Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol

Emerson Alves da Silva

Orientadora

Profa. Dra. Marina Amélia Pinto Viégas da Silveira Santos

Tese de doutorado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção
do título de Doutor em Ciências

Comissão Examinadora:

Prof^a. Marina Amélia Pinto Viégas da Silveira Santos - IFUSP

Prof. Alain André Quivy - IFUSP

Prof^a.Ana Regina Blak - IFUSP

Prof. Yoshio Kawano - IQUSP

Prof^a. Ana Helena de Almeida Bressiani - IPEN

São Paulo
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Silva, Emerson Alves da

Desenvolvimento e caracterização de blendas de
polímeros biodegradáveis e polipirrol – São Paulo – 2009.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Depto. de Física Geral

Orientador: Profa. Dra. Marina Amélia Pinto Viégas da
Silveira Santos

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Polímeros biodegradáveis; 2. Polímeros
condutores; 3. Blendas; 4. Microscopia eletrônica; 5. Polipirrol

USP/IF/SBI-015/2009

*Dedico esta tese aos meus pais, pelo amor dado aos filhos
e pelo exemplo de vida que sempre me motivou .*

*Aos meus sobrinhos, cuja alegria
me contagia todos os dias.*

Agradecimentos

À Prof^a. Dra. Marina Silveira pela orientação, paciência, compreensão e amizade durante todo o período que trabalhamos juntos.

Ao Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara e a Prof^a. Dra. Helena Souza Santos pelo uso dos equipamentos do Laboratório de Microscopia Eletrônica, bem como a convivência que me trouxe vários ensinamentos.

Aos colegas Simone P. Toledo e Rodrigo T. Silva pelo suporte técnico e apoio durante a realização deste trabalho, além das boas conversas na hora do café.

À minha querida colega Silvia M. de Paula pelo auxílio com as medidas de absorção no infravermelho, por todo incentivo que me foi dado e por sua inestimável amizade.

Ao colega Isaac Jamil Sayeg (Instituto de Geociências – USP) pelo uso dos equipamentos.

Às colegas Paula H. Filloy, Rita de Cássia C. Wagner e Flávia Cassiola, por todo carinho, força e atenção.

A todos os funcionários do setor de informática, da secretaria e da oficina mecânica do Departamento de Física Geral deste Instituto, pelo apoio e coleguismo.

Ao CNPq (processo nº. 142132/2003-9) pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Física da USP, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Aos meus pais, irmãos e irmãs por todo carinho e compreensão que sempre demonstraram.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Polímeros	1
1.1.1 - Classificação dos polímeros	1
1.1.2 - Propriedades físicas dos polímeros	2
1.1.3 - Aditivos, compósitos e blendas	3
1.1.4 - Esferulitos	4
1.2 - Polímeros biodegradáveis	5
1.3 - Polímeros biocompatíveis e polímeros bioabsorvíveis	6
1.4 - Polímeros condutores	6
1.5 - Síntese de polipirrol na presença de surfactantes	9
1.5.1 - Polimerização química do polipirrol	9
1.6 - Blendas entre polímeros condutores e polímeros biodegradáveis	12
2 - OBJETIVOS	13
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	14
MATERIAIS	14
3.1.1 - Polímeros biodegradáveis	14
3.1.2 - Reagentes químicos	15
MÉTODOS	16
3.2.1 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	16
3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	17
3.2.3 - Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	18
3.3 - PARTE EXPERIMENTAL	19
Parte 1 - Síntese e caracterização do polipirrol	19
Síntese do PPY	19
Caracterização do PPY sintetizado	20
Microscopia eletrônica de varredura	20
Microscopia eletrônica de transmissão	21
Espectroscopia de absorção no infravermelho	21
Condutividade elétrica	21
Parte 2 - Blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol	22
Produção das blendas	22
Avaliação das propriedades das blendas	23
Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	23
Condutividade Elétrica das Blendas	24
Ângulo de Contato	25
Espectro de absorção no infravermelho das blendas	26
Ensaio de degradação enzimática das blendas	26
4 - RESULTADOS	27
Parte 1 - Síntese e caracterização do polipirrol	27
Parte 2 - Blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol	34
Análise morfológica	34
Blendas de PCL/PPY	34

<i>Blendas de P3HB/PPY</i>	43
<i>Condutividade elétrica das blendas</i>	60
<i>Ângulo de contato</i>	61
<i>Espectro de infravermelho das blendas</i>	62
<i>Degradação enzimática das blendas</i>	66
5 - DISCUSSÃO	75
<i>Parte 1 - Síntese e caracterização do polipirrol</i>	75
<i>Parte 2 - Blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol</i>	79
6 - CONCLUSÕES	85
7 - REFERÊNCIAS	87
APÊNDICE A	94

RESUMO

SILVA, E. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol**. 2009. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Neste trabalho, desenvolvemos blendas de polímeros biodegradáveis e polímeros condutores com objetivo de avaliar o potencial destes materiais para uso em aplicações biomédicas. O polímero condutor polipirrol (PPY) e os polímeros biodegradáveis poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e poli(3-hidróxido de butirato) (P3HB) foram escolhidos devido à comprovada biocompatibilidade apresentada por cada um destes três polímeros. O PPY foi sintetizado via polimerização em emulsão, utilizando-se o dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfactante e o FeCl_3 como oxidante e dopante. A morfologia do polímero obtido foi estudada por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia eletrônica de transmissão. O PPY se apresentou como agregado de partículas aproximadamente esféricas, com dimensões da ordem de 80 a 200nm. Verificamos que ocorre uma redução significativa do tamanho das partículas formadas, proporcionalmente ao aumento da concentração de SDS. Os ensaios de microanálise por energia dispersiva (EDS) e de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) demonstraram a incorporação de SDS ao PPY, o SDS atuando como contra-íon deste polímero. Isto está de acordo com os resultados de condutividade elétrica obtidos para o polímero sintetizado sem o SDS (1.9S/cm) e com 100mM de SDS (23.3S/cm). A seguir, foram preparadas as blendas, dispersando-se as partículas de PPY em matrizes poliméricas de PCL ou de P3HB, sendo a morfologia destas blendas estudada por microscopia eletrônica de varredura. Em blendas de PCL, as partículas de PPY localizam-se principalmente entre os esferulitos da matriz, devido ao processo de cristalização da PCL. Diferentemente, nas blendas de P3HB estas partículas agruparam-se em várias regiões, e não foram localizadas na superfície dos filmes produzidos. A condutividade elétrica obtida para as blendas de PCL e de P3HB, ambas contendo 15% de PPY, foi respectivamente, 20.8mS/cm e 5.5mS/cm. Esta diferença de valores encontrada, parece estar relacionada à formação de uma rede de partículas de PPY na matriz de PCL. Medidas do ângulo de contato da superfície das blendas de PCL e de P3HB mostraram que elas se tornam progressivamente mais hidrofílicas com o aumento da proporção de PPY. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que estas blendas podem ser biocompatíveis, justificando o prosseguimento de novos estudos envolvendo métodos de ensaio *in vivo*, para uma avaliação mais adequada.

Palavras-chave: Polímeros biodegradáveis. Polímeros condutores. Polipirrol. Blendas.

ABSTRACT

SILVA, E. A. **Synthesis and characterization of polymer blends of biodegradable polymers and polypyrrole**. 2009. Doctoral Thesis - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Polymers blends making use of two biodegradable polymers, and a conductive one, were synthesized and characterized in the laboratory, aiming at the development of a new material that would combine adequate properties of biodegradability and electrical conductivity. As such, these blends would be suitable for making special devices to be used in biomedical applications. The well known conducting polymer polypyrrole (PPY), was synthesized, then blended with either poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB), both biodegradable, therefore biocompatible, polymers. PPY particles were obtained along the polymerization route, in which SDS (sodium dodecyl sulfate) acted as a surfactant and FeCl_3 as the oxidizing and dopant agent. The PPY samples were characterized by scanning and transmission electron microscopy, as spherical particles having 80-200nm in diameter; it was found that final particle size was inversely related to the concentration of SDS used in the synthesis pathway. The particles were further characterized by energy dispersive microanalysis (EDS) and infrared spectroscopy (FTIR), to demonstrate incorporation of the SDS into the PPY. SDS actually behaves as a counterion of the polymer, according to electrical conductivity results of polymer synthesized without SDS (1.9S/cm) or with 100mM SDS (23.3S/cm). This PPY polymer was then blended with either PCL or PHB matrices. The microstructure of the two resulting blends, as investigated by scanning electron microscopy demonstrates PPY particles mostly located within the interstices of spherulites in the PCL blends, whereas in P3HB blends, they formed irregular patches along the matrix. Electrical conductivity for blends containing 15% PPY were: 20.8mS/cm for PCL blends and 5.5mS/cm for P3HB blends. It can be concluded therefore, that these different values obtained for electrical conductivity were related to the particle distribution within the two matrices. Also, hydrophilic properties of the two blends, according to contact angle measurements, seem to correspond to the content of PPY.

Keywords: Biodegradable polymers. Conducting polymers. Polypyrrole. Blends

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Polímeros

Polímeros representam uma classe particular de macromoléculas. Macromoléculas são moléculas de alto peso molecular, constituídas por grandes cadeias de átomos, cujas propriedades decorrem principalmente de interações entre segmentos de uma mesma macromolécula (interações intramoleculares) ou de outras (interações intermoleculares) (MANO; MENDES, 1999). As macromoléculas podem ser encontradas na natureza, como os polissacarídeos e ácidos nucleicos, ou podem ser sintetizadas, como o ácido polifosfórico.

Os polímeros se caracterizam pela repetição de um ou mais grupos atômicos (meros), formando cadeias tais que suas propriedades não variam acentuadamente quando alguns meros são adicionados ou removidos.

Devido às suas propriedades e à variedade de materiais pertencentes a esta classe, os polímeros possuem uma ampla abrangência de aplicação, podendo-se citar como exemplos sua utilização na produção de tintas, utensílios domésticos, peças automotivas, embalagens plásticas, móveis, entre outras (MANO; MENDES, 1999).

1.1.1 - Classificação dos polímeros

Com relação à constituição química dos meros, os polímeros são classificados como homopolímeros ou copolímeros (SPERLING, 2001). Denomina-se monômero uma substância química da qual é possível produzir um polímero. Homopolímero é um polímero derivado de apenas uma espécie monomérica, sendo sua cadeia molecular formada por um único tipo de mero. São exemplos de homopolímeros o polietileno (PE) e o polipropileno

(PP), entre outros. Quando mais de uma espécie monomérica é utilizada na síntese, mais de um mero estará presente na cadeia, obtendo-se então um copolímero.

Dependendo da estrutura da cadeia, os polímeros podem ser classificados como lineares (sem ramificações), ramificados ou com ligações cruzadas (formam uma rede tridimensional de cadeias poliméricas) (BOWER, 2002).

Os polímeros também podem ser classificados com base em suas propriedades físico-químicas (BOWER, 2002). Podemos citar como exemplos os termoplásticos (tornam-se mais maleáveis ou fundem-se quando aquecidos); os termorrígidos (são infusíveis, como as resinas tipo epóxi) e os elastômeros (apresentam grande deformação elástica reversível, como a borracha) (BOWER, 2002).

1.1.2 - Propriedades físicas dos polímeros

Na síntese de um polímero, as moléculas formadas não possuem a mesma quantidade de meros, portanto tais materiais apresentam uma distribuição de massas molares (SPERLING, 2001; BOWER, 2002). Em geral uma massa molar média é utilizada para caracterizar o polímero. As mais utilizadas são a massa molar numérica média (M_n) (equação 1) e a massa molar ponderal média (M_w) (equação 2), dadas por

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{equação 1}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{equação 2}$$

onde N_i é o número de moléculas com massa M_i .

Uma propriedade térmica característica dos polímeros é a temperatura de transição vítrea (T_g), que é a temperatura abaixo da qual um polímero torna-se quebradiço. Se

o polímero apresentar algum grau de cristalinidade (polímeros semicristalinos) haverá uma temperatura denominada temperatura de fusão cristalina (T_m), acima da qual ocorre a fusão das regiões cristalinas, ficando o polímero em um estado viscoso (MANO; MENDES, 1999).

1.1.3 - Aditivos, compósitos e blendas

Comumente os polímeros são utilizados em associação a outros polímeros ou outros tipos de materiais para manufatura de um produto final. Aditivos são substâncias misturadas a um polímero com o objetivo de modificar uma propriedade deste (MANO; MENDES, 1999; BOWER, 2002). Alguns exemplos de aditivos são os plastificantes, antioxidantes, pigmentos, lubrificantes e retardantes de chama.

Compósitos são produtos multicomponentes formados por uma fase contínua (polímero), denominada matriz polimérica, e por uma fase descontínua que atua como um agente que aumenta a resistência ao esforço do produto (BOWER, 2002), como a fibra de vidro ou carbono.

