



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

HIDROGÉIS DE PVA-NaCMC PARA APLICAÇÃO EM CURATIVOS

Danyelle Rodrigues da Costa

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira.

Orientadores: Gloria Almeida Soares

Renata Nunes Oliveira

Rio de Janeiro

Agosto 2012

HIDROGÉIS DE PVA-NaCMC PARA APLICAÇÃO EM CURATIVOS

Danyelle Rodrigues da Costa

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Gloria Almeida Soares, D.Sc.

Prof. Beatriz Guitton Renaud Baptista de Oliveira, D.Sc.

Eng. Renata Nunes Oliveira, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO de 2012

Costa, Danyelle Rodrigues da

Hidrogéis de PVA-NaCMC para aplicação em curativos / Danyelle Rodrigues da Costa - Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

x, 30 p.: il.; 29,7cm

Orientador: Gloria de Almeida Soares

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2012.

Referencias Bibliográficas: p. 26-30.

1. PVA 2. NaCMC 3. Curativos.

I. Soares, Gloria de Almeida. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia de Materiais. III. Hidrogéis de PVA-NaCMC para aplicação em curativos.

"A mente é a precursora de todos os acontecimentos."

Buda

*"Tudo pode ser
Se quiser será
O sonho sempre vem,
Pra quem sonhar."*

Michael Sullivan

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Charles da Costa e Lucia Rodrigues e ao meu irmão, Hugo Rodrigues, por todo apoio e carinho durante minha trajetória na faculdade.

À Sasha e Beethoven *in memoriam*, Caco, Twigly e Lara por me lembrarem todos os dias o real significado da felicidade.

Ao meu namorado Lafaete Junior por todo amor, incentivo e momentos de descontração.

À minha família e amigos pelo apoio e compreensão nos momentos de estudo.

Às professoras Gloria Soares e Beatriz Guitton pela oportunidade.

À Renata Nunes por toda sua paciência, orientação, dedicação e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Biomateriais e aos Técnicos por toda a ajuda.

À Farmácia da UFF pelo fornecimento da carboximetilcelulose.

Aos professores e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro por todo o conhecimento e pela infra-estrutura.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira de Materiais.

Hidrogéis de PVA/NaCMC para aplicação em curativos

Danyelle Rodrigues da Costa

Agosto/2012

Orientador: Gloria Almeida Soares

Curso: Engenharia de Materiais

Carboximetilcelulose é um polímero bem estabelecido para o auxílio no tratamento de feridas, tais como úlceras venosas. Sua alta capacidade de intumescimento, transparência e biocompatibilidade permitem e auxiliam a cura. Seu baixo custo e possibilidade de formação de hidrogel para preenchimento de feridas profundas acarretaram o aumento do uso da NaCMC na área da saúde. Hidrogéis de poli(álcool vinílico) são bem estabelecidos na aplicação como curativos para feridas, devido à suas propriedades de intumescimento, resistência mecânica e por ser atóxico e transparente. A NaCMC vem sendo empregada como um hidrogel (na forma de pasta), enquanto o PVA é utilizado como hidrogel na forma de filme. O presente estudo visa à obtenção de filmes (hidrogéis) a partir de blendas poliméricas PVA-NaCMC que aliarão transparência, resistência mecânica e capacidade de intumescimento do PVA com o alto grau de intumescimento e baixo custo da NaCMC. Os filmes produzidos foram analisados via ensaio de intumescimento em PBS; a análise microestrutural foi realizada via DRX e FTIR; a análise morfológica foi obtida por MEV; a análise térmica foi realizada via DSC; o meio de intumescimento foi analisado via UV-Vis; o comportamento mecânico foi estudado através de DMA. Foram obtidos filmes porosos, que apresentaram capacidade de intumescimento no equilíbrio de aproximadamente 600%, adequados à futura aplicação como curativo.

Palavras-chave: hidrogel, PVA, NaCMC, curativos

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for degree of Material Engineer.

Hydrogels of PVA-NaCMC for use in wound healing

Danyelle Rodrigues da Costa

August/2012

Advisor: Gloria Almeida Soares

Course: Materials Engineering

Carboxymethyl cellulose is a well established polymer, useful in the treatment of wounds such as venous ulcers. Its high swelling capacity, transparency and biocompatibility allow, and assist, healing. Its low cost and possibility of forming hydrogel to fill deep wounds led the increase use of NaCMC in health. Hydrogels of poly (vinyl alcohol) are well established as wound dressings because of their swelling properties, mechanical strength, non-toxicity and transparency. NaCMC has been used as hydrogel in the paste form, while the PVA is used as hydrogel in the form of film. The present study aims to obtain films (hydrogels) from PVA-NaCMC polymer blends combining transparency, mechanical strength and capacity of swelling of PVA with the high degree of swelling and the low cost of NaCMC. The films were analyzed by assay of swelling in PBS; the microstructural analysis was carried out by XRD and FTIR and the morphological analysis was obtained by SEM; thermal analysis was performed by DSC; the swelling media were analyzed through UV-Vis; the mechanical behavior was studied by DMA. Porous films were obtained which were capable of swelling in the balance of approximately 600%, suitable for future use in wound dressing.

Keywords: hydrogel, PVA, NaCMC, dressings

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. POLI (ÁLCOOL VINÍLICO).....	2
2.2. CARBOXIMETILCELULOSE.....	3
2.3. HIDROGÉIS.....	4
2.4. HIDROGÉIS COMO CURATIVOS.....	4
3. MATERIAIS E MÉTODOS	9
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1. INTUMESCIMENTO.....	12
4.2. DRX.....	13
4.3. FTIR.....	15
4.4. MEV.....	17
4.5. UV-VIS.....	18
4.6. DSC.....	19
4.7. DMA.....	21
5. CONCLUSÕES	25
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produção do PVA - Retirada de OLIVEIRA [1]	2
Figura 2 - Estrutura da NaCMC - Retirada de BISWAL [5]	3
Figura 3 - Grau de intumescimento dos filmes obtidos.	12
Figura 4 - DRX da NaCMC e dos filmes de PVA e de PVA-NaCMC obtidos.	13
Figura 5 - FTIR dos polímeros PVA e NaCMC e dos filmes PVA-NaCMC.	15
Figura 6 - MEV dos filmes obtidos: (a) PVA, (b) PVA-NaCMC 9/1, (c) PVA-NaCMC 8/2.	17
Figura 7 - Filme com cristais depositados em sua superfície.	18
Figura 8 - Espectros de UV-Vis dos meios de intumescimento dos filmes após 7 dias.	18
Figura 9 - DSC das blendas obtidas.	20
Figura10 - DMA PVA.	22
Figura 11 - DMA PVA-NaCMC 9/1.	22
Figura 12 - DMA PVA-NaCMC 8/2.	23

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho de cristalito calculado a partir da largura a meia altura usando-se a equação de Sherrer.	14
Tabela 2 – Comparação das bandas identificadas nas amostras com dados da literatura.	16
Tabela 3 - Valores obtidos a partir das curvas de DSC.	20
Tabela 4 - Dados obtidos a partir de ensaio dinâmico-mecânico.	21

1. INTRODUÇÃO

Há relatos sobre o uso de curativos para tratamento de feridas desde a era egípcia, denotando que há milênios o homem busca a cura. Atualmente o avanço de pesquisas científicas na área de biomateriais como curativos é pertinente, em especial no Brasil, pois existe a necessidade do desenvolvimento de produtos eficazes e de baixo custo para o sistema público brasileiro.

Hidrogel é uma rede tridimensional composta por polímeros reticulados, com capacidade de intumescimento em meios aquosos, onde a rede polimérica impede que a integridade estrutural do hidrogel seja desfeita. Pode ser usado como curativo, pois mantém o tecido hidratado e absorve a umidade proveniente do exsudato da ferida, propiciando a regeneração celular.

