

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) ESTERIFICADO COM ÁCIDO CÍTRICO



Bruno Morandi Pires - Orientador: Prof. Marcelo Ganzaroli de Oliveira - Instituto de Química – Unicamp
Agência financiadora: SAE/Unicamp - Palavras-chave: Ácido cítrico – Poli(álcool vinílico) - Esterificação

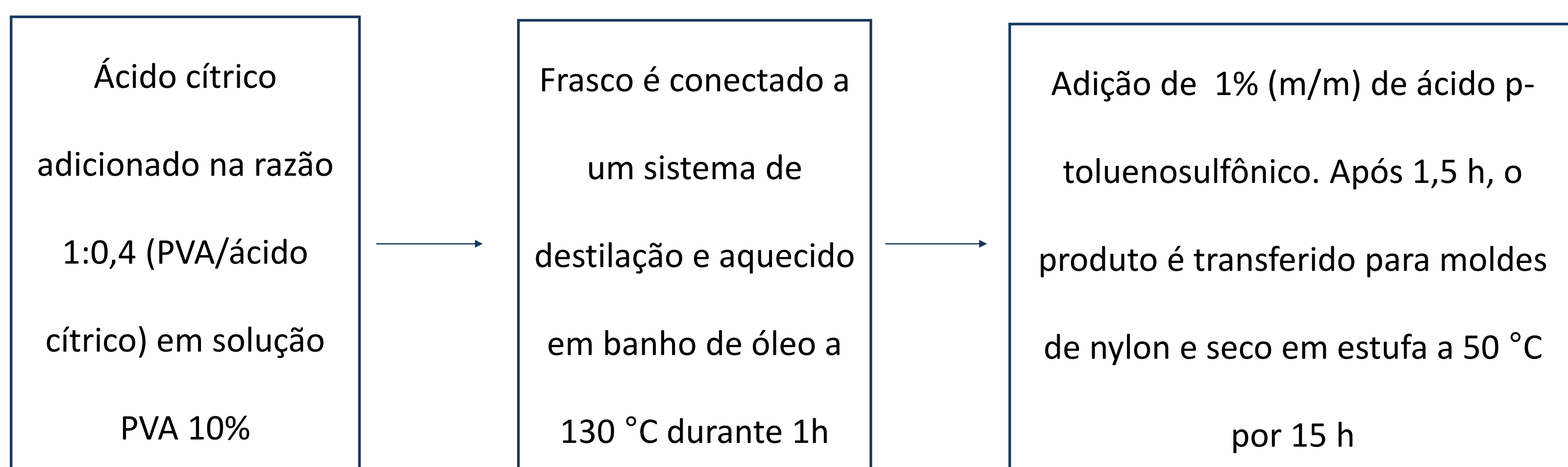
Introdução

A utilização de dispositivos médicos (stents, cateteres, balões de angioplastia, etc) em cirurgias endovasculares complica-se devido à baixa biocompatibilidade dos materiais utilizados. Complicações clínicas associadas ao uso desses dispositivos são, em parte, resultado de infecção, reestenose, trombose e limitações mecânicas. O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético que possui as propriedades de hidrofiliabilidade desejáveis para materiais hemocompatíveis.

O PVA é um polímero neutro em pH fisiológico e tem sido amplamente utilizado em aplicações biomédicas devido a sua baixa toxicidade, boa biocompatibilidade e propriedades físicas úteis tais como elasticidade e boa formação de filmes. Além da baixa adesão celular e boas propriedades mecânicas do PVA, este polímero pode se tornar insolúvel em água através da ação de um agente reticulante. O Ácido cítrico pode atuar como um destes agentes, e sua aplicação pode se tornar útil, tendo em vista que esta substância é um produto do metabolismo do corpo humano.