Blendas são misturas de dois ou mais polímeros, obtendo-se um produto que apresenta a combinação das propriedades de seus componentes (BOWER, 2002). As blendas podem ser miscíveis (são homogêneas e possuem uma única temperatura de transição vítrea) ou imiscíveis (há separação de fases, com uma temperatura de transição vítrea correspondente a cada fase).

1.1.4 - Esferulitos

Esferulitos são as estruturas mais comumente encontradas nos polímeros semicristalinos; são constituídos por fibrilas cristalinas do polímero que crescem radialmente à direção de um núcleo individual, formando agregados cristalinos com forma esferoidal. Como no processo de cristalização são produzidos vários núcleos, os esferulitos são comumente encontrados formando domínios esferulíticos, como representado na figura 1.

Figura 1 - Representação das estruturas esferulíticas em um polímero semicristalino. (Modificado de SILVA, 2003)

Devido à birrefringência destas estruturas, os esferulitos apresentam um padrão de extinção em forma de cruz (Cruz de Malta) quando observados no microscópio óptico de polarização (figura 2A). Tais estruturas também podem ser identificadas facilmente por microscopia eletrônica de varredura (figura 2B).

Figura 2 – Esferulitos observados em polímeros semicristalinos. (A) Imagem de microscopia óptica de polarização de amostra de polietileno de baixa densidade, apresentando o padrão de extinção em cruz, característico dos esferulitos. (B) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de esferulitos, presentes na superfície de uma amostra de poli(ϵ -caprolactona). (SILVA, 2003)

1.2 - Polímeros biodegradáveis

Uma classe de polímeros de crescente interesse é a dos biodegradáveis, que são materiais que podem ser degradados no meio ambiente por ação de bactérias e enzimas em um período de tempo curto. Devido ao grande uso de polímeros em vários tipos de produtos, sobretudo na confecção de embalagens plásticas descartáveis, e da grande dificuldade de os polímeros comerciais serem decompostos pela Natureza, gera-se uma grande quantidade de lixo, e conseqüentemente um problema ambiental. Assim sendo, os polímeros biodegradáveis constituem uma alternativa para a solução ou amenização deste problema. Polímeros naturais geralmente são biodegradáveis, como o poli(hidróxido de butirato)(PHB), que é um poliéster produzido por bactérias (LENZ; MARCHESSAULT, 2005), mas alguns polímeros sintéticos como a poli(caprolactona)(PCL) também apresentam esta característica (LA CARA *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2000; CHEN; BEI; WANG, 2000).

1.3 - Polímeros biocompatíveis e polímeros bioabsorvíveis

O PHB e a PCL também são biocompatíveis (podem ser utilizados como implantes) e bioabsorvíveis (são degradados no interior do corpo humano sem apresentar citotoxicidade). Khor *et al.* (2002) observaram o crescimento de células epiteliais em filmes de PCL, concluindo que este polímero pode ser utilizado no desenvolvimento de materiais-suporte absorvíveis para regeneração da pele. Schnell *et al.* (2007) produziram dois substratos poliméricos, um constituído por nanofibras de PCL e outro constituído por nanofibras de uma blenda de colágeno e PCL, e obtiveram uma boa adesão de células olfativas e de células do sistema nervoso em ambos os substratos. Sader, Ferreira e Dias (2006) avaliaram a biocompatibilidade de filmes porosos de PHB pela deposição espontânea de fosfato de cálcio em sua superfície, quando estes foram incubados em uma solução iônica similar ao fluido corpóreo. A biocompatibilidade usualmente é estudada em experimentos *in vitro* (cultura de células) e *in vivo* (aplicação em cobaias), porém outros ensaios tais como medida de ângulo de contato, permitem avaliar a possibilidade de adesão e crescimento de células em superfícies (IKADA, 1994; LEE *et al.*, 2008).

1.4 - Polímeros condutores

Polímeros condutores constituem uma classe de materiais poliméricos de larga aplicação prática, e por esta razão têm sido objeto de inúmeros estudos. A propriedade mais importante destes polímeros é justamente a sua condutividade elétrica, que os diferencia dos polímeros convencionais (como o polietileno e o polipropileno, por exemplo, que são isolantes). O primeiro polímero intrinsecamente condutor, o poliacetileno (PA), foi desenvolvido por Heeger, MacDiarmid e Shirakawa, que receberam o Prêmio Nobel de

Química em 2000 por este trabalho (SPERLING, 2001). Outros polímeros com esta característica peculiar foram em seguida desenvolvidos e comercializados, podendo-se citar como exemplo a poli(anilina)(PANI) e o poli(pirrol)(PPY). Geralmente os polímeros intrinsecamente condutores são sintetizados sob a forma de pó ou de filme, incorporando elementos (dopantes) que aumentam a condutividade elétrica, tais como o I_2 , o $AlCl_3$, Br_2 e o $FeCl_3$. Estes polímeros em geral são infusíveis, insolúveis e com baixo peso molecular.

Estes materiais são de interesse principalmente no desenvolvimento de sensores e componentes eletrônicos. Mecerreyes *et al.* (2002) sintetizaram copolímeros de PCL e PPY e estudaram a variação da condutividade elétrica em função da composição, visando o uso destes em microeletrônica. Blendas de policarbonato e polipirrol foram produzidas por Lee *et al.* (2001), objetivando um material com melhores propriedades mecânicas para desenvolvimento de componentes flexíveis. Wang, Li e Yang (2001) publicaram um trabalho de revisão sobre a síntese e aplicações do PPY, destacando seu uso na confecção de membranas de troca iônica. Gangopadhyay, De e Ghosh (2001) produziram uma blenda de poli(álcool vinílico) e polianilina para blindagem de microondas.

Na área médica, os polímeros condutores podem ser utilizados na manufatura de músculos artificiais, biossensores (sensores de biomoléculas), eletrodos e agentes para liberação controlada de fármacos (INNIS; MOULTON; WALLACE, 2007). Carpi e De Rossi (2005) apresentaram em seu artigo de revisão vários estudos sobre a utilização de polímeros condutores no desenvolvimento de tecidos com interface eletrônica para monitoramento de sinais vitais. Dentre os polímeros condutores existentes, o polipirrol (PPY) vem apresentando resultados promissores nesta linha: Gizdavic-Nikolaidis *et al.* (2004a; 2004b) estudaram a ação antioxidante de soluções de polianilina e de pirrol por voltametria, mostrando que estes polímeros tem potencial antioxidante similar a alguns compostos fenólicos presentes em várias frutas; blendas de polietileno, polianilina e copolímero etileno-acetato vinílico

implantadas sob a pele de ratos não apresentaram respostas inflamatórias, confirmando a biocompatibilidade destes implantes (KAMALESH *et al.*, 2000) ; partículas de polipirrol foram injetadas em ratos, sendo que respostas alérgicas e alterações significativas nos rins e no fígado não foram detectadas (RAMANAVICIENE *et al.*, 2007); Ateh, Navsaria e Vadgama (2006) publicaram um trabalho de revisão sobre aplicações com o polipirrol, que inclui a incorporação de moléculas de interesse biológico como a heparina; Cui *et al.* (2001) desenvolveram blendas de PPY com proteínas para confecção de eletrodos para estimulação elétrica de células do sistema nervoso; nanocompósitos de PPY, nanotubos de carbono e enzimas foram estudados para confecção de biossensores de lactase (CUI *et al.*, 2007); filmes de PPY com tetraetil tosilato foram produzidos sob vários estados de oxidação, visando sua utilização em implantes (MATTIOLI-BELMONTE *et al.*, 2005); membranas de PPY e nitrato de sódio mostraram-se um bom substrato para crescimento de células endoteliais (SINGH *et al.*, 2006); culturas de células neuronais em superfícies microestruturadas de PPY dopado com ácido poliglutâmico demonstraram a possibilidade de aplicação destes materiais na regeneração de tecidos do sistema nervoso (SONG *et al.*, 2006); Lee *et al.* (2006) produziram filmes de PPY com oligopeptídeos imobilizados na superfície, obtendo uma boa adesão de células endoteliais nestas superfícies; Collier *et al.* (2000) observaram resposta angiogênica em ensaios *in vivo* de filmes de polipirrol com ácido hialurônico. Llinás *et al.* (2005) avaliaram as propriedades de filamentos de polipirrol e propuseram a sua utilização como eletrodos para estimulação do sistema nervoso; Whitehead *et al.* (2007) estudaram compósitos de policaprolactona, polianilina e sílica bioativa mantidos em meio biológico simulado (SBF), e verificaram que a formação de fosfato de cálcio é acelerada quando uma corrente elétrica é aplicada aos compósitos.

1.5 - Síntese de polipirrol na presença de surfactantes

Há dois métodos principais de síntese do polipirrol (PPY): por polimerização química e por polimerização eletroquímica. O primeiro apresenta baixo custo para produção em larga escala, facilidade para confecção de blendas com outros polímeros e maior processabilidade destes polímeros (SHI *et al.*, 2004). O segundo permite a produção de materiais com condutividade elétrica maior, possibilidade de polimerização *in situ* (importante para a manufatura de biossensores), porém há limitações devido à forma e área superficial do eletrodo (SHI *et al.*, 2004).

Dentre as várias rotas possíveis em ambos os métodos, a síntese de polipirrol na presença de surfactantes permite a produção de polímeros condutores mais facilmente processáveis. Surfactantes são compostos constituídos de uma parte polar e uma parte apolar, que alteram a tensão superficial em líquidos. Um parâmetro importante na caracterização dos surfactantes é a chamada concentração micelar crítica (cmc), que é a concentração mínima do surfactante, em um dado solvente, para que suas moléculas se associem formando micelas. Quando a concentração do surfactante é menor que a cmc, suas moléculas podem se associar nas superfícies do recipiente que contém a solução, formando bicamadas (camada admicelar) (SCHRAMM *et al.*, 2003).

1.5.1 - Polimerização química do polipirrol

Na polimerização química (figura 3), o polímero é obtido a partir de uma reação de oxidação do monômero pirrol (C_4H_5N). O $FeCl_3$ é um dos agentes oxidantes mais comumente usados e a condutividade elétrica dos polímeros produzidos depende da razão molar entre o oxidante e o monômero, da temperatura de polimerização, do tempo de

polimerização e do solvente utilizado, entre outros fatores (RODRIGUEZ; GRANDE; OTERO, 1997).

Figura 3 - Polimerização química do polipirrol

Vários trabalhos têm apontado para uma razão molar ideal de FeCl_3 /pirrol aproximadamente igual a 2.3 e um tempo de polimerização entre 4 e 5 horas. Tempos maiores de reação podem levar a uma redução da condutividade do polímero (MATTIOLI-BELMONTE *et al.*, 2005). O produto pode apresentar-se como uma dispersão de partículas coloidais ou como um filme. Partículas uniformes são geralmente produzidas quando o monômero é introduzido por último na reação, apesar de ser possível obter o mesmo resultado adicionando-se o agente oxidante por último (ZELENEV; SONNENBERG; MATIJEVIC; 1998). Entre os processos utilizados para a polimerização química do polipirrol, podemos destacar os de polimerização em emulsão, a admicelar e em dispersão.

Na polimerização em emulsão, partículas coloidais do polímero são produzidas em um sistema constituído por uma fase contínua (geralmente aquosa), onde o monômero está

disperso e os iniciadores da reação estão solubilizados, e por uma fase heterogênea orgânica, formada por um emulsificante (surfactante). Radicais livres formam-se na fase aquosa e migram para a fase orgânica, onde ocorre a reação (MANO; MENDES, 1999). Em polímeros condutores, o surfactante pode: (1) formar uma ligação iônica com os polímeros pirrol; (2) ter sua parte hidrofóbica adsorvida no polímero e (3) afetar a distribuição dos reagentes entre as fases orgânica e aquosa, alterando então o processo de polimerização (OMASTOVÁ *et al.*, 2003). A completa remoção de resíduos do meio reacional é difícil de ser atingida, sendo isto uma desvantagem desta técnica para a produção de polímeros com alto grau de pureza (MANO; MENDES, 1999).

A polimerização admicelar é um processo utilizado para produção de filmes finos sobre superfícies carregadas (BUNSOMSIT *et al.*, 2002). Nesta técnica, uma solução do surfactante próxima ou igual à concentração crítica micelar (cmc) (LEKPITTAYA *et al.*, 2004) é colocada em contato com o substrato, ocorrendo então a adsorção do surfactante e a consequente formação de micelas na superfície do substrato. O monômero então é introduzido nesta mistura, sendo solubilizado na camada admicelar. Adicionando-se o iniciador da reação (agente oxidante), o polímero é produzido e o surfactante pode ser então removido. Concentrações de surfactante maiores que a cmc podem favorecer a polimerização em emulsão na fase aquosa (LEKPITTAYA *et al.*, 2004).

