



PROPRIEDADES MECÂNICAS DA BLEND A DE POLI(VINILPIRROLIDONA)/CARBOXIMETIL CELLULOSE (PVP/CMC)

Mara Tânia S. Alcântara^{1*}, Renata H. Amaral¹, Sizue O. Rogero¹, Cynthia Ditchfield², Carmen C. Tadini², Ademar B. Lugão¹

^{1*}Centro de Química e Meio Ambiente - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP – maratalcantara@uol.com.br, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade universitária - Caixa Postal 05508-970 – São Paulo/SP-²Depto. de Engenharia de Alimentos da POLI/USP – cditchfi@usp.br

Mechanical properties of polyvinyl pyrrolidone/carboxy methyl cellulose (PVP/CMC) blend hydrogels

Polymeric hydrogels are crosslinked materials with capacity to absorb and to keep high amount of water. PVP hydrogels offer special interest for biomedical applications as they have an excellent biocompatibility. The property of water absorption was improved in PVP hydrogel by the addition of CMC producing a material with still better characteristics of body fluids absorption, matching the requirements of dressings designed to be used in exsudative wounds. Hydrogels after exsudative absorption weaken as a result of the increase in water content. Therefore, the mechanical properties of hydrogels are extremely important in designing it for a given application. In previous work the formulation was already optimized by factorial planning. This work evaluates the mechanical properties of hydrogel made from blends of polyvinyl pyrrolidone and carboxy methyl cellulose (PVP/CMC) by resistance to penetration, and tensile strength measurements. All samples were very weak to deformation and the penetration assay showed more useful to measure the mechanical properties of swelled hidrogels.

Introdução

Os hidrogéis têm recebido uma atenção significativa devida às suas propriedades físicas, que fazem com que eles tenham aplicações biomédicas e farmacêuticas, sendo utilizados como curativos, lentes de contato, matrizes para imobilização de enzimas e sistemas de liberação de fármacos. Recentemente, têm se proposto o uso de hidrogéis para o tratamento de queimaduras altamente exsudativas, demandando novos hidrogéis com grande capacidade de absorção de fluidos corpóreos [1].

Hidrogel é uma rede polimérica insolúvel em água, podendo também ser encontrado na forma de gel coloidal no qual a água é o meio de dispersão. Os hidrogéis possuem também um grau de flexibilidade muito similar ao tecido natural, devido seu significativo índice de água [2]. No entanto, a medida que os hidrogéis absorvem água, suas propriedades mecânicas são reduzidas a níveis mínimos que chegam até mesmo a comprometer a manipulação do material como um curativo. Os polímeros sintéticos mais utilizados para formação de hidrogéis, onde sua reticulação é facilmente realizada pelo uso da radiação ionizante, são poli(álcool vinílico) (PVA),

poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(acrilamida) (PAAm), poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(éter metilvinílico) (PVME) [3].

A técnica de radiação utilizada para a reticulação dos polímeros possui várias vantagens, por ser simples, eficiente e limpa, não atingindo o meio ambiente. A aplicação da radiação para a reticulação do hidrogel é um processo que possibilita a esterilização de forma simultânea [4].

Blendas poliméricas constituem um método usual para otimizar ou modificar as propriedades físico-químicas dos materiais poliméricos.. O carboximetil celulose (CMC) é um polímero degradável frente à irradiação, mas pode ser utilizado para formação de hidrogel sob condições adequadas, como relatado por Liu (1994, 2000) [5]. Estudos anteriores determinaram a formulação ótima da blenda de PVP e CMC utilizada neste trabalho [6]; porém, a determinação das propriedades mecânicas de hidrogéis intumescidos sempre foi um desafio, em virtude da fragilidade do material, uma vez que dinamômetros usualmente utilizados para análise de propriedades mecânicas de polímeros não são adequados para análise de hidrogéis. Em função disso alguns autores estão partindo para o uso de outro tipo de equipamento, o texturômetro, [7, 8] que normalmente é utilizado para ensaios físicos de produtos alimentícios e farmacêuticos, uma vez que este é mais sensível aos resultados.

