

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL FORMADO ENTRE ALGINATO DE SÓDIO E ACRILAMIDA E ESTABILIZADO COM ÍONS DE Ca^{+2}

Alfredo José Zara (UEPG) E-mail: zara@uepg.br
Sidnei Antonio Pianaro (UEPG) E-mail: sap@uepg.br
Douglas Wellington Migliorini (UEPG) E-mail: dwmigliorini@uepg.br
Lucas Monteiro E-mail: l_monteiro@hotmail.com.br

Resumo: Um hidrogel composto por 86% em massa de água e 14% em massa de alginato de sódio e acrilamina na proporção de 1: 6 foi sintetizado com o uso do agente formador de ligações cruzadas N,N-metileno-bis-acrilamida, agente termo-iniciador persulfato de amônia e acelerador de polimerização N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina em frações molares de 0,028; 0,031 e 0,152 mol% respectivamente, relativos ao monômero de acrilamina. Após a mistura dos reagentes, o hidrogel foi levado à estufa para cura e, após a cura, foi imerso em solução 0,3 mol/L de carbonato de cálcio para que houvesse a troca dos íons de sódio do alginato por íons de cálcio da solução. O hidrogel resultante do processo foi submetido a caracterizações química, mecânica e térmica, que foram compostas pelos ensaios de densidade, compressão e análise termogravimétrica. O hidrogel sintetizado possui maior resistência mecânica e menor elasticidade em comparação com outros trabalhos. Do ponto de vista das caracterizações química e térmica, foi mostrado que o hidrogel de fato possui as ligações características de um hidrogel híbrido de acrilamida e alginato.

Palavras-chave: Síntese, Hidrogel, Alginato, Acrilamina, Materiais

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGEL FORMED BETWEEN SODIUM ALGINATE AND ACRYLAMIDE AND STABILIZED BY Ca^{+2} IONS

Abstrat: A hydrogel made up by 86% in mass of water and 14% in mass of alginate and acrylamide at proportion of 1: 6 was synthezied with the use of the crosslinking agent N,N-methylene-bys-acrylamide, the thermo-initiator ammonium persulphate and polymerization accelerator N,N,N',N'-tetramethylethlenediamine at the molar fractions of 0,028; 0,031 and 0,152 mol%, respectivety, corresponding to the acrylamine monomer. After the mixture of the reagents, the hydrogel was taken to a furnace in order to cure and, after the cure step, it was submerged in a 0,3 mol/L solution of calcium carbonate in order to exchange the sodium ions present on the alginate for the calcium ions in solution. The resulting hydrogel was submitted to chemical, mechanical and thermal characterizations, which were composed by tests of density,compression and thermogravimetric analysis. It was verified that the hydrogel synthezied on this research achieved greater mechanical resistance and lower elasticity in comparison to another works. From the chemical and thermal characteristics results, it was shown that the hydrogel was characterized by bonding and reaction characteristics of a hibryd hydrogel of acrylamide and alginate.

Keywords: Synthesis, Hydrogel, Alginate, Acrylamide, Materials

1 Introdução

É conhecido desde a década de 60, que materiais compostos, na sua maioria por água, começaram a ser estudado em aplicações farmacêuticas e sob a forma de géis (WHITE, 1960). Entretanto, as suas aplicações foram limitadas devido à sua baixa resistência mecânica. Nos anos 70, hidrogéis sintéticos foram obtidos a partir de poli (álcool vinílico), (PVAI) com interesse de reparar defeitos em cartilagens articulares devido a

sua biocompatibilidade e ao baixo coeficiente de atrito (WILEY, 1989).

Somente na última década começaram a ser desenvolvidos hidrogéis com alta resistência mecânica e capacidade de aplicação na engenharia e medicina.

Hidrogéis podem ser definidos como redes tridimensionais de cadeias poliméricas oriundas de polímeros altamente hidrofílicos. A característica hidrofílica de tais redes acarreta um acúmulo de água no material que pode atingir a 90% em massa (BARBUCCI, 2009; CÂMARA et al, 2012 e SADOWSKI et al 2013). Estes hidrogéis poliméricos, quando no estado desidratado, tornam-se quebradiços e quando inchado com água, tornam-se elásticos e restauram a sua forma original.

