

HIDROGÉIS POLIMERICOS CONTENDO COMPLEXANTES PARA RETENÇÃO DE CONTAMINANTES CONTENDO TÓRIO

Maria José A. Oliveira¹, Duclerc F. Parra², Júlio C. Carreiro¹ e Ademar B. Lugão²

1 Faculdades Oswaldo Cruz
Rua Brigadeiro Gavião nº 540 São Paulo – SP
mariajho@yahoo.com.br
profjulioc@yahoo.com.br

2 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
dfparra@ipen.br

RESUMO

O estudo do efeito da radiação ionizante em polímeros é de grande interesse, tanto para desenvolvimento de materiais que operam em condições de radiação quanto para uso da técnica com finalidade de modificação de estruturas poliméricas e obtenção de novos materiais. Os hidrogéis de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), são obtidos por polimerização com radiação ionizante. São constituídos de cerca de 90% de água, apresentam propriedades de reter grande quantidade de água e conseqüentemente podem também reter substâncias solubilizadas, com propriedades reativas particulares ou específicas. Diante deste fato essas matrizes podem ser utilizadas como suporte para captura e retenção de substâncias radioativas de superfícies contaminadas. Membranas de hidrogéis a base de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), Poli(etileno glicol) (PEG), e Agar contendo agentes complexantes Citrato de sódio e EDTA, são eficiente na capturar de ²³⁴Th em solução.

1. INTRODUÇÃO

Os hidrogéis podem ser descritos como polímeros reticulados formando uma rede tridimensional em seus (macrorradicais), a partir de resinas sintéticas que podem reter grande fração de água em sua estrutura. Podem intumescer em água ou fluidos biológicos permanecendo insolúveis devido às ligações do retículo^[1]. Os métodos de reticulação podem ser químicos através da utilização de agentes reticulantes ou ainda a partir do uso de radiação ionizante de fonte gama ou feixe de elétrons, técnicas estas que eliminam a presença de resíduos tóxicos. Hidrogéis a base de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) têm sido desenvolvidos enquanto matrizes para liberação de substâncias.

Membranas hidrofílicas à base de hidrogéis têm potencialidades para serem aplicadas nas mais diversas áreas principalmente da biomedicina. São membranas compostas por sistemas poliméricos também reticulados (ou entrelaçados), ou por um copolímero enxertado, em que um deles forma o esqueleto principal e o outro uma ramificação.

Uma membrana assim composta é um sistema que pode através de absorção de água expandir-se. Se parcialmente desidratadas também podem intumescer até o estado de equilíbrio e conservar a sua forma original e função. Esta é uma propriedade essencial apresentada pelos hidrogéis, o que os torna interfaces biocompatíveis com uma ampla variedade de aplicações, além da molhabilidade apresentam-se permeáveis a substâncias biologicamente ativas.

As membranas hidrofílicas à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) são conhecidas por sua inércia química, e propriedades biomédicas adequadas. Membrana deste tipo foi patenteada por Rosiak et al.^[2,3] e são comercializadas desde 1990, no exterior. Estas apresentam em sua composição: Poli(N-2-pirrolidona)(PVP), poli(etileno glicol) (PEG) e Agar e sendo utilizadas como recobrimento em ferimentos de queimaduras, prótese vascular, entre outras aplicações.

Os hidrogéis de (PVP), constituídos de cerca de 90% de água podem também reter substâncias solubilizadas, com propriedades específicas. Embora o plastificante poli(etileno glicol) e o Agar utilizados não façam parte da rede formada pela poli(N-vinil-2-pirrolidona), a reação é sensível aos componentes da solução a ser irradiada, como solvente e aditivos que afetam a conformação da cadeia polimérica^[3]. A adição de substâncias com outras funções específicas, prevê o estudo sistemático a respeito da influência nos parâmetros do processo das membranas.

Os hidrogéis modificados a base de compostos orgânicos tais como EDTA e Citrato de sódio tem uma tendência muito forte de formar complexos com íons metálicos. Portanto, podem ser também materiais capturadores de substâncias e formar complexos com substâncias radioativas como Tório. Uma aplicação que se prevê é a de utilizar as excelentes características de uma membrana para a descontaminação de superfícies contendo substâncias radioativas (p. ex. compostos de Tório).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Aparelho espectrofotômetro Micronal Modelo B582, Cubetas de quartzo 4mL, Aparelho Mettler-Toledo SDTA/851° (TGA), Dosímetro Modelo MIP10, Irradiador Gama Modelo 220 da Inst. Eng. Atomic-Canadá, Estufa, vidraria comum de laboratório e aquecedor para banho de óleo.

