

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES POLIMÉRICAS SEMI-INTERPENETRANTES E HÍBRIDAS BASEADAS EM PNIPAAm/PANI-Ag

M. Coli<sup>1</sup>, M. E. Leyva<sup>1</sup>, A. H. A Bressiani<sup>2</sup>  
Av. Paulo Chiaradia, 196, São Vicente, Itajubá – MG, CEP: 37502-028  
(mtscl@yahoo.com.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá, Departamento de Física e Química, Itajubá, MG –Brasil<sup>2</sup>  
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP – Brasil.

*A síntese da rede semi-interpenetrante (SIPN) híbrida de PNIPAAm-PANI-Ag foi realizada em três etapas: os hidrogéis termossensíveis de PNIPAAm foram sintetizados a partir dos monômeros de N-isopropilacrilamida (NIPAM) e N,N'-metilenobisacrilamida (MBAAm) por meio de polimerização radicalar, utilizando persulfato de amônio e N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED) como sistema redox de iniciação. Posteriormente a PANI dopada com ácido canforsulfônico (CSA) foi sintetizada no interior do hidrogel pela oxidação da anilina utilizando persulfato de amônio como agente oxidante. Finalmente a PANI, na forma esmeraldina, contida no interior do hidrogel foi utilizada como agente redutor do nitrato de prata à prata metálica. Foram estudados o grau de intumescimento, a expansão mássica, a retenção de água nos hidrogel e na rede SIPN, o comportamento da difusão através do ajuste dos dados experimentais à equação de Fick e a eletroatividade por voltametria cíclica.*

Palavras-chave: Hidrogel, Poli(N-isopropilacrilamida), Polianilina, Prata.

### INTRODUÇÃO

Os hidrogéis conhecidos como inteligentes (estímulo-resposta) são capazes de mudar sua conformação e propriedades em resposta à pequenos estímulos externos<sup>(1)</sup>. A singularidade dessas respostas reside no fato que de são rápidas e se manifestam a nível macroscópico em decorrência de transições totalmente reversíveis em resposta àqueles estímulos. Os hidrogéis inteligentes podem ser divididos em hidrogéis termossensíveis e hidrogéis eletroativos. Os termossensíveis apresentam características de expansão e contração como função drástica da temperatura, e os eletroativos são compostos por uma mistura polimérica, ou redes poliméricas entrecruzadas, que combinam as propriedades intrínsecas de um polímero condutor com hidrogéis altamente intumescidos.

O poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) é o hidrogel termossensível mais estudado, pois apresenta uma temperatura de transição, chamada de LCST (Lower Critical Solution Temperature), em torno de 32°C. O PNIPAAm encontra aplicação como sistema de liberação controlada de fármacos, músculos artificiais, bioseparação, cromatografia, culturas de células, engenharia de tecidos, etc<sup>(2, 3)</sup>.

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados e pode, em sua forma parcial, ou totalmente reduzida, esmeraldina ou leucoesmeraldina, respectivamente, ser usada como agente redutor do AgNO<sub>3</sub> à prata metálica. Nessa reação a polianilina sofre oxidação para a forma redox pernigranilina, produzindo prata metálica em escala manométrica<sup>(4)</sup>. A utilização de polianilina na preparação de redes Semi-interpenetrantes com PNIPAAm traz a possibilidade de obtenção de um material sensível ao estímulo temperatura e ao mesmo confere propriedades eletroativas ao material. A polianilina formadora da rede Semi-interpenetrante com o PNIPAM reduz o nitrato de prata à prata metálica que ficará alojada na matriz da rede polimérica formando-se assim uma SIPN híbrida. A prata contida no interior da matriz além de melhorar as propriedades elétricas do material confere propriedades antibacterianas ao material final.

Neste trabalho foi desenvolvido um hidrogel eletroativo e híbrido com propriedades termossensíveis e antibacterianas constituído pela rede polimérica (SIPN) e híbrida de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), polianilina (PANI) e Prata (Ag) para aplicação em biomedicina.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Síntese do hidrogel de PNIPAAm comum:

O monômero NIPAAm, o Persulfato de amônio (APS) o agente de reticulação N,N'-metileno(bis)acrilamida (MBAAm) e N, N, N', N'- Tetrametiletilendiamina (TEMED) comercializados pela Sigma-Aldrich foram utilizados preparando soluções aquosas nas concentrações de 1,00 M, 0,05 M, 0,04 M e 0,07 M respectivamente. As soluções dos reagentes foram misturadas e cortadas em moldes cilíndricos por 24 h, logo em seguida, as amostras foram retiradas, cortadas, lavadas repetidas vezes e secas em estufa à 60 °C.