A rede polimérica de um hidrogel pode ser composta por homopolímeros ou copolímeros. Tal rede tem uma estrutura preservada devido às ligações cruzadas químicas ou físicas. Em hidrogéis com ligações cruzadas químicas, tais cadeias são ligadas através de ligações covalentes, o que dificulta a mudança na forma do hidrogel. No caso de ligações cruzadas físicas, as cadeias são conectadas através de ligações não covalentes, como interações iônicas, ligações de Van der Waals, ponte de hidrogênio entre outras. Neste caso, o hidrogel possui a capacidade de ser revertido através do processo sol-gel. Para o alginato de sódio, uma das substâncias de interesse deste estudo, torna-se gel na presença de íons de cálcio, mas o gel pode ser solubilizado se o cátion bivalente for removido (PEPPAS et al 2000; RIMMER 2011 e PARK et al 1996).

A composição química do hidrogel afeta diretamente o comportamento durante o inchamento, uma vez que os monômeros envolvidos são responsáveis pela interação com a água e o respectivo aumento do volume que ela acarreta.

Outra característica que é afetada pela escolha do monômero inclui a capacidade do hidrogel em responder a estímulos externos, como mudanças de temperatura, pH, ou até mesmo a campos elétricos, o que possibilita a obtenção de materiais ditos “inteligentes”, abrindo um leque de inúmeras aplicações (SADOWSKI et al 2013; PEPPAS et al 2000 e RIMMER 2011).

O objetivo deste trabalho foi o de sintetizar e caracterizar um hidrogel composto por alginato de sódio e acrilamida, ativado termicamente, cujos íons de sódio foram substituídos por íons de cálcio por meio da difusão.

2 Procedimento Experimental

2.1 Materiais

O hidrogel foi preparado a partir de alginato de sódio (procedência Vogler) e acrilamida (Sigma-Aldrich, P.A) na proporção em massa de 1: 6 respectivamente. Para tanto, 20,01 gramas de alginato de sódio, 120,00 gramas de acrilamida e 860,07 gramas de água deionizada fizeram parte da composição do hidrogel. A quantidade de água foi estipulada para a obtenção de 86% em massa no hidrogel e os outros 14% em massa de alginato de sódio e acrilamida. Os pós dos reagentes foram dissolvidos em água deionizada para obter uma solução homogênea e transparente. A mistura foi realizada por agitação mecânica, a temperatura ambiente, e submetida a um banho de ultrassom para remoção de bolhas de ar retida no interior da mistura devido à alta viscosidade da solução.

O processo seguinte foi a solubilização dos compostos responsáveis pela reação de formação do hidrogel. O N,N-metileno-bis-acrilamida (MBAA), foi responsável pela formação das ligações cruzadas, procedência (Ludwing Biotec). O persulfato de amônio (Sigma-Aldrich, P.A), foi o iniciador da reação e o N,N,N',N'-tetrametiletenodiamina (TEMED), (Ludwing Biotec), foi o acelerador da reação. As massas calculadas correspondem às frações molares de 0,028, 0,031 e 0,152 mol% em massa das substâncias respectivamente, relativos ao monômero da acrilamida. Isto é, 0,0729 gramas de MBAA, 0,0310 gramas de persulfato de amônio e 0,3134 gramas de TEMED.

Os três compostos foram adicionados à solução de alginato de sódio e acrilamida e agitado por 1 hora com auxílio de um agitador mecânico. Em seguida, a solução foi depositada em um recipiente de vidro e coberto com um filme de PVC para evitar a perda excessiva de água e, introduzido em uma estufa por 48 horas, a 50°C, para a completa polimerização.

O hidrogel formado foi totalmente submerso em uma solução saturada de CaCO₃ (Ecibra, P.A), 0,3 mol/L, por 72 horas para a troca iônica entre os íons de Na⁺ pelos íons de Ca²⁺, o que estabilizou as ligações cruzadas entre as cadeias do alginato e promoveu estabilidade das propriedades mecânicas do polímero.

