodegradable synthetic polymers and in diagnostics and therapy has stimulated the application of nanotechnology in polymeric systems with new structures and new materials composing among these materials are hydrogels. Hydrogel with dispersed clay is a new class of materials that combine flexibility and permeability of the hydrogels with the high efficiency of the clay to adsorb different substances. We evaluated the behaviour of swelling, gel fraction and thermal stability among the hydrogels obtained by poly (vinyl alcohol) (PVAI) with clay and poly (N-2-vinyl-pyrrolidone) (PVP) with clay. While, observed that the hydrogels showed swelling clay PVAI meaningful, the clay PVP hydrogels showed swelling more consistent after four hours of testing.

Keywords: Hydrogels, clay, nanocomposite, PVP, PVAI.

Introdução

O desenvolvimento de sistemas inteligentes de administração de medicamentos para o tratamento de doenças crônicas, usando microgéis e nanogéis poliméricos tornou-se uma meta importante de várias empresas farmacêuticas [1]. Observa-se que nas últimas décadas têm sido obtidas várias

mudanças na investigação para desenvolver o sistema de liberação de droga [2, 3]. Este novo campo é conhecido como "terapia inteligente" e envolve dispositivo de administração de medicamentos com sistema que detecta, identifica, isola e trata o local afetado pela doença, sem interferir no sistema biológico, melhorando a qualidade de vida do paciente [4]. Um desenvolvimento promissor neste campo é a utilização de polímeros inteligentes modelados em escala molecular com a capacidade de reconhecer biomarcadores no corpo, na presença de outros agentes [5]. Tais sistemas são úteis para a detecção de altas concentrações de biomarcadores associados à liberação de drogas incorporadas [6,7].

Hidrogéis, ou géis contendo água, são polímeros caracterizados por sua hidrofilicidade e insolubilidade em água. Em meio aquoso, esses hidrogéis intumescem (ou incham) até um volume de equilíbrio, mas preservam seu formato original. A hidrofilicidade é devida à presença de grupos solúveis em água como: $-OH$, $-COOH$, $-CONH$, $-SO_3H$, entre outros presentes na cadeia polimérica [8]. A insolubilidade e a estabilidade destes géis são devidas à presença de uma rede tridimensional. O intumescimento resulta de um balanço entre as forças de dispersão atuando nas cadeias hidratadas e as forças coesivas devido às ligações covalentes cruzadas.

Experimental

Materiais e Métodos

Poli(álcool vinil) (PVAI) ($M_w = 85000$, grau de hidrólise 98,4%) Celvol™ 325 fornecido pela *Dermet Agekem*. Poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) *Kollidon 90F* proveniente da *Basf*, Poli(etileno glicol) (PEG 300) fornecido pela *Oxitenol*. Argila laponite RD código S/11176/10 fornecida pela *Buntech*. As formulações elaboradas para a síntese dos hidrogéis foram obtidas a partir da dissolução do PVAI (10% m/v) em água, utilizando-se chapa aquecedora com agitador magnético e temperatura entre 80 e 85 °C, por um período de 40 minutos. Para a solubilização do PVP (10% m/v) em água, utilizou-se aquecimento em banho de óleo na temperatura de 90 °C, até a solubilização total. Após a solubilização dos polímeros foi preparada a formulação com a adição da argila e PEG 300. Utilizando-se aquecimento sob agitação e temperatura de 85 °C por cinco minutos, foi colocada em placas de PVC, seladas e reticuladas por radiação ionizante de fonte gama dose 25 kGy.

Intumescimento

Após a síntese, as amostras de hidrogéis foram secadas em estufa a 40 °C até obter massa constante.

Em seguida foram imersas em água destilada e pesadas em intervalos de tempo até um período total de 24 h para a determinação do grau de intumescimento (ou inchamento). O resultado foi obtido usando-se a equação A. De acordo com a norma ASTM D 570 [9].

$$\text{Intumescimento (\%)} = [(m_s - m_d) / m_d] \times 100 \quad (\text{A})$$

cuja unidade é (g H₂O.g⁻¹) e na qual m_s é a massa do polímero intumescido e m_d a massa do polímero seco.

