

MODIFICAÇÕES NO COMPORTAMENTO DE HIDROGEL DE PVAL COM A PRESENÇA DE ARGILA

M. J. A. Oliveira¹, D. F. Parra¹, V. S. Amato² e A. B. Lugão¹

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

2-Divisão de Clínica de Moléstias Infecciosas e Parasitárias do HC-FMUSP
Av. Dr. Enéas de Carvalho Aguiar, 255 - São Paulo - SP; CEP: 05403-000

mariajhho@yahoo.com.br

RESUMO

As nanopartículas têm uma área de superfície elevada e quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz relacionadas com a interação química específica entre as nanopartículas e o polímero. O presente estudo refere-se aos hidrogéis obtidos por poli(álcool vinílico) (PVAL) e Argila Laponite RD, reticulados por radiação gama de fonte de ⁶⁰Co na dose de 25 kGy. O objetivo do trabalho foi analisar possíveis modificações nas características físico-químicas entre o hidrogel obtido de PVAL na presença e ausência da argila. A caracterização dos hidrogéis foi obtida por testes de Intumescimento, fração gel, análise de termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi observado que o hidrogel obtido com argila e PVAL apresentou maior intumescimento e menor fração gel, comparado-se com o hidrogel obtido na ausência da argila.

Palavras chaves: Hidrogéis, PVAL, Nanopartículas, Argila.

INTRODUÇÃO

As argilas são materiais muito usados e que atualmente apresentam inúmeras aplicações, devido às interessantes propriedades que apresentam. A modificação superficial das argilas tem recebido bastante atenção dos pesquisadores, porque por meio dos diversos tipos de modificações é possível a preparação de novos materiais e novas aplicações [1-2].

Nanocompósitos têm atraído grande atenção nos últimos anos, porque a combinação de moléculas orgânicas e íons inorgânicos oferecem perspectivas de

novas propriedades físico-químicas em novos produtos [3]. Observa-se que os nanocompósitos esfoliados são os que destacam com maiores interesses, pois estes fazem com que aumentem as interações entre o polímero e a argila, devido à argila apresentar maior área superficial de contato [5], fig. 1.

Sabe-se também que os polímeros hidrofílicos como PVA e PEO é adsorvido facilmente na superfície da argila. A adsorção de PVA sobre a superfície da argila ocorre por meio de ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do PVA e os átomos de oxigênio dos silicatos. A laponite é uma argila sintética, que pertence a uma família de filossilicatos, com uma fórmula empírica de $\text{Na}^+_{0,7} [(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4]$. Tendo 0,7 de diâmetro de 300 Å e altura de cerca de 10 Å [4]. Hidrogéis com argila dispersa é uma nova classe de compostos de materiais que combinam a elasticidade e a permeabilidade dos géis com a alta capacidade das argilas de adsorver diferentes substâncias [6].

Hidrogéis poliméricos são constituídos de uma rede tridimensional de polímero com capacidade de reter grande quantidade de água. Os hidrogéis têm sido utilizados em muitos campos, tais como lentes de contato, fraldas descartáveis, liberadores de proteínas, agricultura, entre outras aplicações. Além disso, hidrogéis poliméricos têm sido investigados para liberação de insulina, e liberação de outros tipos de drogas.

O objetivo do trabalho foi analisar possíveis modificações nas características físico-químicas entre o hidrogel de PVAI com argila e hidrogel de PVAI sem argila.