### Síntese dos hidrogéis de PNIPAAm macroporosos:

O procedimento utilizado foi análogo ao método de síntese do hidrogel comum, entretanto foi acrescentado juntamente com o monômero NIPAM pequenas quantidades de polietileno glicol 400 utilizado como agente formador de poros. Foram preparados 5 diferentes hidrogéis variando o volume de polietileno glicol (0,5 ml, 1 ml, 1,5ml, 2,0 ml, 2,5 ml), os hidrogéis foram denominados respectivamente PNIPAAm-PEG A, PNIPAAm-PEG B, PNIPAAm-PEG C, PNIPAAm-PEG D, PNIPAAm-PEG E.

### Síntese da Rede semi-interpenetrantes PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI.

As amostras de PNIPAAm e PNIPAAm-PEG foram intumescidas em solução de 5 ml contendo anilina 0,21 M e ácido cânfor sulfônico (CSA) 0,51 M durante 24 horas. Posteriormente foi acrescentada uma solução de Persulfato de Amônio (APS) 0,21 M. Ao completar 24 horas as amostras foram intumescidas em água destilada repetidas vezes e secas em estufa à 60 °C.

### Síntese da Rede semi-interpenetrantes híbridas PNIPAAm-PANI-Ag e PNIPAAm-PEG-PANI-Ag.

As amostras de PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PEG-PANI foram intumescidas em uma solução de nitrato de prata  $AgNO_3$ . A razão molar entre a  $AgNO_3$ /Esmeraldina utilizada na reação foi de 30. A reação foi mantida por 24 horas.

### Análise de intumescimento

Amostras cilíndricas de hidrogel foram imersas em água destilada a diferentes temperaturas durante 1470 min. Nos instantes “t” predeterminados as amostras foram retiradas da água destilada, cuidadosamente secas com papel toalha e sua massa determinada com auxílio de uma balança analítica. O experimento foi realizado na temperatura de 22 °C. O grau de intumescimento (W) foi calculado usando a Eq(A).

$$W = \frac{(m_i - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (A)$$

Onde  $m_i$  é a massa do hidrogel no tempo e  $m_s$  refere-se à massa do hidrogel seco.

### Grau de Expansão mássico

O grau de expansão mássico ( $X_m$ ) de um hidrogél é uma medida importante na caracterização de hidrogéis, ele é determinado por meio da razão entre a massa do hidrogel expandido e gel seco.

$$X_m = \frac{m_{\text{expandido}}}{m_{\text{seco}}} \quad (\text{B})$$

### Análise da Retenção de água nos hidrogéis

Amostras cilíndricas de hidrogéis foram imersas em água destilada a 22 °C até que atingissem o estado de equilíbrio, em seguida, os hidrogéis inchados foram transferidos para água destilada à 50° C. Medidas de massa no tempo foram realizadas durante 45 min. A retenção de água nas amostras foram calculadas utilizando a seguinte equação:

$$\text{Retenção de água} = \frac{(m_t - m_s) \cdot 100}{m_e} \quad (\text{C})$$

Onde  $m_t$ ,  $m_s$  e  $m_e$  são respectivamente a massa do hidrogel no tempo t, massa do hidrogel seco e a massa do hidrogel expandido.

### Eletroatividade

O experimento de eletroquímica foi realizado em um potenciostato Ominimetra modelo PG-3901. A eletroatividade das amostras constituídas pela rede semi-interpenetrante (SIPN) de PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag foi estudado por voltametria cíclica em solução aquosa contendo 0,1 mol/L de KCl como eletrólito suporte, variando o potencial de -1,2 V a 1,2V com velocidade de varredura de 100 mV/s. As amostras PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag foram usadas como eletrodo, platina foi utilizada como contra eletrodo e um eletrodo seletivo Ag/AgCl foi utilizado como eletrodo de referência.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na Fig. 1 observamos que os hidrogéis apresentaram alto grau de intumescimento chegando próximo a 800. O hidrogéis macroporosos apresentaram um intumescimento diferenciado, sendo que a amostra A atingiu um grau de intumescimento maior que o hidrogel PNIPAAm, porém da amostra B até a amostra E se observa uma diminuição do grau de intumescimento. Mostrando que existem diferenças na porosidade destas amostras e que o grau de intumescimento é fortemente influenciado pela porosidade. Na Fig. 2 podemos observar que o grau de expansão mássico apresenta um comportamento semelhante ao observado no grau de intumescimento. A amostra macroporosa A (PNIPAAm-PEG 0,5 ml) tem uma expansão mássico superior ao do hidrogel PNIPAAm. O que confirma que está amostra apresenta uma maior porosidade.

