13° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS
NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE MICELAS DE SDS COMO MOLDE EM HIDROGÉIS COM IMPRESSÃO MOLECULAR

Esmar F. Souza[1]* (D), Verônica Carranza[1] e Reinaldo Giudici[1]

1 - Depto de Eng. Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 05508-900, São Paulo, Brasil, esmarfaben@gmail.com

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo estudar a estabilidade de micelas de dodecil sulfato de sódio (SDS) em meio aquoso e em meio orgânico (tris buffer e acrilamida). A estabilidade das micelas foi analisada através do seu diâmetro médio hidrodinâmico e potencial zeta. Deste modo, foi possível avaliar como as micelas de SDS se comportam em relação à temperatura e a sua concentração em diferentes meios. A importância do estudo da estabilidade destas micelas é definir a melhor formulação de SDS junto aos hidrogéis de poliacrilamida, de modo a obter uma matriz porosa mais homogênea e com o intuito de melhorar a separação de proteínas através desta matriz.
Palavras-chave: *dodecil sulfato de sódio, acrilamida, diâmetro médio hidrodinâmico, potencial zeta, estabilidade*.

Study of stability of SDS as template in molecularly imprinted hydrogels

Abstract: This work aimed to study the stability of micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS) in aqueous and in organic medium (tris buffer and acrylamide). The stability of micelles was analyzed by its average hydrodynamic diameter and zeta potential. Thus, it was possible to evaluate the SDS micelles behave in relation to its concentration and temperature in different medium. The importance of studying the stability of these micelles is to define the best formulation of SDS together with polyacrylamide hydrogels, so as to obtain a more homogeneous porous matrix, and in order to improve the separation of proteins by this matrix.
Keywords: *sodium dodecyl sulfate, acrylamide, average hydrodynamic diameter, zeta potential, stability.*

Introdução

Muitas aplicações de hidrogéis exigem controle preciso e reprodutível sobre a arquitetura da rede de poros. Os polímeros hidrogéis nanoporosos são indispensáveis em uma ampla gama de produtos, particularmente no campo da biomédica, onde eles encontram uso em aplicações que vão desde a liberação controlada de compostos farmacêuticos, suporte para tecidos de engenharia, separação de DNA e proteínas, entre outros.

A abordagem de modelagem tem sido proposta para criar poros de tamanho definido dentro de uma matriz de hidrogéis. Os efeitos mais fundamentais da modelagem são: i) incrementar substancialmente a porosidade do gel para partículas de raio aproximadamente ao raio médio dos poros modelados e, ii) definir mais severamente o limite de exclusão de tamanho.

Os hidrogéis de marca molecular são materiais construídos em torno de uma molécula modelo através da reação de mistura de monômeros funcionais e agentes de reticulação, os quais são escolhidos para interagir com o modelo (*template*). Uma vez que o hidrogel é formado, este modelo pode ser removido, deixando cavidades no material, que são complementares em forma e funcionalidade ao modelo [1].

Rill et al. (1998) mostraram que a estrutura porosa de géis reticulados de poliacrilamida pode ser alterada através da polimerização na presença de altas concentrações de surfactantes micelares,

cosolutos não reativos que atuam como modelos. Com a remoção do surfactante após a polimerização, é esperado deixar poros na matriz do hidrogel com dimensões equivalentes às das micelas do surfactante[2].
Deste modo, géis com poros modelados devem apresentar limites mais bem definidos de exclusão e resolução melhorada ao longo de um intervalo de tamanho estreito devido ao tamanho médio dos seus poros.
Este trabalho tem como objetivo caracterizar a estabilidade e o tamanho das micelas de dodecil sulfato de sódio (SDS), que são utilizadas como modelo para estruturas porosas em géis de poliacrilamida, a partir do seu potencial zeta e o diâmetro médio hidrodinâmico, e avaliar a influência da temperatura e concentração de partículas de SDS em solução aquosa e orgânica.

Experimental

Materiais

Os materiais utilizados para a preparação das amostras foram dodecil sulfato de sódio (Fisher Scientific), tampão tris (*buffer tris*) de pH igual 8,8 (Bio-Rad), acrilamida (Bio-Rad) e água destilada. Os equipamentos utilizados foram o Coulter (modelo N4 Plus) e Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instrument).

Preparação das suspensões

Os *templates* de SDS em solução aquosa e orgânica foram preparados de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente. A concentração de SDS em cada um dos meios foi de 1%, 5%, 10% e 15%.

Tabela 1 – Formulação dos templates de SDS em meio aquoso

Componentes	Branco	1% SDS	5% SDS	10% SDS	15% SDS
Água destilada [mL]	5	4,95	4,75	4,5	4,25
SDS [g]	-	0,05	0,25	0,5	0,75

Tabela 2 – Formulação dos templates de SDS em meio orgânico

Componentes	Branco	1% SDS	5% SDS	10% SDS	15% SDS
Protogel 30% [mL]	1	1	1	1	1
Água destilada [mL]	2,66	2,60	2,41	2,16	1,91
Buffer tris pH = 8.8 [mL]	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
SDS [g]	-	0,05	0,25	0,5	0,75

Determinação do diâmetro médio

O diâmetro médio hidrodinâmico foi determinado pelo método de espalhamento de luz dinâmico, com ângulo de 90°, utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments). A análise dos padrões de difração foi realizada de acordo com a teoria de Mie, com um índice de refração de 1,33 para o diluente. As amostras foram medidas a 25 ºC e 37 °C, que representam a temperatura ambiente e a temperatura durante a polimerização da acrilamida, respectivamente.

