

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ARGILA MMT NA PREPARAÇÃO DE BIOHIDROGEL A BASE DE POLÍMEROS NATURAIS

M.P.M. Costa, I.L.M.Ferreira*

Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier,
524, PHLC, sala 310, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, 20550-900

[*ivanamello@uerj.br](mailto:ivanamello@uerj.br)

RESUMO

Neste estudo, biohidrogéis foram produzidos a partir da combinação de dois polissacarídeos (alginato de sódio e quitosana). Foram variadas as concentrações dos polissacarídeos (0,5 a 3 % m/m) e de argila (0,5 e 2,0%). Foi utilizado CaCl_2 como agente reticulante. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria (estabilidade térmica), FTIR (composição química), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difratometria de raios-X. O presente trabalho tem como principal objetivo estudar a influência dos diferentes teores de argila no biohidrogel produzido. Na presença de argila, uma morfologia diferenciada foi observada por SEM. O grau de intumescimento foi avaliado em função da composição de cada mistura e da presença de argila, sendo observadas influências significativas na absorção de água, havendo um maior inchamento do hidrogel quando o teor de argila foi aumentado. Os espectros de FTIR mostraram a presença das bandas características de cada polissacarídeo, bem como da argila. O DRX mostrou que os biohidrogéis apresentaram comportamento amorfo.

Palavras chaves: alginato de sódio; quitosana; argila; morfologia; agentes reticulantes.

INTRODUÇÃO

Materiais a partir de fontes renováveis estão atraindo uma atenção cada vez maior em uma variedade de campos, como forma de alcançar o desenvolvimento sustentável. Formados pela reticulação de polímeros hidrofílicos, os hidrogéis são constituídos por uma ou mais redes poliméricas tridimensionais, constituídas por cadeias macromoleculares interligadas^(1,2). Podem ser formados tanto por polímeros naturais como por polímeros sintéticos. São classificados como neutro ou iônico, dependendo da natureza dos grupos lateralmente ligados às cadeias poliméricas^(3,4). A capacidade de reter grandes quantidades de água dentro de sua estrutura é, sem dúvida, a característica que faz com que muitas aplicações diferentes tenham sido sugeridas para os hidrogéis⁽⁵⁾. Os polímeros naturais, além de serem atóxicos e hidrofílicos, não necessitando assim de solventes orgânicos para sua solubilização,

são bastante atrativos em virtude de apresentarem biodegradabilidade e biocompatibilidade ⁽⁶⁾. Neste trabalho, biohidrogéis foram produzidos a partir da mistura de alginato de sódio (polissacarídeo aniônico com estrutura linear, extraído de diferentes espécies de macroalgas (ALG)) e quitosana (polissacarídeo amino, derivado do processo de desacetilação da quitina (QUI)), com e sem agente reticulante (CaCl_2) e a incorporação de argila (Cloisite 10A) ^(7,8). A argila tem despertado grande interesse por apresentar vantagens como o baixo custo e a melhoria das propriedades dos hidrogéis compósitos como, por exemplo, aumento da estabilidade térmica, da capacidade de absorção e da velocidade de absorção de água ⁽⁹⁾. O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da adição de argila ao biohidrogel, por meio da avaliação do grau de intumescimento em função da composição de cada mistura, da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM), da composição química por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e do comportamento amorfo por difratometria de raios-X (DRX).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas três séries de hidrogéis (H1, H2 e H3). Cada série diz respeito às concentrações das soluções de alginato de sódio (ALG) de 0,5 e 3% (VETEC) e quitosana (QUI) de 0,5 a 1,5% (POLYMAR). As soluções foram misturadas de forma a obter uma composição de razão em massa dos polissacarídeos de (ALG/QUI = 2/1). Em seguida, adicionou-se em uma das composições o agente reticulante e em outra a argila (Cloisite 10A). A mistura final foi deixada sob agitação por 5 minutos, e depois deixada em repouso por 24 horas a temperatura ambiente. As amostras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 40°C por 24 horas. A Tabela 1 mostra as condições reacionais que foram variadas.