Na chamada polimerização em dispersão, o produto final será uma dispersão de partículas coloidais do polímero estericamente estabilizadas pelo surfactante. Este tipo de polimerização tem sido mais facilmente obtido para a PANI, porém há alguns trabalhos também com PPY (STEJSKAL, 2001). Em geral, a introdução de substratos com grande área superficial e de estabilizadores estéricos aceleram a polimerização da PANI (STEJSKAL; SAPURINA; 2004).

1.6 - Blendas entre polímeros condutores e polímeros biodegradáveis

Jeong e Gutowska (2002) levantaram a questão sobre a necessidade de desenvolver materiais poliméricos que apresentassem boa condutividade elétrica e biodegradabilidade, para serem utilizados na regeneração de células do sistema nervoso humano. Rivers *et al.* (2002) desenvolveram um polímero com meros de polímeros condutores (polipirrol e politiofeno) unidos por ligações éster, apresentando ambas as propriedades desejadas. Outros autores têm seguido esta linha de pesquisa (NADEAU *et al.*, 2006).

Buscando materiais com estas características, pesquisas vêm sendo realizadas com blendas de polímeros condutores e polímeros biodegradáveis. SHI *et al.* (2004) desenvolveram blendas de PPY e poli(ácido láctico) (PLA) e as utilizaram como substrato em culturas de fibroblastos, constatando um aumento do número destas células quando uma corrente elétrica era utilizada. Whitehead *et al.* (2007) produziram membranas constituídas por PCL, PANI e sílica bioativa, e observaram um aumento da taxa de formação de fosfato de cálcio na superfície destas membranas, incubadas em fluido biológico simulado (SBF), quando uma corrente elétrica era aplicada. Zhang *et al.* (2007) utilizaram uma blenda formada com partículas de PPY e um copolímero de PLA e PCL como substrato em culturas de axônios de ratos, observando que a aplicação de uma corrente elétrica estimulava o crescimento destas células, e implantaram tubos desta blenda no nervo ciático lesionado de ratos, constatando a regeneração parcial do nervo após 2 meses de implantação.

As blendas condutoras biodegradáveis serão de grande importância para o desenvolvimento de implantes médicos não permanentes, que necessitem apresentar condutividade elétrica maior que a dos polímeros comumente utilizados, eliminando assim a

necessidade de procedimentos cirúrgicos para remoção dos mesmos. Tais materiais permitirão o controle de estímulos externos, tanto para diagnóstico como para regeneração de tecidos lesados, além de poder favorecer a propagação de estímulos em tecidos nervosos.

2 - OBJETIVOS

A proposta deste trabalho foi desenvolver blendas de polímeros biodegradáveis com polímeros condutores. Para isso, escolhemos os polímeros biodegradáveis poli(ϵ -caprolactona)(PCL) e poli(3-hidróxido de butirato)(P3HB), pela comprovada biocompatibilidade de ambos, e o polipirrol como polímero condutor pela facilidade de síntese, boa condutividade e biocompatibilidade.

O desenvolvimento deste trabalho seguiu as seguintes etapas:

- Sintetizar o polipirrol por polimerização em emulsão, caracterizando-se o polímero por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), medida de condutividade elétrica e espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- Produzir blendas de polipirrol com o PCL e com P3HB, caracterizando-se estes dois materiais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida de condutividade elétrica, espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), medidas de ângulo de contato e ensaio de degradação enzimática.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - *Polímeros biodegradáveis*

Foram utilizadas amostras de policaprolactona (PCL) comercial CAPA[®] 6500C, gentilmente fornecidas pela Solvay Interlox Inc. Estas amostras foram recebidas sob a forma de grânulos com cerca de 3mm de altura x 3mm de diâmetro. Amostras de poli(3-hidróxido de butirato) (P3HB) comercial Biocycle, lote L-68, sob a forma de pó, foram fornecidas pela PHB Industrial S/A. As unidades repetitivas (meros) dos polímeros estão representadas na figura 4.

Figura 4 – Unidades repetitivas (meros) da PCL e do P3HB

Algumas propriedades físicas destes polímeros utilizados, ambos isolantes elétricos, são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas dos polímeros biodegradáveis utilizados

Propriedade	PCL	P3HB
Temperatura de transição vítrea (T_g) ($^{\circ}\text{C}$)	-60 $^{\circ}\text{C}$	5 a 10 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura de Fusão cristalina (T_m) ($^{\circ}\text{C}$)	60 $^{\circ}\text{C}$	175 $^{\circ}\text{C}$
Massa molar (g/mol)	^a 50.0000	^b 600.000

^a massa molar numérica média (M_n)

^b massa molar ponderal média (M_w)

Dados fornecidos pelos fabricantes

3.1.2 - Reagentes químicos

Para a síntese do polipirrol, foram utilizados o monômero pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, grau de pureza 97%, Fluka) e o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$, grau de pureza 98%, Aldrich). A estrutura química do SDS está representada na figura 5 e sua concentração crítica micelar (cmc) é de 8mM na água (BUNSOMSIT *et al.*, 2002).

Figura 5 – Estrutura química do dodecil sulfato de sódio (SDS)

Para o ensaio de degradação enzimática, foi utilizada a enzima lipase obtida de *Pseudomonas cepacia* (Fluka, atividade enzimática de 50 U/mg). Todos os demais reagentes utilizados possuíam grau de pureza analítica.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi desenvolvida devido às limitações da microscopia óptica, que não permitia a observação de estruturas menores que $0.2\mu\text{m}$ (resolução óptica).

Neste instrumento, um feixe de elétrons é gerado por uma fonte dentro de uma coluna sob alto vácuo. Para percorrer a coluna, este feixe, acelerado por potencial elétrico positivo, é colimado por um conjunto de lentes magnéticas e aberturas metálicas. Lentes magnéticas são utilizadas para focalizar o feixe sobre a amostra. A interação dos elétrons com a amostra dá origem a uma imagem mais ou menos contrastada, dependendo da composição elementar e da espessura do material. Os elétrons transmitidos são focalizados pela lente objetiva, formando uma imagem ampliada da amostra, que é projetada no anteparo fluorescente, podendo ser registrada em negativos convencionais ou em câmeras digitais.

A interação dos elétrons do feixe com a amostra também gera outros tipos de sinais, como os raios X característicos que são usados na microanálise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS)

Amostras para microscopia eletrônica de transmissão, suficientemente finas, são montadas em grades de cobre com aproximadamente 3mm de diâmetro.

Todas as observações por MET deste trabalho foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP (LME-IFUSP), operado com tensão aceleradora de 160kV.

3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas comumente empregadas para a análise de estruturas de superfícies. O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento que opera sob alto vácuo, onde um feixe de elétrons (com energia de até 40keV), focalizado por lentes magnéticas e defletido por bobinas de varredura, incide sobre a amostra, varrendo sua superfície, dando origem a elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, etc. Todos estes sinais são gerados em cada ponto varrido do material e podem ser usados para caracterizá-lo.

Amostras preparadas para microscopia eletrônica de varredura são montadas sobre suportes metálicos com cola de prata ou fita de carbono. Geralmente recebem uma cobertura de material condutor, para evitar o acúmulo de cargas negativas e aumentar a emissão de elétrons secundários. Este recobrimento deve ser fino o suficiente para não mascarar a topografia da superfície da amostra.

Neste trabalho, foram utilizados o microscópio de varredura Jeol JSM-840A do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME-IFUSP), operado com 25kV na modalidade de elétrons secundários, e o microscópio eletrônico de varredura LEO 440i do Laboratório de Microscopia de Varredura do Instituto de Geociências da USP, operado com 20kV também na modalidade de elétrons secundários.

3.2.3 - Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Nesta técnica, incide-se um feixe de radiação infravermelha na amostra; se a frequência da radiação for igual àquela de um dos modos de vibração normal das moléculas presentes, haverá a absorção desta radiação. Medindo-se a fração da radiação absorvida para cada frequência, obtém-se o espectro de absorção no infravermelho da amostra. Além das bandas de vibrações fundamentais, podem aparecer no espectro bandas de combinações por soma ou diferença de bandas fundamentais e bandas harmônicas (múltiplos de uma banda fundamental). A intensidade das bandas de absorção pode ser expressa em transmitância ou absorbância. A transmitância é definida como a razão entre a intensidade da radiação transmitida por uma amostra e a intensidade da radiação do feixe incidente. A absorbância é o logaritmo de base 10 do recíproco da transmitância. Usualmente, a posição das bandas de absorção é dada em número de onda (cm^{-1}).

As medidas de absorção no infravermelho mostradas neste trabalho foram realizadas no espectrômetro de infravermelho Shimadzu FTIR-8300, do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP. Os espectros de absorção foram coletados de 4000 a 500cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} em 10 varreduras. As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), pois esta substância não apresenta bandas de absorção na região do espectro estudada.

3.3 - PARTE EXPERIMENTAL

Parte 1 - Síntese e caracterização do polipirrol

Síntese do PPY

A rota de síntese adotada neste trabalho está representada na figura 6. Ela é baseada na rota utilizada por Shi *et al.* (2004) para produção de compósitos condutores. Resumidamente, 1mL de pirrol foi adicionado a 100mL de uma solução aquosa de dodecil sulfato de sódio (SDS), mantendo-se a mistura em um banho térmico a 4°C, sob agitação moderada utilizando-se um agitador magnético. Em seguida, uma solução aquosa de 0,5M de FeCl₃ foi lentamente introduzida na mistura para promover a polimerização em emulsão do pirrol. Decorrido um tempo de reação de 4h, metanol foi adicionado para precipitar o PPY.

O precipitado obtido foi filtrado e lavado sucessivamente em água destilada, metanol e acetona para remoção de resíduos da síntese. A avaliação do processo de lavagem foi realizada através da reação do cátion Fe³⁺ com o ferrocianeto de potássio em meio ácido

que produz um precipitado azul na presença de ferro residual no filtrado. O processo foi considerado satisfatório quando confirmada a ausência de ferro no último filtrado. Após a lavagem, o produto foi submetido à secagem ao ar, obtendo-se um pó fino.

Sintetizou-se o PPY sem SDS e com concentrações iniciais de SDS de 10, 30 e 100mM para avaliar a influência do surfactante na dispersão das partículas de PPY. Na síntese sem SDS, o pirrol foi adicionado a 100mL de água destilada.

Figura 6 – Roteiro de síntese de polipirrol

Caracterização do PPY sintetizado

Microscopia eletrônica de varredura

Usou-se o microscópio eletrônico de varredura para avaliação da morfologia do PPY sintetizado. Amostras foram adsorvidas a uma fita adesiva sobre um porta-amostras metálico, depois recobertas com ouro por “sputtering” (para aumentar a emissão de elétrons secundários) em um evaporador Edwards S150 sob plasma de Argônio, utilizando uma corrente de 5mA e uma diferença de potencial de 1kV por 4 minutos, depois observadas no microscópio.

Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização da morfologia do PPY obtido na síntese foi realizada por MET: produziram-se suspensões do polímero em água e em solventes orgânicos (acetona, álcool etílico e álcool metílico), obtendo-se melhores resultados com dispersões em álcool etílico.

A partir destas suspensões, o material foi adsorvido a um filme de carbono sobre grades de cobre, e observado no microscópio eletrônico de transmissão. Microanálise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) destas amostras foi efetuada para avaliar a composição do polímero sintetizado e eventuais resíduos do processo de síntese.

Espectroscopia de absorção no infravermelho

A caracterização estrutural do PPY foi realizada por espectroscopia de absorção no infravermelho. Foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com o PPY sintetizado e os espectros coletados.

Condutividade elétrica

Para a determinação da condutividade elétrica do PPY, o polímero sintetizado foi prensado dentro de um tubo plástico com diâmetro interno de 1.5mm por 13mm de comprimento. Mediu-se a resistência elétrica pelo método de 2 sondas, utilizando-se um multímetro Minipa ET-2042. A condutividade elétrica foi calculada a partir da equação

$$\sigma = \frac{l}{R.A} \quad \text{equação 3}$$

onde σ é a condutividade elétrica em S/cm, R é o valor da resistência em Ω , l é o comprimento do tubo e A a área transversal do tubo. Para cada concentração de SDS utilizada na síntese, foram preparadas três amostras.

Parte 2 - Blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol

Produção das blendas

As blendas foram produzidas de acordo com o seguinte roteiro (figura 7): dissolveu-se, em um béquer, 5g do polímero-matriz em 40mL de clorofórmio. Foram utilizadas como polímero-matriz amostras tanto de P3HB quanto de PCL. Para o caso específico do P3HB, a dissolução foi obtida por refluxo a 60°C por 30min. Em seguida, adicionou-se o PPY sintetizado com 30mM, mantendo-se esta mistura sob agitação magnética por 30min para dispersar o PPY. A evaporação do solvente ocorreu à temperatura ambiente por uma noite, em capela química, obtendo-se um filme plano depositado no mesmo béquer. Neste trabalho foram utilizadas razões de PPY/ polímero matriz de 5, 10 e 15% massa/massa (m/m).