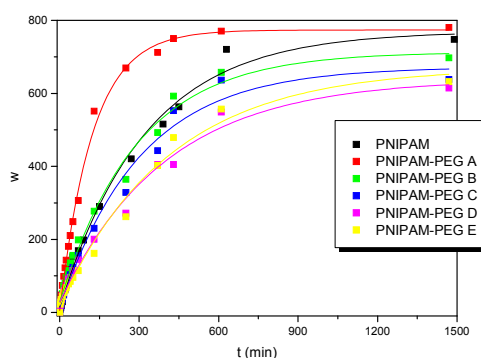


Fig.1 grau de intumescimento x tempo à 22 °C.

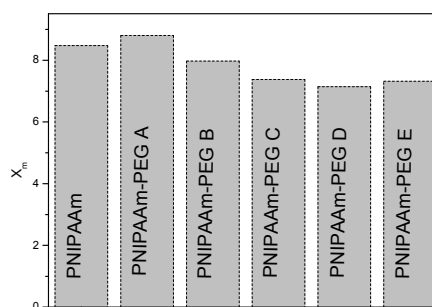


Fig. 2 grau de expansão mássico à 22 °C.

Na fig. 3 é apresentado o grau de intumescimento em função do tempo para amostras de PNIPAAm e PNIPAAm-PANI. Observa-se que com a inserção de polianilina na matriz de PNIPAAm o grau de intumescimento se reduz pela metade. Isso ocorre porque a PANI preenche os poros existentes na matriz, prejudicando a difusão de moléculas de água ao interior da matriz do hidrogel.

Na fig. 4 é apresentada a retenção de água em função do tempo ao se submeter a amostra à variação de temperatura de 22°C a 50°C. O hidrogel macroporoso PNIPAAm-PEG A apresentou uma resposta mais rápida em relação ao hidrogel de PNIPAAm. O PNIPAAm após 1 minuto apresentou uma retenção de água em torno de 70, já no hidrogel macroporoso PNIPAAm-PEG A esse valor é inferior a 40. Mostrando que o hidrogel macroporoso apresenta uma resposta mais

rápida em comparação com o hidrogel de PNIPAAm. Também verificamos que o hidrogel PNIPAAm-PEG A após 45 minutos apresenta uma quantidade muito menor de água em sua estrutura se comparado com hidrogel de PNIPAAm, confirmando que a resposta é mais acentuada.

No estudo de retenção de água todos os hidrogéis macroporosos mostraram um comportamento semelhante. Podemos sugerir, a partir dos resultados obtidos nesse experimento que a porosidade de todos os hidrogéis PNIPAAm-PEG (A-E) é maior que a porosidade do hidrogel PNIPAAm.

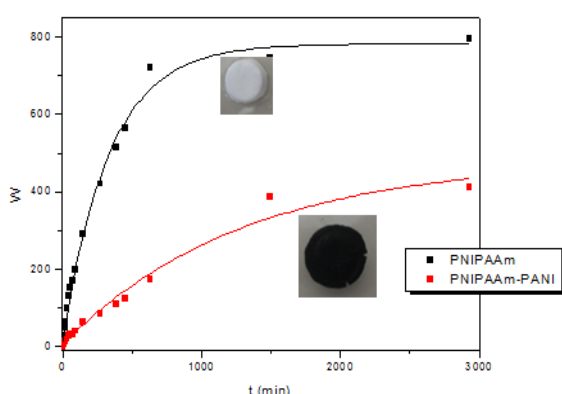


Fig.3 influência da PANI no intumescimento.

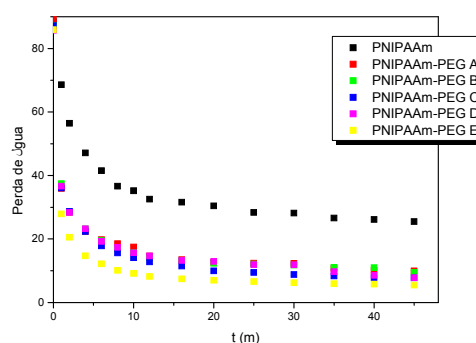


Fig. 4 retenção de água em função do tempo.

