

DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA DE HIDROGÉIS À BASE DE POLIVINILPIRROLIDONA (PVP)

Leila F. de Miranda*
Ademar B. Lugão**
Luci D. B. Machado**
Leonardo G. Andrade e Silva**

Resumo

Neste trabalho foram determinados o tamanho da rede polimérica, massa molar média, entre as ligações cruzadas e o grau de intumescimento dos curativos de hidrogéis de polivinilpirrolidona.

Os hidrogéis à base de PVP foram preparados por ligações cruzadas radioinduzidas no acelerador de elétrons do IPEN nas doses de 10 a 100kGy e concentrações de PVP de 2 a 16%.

Os resultados experimentais mostraram que o tamanho da rede polimérica e a massa molar média, entre as ligações cruzadas e o grau de intumescimento no equilíbrio, decrescem com a concentração de PVP e a dose de radiação.

Também se observou que o efeito da dose tem mais influência que a concentração de PVP.

* Chefe do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie.
E-mail: lfmiranda@sti.com.br.

** Pesquisadores do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP.

Abstract

The mesh size of polymer network, average molar mass, between crosslinking and swelling equilibrium degree, of the polyvinylpyrrolidone hydrogel dressing were determined.

The PVP based hydrogel was prepared by radioinduced crosslinking at IPEN's electron accelerator at doses of 10 to 100kGy and PVP concentrations of 2 to 16%.

The experimental results showed that the mesh size of polymer network and the average molar mass, between crosslinking and swelling equilibrium degree, decrease with the increase with both PVP concentration and radiation dose.

It was also observed that the doses effect has more influence than PVP concentration.

1 INTRODUÇÃO

Hidrogéis são constituídos por materiais poliméricos reticulados que têm a propriedade de, quando em contato com a água, absorvê-la e reter uma fração significativa em sua estrutura, sem se dissolver.¹ Apresentam permeabilidade aos gases e a uma série de substâncias.

Estes materiais, devido às suas propriedades, são interfaces biocompatíveis com uma ampla variedade de aplicações.

As membranas de hidrogel à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona), PVP, produzidas por radioindução de ligações cruzadas com simultânea esterilização, têm sido aplicadas com sucesso em curativos tópicos no tratamento de diversas patologias, tais como queimaduras, ulcerações da pele e curativos pós-operatórios.

O processo tecnológico de produção desses hidrogéis foi transferido para o Brasil como parte do programa IAEA, sendo que estes curativos estão sendo produzidos no IPEN de acordo com o método desenvolvido por Rosiak.^{2,3}

As principais características terapêuticas destas membranas são a capacidade de absorção do exsudado⁴ e a permeabilidade de substâncias biologicamente ativas, que estão ligadas diretamente à rede formada pelas ligações cruzadas do hidrogel.⁵

A formação do hidrogel ocorre em solução aquosa e, para entendermos a influência da concentração de água, da concentração de PVP e da dose de irradiação na formação das ligações cruzadas, estudou-se neste trabalho a absorção de água na fração gel de diferentes amostras à temperatura ambiente, com o objetivo de determinar o tamanho da rede polimérica e a massa molar média entre as ligações cruzadas, possibilitando uma estimativa da massa molar das substâncias ativas permeáveis nas membranas.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Todos os materiais usados neste trabalho foram de grau médico: poli(N-vinil-2-pirrolidona)/PVP-K90, da PLASDONE; ágar/Agar Technical N° 3, da OXOID; poli(etileno glicol)-PEG/ATPEG-300, da OXITENO. As concentrações de PVP investigadas foram de 2, 5, 8, 10, 12 e 16%. As concentrações de PEG e ágar foram mantidas em 3 e 0,8%, respectivamente.

2.2 Preparação das amostras tipo I

As amostras foram preparadas adicionando-se a solução de PVP e PEG à solução de ágar aquecida a 100°C (ebulição).

As membranas, com espessura de 3mm, foram obtidas vertendo-se a solução quente em porta-amostras que, após resfriamento, foram empacotados e selados com filme de polietileno.