Tabela 1 – Variáveis reacionais

Amostras	Concentração das soluções (% m/v)		Composição dos hidrogéis ALG:QUI (% m/m)	Argila (%)	CaCl_2 (mL)	Tempo de reticulação (horas)
	[ALG]	[QUI]				
H1 com CaCl_2	0,5	0,5	2:1		1,0	24
H1 com argila	0,5	0,5	2:1	0,5		24
H1 com argila	0,5	0,5	2:1	2,0	-	24
H2 com CaCl_2	3,0	1,0	2:1	-	1,0	24
H2 com argila	3,0	1,0	2:1	0,5	-	24
H2 com argila	3,0	1,0	2:1	2,0	-	24
H3 com CaCl_2	3,0	1,5	2:1	-	1,0	24
H3 com argila	3,0	1,5	2:1	0,5	-	24
H3 com argila	3,0	1,5	2:1	2,0	-	24

Grau de intumescimento

Para determinação do grau de intumescimento, os hidrogéis secos foram pesados e colocados em béckers de 50 mL. Em seguida, foi adicionado um volume de água destilada suficiente para cobrir toda a amostra. As amostras foram submetidas a tempos variados de intumescimento (1 hora, 3 horas, 6 horas e 24 horas). O grau de intumescimento (GI) foi calculado conforme Equação A.

$$GI = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{Eq. (A)}$$

Onde “ M_t ” é a massa da amostra inchada no tempo t , e M_0 é a massa inicial da amostra antes do inchamento.

Estabilidade térmica

O comportamento de degradação térmica dos hidrogéis foi analisado em equipamento de termogravimetria - TGA Q500 V20. Build39, na faixa de temperatura de 20 a 900°C, com razão de aquecimento de 20°C/min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

Composição química

A caracterização dos biohidrogéis foi realizada num espectrômetro FTIR Perkin Elmer spectrum 1000, sendo analisada na faixa espectral de 4000 – 400cm⁻¹. Nesta frequência a radiação do infravermelho, quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura do material.

Caracterização morfológica

A morfologia dos hidrogéis foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), em equipamento Jeol JSM 6460LV, com voltagem de operação de 15Kv.

Difratometria de raios-X

As estruturas cristalina/amorfa dos biohidrogéis foram analisadas em um difratômetro de raios-X (DRX), com fonte de radiação de CuK α , a 40kV operando no comprimento de onda de 1,542Å.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de intumescimento de um hidrogel é governado por forças físicas e químicas que induzem a entrada de líquido na matriz, sendo que o equilíbrio de intumescimento é atingido quando estas forças são balanceadas pela resposta elástica das cadeias constituintes de sua matriz, que é uma força que se opõe ao intumescimento ⁽¹⁰⁾. A Figura 1 apresenta o perfil de intumescimento das amostras produzidas. O tempo de intumescimento (1, 3, 6 e 24 horas) dos hidrogéis foi avaliado para cada amostra.

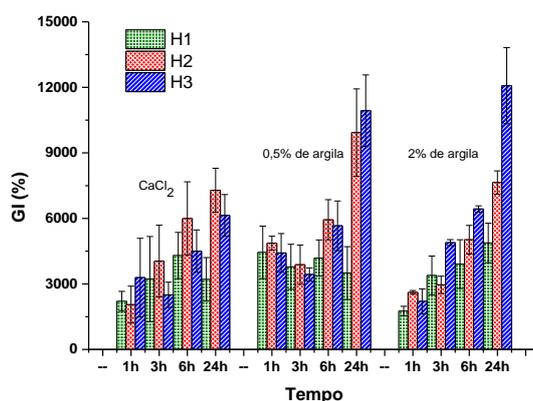


Figura 1. Grau de intumescimento das amostras

De uma forma geral, os hidrogéis preparados com uma maior concentração de alginato de sódio apresentaram maior grau de intumescimento, provavelmente devido a presença de cadeias poliméricas não reticuladas, ocasionando assim, a formação de uma rede semi-IPN e, por consequência, hidrogéis com maior capacidade de absorção. Nas composições contendo o reticulante CaCl₂ um menor percentual de absorção foi observado, devido à presença dos íons Ca²⁺ os quais podem complexar com os grupos carboxílicos dos polissacarídeos e, assim formar ligações eletrostáticas intermoleculares ocasionando um aumento do grau de reticulação do hidrogel, consequentemente, um menor intumescimento. Na presença de argila, o grau de intumescimento apresentou um aumento significativo na maioria das amostras. Provavelmente isso ocorreu em virtude do caráter hidrofílico da argila, o que corrobora com a absorção de água pelos hidrogéis ⁽¹¹⁾. A Tabela 2 mostra os parâmetros de perda de massa, temperatura inicial de degradação (T_{onset}) e a temperatura na qual a velocidade

de degradação é máxima (T_{max}) dos polissacarídeos, da argila e dos biohidrogéis.