O poli(álcool vinílico) é uma opção como componente de hidrogéis devido à sua biocompatibilidade e propriedades como resistência mecânica e capacidade de formação de filmes. Em contrapartida, a carboximetilcelulose sódica, que também é biocompatível, apresenta vantagens para ser utilizada em hidrogéis, como alta capacidade de intumescimento e baixo custo.

O desenvolvimento de hidrogéis compostos por blendas de PVA e NaCMC é conveniente uma vez que reuniria propriedades do PVA e da NaCMC de forma a originar um hidrogel de baixo custo, com alta capacidade de intumescimento e relativamente resistente, viável para aplicação em curativos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)

Poli(álcool vinílico) é um polímero de estrutura química simples que contém grupamentos hidroxila pendentos. É produzido pela polimerização por adição via radicais livres de acetato de vinila resultando em poli (acetato de vinila), PVAc (eq. 1), seguido por hidrólise de PVAc para PVA (eq. 2).

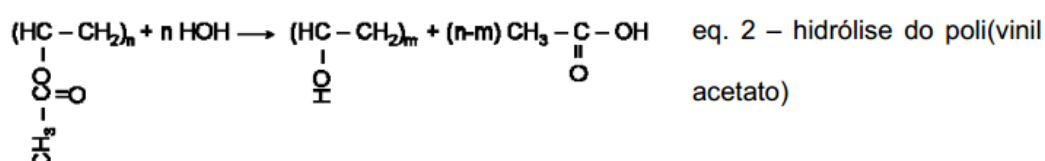
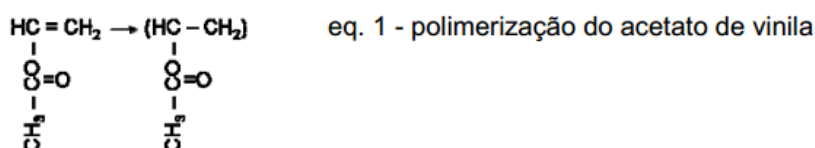


Figura 1 - Produção do PVA - Retirada de OLIVEIRA [1].

A reação de hidrólise nunca é completa, resultando em polímero com certo grau de hidrólise, sendo assim, o PVA é sempre um copolímero de PVA e PVAc. O grau de hidrólise, ou seja, o teor de grupos acetato remanescentes no polímero, afeta as propriedades químicas, a solubilidade e a cristalização do PVA.

PVA com elevado grau de hidrólise tem baixa solubilidade em água, pois os grupamentos acetato (hidrofóbicos) enfraquecem as ligações de hidrogênio intra- e inter-moleculares de grupamentos hidroxila adjacentes. Como consequência, a dissolução do PVA com alto grau de hidrólise ocorrerá em temperaturas acima da

temperatura ambiente, no caso em temperaturas superiores a 70°C. A produção do PVA por polimerização e hidrólise subsequente, resulta em larga distribuição massa molecular [2].

PVA é um polímero hidrofílico, biocompatível, e comercialmente disponível. Comparado com vários outros polímeros de origem natural, bem como sintética, o PVA pode ser processado utilizando diferentes rotas sem que o polímero seja degradado [3].

2.2. CARBOXIMETILCELULOSE

Carboximetilcelulose sódica (NaCMC) é um polímero natural aniônico, solúvel em água, que é amplamente utilizado em detergentes, exploração de petróleo, na área da saúde (tratamento de feridas) e nas indústrias de papel, alimentos e têxtil [4].

NaCMC é atóxica, biocompatível e biodegradável. É produzida, via reação de Williamson, pelo tratamento de celulose com ácido monocloraacético (ClCH₂-COONa) em presença de excesso de hidróxido de sódio (NaOH), resultando na substituição parcial de grupos hidroxilas da glicose pelo grupo -CH₂-COOHNa. A presença de grupos carboximetil sódica (CH₂COONa) introduzidos na molécula de celulose, Fig. 2, adequam a solubilidade e a viscosidade da solução, facilitando a hidratação da molécula [5,6].

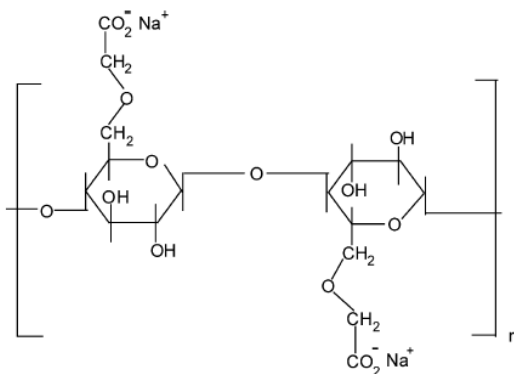


Figura 2 - Estrutura da NaCMC - Retirada de BISWAL [5].

Devido à suas propriedades viscoelásticas, a NaCMC possui muitas qualidades desejáveis tais como capacidade de formação de filmes e de emulsão, retenção de água na rede e pode ser utilizada como: estabilizador, agente de suspensão e espessante [7, 8].

2.3. HIDROGÉIS

Um gel é uma forma de matéria intermediária entre um sólido e um líquido. É constituída por polímeros reticulados para criar uma rede emaranhada e imersa em um meio líquido. As propriedades do gel dependem da interação destes dois componentes. O líquido impede a rede polimérica de colapsar em uma massa compacta, e a rede impede que o líquido adquira fluência para sair do gel [9].

Hidrogel é um material de baixo custo, eficaz e adequado para ser aplicado como curativo de feridas, devido à sua biocompatibilidade, capacidade de absorção de água, retenção de umidade, e permeabilidade à gases, como O₂ [10].

Hidrogéis são redes poliméricas hidrofílicas reticuladas que podem absorver centenas de vezes o seu peso seco quando imersos em meios aquosos. Esta rede tridimensional é interconectada por ligações químicas e/ou físicas [11].

2.4. HIDROGÉIS COMO CURATIVOS

Os hidrogéis são capazes de doar umidade para o tecido desidratado assim como absorver umidade a partir do exsudato uma ferida. Estão disponíveis em duas formas, pasta e filme. Pastas são géis sem forma que se tornam menos viscosos quando o

líquido é absorvido. Hidrogéis na forma de filmes são placas relativamente resistentes que incham ao absorver o líquido, mantendo a integridade.

Hidrogéis funcionam como curativos para feridas, mas ao contrário de alginatos de cálcio ou hidrocolóides, não é necessário excesso de exsudato para o gel atingir uma consistência gelatinosa. São capazes de absorver os exsudatos contaminados e retê-los de forma segura no interior da estrutura do gel. A absorção de secreções provoca certo estiramento das ligações cruzadas nas cadeias do polímero, criando espaço para a inserção de corpos estranhos, tais como bactérias, detritos e moléculas de odor, que não voltarão para a ferida [12].

O poli (álcool vinílico) (PVA) é uma matéria-prima adequada para o preparo de hidrogéis. Hidrogéis de PVA são atóxicos, não-carcinogênicos, possuem características bioadesivas, facilidade de processamento, alta capacidade de intumescimento em água ou fluidos biológicos e características: elástica e borrachosa. Como consequência, podem ser aplicados no corpo sem gerar grandes danos [2].

Géis de PVA podem ser reticulados por diversos métodos, onde as mais gerais são as reticulações química e física. Na reticulação química, adiciona-se agente de reticulação na formulação ou incide-se radiação de modo que as cadeias do polímero formem ligações covalentes entre si, formando uma rede. Essas reticulações são irreversíveis e pontuais na cadeia.