Poli(N-vinil-2-pirrolidina) – Kollidon 90F proveniente da Basf, Agar tipo técnico - 3 extraído de algas *Agarophytes* fornecido pela Oxoid, Polietilenoglicol (PEG300), $M_w = 300$ da Oxiteno, Citrato de Sódio Mallinckrodt, Ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) p.a. da Synth. Utilizou-se solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ Técnico, Empresa Produção de Nitrato de Tório, registro geral nº 1109/01, Água destilada, Ácido Clorídrico P.A., Ácido Fluorídrico, Ácido Nítrico, Óleo de Silicone, Thorin, da MERCK art.8294.

2.2. Métodos

2.2.1. Obtenção das Membranas de Hidrogéis

As formulações foram obtidas a partir de 6% PVP, 1,5% PEG, 1% Agar em solução aquosa contendo uma variação de 1 a 5% respectivamente dos complexantes, citrato de sódio e EDTA. As formulações foram preparadas em erlenmeyer ficando em repouso por vinte e quatro horas. E depois foram aquecidas em banho-maria com óleo de silicone sempre agitando até a solubilização total dos reagentes à temperatura de 95 - 100°C.

As membranas de hidrogéis são obtidas por camadas a partir de derramamento da solução a quente em suportes de PVC, (8,0 x 13,5 cm), formando uma camada de aproximadamente 3,0 mm de espessura. Quando esfriam a temperatura ambiente, são cobertas com filmes resistentes de polietileno e seladas, para proteção e envio para irradiação.

2.2.2 Irradiação das Membranas de Hidrogéis

A irradiação das membranas foi feita em irradiador fonte de ^{60}Co , Gama modelo 220 da Inst. Eng. Atomic – Canadá, com atividade de 6917,4 CI operando a 5,72 kGy/h, utilizando-se dose de 10 a 30 kGy.

2.2.3 Análise Térmica das Membranas de Hidrogéis.

As membranas após a irradiação foram submetidas a ensaios de caracterização térmica TGA em aparelho Mettler-Toledo SDTA/851^e (taxa de aquecimento: 10°C/min, de 25 a 400°C, sob fluxo de N_2 (100 mL/min)). Com esta análise, foi possível obter a temperatura da desidratação, assim como a porcentagem de resíduos e teor de água dos hidrogéis analisados.

2.2.4 Captura do Material Contaminante em Solução.

Após a irradiação as membranas de hidrogéis foram desidratadas em 20% de seu peso, foram pesadas e intumescidas em solução diluída de nitrato de tório (0,654g/L) por duas horas. Após o intumescimento as membranas foram desidratadas em estufa a 110°C por cinco horas e calcinadas até (800°C), por quatro horas. Após a calcinação o resíduo foi dissolvido em ácido nítrico e ácido fluorídrico e diluído com água destilada. O ajuste de pH foi feito com adição de ácido clorídrico. A quantificação do tório agregado à membrana foi feita em confronto com a amostra intumescida em solução ausente de tório, através do método de Thorin.

2.2.5 Procedimento Analítico

A partir de informações da literatura e testes em laboratório para o estabelecimento exato das condições de aplicação do método, o procedimento para soluções aquosas ficou assim definido para solução padrão (para curva de calibração).

Pipetou-se alíquotas contendo de 10 a 250 μg de tório para um balão volumétrico de 10 mL. Adicionou-se 4 gotas de ácido clorídrico concentrado, para obter a faixa de pH adequada à análise. Adicionou-se 1,5 mL de solução aquosa do indicador Thorin 0,2%. Agitou-se vigorosamente o frasco. Deixou-se a solução em repouso por cerca de cinco minutos. Fez-se o ajuste das condições de operação. O comprimento de onda foi fixado em 545 nm lida a absorbância da solução a 545 nm, com uma prova em branco. Seguindo-se o procedimento realizaram-se leituras de absorbâncias em função das concentrações de tório nas soluções obtidas, a partir dos resíduos de calcinação. A quantificação de tório foi

estabelecida por interpolação do valor na curva de calibração do aparelho com solução padrão

3. RESULTADOS

Tabela 1 - Resultados da absorvância média e concentração das soluções analisadas das membranas a base de EDTA e Citrato de Sódio contendo tório.

