



ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITOS COM NANOPARTÍCULAS.

Palavras-Chave: polieletrólitos, nanopartículas, coacervado.

Autores:

EDUARDO DE PONTES GARCIA [UNICAMP]

Prof. Dr. WATSON LOH (orientador) [UNICAMP]

1. INTRODUÇÃO:

Polímeros são macromoléculas constituídas da união de unidades menores: os monômeros; quando tais unidades consistem de grupos ionizáveis, estas moléculas são chamadas: polieletrólitos¹. Estes, caso em solução e portando cargas eletrostáticas opostas, associam-se, num processo conhecido como complexação eletrostática – conduzido, principalmente, por efeitos entrópicos² – para formar sistemas sob a forma de coacervados, isto é, soluções cuja separação de fases origina uma fase rica (coacervado) e outra pobre (sobrenadante) em dado componente (neste caso, os polieletrólitos)³, denominados complexos polieletrólíticos ou PECs⁴; cujas propriedades dependem de diversos fatores – tais quais pH, densidade de cargas, etc.⁵

Tais sistemas possuem um longo histórico de investigação em áreas do conhecimento diversas, como no microencapsulamento de células para possíveis aplicações clínicas⁶, produção de materiais autorregeneráveis aproveitando-se do caráter reversível da complexação eletrostática⁷, produção de nanofibras⁸, fabricação de insumos para encapsulamento de fármacos⁹, entre outros. Por conseguinte, o entendimento das propriedades mecânicas destes complexos é crucial; para ilustrar, as propriedades físicas dos complexos de polieletrólitos, desde líquidos de baixa viscosidade até sólidos vítreos, permite com que sejam aplicáveis em revestimentos de superfícies, para purificação de membranas, como materiais bioadesivos, etc.¹⁰

Diante disso, a incorporação de nanopartículas na matriz destes coacervados pode ser uma estratégia útil para a adequação do comportamento reológico. A reologia é o ramo da física o qual se propõe a descrever a deformação e o comportamento de fluxo dos materiais¹¹. Para citar um exemplo, em um estudo de Zhu et al., a adição de nanopartículas de sílica em uma solução aquosa de um polímero resultou num aumento significativo da viscosidade do sistema, o qual foi atribuído, pelos autores, às propriedades de reticulação das nanopartículas entre as cadeias poliméricas.¹²

Apesar disso, pouco foi descrito a respeito da manipulação e estudo das propriedades mecânicas de sistemas complexos de polieletrólitos mediante a incorporação de partículas. De fato, é esta lacuna que tal projeto propõe-se a investigar; mais especificamente, concentrou-se em explorar, através, principalmente, da técnica de reologia, as interações entre os homopolímeros: poli-(ácido acrílico) (PAA) – um poliânion – e poli-(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) – um polication – com nanopartículas de ouro.

2. METODOLOGIA:

2.1. Síntese das nanopartículas de ouro e processo de troca de ligante:

As nanopartículas de ouro foram preparadas através do procedimento descrito por Mingtao Liang et. al.¹³, adaptado do clássico método de Turkevich¹⁴, cujo princípio baseia-se na redução aquosa de ácido cloroáurico mediante a adição de citrato de sódio sob aquecimento.

Em resumo, 58,83 mL de água e 0,168 mL de ácido cloroáurico (0,367 M) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL; a solução, portanto, foi aquecida em banho de óleo até ebulição, quando, então, foi adicionado 1 mL de uma solução 0,422 M de citrato de sódio. Por fim, a solução foi mantida em aquecimento por mais 20 minutos, sob agitação.

Posteriormente, baseado no método da “Reação de Troca de Ligante de Murray”¹⁵, promoveu-se a troca de ligantes das partículas, ao substituir o citrato pelo poli-(ácido acrílico); para isso, adicionou-se, gota-a-gota, à solução, 1 mL de uma solução 0,0231 M de PAA (2k g/mol) em meio de bicarbonato de sódio. A solução, em seguida, foi mantida sob agitação durante a noite.

2.2. Caracterização das nanopartículas de ouro:

Para caracterização do sistema, empregou-se a técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS), mediante o uso de um equipamento *Malvern Nano Zetasizer*, por meio do qual foi possível aferir, à temperatura de 25 °C, o diâmetro hidrodinâmico e o potencial zeta das partículas ao longo de vários dias a partir de sua síntese e adição do polímero. O diâmetro hidrodinâmico e os índices de dispersidade (PDI) foram determinados usando o método CONTIN para análise da intensidade da luz no ângulo de 173° para função de autocorrelação e utilizando a aproximação de Stokes-Einstein.

Além desta, aplicou-se a técnica de espectrofotometria na região de comprimentos de onda de 500 à 600 nm, através de um equipamento HP 8450, pelo qual, foi possível avaliar os valores de absorbância obtidos através das subseqüentes etapas relacionadas às partículas: síntese, troca de ligante e titulação.