O objetivo deste trabalho é a obtenção e comparação das propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaios de perfuração e tração, em texturômetro, das blendas de PVP e CMC reticuladas por radiação.

Experimental

Materiais e Métodos

Para a síntese das membranas foi utilizado o poli (N-vinil-2-pirrolidona) (PVP K 90) produzido pela BASF e o carboximetil celulose de sódio (Aqualon® 7MF) da Hercules/ Divisão Aqualon, cujo grau de substituição é 0,7. Ambas possuem grau farmacêutico.

A membrana de hidrogel foi preparada a partir da mistura de 21,5% de CMC, 16,2% de PVP e água. Depois de totalmente homogeneizada, utilizando uma calandra, a mistura foi prensada até obtenção de mantas com aproximadamente 1,0 e 2,5mm de espessura, que foram irradiadas com raio gama proveniente do ^{60}CO , na dose de 50 kGy, para reticulação do polímero.

As amostras 1 a 5 foram obtidas a partir da manta de 1,0mm de espessura enquanto que as amostras 6 a 15 a partir da manta de 2,5mm.

Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas das membranas foram avaliadas pelos ensaios de perfuração e tração, ambos realizados utilizando-se o texturômetro marca Stable Micro Systems, modelo TA-TX2i com célula de carga 25Kg.

Teste de Tração

Os ensaios de tração para ruptura foram realizados de acordo com a ASTM D 638-03, com algumas modificações. Os corpos de prova foram preparados, com as membranas de 1,0 e 2,5mm de espessura, conforme Figura 1, fixados em *probes roller grips* (modelo A/TGT) e tracionados a uma velocidade de 0,8 mm/s, partindo-se de uma distância inicial (l_0) de 33 mm, até a ruptura.

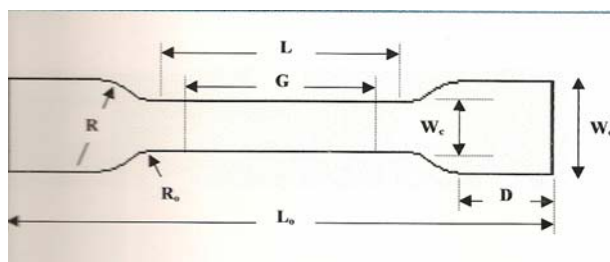
A força máxima (FM) foi encontrada entre os valores obtidos na tração e a elongação foi obtida diretamente das curvas de Força(N) x Deslocamento(mm) (Fig. 3b), no início da ruptura da membrana.

A resistência máxima a tração (RMT) foi calculada dividindo a força máxima pela área da sessão transversal. O Módulo de elasticidade foi calculado a partir da inclinação da linha de tensão na curva de deformação, uma vez que o coeficiente angular do trecho reto do diagrama Força(N) x Deslocamento(mm) é sempre o mesmo.

A Elongação até o início da ruptura (E) foi calculada dividindo a elongação máxima pelo comprimento inicial (33 mm) e multiplicando por 100. [9]

Figura 1

Corpo de prova utilizado nos testes de tração



Onde:

$L_0 = 11,56\text{cm}$

$W_0 = 3,0\text{cm}$

$G = 3,0\text{cm}$

$L = 4\text{cm}$

$W_c = 6,0\text{ mm}$

$R_0 = +/- 1\text{cm}$

Teste de Perfuração

A força de perfuração e a deformação no ponto de quebra do material foram determinadas através do teste de perfuração [10,11] para as membranas com espessura de aproximadamente 1mm.