Metodologia

Síntese de poliéster PVA/ácido cítrico



Reação de esterificação

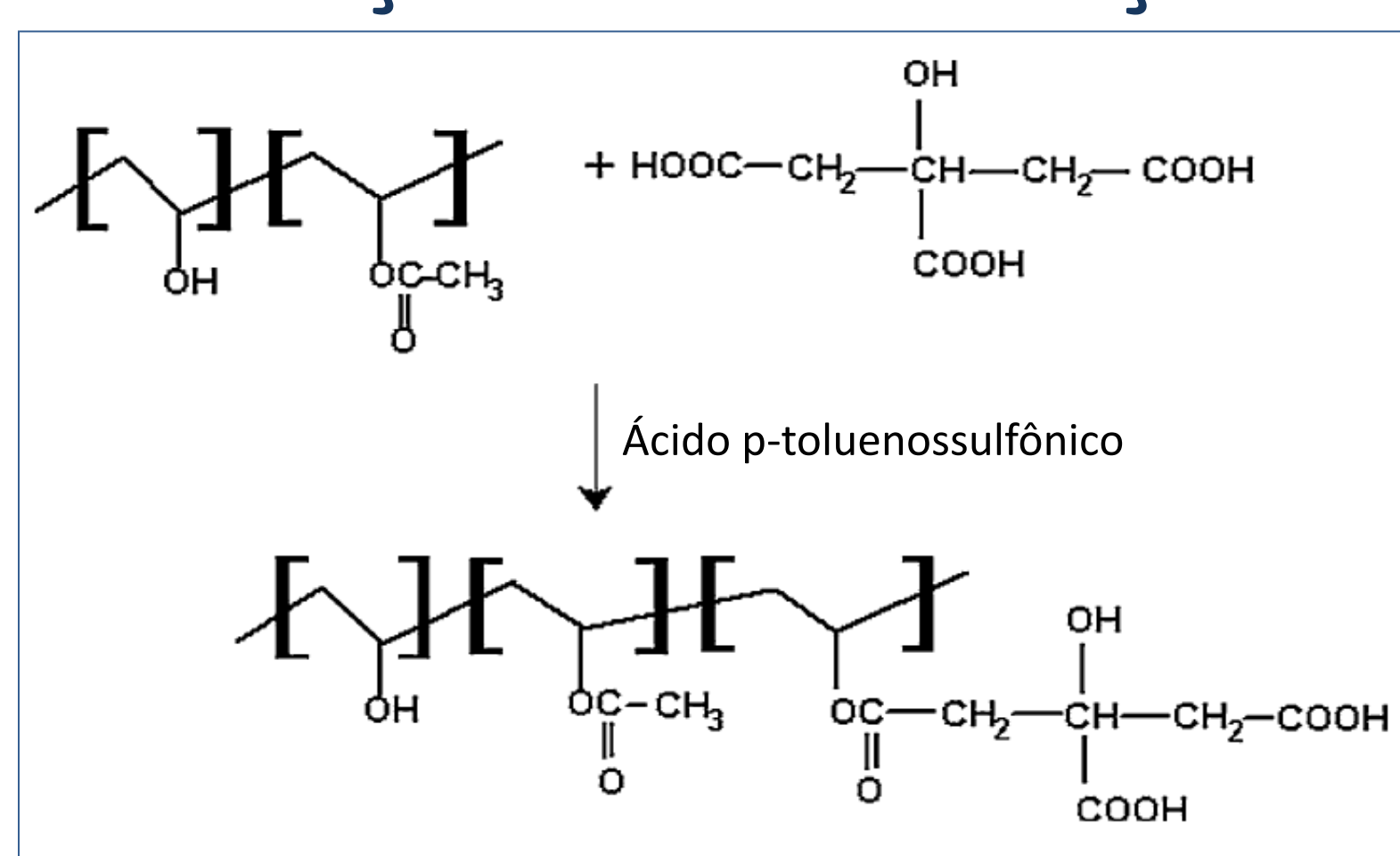


Figura 1. Reação de esterificação do PVA utilizando Ácido cítrico.