Figura 7 - Roteiro para preparação das blendas de PPY com polímeros biodegradáveis

Avaliação das propriedades das blendas

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da morfologia das blendas produzidas foi realizada por MEV. Por possuir temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente ($T_g = -60^\circ\text{C}$), a PCL sempre se apresenta parcialmente cristalizada à temperatura ambiente; porém, como a taxa de cristalização é muito lenta, alterações na morfologia dos compósitos podem ocorrer após um longo período de tempo, devido à cristalização tardia das regiões amorfas. Para avaliar a morfologia de blendas com PCL, estas foram fundidas a 70°C e mantidas em estufa a 37°C por 64h ou 111h, a fim de promover a cristalização da PCL. A seguir, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente.

As amostras de blendas com PCL foram imersas em N_2 líquido até atingir o equilíbrio térmico a -196°C , então rapidamente transferidas sobre uma base metálica em equilíbrio térmico com um reservatório de N_2 líquido, onde foram criofraturadas pelo impacto

de uma lâmina metálica também resfriada. As amostras assim preparadas foram recobertas com ouro por “sputtering” e examinadas no microscópio eletrônico de varredura.

Estudou-se ainda a superfície da interface polímero-ar (superfície) das blendas de PCL e P3HB. Os filmes depositados no béquer foram cobertos com ouro por “sputtering”, sem nenhum tratamento prévio, e observados no microscópio eletrônico de varredura sob as mesmas condições já descritas.

Visando avaliar melhor a distribuição das partículas na superfície, alguns filmes foram submetidos à erosão química com hidróxido de potássio (KOH). O tratamento consistiu em manter amostras imersas em um banho de solução aquosa ou alcoólica (em metanol) de KOH 1% m/v, sendo o procedimento realizado à temperatura ambiente. Após o tempo necessário à ação do reagente, as amostras foram lavadas em água destilada e secas ao ar. A preparação e as condições de observação no microscópio eletrônico de varredura são iguais às descritas anteriormente. Para as blendas de PCL foi utilizada a solução aquosa de KOH e um tempo de erosão de 2h (SILVA, 2003). Para determinar o tempo de erosão adequado para as blendas de P3HB, filmes do polímero puro (produzidos seguindo o mesmo procedimento utilizado para as blendas) foram submetidos a banhos em solução aquosa ou solução alcoólica por diferentes tempos de erosão.

Condutividade Elétrica das Blendas

A resistência elétrica de amostras das blendas com área de 3,0 x 3,0mm e 0.5mm de espessura foi medida pelo método das duas pontas, utilizando-se um multímetro Minipa ET-2042. A condutividade elétrica das blendas foi determinada usando-se a equação 3.

Ângulo de Contato

Para avaliar a hidrofobicidade das blendas, efetuou-se a medida do ângulo de contato utilizando-se o aparato experimental, montado no laboratório, apresentado na figura 8, consistindo em uma câmera digital Canon A95 acoplada a um microscópio. Uma fonte de luz branca ilumina uma gota de água destilada depositada sobre a superfície da amostra, sendo a imagem registrada pela câmera.

Figura 8 – Montagem experimental para o ensaio de determinação do ângulo de contato

Para cada blenda utilizaram-se três amostras, medindo-se o ângulo de contato de três gotas por amostra. A superfície das amostras foi limpa previamente com acetona um dia antes da realização dos ensaios; a umidade relativa do ar durante as medições variou entre 76 e 80% e a temperatura foi igual a 23°C. O registro da imagem foi efetuado em até 30s após depositar a gota sobre a superfície das amostras. O ângulo de contato é obtido diretamente das imagens registradas utilizando-se o software ImageJ.

Espectro de absorção no infravermelho das blendas

Para avaliar a interação das partículas de PPY com o polímero matriz, pastilhas de KBr das blendas foram preparadas e os respectivos espectros de absorção no infravermelho foram coletados.

Ensaio de degradação enzimática das blendas

Amostras das blendas com cerca de 50mg foram incubadas em solução-tampão de fosfato de sódio 0,2M, em pH 7.2, com ou sem adição da enzima lipase, na concentração de 0.2mg para cada 1mL da solução tampão. A incubação foi realizada em estufa a 37°C por 24h e 72h, sem renovação do meio de incubação. Após este período, as amostras foram lavadas em água destilada, mantidas em água destilada por uma noite, secas em estufa a 40°C e pesadas em balança analítica até apresentarem massa constante.

A porcentagem de perda de massa Δm foi determinada usando-se a expressão

$$\Delta m = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{equação 4}$$

onde m_i e m_f são, respectivamente, a massa da amostra antes e após a incubação.

Pastilhas de KBr de amostras de blendas incubadas e não incubadas foram preparadas e os espectros de absorção no infravermelho coletados nas mesmas condições descritas anteriormente.

4 - RESULTADOS

Parte 1 - Síntese e caracterização do polipirrol

A figura 9 mostra a imagem obtida por MEV do precipitado produzido na síntese do PPY, constituído basicamente de partículas agrupadas. A investigação destas partículas por MET mostrou que sua morfologia é irregular quando o polímero é sintetizado sem o SDS (figura 10) ou com baixa concentração deste surfactante (figura 11), obtendo-se partículas com tamanho variando entre 80 e 200nm. Verificamos ainda que na síntese realizada com a menor concentração de SDS, ocorre a formação de um filme de PPY nas paredes do recipiente utilizado.

Aumentando-se a concentração de SDS para 100mM, as partículas formadas revelaram morfologia mais regular, aproximadamente esféricas, com cerca de 50nm de diâmetro, portanto, dimensões coloidais (figura 12). Com todos os solventes utilizados as partículas apresentaram baixa dispersão.

A composição química elementar obtida por microanálise de energia dispersiva em MET (figura 10 a 12) indicou a presença de cloro em todas as amostras, que atua como contra-íon do polímero condutor, bem como do enxofre naquelas amostras onde o SDS foi utilizado na síntese. Nas amostras analisadas não foram detectados traços de ferro, um dos possíveis resíduos da síntese, estando indicado no gráfico apenas o local onde o pico mais intenso associado a este elemento apareceria, caso existisse na amostra. O oxigênio é esperado devido à composição do surfactante, enquanto que o pico com energia menor que a deste elemento é associado a elementos mais leves que o carbono. O cobre identificado no gráfico é devido à composição do porta-amostras.

Figura 9 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de aglomerados de partículas de PPY sintetizadas sem SDS (PPY) sintetizadas por polimerização química do pirrol.

Figura 10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de partículas de PPY sintetizadas sem SDS (A) e respectivo espectro de microanálise por energia dispersiva (EDS) (B). O pico associado ao Cl é devido ao contra-íon presente no polímero e o do cobre ao porta-amostra utilizado. O pico associado ao ferro (Fe) é devido a resíduos do processo de síntese.

Figura 11 – Imagem de MET de partículas de PPY sintetizadas em presença de 30mM de SDS (A) e respectivo espectro de microanálise por energia dispersiva (EDS) (B). O pico relacionado ao cloro (Cl) é associado ao contra-íon presente no polímero, enquanto o do enxofre (S) é devido à incorporação do SDS às partículas de PPY. O cobre (Cu) é devido ao porta-amostra utilizado e o ferro (Fe) a impurezas do processo de síntese.

Figura 12 – Imagem de MET de partículas de PPY sintetizadas em presença de 100mM de SDS (A) e respectivo espectro de microanálise por energia dispersiva (EDS) (B). O pico relacionado ao cloro (Cl) é associado ao contra-íon presente no polímero, enquanto o do enxofre (S) é devido à incorporação do SDS às partículas de PPY. O cobre (Cu) é devido ao porta-amostra utilizado e o ferro (Fe) a impurezas do processo de síntese.

A figura 13 apresenta os espectros de absorção no infravermelho do SDS e das partículas de PPY sintetizadas. A banda na região de 3600 a 3000cm^{-1} , observada em todos os espectros, foi atribuída à presença de água nas amostras estudadas. No espectro do SDS (curva preta), as seguintes bandas foram atribuídas (AMALVY; SORIA, 1996; SPERLINE, 1997): estiramento assimétrico do grupo C-H(CH₃) em 2956cm^{-1} ; estiramento assimétrico do grupo C-H(CH₂) em 2921cm^{-1} ; estiramento simétrico do grupo C-H(CH₂) em 2850cm^{-1} ; deformação angular assimétrica do grupo CH₃ em 1471cm^{-1} ; deformação angular simétrica do grupo C- (CH₃) em 1384cm^{-1} ; estiramento simétrico do grupo SO em 1066cm^{-1} .

A curva vermelha da figura 13 corresponde ao espectro do PPY sem a adição de SDS, com a seguinte atribuição de bandas (YAN; XUE; ZHOU, 2000; OMASTOVÁ *et al.*, 2003; HE; YANG; LI, 2003): estiramento do grupo N-H na região de 3600 a 3200cm^{-1} ; estiramento dos grupos C=C e C=N na região de 1600 a 1400cm^{-1} , com uma banda fraca em 1558cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo C=C, uma banda intensa centrada em 1456cm^{-1} associada ao estiramento do grupo C=N; banda fraca em 964cm^{-1} , associada a deformação fora do plano do grupo C-C.

O espectro das partículas de PPY sintetizadas na presença de 30mM e 100mM de SDS são representados na figura 13 pelas curva verde e azul, respectivamente. Observou-se nestas preparações um aumento da intensidade das bandas em 1558cm^{-1} , 1471cm^{-1} , 1384cm^{-1} e 964cm^{-1} em função do aumento da quantidade de SDS utilizada na síntese.

Figura 13 – Espectros de absorção no infravermelho para o surfactante SDS (curva em preto) e para partículas de PPY sintetizadas: sem SDS (curva em vermelho), com 30mM de SDS (curva em verde) e com 100mM de SDS (curva em azul).

Os resultados obtidos para as medidas de condutividade do PPY são apresentados na tabela 2. Verifica-se nas amostras analisadas que a condutividade elétrica do polímero aumenta em função da concentração de SDS usada na síntese.

Tabela 2 – Condutividade do PPY em função da quantidade de SDS

Concentração inicial de SDS (mM)	Condutividade do PPY (S/cm)
0	1.9±0.3
10	11.2±2.2
30	15.6±3.1
50	17.2±3.4
100	23.3±4.6

Parte 2 - Blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol

Análise morfológica

Blendas de PCL/PPY

A superfície de criofraturas das amostras de PCL cristalizadas por 64h revelou a incorporação das partículas de PPY na matriz do polímero biodegradável. Nas blendas com 5% de PPY, formaram-se regiões com agrupamentos de partículas de PPY sobre toda a extensão da superfície da amostra (figuras 14), enquanto em amostras contendo 10% e 15% de PPY as partículas estavam mais dispersas (figuras 15 e 16).

Figura 14 – Imagem de MEV da superfície de fratura de uma blenda de PCL, cristalizada por 64h. (A) Blenda de PCL contendo 5% de PPY. (B) Detalhe da distribuição localizada das partículas de PPY (setas) na matriz polimérica.

Figura 15 – Imagem de MEV da superfície de fratura de uma blenda de PCL, cristalizada por 64h. (A) Blenda de PCL contendo 10% de PPY. (B) Detalhe da distribuição de partículas de PPY (setas) encontradas nesta amostra.

Figura 16 – Imagem de MEV da superfície de fratura de uma blenda de PCL, cristalizada por 64h. (A) Blenda de PCL contendo 15% de PPY. (B) Detalhe da distribuição de partículas (setas) encontradas nesta amostra.

Nas blendas cristalizadas por 111h formaram-se redes descontínuas de partículas de PPY. Nas blendas com 5% de PPY, as partículas distribuíram-se formando domínios aproximadamente circulares, com diâmetro entre 15 e 30 μ m, constituídos por agregados de partículas (figura 17A). Domínios menores, com aproximadamente 10 μ m de diâmetro, foram observados nas blendas com 10% de PPY (figura 17B). Constatou-se que, para esta proporção de PPY, as partículas de polímero condutor dispersaram-se melhor.

Superfícies de fratura erodidas em solução alcoólica de KOH 2% por 2h mostraram partículas de PPY distribuídas ao longo das linhas de crescimento dos esferulitos, para todas as proporções estudadas, e para os dois tempos de cristalização (figura 18, para um tempo de cristalização de 64h).

A análise das imagens obtidas por MEV de blendas de PCL mostrou a presença de várias partículas de PPY na superfície dos filmes. Nas blendas com 5% de PPY constatamos a formação de cavidades na superfície, resultantes do processo de evaporação do solvente, e a ocorrência de poucas partículas do polímero condutor (figura 19A). Maior quantidade de partículas foi encontrada para as blendas com 10% e 15% de PPY, principalmente na região entre os esferulitos (figuras 19B e 19C).