Nos testes de perfuração, as membranas de hidrogel foram fixadas em uma célula com 30,0 mm de diâmetro e perfurados utilizando um probe cilíndrico de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro, com uma velocidade de penetração de 1mm/s. A força máxima para perfuração (FP) da membrana foi determinada diretamente das curvas de Força(N) x Deslocamento(mm). A deformação na perfuração (DP) foi calculada considerando-se que a tensão estava distribuída em toda a superfície do filme e a deformação foi uniforme [12], com a equação 1.

$$DP = \Delta l/l_0 = [(D^2 + l_0^2)^{0,5} - l_0]/l_0 \quad (1)$$

Onde:

l_0 = é o comprimento inicial do filme, 15,0mm; igual ao raio da célula utilizada

D = deslocamento do probe na perfuração.

Resultados e Discussão

Teste de Tração

Os parâmetros de ruptura, no teste de tração, foram determinados para cada amostra analisada. A fig. 2 mostra o perfil apresentado pelas amostras analisadas, realizadas com os corpos de prova com aproximadamente 2,5mm de espessura, enquanto que a figura 3 apresenta o perfil obtido com os corpos de prova com aproximadamente 1,0mm de espessura..

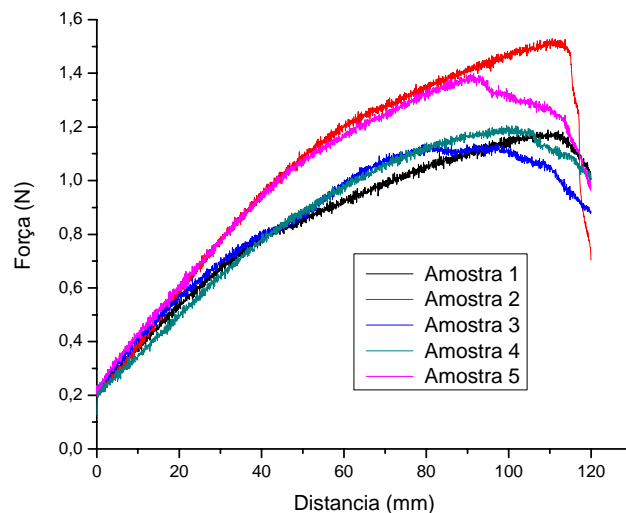


Figura 2 – Performance da força de tração aplicada à membrana com aproximadamente 2,5mm de espessura.

Conforme pode ser observado na figura 2, os corpos de prova com aproximadamente 2,5mm de diâmetro não chegaram a romper completamente, dada a resistência e alongação das membranas que ultrapassaram os limites de tração no que diz respeito à distância percorrida pelo probe.

Em função disso e de uma não reprodutibilidade satisfatória entre os resultados obtidos optou-se pela membrana com aproximadamente 1,0mm de espessura para análise das propriedades mecânicas do hidrogel.