Fração gel

A determinação de fração do gel foi obtida a partir das amostras secas. Foram pesadas e colocadas em gaiola de aço inox (500 *mesh*) e imersas em água fervendo dentro de balões acoplados ao destilador de refluxo, por um período de 12 h. A amostra extraída foi secada em estufa a 40 °C até se obter massa constante e a fração gel do material foi calculada pela equação B. De acordo com a norma ASTM D 2765 [10].

$$\text{Fração gel (\%)} = (m_f - m_i) \times 100 \quad (\text{B})$$

Na qual: m_i é a massa da amostra seca antes da extração e m_f a massa final da amostra após a extração e secagem. A fração gel indica a parte insolúvel, cujo valor é atribuído à fração polimérica reticulada.

Termogravimetria TG

As matrizes de hidrogéis secos foram submetidas a ensaios de caracterização térmica a partir de análise de termogravimetria de TG/DrTG em aparelho *Mettler-Toledo* SDTA/851^e (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹, de 25 a 600 °C, sob fluxo de N₂ (10 mL min⁻¹). Foram registradas as temperaturas de início e fim da decomposição.

Resultados e Discussão

Os resultados mostram que os hidrogéis obtidos de PVAI com 0,5; 1,0 e 1,5% de argila apresentaram variações no intumescimento comparado-se com o hidrogel obtido de PVAI sem argila, como mostra a fig. 1A. De modo geral, o intumescimento dos hidrogéis depende do rearranjo das moléculas depois da reticulação por irradiação gama. Observa-se quando aumenta a porcentagem da argila diminui o intumescimento, comparando-se a porcentagem 0,5% de argila. Para os hidrogéis obtidos de PVP com 0,5; 1,0 e 1,5% de argila observam-se mudanças mais coerentes após quatro horas de ensaio. Onde o intumescimento é superior para o PVP 0,5% e 1,0%

de argila em comparação ao PVP puro e PVP com 1,5% de argila, fig. 1B.

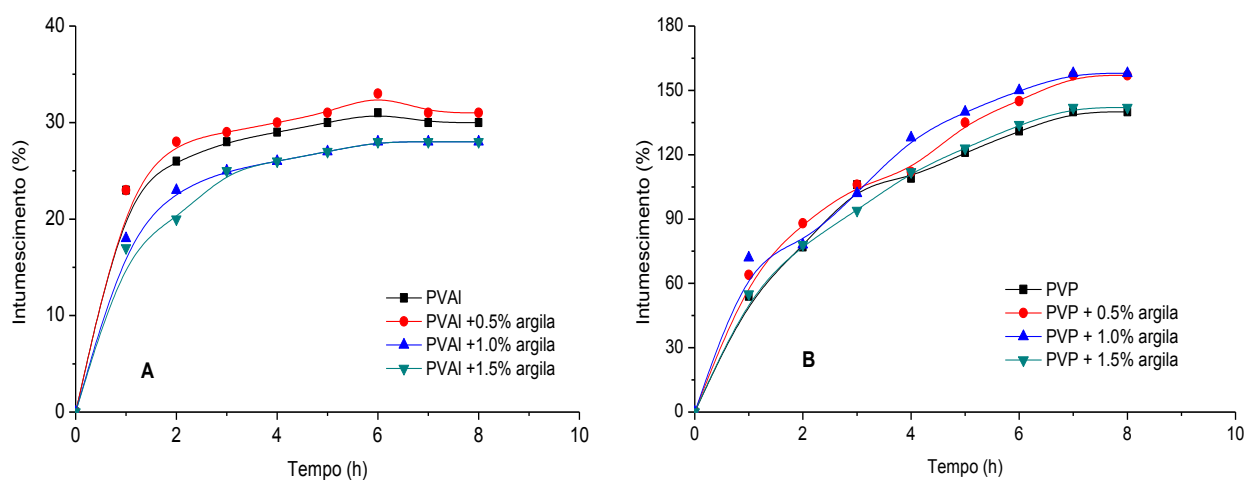


Figura 1 – Curvas dos hidrogéis (A) PVAI com argila e (B) PVP com argila, obtidos por radiação gama 25 kGy.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das membranas de hidrogéis de PVAI contendo 0,5; 1,0 e 1,5 % de argila. As amostras sem argila e as com 0,5% de argila apresentaram maior quantidade de gel, quando comparado ao PVAI com 1,0 e 1,5% de argila, confirmando o resultado de intumescimento.