A figura 20 mostra a superfície das blendas de PCL com PPY após 2h de erosão em solução alcoólica, onde foi possível observar estruturas orientadas na matriz polimérica, associadas às regiões cristalinas do polímero. Embora não tenham sido observadas partículas nas amostras com 5% de PPY (figura 20A), nas outras amostras, com 10% e 15% de PPY, respectivamente figuras 20B e 20C, constatou-se maior concentração destas partículas entre os esferulitos.

Figura 17 – Imagem de MEV da superfície de fratura de blendas de PCL cristalizadas por 111h. A) Blenda com 5% de PPY. (B) Blenda com 10% de PPY. As imagens mostram que as partículas de PPY se distribuem em regiões circulares, denominadas domínios (indicados pelos círculos).

Figura 18 – Imagem de MEV da superfície de fratura de blendas de PCL cristalizadas por 64h e erodidas em solução alcoólica de KOH 1% por 2h. (A) Blenda com 5% de PPY. (B) Blenda com 10% de PPY. (C) Blenda com 15% de PPY. Em todas, as partículas de PPY estão indicadas por setas. As fendas observadas são devidas à remoção parcial da região amorfa do polímero matriz, revelando a estrutura esferulítica do PCL. As imagens B e C mostram que a concentração de partículas de PPY é maior na região entre os esferulitos.

Figura 19 – Imagem da superfície de blendas de PCL. As partículas de PPY são indicadas pelas setas. (A) Blenda com 5% de PPY, apresentando poucas partículas na superfície. (B) Blenda com 10% de PPY, mostrando maior concentração de partículas entre os domínios formados. (C) Blenda com 15% de PPY, com partículas ocupando quase toda superfície da amostra.

Figura 20 – Superfície de blendas de PCL submetidas à erosão química em solução alcoólica de KOH 1% por 2h. As partículas de PPY são indicadas pelas setas. As fendas presentes nas amostras devem-se à remoção parcial da região amorfa do polímero matriz. (A) Blenda com 5% de PPY (notar ausência de partículas). (B) Blenda com 10% de PPY, onde as partículas de PPY estão mais concentradas entre os esferulitos. (C) Blenda com 15% de PPY. Notar a distribuição das partículas por toda a área.

Blendas de P3HB/PPY

A superfície das blendas de P3HB/PPY está representada pelas imagens da figura 21. Estas blendas mostraram-se finamente estruturadas e rugosas, sem a presença de partículas de PPY (figura 21). Nestas superfícies não foram encontradas estruturas similares a esferulitos. Comparando-se a morfologia das blendas de PCL/PPY e P3HB/PPY, na concentração de 10% de PPY, percebemos que as últimas apresentam estrutura constituída por regiões contínuas de polímero e cavidades distribuídas aleatoriamente (figura 22).

Os filmes de P3HB puro apresentaram uma superfície rugosa com algumas cavidades após erosão em solução aquosa de KOH por 2h, conforme mostrado na figura 23A.

O tratamento por 2h com a solução alcoólica resultou em uma intensa erosão dos filmes de P3HB puro, afetando as estruturas da superfície (figura 23B). Para este tempo de erosão, amostras de blendas com P3HB tornaram-se muito frágeis, inviabilizando a observação destas amostras no microscópio eletrônico de varredura. Utilizando-se um tempo de erosão menor (30 minutos) com a mesma solução alcoólica, os filmes de P3HB mostraram imagens de superfície equivalentes àquelas obtidas com o tratamento em solução aquosa (figura 23C).

Figura 21 – Micrografia de MEV de superfície de blendas de P3HB. (A) Blenda com 5% de PPY. (B) Blenda com 10% de PPY. (C) Blenda com 15% de PPY. As cavidades presentes na superfície das amostras são devidas à evaporação do solvente durante o processo de formação das blendas. Não foram observadas partículas de PPY nestas superfícies.

Figura 22 – Imagem de MEV da morfologia de uma blenda de P3HB com 10% de PPY, mostrando sua estrutura rugosa e a presença de cavidades (indicadas pelas setas) resultantes da evaporação do solvente durante o processo de produção das blendas.

Figura 23 – Micrografia de MEV da superfície de filmes de P3HB submetidos à erosão química com KOH 1%. (A) Erosão em solução aquosa por 2h. (B) Erosão em solução alcoólica por 2h. (C) Erosão em solução alcoólica por 30min.

As figuras 24 e 25 apresentam imagens de superfícies de blendas de P3HB, tratadas com solução aquosa de KOH por 2h e com solução alcoólica de KOH por 30min, respectivamente.

As blendas contendo 5% de PPY tratadas com a solução aquosa (figura 24A) apresentaram mais cavidades do que aquelas tratadas com solução alcoólica (figura 25A). Ambos os tratamentos produziram imagens de superfícies similares para blendas com 10% (figuras 24B e 25B) e 15% de PPY (figuras 24C e 25C). Mesmo após a erosão química com o KOH, não foram observadas partículas de PPY na superfície das blendas de P3HB/PPY.

Amostras de criofratura foram observadas para avaliar a morfologia interna das blendas de P3HB. A figura 26A representa a superfície de fratura de uma blenda com 5% de PPY, mostrando que não houve uma distribuição uniforme deste polímero na matriz de P3HB, formando-se regiões constituídas apenas pela matriz e regiões com maior concentração de partículas (figura 26B). Algumas cavidades puderam ser observadas nas amostras, principalmente nas regiões com maior quantidade de PPY (figura 26B).

Superfícies de fratura de blendas com 10% e 15% de PPY (figuras 27 e 28, respectivamente) apresentaram morfologia similar àquela das blendas de 5%, porém para estas concentrações as regiões sem partículas são menos extensas e em menor número.

Figura 24 – Micrografia de MEV da superfície de blendas de P3HB, submetidas à erosão química em solução aquosa de KOH 1% por 2h. As setas indicam as cavidades formadas pela evaporação do solvente no durante a produção das blendas. (A) Blenda com 5% de PPY. (B) Blenda com 10% de PPY. (C) Blenda com 15% de PPY.

Figura 25 – Imagem de MEV da superfície de blendas de P3HB, submetidas à erosão química em solução alcoólica de KOH 1% por 30min. As cavidades nestas superfícies, resultantes da evaporação do solvente durante a produção das blendas, são indicadas pelas setas. (A) Blenda com 5% de PPY. (B) Blenda com 10% de PPY. (C) Blenda com 15% de PPY.

Figura 26 – Imagem da superfície de fratura de uma blenda de P3HB. (A) Blenda contendo 5% de PPY, mostrando a distribuição de partículas de PPY (setas). (B) Detalhe da região com grande concentração destas partículas na matriz polimérica.

Figura 27 - Micrografia de MEV da superfície de fratura de uma blenda de P3HB. (A) Blenda contendo 10% de PPY, apresentando regiões com maior concentração de partículas de PPY (setas). (B) Detalhe da distribuição destas partículas na matriz polimérica.

Figura 28 - Imagem de MEV da superfície de fratura de uma blenda de P3HB. (A) Blenda contendo 15% de PPY. (B) Detalhe da distribuição das partículas de PPY (setas) na matriz polimérica.

Amostras fraturadas de blendas de P3HB também foram submetidas ao tratamento de erosão química com KOH. A superfície de fratura de uma blenda de P3HB contendo 5% de PPY submetida à erosão química em solução aquosa de KOH por 2h é ilustrada na figura 29A, apresentando regiões sem partículas e regiões com concentração de partículas, além de cavidades em toda extensão da fratura. Porém, nesta imagem não é possível identificar nenhuma estrutura similar a esferulitos ou a estrutura rugosa observada nas amostras de superfície das blendas. A figura 29B mostra detalhes de região com maior concentração de PPY.

Superfícies de fraturas de blendas com 10% de PPY, submetidas ao mesmo tratamento de erosão também mostraram esta morfologia (figura 30A). Uma pequena região com agrupamento de partículas, e algumas cavidades podem ser vistas na figura 30B. Não foram observadas cavidades em amostras fraturadas contendo 15% de PPY, e erodidas em solução aquosa (figura 31).

Os resultados obtidos com o tratamento de superfícies de fraturas de blendas de P3HB submetidas à erosão química em solução alcoólica de KOH estão representados nas figuras 32 a 34. Para as blendas com 5% (figura 32) e com 10% (figura 33) de PPY, assim preparadas, não se observaram partículas do polímero condutor nas superfícies. As imagens das blendas contendo 15% de PPY apresentaram várias partículas distribuídas ao longo da amostra (figura 34).

Figura 29 – Micrografia de MEV da superfície de fratura de blenda de P3HB erodida em solução aquosa de KOH 1% por 2h. (A) Blenda com 5% de PPY. (B) Detalhe de uma região com maior concentração de partículas.

Figura 30 – Micrografia de MEV da superfície de fratura de blenda de P3HB erodida em solução aquosa de KOH 1% por 2h. (A) Blenda com 10% de PPY. (B) Detalhe da superfície, mostrando um agrupamento de partículas de PPY.

Figura 31 – Micrografia de MEV da superfície de fratura de blenda de P3HB erodida em solução aquosa de KOH 1% por 2h. (A) Blenda com 15% de PPY. (B) Detalhe da superfície.

Figura 32 – Micrografia de MEV da superfície de fratura de blenda de P3HB erodida em solução alcoólica de KOH 1% por 30min. (A) Blenda com 5% de PPY. (B) Detalhe da superfície.

Figura 33 – Micrografia de MEV da superfície de fratura de blenda de P3HB erodida em solução alcoólica de KOH 1% por 30min. (A) Blenda com 10% de PPY. (B) Detalhe da superfície.

Figura 34 – Micrografia de MEV da superfície de fratura de blenda de P3HB erodida em solução alcoólica de KOH 1% por 30min. (A) Blenda com 15% de PPY. (B) Detalhe da superfície.

Condutividade elétrica das blendas

A tabela 3 apresenta os resultados da condutividade elétrica das blendas com PPY. O método utilizado para medir a condutividade não permitiu determinar esta grandeza para nenhuma dos dois polímeros (PCL e P3HB) puros, bem como para suas blendas contendo 5% de PPY.

Verificou-se o aumento da condutividade elétrica para ambas as blendas em função de maiores concentrações de PPY. Constatou-se ainda, que a condutividade para a blenda de PCL com 15% de PPY é quase quatro vezes maior que aquela das blendas de P3HB contendo a mesma proporção de PPY.

Tabela 3 – Condutividade elétrica das blendas de PCL e P3HB com PPY

Polímero-matriz	Conteúdo de PPY (%)	Condutividade elétrica (10^{-3} S/cm)
PCL	0	-
	5	-
	10	4.1±0.6
	15	20.8±3.7
P3HB	0	-
	5	-
	10	2.5±0.5
	15	5.5±0.8

Ângulo de contato

A tabela 4 apresenta os resultados das medidas de ângulo de contato, obtidos para as blendas de PPY com PCL e com P3HB. Para ambos os polímeros verifica-se que o ângulo de contato diminui em função do aumento da concentração de PPY.

Tabela 4 – Ângulo de contato das blendas de PCL/PPY e P3HB/PPY

Polímero-matriz	Conteúdo de PPY (%)	Ângulo de contato (°)
PCL	0	87.7±2.5
	5	85.2±2.2
	10	71.3±2.3
	15	67.2±2.0
P3HB	0	84.4±1.9
	5	83.3±1.8
	10	77.4±2.1
	15	72.7±1.7

Espectro de infravermelho das blendas

A figura 35 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para o PCL puro e suas blendas com PPY.

A curva vermelha na figura 35 corresponde ao espectro do PCL puro, com a seguinte atribuição de bandas (BOWER; MADDAMS, 1989; HUMMEL, 1991; KHATIWALA *et al.*, 2008; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001): banda em 2945cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico do grupo CH_2 ; banda em 2866cm^{-1} associada ao estiramento simétrico do grupo CH_2 ; bandas fortes em 1726cm^{-1} e em 1242cm^{-1} , associadas respectivamente ao estiramento do grupo C=O e ao estiramento assimétrico do grupo C-O-C , características dos poliésteres; deformação angular do grupo CH_2 em 1471cm^{-1} ; estiramento simétrico do grupo C-O-C em 1188cm^{-1} ;

A figura 35 também mostra os espectros das blendas de PCL contendo 5% (curva verde), 10% (curva azul) e 15% de PPY (curva azul claro). O aumento do conteúdo de PPY nas blendas é acompanhado pelo aumento da intensidade das bandas em 1471cm^{-1} , 1384cm^{-1} e 875cm^{-1} , associadas às partículas de PPY com 30mM de SDS (curva preta na figura 35).

A banda na região entre 3600 e 3000cm^{-1} observada nos espectros pode ser devida à presença de água nas amostras analisadas.

Figura 35 – Espectro de absorção no infravermelho de blends de PCL: partículas de PPY com 30mM de SDS (preta); PCL puro (vermelho); blends com 5% (verde), 10 % (azul) e 15% (azul claro) de PPY.