Géis produzidos através da reticulação física são estruturas tridimensionais mantidas juntas, não por ligações covalentes, mas por interações (coulombianas, dipolo-dipolo, van der Waals, hidrofóbicas e ligações de hidrogênio). Como consequência esses géis apresentam reversibilidade sol-gel. Quando a reticulação física é formada pela criogelificação de polímeros semicristalinos, há formação de cristalitos, que funcionam como pontos de reticulação do gel [1].

Para aplicações biomédicas, ligações cruzadas físicas têm a vantagem de evitar quantidades residuais de agente de reticulação, que poderia ser tóxico ao organismo. Em adição, os géis fisicamente reticulados apresentariam maior resistência mecânica do que os géis de PVA reticulados por meio de técnicas químicas ou irradiação, pois a carga aplicada poderia ser distribuída ao longo dos cristalitos da estrutura tridimensional do hidrogel [2, 13].

Um método para a produção de hidrogéis fisicamente reticulados é o método de criogelificação. Este método produz géis estáveis que são reticulados pela presença de regiões cristalinas. As soluções precursoras dos géis são submetidas a repetidos ciclos de congelamento à temperaturas abaixo de 0°C e descongelamento à temperatura ambiente, resultando na formação de cristalitos. Estes servem como pontos de reticulação física, tornando o material insolúvel em água. O número e a estabilidade dessas regiões cristalinas aumentam com o número de ciclos; durante o descongelamento, o fluido presente no gel (à temperatura ambiente) possui energia por estar no estado líquido, e por isso, pode ocorrer rearranjo de parte das cadeias em cristalitos, e ao congelar, as cadeias mantêm-se próximas, provendo certa estabilidade para os cristalitos, agora maiores [2].

A formação de cristalitos a partir de soluções aquosas de PVA está correlacionada com a concentração do PVA em solução, tempo de congelamento, tempo de descongelamento e temperatura de ciclo. A cristalinidade aumenta, por exemplo, com o aumento do tempo de congelamento e com a concentração de PVA na solução [2].

Hidrogéis de PVA preparados por técnicas de criogelificação têm grande potencial para aplicações biomédicas, devido à sua capacidade de intumescimento, também associada a propriedades mecânicas adequadas [11].

NaCMC, semelhante a outros polímeros naturais, é um polímero que degrada sob radiação, mas pode ser reticulado para formar hidrogel sob condições adequadas de radiação [4]. No entanto, hidrogéis de NaCMC têm resistência mecânica muito baixa, especialmente em estado intumescido, o que limita suas aplicações [10]. Em contato com fluido, a NaCMC apresenta alta capacidade de absorção, onde o fluido absorvido intumescer a rede, mantendo a integridade em alguns casos, embora possa perder a forma se houver baixo grau de reticulação [14].

Blenda é a mistura física entre dois polímeros, obtida, por exemplo, a partir de duas soluções poliméricas. Blendas poliméricas podem representar materiais com melhores propriedades quando comparadas aos componentes individuais. Hidrogéis de PVA juntamente com outro polímero, tal como NaCMC, parecem ser uma forma atrativa para melhorar as propriedades do filme, que provavelmente apresentará algumas vantagens dos dois componentes [15].

Trabalhos anteriores [14, 16] sugerem que microdomínios cristalinos de PVA servem como ligações cruzadas em hidrogéis de PVA-NaCMC. Cadeias de NaCMC são emaranhadas com cadeias de PVA via ligações de hidrogênio. Como NaCMC e PVA são solúveis em água e biocompatíveis, hidrogéis de NaCMC-PVA podem ser potenciais candidatos para uso em saúde. Géis de PVA são muito utilizados como materiais base para curativos. Hidrogéis à base de celulose são materiais biocompatíveis e biodegradáveis e bem estabelecidos em aplicações biomédicas. Diversos derivados de celulose solúveis em água, como a NaCMC, podem ser usados, isoladamente ou em combinação, para formar hidrogéis que possuem propriedades específicas em termos de intumescimento e da sensibilidade à estímulos externos. O comportamento de alguns derivados da celulose (por exemplo, NaCMC) em resposta a variáveis fisiologicamente

relevantes (isto é, pH, temperatura) torna os hidrogéis resultantes atraentes para aplicações in vivo.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver hidrogéis a partir de blendas contendo PVA e NaCMC que conciliem a transparência, resistência mecânica e capacidade de intumescimento do PVA com o alto grau de intumescimento e baixo custo da NaCMC visando à obtenção de filmes potenciais para aplicação em saúde.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para produção dos hidrogéis criogelificados de PVA, 5,0g do polímero (poli(vinyl alcohol), SIGMA-ALDRICH, 98-99% hidrolisado) foram dissolvidos em 100ml de água destilada e desionizada, a temperaturas de aproximadamente 80°C por 3:30h. Ao final, a agitação foi mantida até que a temperatura do sistema estivesse abaixo de 30°C e vinte gotas de antifúngico ciclopirox oxalamina foram adicionadas à solução.

Para a produção das blendas de PVA-NaCMC, foram empregadas duas diferentes proporções, uma contendo 0,5g de NaCMC e 4,5g de PVA (PVA-NaCMC 9/1), e outra contendo 1,0g de NaCMC e 4,0g de PVA (PVA-NaCMC 8/2), ambas as proporções para 100 ml de água destilada e desionizada. Primeiramente agitou-se a quantidade de NaCMC, com 50 ml de água destilada e desionizada à temperatura ambiente por 4h. Paralelamente, foram dissolvidas em 50 ml de água destilada e desionizada, a devida proporção de PVA a temperaturas de aproximadamente 80°C por 3:30h. Após a obtenção das soluções individuais, elas foram misturadas e homogeneizadas por 1h em temperatura ambiente, seguida da adição do antifúngico.

As soluções obtidas foram vertidas (20 ml) em placas de Petri de 150 mm de diâmetro para produção dos filmes. As placas foram colocadas em baixas temperaturas (-18°C) por 18h. Na sequência, 5 ciclos de descongelamento (30min a temperatura ambiente) e congelamento (1h a -18°C) foram então aplicados ao gel de forma a obter filmes fisicamente reticulados. As amostras foram secas em estufa a 37°C e posteriormente esterilizadas sob radiação gama, dose de 15 kgy, à taxa de 1,5 kgy/h.

As amostras foram produzidas na forma de filmes / membranas finas. Foram retiradas frações dos filmes de cada composição, com aproximadamente mesma massa,

para testes de intumescimento. Os filmes foram imersos em fluido salino tampão (PBS) e retirados em intervalos de tempo pré-determinados (15min, 30min, 1h, 2h, 3h, 4h e 24h) para pesagem. O fluido acumulado na superfície foi removido com auxílio de papel de filtro. Cada ensaio foi realizado em triplicata. O grau de intumescimento (GI) dos filmes foi calculado conforme a equação a seguir [17].

$$GI (\%) = 100 * (M_I - M_S) / M_S$$

Onde M_I é a massa do filme intumescido em cada intervalo de tempo e M_S é a massa seca, antes do intumescimento.

A identificação das fases presentes foi feita através de difração de Raios-X (DRX), na faixa de $2\theta = 5^\circ$ e 60° , difratômetro SHIMADZU vertical configuração theta-2theta, modelo XRD 6000, geometria Bragg-Brentano, com raio goniométrico de 185 mm. O alvo utilizado foi de cobre (Radiação $Cu\alpha$) 30kV/30mA.

A interação da NaCMC com o PVA foi analisada via espectroscopia no infravermelho (FTIR), equipamento Perkin Elmer, na faixa de comprimentos de onda do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}).

A morfologia das amostras foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento JEOL JSM 6460-LV. Os filmes foram inicialmente recobertos com ouro para posterior observação em MEV.