As membranas de hidrogéis obtidos com PVP e 0,5; 1,0 e 1,5% de argila apresentaram variações na fração gel, comparando-se ao PVP sem argila. Com menores concentrações de argila 0,5% e 1,0% a fração gel decresce e a 1,5% de argila é superior ao gel do PVP sem argila. Os resultados acompanham o intumescimento a partir do período inicial de quatro horas, esse resultado foi associado às interações iônicas presentes na argila, que provavelmente dificultaram a reticulação do sistema.

Tabela 1 – Fração gel dos hidrogéis PVAI / argila e PVP / argila Laponite RD, obtidos por irradiação gama dose 25 kGy.

Membranas	Fração gel (%)	Membranas	Fração gel (%)
PVAI	16,0	PVP	9,5
PVAI + 0.5% argila	14,6	PVP + 0.5% argila	7,5
PVAI + 1.0% argila	10,4	PVP + 1.0% argila	8,0
PVAI + 1.5% argila	11,8	PVP + 1.5% argila	13,0

As curvas de termogravimetria TG dos hidrogéis PVAI com argila apresentam três eventos, o primeiro evento está associado a desidratação da água do nanocompósito. O segundo evento relacionado à perda de água de desidroxilação do PVAI. O terceiro evento foi atribuído a decomposição da cadeia polimérica e também à perda de água estrutural através da desidroxilação das camadas da argila, fig. 2A e 2B.

Os resultados apresentados pelas curvas de termogravimetria TG dos hidrogéis PVP com 0,5; 1,0 e 1,5% de argila apresentam dois eventos, o primeiro está associado à perda de água e o segundo associado à decomposição da cadeia polimérica. Observa-se que não houve deslocamentos da temperatura de decomposição significativos comparando-se ao PVP sem argila, fig. 2C e 2D.

As curvas apresentam o aumento de resíduos para os dois sistemas, com valores muito próximos para o PVAI sem argila 9,54% e para o PVP sem argila 9,43%. Portanto, o PVAI e PVP com argila aumentaram a quantidade do resíduo de acordo com o aumento da porcentagem da argila. O PVAI com 1,5% de argila apresentou 18,30% de resíduo e o PVP com 1,5% de argila apresentou 18,59%. Podemos associar esses aumentos dos resíduos em ambos os sistemas a uma possível intercalação do polímero na argila.