2.3. Obtenção do coacervado:

Para a preparação e coleta do coacervado, adaptou-se a técnica de titulação descrita por Picullet et. al. para a obtenção de sais complexos¹⁶, logo, previamente à titulação do sistema obtido com o polycation poli-(cloreto de dialildimetilamônio), deve-se obter sua forma básica. Para isso, 50 mL de uma solução 0,873 M de PDADMAC (<100k g/mol) foi adicionado à, aproximadamente, 100 g de uma resina de troca aniônica – previamente ativada com 250 mL de uma solução 1 M de hidróxido de sódio – e deixada, sob agitação, em tratamento por 4 horas, ao final das quais o volume resultante de PDADMAOH foi coletado em um béquer.

Isto feito, prosseguiu-se para a titulação de fato: o ponto de equivalência foi determinado ao adicionar o polycation à uma alíquota de 15 mL da solução de partículas com PAA (2k g/mol) – tanto o homopolímero quanto as nanopartículas apresentam grupos ácidos, logo, trata-se de uma titulação ácido-base – com o auxílio de um eletrodo para monitorar o pH. Ao final desse processo, toda a solução foi diluída, titulada até o ponto estequiométrico e, depois, centrifugada à 5000 rpm e 25 °C para descarte do sobrenadante e coleta do PEC; o qual recebe o nome de sal complexo (ref. 16), mas aqui, chamaremos: PAA_{2k}-PDADMA_{100k}-AuNp.

2.4. Caracterização do coacervado:

A caracterização do coacervado obtido firmou-se em análises qualitativas e quantitativas. A primeira, deu-se via microscopia óptica, ao observar o sistema e compara-lo, quanto suas características aparentes, a um coacervado preparado a partir da titulação dos mesmos polímeros sem a adição, todavia, do ouro.

Com respeito a análise quantitativa, esta foi realizada através da técnica de reologia, nos regimes de viscoelasticidade linear e não-linear. Para isso, utilizou-se um reômetro *Haake Mars III* à temperatura de 25 °C e geometria placa-placa, em que foram comparadas amostras do coacervado com e sem partículas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1 Aferição do tamanho hidrodinâmico e potencial zeta das dispersões de partículas:

As nanopartículas, obtidas a partir do método da redução por citrato supramencionado, apresentaram, ao final do procedimento de síntese, coloração vermelha/vinho bem escura, a qual se manteve mesmo após o subsequente processo de troca de ligantes com a adição do poli-(ácido acrílico).

Visualmente, a dispersão manteve-se estável ao longo do tempo, isto é, o sistema permaneceu com a coloração original e característica, não se observou formação de precipitado e/ou separação de fases. Este comportamento também foi investigado utilizando o equipamento *Malvern Nano Zetasizer*; os dados obtidos foram ordenados na Tabela 1, de acordo com as semanas passadas desde a síntese ou troca de ligante e os respectivos diâmetros hidrodinâmicos e potenciais zeta das dispersões ao longo de cada período.

Período de análise (semanas)	Tipo de ligante					
	Citrato			PAA (2k g/mol)		
	d (nm)	PDI	ζ (mV)	d (nm)	PDI	ζ (mV)
0	3 ± 1	0,476	-30 ± 9	-	-	-
1	3 ± 0,7	0,568	-1 ± 3	8 ± 3	0,516	-64 ± 5
2	4 ± 1	0,803	14 ± 4	10 ± 4	0,678	-53 ± 10

Tabela 1. Dados obtidos mediante técnica de DLS e potencial zeta a respeito das dispersões de partículas estabilizadas com diferentes ligantes e monitoradas ao longo do período de 2 semanas.

A partir da análise de tal tabela, pode-se inferir que as partículas sintetizadas possuem diâmetro hidrodinâmico na faixa de 3 nm e carga superficial negativa. Além disso, com o passar das semanas não houve alteração significativa do tamanho, mas a adição do polímero resultou, sim, num aumento do diâmetro. Quanto à polidispersividade, os dados de PDI sugerem uma faixa de tamanho ampla apesar da existência de uma única população, com crescente polidispersividade ao longo do tempo, mas que não se mostra expressiva.

3.2 Titulação dos polieletrólitos com as partículas:

Ao titular parte da dispersão de nanopartículas posteriormente à troca de ligantes, com a solução preparada do polycation já em sua forma básica, constatou-se, a partir da análise da curva de titulação obtida (Figura 1), que o ponto de equivalência para o sistema em questão situa-se em pH de, aproximadamente, 9,2.

