



HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA E METILCELULOSE

Fauze A. Aouada ¹, Márcia R. de Moura ¹, Edvani C. Muniz ², Luiz H. C. Mattoso ^{3*}

¹ Departamento de Química da UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP; ² Departamento de Química da UEM, 87020-900, Maringá/PR; ^{3*} Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP – mattoso@cnpdia.embrapa.br

Hydrogels of polyacrylamide and methylcellulose

Hydrogels based on polyacrylamide (PAAm) and methylcellulose (MC) were prepared from acrylamide (AAm) monomer and N-N'-methylene-bisacrylamide (MBAAm) crosslinker in aqueous solution. Lyophilized, porous hydrogels were examined by scanning electron microscopy (SEM) to estimate the size and morphology of the porous hydrogels. The swelling properties of the hydrogels were also investigated to study the effect of MC incorporation on the swelling properties of the PAAm-MC hydrogels. Swelling degree results demonstrated that the presence of MC within hydrogels improves water-uptake due to the increase in hydrophilicity, what can find interesting applications in as soil conditioner.

Introdução

Hidrogéis constituem uma seleta classe de materiais poliméricos capaz de absorver enorme quantidade de água [1]. Hidrogéis são materiais constituídos por polímeros hidrofílicos formando redes tridimensionais [2]. Devido a essas características, os hidrogéis são extensivamente aplicados na área médica, como implantes [3]; lentes de contato [4]; imobilização de enzimas [5], na área agrícola como condicionador de solos [6], entre outras.

Polissacarídeos são macromoléculas naturais formadas por unidades monossacarídicas. Por ser biodegradáveis, os polissacarídeos são muito utilizados em sínteses de hidrogéis [7]. Nos últimos anos, os hidrogéis baseados em polissacarídeos vem recebendo grande atenção no setor da agricultura. Dentre os diferentes campos de pesquisas voltadas para esse setor, uma vertente emergente é a liberação controlada de insumos agrícolas a partir de hidrogéis [8,9].

O principal benefício desses sistemas é aumentar a eficiência funcional do insumo [10] sintetizado quimicamente (herbicidas, inseticidas e parasiticidas, entre outros) ou de natureza biológica, por exemplo, microorganismos com atividade específica contra uma praga alvo. Além disso, a redução no número de aplicações do pesticida reduz os riscos de toxidez para o homem, diminui as concentrações elevadas na lavoura e, portanto, a contaminação ambiental.

O objetivo de sistemas baseados em liberação controlada/prolongada é manter a concentração do substrato (por exemplo, pesticida) em uma faixa considerada ótima, onde acima da qual ela poderia ser tóxica (super dosagem) e abaixo poderia ser ineficaz, por um tempo prolongado, utilizando-se de uma única aplicação no solo [11].

Neste trabalho foram sintetizados hidrogéis potencialmente viáveis para aplicação na liberação controlada de espécies agroquímicas, baseados nos polímeros poli(acrilamida) e metilcelulose e sua morfologia foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades hidrofílicas dos hidrogéis foram analisadas através de medidas de grau de intumescimento (Q).

Experimental

Síntese dos hidrogéis de PAAm e MC

Os hidrogéis constituídos por poli(acrilamida) (PAAm) e polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo MC e agente de reticulação N'-N metileno-bis(acrilamida) (MBAAm) à $8,55 \mu\text{mol mL}^{-1}$. A concentração de N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED), utilizado como catalisador, foi mantida constante em $3,21 \mu\text{mol mL}^{-1}$. Depois de preparar a mistura, borbulhou-se N_2 na solução durante 25 minutos. Persulfato de sódio ($3,38 \mu\text{mol mL}^{-1}$) foi utilizado como iniciador da reação de polimerização via radical livre.

Análise da morfologia por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os hidrogéis intumescidos (em equilíbrio) foram congelados a $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente liofilizados [12]. Após liofilizados, os hidrogéis foram depositados no porta amostra e recobertos com uma fina camada de ouro permitindo que a superfície se tornasse eletricamente condutora. A investigação morfológica dos hidrogéis de PAAm e de PAAm com MC foram realizadas em um microscópio eletrônico Hitachi (S-4700). Todas as imagens foram adquiridas com ampliação de 200 x.