Finalmente, o hidrogel foi lavado e armazenado em um dessecador contendo água líquida para manter o hidrogel imerso e em uma atmosfera saturada de vapor de água.

2.2 Medidas de Densidade

A densidade foi determinada pelo método de picnometria por gás hélio, através do equipamento Ultrapycnometer 1000 da Quantachrome.

A densidade do hidrogel foi medida na condição hidratada e também na forma desidratada, após 24 horas em estufa a 65°C.

Para a condição do hidrogel hidratado, foram feitas cinco medidas de volume e densidade para uma amostra de 7,7735 gramas a 20,1°C.

Para o hidrogel na condição seca, foram realizadas cinco medidas de volume e de densidade em uma amostra de 0,7646 gramas a 21,7°C. Nas duas condições ensaiadas, o volume de gás adicionado foi de 12,3299 cm³, o volume da célula foi de 20,4647 cm³, a pressão utilizada de 21 psi e o fluxo de purga ocorreu por 5 minutos.

2.3 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão foi realizado em um equipamento AG-I 10KN da Shimadzu, em triplicata do hidrogel hidratado na forma de corpos cilíndricos, todos com 22,5 mm de diâmetro e 11,5 mm de altura. Através do ensaio, foram obtidos os valores da força aplicada ao longo do tempo e o deslocamento do equipamento, o que permitiu obter os valores de tensão e deformação de engenharia das amostras.

2.4 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas nas seguintes amostras: hidrogel hidratado (massa de 154,4 mg), em acrilamida pura (70 mg), em alginato de sódio puro (21,8 mg), hidrogel desidratado a 65°C (14,99 mg) e em uma mistura de alginato de sódio e acrilamida na mesma proporção utilizada na síntese do hidrogel (23 mg). Para as análises, foi utilizado como gás de arraste o nitrogênio e as temperaturas variaram de 20°C até 780°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

O equipamento utilizado foi da Netzsch, modelo STA 409.

3 Resultados e Discussões

3.1 Medidas de Densidade

As tabelas 1 e 2 mostram as densidades do hidrogel hidratado e do hidrogel após a perda de água (desidratado a 65°C) respectivamente.

Tabela 1 – Densidades medidas pelo método de picnometria por gás hélio do hidrogel na condição hidratada, massa da amostra de 7,7735 gramas

Teste	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	7,4506	1,0433
2	7,4478	1,0437
3	7,4474	1,0438
4	7,4368	1,0453
5	7,4500	1,0434

Fonte: Autor

Tabela 2 – Densidades medidas pelo método de picnometria por gás hélio do hidrogel na condição desidratada, massa da amostra de 0,7646 gramas

Teste	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	0,5134	1,4894
2	0,5175	1,4775
3	0,5209	1,4677
4	0,5235	1,4607
5	0,5242	1,4585

Fonte: Autor

Não há, atualmente, dados disponíveis relativos à densidade de hidrogel de alginato e acrilamida, em ambas as condições ensaiadas, portanto, a comparação com a literatura não é possível.

A densidade média do hidrogel em condições hidratada foi determinada em $1,0439 \pm 0,0010$ g/cm³, a 20,1°C, bem próximo da densidade da água, corroborando com a composição de 86% em massa de água no hidrogel.

A densidade média do hidrogel desidratado foi de $1,4707 \pm 0,0154$ g/cm³ a 21,7°C. Observa-se que há um aumento significativo da densidade, o que indica que a cadeia polimérica presente no hidrogel possui densidade maior que a densidade da água.

3.2 Ensaios de Compressão

A figura 1 mostra os resultados obtidos para o ensaio de compressão das três amostras em condições hidratadas.

