



PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE HIDROGEL SUPERABSORVENTE NA REMOÇÃO DE FARMACO ANSIOLÍTICO

HENRIQUE P. MOTA¹; ANDRÉ R. FAJARDO²

¹Universidade Federal de Pelotas – henriquecomprs@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O hábito incorreto da população em descartar os medicamentos em qualquer lugar acaba contaminando as águas e o solo, aumentando os riscos e efeitos indesejados para a saúde humana, dos animais e organismos aquáticos. Esses medicamentos, majoritariamente compostos orgânicos, podem ser extremamente prejudiciais e persistentes uma vez que não são removidos completamente dos sistemas de tratamento de esgoto. Dentre esses contaminantes damos o foco ao ansiolítico Diazepam (DZP), muito usado no controle da ansiedade, espasmos musculares e convulsões. Na natureza esse composto tem facilidade de se bioacumular em corpos hídricos gerando uma grande preocupação ambiental (CHOWDHURY e BALASUBRAMANIAN, 2014).

Devido a essas preocupações em volta do advento desses contaminantes ditos emergentes, inúmeros esforços estão sendo feitos para a eliminação ou retirada dos mesmos do ambiente aquático. Os tratamentos mais comuns são processos avançados de oxidação, tratamentos biológicos, floculação e de adsorção. Quando falamos em processos de remoção dos contaminantes a adsorção ganha bastante atenção, por apresentar pontos positivos como a alta eficiência, simplicidade, baixo custo, não geração de resíduos secundários e a possibilidade de reutilização do material (LESSA *et al.*, 2020). Dentre os inúmeros materiais utilizados em processos de adsorção (carvão ativado, argilo minerais, nanotubos, etc.) no presente trabalho destacamos o uso dos hidrogéis, que são redes poliméricas tridimensionais reticuladas capazes de absorver e reter uma grande quantidade de água sem perder suas características físicas. Ainda, os hidrogéis apresentam vantagens como baixo custo de síntese, fácil reutilização e condições de aplicação mais brandas (BANERJEE *et al.*, 2011).

Considerando o que foi exposto, no presente trabalho foi sintetizado um hidrogel de Goma Arábica (GA), a qual é um polissacarídeo amplamente utilizado em diversas áreas (alimentícia, farmacêutica e biotecnológica) por ser atóxico e de relativamente barato. De maneira geral, a síntese de um hidrogel exclusivamente com polissacarídeos torna o material rígido e quebradiço, prejudicando assim o manuseio, aplicação e reutilização. Para superar essa barreira, os polissacarídeos podem ser modificados pela grafitação de monômeros hidrofílicos específicos em sua estrutura ou misturados com polímeros sintéticos, a fim de obter hidrogéis mecanicamente eficientes (BASHIR *et al.*, 2018). Aqui, GA foi graftizada com poli(ácido acrílico) (PAAc), objetivando o aumento das propriedades mecânicas e hidrofílicas dos hidrogéis obtidos.

O hidrogel GA-g-PAAc sintetizado foi testado como adsorvente do fármaco DZP em meio aquoso. Ainda, neste trabalho vários parâmetros experimentais associados ao processo de adsorção (pH e temperatura do meio, concentração do DZP e dose do adsorvente) foram otimizados.

2. METODOLOGIA



Síntese do hidrogel Goma Arábica-g-poli(ácido acrílico) (GA-g-PAAc): Primeiramente, 0,5 g de GA foram solubilizados em um balão de duas bocas contendo 25,0 mL de água destilada à 25 °C. Em seguida, 2,0 mL de ácido acrílico (AAc) foram adicionado na mistura juntamente com a adição de N,N-metileno bisacrilamida (MBA) sob agitação magnética contínua por 30 min. Em seguida, foi posto o sistema sob o $N_2(g)$ durante os mesmos 30 min. Posteriormente, uma pequena quantidade de persulfato de potássio (KPS) foi adicionado a mistura e elevou-se a temperatura para 80 °C durante 3h. Após isso, o material é coletado do balão e seco em estufa a vácuo (50 °C, 12 h). O hidrogel sintetizado foi caracterizado por meio das técnicas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Thermogravimetric analysis (TGA) enquanto que sua capacidade de absorção de líquido foi avaliada por ensaios de intumescimento.