Caracterização do poliéster

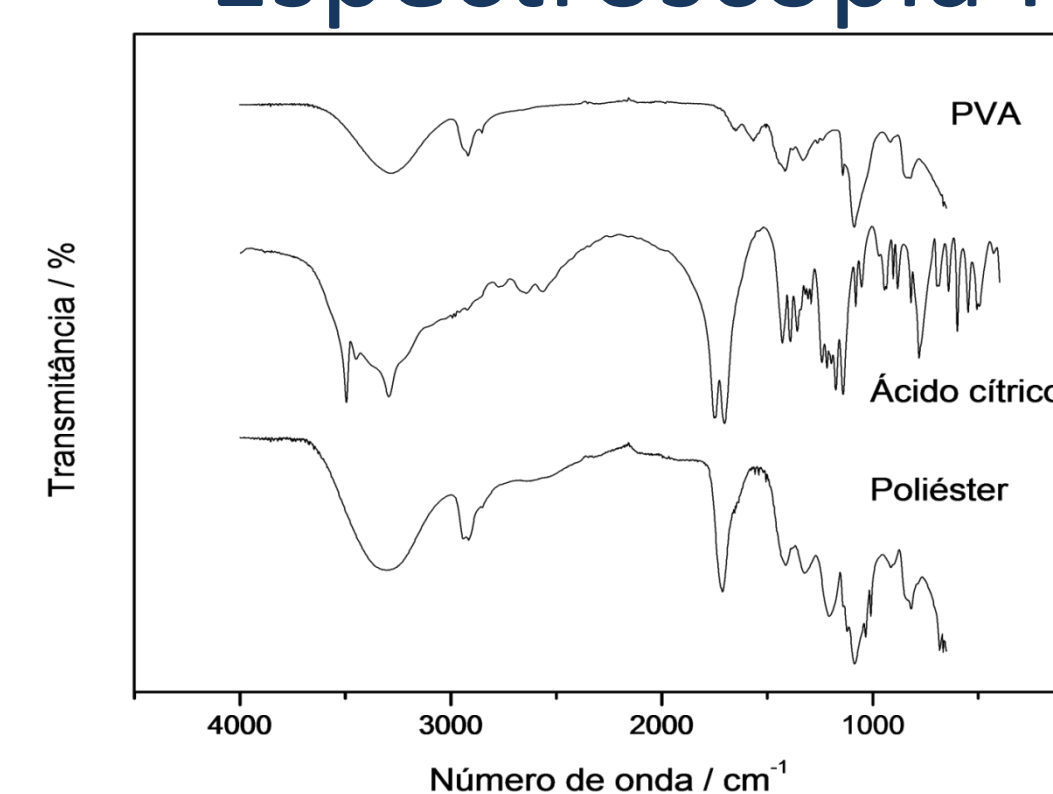
- **Testes de dissolução:** amostras do poliéster foram submetidas a um processo de dissolução em água, para confirmação da reticulação.
- **Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR):** Espectros de IV foram obtidos na forma de filmes por técnicas de reflectância (ATR) e transmissão.
- **Difratometria de raios-X (DRX):** Foram obtidos difratogramas dos filmes esterificados para análise da variação de cristalinidade do PVA.
- **Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial por varredura (DSC):** Termogramas de TGA e DSC foram obtidos para análise da estabilidade térmica e das transições de fase do material.
- **Medidas de ângulo de contato:** Foram efetuadas para caracterização da molhabilidade do material.
- **Estudo de degradação in vitro:** Amostras do poliéster foram mantidas em banho termostático a 37 °C e imersas em solução tampão fosfato pH = 7,4 para cálculo da perda de massa ocorrida durante um período de 9 semanas.

Resultados e Discussão

Teste de dissolução

Observou-se uma perda de massa de cerca de 30% nas amostras esterificadas. Esse resultado confirma a reticulação do PVA na reação de esterificação, uma vez que nas condições do teste o PVA puro sofreria dissolução completa.