As amostras foram irradiadas à temperatura ambiente, em um acelerador de elétrons do tipo eletrostático, da Radiation Dynamics, modelo Dynamitron, com energia máxima de 1,5MeV e corrente máxima de 15mA, nas doses de 20, 25, 30 e 35kGy.

2.3 Preparação das amostras tipo II

Foi adotado um procedimento semelhante ao descrito para amostras do tipo I, mantendo-se constante as concentrações de PVP em 8%, de ágar em 0,8% e de PEG em 3%. As amostras foram irradiadas com doses 10, 15, 20, 25, 30, 35, 50 e 100kGy.

2.4 Determinação da fração gel

A fração gel foi obtida pela extração da fração solúvel das amostras irradiadas, em extratores Soxhlet, com água fervente por 36 horas. Os géis obtidos foram, então, secos em estufa a 36°C até massa constante.

2.5 Determinação do grau de hidratação ou intumescimento

As amostras foram mantidas em água por um período de 216 horas. A absorção de água foi verificada a cada hora, nas primeiras 24 horas e, posteriormente, a cada 24 horas até massa constante. O grau de hidratação foi determinado pela diferença de massa após e antes da hidratação em porcentagem.

2.6 Cálculo do tamanho da rede polimérica

O tamanho da rede polimérica intumescida pode ser avaliada usando a equação (1):⁶

$$\xi = 0,1 V_{2a}^{-1/3} (C_a N)^{1/2} l$$

onde: ξ = tamanho da rede polimérica (nm);

$V_{2,s}$ = volume da fração gel no estado de equilíbrio intumescido =

$$= d_w w_a / (d_w w_a + (w_s - w_a) d_p);$$

d_w = densidade da água = 1.000 kg/m³;

w_a = massa do gel intumescido;

w_s = massa da fração gel;

d_p = densidade do polímero = 1.190 kg/m³;

C_n = coeficiente de rigidez = 6,9 (o mesmo considerado para o poli(metacrilato de metila));⁶

N = número de meros entre as ligações cruzadas = $2M_c/M$;

M_c = massa molar média entre as ligações cruzadas;

M = massa molar de um mero = 111 kg/kmol;

$$1/M_c - 1/M = \{1/d_p V_1 [1n(1 - V_{2,s}) + V_{2,s} + \mu V_{2,s}^2]\} / \{V_{2,r} [(V_{2,s}/V_{2,r})^{1/3} - 1/2(V_{2,s}/V_{2,r})]\};$$

V_1 = volume molar da água = 18×10^{-6} m³;

$V_{2,r}$ = volume da fração gel no estado relaxado =

$$= d_w w_a / (d_w w_a + (w_p - w_a) d_p);$$

w_p = massa do polímero;

μ = coeficiente de Flory-Huggins = 0,49 para o sistema polimérico água-polivinilpirrolidona a 303K;⁶

l = comprimento de uma ligação individual C - C = 0,154 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Membrana tipo I

A capacidade de intumescimento da fração gel das membranas do tipo I está apresentada nas Figuras 1 e 2. A Figura 1 apresenta os dados da fração insolúvel dos hidrogéis irradiados com dose de 25 kGy. O comportamento de hidrogéis irradiados com outras doses é similar.