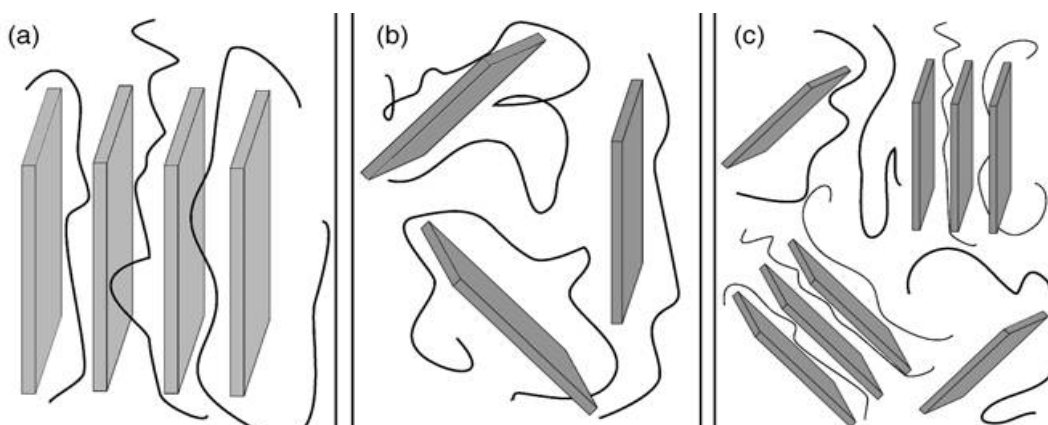


FIGURA 1 – Representação esquemática de várias estruturas de polímeros /argila (a) Intercalada (b) Esfoliada e (c) intercalada- esfoliada [5].

MATERIAIS E MÉTODOS

Poli(álcool vinil) (PVAI) ($M_w = 85000$, grau de hidrólise 98,4%) Celvol™ 325 fornecido pela *Dermet Agekem*, Agar fornecido Oxoid e argila Laponite RD código S/11176/10 fornecida por Buntech.

As formulações elaboradas, 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. A argila foi solubilizada sobre agitação em temperatura ambiente, por uma hora antes da preparação da formulação. A formulação foi preparada e colocada em placas de Petri e submetidas à irradiação em fonte ^{60}Co , dose 25 kGy. (Fonte de cobalto 60- Gammacell 220 pertencente ao IPEN).

Intumescimento

Após a síntese, as amostras de hidrogéis foram secas em estufa a 60°C até obter massa constante. Em seguida foram imersas em água destilada e pesadas em intervalos de tempo até um período total de 60h 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 [7].

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

cuja unidade é ($\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{g}^{-1}$) e na qual m_s é a massa do polímero intumescido e m_d a massa do polímero seco.

Fração gel

A 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 12h. A amostra extraída foi secada em estufa a 60°C até que se obteve a massa constante e a fração gel do material foi calculada pela equação B. De acordo com a norma ASTM D 2765 [8].

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

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.

Termogravimetria TGA

As membranas de hidrogéis secos foram submetidas a ensaios de caracterização térmica a partir de análise termogravimetria de TGA/DTGA em aparelho *Mettler-Toledo* SDTA/851^e (taxa de aquecimento: 10°C/min, de 25 a 600°C, sob fluxo de N₂ (10 mL/min).

Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

Utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca PHILIPS XR-30 alocado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP), foi analisada a superfície de fratura das membranas de hidrogéis [51].

RESUTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados mostram que o hidrogel obtido de PVAI com 50% de argila apresentou maior intumescimento comparado-se com o hidrogel obtido de PVAI sem argila, como mostra a fig. 2. Essa diferença de intumescimento está relacionada às ligações iônicas presentes nas partículas da argila.

O comportamento das cadeias poliméricas com relação à aproximação ou afastamento das cadeias moleculares está relacionado com os grupos funcionais presentes ao longo da cadeia polimérica. E quando é adicionada partícula com cargas positivas ou negativas existe maior intumescimento devido à maior afinidade com a solução aquosa.