Tabela 2 – Valores das temperaturas de degradação

Amostras	Temperatura de decomposição	
	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
Alginato de sódio	262	717
Quitosana	275	652
Argila	187	672
A:Q+CaCl ₂	271	691
A:Q+0,5%de argila	264	792
A:Q+2%de argila	279	841

Os resultados revelaram que a temperatura de degradação aumentou (Tabela 2), ao adicionar a argila às amostras, proporcionando assim, uma maior estabilidade térmica aos hidrogéis.

Os biohidrogéis obtidos apresentaram morfologia diferenciada. A adição de argila forneceu ao material uma morfologia mais espessa (Figura 2).

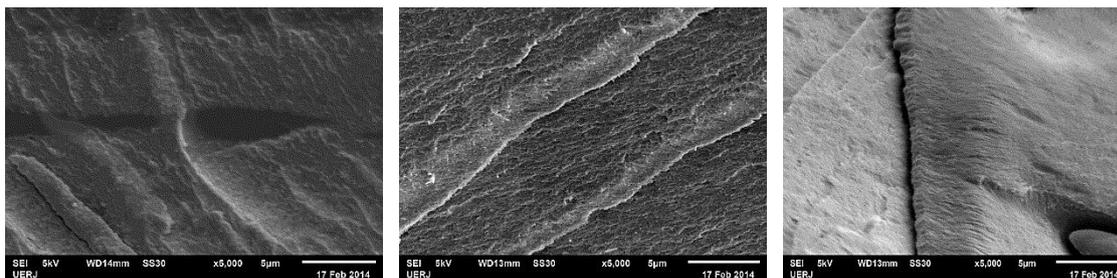


Figura 2. Micrografias de SEM dos biohidrogéis: (a) A:Q + CaCl₂; (b) A:Q + 0,5% de argila; (c)A:Q + 2% de argila.

A Figura 3 apresenta o difratograma dos polissacarídeos puros, da argila e das composições.

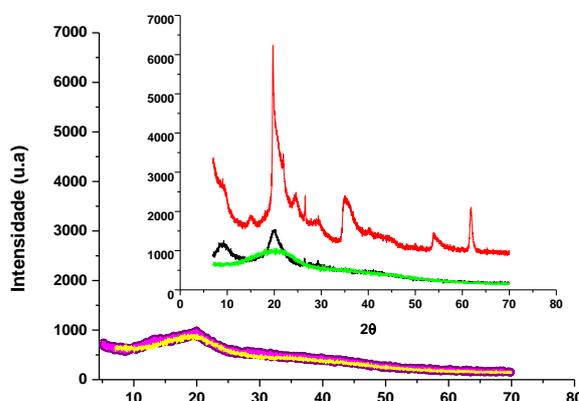


Figura3. DRX: ■ argila; ■ quitosana; ■ alginato de sódio; ■ A:Q + CaCl₂; ■ A:Q + 0,5% de argila ; ■ A:Q + 2% de argila.

Foi observado que os biohidrogéis tiveram o mesmo perfil, onde se observa o comportamento amorfo desses materiais. Fica evidente o desaparecimento dos picos referentes à argila e à quitosana, provavelmente, isso ocorreu em virtude das interações ocorridas entre os polissacarídeos, bem como, da boa dispersão da argila no biohidrogel. A fim de verificar alguma interação química entre as composições, espectros de infravermelho da quitosana, alginato de sódio, argila e dos biohidrogéis são mostrados na Figura 4.

