

O EFEITO DE SURFACTANTES CATIÔNICOS NA TERMOSENSITIVIDADE DE POLI(ISOPROPILACRILAMIDA) E DE COPOLÍMEROS DE ISOPROPILACRILAMIDA) E DE COPOLÍMEROS DE ISOPROPILACRILAMIDA-ÁCIDO ACRÍLICO E ETIL METACRILATO. Bruno Rochetti do Amaral, Vera Ap. De Oliveira Tiera, Rogério Zambelli Pires, Neide Aparecida Blaz Vieira e Marcio José Tiera – Exatas – Química – Ciências Biológicas - Departamento de Química e Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Campus de São José do Rio Preto.

A auto-associação de polímeros anfífilicos em meio aquoso é um fenômeno há muito tempo estudado devido sobretudo ao amplo espectro de aplicações na área farmacêutica. A associação é movida principalmente por interações hidrofóbicas que, em geral, levam a formação de agregados cujas dimensões podem variar de 10 a 1000 nm dependendo do polímero utilizado. As aplicações são decorrentes do fenômeno de agregação o qual permite a solubilização de fármacos muito pouco solúveis em água, tornando esses sistemas carreadores ou transportadores passivos. Recentemente, além da auto-associação a termosensibilidade tem sido apontada como uma propriedade interessante a ser explorada uma vez que, além do transporte, a temperatura pode em princípio ser utilizada como um dispositivo de controle da liberação. Isto tem levado a síntese de diferentes sistemas contendo unidades termosensíveis. Alguns exemplos são aqueles que empregam copolímeros de NIPAM com metacrilatos, derivados do ácido cólico e octadecilmetacrilato. Kujawa e colaboradores também prepararam copolímeros hidrofobicamente modificados de NIPAM com glicil-acrilamida, os quais foram capazes de formar agregados micelares cuja separação de fase dependia do pH utilizado. Para esses sistemas, além do pH, o qual tem um grande efeito sobre a agregação, a presença de sais, surfactantes e outros aditivos podem afetar de forma significativa a temperatura de separação de fase, dependendo, evidentemente, da estrutura do polímero e natureza do aditivo.

A associação de polímeros termosensíveis com surfactantes por exemplo é de extrema importância, pois pode ser uma alternativa na elaboração de um sistema transportador. A associação polímero-surfactante pode aumentar a capacidade de solubilização de drogas, bem como modificar drasticamente as propriedades reológicas das soluções. Por outro lado o efeito de surfactantes sobre o comportamento térmico destes polímeros em solução aquosa, são escassos e poucos estudos são encontrados na literatura.

O objetivo do presente trabalho foi estudar as associações de poli(isopropilacrilamida) e de copolímeros de isopropilacrilamida-ácido acrílico e etil metacrilato com surfactantes utilizando-se as técnicas de espectrofotometria e espectroscopia de fluorescência visando avaliar o comportamento térmico dos diferentes sistemas.

Estudos de micropolaridade usando a razão entre as intensidades das bandas vibrônicas do pireno (I_1/I_3) foram feitas a 15 e a 25°C para o homopolímero e terpolímeros respectivamente. Os resultados mostraram que a interação de surfactantes catiônicos com os terpolímeros IPA:AA:EMA ocorrem em concentrações bem menores do que aquelas observadas para o surfactante puro em solução aquosa e depende da composição e estrutura do mesmo, enquanto que na presença de PNIPAM nenhuma alteração foi observada. Os valores da concentração de agregação crítica (CAC) diminuem com o aumento da cadeia hidrocarbônica do surfactante e com o conteúdo de etil metacrilato (Figura 1/ Tabela1), porém nenhuma variação foi observada na presença de PNIPAM. Os resultados de CAC podem ser interpretados tanto como uma manifestação da interação eletrostática e hidrofóbica entre as cadeias do polímero carregadas negativamente e as moléculas de surfactante carregadas positivamente.

Em trabalhos recentes tem sido demonstrado que a termosensibilidade depende diretamente do balanço hidrofílico/hidrofóbico da cadeia polimérica. Em geral polímeros termosensíveis são mantidos em solução aquosa através da formação de ligações hidrogênio com a cadeia polimérica. O aquecimento da solução e rompimento das ligações hidrogênio leva a desolvatação da cadeia e conseqüentemente a separação de fase.