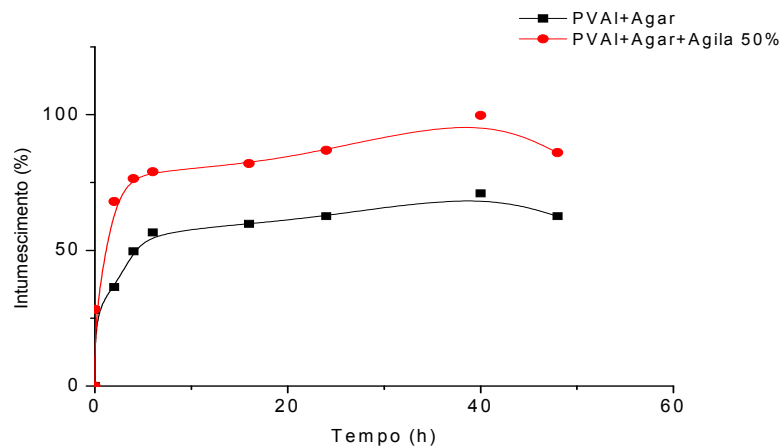


FIGURA 2 - Intumescimento das matrizes de hidrogéis de PVAI contendo argila e sem argila.

Observou-se que as membranas de hidrogéis de PVAI contendo argila apresentou menor quantidade de gel, tabela 1. Esse resultado confirma o que foi observado pelo intumescimento. A estrutura altamente polar inorgânica da argila é hidrofílica e não é miscível com a maioria das moléculas orgânicas tais como as dos polímeros [9]. Portanto, a tendência é ocorrer o afastamento entre as cadeias poliméricas diminuindo a densidade da reticulação. Essa forma de hidrogel pode se explorada para o uso de liberação de substâncias como fluidos biológicos.

TABELA 1 - Fração gel (%) das membranas de hidrogéis de PVAI contendo argila e sem argila, obtidas por reticulação gama, dose 25 kGy

Amostra	% gel
PVAI + Agar	29,00
PVAI+Agar+Argila	25,00

A análise térmica mostrou estabilidade inicial, onset, igual para as duas membranas de PVAI contendo argila e sem argila. O primeiro evento de decomposição aproximadamente a 283 °C, está relacionado à desidroxilação do sistema [9] e o segundo evento demonstra a decomposição da cadeia polimérica do PVAI, cujo início, ocorreu a 420 °C. Também foi observada a presença de 17 % de resíduos após a decomposição para o PVAI sem argila e 62 % de resíduos para o PVAI contendo argila, esses resíduos estão associados à parte inorgânica que necessita de temperaturas mais altas para se decompor. A membrana que teve a incorporação da argila apresentou uma decomposição mais lenta acima de 350 °C em virtude da presença da argila, como mostra a fig. 3A. O primeiro evento de decomposição ao redor de 200 °C observado na DTGA está relacionado à perda de hidroxila do PVAL no nanocompósito de hidrogel fig. 3B.

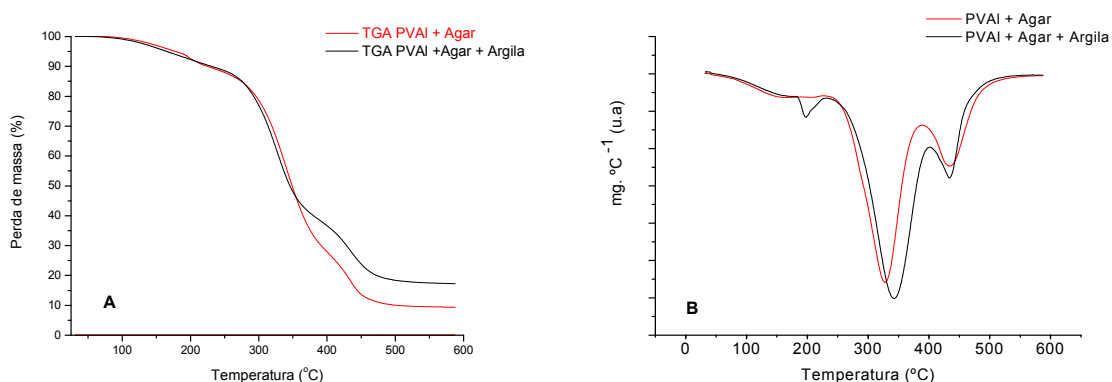


FIGURA 3 – Curvas de TGA (A) e Curvas de DTGA (B) das membranas de hidrogéis de PVAI com argila e sem argila.