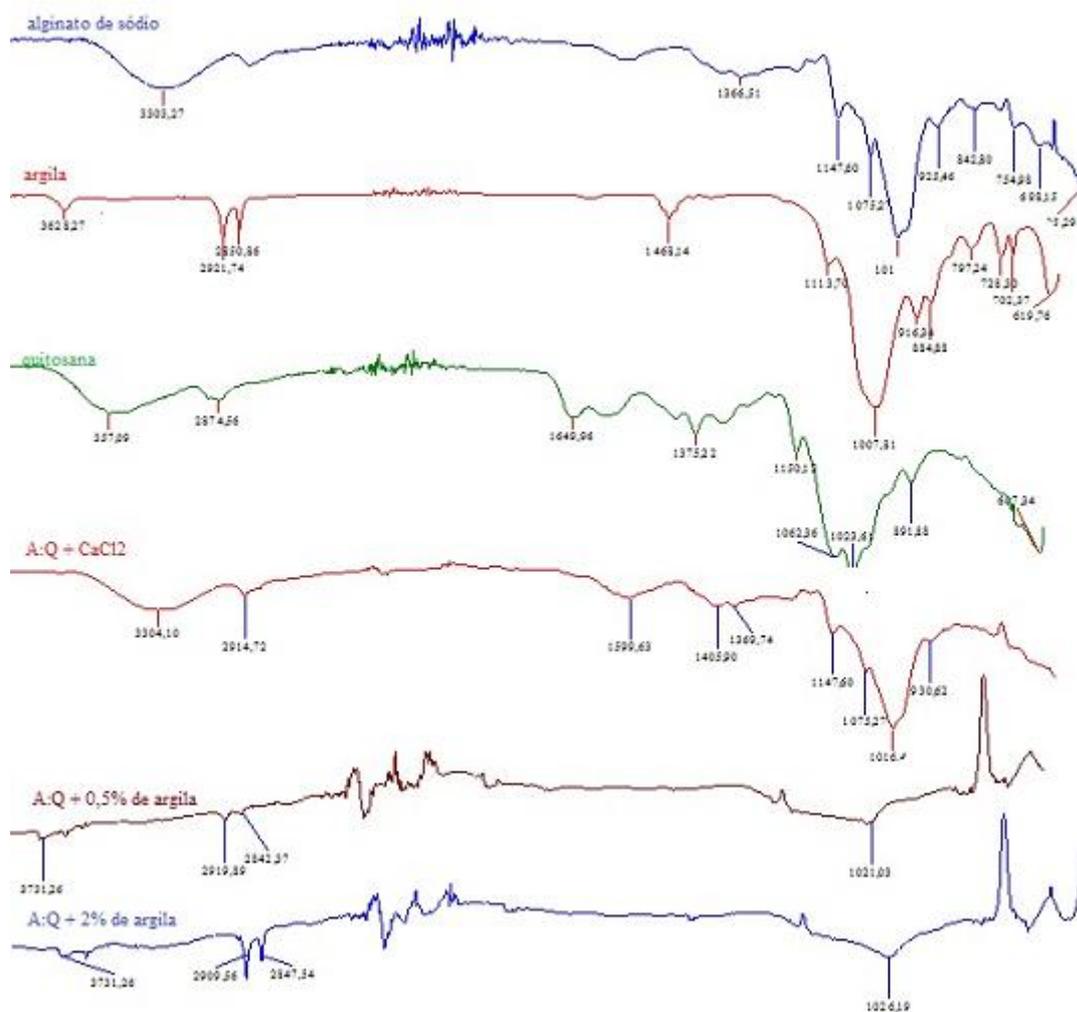


Figura4. Espectros de FT-IR dos polissacarídeos, da argila e dos biohidrogéis.

Os espectros mostrados na Figura 4 apresentaram mudanças significativas nas amostras de biohidrogéis com a incorporação da argila. A banda de baixa intensidade a 3628 cm^{-1} , existente no espectro da argila, é referente a pouca quantidade de Al-Al-OH. Nos biohidrogéis preparados com argila, é verificado um deslocamento desta banda para 3731 cm^{-1} . A banda intensa a 1008 cm^{-1} , no espectro da argila, é atribuída ao Si-O⁽¹²⁾. Nas composições (A:Q+0,5% e A:Q+2%

de argila), pode-se observar um deslocamento com significativa diminuição de intensidade desta banda. Em torno de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ uma larga banda pode ser observada nas amostras dos polissacarídeos puros, correspondente ao estiramento vibracional da OH e ao estiramento simétrico e assimétrico referente à ligação N-H do grupo amino. Um pequeno deslocamento (3304 cm^{-1}) foi observado no biohidrogel com o reticulante (CaCl_2). A banda entre $1600\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$, no espectro do alginato de sódio, é devido ao grupo carbonila (C=O), e a banda em 1650 cm^{-1} , no espectro da quitosana, é devido ao deslocamento angular do N-H. Nas composições com argila ocorreu um desaparecimento dessas bandas, enquanto que na composição com o reticulante (CaCl_2) ocorreu uma diminuição de intensidade. Essas mudanças mostram a formação do biohidrogel à base de alginato de sódio e quitosana como resultado da interação química entre as cargas negativas do alginato e as cargas positivas da quitosana.