Ensaio de adsorção: Foram feitos diversos ensaios de otimização para encontrar as melhores condições de trabalho para o hidrogel, os mesmos foram feitos em meio aquoso sob agitação mecânica e a quantificação do DZP foi observada em um espectrômetro de UV-VIS. Foi avaliado o pH do meio (3; 7; 10.), massa de adsorvente (0,3; 0,15; 0,075 g.) concentração de adsorvato (10; 5; 1 ppm.), temperatura do meio (65; 55; 45; 35; 25 °C.).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O FTIR do hidrogel obtido, assim como seus materiais precursores (GA e AAc) estão dispostos na Figura 1. No espectro da GA pode-se observar o aparecimento de suas bandas características em 3425 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H, em 1630 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C=O e em 1060 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico das ligações C-O-C da molécula. Já no espectro do AAc apresenta uma banda alargada em 2983 cm^{-1} referente ao estiramento O-H do grupo -COOH. Já as bandas em 1634, 1437 e 1237 cm^{-1} correspondem respectivamente as vibrações referentes às ligações C=C, -CH₂ e C-O (GILS *et al.*, 2009). O espectro obtido para o MBA mostra uma banda intensa centrada em 3320 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N-H, outras bandas características também aparecem em 1629 cm^{-1} referente a banda C=O sobreposta a C=C, em 1535 cm^{-1} referente ao dobramento da ligação N-H, 1230 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-N e por fim em 974 cm^{-1} banda que se refere ao dobramento do grupo C=C-H. Ao observarmos o espectro do hidrogel GA-g-PAAc, notamos que algumas bandas dos materiais precursores são novamente observadas com algumas modificações. A banda em 3425 cm^{-1} anteriormente mencionada é deslocada para 3421 cm^{-1} , o que pode demonstrar a sobreposição da banda do O-H com -NH do MBA, também ocorre o aparecimento de uma nova banda em 1535 cm^{-1} referente ao estiramento N-H confirmando a presença do MBA na matriz polimérica, foi também observado o desaparecimento de uma banda em 987 cm^{-1} referente ao estiramento C=C-H, e por fim, notamos um pequeno pico em 1405 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-N do MBA (CEYLAN; KAYA e SARAC, 2019).

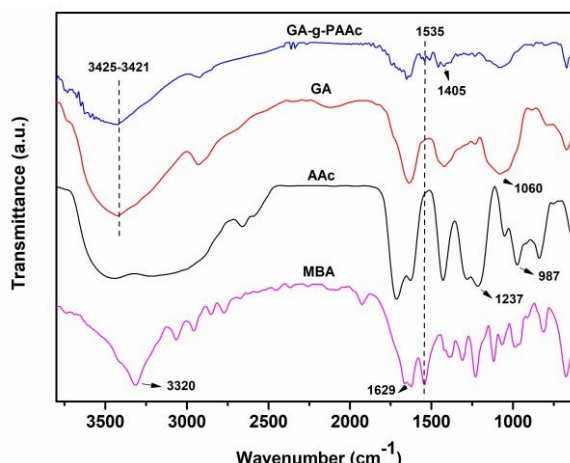


Figura 1. Espectros de FTIR obtidos para o hidrogel GA-g-PAAc e seus materiais precursores.

Para a avaliação da capacidade de adsorção do hidrogel foram feitos ensaios para a obtenção de condições otimizadas em sua aplicação expostas abaixo (Figura 2), dentre elas, a Figura 2(a) demonstra o efeito do pH na adsorção, foi notado que os melhores pH de adsorção foram ~ 10 e ~ 7 . Isso ocorre devido a cargas superficiais presentes na superfície do material, geralmente em pHs mais baixos (~ 3) a adsorção é governada pela protonação de grupos funcionais, entretanto a matriz polimérica em questão apresenta baixo número de espécies protonáveis nessa faixa de pH, o que dificulta a interação fármaco-adsorvente. Já em pH próximos a neutralidade (~ 7), a adsorção é controlada principalmente pelos grupos carboxílicos da matriz, sob essas condições esses grupos estão negativamente carregados ($-\text{COO}^-$) o que produz um efeito íon-dipolo com a molécula de DZP, o que favorece a interação dos grupos do DZP e esses íons. Com o aumento do pH (~ 10) os grupos $-\text{COO}^-$ se mantêm desprotonados. Porém o meio fortemente alcalino não provoca nenhum benefício na aplicação do material em aplicações futuras, assim, o pH ideal para o trabalho foi próximo a neutralidade ~ 7 (FENG *et al.*, 2018). Outro fator importante a ser observado é a quantidade de adsorvente utilizado, como demonstrado na Figura 2(b), as seguintes quantidades 0,075, 0,15 e 0,3 g foram testadas e observamos que a menor quantidade atingiu uma eficiência de remoção de apenas 30,9% já quando utilizamos 0,15 g observamos 40,94% de eficiência, porém quando dobramos essa quantidade (0,3 g) observamos um pequeno aumento para 43,98%, o que nos levou a escolher a melhor quantidade de adsorvente como 0,15 g. A influência da concentração inicial de DZP está ilustrada na Figura 2(c), onde podemos observar que com o aumento da concentração de fármaco e mantendo a dose de adsorvente constante tivemos uma queda na eficiência de adsorção, isso se deve ao fato da disponibilidade de sítios ativos, quando temos uma concentração muito alta de fármaco esses sítios ativos são rapidamente saturados o que prejudica uma grande remoção, já para concentrações mais baixas temos uma maior eficiência por parte do material (SALLEH *et al.*, 2011). Também foi avaliado a influência da temperatura do sistema variando de 25 a 65 °C como ilustrado na Figura 2(d), nesse ponto foi observado um pequeno aumento na adsorção quando se aumenta a temperatura, isso pode ser explicado devido a diminuição da viscosidade do solvente e o aumento da energia cinética das moléculas do fármaco (aumentando sua mobilidade), o que facilita o contato adsorvato-adsorvente. Entretanto essa influência não foi expressiva e fez com que os futuros testes fossem feitos em temperatura ambiente (25 °C).