As micrografias da superfície de fratura das membranas de hidrogéis com e sem argila fig. 4 apresentam morfologia semelhante com homogeneidade, e alguns aglomerados. Não houve distinção entre uma fase da argila e outra do polímero. Nas condições submetidas de análises, não foi possível observar a presença de poros.

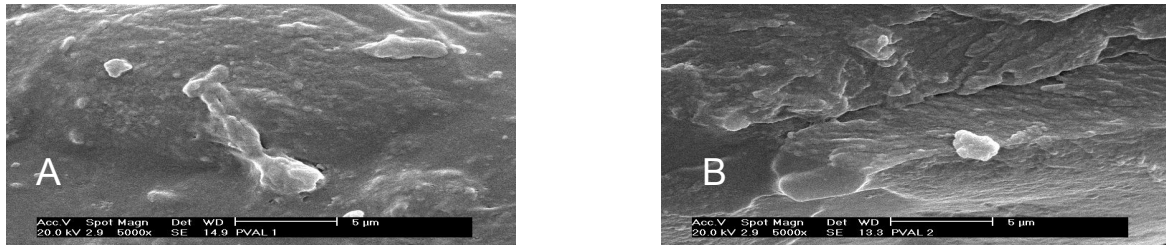


FIGURA 4 – Microscopia eletrônica de varredura das membranas de hidrogéis (A) PVAI sem argila e (B) PVAI contendo de argila.

CONCLUSÃO

Os hidrogéis de PVAI/argila apresentam um aumento significativo no intumescimento em relação a hidrogéis ausentes de argila. A presença da argila laponite nos hidrogéis de PVAI apresentou redução na fração gel e uma decomposição térmica mais lenta, comparando-se ao resultado da membrana sem argila.

AGRADECIMENTOS: Pela Bolsa FAPESP 09/50926-1, FAPESP Processo n 2009/18627-4 CNPq Processo n 310849/2009-8, CAPES, IPEN/CNEN.

REFERÊNCIAS

1. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, **Cerâmica**, Vol. 54 p. 213-226, 2008.
2. TRINDADE, T. et. al. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Sínteses de Materiais Híbridos, **Química Nova**, Vol. 27, Nº. 5, 798-806, 2004.
3. HERRARA, N. N. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes, **J. Mater. Chem.**, 2005, 15, 863–871
4. Nair, S. H. et. al., Swelling and Mechanical Behavior of Modified Poly(vinyl alcohol)/Laponite Nanocomposite Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2896–2903, 2007.

5. CARRADO, K. A. et. al., Structure Property Relationships, **Advanced Polymeric Materials**, chapter 10, p. 7-9, 2003
6. Peng L. et. al. Poly(Acrylamide/Laponite) Nanocomposite Hydrogels: Swelling and Cationic Dye Adsorption Properties, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 111, 1786–1798, 2009.
7. **ASTM D 570**: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – Test method of test for water absorption of plastics.
8. **ASTM D 2765** Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, 2001.
9. SPERLING, L. H. Introduction to physical polymer science, 4 edition, **Ed. Wiley Interscience**, p. 728, 2006.

CHANGES IN BEHAVIOR HYDROGEL PVAI WITH THE PRESENCE OF CLAY

ABSTRACT

Nanoparticles have a high surface area and when dispersed in polymeric matrices promote changes in the properties of the matrix related to the specific chemical interaction between the nanoparticles and the polymer. This study refers to hydrogels made of poly (vinyl alcohol) (PVAI) and Laponite RD Clay, crosslinked by gamma radiation from ^{60}Co at a dose of 25 kGy. The objective was to examine possible changes in physical and chemical properties with the presence of clay. The characterization of hydrogels was obtained by swelling test, gel fraction, thermogravimetry analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). It was observed that the hydrogel obtained with clay and PVAI showed higher swelling and lower gel fraction, compared with the common hydrogel.

Key words: Nanocomposites; hydrogels, PVAI, clay.