A figura 36 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para o P3HB e suas blendas com PPY.

A curva vermelha na figura 36 corresponde ao espectro do P3HB puro, com a seguinte atribuição de bandas (BOWER; MADDAMS, 1989; HUMMEL, 1991; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001): banda em 2921cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico do grupo CH_3 ; banda em 2850cm^{-1} associada ao estiramento simétrico do grupo CH_3 ; bandas fortes em 1724cm^{-1} e em 1278cm^{-1} , associadas respectivamente ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ e ao estiramento assimétrico do grupo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, características dos poliésteres; deformação assimétrica do grupo CH_3 em 1466cm^{-1} ; deformação do grupo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ em 1058cm^{-1} ; deformação do grupo $\text{C}-\text{C}$ em 977cm^{-1} .

Na figura 36 também são apresentados os espectros para blendas de P3HB contendo 5% (curva verde), 10% (curva azul) e 15% (curva azul claro) de PPY. Observa-se nestes espectros o aumento da intensidade das bandas em 1471cm^{-1} , 1384cm^{-1} e 875cm^{-1} , associadas às partículas de PPY sintetizadas com 30mM de SDS (curva preta).

A banda na região entre 3600 e 3000cm^{-1} observada nos espectros pode ser associada à presença de água nas amostras.

Figura 36 – Espectro de absorção no infravermelho de blends de P3HB: partículas de PPY com 30mM de SDS (preta); P3HB puro (vermelho); blends com 5% (verde), 10 % (azul) e 15% (azul claro) de PPY.

Degradação enzimática das blendas

Os dados de perda de massa das blendas após o período de incubação (com a enzima lipase) são apresentados na tabela 4. Tratamento de controle corresponde à incubação no meio sem enzima.

Observou-se nas blendas com PCL que a perda de massa nas primeiras 24h de incubação diminuiu significativamente com o aumento da concentração de PPY. Após 72h de incubação, todas as amostras apresentaram um aumento da perda de massa.

A perda de massa nas primeiras 24h obtidas para blendas com P3HB foi aproximadamente menor que a metade daquela observada nas blendas com PCL. Estas últimas blendas apresentaram baixa perda de massa mesmo após 72h de incubação em lipase.

Tabela 5 – Perda de massa percentual das blendas após incubação a 37°C em tampão fosfato de sódio por 24h e 72h, com ou sem a presença da enzima lipase.

Polímero matriz	Conteúdo de PPY (%)	Δm (%)			
		24h		72h	
		controle	lipase	controle	lipase
PCL	0	0.3	11.6	0.4	13.3
	5	0.4	9.3	0.4	11.9
	10	0.2	4.8	0.5	10.8
	15	0.3	3.5	0.3	7.8
P3HB	0	0.6	4.1	0.4	6.4
	5	0.7	1.2	0.3	2.8
	10	0.4	1.0	0.5	2.9
	15	0.5	0.6	0.5	2.6

As figuras 37 a 39 apresentam os espectros de absorção no infravermelho de amostras de PCL e blendas deste polímero com PPY após 24h de incubação em solução de tampão fosfato de sódio com lipase. Para estas figuras, as curvas pretas e vermelhas representam, respectivamente, os espectros do PCL puro antes e após a incubação com a lipase. Observou-se o aumento da intensidade das bandas em 1726cm^{-1} , 1242cm^{-1} e em 1188cm^{-1} nas amostras de PCL puro incubadas com lipase.

Após o período de incubação, constatou-se uma diminuição da intensidade nas bandas centradas em 1384cm^{-1} e em 875cm^{-1} para todas as blendas com PCL. Estas bandas são atribuídas às partículas de PPY, que são removidas da blenda pela degradação da matriz polimérica. A atenuação da banda em 1384cm^{-1} é maior para as blendas contendo 10% (figura 38) e 15%(figura 39) de PPY. Para as amostras com 5% (figura 37) e 10% (figura 38) observou-se a diminuição da banda centrada em 1471cm^{-1} .

Observou-se em todas as amostras uma banda na região entre 3600 e 3000cm^{-1} , associada à presença de água nas amostras.

Figura 37 – Espectro de absorção no infravermelho de blendas de PCL degradadas em solução tampão de fosfato de sódio com lipase: PCL puro antes (preta) e após 24h de incubação (vermelha); blenda com 5% de PPY antes (verde) e após 24h de incubação (azul).

Figura 38 – Espectro de absorção no infravermelho de blendas de PCL degradadas em solução tampão de fosfato de sódio com lipase: PCL puro antes (preta) e após 24h de incubação (vermelha); blenda com 10% de PPY antes (verde) e após 24h de incubação (azul).

Figura 39 – Espectro de absorção no infravermelho de blendas de PCL degradadas em solução tampão de fosfato de sódio com lipase: PCL puro antes (preta) e após 24h de incubação (vermelha); blenda com 15% de PPY antes (verde) e após 24h de incubação (azul).

As figuras 40 a 42 apresentam os espectros de absorção no infravermelho de amostras de P3HB e blendas deste polímero com PPY após 24h de incubação em solução de tampão fosfato de sódio com lipase. Em todas as amostras é observada uma banda entre 3600 e 3000 cm^{-1} , atribuída a presença de água nestas amostras. Os espectros do P3HB puro antes e após a incubação com a lipase são representados nestas figuras pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. Observou-se nas amostras de P3HB puro incubadas com lipase o aumento da intensidade das bandas em 2921 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} e na região de 1400 a 900 cm^{-1} .

Após o período de incubação, constatou-se o aumento da intensidade da banda centrada em 1384 cm^{-1} e a diminuição da intensidade na bandas em 1471 cm^{-1} e em 875 cm^{-1} para as blendas de P3HB contendo 5 e 10% de PPPY. A atenuação da banda em 1471 cm^{-1} é maior para as blendas contendo 10% (figura 41) e 15%(figura 42) de PPY. Para a amostra com 15% de PPY, foi observada a diminuição da intensidade da banda em 1384 cm^{-1} .

Figura 40 – Espectro de absorção no infravermelho de blendas de P3HB degradadas em solução tampão de fosfato de sódio com lipase: P3HB puro antes (preta) e após 24h de incubação (vermelha); blenda com 5% de PPY antes (verde) e após 24h de incubação (azul).

Figura 41 – Espectro de absorção no infravermelho de blends de P3HB degradadas em solução tampão de fosfato de sódio com lipase: P3HB puro antes (preta) e após 24h de incubação (vermelha); blenda com 10% de PPY antes (verde) e após 24h de incubação (azul).

Figura 42 – Espectro de absorção no infravermelho de blendas de P3HB degradadas em solução tampão de fosfato de sódio com lipase: P3HB puro antes (preta) e após 24h de incubação (vermelha); blenda com 15% de PPY antes (verde) e após 24h de incubação (azul).

5 - DISCUSSÃO

Parte 1 - Síntese e caracterização do polipirrol

Diversos autores já verificaram que as propriedades do PPY podem ser alteradas no processo de síntese. Cassignol, Olivier e Ricard (1998) mostraram a influência da escolha do dopante na síntese do PPY, obtendo um polímero com maior condutividade elétrica quando o ácido paratoluenossulfônico foi usado como agente dopante (5.78S/cm), em comparação à obtida na síntese com FeCl_3 (1.59S/cm). O dopante escolhido também pode promover a solubilidade do polímero (OH; JANG, 2001). Wang, Li e Yang (2001) publicaram um trabalho de revisão sobre síntese e aplicações do PPY, mostrando ser possível atingir uma condutividade de até 40S/cm dependendo do oxidante e do dopante utilizados. Otero, Arenas e Cascales (2006) estudaram a influência do dopante na resposta eletromecânica de filmes de PPY, verificando maior deformação eletromecânica em polímeros dopados com íons menores. Kang e Geckeler (2000) demonstraram que a utilização de solventes orgânicos no processo de lavagem promove uma melhora da condutividade do PPY na rota de polimerização química do PPY. Machida, Miyata e Techagumpuch (1989) constataram que a adição de FeCl_2 permite produzir PPY com condutividade de 220S/cm, quando o PPY é sintetizado utilizando-se o metanol como solvente.

Em nosso trabalho, adotamos uma rota de polimerização química do PPY utilizando o FeCl_3 como agente oxidante e dopante, e obtivemos um produto com condutividade elétrica igual a 1.9S/cm (tabela 2), que está de acordo com o encontrado na literatura para rotas similares (1.7S/cm, OMASTOVÁ *et al.*, 2003).

Omastová *et al.* (2003) avaliaram a condutividade de PPY produzido via polimerização química, com o $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ como oxidante-dopante, e vários surfactantes como

dopantes, na concentração de 10mM, obtendo polímeros com as seguintes condutividades: 9.9S/cm com o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA); 8.3S/cm com o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBSNa) e 5.5S/cm com o dodecil sulfato de sódio (SDS). Em outro trabalho (OMASTOVÁ *et al.*, 2004), utilizaram o surfactante sódio (2- etilhexil) sulfocinato (AOT) e obtiveram PPY com 13.6S/cm (usando o FeCl_3) e com 12.3S/cm (usando o $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$). Em nossos experimentos de síntese de PPY, escolhemos o SDS como surfactante para produzirmos partículas do polímero com uma condutividade elétrica maior. Obtivemos para síntese do PPY com 10mM de SDS uma condutividade de 11.2S/cm, e de 23.3S/cm com 100mM deste surfactante (tabela 2).

Para polímeros em geral, surfactantes são utilizados como estabilizadores estéricos, com o objetivo de se produzir partículas com forma e dimensões uniformes. Na produção de polímeros condutores em particular, um surfactante também pode ser incorporado ao polímero como dopante (STEJSKAL, 2001). A morfologia de partículas de PPY pode ser modificada pelo método de síntese e pela escolha do dopante. Estudos de Yang, Liu e Wan (2002) mostram que é possível produzir nanotubos de PPY utilizando dopantes como o ácido paratolueno sulfonato ou o ácido naftaleno sulfônico, que formam agregados não esféricos que atuam como moldes para o crescimento destes nanotubos. Omastová *et al.* (2003) observaram que o surfactante AOT promoveu a diminuição do tamanho das partículas de PPY. Também foi constatada a redução das dimensões de partículas do polipirrol utilizando-se o DBSNa (OMASTOVÁ *et al.*, 2004).

Na rota adotada em nosso trabalho, o monômero pirrol é solubilizado preferencialmente nas micelas de SDS devido à sua natureza hidrofóbica (OMASTOVÁ *et al.*, 2003), ocorrendo a oxidação e subsequente formação do polímero no interior das micelas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (figuras 10 a 12) mostram que aumento da concentração de SDS na síntese do PPY permitiu a formação de partículas com

morfologia mais regular, indicando que o surfactante tem um papel importante na estabilização das partículas. Embora alguns autores (GUO; TIANQING; WEILI, 1999; GUO *et al.*, 2006) tenham observado a formação de micelas não esféricas de SDS em sistemas ternários, as imagens das partículas de PPY aqui obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, não apontam para a formação destas estruturas.

Notamos a formação de um filme de PPY nas paredes do recipiente de síntese, quando se usou uma concentração de 10mM de SDS; isto ocorre devido à competição entre formação de micelas e admicelas (SCHRAMM *et al.*, 2003) quando a concentração de SDS atinge um valor próximo da concentração micelar crítica, que é de 8mM em água (BUNSOMSIT *et al.*, 2002).

Em nossos experimentos também ocorreu uma redução significativa do tamanho das partículas formadas, relacionada diretamente com a concentração de SDS. O controle do tamanho de partículas tem sido investigado através da variação da concentração dos reagentes (QI; PICKUP, 1997). Outro fator que se considera importante é a ordem de adição dos reagentes durante a síntese. No entanto, Zelenev, Sonnemberg e Matijevic (1998) sintetizaram partículas com distribuição de tamanhos uniforme, independente de o monômero ser inserido antes ou depois do oxidante. Na rota de síntese adotada em nossos experimentos, dispersamos o monômero pirrol na solução de SDS e por último adicionamos o FeCl_3 . Obtivemos partículas com dimensões entre 80 e 200nm para síntese sem SDS, ou com baixa concentração deste reagente (figuras 10 e 11) e partículas com cerca de 50nm para uma concentração de 100mM deste mesmo surfactante (figura 12). Isto contradiz o resultado obtido por Zhang *et al.* (2006), que sintetizaram o PPY por polimerização em emulsão, utilizando vários surfactantes (entre eles o SDS) como emulsificantes, e o FeCl_3 ou o persulfato de amônio como agente oxidante e dopante, observando através de MET que, particularmente para o SDS e independentemente do oxidante empregado, o polímero

produzido não apresentava nanoestruturas quando uma concentração de SDS de 96mM era utilizada na síntese, concluindo que o aumento da concentração de SDS impede a formação de partículas.