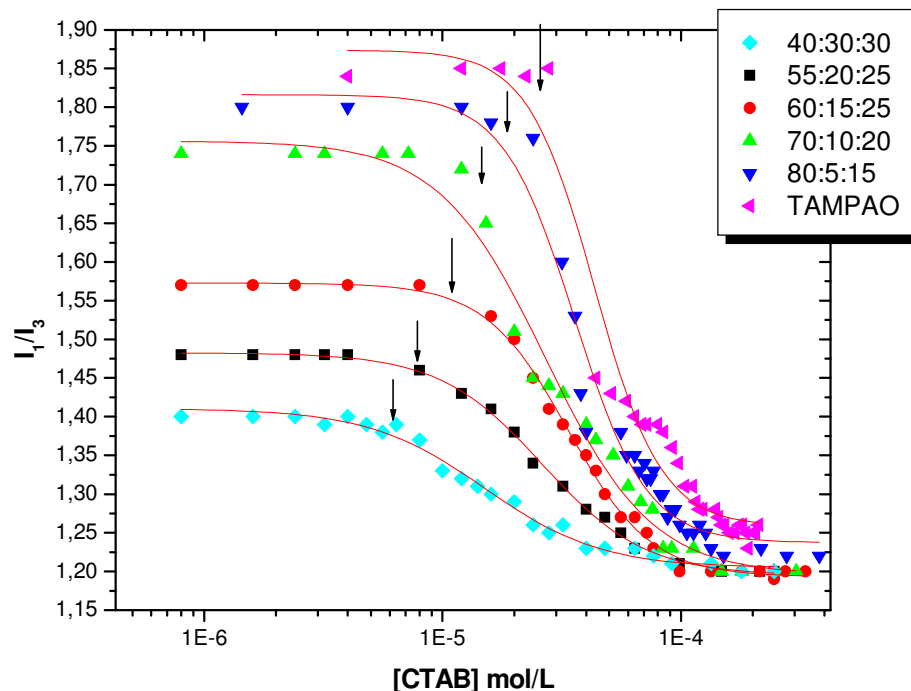


Figura 1- Determinação da CAC por espectroscopia de fluorescência. Razão I_1/I_3 do espectro de fluorescência do pireno na presença dos terpolímeros (1,0 g/L) IPA:AA:EMA (40:30:30, 60:20:20, 70:15:15, 80:10:10 e 90:5:5) em função da concentração do surfactante. Medidas realizadas na presença de tampão fosfato pH= 7,4.

Tabela 1. Concentração de Agregação Crítica dos surfactantes catiônicos na presença dos terpolímeros de isopropilacrilamida-ácido acrílico-etil metacrilato.

Polímeros IPA:AA:EMA pH= 7,4	DeTAB CAC (mol/L)	DoTAB CAC (mol/L)	CTAB CAC (mol/L)	Grau de Ionização (α)
Em água pH=7,0	$6,5 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-4}$	
Em tampão fosfato pH= 7,4	$8,5 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-5}$	
Poli(IPA)	$5,4 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-5}$	
T80:5:15	$6,6 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-5}$	0,80
T70:10:20	$3,2 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,80
T60:15:25	$1,8 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,95
T55:20:25	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-6}$	0,96
T40:30:30	$8,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-6}$	0,95

A interação polímero surfactante é esperada alterar a termosensitividade das soluções dos polímeros uma vez que a ligação do surfactante pode afetar a solvatação da cadeia. Para determinar a T_c dos terpolímeros e homopolímero na presença e ausência de surfactantes, medidas de turbidez das soluções aquosas foram feitas em função da temperatura. A Figura 4 mostra a dependência da turbidez da solução aquosa do polímero T80:5:15 em função da temperatura na presença de concentrações crescentes de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), e a tabela 2 mostra os resultados de valores de T_c para o homopolímero (poliisopropilacrilamida).

TABELA 2 – Valores obtidos da temperatura de transição de PNIPAM na presença e na ausência de CTAB.

[CTAB] MOL/L	TC
0	25,07°C
$0,235 \times 10^{-3}$	24,72°C
$0,472 \times 10^{-3}$	24,37°C
$0,943 \times 10^{-3}$	24,32°C
$0,472 \times 10^{-2}$	24,62°C

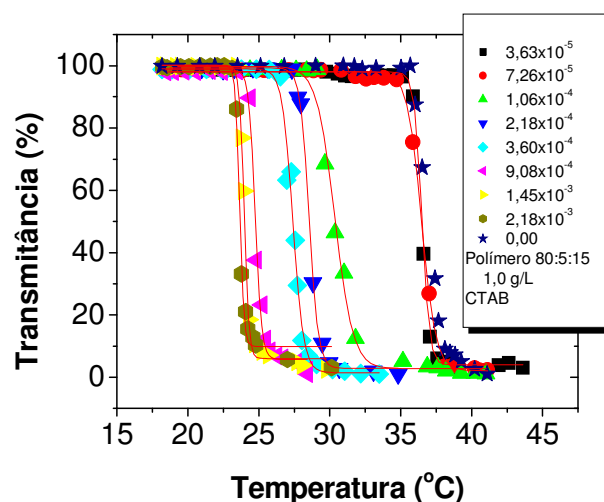


Figura 2. Medidas de turbidez da solução do polímero 80:5:15 em função da temperatura em diferentes concentrações de CTAB.

De acordo com os resultados obtidos verifica-se também que a temperatura crítica (T_c) depende fortemente da composição e natureza do surfactante. A ligação das moléculas de surfactantes na cadeia do polímero blindam a repulsão eletrostática entre os grupos carboxílicos induzindo uma transição conformacional na cadeia do polímero. O decréscimo da temperatura crítica (T_c) também é dependente da concentração e comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfactante.

Portanto os surfactantes catiônicos podem ser usados para controlar a termosensitividade dos terpolímeros de isopropilacrilamida-ácido acrílico-etilmetacrilato por simples mistura dos componentes. Para os polímeros contendo pequenas proporções de ácido acrílico, as temperaturas de turvação diminuíam fortemente com pequenas concentrações de surfactante. O processo de agregação é induzido pela interação eletrostática entre a cadeia do polieletrólito e o surfactante. A interação hidrofóbica também contribui para a diminuição da CAC, levando a formação de agregados menos polares. A diminuição do ponto de turvação é devido principalmente a formação de micelas induzidas no domínio do polímero blindando as interações hidrofóbicas, as quais em temperaturas elevadas leva a um colapso na cadeia do polímero devido a desidratação dos grupos amida do NIPAM.

AGRADECIMENTOS:

Departamento de Química e Ciências Ambientais – IBILCE – UNESP.