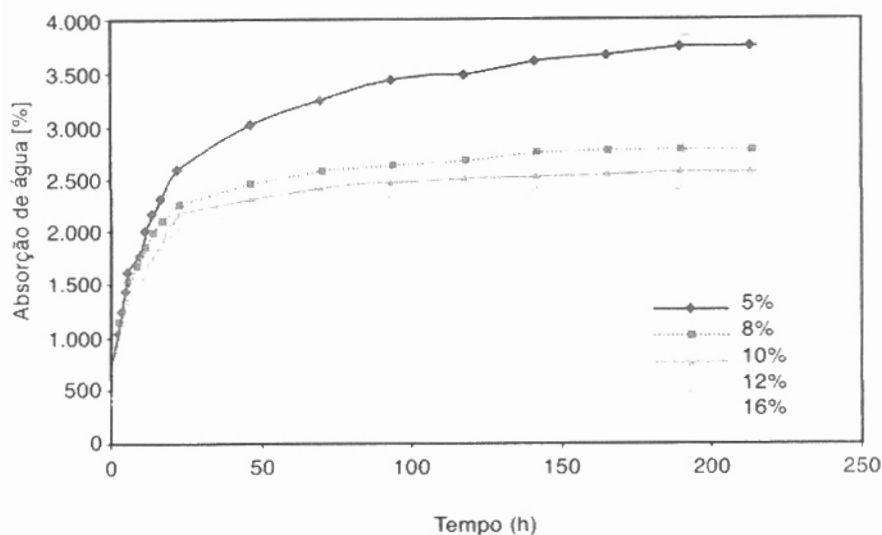


Figura 1 Absorção de água em função do tempo e da concentração de PVP para a fração gel das membranas do tipo I, obtidas com dose de 25kGy

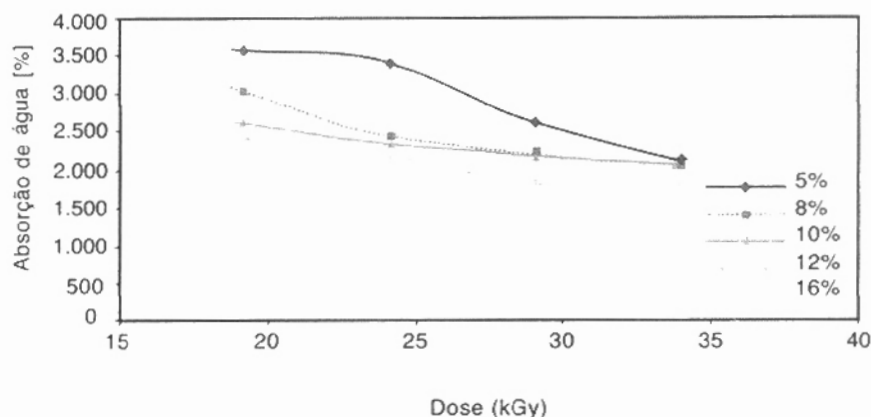


Figura 2 Absorção total de água em função da concentração de PVP e da dose para a fração gel das membranas do tipo I

As Figuras 1 e 2 permitem observar que, quanto maior é a concentração de PVP no hidrogel, menor é a quantidade de água total absorvida. Entretanto, para uma mesma concentração de PVP, quanto maior for a dose de radiação, menor será a capacidade de intumescimento do hidrogel no equilíbrio.

As características da rede polimérica das membranas do tipo I estão apresentadas na Tabela 1 e na Figura 3.

TABELA 1

Características da rede polimérica das membranas do tipo I em função da dose de radiação e da concentração de PVP

Dose [PVP] (KGy)	[PVP] (%)	Grau de equilíbrio de intumescimento ($w_s - w_d$)/ w_d	Massa molar média entre as ligações cruzadas M_c (kg/kmol)	Tamanho da rede polimérica (nm)
20	2	35,90	17.086	2,500
	8	31,80	14.100	2,184
	10	26,52	10.949	1,814
	12	24,46	9.505	1,651
	16	23,70	9.338	1,616
25	2	37,55	20.569	2,785
	8	27,59	13.120	2,011
	10	25,55	11.452	1,833
	12	23,98	10.585	1,727
	16	21,00	8.611	1,492
30	2	26,39	12.439	1,931
	8	22,99	10.070	1,662
	10	22,75	9.867	1,639
	12	18,18	7.031	1,288
	16	16,90	6.308	1,192
35	2	21,32	9.201	1,550
	8	20,68	8.781	1,500
	10	20,63	8.748	1,496
	12	19,61	8.283	1,439
	16	19,11	7.777	1,376