A incorporação do SDS ao PPY foi comprovada em nosso trabalho, através dos resultados obtidos por EDS no microscópio eletrônico de transmissão (figuras 11 e 12) e por espectroscopia no infravermelho (figura 13). O espectro de EDS do PPY puro apresenta um pico associado ao elemento cloro (figura 10), devido ao contra-íon do polímero, enquanto foi detectada a presença de enxofre nas amostras sintetizadas com 30mM e 100mM de SDS (figuras 11 e 12). Nos espectros de absorção no infravermelho, a incorporação do surfactante é confirmada pelo aumento da intensidade das bandas em 1558cm^{-1} , 1471cm^{-1} , 1384cm^{-1} e 964cm^{-1} nas amostras de PPY sintetizadas com 30mM e 100mM de SDS (figura 13). De acordo com Stejskal *et al.* (2003), um surfactante pode agir como um contra-íon para o polímero que tenha cadeia carregada eletricamente, permitindo que este atinja a neutralidade; ou pode ser adsorvido pelo polímero. Admitimos portanto que, sendo o PPY um polycation e o SDS um surfactante aniônico (quando dissociado, o surfactante libera um íon Na^+ da cabeça polar, ficando a molécula carregada negativamente), o SDS atuaria como contra-íon do polímero através de uma ligação iônica com a cabeça polar do surfactante, hipótese que é reforçada pela ausência de Na nos espectros de EDS obtidos em nosso trabalho.

No processo de síntese do PPY, o FeCl_3 atua como oxidante do monômero pirrol, fornecendo um íon cloro como dopante para o polímero, reduzindo-se para o estado FeCl_2 (RODRIGUEZ; GRANDE; OTERO, 1997). A proporção de $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ no meio reacional pode favorecer a dopagem do polímero com o cloro (CHEN *et al.*, 1995b).

No espectro de absorção no infravermelho do PPY puro (figura 13, curva vermelha), observamos uma banda média em 1558cm^{-1} e uma banda intensa em 1456cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao modo de estiramento dos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ do PPY. Estas

duas bandas estão relacionadas ao comprimento de conjugação efetivo da cadeia do PPY, sendo que quanto maior a razão das respectivas intensidades destas bandas, maior será a condutividade do polímero (YAN; XUE; ZHOU, 2000). Os espectros de infravermelho do PPY sintetizado em nossos experimentos mostram um aumento da intensidade da banda em 1558cm^{-1} em função do aumento da concentração de SDS utilizado (curvas verde e azul da figura 13), comprovando que o SDS age paralelamente com o cloro como dopante do polímero condutor; este fato está de acordo com os resultados que obtivemos de condutividade do PPY (tabela 2).

A utilização de quantidades menores de SDS favorece a biocompatibilidade das partículas de PPY, dado que esta substância pode ser tóxica para o corpo humano. Por outro lado, este surfactante usado na síntese do polímero aumenta a condutividade elétrica do PPY (OMASTOVÁ *et al.*, 2003), além de melhorar a processabilidade do polímero. Nos nossos estudos com blendas de polímeros biodegradáveis adotamos uma concentração de SDS de 30mM, visando assegurar uma boa condutividade ao PPY e ao mesmo tempo viabilizar a utilização destas blendas em aplicações na área médica.

Parte 2 - Blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol

Materiais constituídos por fases biodegradáveis e polímeros condutores vêm sendo recentemente estudados, principalmente devido à possibilidade de aplicações na área médica: Rivers, Hudson e Schmidt (2002) sintetizaram um polímero composto biodegradável constituído por segmentos de polipirrol e politiofeno, visando seu uso como substrato para regeneração de tecidos por estimulação elétrica; Wang *et al.* (2003) produziram uma blenda de poli(ácido láctico) (PLA) e partículas de polipirrol, propondo sua utilização como um

condutor em implantes temporários; blendas de PLA e polipirrol estão sendo desenvolvidas para uso em regeneração de células do sistema nervoso (WAN;WEN, 2005; WAN *et al.*, 2006); blendas de copolímero poli(ácido láctico)-policaprolactona (PLA-co-PCL) têm sido utilizadas como substrato no estudo da regeneração de axônios (ZHANG *et al.*, 2007). Não foram encontrados na literatura trabalhos visando o desenvolvimento de blendas com PHB e polímeros condutores.

Em nosso trabalho, desenvolvemos blendas de PPY com a policaprolactona (PCL) e com o poli(3-hidróxido de butirato) (P3HB), utilizando razões de polímero condutor/polímero matriz de 5, 10 e 15% massa/ massa (m/m). A morfologia destas blendas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). No preparo das amostras foi utilizado o processo de erosão química, que modifica a superfície polimérica e pode ser usado para destacar as regiões cristalinas do material, permitindo assim a visualização destas estruturas (SAWYER; GRUBB, 1996).

A análise da morfologia das blendas de PCL demonstrou como se distribuem as partículas de PPY na matriz polimérica. A presença destas partículas nas amostras é confirmada nos espectros de absorção no infravermelho pelo aumento da intensidade das bandas centradas em 1471cm^{-1} , 1384cm^{-1} e 875cm^{-1} (figura 35). Imagens de superfícies de fraturas destas blendas (figuras 14 a 17) mostram que as partículas do polímero condutor não estão distribuídas uniformemente, mas agrupadas em regiões aproximadamente circulares (denominadas domínios, representados na figura 17). Estes domínios estão presentes em toda extensão da superfície das amostras estudadas, formando uma malha (ou rede) descontínua de partículas. Esta rede está mais bem definida nas amostras cristalizadas por 111h (figura 17). Fraturas das blendas erodidas em KOH (figura 18) revelaram que o PPY estava concentrado principalmente na região entre os esferulitos, tendo sido possivelmente segregado durante o processo de cristalização do PCL. Esta distribuição de partículas já foi reportada para blendas

de PCL/PPY (CORRES *et al.*, 2006; SILVA; SILVEIRA, 2005). Partículas de PPY também foram encontradas na superfície das blendas estudadas (figuras 19 e 20). Com estes resultados obtidos por MEV, concluímos que o processo utilizado para produção das blendas de PCL e PPY promoveu a distribuição de partículas do polímero condutor por toda a extensão da blenda.

Em nossos experimentos com erosão química, verificamos que o uso de uma solução alcoólica de KOH a 1% m/v possibilita a preparação adequada de superfícies de P3HB; neste caso, o tempo de erosão é menor em relação à necessário quando se emprega uma solução aquosa do mesmo reagente é empregada. Outros autores (SHAHIN; OLLEY, 2002) têm utilizado este método para estudar a morfologia de vários polímeros, contribuindo para a compreensão do processo de formação de algumas estruturas cristalinas.

As blendas de P3HB desenvolvidas neste trabalho apresentaram uma distribuição de partículas bem distinta daquela obtida para as blendas com PCL. A presença do PPY nestas blendas também foi confirmada através da espectroscopia no infravermelho pelo aumento das bandas de absorção em 1471cm^{-1} , 1384cm^{-1} e 875cm^{-1} (figura 36). O PPY não foi identificado na superfície de blendas de P3HB (figura 21), nem mesmo após a erosão, quer em solução aquosa (figura 24) ou alcoólica (figura 25) de KOH. A formação de regiões irregulares com maior concentração de partículas de PPY foi observada em superfícies de fratura destas blendas (figuras 26 a 28), porém não se formaram redes como nas blendas de PCL. Estes resultados indicam que o procedimento utilizado para dispersão das partículas de PPY na matriz de P3HB não foi eficiente. Não foram observados esferulitos nas amostras de superfície e de superfícies de fratura das blendas de P3HB submetidas à erosão química com KOH (figuras 29 a 34).

O processo de segregação de partículas em polímeros semicristalinos melhora a condutividade elétrica de blendas através da formação de redes tridimensionais de partículas

condutoras (HOPKINS; REYNOLDS, 2000). No entanto, outros autores observaram a diminuição da condutividade em blendas de polietileno e PPY submetidas a tratamentos térmicos, associando este comportamento ao rompimento da rede de partículas pela expansão térmica do polímero matriz (CHEN *et al.*, 1995b). Em nossos experimentos, obtivemos valores de condutividade elétrica maiores para as blendas de PCL em comparação àqueles obtidos para as blendas de P3HB (tabela 3), sendo este resultado esperado devido à distribuição das partículas encontradas nestas blendas.

As blendas de PCL produzidas em nosso trabalho com 10% e 15% de PPY apresentaram uma condutividade elétrica de 4.1mS/cm e 20.8mS/cm, respectivamente, enquanto as blendas de P3HB com a mesmas proporções de PPY exibiram condutividade de 2.5mS/cm e 5.5mS/cm. Corres *et al.* (2006) produziram blendas condutoras expondo filmes de PCL aos vapores de pirrol, mergulhando em seguida estes filmes em uma solução de FeCl_3 , e obtiveram uma condutividade da ordem de 1S/cm para blendas com 5% de polímero condutor. Hopkins e Reynolds (2000) prepararam blendas de polianilina com matrizes de poliamidas e de poli(óxido etileno), utilizando vapores de anilina, obtendo também condutividade da ordem de 1S/cm. Blendas de PLA, partículas de PPY e quitosana desenvolvidas por Wan e Wen (2005) exibiram condutividade elétrica de aproximadamente 10^{-1} S/cm para concentrações de PPY da ordem de 10%. Chen *et al.* (1995b) obtiveram uma condutividade elétrica da ordem de 10^{-4} S/cm para blendas de polietileno e partículas de PPY. Com base nestes dados levantados na literatura, a condutividade elétrica obtida para as blendas desenvolvidas em nosso trabalho está dentro do intervalo de valores alcançados em trabalhos de outros autores.

O método de erosão química, combinado com o controle da cristalização do polímero matriz, possibilita a produção de superfícies com estrutura de dimensões variadas, podendo viabilizar o uso dessas superfícies como substrato para crescimento celular. Estudos

de Gomez *et al.* (2007) mostram que células do sistema nervoso cultivadas em superfícies microestruturadas de polipirrol estabelecem ligações entre si mais rapidamente em comparação a superfícies não estruturadas do mesmo polímero.

Além da estruturação de superfícies, porosidade é outra característica interessante em materiais visando aplicações médicas, pois isto favoreceria a difusão de moléculas dentro de blendas (WAN *et al.*, 2007) bem como a fixação de células na superfície do material (BEATTIE *et al.*, 2006). Sader, Ferreira e Dias (2006) produziram membranas de P3HB com várias porosidades dispersando partículas de cloreto de sódio em uma solução do polímero, permitindo a evaporação do solvente para a formação de um filme e dissolvendo posteriormente o sal. Tanto nas blendas de PCL quanto nas de P3HB desenvolvidas neste trabalho, observamos a presença de cavidades formadas durante a evaporação do solvente.

Estudos de Ikada (1994) e Wang, Wu e Chen (2003) mostram que materiais que são mais biocompatíveis apresentam superfícies com características intermediárias entre hidrofóbica e hidrofílica. Lee *et al.* (2008) modificaram superfície de filmes de PCL utilizando um tratamento com plasma de oxigênio, argônio, nitrogênio e hidrogênio, tornando estas superfícies mais hidrofílicas, e constataram um aumento da adesão de células de epiteliais nestas superfícies. A redução do ângulo de contato aqui relatada, em função de maior conteúdo de PPY (tabela 4), sugere que a superfície das blendas torna-se menos hidrofóbica para ambos os polímeros utilizados como matriz. Obviamente, uma caracterização adequada das propriedades de superfície baseada apenas em medidas de ângulo de contato não é suficiente (KRISHNAN *et al.*, 2005), sendo necessário empregar outros métodos para uma melhor avaliação destas propriedades. Apesar disto, nossos resultados sugerem que as blendas produzidas podem representar superfícies adequadas para produção de implantes, justificando o prosseguimento de pesquisas direcionadas neste sentido.

No ensaio de degradação enzimática, obtivemos uma redução significativa da massa das amostras analisadas após a incubação com lipase para ambos os polímeros (tabela 5). Em blendas incorporando polímeros condutores, a perda de massa é associada principalmente à degradação do polímero matriz (WAN; WEN, 2005), o que explica a menor perda de massa quando se aumenta a proporção de polímero condutor. No decorrer deste processo de degradação, partículas de polímero condutor são removidas das blendas. O principal mecanismo de degradação de poliésteres é a cisão da cadeia principal por hidrólise. Nesta reação, a enzima promove a hidrólise da ligação éster do grupo carbonila. A redução da intensidade das bandas em 1384cm^{-1} e em 875cm^{-1} nos espectros de infravermelho das blendas (figuras 37 a 40) deve-se à perda de partículas de PPY, que é maior para as blenda com maior proporção de PPY, conforme esperado.