A análise térmica foi realizada em equipamento de calorimetria diferencial de varredura / DSC 50 SHIMADZU, com taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 30°C a 250°C em atmosfera inerte (Ar).

As amostras foram colocadas em PBS, à temperatura ambiente por 7 dias. Após esse tempo, o meio foi analisado por espectroscopia no UV-VIS (espectroscopia na faixa de ultravioleta / visível, equipamento Perkin Elmer, Lambda 25), entre 200 e 475nm , de forma a avaliar a liberação de polímero para o fluido.

Através da análise dinâmico mecânica / DMA (equipamento Q800-0505), foi estudado o comportamento mecânico dos filmes. A taxa de aquecimento foi 3°C/min, entre -60°C e 150°C, onde foi realizada a varredura na frequência de 1 Hz. A deformação imposta foi 0,1. A resposta da análise foi o módulo de elasticidade (E').

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. INTUMESCIMENTO

Os resultados do grau de intumescimento dos filmes estão dispostos na Fig. 3.

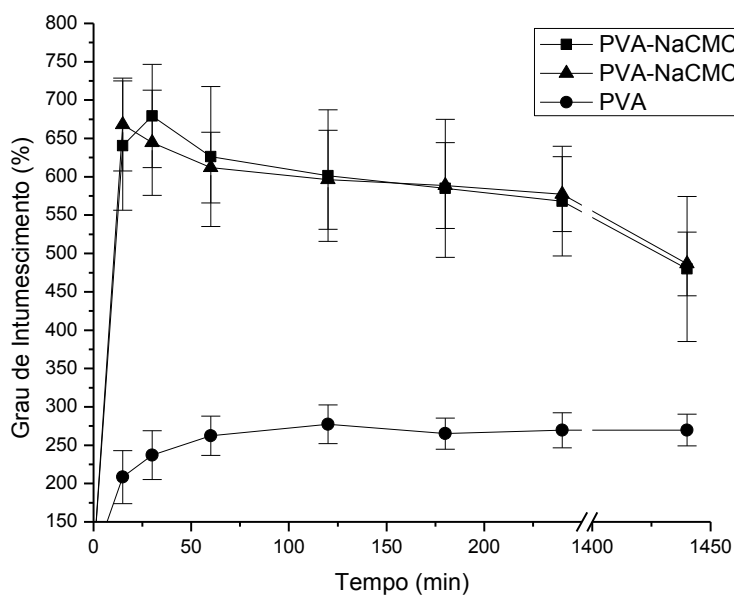


Figura 3 - Grau de intumescimento dos filmes obtidos.

Quanto maior o grau de intumescimento do filme, maior é sua capacidade em absorver fluidos e conservar o ambiente úmido, tornando-se mais favorável à cura. De acordo com a Fig. 3, observa-se que o PVA puro apresentou cerca de 300% de intumescimento no equilíbrio (após 1h em PBS), ao passo que os filmes de PVA-NaCMC apresentaram capacidade de intumescimento no equilíbrio em torno de 600%. O aumento no intumescimento das blendas pode ser justificado pela presença da carboximetilcelulose. Em adição à relativa alta capacidade de intumescimento da NaCMC, material amorfo [18], esta também poderia interferir na cristalização do PVA, acarretando maior percentual de fase amorfa.

4.2. DRX

A cristalinidade dos filmes foi observada por DRX e os resultados estão dispostos na Fig. 4.

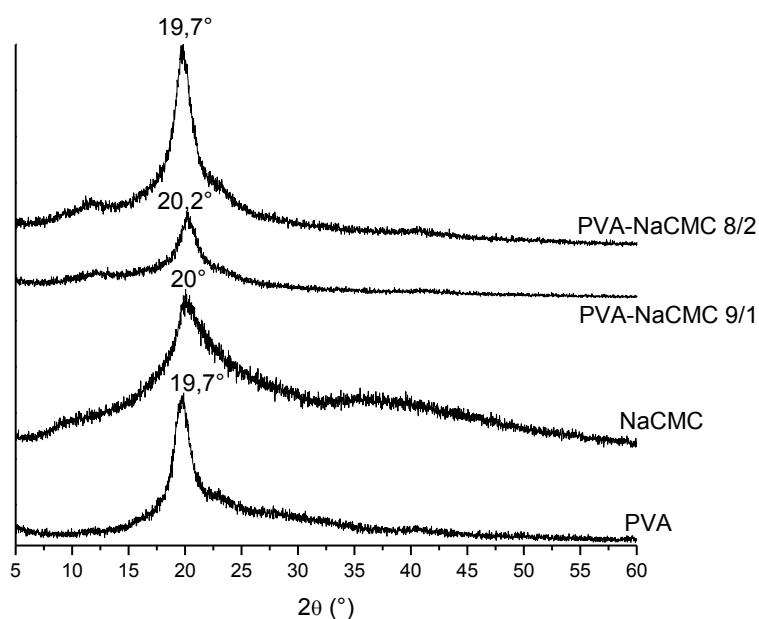


Figura 4 - DRX da NaCMC e dos filmes de PVA e de PVA-NaCMC obtidos.

Observa-se que a NaCMC apresenta algum grau de cristalização, embora seu pico seja o mais largo observado, indicando a tendência amorfa da NaCMC. O pico referente ao PVA foi encontrado por volta de $2\theta = 20^{\circ}$, e esteve presente em todas as amostras, embora menos intenso no filme PVA-NaCMC 9/1. Tal fato pode indicar que essa quantidade de NaCMC dificultaria o empacotamento de parte das cadeias de PVA. No filme PVA-NaCMC 8/2 observa-se o pico de cristalinidade do PVA mais intenso se comparado com o filme PVA-NaCMC 9/1. Uma hipótese seria que o maior teor de NaCMC poderia acarretar em uma separação de fases, surgindo regiões amorfas da fase carboximetilcelulose e também regiões da fase PVA, com maior grau de cristalização.

Os valores de tamanho dos cristalitos foram obtidos a partir da fórmula de Sherrer (largura meia altura), disposta abaixo. O cálculo foi realizado a partir dos difratogramas com base no pico do PVA [19], e o resultado pode ser observado na Tab.1.

$$t = 0,9\lambda/B\cos\theta_B \text{ (Fórmula de Sherrer)}$$

onde t é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação (1,54 Å), B é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo onde a intensidade é máxima.

Tabela 1 - Tamanho de cristalito calculado a partir da largura a meia altura usando-se a equação de Sherrer.

Amostra	Tamanho de cristalito (Å)
PVA	43
PVA-NaCMC 9/1	41
PVA-NaCMC 8/2	39

Observa-se que o maior tamanho de cristalito foi observado na amostra de PVA puro, e que o filme de PVA-NaCMC 8/2 foi o que apresentou menor tamanho, indicativo que ocorre a redução gradativa do tamanho dos cristalitos com o aumento da proporção de NaCMC.

Com base nos dados de DRX, a amostra PVA-NaCMC 8/2 apresentaria pico de PVA mais intenso que a amostra PVA-NaCMC 9/1 e menores cristalitos, o que sugeriria que maior teor de NaCMC acarretaria a formação de maior número de cristalitos menores se comparado com a amostra PVA-NaCMC 9/1.

4.3. FTIR

A Fig.5 mostra os espectros de FTIR para as blendas produzidas e para os polímeros puros.