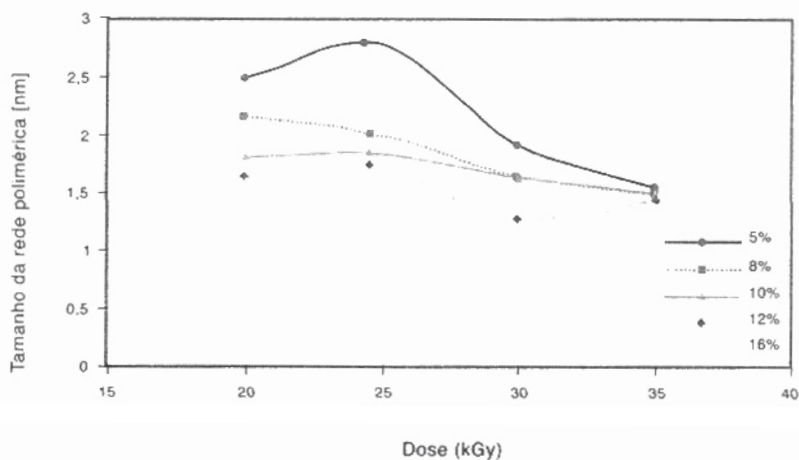


Figura 3 Tamanho da rede polimérica em função da concentração de PVP e da dose para membranas do tipo I

Os dados da Tabela 1 e da Figura 3 permitem observar que:

- Com o aumento da concentração de PVP e da dose de radiação a que foram submetidos os hidrogéis, ocorre um decréscimo nos valores que exprimem o grau de equilíbrio de intumescimento, a massa molar média entre as ligações cruzadas e o tamanho da rede polimérica.
- A influência da variação da dose na formação de ligações cruzadas é maior do que aquela exercida pela variação da concentração de PVP, pois a concentração total de radicais livres formados no meio, que darão início às reações de reticulação, tem maior dependência da dose do que da concentração de PVP.
- Doses de radiação entre 30 e 35kGy, para concentrações de PVP acima de 12%, promovem um aumento no tamanho da rede polimérica, pois, provavelmente, para concentrações mais altas de PVP há um decréscimo na eficiência das reações de reticulação devido à rigidez da cadeia.

3.2 Membrana tipo II

As Figuras 4 e 5 mostram os resultados de intumescimento da fração gel das membranas do tipo II.

Como nos dados obtidos no experimento anterior, observa-se um decréscimo de absorção de água na fração gel com o aumento da dose de radiação, para hidrogéis

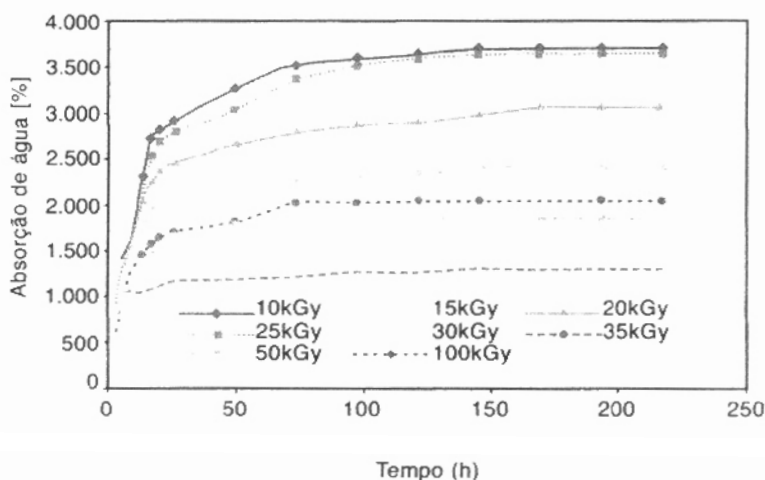


Figura 4 Absorção de água em função da dose de radiação e do tempo para membranas do tipo II, produzidas com 8% de PVP, 0,8% de água e 3% de PEG