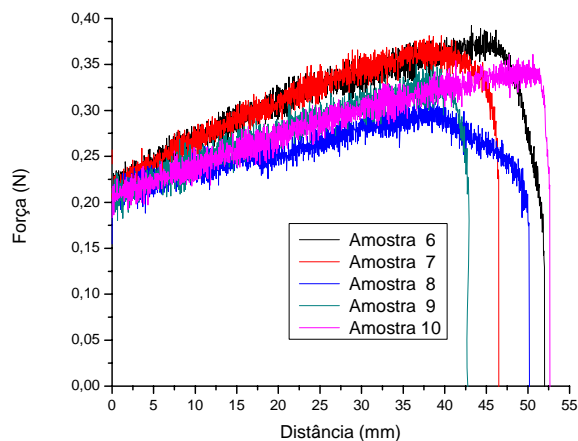


Figura 3a

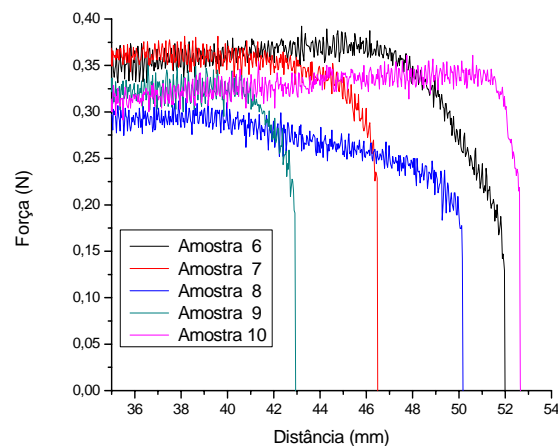


Figura 3b

Figura 3 – a) Performance da força de tração aplicada à membrana em função do alongamento do corpo de prova, com aproximadamente 1mm de espessura, b) detalhe da tensão no rompimento dos corpos de prova.

O rompimento observado na maioria das amostras (1, 3, 4, 5, 6, 7 e 8) apresentou característica de ruptura dúctil, enquanto que nas amostras 2, 9 e 10 ruptura frágil (brusca). Como esta blenda é constituída pela mistura de um polímero reticulável (PVP) e um polímero degradável pela ação da radiação, sugere-se que nas amostras de ruptura frágil o processo foi iniciado pelo rompimento das reticulações do PVP enquanto que nas demais amostras a ruptura ocorreu apenas após extenso desemaranhamento molecular.

Na tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos a partir da análise dos dados do diagrama apresentado na figura 3.

Tabela 1 - Resultados de resistência máxima à tração, alongação e módulo elástico obtidos a partir dos testes de tração

Amostras	x (mm)	A (mm ²)	FM (N)	RMT (N/mm ²)	D (mm)	E		ME (N)
						(mm)	(%)	
Amostra 6	1,06	6,36	0,3923	0,062	46,0	13,0	60,6	0,1773
Amostra 7	0,98	5,88	0,3815	0,065	45,0	12,0	63,6	0,1715
Amostra 8	1,04	6,24	0,3177	0,051	49,0	16,0	51,5	0,1077
Amostra 9	1,10	6,60	0,3609	0,053	41,0	8,0	75,8	0,1609
Amostra 10	1,05	6,30	0,3501	0,057	51,5	18,5	43,9	0,1401
Média	1,05	6,28	0,3605	0,057	46,5	13,5	59,1	0,1515
DP	0,045	0,26	0,03	0,006	4,0	4,0	12,1	0,028

x = espessura da amostra; A = Área da sessão transversal; FM = Força Máxima; RMT = A resistência máxima à tração; D = Deslocamento até tensão máxima; E = Elongação até a tensão máxima; ME = Módulo elástico.

Teste de Perfuração

A figura 4 mostra o perfil da curva de Força(N) x Deslocamento(mm) obtido no teste de perfuração e a tabela 2 a deformação sofrida pela membrana no momento de ruptura.

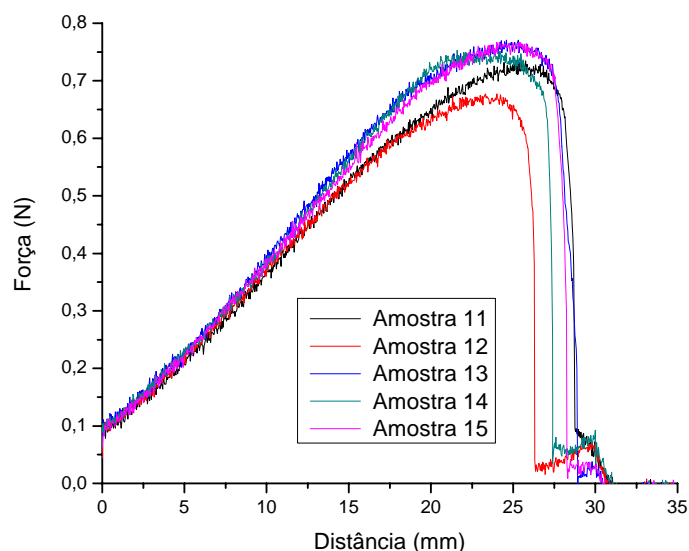


Figura 4 – Curva da força aplicada à membrana para perfuração em função da distância percorrida pelo probe, medidos a partir do momento em que este encosta na membrana até a perfuração da mesma.