Membranas	Absorvância média	Concentração de Tório g/L*
EDTA 1%	0,035 ± 0,01	2,31.10 ⁻¹
Citrato de Sódio 1%	0,016 ± 0,01	1,05.10 ⁻¹

(*referente a cinco leituras)

Para uma solução de tório de 0,654 g/L utilizada para intumescimento observou-se que a membrana contendo EDTA reteve os íons de tório, bem como a membrana contendo citrato de sódio. A membrana de hidrogel contendo o EDTA reteve maior quantidade de tório do que a membrana de hidrogel contendo citrato de sódio. O resultado da análise comprova que em contato com solução de tório as membranas de hidrogéis com o agente complexante retêm os íons radioativos na forma de complexo. Na Figura 1 é mostrada uma membrana de hidrogel pronta para ser usada em testes de retenção de substância radioativa, observe-se a transparência.



Figura 1 - Visualização das membranas de hidrogel prontas para serem usadas em testes de retenção de resíduos radioativos.

Na tabela 2. Estão apresentados os resultados de TGA das membranas a base de EDTA e Citrato de sódio irradiados com irradiação gama ⁶⁰Co. Os resíduos referem-se ao conteúdo de material orgânico não eliminado na atmosfera inerte de nitrogênio da análise.

Tabela 2 - Resultados TGA das membranas preparada com PVP (6%), PEG (1,5%) e AGAR (1%)

Membranas	% Água	% Resíduo	Ti/Tf °C Desidratação
EDTA 1%	82,0	13,12	53 / 211
Citrato de Sódio 1%	84,9	8,86	55 / 225

Apresenta-se na figura 2. O gráfico de análise térmica da membrana de hidrogel irradiada em fonte de ^{60}Co à base de EDTA.

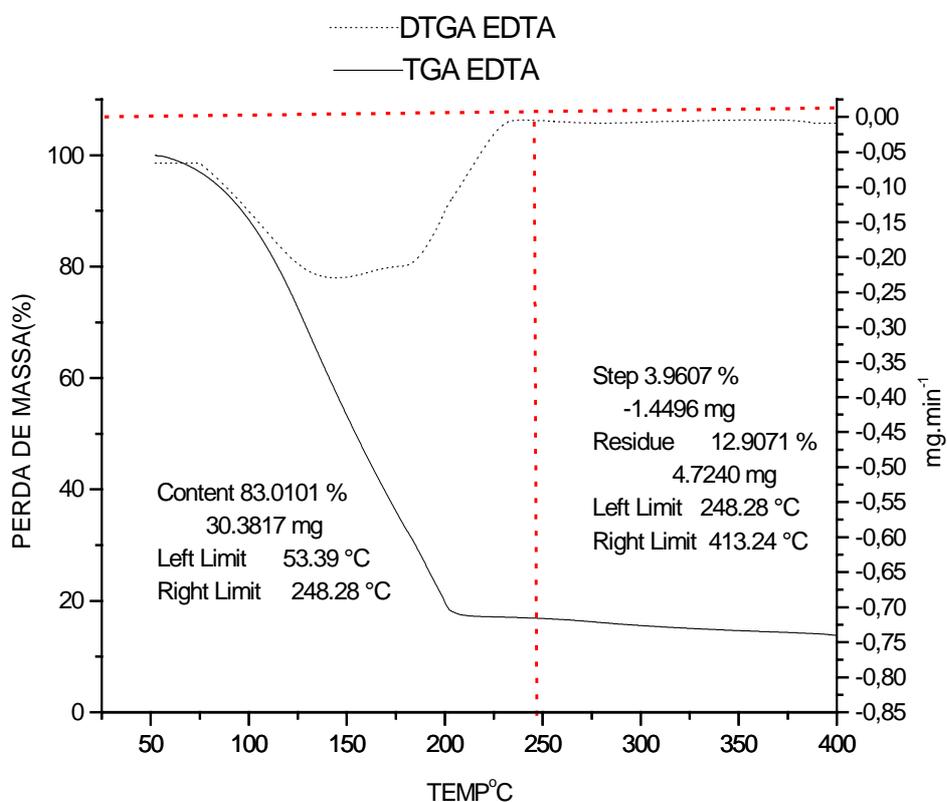


Figura 2 - Gráfico TGA do hidrogel irradiado em fonte de ^{60}Co à base de EDTA.

Na figura 3 – Apresenta-se o gráfico da análise térmica da membrana de hidrogel à base de Citrato de sódio irradiada em fonte de ^{60}Co .