Por meio da Eq.(D) pode ser determinado o tipo de transporte.

$$\ln\left(\frac{m_t}{m_\infty}\right) = \ln k + n \ln t \quad (D)$$

Onde  $m_t$  e  $m_\infty$ , são respectivamente a massa no tempo  $t$ , a massa no equilíbrio e  $k$  e  $n$  são constantes. O tipo de transporte,  $n$ , pode ser classificado como:

1. Caso I ou Fickiano: quando a taxa de difusão é muito menor que a relaxação dos segmentos do polímero, ocorre para  $n \approx 0,5$ .
2. Caso II: taxa de difusão e muito maior que relaxação dos segmentos do polímero sendo fortemente dependente da cinética de inchamento, ocorre para  $n \approx 1,0$ .
3. Anômalo ou não-Fickiano: taxa de difusão é comparável com relaxação dos segmentos do polímero, variando entre 0,6 e 0,8.

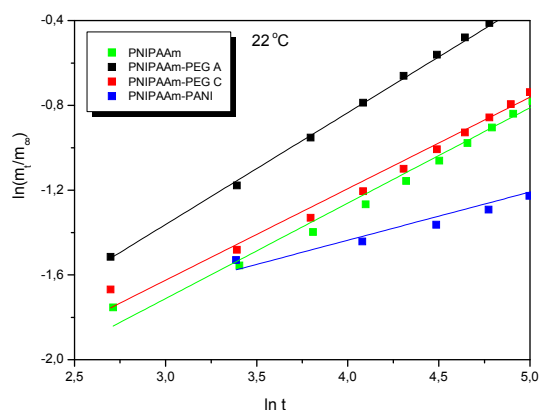
O tipo de transporte foi determinado por meio da Eq. (D) e da Fig. 5. Os valores encontrados para n encontram-se dispostos na Tabela 1. Observa-se que o transporte é Fickiano apenas para o hidrogel de PNIPAAm enquanto para os demais o processo de difusão independe da relaxação da cadeia. O coeficiente de difusão foi determinado com o auxílio da Eq.(E) e da Fig. 6, os resultados obtidos estão presentes na Tabela 1. Os resultados mostraram que a amostra que apresentou maior coeficiente de difusão foi a PNIPAAm-PEG A, enquanto que a rede semi-interpenetrante PNIPAAm/PANI teve o processo de difusão comprometido pela inserção da polianilina na matriz de PNIPAAm já que o coeficiente de difusão apresentou um valor bem inferior aos demais hidrogéis.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi L^2}} \cdot \sqrt{t} \quad (E)$$

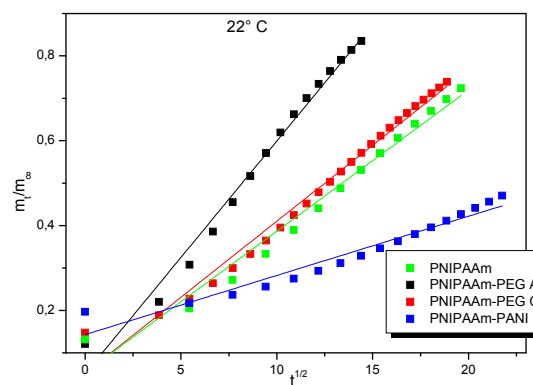
Onde t é o tempo em segundos, L é a altura do cilindro e D o coeficiente de Difusão.

**Tabela 1:** Valores de n e D para os hidrogéis e para a rede SIPN.

	N	D (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>-10</sup>
PNIPAAm-PEG A	0,53	2,67
PNIPAAm-PEG C	0,44	1,62
PNIPAAm	0,50	1,58
PNIPAAm-PANI	0,23	0,45



**Fig. 5** Determinação de tipo de transporte.



**Fig. 6** Determinação do coeficiente de Difusão

A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de condutividade superficial que confirmaram a presença da Prata. Os processos de oxidação e redução das amostras PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag estudados por voltametria cíclica são mostrados nas Fig. 7 e 8. Na varredura em sentido catódico

observa-se um pico em - 0,25 na Fig. 7. A resposta de corrente para esse pico aumenta à medida que aumenta o número de ciclos e o potencial catódico desloca-se para valores mais positivos. A Fig. 8 mostra o voltamograma cíclico do híbrido e PNIPAAm-PANI-Ag. O pico de oxidação da prata metálica incorporada durante a síntese é observado em -0,48 no sentido anódico. A resposta de corrente para este pico decresce à medida que aumenta o número de ciclos e o potencial anódico desloca-se para valores mais negativos. O potencial da reação redox inversa (da redução da  $Ag^+$ ) na varredura anódica foi observado em 0,47V.