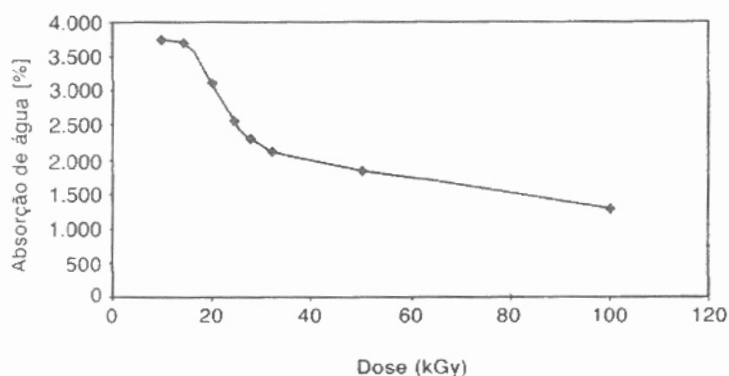


Figura 5 Absorção de água em função da dose de radiação para fração gel das membranas do tipo II, produzidas com 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG

A Tabela 2 e a Figura 6 mostram as características das membranas do tipo II.

TABELA 2

Características da rede polimérica das membranas do tipo II em função da dose

Dose (kGy)	Grau de equilíbrio de intumescimento ($w_s - w_d$)/ w_d	Massa molar média entre as ligações cruzadas M_c (kg/kmol)	Tamanho da rede polimérica (nm)
10	37,27	16.063	2,454
15	34,70	16.651	2,486
20	31,80	14.100	2,184
25	27,59	13.120	2,011
30	22,99	10.070	1,662
35	20,68	8.781	1,500
50	18,68	7.509	1,343
100	13,18	4.388	0,919

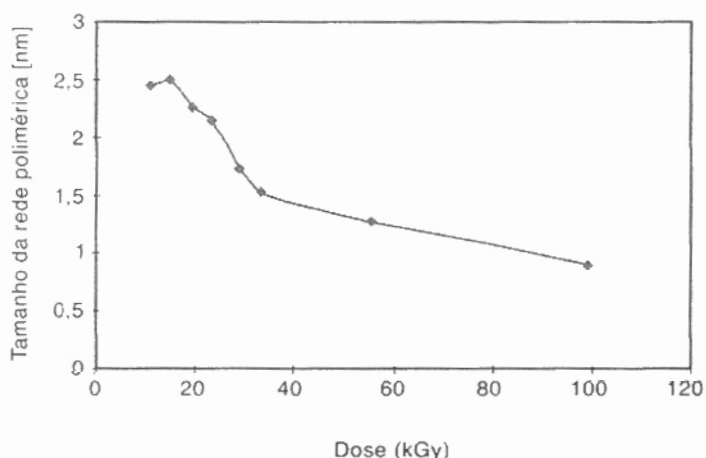


Figura 6 Tamanho da rede polimérica em função da dose de radiação para membranas do tipo II

Como nos dados obtidos para as membranas do tipo I, observa-se que, com o aumento da dose de radiação a que foram submetidos os hidrogéis, ocorre um decréscimo nos valores que exprimem o grau de equilíbrio de intumescimento, a massa molar média entre as ligações cruzadas e o tamanho da rede polimérica.

Observa-se, na concentração de PVP estudada, que o decréscimo no tamanho da rede polimérica é mais acentuado para as doses até 35kGy. Acima dessas doses, o tamanho da rede polimérica decresce a uma taxa menor e a rede torna-se mais rígida, dificultando a recombinação dos macrorradicais formados.

4 CONCLUSÕES

Por meio dos ensaios conclui-se que:

- Quanto maior a concentração de PVP contido na membrana e maior a dose de irradiação, menor é o tamanho da rede polimérica formada (maior densidade de ligações cruzadas) e menor é a absorção de água.
- A influência da variação da dose na formação de ligações cruzadas é maior do que a influência exercida pela variação da concentração de PVP.
- O tamanho da rede polimérica formada em membranas com 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG varia de 0,9 a 2,5nm, para doses de radiação entre 10 e 100kGy.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a J. M. Rosiak, E. S. R. Somessari e C. G. da Silveira, por suas contribuições neste trabalho, e a IAEA pelo suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IKADA, Y. & MITA, T. Preparation of hydrogels by radiation technique. *Radiat. Phys. Chem.*, v.19, p.633, 1977.