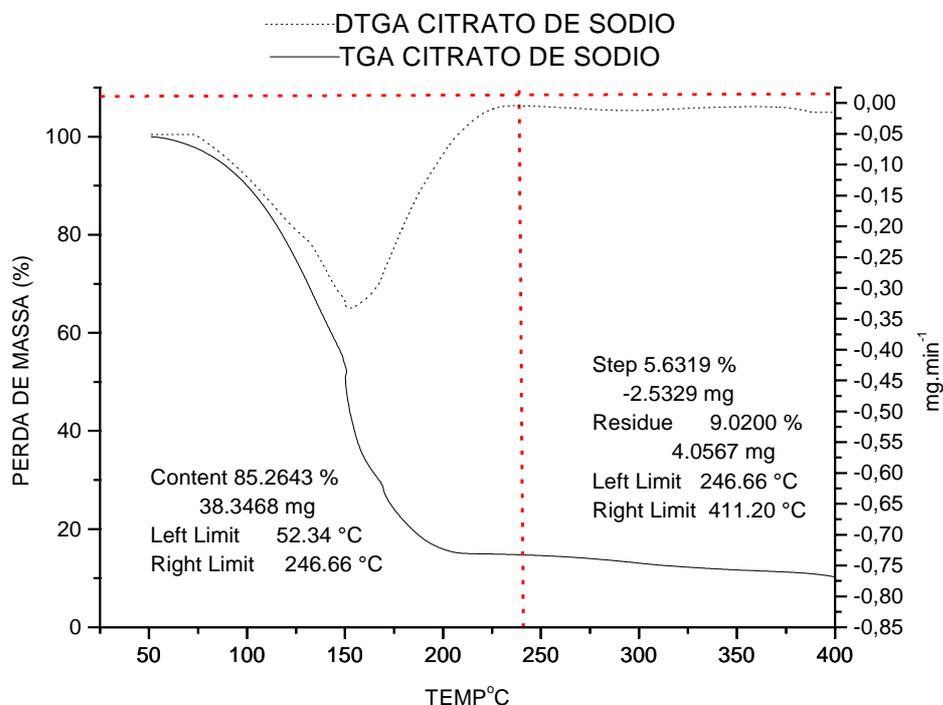


Figura 3. Gráfico TGA, do hidrogel irradiado em ⁶⁰Co à base Citrato de Sódio.

4. DISCUSSÃO

As membranas de hidrogéis poliméricos a base de citrato de sódio e EDTA reúnem propriedades adequadas por sua integridade, para através de substâncias complexantes adicionadas capturem resíduos radioativos complexando-os em suas estruturas reticuladas.

Os hidrogéis após a captura das substâncias radioativas poderão ser desidratados a temperatura ambiente até 80% do volume inicial, diminuindo o acúmulo de rejeitos gerados pelos métodos convencionais como as estopas e esponjas, que é uma preocupação ambiental. A eficiência dos hidrogéis a base de EDTA e Citrato de sódio em sua composição, serão testadas e seu uso direcionado para descontaminação de bancadas e tecidos epidérmicos.

5. CONCLUSÃO

As membranas de hidrogéis a base de EDTA 1% reticulada com dose de 15 kGy e a de Citrato de sódio 1% e dose de 25 kGy, mostraram-se mais eficientes por apresentarem melhor resistência quando retiradas do suporte após a irradiação. Através da análise térmica a membrana de hidrogel a base de citrato de sódio retém maior teor de água e menor teor de resíduo do que as membranas a base de EDTA provavelmente por ter intumescido com maior velocidade. Os resultado das análises espectrofotométrica das soluções de tório a membrana de EDTA 1% e dose de 15 kGy, apresenta maior retenção da substância radioativa do que a membrana de hidrogel a base de citrato de sódio.

AGRADECIMENTOS

Elesomar Gasparine, pelas análises térmicas ao CQMA / IPEN e a FAPESP pelo apoio de bolsa de IC (04/08177-8).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BEVINGTON, A. *Comprehensive polymer science*. Ed. Colin Booth & Colin Price. Interpretrating polymer network, p. 423-436. 1990.
- 2- ROSIAK, J.; RUCINSKA-RYBUS, A.; PENKALA, W. Polish Patent N° 151581 and also: US Patent N° 4871490; FRG Patent N° 3744289; GDR Patent N° 273200 out., 3, 1989.
- 3- MIRANDA, L. F. *Estudos de parâmetros de processo para a síntese de membranas hidrofílicas*. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1999
- 4- WILSON, G. R. *Thorium Spectrophotometric Tthoron Method*. In. OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. ORVL master analytical. Oak Ridge, s. d. LTID-7015 Method n° 5, (218710-900718710).