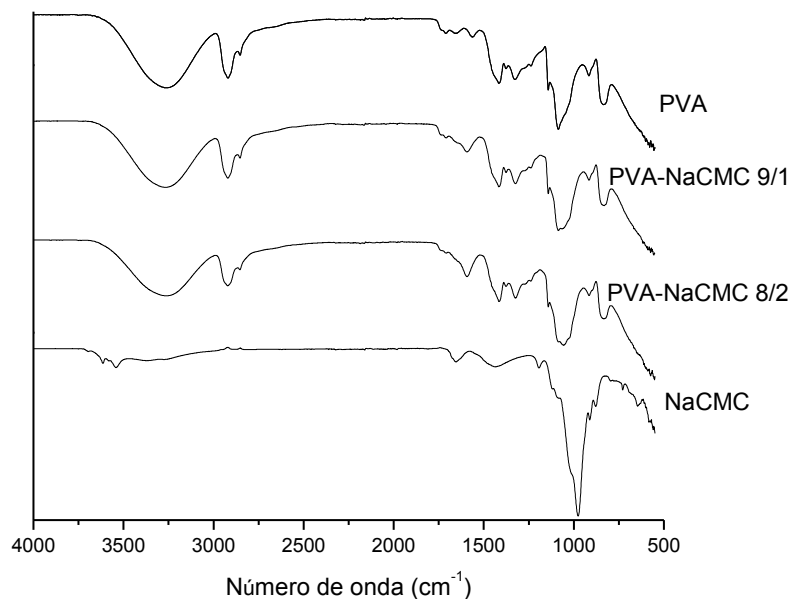


Figura 5 - FTIR dos polímeros PVA e NaCMC e dos filmes PVA-NaCMC.

Os dados de FTIR da Fig.5 foram comparados com dados da literatura e as bandas identificadas, bem como as respectivas vibrações moleculares, e foram dispostas na Tab. 2.

Nas blendas foram identificadas bandas relativas ao PVA: 1142 cm⁻¹, relativa ao estiramento C-O; 1416 cm⁻¹ refere-se ao estiramento CH₂; 1711 cm⁻¹ devido à vibração C=O; 2920 cm⁻¹ e 2854 cm⁻¹ atribui-se às vibrações C-H; 3265 cm⁻¹ devido ao estiramento O-H das ligações hidrogênio intra e intermoleculares; e à NaCMC: 1437 cm⁻¹ relativa à flexão dos grupos COO⁻; 1194 cm⁻¹ devido ao estiramento C-O; 2947 cm⁻¹ atribui-se às vibrações C-H; 3262 cm⁻¹ e 796 cm⁻¹ referem-se ao estiramento O-H;

3543 cm^{-1} e 3262 cm^{-1} devido à presença de ligação hidrogênio intramolecular em NaCMC; 1437 cm^{-1} relativa ao estiramento CH_2 .

Tabela 2 – Comparação das bandas identificadas nas amostras com dados da literatura

Bandas (cm^{-1})					Vibração das ligações
PVA	NACMC	PVA-NaCMC 9/1	PVA-NaCMC 8/2	Literatura (cm^{-1})	
1085	-	1086	1085	1150-1085 ^[20]	C-O-C
1142	-	1142	1142	1141 ^[20]	C-O
1416	-	1417	1416	1461-1417 ^[20]	CH_2
1711	-	1709	1709	1750-1735 ^[20]	C=O
2920/2854	-	2921/2853	2921/2851	2840-3000 ^[20]	C-H
3265	-	3270	3267	3550-3200 ^[20]	O-H ligações hidrogênio intra e intermoleculares
-	976	1086	1085	1060 ^[21]	CH-O-CH ₂
-	1655	1593	1594	1600 ^[22]	COO ⁻ - estiramento
-	1437	1417	1416	1420 ^[22]	COO ⁻ flexão
-	1194	1238	1238	1187 ^[23]	C-O
-	2947	2921	2921	2983 ^[23]	C-H
-	3262-796	3270-833	3267-835	3223-816 ^[23]	O-H
-	3543-3262	3270	3267	3495-3223 ^[23]	Presença de ligação hidrogênio intramolecular em NaCMC
-	1437	1417	1416	1428 ^[10]	CH_2

Observa-se que as blendas apresentaram comportamento da curva próximo à curva do PVA, devido à predominância do PVA nas mesmas. Entretanto, a banda no

PVA relativa à vibração da ligação do grupo C-O-C, 1085 cm^{-1} está presente nas blendas, porém com relativo alargamento, provável interferência dessa banda com aquela da NaCMC em 976 cm^{-1} .

A NaCMC apresenta uma banda em 1655 cm^{-1} relativa ao estiramento do grupo COO-, região de número de onda sem bandas expressivas no PVA. As blendas apresentam um aumento da intensidade dessa banda com o aumento do teor da carboximetilcelulose.

A alteração nas bandas das blendas pode indicar que a NaCMC interfere com o PVA, embora não tenha sido descrita qualquer banda específica relativa à ligação entre esses polímeros.

4.4. MEV

A morfologia dos filmes, obtida por MEV é mostrada na Fig. 6. Todas as amostras se mostraram porosas, fato que corrobora os resultados do ensaio de intumescimento, onde todas as amostras absorveram fluido. Foi observada a presença de cristais depositados nas superfícies de todas as amostras e na abertura de poros, provável presença de cristais de NaCl provenientes do PBS, como é mostrado na Fig. 7, amostra PVA-NaCMC 9/1.

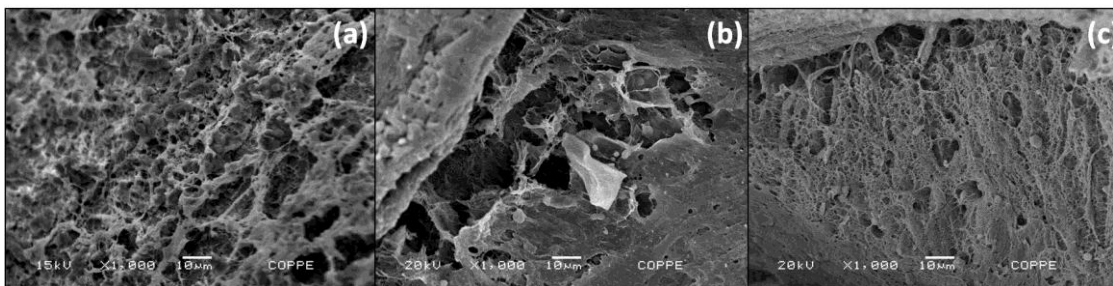


Figura 6 - MEV das amostras: (a) PVA, (b) PVA-NaCMC 9/1, (c) PVA-NaCMC 8/2.

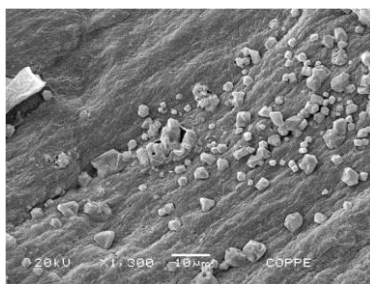


Figura 7 - Filme com cristais depositados em sua superfície.

4.5. UV-VIS

O estudo da liberação de polímero para o meio, foi realizado através da análise de UV-Vis do PBS após intumescimento das amostras por 7 dias a 25°C.