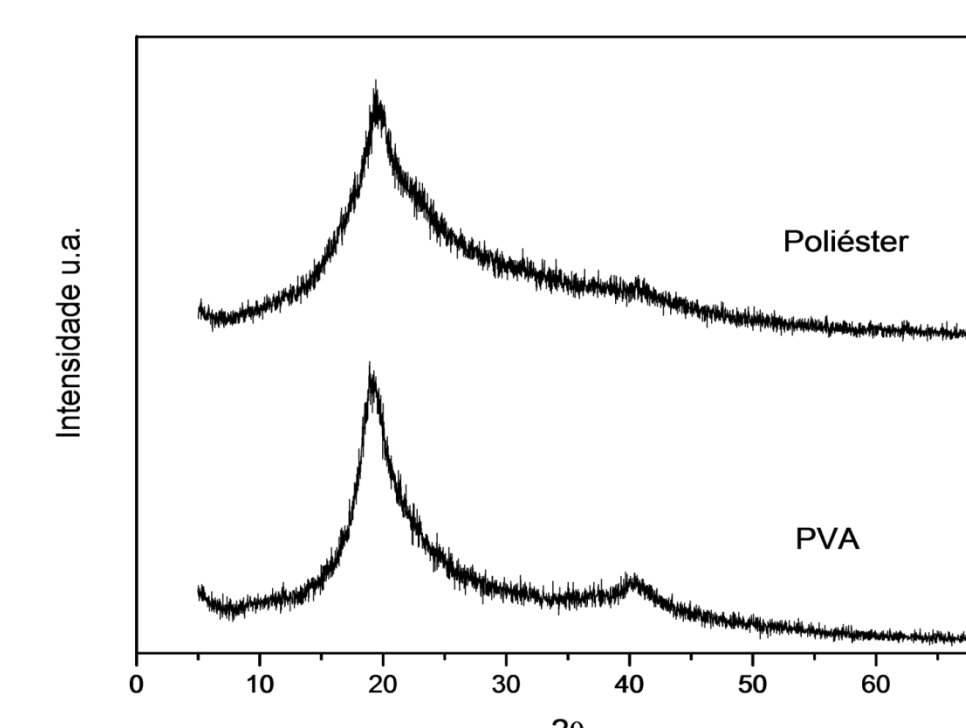
Espectroscopia na região do infravermelho



Alterações espectrais nas bandas de absorção em 3200 cm^{-1} (-OH do PVA), 1700 cm^{-1} (C=O) e 1084 e 1208 cm^{-1} (C-O de ésteres) confirmam a formação de ligações éster.

Figura 2. Espectros obtidos por FTIR.

Difratometria de raios-X



O pico máximo de difração nos dois materiais ocorre em $2\theta = 20^\circ$. Os difratogramas indicam que no poliéster existem microdomínios de PVA não esterificado.