Grau de Intumescimento (Q)

As propriedades hidrofílicas dos hidrogéis foram estudadas por medidas de grau de intumescimento (Q) [13]. Os valores de Q foram obtidos por meio da razão da massa dos hidrogéis intumescidos até equilíbrio e a massa dos hidrogéis secos. Todas as medidas foram realizadas em temperatura controlada ($25,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

Parâmetros cinéticos: mecanismo de difusão (n) e constante de velocidade (K)

Os parâmetros cinéticos, mecanismo de difusão (n) e constante de velocidade (K) foram obtidos através de análises das curvas cinéticas Q vs t. Para isso utilizou-se a equação abaixo:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k t^n \quad [1]$$

onde M_t é a massa do hidrogel em um tempo t , M_∞ é a massa do hidrogel no equilíbrio, t é o tempo, k é a constante cinética e n o expoente de intumescimento.

A equação (1) é aplicada para o estágio inicial (até 60 %) da curva cinética, garantido assim que a curva plotada entre $\ln [(M_t) / (M_\infty)]$ versus $\ln t$ seja linear [14]. O expoente de intumescimento n e a constante de velocidade K foram calculados por meio dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente.

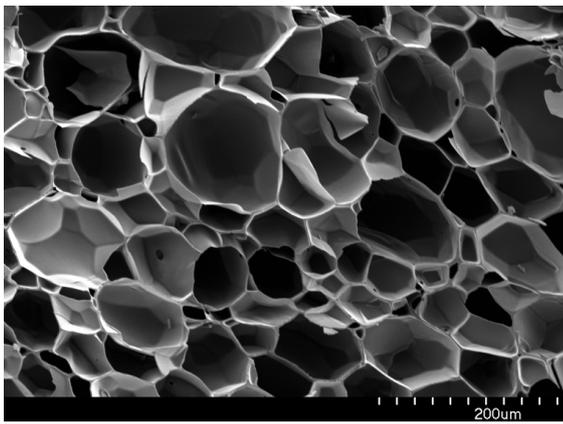
Resultados e Discussão

Análise da morfologia por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

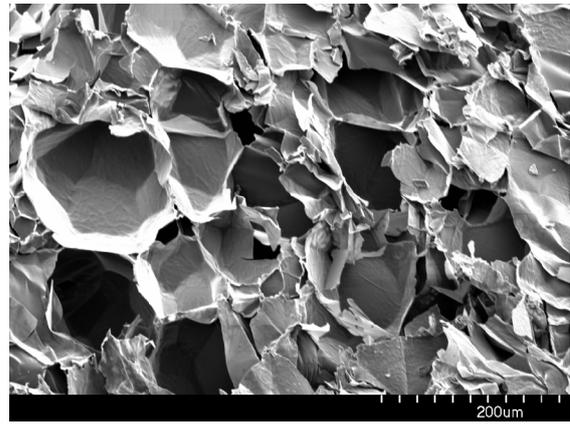
As análises morfológicas foram realizadas para investigar as estruturas dos poros formadores dos hidrogéis e comparar as modificações que os mesmos sofrem com a inserção da MC. O tamanho médio dos poros foi calculado selecionando diversas áreas totalizando média de 20 poros.

Na Figura 1a pode ser observada por MEV a distribuição dos poros do hidrogel constituído somente por cadeias de PAAm reticuladas. O tamanho médio de poros calculado para o hidrogel foi $90 (\pm 20) \mu\text{m}$. Observa-se ainda que o hidrogel é extremamente poroso possuindo formas bem definidas mas porém com uma distribuição de tamanho de poros. A Figura 1b mostra a micrografia eletrônica dos hidrogéis de PAAm com 0,5 % de MC. O tamanho médio de poros calculado foi $142 (\pm 26) \mu\text{m}$. Com a inserção de MC nas cadeias de PAAm, observa-se um significativo aumento do tamanho médio de poros e também percebe-se que a distribuição dos mesmos torna-se bastante irregular com formato foliáceo.