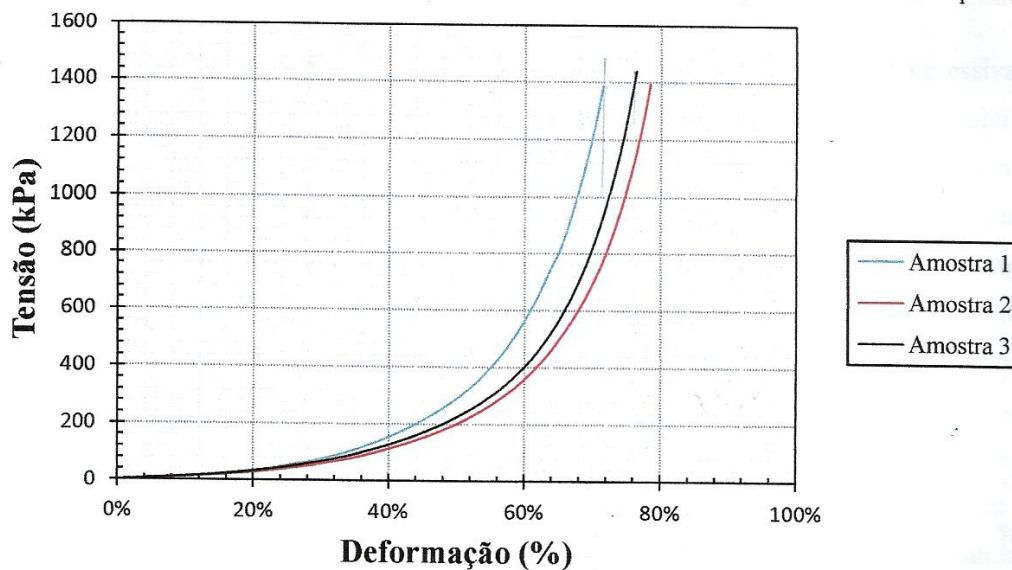


Figura 1: Curva de tensão compressiva por deformação obtida para as três amostras hidratadas no ensaio de compressão. Fonte: Autor.

Como podem ser observados na figura 1, os resultados de tensão compressiva de engenharia obtidas para o hidrogel estão próximos dos resultados encontrados por outros autores, em cerca de 1400 KPa de pico de tensão. Por outro lado, a deformação de engenharia obtido neste trabalho é inferior à obtida por outros autores, 90% para a literatura e cerca de 74% para o hidrogel sintetizado neste trabalho (DARNELL, 2013). Isso indica que o hidrogel do presente estudo possui módulo elástico mais elevado, o que acarreta em maiores tensões necessária para uma mesma deformação do material e menor capacidade de deformação. Este comportamento pode ter sido causado pela maior densidade de ligações cruzadas, uma vez que, na síntese do hidrogel, aproximadamente 0,073 gramas de MBAA foi utilizado como agente formador de ligações cruzadas, enquanto que, a referência da literatura utilizou 0,072 gramas, em torno de 1,5% a menos de MBAA (DARNELL, 2013).

Outros fatores que pode ter influenciado no resultado é a diferença de pureza entre os reagentes, principalmente o alginato de sódio. O maior tempo de cura utilizado neste trabalho pode ter ocasionado uma maior reticulação, o que causou um aumento no módulo elástico e diminuição da elasticidade.

Diferentes rotas de síntese pode ter influenciado no resultado, uma vez que o hidrogel deste trabalho foi sintetizado através de iniciação e reticulação térmica, comparado com um hidrogel sintetizado através de iniciação e reticulação via luz ultravioleta (DARNELL, 2013).

É importante destacar que, apesar de todos esses fatores, os níveis de tensão compressiva e deformação observados são próximos entre os dois hidrogéis.

3.3 Análises Termogravimétricas

A figura 2 mostra a perda de massa em função da temperatura para as amostras da acrilamida, alginato de sódio, hidrogel hidratado, mistura de acrilamida e alginato de sódio nas proporções utilizadas na sintetização e do hidrogel desidratado.