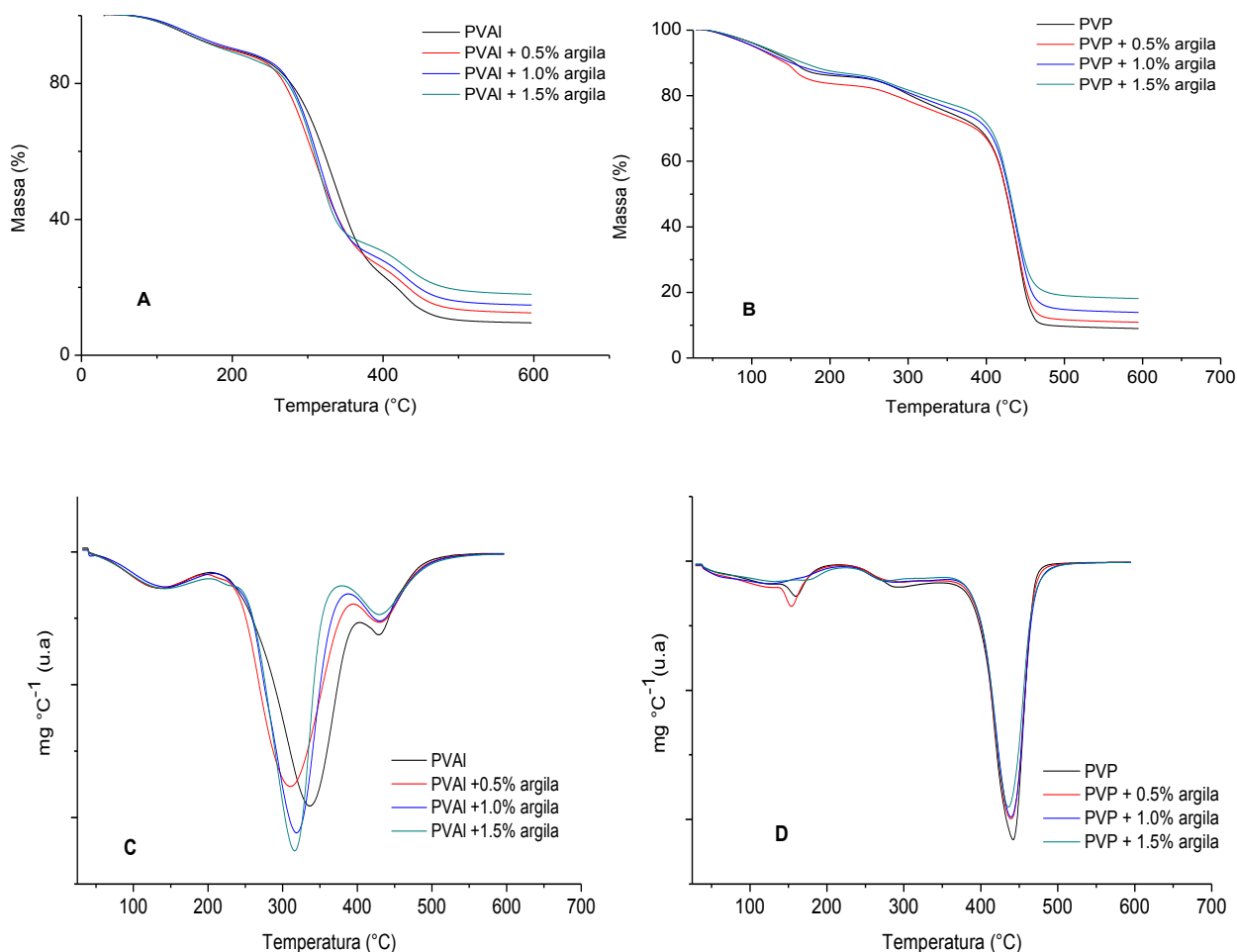


Figura 2 – Curvas de TG dos hidrogéis PVAI/argila e PVP/argila, obtidos por reticulação por radiação ionizante, dose 25kGy. (A e B) TG e (C e D) DrTG.

Conclusões

Os resultados observados foram distintos entre os dois sistemas. Em ambos os casos, PVAI ou PVP as membranas contendo argila apresentam efeito desta reticulação por radiação gamma. Com 1,5% de argila em PVP foi possível um maior grau de reticulação o que não foi obtido nas membranas de PVAI.

Agradecimentos

Pela Bolsa FAPESP 09/50926-1, FAPESP Processo n 2009/18627-4 CNPq Processo n 310849/2009-8, CAPES, IPEN/CNEN e o Técnico Eleosmar Gasparin pelas análises térmicas.

Referências Bibliográficas

1. X.B. Jing. et. al., *Jornal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 125.
2. M. Al-SHEIKHLY, Oral presentation, International Nuclear Atlantic Conference, 2008.
3. P. Ulanski. *Polymeric Advence Techonogies*, 2002, 13, 951.
4. N.A. Peppas, et al. *Adv. Mater*, 2006, 18, 1345.
5. P. Ulanski, et al. *Polym. Adv. Technol*, 2002, 13, 951.
6. J. M. Rosiaki, et. al, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 208, 325.
7. A. HENKE, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005, 236, 391.
8. V. P. Bavaresco et. al. *Revista Brasileira Pesquisa e desenvolvimento*, 2002, 4, 1679.
9. ASTM D 570- American Society for Testing and Materials: Test method of test for water absorption of plastics, 1998.
10. ASTM D 2765- Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, 2001.