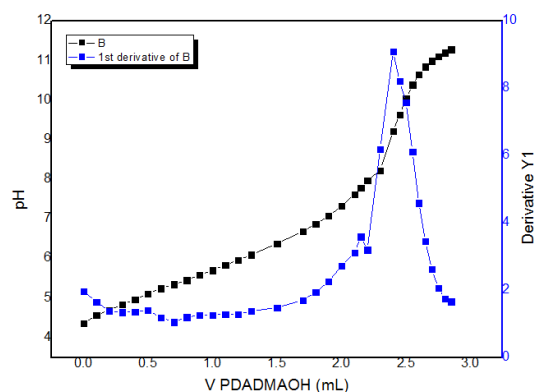


Fig. 1. Curva de titulação.

Diante disso, a titulação foi repetida ao restante da solução, como descrito anteriormente, e encerrada ao atingir tal valor de pH. A solução final aparentava coloração rósea e turva; porém, após o processo de centrifugação, o coacervado se depositou no fundo do recipiente como um material de aparência gelatinosa e viscosa e coloração vermelha/vinho bem escura, enquanto que o sobrenadante se mostrou límpido – assim indicando a efetiva incorporação das partículas ao complexo – e pôde ser descartado (Fig. 2).



Fig. 2. Fotos do complexo polieletrólítico com nanopartículas de ouro obtido após titulação, centrifugação e descarte do sobrenadante.

3.3 Microscopia óptica do coacervado coletado:

A Figura 3 exibe imagens de microscopia óptica, sob mesma ampliação, de dois sistemas complexos distintos, formados pelos mesmos polímeros: PEC na presença de nanopartículas (*a*) e na ausência delas (*b*).

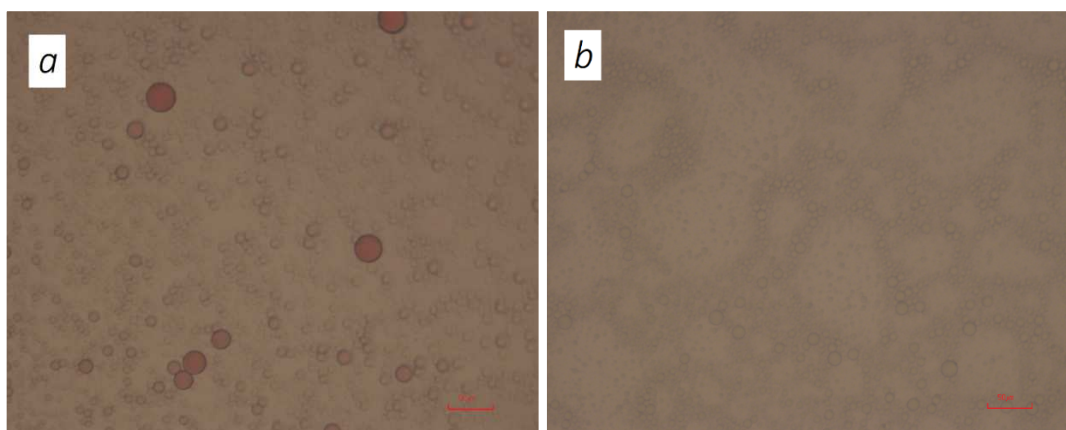


Fig. 3. Imagens de microscopia de sistemas complexos distintos retiradas em uma lente de ampliação de 20x.

A comparação das imagens nos permite inferir que, de fato, houve coacervação em ambos os sistemas, mesmo na presença de nanopartículas e que, neste caso, estas não precipitaram. Isso fica evidente nas características que ambos compartilham entre si e que são concordantes com a aparência de um coacervado segundo a literatura¹⁷; isto é, não só se observam gotas esféricas e aparência de fase que remete à uma emulsão, como também não se pode identificar estruturas sólidas agregadas – típicas de precipitados sólidos.

3.4 Medidas de reologia do coacervado:

Primeiramente, no que diz respeito aos ensaios realizados no regime linear, a resposta dos sistemas de coacervado mediante a aplicação de sutis deformações oscilatórias permitiu a definição da região de viscoelasticidade linear de cada complexo e, dessa forma, a identificação de seus respectivos módulos de perda e armazenamento (G' e G'').

Pelos dados oscilatórios obtidos (Fig. 4a), percebe-se um aumento de G' e G'' para o sistema com as partículas em relação ao outro. Isso pode estar relacionado a reticulações eletrostáticas entre as nanopartículas e os polímeros; que prejudica o movimento de reptação destes e causa um aumento dos módulos.

Ademais, com relação ao regime não-linear, os dados obtidos (Fig. 4b), denotam que ambos os sistemas exibem comportamento de fluxo pseudoplástico; Porém, para baixas taxas de cisalhamento, o complexo com as partículas apresenta viscosidade, notavelmente, superior.