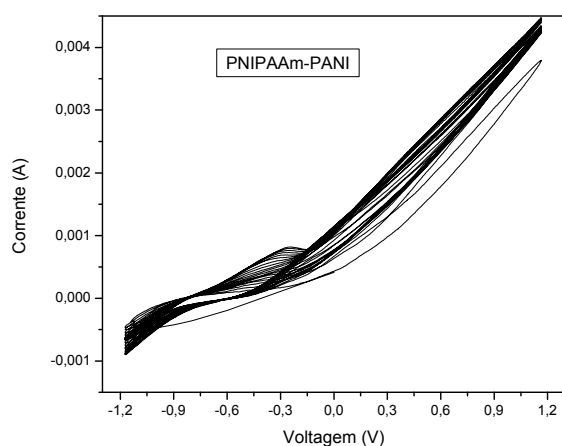


Fig. 7 Determinação de tipo de transporte

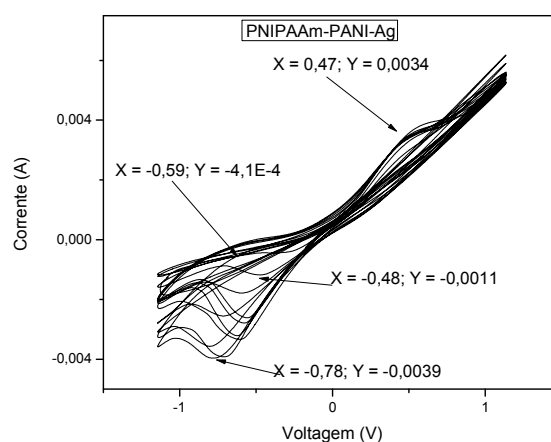


Fig. 8 Determinação de tipo de transporte

## CONCLUSÕES

- O hidrogel PNIPAAm-PEG A apresentou um grau de intumescimento maior e expansão mássica menor que o hidrogel de PNIPAAm.
- O grau de intumescimento da rede SIPN foi marcadamente influenciado pela inserção de PANI na matriz de PNIPAM
- Apenas o hidrogel de PNIPAAm comum apresentou transporte Fickiano, para os hidrogéis macroporos e a rede SIPN o processo de Difusão independe a relaxação da cadeia polimérica.
- A voltametria cíclica mostrou que as amostras são eletroativas e confirmou a presença de prata metálica no híbrido PNIPAAm-PANI-Ag.



## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) HAMCERENCU, M. et al. Thermodynamic investigation of thermoresponsive xanthan-poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels. *Polymer International*, October 2011. 1527–1534.
- (2) GHORBANI, M.; GHEYBI, H.; ENTEZAMI, A. A. Synthesis of Water-Soluble and Conducting Polyaniline by Growing of Poly (N-isopropylacrylamide) Brushes via Atom Transfer Radical Polymerization Method. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 2012. 2299–2308.
- (3) SUN, S. et al. Chain Collapse and Revival Thermodynamics of Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel. *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 2010. 9761-9770.
- (4) LEYVA, M. E. et al. Electrical properties of the DGEBA/PANI-Ag composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 22, p. 376-383, 2011.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER NETWORKS SEMI-INTERPENETRATING AND HYBRID BASED IN PNIPAAm/PANI-AG

*The synthesis of the hybrid semi-interpenetrating network (SIPN) of PNIPAAm-PANI-Ag was performed in three steps: the thermosensitive PNIPAAm hydrogels were synthesized from the monomers N-isopropylacrylamide (NIPAM) and N, N'-metilenobisacrilamida (MBAAm) by polymerization radical using ammonium persulfate and N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as redox initiation system. Subsequently the PANI doped with camphorsulfonic acid (CSA) was synthesized within the hydrogel by oxidation of aniline using ammonium persulfate as an oxidizing agent. Finally the PANI, in the emeraldine form, contained within the hydrogel was used as reducing agent the silver nitrate to metallic silver. We studied the degree of swelling, the expanding mass, the retention of water in the hydrogel network, the diffusion behavior of the SIPN and by fitting the experimental data to the equation of Fick and the electroactivity by cyclic voltammetry.*

Key-words: Hydrogel, poly (N-isopropylacrylamide), Polyaniline, Silver.