Figura 3. Difratogramas de raios-x de PVA e do poliéster

Análises térmicas

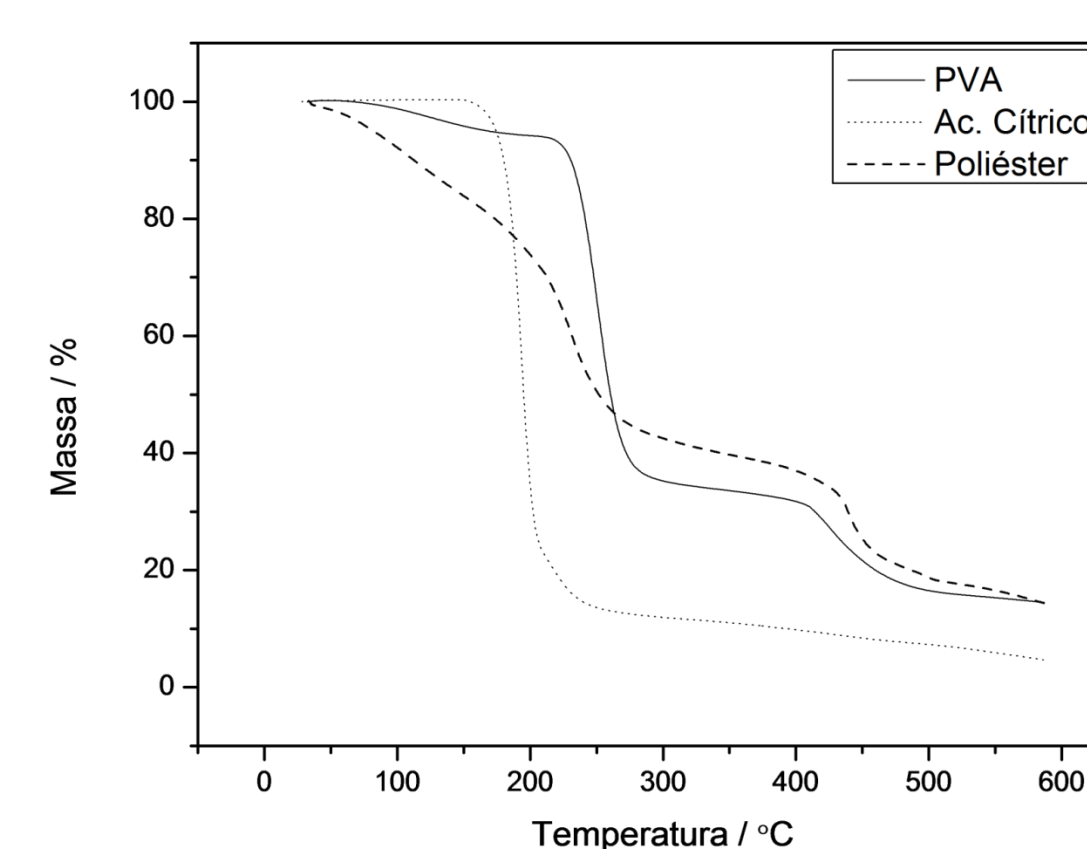


Figura 4. TGA das amostras de PVA, ácido cítrico e poliéster

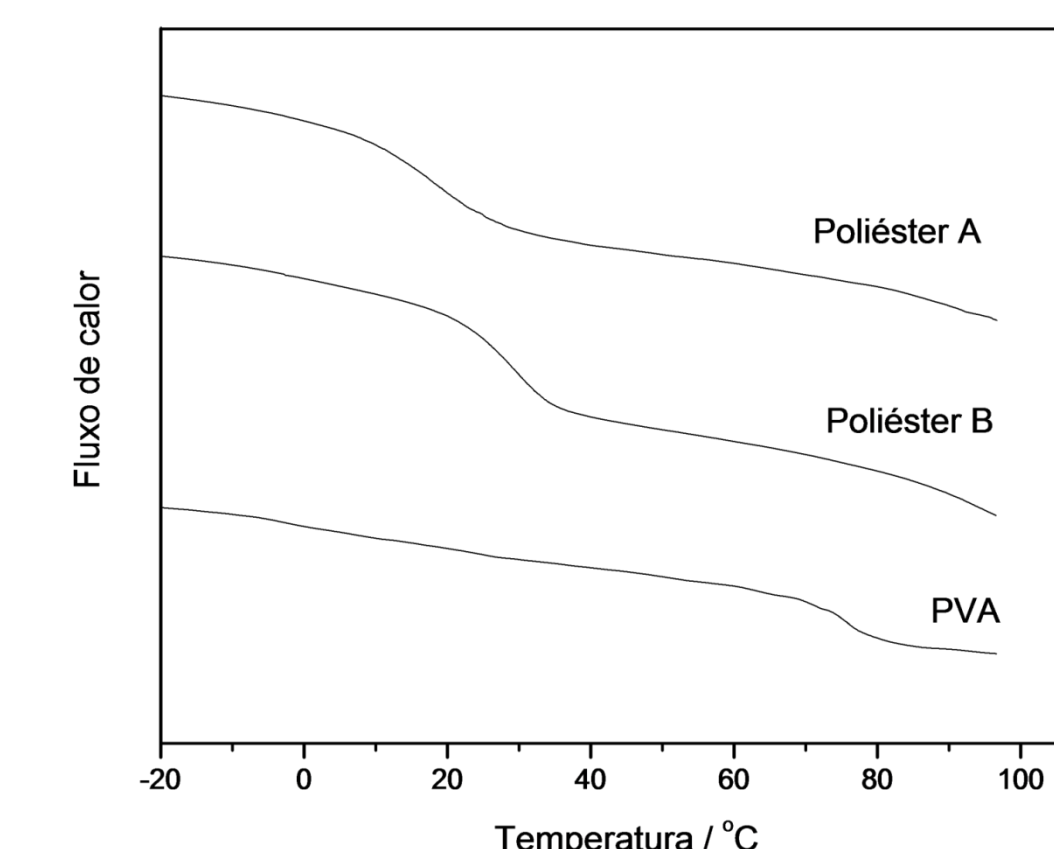


Figura 5. Termogramas de DSC de PVA e de poliéster

Os termogramas de DSC mostram uma T_g entre 20 e 25° característica de um novo material. A Estabilidade térmica do poliéster mostra perdas de massa características dos componentes isolados.