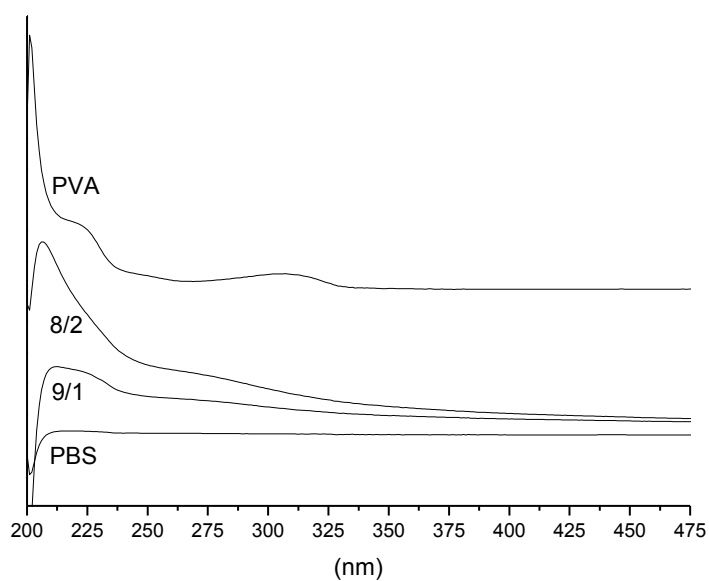


Figura 8 - Espectros de UV-Vis dos meios de intumescimento dos filmes após 7 dias.

Com base na Fig.8, nota-se que por volta de 200nm há um pico que pode ser atribuído ao PVA. Uma vez que filmes de PVA são transparentes e contém apenas ligações simples, seria de esperar certa absorção de radiação na região de UV entre 120-200nm [24]. Na amostra de PVA puro, este pico aparece estreito e é o de maior

intensidade observado. Nas blendas, este pico se apresenta menor e com maior largura, sendo que a altura do pico é gradativamente reduzida e maior é o alargamento quanto menor é o teor de NaCMC das amostras estudadas. Pode-se assim, perceber que há interferência da NaCMC no perfil de liberação do PVA. Uma das possibilidades seria, além da liberação do PVA, a liberação também de NaCMC, porém, a NaCMC apresenta pico de máxima absorção em UV em 191 nm devido aos grupamentos carbonila presentes [25]. Não pode ser atestada a presença de picos relativos à NaCMC neste comprimento de onda, uma vez que uma leitura confiável no equipamento utilizado deveria ser realizada a partir de faixas de comprimento de onda acima de 200 nm.

Caso haja liberação da NaCMC ou de PVA e NaCMC em conjunto, a interferência entre o pico do PVA e aquele da NaCMC poderia acarretar alargamento e/ou deslocamento do pico de PVA presentes, na região de comprimentos de onda entre 190-250 nm, para valores de comprimento de onda diferentes.

Observa-se também a presença de um ombro em 280 nm nas blendas, que seria devido ao PVA, à transição π - π^* da insaturação dos grupos C=O e C=C presentes devido aos acetatos residuais [24].

4.6. DSC

O perfil térmico das amostras foi estudado através da técnica de DSC. As curvas de DSC das blendas, relativas ao segundo ciclo de aquecimento, podem ser observadas na Fig. 9. Os dados de DSC do filme de PVA puro foram retirados de trabalho anterior do grupo [26], no qual o filme foi criogelificado em condições similares, embora não irradiado.

A partir das curvas foi possível encontrar os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e entalpia de fusão cristalina (ΔH), apresentados na Tabela 3. A partir desses dados, foi calculado o grau de cristalinidade (X_c) das amostras, segundo a equação abaixo [27].

$$X_c = \Delta H / \Delta H_c$$

Onde ΔH é a entalpia de cristalização das amostras de PVA e ΔH_c é a entalpia de cristalização do PVA 100% cristalino, considerada como 138,6 J/g [28].

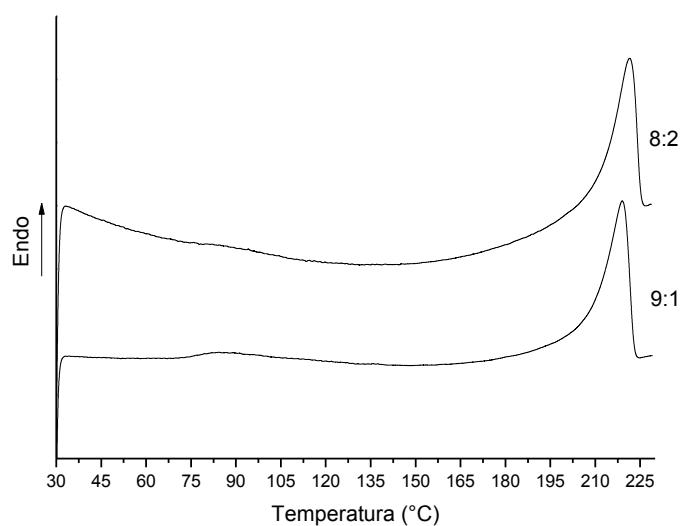


Figura 9 - DSC das blendas obtidas.

Tabela 3 - Valores obtidos a partir das curvas de DSC.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)
PVA ^[26]	46	218	54	39
PVA-NaCMC 9/1	76	219	46	33
PVA-NaCMC 8/2	80	222	39	28

Observa-se que as temperaturas de transições (T_g e T_m) das blendas foram maiores que as do PVA. Entretanto, o grau de cristalinidade das blendas foi menor do que aquele do PVA. Com o acréscimo de NaCMC, o grau de cristalinidade diminuiu, indicando que a NaCMC pode dificultar o movimento e empacotamento das cadeias em cristalitos. Em adição, observa-se o aumento da T_g com o teor de NaCMC, indicando que a presença desse polímero também dificulta a movimentação das cadeias de PVA da parte amorfa.

Observa-se a interferência da NaCMC com as cadeias de PVA na formação de cristalitos e por consequência, no grau de cristalinidade.

4.7. DMA

O comportamento mecânico dos géis foi analisado por DMA, sendo possível obter o $\tan \delta$ que é uma relação entre o módulo de perda, E'' (resposta viscosa, energia dissipada); e o módulo de armazenamento, E' (resposta elástica, energia armazenada) dos filmes ($\tan \delta = E'' / E'$), Tab. 4. Os resultados de DMA de cada amostra estão dispostos nas Figs. 10, 11 e 12.

Tabela 4 - Dados obtidos a partir de ensaio dinâmico-mecânico.

Amostra	$\tan \delta$	E'' (MPa)	E' (MPa)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PVA	0,1789	41	226	24
PVA-NaCMC 9/1	0,1963	20	103	32
PVA-NaCMC 8/2	0,1309	5	39	46