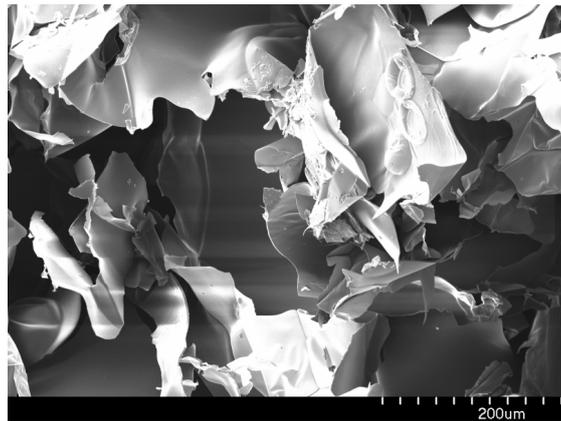
Hidrogéis sintetizados com maior quantidade de MC (1,0 %), Figura 1c, apresentam estruturas bastante foliáceas heterogeneamente distribuídas. Por essa razão, não foi possível estimar com precisão o tamanho médio dos poros para esse hidrogel utilizando a técnica de MEV. No entanto, é bastante visível o aumento no tamanho médio dos poros e também a perda do formato e distribuição características do hidrogel de PAAm, mostrado na Figura 1a. Micrografias de hidrogéis sintetizados baseados em polissacarídeos possuem formato foliáceos bastante semelhantes aos obtidos para hidrogéis com MC. Moura et al [15] obteve-se imagens foliáceas semelhantes para hidrogéis sintetizados a partir do polissacarídeo biodegradável alginato de cálcio. Wang et al [16] estudando hidrogéis de sulfato de condroitina reticulada com eter de diglidila obteve morfologia semelhante com tamanho de poros na faixa de 50 a 200 μm .



(a)



(b)



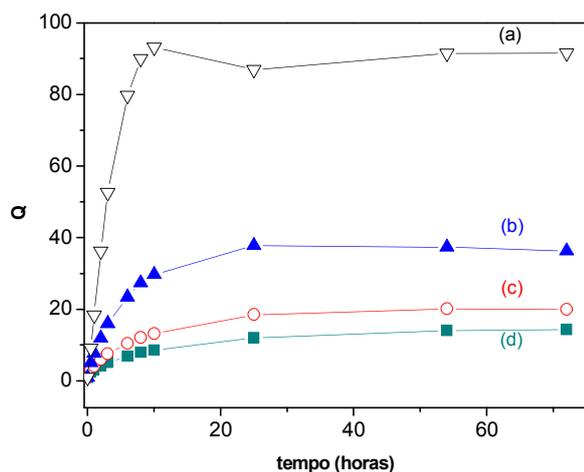
(c)

Figura 1: Micrografia, obtidas por MEV, dos hidrogéis sintetizados: (a) PAAm; PAAm com (b) 0,5 % e (c) 1,0 % de MC, liofilizados após intumescimento a 25,0 °C. Todas as micrografias possuem ampliação de 200 x.

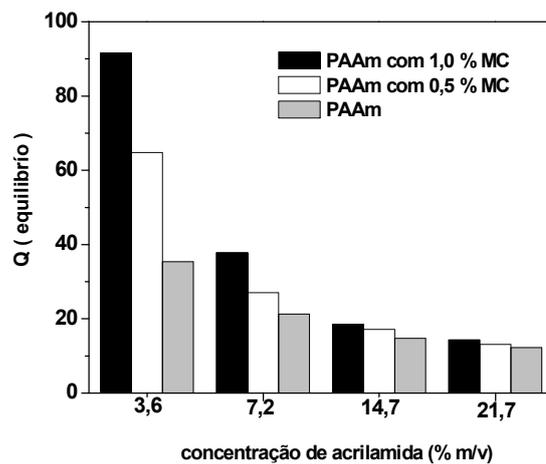
Grau de Intumescimento (Q)

Foram obtidos hidrogéis a partir de quatro diferentes concentrações de AAm (% m/v): 3,6; 7,2; 14,7 e 21,7 na solução de partida em que os hidrogéis foram obtidos. Para cada concentração de AAm foram estudadas duas concentrações de MC (% m/v): 0,5 e 1,0. A hidrofiliicidade dos hidrogéis foi analisada por meio de curvas cinéticas de grau de intumescimento em função de tempo (Q vs. t) na temperatura de 25,0 °C. Para a obtenção dos valores de Q em equilíbrio, foi tomado como base a não variação da massa do hidrogel, imerso em água, por um período de 24 horas.