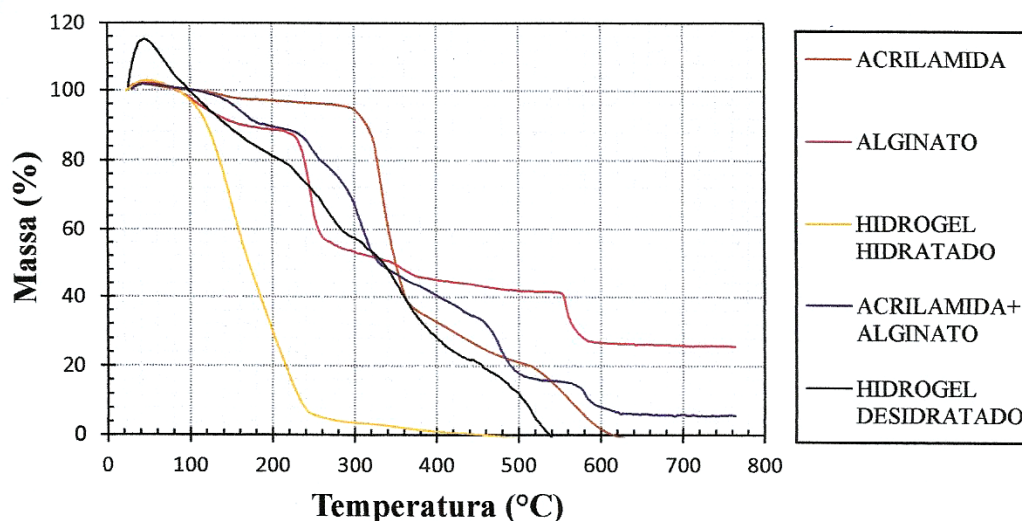


Figura 2: Perda de massa em função da temperatura da acrilamida, alginato, mistura de acrilamida e alginato nas proporções de sintetização, hidrogel desidratado e hidrogel hidratado, obtido em ensaio de termogravimetria (TG). Fonte: Autor.

Analisando os dados referentes ao alginato de sódio (curva vermelha), observam-se dois estágios de pirólise. O primeiro estágio ocorreu entre 220 e 260°C. A perda de massa desse estágio é atribuída à degradação do grupo carboxil, com liberação de CO₂. O segundo estágio ocorreu a 550 e 580°C. Dados da literatura mostram que o segundo estágio de pirólise é atribuído à polimerização do polímero e formação de resíduos carbonáceo, resíduos esse que se manteve a 750°C, quando do final da varredura da temperatura. Esse segundo pico deveria ocorrer entre 650°C e 740°C. Um dos possíveis motivos de ter ocorrido em temperaturas menores é o fato de que alginatos possuem diferentes pesos moleculares entre diferentes fabricantes. Provavelmente o alginato de sódio utilizado neste estudo possui menor peso molecular, pois o mesmo foi adquirido de uma empresa (Vogler *ingredients*) que o comercializa para a indústria de alimentos como formador de gel, uma vez que pesos moleculares muito altos poderiam deixar tais géis muito rígidos (SUN et al, 2012; LANG et al, 1992).

Para a acrilamida, a degradação térmica ocorreu entre as temperaturas de 300 a 350°C e de 500 a 600°C. Segundo dados da literatura, a degradação da poli(acrilamida) ocorre em dois estágios. Entre as temperaturas de 250 e 330°C, ocorre a liberação de uma molécula de amônia (NH₃) a cada dois grupos amida, resultando na formação de uma imida em uma reação exotérmica característica de ciclização (LANG et al, 1992)

Em seguida ocorre a degradação térmica das imidas e quebra da cadeia principal do polímero como segundo estágio. Em temperaturas maiores (500 a 650°C) ocorre a degradação térmica das imidas e quebra da cadeia principal do polímero como segundo estágio (BURROWS et al, 1981). Desta forma, os valores da degradação térmica da acrilamida utilizada neste trabalho estão de acordo com os valores obtidos para a poli(acrilamida) na literatura, com uma degradação muito mais severa no primeiro estágio, devido a liberação de amônia e menos severa no segundo estágio, uma vez que a acrilamida utilizada neste trabalho não estava polimerizada.

A curva de análise termogravimétrica da mistura entre os pós de acrilamida e alginato apresentou quatro estágios de degradação térmica, próximos das temperaturas de 150, 230, 280, 460 e 580°C. De uma forma geral, a curva apresenta um formato similar à geometria das curvas da análise termogravimétrica do alginato e da acrilamida juntas. As perdas de massa, tais como as ocorridas nas temperaturas de 230°C e 580°C são características do alginato, enquanto que, a perda de massa em 280°C é característica da acrilamida. A perda de massa em torno de 150°C segue uma tendência do alginato, enquanto a perda a 460°C acompanha a perda de massa da acrilamida.