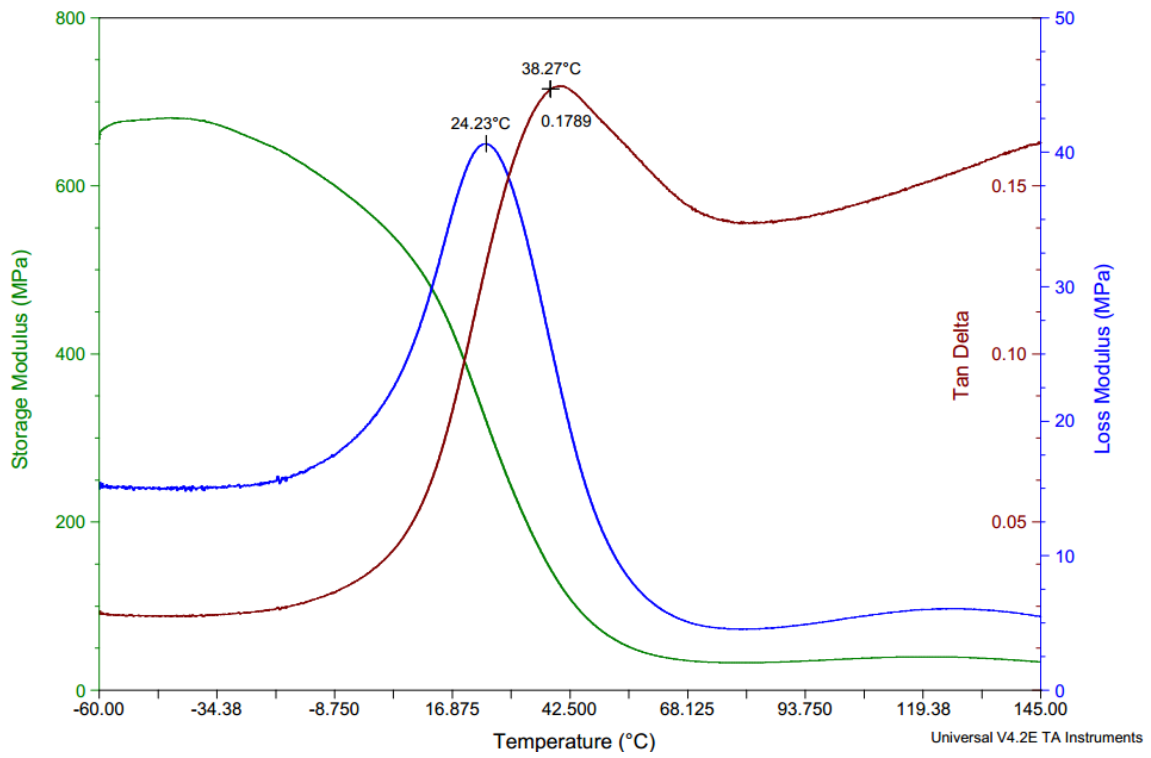


Figura 10 - DMA PVA.

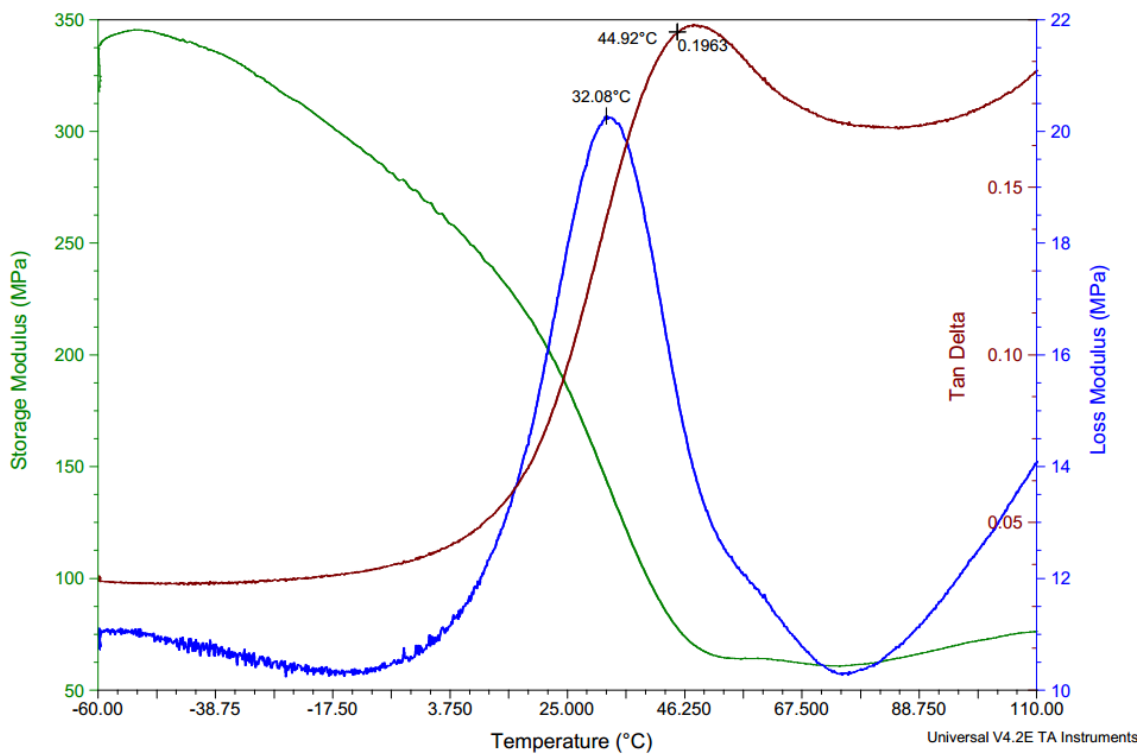


Figura 11 - DMA PVA-NaCMC 9/1.

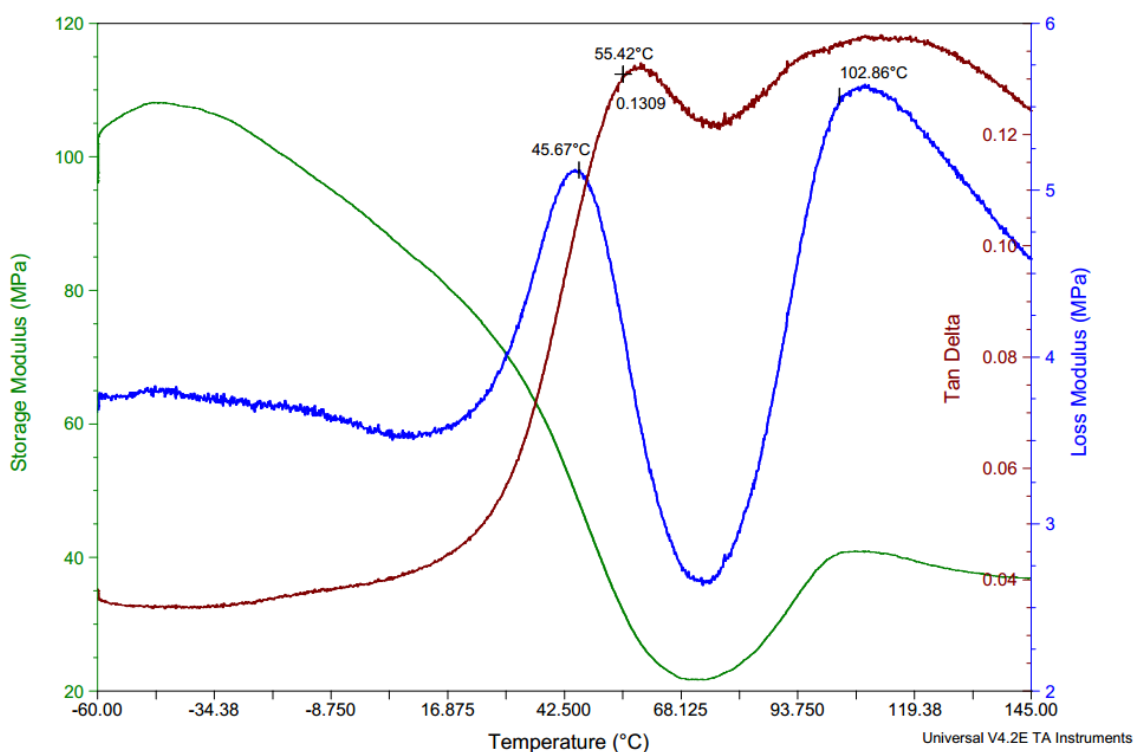


Figura 12 - DMA PVA-NaCMC 8/2.

Observa-se que a amostra contendo PVA puro apresenta a menor Tg, e também o maior módulo de armazenamento. Nesse filme a dificuldade de movimentação da parte amorfa se daria devido aos cristalitos e à interações secundárias inter- e intramoleculares; o alto módulo seria resultado da presença de cristalitos maiores e do maior grau de cristalinidade.

A Tg aumenta e o módulo de armazenamento diminui com o acréscimo de NaCMC. Os dados de DSC e DRX mostram, respectivamente, a diminuição de grau de cristalinidade com o aumento do teor de NaCMC bem como a diminuição do tamanho de cristalitos. Cristalitos menores e menor quantidade de regiões cristalinas acarretam menor módulo, pois a resistência se dá com a distribuição da carga aplicada ao longo dos cristalitos. O aumento da proporção da NaCMC dificulta não só o empacotamento das cadeias em cristalitos, mas também a movimentação da parte amorfa da blenda.