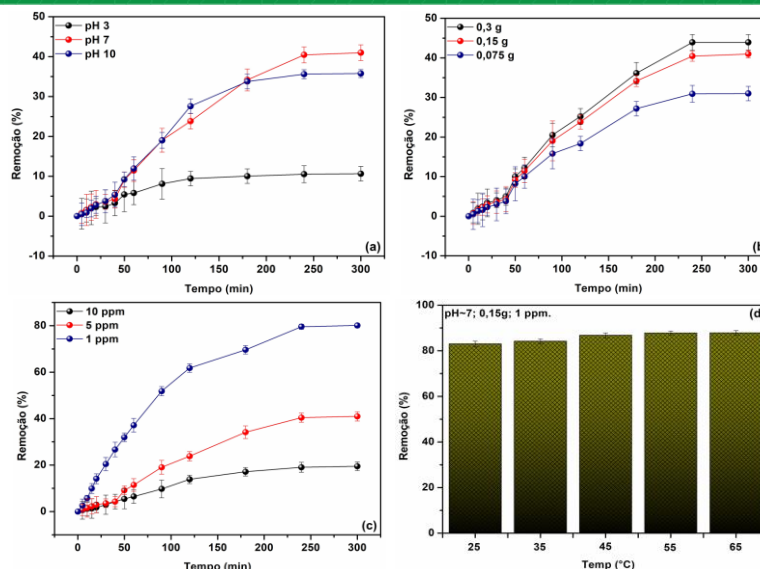


Figura 2. Análises de otimização (a) pH do meio, (b) dose de adsorvente, (c) concentração de DZP, (d) temperatura do sistema e (e) reutilização do adsorvente.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi preparado um hidrogel com propriedades superabsorventes constituído de GA e PAAc. O hidrogel foi caracterizado por FTIR e sua capacidade de adsorção foi analisada variando diversos parâmetros. Contudo, foram constatadas grandes vantagens na aplicação do material, como pH próximo a neutralidade, fácil recuperação e reutilização, além do baixo custo de produção. Gerando assim inúmeros benefícios em sua aplicação na adsorção do fármaco ansiolítico Diazepam.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BANERJEE, Subham *et al.* Fabrication and assessment of polyacrylate/(guar gum modified bentonite) superabsorbent polymeric composite. **Journal of Polymer Engineering**, v. 31, n. 8–9, p. 567–575, 2011.
- BASHIR, Shahid *et al.* Synthesis and characterization of karaya gum-g- poly (acrylic acid) hydrogels and in vitro release of hydrophobic quercetin. **Polymer**, v. 147, p. 108–120, 2018.
- CEYLAN, Özgür; KAYA, Mehmet Arif; SARAC, Ayfer. Preparation of partially neutralized poly(acrylic acid) microspheres via inverse pickering suspension polymerization. **Polymer Engineering and Science**, 2019.
- CHOWDHURY, Shamik; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Recent advances in the use of graphene-family nano-adsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 204, p. 35–56, 2014.
- FENG, Diejing *et al.* Novel Fabrication of PAA/PVA/Yeast Superabsorbent with Interpenetrating Polymer Network for pH-Dependent Selective Adsorption of Dyes. **Journal of Polymers and the Environment**, 2018.
- GILS, P. Sunny *et al.* Designing of new acrylic based macroporous superabsorbent polymer hydrogel and its suitability for drug delivery. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, n. 2, p. 43–54, 2009.
- LESSA, Emanuele F. *et al.* Removal of multi-metals from water using reusable pectin/cellulose microfibers composite beads. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 709–720, 2020.
- SALLEH, Mohamad Amran Mohd *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**. [S.l: s.n.], 2011