Tabela 2

Resultados de força máxima de perfuração e deformação obtidos a partir dos parâmetros da curva de Força x Deslocamento

Amostras	FP (N)	D (mm)	$\Delta l = l_f - 15$ (mm)	DP (%)
Amostra 11	0,7345	28,92	13,92	12,66
Amostra 12	0,6776	26,28	11,28	15,15
Amostra 13	0,7708	28,76	13,76	12,90
Amostra 14	0,7532	27,36	12,36	14,04
Amostra 15	0,7669	28,28	13,28	13,19
Média	0,7406	27,92	12,92	13,59
DP	0,0380	1,10	1,10	1,02

FP = Força máxima na Perfuração; D = deslocamento do probe na perfuração; DP = Deformação na Perfuração

Pode-se afirmar, a partir da observação dos cinco resultados mostrados na figura 4 e na tabela 2 que os testes de perfuração são reprodutíveis. Pode-se observar que as membranas obtidas são extremamente resistentes, considerando que trata-se de um hidrogel intumescido, ou seja, com 62,3% de água.

Os resultados da figura 3 e da tabela 1 evidenciam que os testes de resistência à tração também forneceram resultados reprodutíveis; porém, os desvios são maiores que os obtidos nos testes de penetração.

Conclusões

Os resultados confirmaram a adequação do equipamento para avaliação de propriedades mecânicas de hidrogel e mostraram que a membrana de PVP/CMC, preparada conforme a formulação otimizada, obtida a partir de um planejamento estatístico, apresentou boas propriedades mecânicas. Os testes de penetração se mostraram mais adequados para a determinação da resistência mecânicas da membrana, uma vez que apresentou melhor reprodutibilidade entre as amostras analisadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Biolab-Sanus e a Hercules/Divisão Aqualon pelo fornecimento de matérias primas, à EMBRARAD pela irradiação das amostras, e ao CNPq pela bolsa RHAE (processo institucional 552152/2005-6/ processo individual 383252/2006-7)

Referências Bibliográficas

1. N. A. Peppas, in *Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine*. B. D. Ratner; A. S Hoffman; F. J.Schoen; J. E.Lemons, Ed.; Academic Press, San Diego, 1996, 60-64.
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogel>. em 21/05/2007.
3. A.C.D. Rodas, Tese Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2004.
4. S.Benamers; M. Mahlous; A. Boukrif; B. Mansouri; Y.S Larbi. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2006, 284-290.
5. P. Liu; M. Zhai; J. Li; J. Peng; J. Wu *Rad. Phy. and Chem.* 2002, 525-528.
6. M.T.S. Alcântara; Chirinos, H., Amaral, R.H.; Rogero, S.O.; Lugão, A.B., in 2005 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2005, 2005, CD room.
7. Iza,M.; Stoiavici, G.; Viora, L.; Grossiord, J.L.; Couarraze, G. *Journal of Controlled Release*, 1998, 41-51.
8. Park, J.S.; Park, J.W.; Ruckenstein, E. *Polymer*, 2002, 42, 4271-4280.
9. L.H. Cheng; A. Abd Karim; M.H. Norziah; C.C. Seow *Food Research International* 2002, 35, 829-836.
10. B. Cuq; N. Gontard; J.L. Cuq; S.Guilbert *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45, 622-626.
11. N. Gontard; S. Guilbert; J.L. Cuq *Journal of Food Science*, 1993, 58, 206-211.

12. P.J do A. Sobral; F. C. Menegalli; M. D. Hubinger *Food Hydrocolloids* 2001, 15, 423-432.