Na blenda PVA-NaCMC 8/2, há a presença de dois picos no módulo de perda. O primeiro pico, assim como nas outras amostras, seria referente à Tg do filme. O segundo pico pode ser explicado por movimentações além da Tg, como por exemplo, a fusão de cristalitos secundários (mal formados).

O aumento gradativo de NaCMC pode dificultar a formação de cristalitos, reduzindo o módulo de armazenamento. O grau de intumescimento aumenta significativamente com a adição da NaCMC, provável intervenção do tamanho menor dos cristalitos e do menor grau de cristalinidade. Os cristalitos funcionam como pontos de reticulação e a quanto menor for a quantidade desses pontos, maior é a fase amorfa, fase em que a água se acomoda entre as cadeias, resultando em maior grau de intumescimento quando em meio aquoso.

5. CONCLUSÕES

Observa-se que a adição de NaCMC dificulta a formação de cristalitos nas blendas, acarretando a formação de menores cristalitos e o menor grau de cristalinidade se comparadas ao filme de PVA puro e, por consequência, o menor módulo. Através do FTIR não foi possível comprovar interação química entre o PVA e a NaCMC, embora algumas alterações na largura de certas bandas sugiram a possibilidade de eventuais interações.

Foi observado que o módulo foi reduzido com o acréscimo de NaCMC devido à presença de cristalitos menores e menor quantidade de regiões cristalinas. Com a presença de maior fase amorfa, as blendas de PVA-NaCMC apresentaram o dobro do grau de intumescimento, em comparação com o filme de PVA, tornando as blendas potenciais candidatas para o uso como curativos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVEIRA, R.N., *Tratamento e Caracterização de Atapulgita Visando seu uso em Máscaras Faciais e para Reforço em Compósitos com PVA*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- [2] HASSAN, C. M., PEPPAS, N. A., "Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods", *Advances in Polymer Science* v.153, pp. 37-65, 2000.
- [3] RU-YIN, M., DANG-SHENG, X., "Synthesis and properties of physically crosslinked poly (vinyl alcohol) hydrogels", *Journal of China University of Mining & Technology* v.18, pp. 0271-0274, 2008.
- [4] LIU, P., ZHAI, M., LI, J., *et al.*, "Radiation preparation and swelling behavior of sodium carboxymethyl cellulose hydrogels", *Radiation Physics and Chemistry* v.63, pp. 525-528, 2002.
- [5] BISWAL, D.R., SINGH, R.P., "Characterization of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer", *Carbohydrate Polymers* v.57, pp. 379-387, 2004.
- [6] FUJIMOTO, J., REIS, E. A. O., PETRI, D. F. S., *et al.*, "Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína", *Química Nova* v.25, pp. 757-761, 2002.

- [7] EL-SAYED, S., MAHMOUD, K. H., FATAH, A.A., *et al.*, "DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends", *Physica B* v.406, pp. 4068–4076, 2011.
- [8] AL-BERMANY, A. J., JABBAR, S. A., "Study the Effect of adding PVA on Some Physical Properties of CMC Polymer as aqueous solutions", *Advances in Physics Theories and Applications* v. 5, 2012.
- [9] KICKHÖFEN, B., WOKALEK, H., SCHEEL, D., *et al.*, "Chemical and physical properties of a hydrogel wound dressing", *Biomaterials* v.7, pp. 67-72, 1986.
- [10] WANG, M., XU, L., HU, H., *et al.*, "Radiation synthesis of PVP/CMC hydrogels as wound dressing", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 265, pp. 385-389, Set. 2007.
- [11] MC GANN, M.J., HIGGINBOTHAM, C.L., GEEVER, L.M., *et al.*, "The synthesis of novel pH-sensitive poly(vinyl alcohol) composite hydrogels using a freeze/thaw process for biomedical application", *International Journal of Pharmaceutics* v.372, pp. 154-161, Jan. 2009.
- [12] JONES, A., VAUGHAN, D., " Hydrogel dressings in the management of a variety of wound types: A review", *Journal of Orthopaedic Nursing* v.9, pp. S1-S11, 2005.

- [13] CHANG, C., ZHANG, L., "Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects", *Carbohydrate Polymers* v. 84, pp. 40-53, 2011.
- [14] SANNINO, A., DEMITRI, C., MADAGHIELE, M., " Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications", *Materials* v.2, pp. 353-373, 2009.
- [15] SHEHAP, A. M., "Thermal and Spectroscopic Studies of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxy Methyl Cellulose Blends", *Egypt. J. Solids* v.31, pp. 75-91, 2008.
- [16] XIAO, C., GAO, Y., "Preparation and Properties of Physically Crosslinked Sodium Carboxymethylcellulose/Poly(vinyl alcohol) Complex Hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science* v.107, pp. 1568-1572, 2008.
- [17] NIKOLIC, V. M., *et al.*, "On the use of gamma irradiation crosslinked PVA membranes in hydrogen fuel cells", *Electrochemistry Communications* v.9, pp. 2661–2665, 2007.
- [18] CHO, H., BALAKRISHNAN, P., SHIM, W., *et al.*, "Characterization and in vitro evaluation of freeze-dried microparticles composed of granisetron–cyclodextrin complex and carboxymethylcellulose for intranasal delivery", *International Journal of Pharmaceutics* v.400, pp. 59-65, 2010.

- [19] ALVES, V. A., SILVA, L.A., BOODTS, J. F. C., "Análise por difração de Raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂", *Química Nova* v.5, pp. 608-613, 2000.
- [20] MANSUR, H.S., SADAHIRA, C.M., SOUZA, A.N., *et al.*, "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde", *Materials Science and Engineering C* v.28, pp. 539-548, 2008.
- [21] MA, J., XU, Y., FAN, B., *et al.*, "Preparation and characterization of sodium carboxymethylcellulose/poly(N-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogels", *European Polymer Journal* v.43, pp. 2221-2228, 2007.
- [22] CHANG, C., DUAN, B., CAI, J., *et al.*, "Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery", *European Polymer Journal* v. 46, pp. 92-100, 2010.
- [23] TALEB, M.F.A., EL-MOHDY, H.L., EL-REHIM, H.A.A., "Radiation preparation of PVA/CMC copolymers and their application in removal of dyes", *Journal of Hazardous Materials* v.168, pp. 68-75, 2009.
- [24] EISA, W. H., *et al.*, "Gamma-irradiation assisted seeded growth of Ag nanoparticles within PVA matrix", *Materials Chemistry and Physics* v.128, pp. 109-113, 2011.

[25] FRANCO, A. P., RECIO, M. A. L., SZPOGANICZ, B., *et al.*, "Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co²⁺ and Al³⁺ remediation studies of wastewaters with Co²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, VO²⁺ and Mo⁶⁺", *Hydrometallurgy* v. 87, pp. 178-189, 2007.

[26] OLIVEIRA, R.N., *Desenvolvimento e caracterização de hidrogéis nanocompósitos de PVA-Ag*. Qualificação para Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

[27] FRAY, M.E., PILASZKIEWICZ, A., SWIESZKOWSKI, W., KURZYDLOWSKI, K.J., "Morphology assessment of chemically modified cryostructured poly(vinyl alcohol) hydrogel", *European Polymer Journal* v. 43, n° 5, pp. 2035-2040, 2007.

[28] PARANHOS, C. M., *et al.*, "Microstructural Evaluation of Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels Obtained by Freezing-Thawing Technique: Thermal Analysis and Positron Annihilation", *Journal of Applied Polymer Science* v.105, pp. 899–902, 2007.