Os valores de Q para hidrogéis sintetizados com 1,0 (% m/v) intumescidos em água destilada, são mostrados na Figura 2a. Na Figura 2b são mostrados os valores de Q (intumescidos até atingir o equilíbrio) em função da concentração de AAm para os diferentes hidrogéis estudados.



(a)



(b)

Figura 2a: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis sintetizados com 1,0 % (m/v) de MC: (a) 3,6; (b) 7,2; (c) 14,7 e (d) 21,7 % de AAm (m/v) em água destilada, com temperatura controlada de 25,0 °C. 2b: Dependência dos valores de Q (equilíbrio) em função da concentração de acrilamida para hidrogéis de PAAm e hidrogéis com 0,5 e 1,0 % (m/v) em água destilada, com temperatura controlada de 25,0 °C.

Para hidrogéis constituídos apenas de PAAm, os valores de Q obtidos foram de: 35,4; 21,2; 14,7 e 12,2, para as concentrações de AAm iguais a 3,6; 7,2; 14,7 e 21,7, respectivamente. Para hidrogéis de PAAm com 0,5 % de MC, os valores de Q obtidos foram de: 64,7; 27,0; 17,1 e 13,1. Os hidrogéis de PAAm com 1,0 % de MC apresentaram valores de Q iguais a 91,6; 37,8; 18,5; 14,3, para as respectivas concentrações de AAm citadas acima. Pode-se observar que Q diminui abruptamente com o aumento da concentração de AAm. A diminuição de Q pode ser explicada pelo aumento na concentração de AAm utilizada na síntese, que provoca um aumento na rigidez das cadeias poliméricas e conseqüentemente uma menor capacidade volumétrica de absorção de água [17]. Observa-se ainda, para uma dada concentração de AAm, que Q aumenta com o aumento da concentração de MC. Isso é atribuído ao aumento da hidrofilicidade do hidrogel ocasionado pela incorporação de grupamentos hidroxila proveniente da MC. Rodrigues et al [18] observou comportamento similar ao estudar o processo de intumescimento de hidrogéis sintetizados a partir de PAAm e poli(ácido γ -gutâmico). Observa-se ainda que o aumento nos valores de Q é mais evidenciado em baixas concentrações de AAm, 3,6 e 7,2 % (m/v). Um outros aspecto que também contribui para o aumento do grau de intumescimento é que a presença de MC no interior do hidrogel aumenta o tamanho médio de poros, como observado nas micrografias obtidas por MEV. Poros maiores permitem a entrada de maiores quantidades de água e, possivelmente, uma maior velocidade de entrada de água para o interior do hidrogel. Deve ser também enfatizado que a MC não está reticulada (trata-se portanto, de um hidrogel semi-IPN) e a mobilidade das cadeias de MC

induz também maior grau de intumescimento. A estrutura foliácea observada nas morfologias de hidrogéis com MC é resultante da mobilidade das cadeias de MC no interior do hidrogel que podem se associar formando tal estrutura, possivelmente por interações específicas entre grupos presentes na MC. Nessas condições as cadeias poliméricas formadoras dos hidrogéis são mais elásticas permitindo que um maior volume de água seja difundido para dentro dos hidrogéis, comportamento que é facilitado pela grande quantidade de grupamentos hidroxilas presentes nas cadeias do polímero MC.

Parâmetros cinéticos: mecanismo de difusão (n) e constante de velocidade (K)

Para hidrogéis em formato cilíndrico, $n = 0,45-0,50$ corresponde à difusão Fickiana, n diferente desses valores indica que a difusão é do tipo não Fickiana. Sendo que para $0,5 < n < 1,0$ ocorre difusão da água por transporte anômalo e $n = 1,0$ ocorre difusão por relaxamento das redes dos hidrogéis. No caso de transporte anômalo, o processo de difusão é governado tanto pela difusão como pela relaxação das cadeias do hidrogel [19,20].

Os valores de dos parâmetros cinéticos n e K obtidos para hidrogéis sintetizados com 1,0 (% m/v) são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos obtidos do processo de intumescimento dos hidrogéis de PAAm sintetizados com 1,0 (% m/v) de MC.