Medidas de ângulo de contato

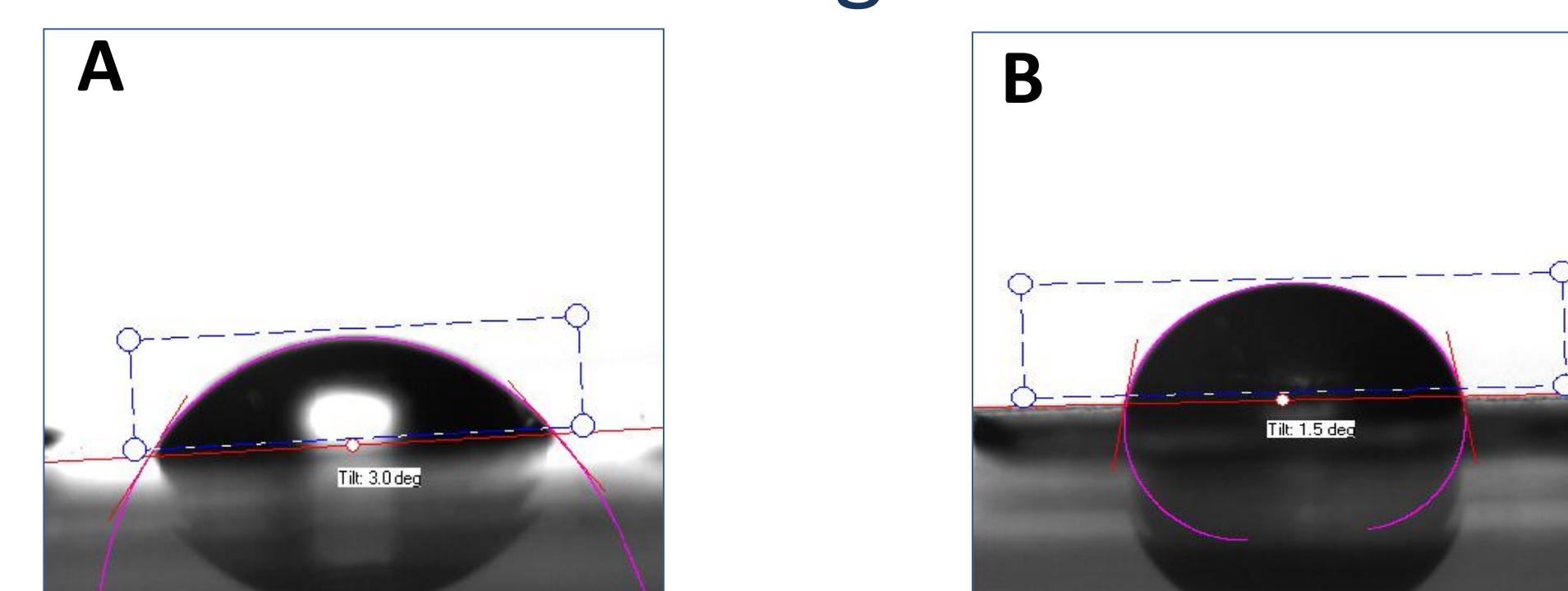
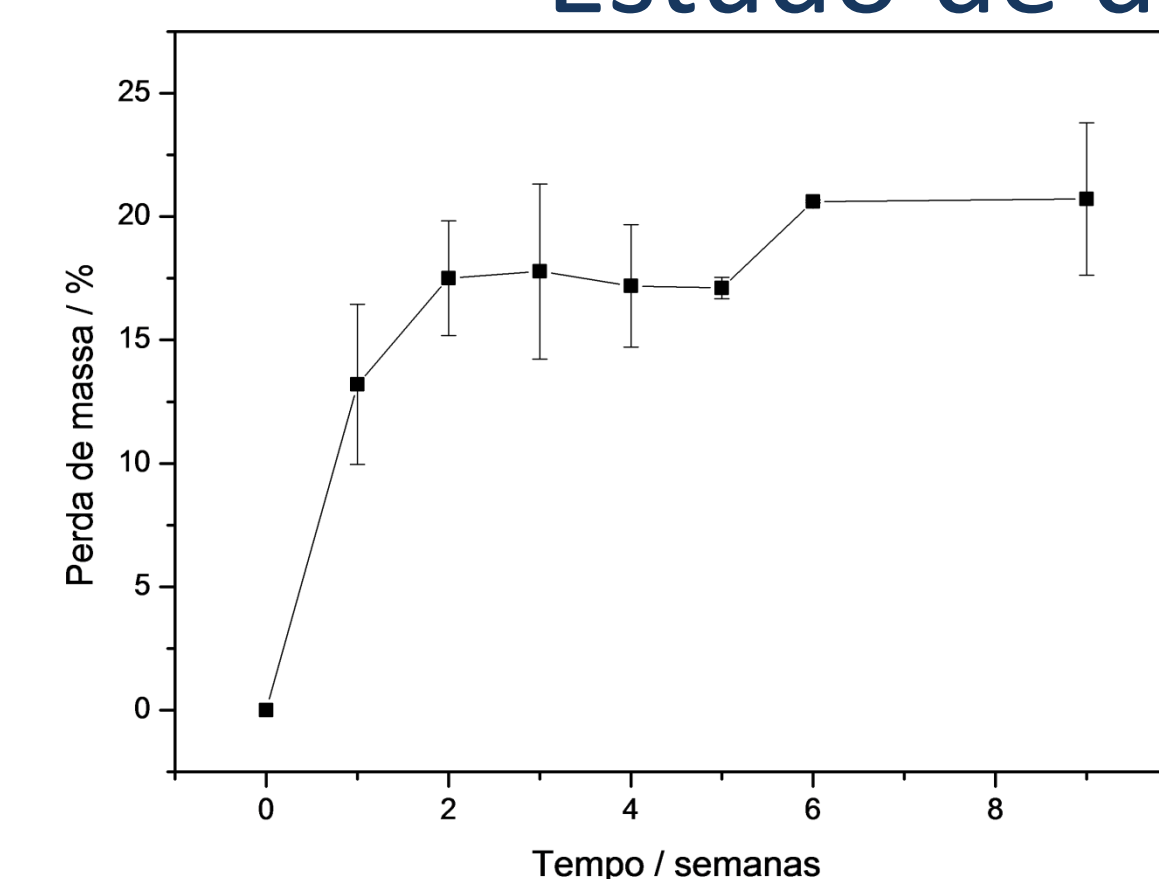


Figura 6. Medidas de ângulo de contato para amostras de filmes de PVA (A) e de poliéster (B)

No PVA, o ângulo de contato médio entre a água e o ar é de $59,6 \pm 3,9^\circ$ enquanto este valor aumenta para $79,9 \pm 1,3^\circ$ nas amostras de poliéster indicando aumento de hidrofobicidade com a esterificação, de acordo com o esperado.

Estudo de degradação In vitro



A perda de massa do poliéster foi inferior a 25% em massa no período de 9 semanas, indicando uma baixa taxa de hidrólise nas condições do experimento.

Figura 7. Perda de massa das amostras de poliéster a 37 °C em solução pH = 7,4

Conclusões

A síntese de um poliéster de PVA e ácido cítrico foi confirmada através da espectroscopia no infravermelho, das alterações no termograma de DSC, e dos testes de dissolução. Análises por difratometria de raios-x mostraram que neste novo material existem domínios cristalinos de PVA não esterificado. As medidas de ângulo de contato mostraram que o material apresenta uma redução significativa de molhabilidade. A técnica de esterificação utilizada pode ser uma alternativa para a obtenção de PVA reticulado para aplicações biomédicas.