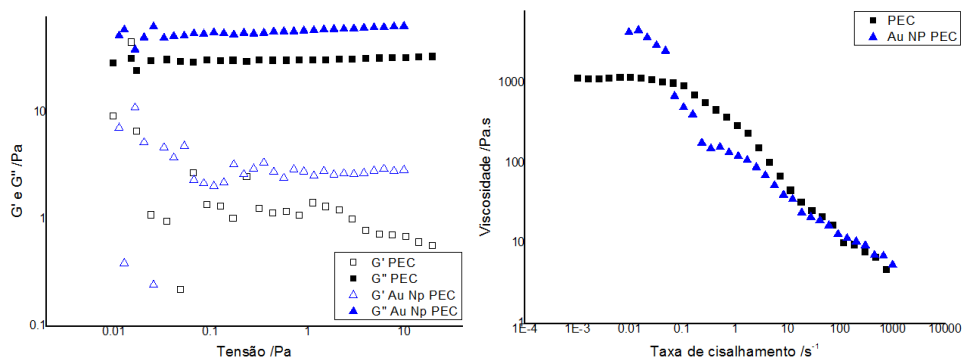


Fig. 4. Varreduras de amplitude (a) e curvas de fluxo (b) para comparar dois sistemas de polieletrólitos: na ausência de partículas (quadrados pretos) e na presença delas (triângulos azuis).

4. CONCLUSÕES:

Diante dos resultados, demonstrou-se que sistemas híbridos de nanopartículas contidas em complexos de polieletrólitos podem ser sintetizados a partir de uma titulação ácido-base. Com isso, foi possível obter PECs dos homopolímeros PAA e PDADMAC com nanopartículas de ouro. Ademais, medidas de reologia sugerem que tal incorporação resultou numa melhora das propriedades mecânicas do sistema; possivelmente devido à formação de reticulações eletrostáticas causadas pelas partículas entre as cadeias dos dois polímeros. Todavia, é relevante atentar que, para comprovação final de tais efeitos, análises subsequentes são necessárias (e estão sob planejamento): tais como varreduras de frequência. Também será avaliado o efeito da incorporação das nanopartículas em maiores concentrações em massa (propõe-se 10% m/m).

5. BIBLIOGRAFIA:

- MARCIEL, A. B.; SRIVASTAVA, S.; TIRRELL, M. V. *Soft Matter*. **2013**, 00, 1 – 3.
- SCHLENOFF, J. B. *Journal of the American Chemical Society*. **2018**, 140 (45), 15319-15328.
- PRIFTIS, D.; MEGLEY, K. LAUGEL, N.; TIRREL, M. V. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2013**, 398, 39 – 50.
- WANG, Q.; SCHLENOFF, J. B. *Macromolecules*. **2014**, 47, 3108-3116
- LIU, Y.; CHALARCA, C. F. S.; CARMEAN, R. N.; OLSON, R. A.; MADINYA, J.; SUMERLIN, B. S.; SING, C. E.; EMRICK, T.; PERRY, S. L. *Macromolecules*. **2020**, 53, 7851 – 7864.
- BHATIA, S. R.; KHATTAK, S. F.; ROBERTS, S. C. *Current Opinion in COLLOID & INTERFACE SCIENCE*. **2005**, 10, 45 – 51.
- OTONI, C. G.; QUEIRÓS, M. V. A.; SABADINI, J. B.; ROJAS, O. J.; LOH, W. *ACS Omega*. **2019**, 5, 3, 1296-1304.
- PENCHEV, H.; PANEVA, D.; RASHKOV, I. *Macromol. Rapid Commun*. **2008**, 29, 677 – 681.
- OH, Y. J.; LEE, H.; PARK, K.-J.; PARK, S. Y. *Chem Commun*. **2012**, 48(97), 11895-11897.
- MARCIEL, A. B.; SRIVASTAVA, S.; TIRRELL, M. V. *Soft Matter*. **2018**, 14, 2454.
- MEZGER, T. G. *Reologia Aplicada*. 1. ed. Anton Paar GmbH, Áustria. **2018**.
- ZHU, D.; ZHANG, J.; LI, X.; FENG, Y. *Journal of Applied Polymer Science*. **2014**, 131, 40876.
- LIANG, M.; LIN, I.; MINCHIN, R.; MONTEIRO, M.; TOTH, I. *ACS Nano*. **2010**, 4(1), 403-413.
- TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. *Discuss. Faraday Soc*. **1951**, 11, 55-75.
- BRINÃS, R. P.; BARCH JR, J. J. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2013**, 392, 415-421.
- SVENSSON, A.; PICULELL, L.; CABANE, B.; ILEKTI, P. *J. Phys. Chem*. **2002**, 106, 1013-1018.
- ABE, K.; OHNO, H.; TSUCHIDA, E. *Makromol. Chem*. **1977**, 178, 2285-2293.