Determinação do potencial zeta

O potencial zeta foi determinado utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments), em célula capilar descartável (Malvern Instruments). A força do campo aplicado foi de 20 V/cm. A mobilidade eletroforética foi convertida para ZP em mV usando a equação de Helmholtz-Smoluchowski. As amostras foram medidas a 25 ºC e 37 ºC, que representam a temperatura ambiente e a temperatura durante a polimerização da acrilamida, respectivamente.

Resultados e Discussão

Análise de Tamanho de Partículas

As amostras foram preparadas com diferentes concentrações de SDS, visando observar sua influência na formação dos poros na matriz do hidrogel. Na Tabela 3 e Tabela 4 encontram-se os resultados para os diâmetros médios e intensidades obtidos para cada concentração e temperatura estudada para as micelas de SDS suspensas em meio aquoso e orgânico, respectivamente.

Tabela 3 - Resultados da avaliação da concentração de SDS em meio aquoso no diâmetro médio das micelas

	Temperatura de 25°C		Temperatura de 37ºC	
Concentrações (%)	**Diâmetro médio (nm)**	**Intensidade (%)**	**Diâmetro médio (nm)**	**Intensidade (%)**
1	1,36±0,27	8,50	1,00±0,20	1,4
5	1,26±0,37	27,3	0,81±0,78	42,9
10	1,07±0,26	32,4	1,08±0,22	38,4
15	0,94±0,17	49,4	1,11±0,20	38,6

Analisando a Tabela 3, observa-se que em meio aquoso na temperatura ambiente (25 ºC), quanto maior a concentração de SDS, menores são as partículas (micelas) e maior a percentagem delas na suspensão. No entanto, na temperatura em que ocorre a polimerização da acrilamida (37 ºC), observa-se uma tendência do diâmetro das micelas ser praticamente constante, dentro das incertezas das medições, e a percentagem delas na suspensão se mantém para um valor mais constante.

Tabela 4 - Resultados da avaliação da concentração de SDS em meio orgânico no diâmetro médio das micelas

	Temperatura de 25°C		Temperatura de 37°C	
Concentrações (%)	**Diâmetro médio (nm)**	**Intensidade (%)**	**Diâmetro médio (nm)**	**Intensidade (%)**
1	5,51±1,42	37,5	3,83±0,56	42,1
5	3,11±0,89	48,4	2,28±0,23	51,9
10	2,43±0,55	49,6	2,03±0,27	50,3
15	2,44±0,21	42,2	2,01±0,36	46,3

Na Tabela 4, observa-se que no meio orgânico, o tamanho das partículas à 25 °C diminuem com o aumento da concentração de SDS, assim como no meio aquoso. No entanto, diferentemente do meio aquoso, com o aumento da temperatura, as micelas apresentam uma tendência a diminuir seu diâmetro quando sua concentração no meio aumenta.

Fazendo uma comparação quanto a intensidade da formação das micelas com tamanhos inferiores a 5 nm nos dois meios, observa-se que no meio orgânico a percentagem de formação das micelas não sofre alteração significativa com o aumento da concentração de SDS.

Na Fig. 1, pode-se observar o comportamento do tamanho do diâmetro das micelas de SDS a medida em que a sua concentração aumenta, para os meios aquosos e orgânicos e para as temperaturas de 25 °C e 37 °C.

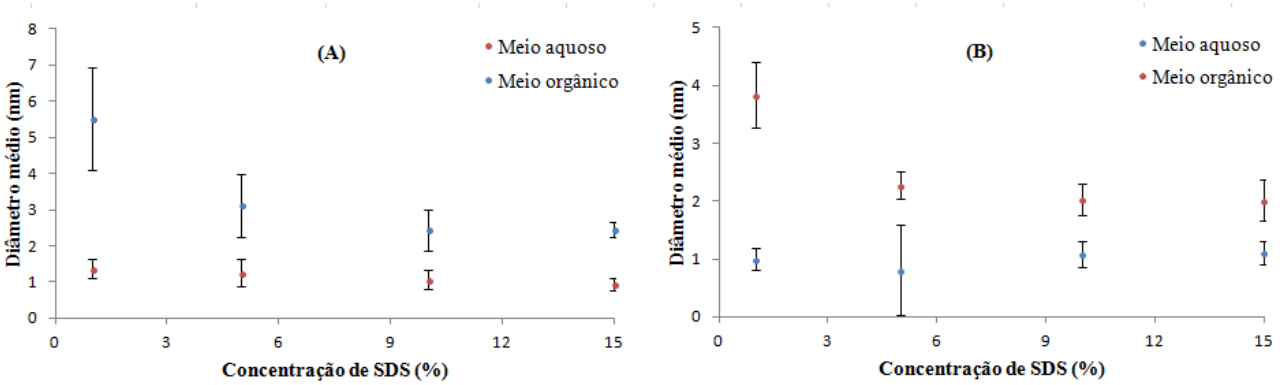

Figura 1 - Avaliação do efeito da concentração de SDS (em meio aquoso e em meio orgânico) no diâmetro médio das suas micelas. (A) temperatura de 25°C e (B) temperatura de 37°C.