CONCLUSÕES

Foram preparados biohidrogéis à base de alginato de sódio e quitosana. Os hidrogéis preparados com a adição de argila apresentaram tendência ao aumento no grau de intumescimento, na maioria das amostras. Uma maior estabilidade térmica e uma morfologia diferenciada foram observadas nos biohidrogéis quando a argila foi incorporada. Os difratogramas mostraram que os biohidrogéis apresentaram um comportamento amorfo, bem como, uma possível dispersão da argila. Os espectros de FT-IR comprovaram a interação química entre as composições.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pelo auxílio financeiro; à Teadit, pelas análises de FTIR e ao LARE-DRX/UFF, pelas análises de DRX.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVAREZ-LORENZO, C.; BLANCO-FERNANDEZ, B.; PUGA, A.M.; CONCHEIRO, A. ***Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews, Spain, v.65 (9), p. 1148-1171, 2013.***
2. BAYSAL, K.; AROGUZ, A. Z.; ADIGUZEL, Z.; BAYSAL, B. M. ***Chitosan/alginate crosslinked hydrogels: Preparation, characterization and application for cell growth purposes. International Journal of Biological Macromolecules, Turkey, v. 59, p 342– 348, 2013.***

3. AOUADA, F. A.; MOURA, M. R.; MENEZES, E. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; MATTOSO, L. H. C. ***Síntese de Hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. Revista Brasileira de Ciência do Solo, p. 1643-1649, 2008.***
4. MOURA, M. R.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. ***Hidrogéis Semi-IPN Baseados em Rede de Alginato-Ca²⁺ com PNIPAAm Entrelaçado: Propriedades Hidrofílicas, Morfológicas e Mecânicas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, (2), p. 132-137, 2008.***
5. HOARE, T.R.; KOHANE, D.S. ***Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. Polymer, v.49, (8), p.1993-2007, 2008.***
6. ASSIS, O.B.G.; SILVA, V.L. ***Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, (4), p. 223-228, 2003.***
7. HARAGUCHI, K.; TAKEHISA, T. ***Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling Properties. Adv. Mater., v. 14, p.1120-1124, 2002.***
8. LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. ***Alginate: properties and biomedical applications. Prog.in Polym.r Sci. v. 37,(1), p. 106-126, 2012.***
9. ZHANG, F.J.; CHENG, G.X.; YING, X.G. ***Emulsion and macromolecules templated alginate based polymer microspheres. Reactive and Functional Polymers, v.66,(7), p.712-719,2006.***
10. BRITO, C.W. Q; RODRIGUES, F. H. A.; MUNIZ, E. C.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D. ***Síntese e caracterização de hidrogéis caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida, acrilatos e caulim:efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. Quim. Nova, Brasil, v. 36, [1], p. 40-45, 2013.***
11. LIU, K. H.; LIU, T.L.; CHEN, S. Y.; LIU, D. M. ***Drug release behavior of chitosan-montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation. Acta Biomater, Taiwan, v.4, p. 1038-1045, 2008.***
12. ILIESCU, R. I.; ANDRONESCU, E.; GHITULICA, C.D.; VOICUA, G.; FICAI, A.; HOTETEU, M. ***Montmorillonite-alginate nanocomposite as a drug delivery system – incorporation and in vitro release of irinotecan. International Journal of Pharmaceutics, v.463, p.184– 192, 2014.***

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ADDITION OF MMT CLAY IN THE PREPARATION OF BIOHIDROGEL BASED NATURAL POLYMERS

ABSTRACT

In this study, biohydrogels were produced from the combination of two polysaccharides (chitosan and sodium alginate). The concentrations of polysaccharide (0.5 to 3% m / m) and clay (0.5 and 2.0%) were varied. CaCl₂ was used as a crosslinking agent. The samples were characterized by thermogravimetry (thermal stability), FTIR (chemical composition), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction. The present work aims to study the influence of different clay content in biohydrogel produced. In the presence of clay, a differentiated morphology was observed by SEM. The degree of swelling was evaluated as a function of the composition of each mixture. The presence of clay caused a significant swelling of the hydrogel on the water absorption when the clay content was increased. The FTIR spectra showed the presence of characteristic bands of each polysaccharide, and the clay. The XRD showed that the amorphous presented biohidrogéis behavior.

Keywords: sodium alginate; chitosan; clay; morphology; crosslinkers.