Concentração de AAm (% m/v)	n	K (h ⁻¹)
3,6	0,89	18,2
7,2	0,60	7,85
14,7	0,49	4,31
21,7	0,43	3,21

Observa-se que para altas concentrações de AAm, a difusão da água para o interior dos hidrogéis segue o modelo de difusão Fickiana. Isso pode ser explicado pelo baixo grau de intumescimento (elevada densidade de reticulação das cadeias de AAm). Já em baixas concentrações de AAm, o modelo que melhor representa o processo difusional da água é o modelo de transporte anômalo. Pode-se perceber ainda que o aumento da concentração de AAm provoca diminuição significativas nos valores de K , mostrando forte proporcionalidade entre K e concentração de AAm.

Conclusões

Foi possível obter, hidrogéis a partir da polimerização/reticulação de acrilamida em solução contendo o polissacarídeo biodegradável metilcelulose em diferentes combinações. O fenômeno de intumescimento nos diferentes hidrogéis sintetizados foram estudados em função da concentração

de acrilamida e metilcelulose. Os resultados demonstraram que os valores de Q, (que estão diretamente relacionados à hidrofiliidade) variaram de 10 a 95. Ainda, a presença de metilcelulose deixa a matriz polimérica mais hidrofílica e aumenta o tamanho de poros o que conduz a maiores graus de intumescimento. A alta hidrofiliidade e o controle dessa propriedade indicam que esses novos hidrogéis são potencialmente viáveis para aplicação em sistemas carreadores para liberação controlada e/ou prolongada de espécies agroquímicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (pelas bolsas de doutorado e produtividade em pesquisa concedidas), a Embrapa (programa Labex e projeto MP1) e a FINEP pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. N. A. Peppas, *Hydrogels in medicine and pharmacy, properties and applications*, Boca Raton: CRC Press, New York, 1987.
2. A. S. Hoffman *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2002, 43, 3.
3. D. F. Williams, *Concise encyclopedia of medical and dental materials*, Oxford, England: Pergamon Press, 1990.
4. H. A. Ketelson, D. L. Meadows, R. P. Stone *Colloids Surf., B* 2005, 40, 1.
5. A. B. Moustafa, T. Kahil, A. Faizalla *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 76, 594.
6. A. Hüttermann, M. Zommodi, K. Reise *Soil & Tillage Research* 1999, 50, 295.
7. E.-R. Kenawy, M. A. Sakran *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3726.
8. A. K. Bajpai, A. Giri *React. Funct. Polym.* 2002, 53, 125.
9. I. Alemzadeh, M. Vossoughi *Chem. Eng. Process* 2002, 41, 707.
10. A. K. Bajpai, A. Giri *Carbohydr. Polym.* 2003, 53, 271.
11. N. B. Graham *Chem. Ind.* 1990, 15, 482.
12. F. A. Aouada, M. R. de Moura, P. R. G. Fernandes, A. F. Rubira, E. C. Muniz *Eur. Polym. J.* 2006, 41, 2134.
13. F.-M. Chen, Y.-M. Zhao, H.-H. Sun, T. Jin, Q. -T. Wang, W. Zhou, Z.-F. Wu, Y. Jin *J. Controlled Release* 2007, 118, 65.
14. H. Wang, Z. Wang, B. Zhu. *React. Funct. Polym.* 2007, 67, 225.
15. M. R. de Moura, M. R. Guilherme, G. M. Campese, E. Radovanovic, A. F. Rubira, E. C. Muniz *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 2845.
16. S.-C. Wang, B.-H. Chen, L. -F Wang, J. -S. Chen *Int. J. Pharm.* 2007, 329, 103.
17. F. A. Aouada, M. R. de Moura, P. R.G. Fernandes, H. Mukai, A. C. F. da Silveira, R. Itri, A. F. Rubira, E. C. Muniz *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 2781.
18. D. E. Rodríguez, J. Romero-García, E. Ramírez-Vargas, A. S. Ledezma-Pérez, E. Arias-Marín *Mater. Lett.* 2006, 60, 1390.
19. P. L. Ritger, N. A. Peppas *J. Controlled Release* 1987, 5, 37.
20. K. Nam, J. Watanabe, K. Ishihara *Inter. J. Pharm.* 2004, 275, 259.