Análise de Potencial Zeta

Na Tabela 5, encontram-se relacionados os valores para potencial zeta das micelas de SDS em meio aquoso e orgânico para temperatura de 25 ºC e 37 ºC. O potencial zeta é um fator importante de análise da estabilidade de partículas suspensas em determinado meio. Quanto maior o seu valor em módulo, mais estáveis as partículas se encontram, o ponto de maior instabilidade ocorre quando o potencial zeta é igual a zero, ponto este conhecido como ponto isoelétrico.

Tabela 5 – Resultados do estudo da influência da concentração de SDS em meio aquoso e orgânico na determinação do seu potencial zeta

	Meio Aquoso		Meio Orgânico	
Concentrações (%)	**PZ(mV) 25°C**	**PZ(mV) 37°C**	**PZ(mV) 25°C**	**PZ(mV) 37°C**
1	-7,21	-6,02	1,17	-0,419
5	-6,67	-28,7	1,36	0,598
10	-17,2	-14,2	-4,15	-3,55
15	3,20	-1,16	-4,96	-6,36

Através dos valores obtidos, observa-se que as partículas apresentam uma maior instabilidade no meio orgânico do que no meio aquoso. No meio aquoso, as micelas são mais estáveis quando a concentração de SDS encontra-se entre 5 a 10%. Já no meio orgânico, as micelas se comportam melhor, quando a concentração de SDS é de 15%.

Tendo em conta que a concentração de SDS nos meios analisados era relativamente pequena, gerando baixas concentrações de partículas no meio, os resultados podem ser inadequados, devido a baixa quantidade de íons carregando a superfície das partículas, interferindo na apresentação do potencial zeta máximo destas partículas. Neste caso, é importante um estudo mais aprofundado do potencial zeta em relação à concentração, de modo que seja evitada a região onde o potencial zeta depende da concentração de partículas.

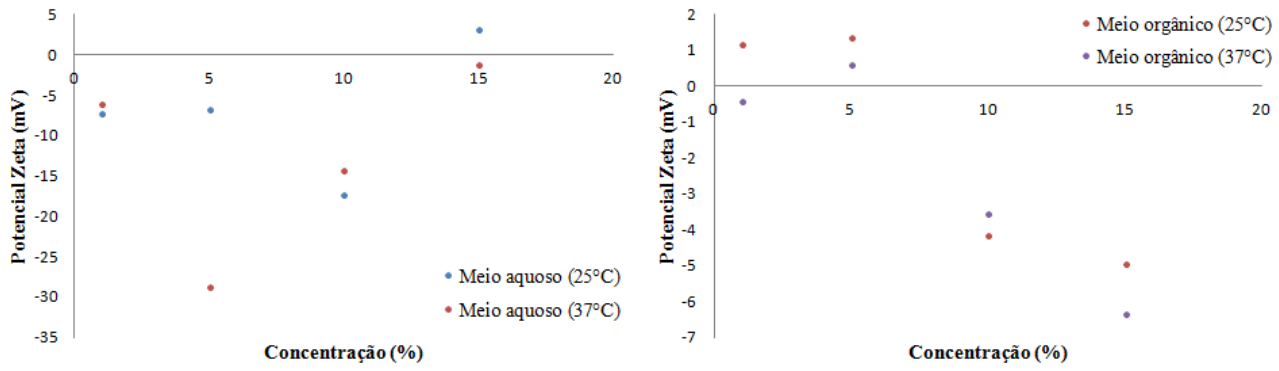

Figura 2 - Influência da concentração de SDS no valor do potencial zeta

Na Fig. 2 pode-se observar que em ambas temperaturas o potencial zeta apresenta um comportamento similar.

Conclusões

A compreensão do comportamento das micelas de SDS é objeto de inúmeras pesquisas, principalmente devido a sua utilização como *templates* na formação de poros em matrizes de hidrogéis de poliacrilamida. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar qual a melhor concentração de partículas de SDS no meio, de modo a obter uma maior percentagem de micelas com o mesmo tamanho e maior estabilidade. Observou-se que estas concentrações situam-se entre 10 e 15% de SDS em meio orgânico.

Agradecimentos

Ao CNPQ e FAPESP pelo auxílio financeiro que permitiu a execução desse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. S.R. Vilches; C. Séverac; C. Thibaut; L. Laplatine; C. Vieu; J. Fitremann; A. F. Mingotaud; P. Martinoty; D. Collin *Colloid Polym Sci*. 2011, 289, 1437-1449.
2. R. L. Rill; D. H. V. Winkle; B. R. Locke *Anal. Chem.* 1998, 70, 2433-2438.