O comportamento do hidrogel desidratado apresenta um ganho de massa de pouco menos de 20% em temperaturas baixas. Como a massa da amostra (14,99 mg) foi pequena e, considerando que o polímero desidratado possui característica hidrofílica, é possível o ganho de massa no início do teste pela absorção da umidade ambiente e/ou da umidade do gás de arraste.

A curva do hidrogel desidratado é semelhante à curva da acrilamida e do alginato, porém, com perdas de massas menos severas e constantes. Este fato pode ser sido causado pelo aumento da estabilidade química e térmica dos materiais através da polimerização da acrilamida, substituição do íon sódio pelo íon cálcio no alginato, o que aumenta a estabilidade da molécula e as ligações covalentes entre as cadeias de alginato e acrilamida (YANG et al, 2013).

Finalmente, a curva do hidrogel hidratado é bem definida, com início da perda de massa próximo de 100°C até 240°C. A perda de massa está associada com a perda da molécula de água em um processo de desidratação. No ponto em 240°C, observa-se que a perda de massa torna-se menos severa quando restam 8% de massa. Como a partir de 100°C o alginato e acrilamida iniciam a perda de massa, é esperado que os 14% em massa do alginato e acrilamida presentes no hidrogel tenham sua massa diminuída até os 240°C. Portanto, o resultado de 8% de massa restante em 240°C para o hidrogel hidratado é condizente com o esperado, uma vez que a amostra sofre uma perda de 86% de sua massa na forma de água e mais uma quantidade de acrilamida e alginato restante.

4 Conclusões

Neste trabalho foi sintetizado um hidrogel de acrilamida e alginato de sódio, com substituição dos íons de sódio por íons de cálcio.

O hidrogel é composto basicamente por água, é sólido a temperatura ambiente, com boa estabilidade térmica até 100°C e apresentou maior resistência e menor elasticidade que hidrogéis de mesma composição sintetizados em outros trabalhos.

Referências

BARBUCCI, R. Hydrogel Biological Properties and Applications. Milão: Springer-Verlag Italia, 2009.

BURROWS, H. D.; ELLIS, H. A. & UTAH, S. I. Adsorbed metal ions stabilizers for the thermal degradation of polyacrylamide. *Polymer*, vol. 22, nº 12, pp. 1740-1744, 1981.

CÂMARA, F. B. & FERREIRA, L. J. Hydrogels Synthesis, Characterization and Applications. Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2012.

DARNELL, M. C.; et al. Performance and biocompatibility of extremely tough alginate/polyarylamide hydrogels. *Biomaterials*, vol. 34, nº 33, pp. 8042-8048, 2013.

LIANG, C. X. & HIRABAYASHI, K. Improvements of the Physical Properties of Fibroin Membranes with Sodium Alginate. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 45, nº 11, pp. 1937-1943, 1992.

PARK, H. & PARK, K. Chapter 1: Hydrogel in Bioapplications. Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications, Whahington, American Chemical Society, pp. 1-9, 1996.

PEPPAS, N. A.; et al. Hydrogelin Phamaceutical formulations. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, pp. 27-28, 2000.

RIMMER, S. Biomedical Hydrogels: Biochemical, manufacture and medical applications. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.

SADOWSKI, G. & RICHTERING, W., “ Intelligent Hydrogels”, Progress in Colloid and Polymer Science, vol. 140, pp. v-vi, 2013.

SUN, J. Y.; et at. Highly stretchable and tough hydrogels. Nature, vol. 489, pp. 133-136, 2012.

WHITE, M. L. The Permeability of an Acrylamide Polymer Gel. Journal of Physical Chemistry, vol. 64, nº 10, pp. 1563-1565, 1960.

WILEY, J., Encyclopedia of Polymer Science and Enginnering, New York, vol. 7, pp. 783-805, 1989.

YANG, C. H.; et al., Stregthening Alginate/Polycrilamide Hidrogels Using Various Multivalent Cations. Applilied Materials & Interfaces, vol.5, pp. 10418-10422, 2013.