6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos as propriedades de blendas de dois polímeros biodegradáveis e um mesmo polímero condutor, visando principalmente a aplicação destes materiais no desenvolvimento de implantes. Escolhemos a policaprolactona (PCL), o poli(3-hidróxido de butirato) (P3HB) e o polipirrol (PPY) por serem polímeros comprovadamente biocompatíveis.

O PPY usado nas preparações foi sintetizado em nosso laboratório. Adotamos uma rota de síntese baseada na polimerização química do polímero, utilizando o FeCl_3 como agente oxidante e dopante, e estudamos a influência do dodecil sulfato de sódio SDS nas propriedades do polímero. Nossas observações por microscopia eletrônica de transmissão revelaram a formação de partículas de PPY com dimensões de 80 a 200nm para baixas concentrações do SDS (até cerca de 30mM). Nossos experimentos também mostraram que o aumento da concentração de SDS estabiliza a forma das partículas, além de promover uma redução do tamanho das mesmas. Para síntese com 100mM de SDS, foi observada a formação de partículas com diâmetro de aproximadamente 50nm, contradizendo o resultado obtido por Zhang *et al.* (2006), que concluíram que a alta concentração de SDS impede a formação de partículas.

Nossos resultados de microanálise por EDS e espectroscopia de infravermelho confirmaram a incorporação do SDS ao PPY. O aumento da concentração de SDS utilizado na síntese do PPY melhorou a condutividade elétrica do polímero. Obtivemos uma condutividade de 11.17S/cm e de 23.29S/cm para partículas sintetizadas com 30mM e 100mM de SDS, respectivamente. Estes resultados de condutividade, paralelamente ao aumento da intensidade da banda em 1558cm^{-1} em função da concentração de SDS observada

nos espectros de infravermelho, corroboram o papel do SDS como contra-íon do polímero, através de uma ligação iônica com a cabeça polar do surfactante.

Blendas de PPY foram preparadas dispersando-se o polímero condutor em uma solução de PCL ou de P3HB, aguardando a seguir a evaporação do solvente, para se produzir filmes destes materiais. A caracterização da morfologia das blendas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Em blendas de PCL observou-se uma distribuição de partículas de PPY por toda a blenda, ocorrendo entretanto maior concentração do polímero condutor na região entre os esferulitos. Esta distribuição de partículas é promovida pela segregação destas durante a formação dos esferulitos da matriz polimérica, em acordo com o descrito na literatura. Nas blendas com P3HB, as partículas de PPY apresentaram-se agrupadas em várias regiões, indicando que o processo de produção destas blendas não promoveu uma dispersão adequada das partículas. Não foram encontrados na literatura consultada estudos sobre blendas de P3HB com polímeros condutores.

As blendas produzidas exibiram condutividade elétrica dentro do intervalo de valores obtidos para outras blendas de polímeros condutores. Neste trabalho, blendas de PCL e de P3HB, ambas contendo 15% de PPY, apresentaram respectivamente condutividade elétrica de 20.83mS/cm e 5.51mS/cm. A diferença das condutividades destas blendas deve-se à formação de uma rede de partículas de PPY na matriz de PCL.

7 - REFERÊNCIAS *

AMALVY, J.I.; SORIA, D.B. Vibrational spectroscopic study of distribution of sodium dodecyl sulfate in latex films, **Progress in Organic Coatings**, v.28, p.279-283, 1996.

ATEH, D.D.; NAVSARIA, H.A.; VADGAMA, P. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues, **Journal of the Royal Society Interface**, v.3, p.341-752, 2006.

BEATTIE, D.; WONG, K.H.; WILLIAMS, C.; POOLE-WARREN, L.A.; DAVIS, T.P.; BARNER-KOWOLLIK, C.; STENZEL, M.H. Honeycomb-structured porous films from polypyrrole-containing block copolymers prepared via RAFT polymerization as a scaffold for cell growth, **Biomacromolecules**, v.7, p.1072-1082, 2006.

BOWER, D.I **An Introduction to Polymer Physics**, Cambridge: Cambridge University Press, 2002.

BOWER, D.I.; MADDAMS, W.F. **The Vibrational Spectroscopy of Polymer**, 1a. edição. Cambridge University Press, 1989.

BUNSOMSIT, K.; MAGARAPHAN, R.; O'REAR, E.; GRADY, B.P. Polypyrrole-coated natural rubber latex by admicellar polymerization, **Colloid Polymer Science**, vol. 280, p. 509-516, 2002.

CARPI, F.; DE ROSSI, D. Electroactive polymer-based devices for e-textiles in biomedicine, **IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine**, v.9, p.295-318, 2005.

CASSIGNOL, C.; OLIVIER, P.; RICARD, A. Influence of the dopant on the polypyrrole moisture content: effects on conductivity and thermal stability, **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, p.1567-1577, 1998.

CHEN, D.R.; BEI, J.Z.; WANG, S.G. Polycaprolactone microparticles and their biodegradation, **Polymer Degradation and Stability**, v.67, p.455-459, 2000.

CHEN, X.B.; DEVAUX J.; ISSI, J.-P.; BILLAUD, D. Chemically oxidized polypyrrole: influence of the experimental conditions on its electrical conductivity and morphology, **Polymer Engineering and Science**, v.35, p.642-647, 1995a.

CHEN, X.B.; DEVAUX J.; ISSI, J.-P.; BILLAUD, D. The conducting behavior and stability of conducting polymer composites, **Polymer Engineering and Science**, v.35, p.637-641, 1995b.

*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002

COLLIER, J.H; J.P. CAMP, T.W. HUDSON AND C.E. SCHMIDT Synthesis and characterization of polypyrrole-hyaluronic acid composite biomaterials for tissue engineering applications, **Journal of Biomedical Materials Research**, v.50, p.574-584, 2000.

CORRES, M.A.; MUGICA; A.; CARRASCO, P.M.; CORTÁZAR, M.M. Effect of crystallization on morphology-conductivity relationship in polypyrrole/poly(ϵ -caprolactone) blends, **Polymer**, v.47, p.6759-6764, 2006.

CUI, X.; LEE, V.A.; RAPHAEL, Y.; WILER, J.A.; HETKE, J.F. ANDERSON, D.J., MARTIN, D.C. Surface modification of neural recording electrodes with conducting polymer/biomolecule blends, **Journal of Biomaterials Research**, v.56, p.261-272, 2001.

CUI, X.; LI, C.M.; ZANG, J.; ZHOU, Q.; GAN, Y.; BAO, H.; GUO, J.; LEE, V.S.; MOOCHHALA Biocatalytic generation of PPY-enzyme-CNT nanocomposite: from network assembly to film growth, **Journal of Physical Chemistry C**, v.111, p.2025-2031, 2007.

GANGOPADHYAY, R.; DE, A.; GOSH, G. Polyaniline-poly(vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential, **Synthetic Metals**, v.123, p.21-31, 2001.

GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M.; TRAVAS-SEJDIC, J.; BOWMAKER, G.A.; COONEY, R. P.; THOMPSON, C.; KILMARTIN, P. A The antioxidant activity of conducting polymers in biomedical applications, **Current Applied Physics**, v.4, p.347-350, 2004a.

GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M.; TRAVAS-SEJDIC, J.; BOWMAKER, G.A.; COONEY, R. P.; THOMPSON, C.; KILMARTIN, P. A. Conducting polymers as free radical scavengers, **Synthetic Metals**, v.140, p.225-232, 2004b.

GOMEZ, N.; LEE, J.Y.; NICKELS, J.D.; SCHMIDT, C.E. Micropatterned polypyrrole: a combination of electrical and topographical characteristics for the stimulation of cells, **Advanced Functional Materials**, v.17, p.1645-1653, 2007.

GOMEZ, N.; SCHMIDT, C.E. Nerve growth factor-immobilized polypyrrole: bioactive electrically conducting polymer for enhanced neurite extension, **Journal of Biomedical Materials Research A**, v.81, p.135-149, 2007.

GUO, R.; TIANQING, L.; WEILI, Y. Phase behavior and structure of the sodium dodecyl sulfate/benzyl alcohol/water system, **Langmuir**, v.15, p.624-630, 1999.

GUO, R.; WEI, X.; LIU, T.; LIU, W. Investigations of capacitance for sodium dodecyl sulfate/benzyl alcohol/H₂O microemulsion, **Colloids and Surface A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v.277, p.59-62, 2006.

HE, C.; YANG, C.; LI, Y. Chemical synthesis of coral-like nanowires and nanowire networks of conducting polypyrrole, **Synthetic Metals**, v.139, p.539-545, 2003.

HOPKINS, A.; REYNOLDS, J. Crystallization driven formation of conducting polymer networks in polymer blends, **Macromolecules**, v.33, p.5221-5226, 2000.

HUMMEL, D.O. **Atlas of Polymer and Plastics Analysis**, vol. 1, part A Band 1, 3a. edição.1991.

IKADA, Y. Surface modification of polymers for medical applications, **Biomaterials**, v.15, p.725-736, 1994

INNIS, P.C.; MOULTON, S.E.; WALLACE, G.G. Biomedical applications of inherently conducting Polymers (ICPs). In : SKOTHEIM, T.A.; REYNOLDS, J.R. **Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Processing and Application**. 3a. edição, CRC Press, 2007. Cap. 11, p.1-33.

JEONG, B., GUTOWSKA, A. Lessons from Nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications, **Trends in Biotechnology**, v.20, (7), p.303-310, 2002.

KAMALESH, S.; TAN, P.; WANG, J.; LEE, T.; KANG, E.-T.; WANG, C.-H. Biocompatibility of electroactive polymers in tissues, **Journal of Biomedical Materials Research**, v.52, p.467-478, 2000.

KANG, H.C.; GECKELER, K.E. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive, **Polymer**, v.41, p.6931-6934, 2000.

KHATIWALA, V.K.; SHEKHAR, N.; AGGARWAL, S.; MANDAL, U.K. Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) film by *Alcaligenes faecalis*, **Journal of Polymers and the Environment**, v.16, p.61-67, 2008.

KHOR, H.L.; NG, K.W.; SCHANTZ, J.T.; PHAN, T.T., LIM, T.C., TEOH, S.H.; HUTMACHER, D.W. Poly(ϵ -caprolactone) films as a potential substrate for tissue engineering - an epidermal equivalent, **Materials Science and Engineering** v.20, p.71-75, 2002.

KRISHNAN, A.; LIU, Y.-H.; CHA, P.; WOODWARD, R.; ALLARA, D.; VOGLER, E.A. An evaluation of methods for contact angle measurement, **Colloids and Surfaces B**, v.43, p.95-98, 2005.

LA CARA, F.; IMMIRZI, B.; IONATA, E.; MAZZELLA, A.; PORTOFINO, S.; ORSELLO, G.; DE PRISCO, P.P. Biodegradation of poly- ϵ -caprolactone/poly- β -hydroxybutyrate blend, **Polymer Degradation and Stability**, v.79, p.37-43, 2003.

LEE, H.-U.; JEONG, Y.-S.; JEONG, S.-Y.; PARK, S.-Y.; BAE, J.-S.; KIM, H.-G., CHO, C.-R. Role of reactive gas in atmospheric plasma for cell attachment and proliferation on biocompatible poly(ϵ -caprolactone) film, **Applied Surface Science**, v.254, p.5700-5705, 2008

LEE, J.-W.; SERNA, F.; NICKELS, J.; SCHMIDT, C.E. Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as bioactive platform for cell adhesion, **Biomacromolecules**, v.7, p.1692-1695, 2006.

LEE, W.-J.; KIM, Y.-J.; JUNG, M.-O.; KIM, D.-M.; CHO, D.L.; KAANG, S. Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites, **Synthetic Metals**, v.123, p.327-333, 2001.

LEKPITTAYA, P; YANUMET, N; GRADY, B.P.; O'REAR, E. Resistivity of conductive polymer-coated fabric, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 92, p. 2629-2636, 2004.

LENZ, R.W.; MARCHESSAULT, R.H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology, **Biomacromolecules**, v.6, 1-8, 2005.

LIU, L.; LI, S.; GARREAU, H.; VERT, M. Selective enzymatic degradations of poly(l-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) blends films, **Biomacromolecules**, v.1, p.350-359, 2000.

LLINÁS, R. R; WALTON, K. D; NAKAO, MASAYUKI; HUNTER, I.; ANQUETIL, P. A. Neuro-vascular central nervous recording/stimulation system: using nanotechnology probes, **Journal of Nanoparticles Research**, v.7, p.111-127, 2005.

MACHIDA, S.; MIYATA, S.; TECHAGUMPUGH, A. Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, **Synthetic Metals**, v.31, p.311-318, 1989.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2.a edição. São Paulo: Edgar Blücher, 1999.

MATTIOLI-BELMONTE, M.; GABBANELLI, F.; MARCACCIO, M.; GIANTOMASSI, F.; TARSI, R.; NATALI, D.; CALLEGARI, A.; PAOLUCCI, F.; BIAGINI, G. Biocaracterization of tosylate-doped polypyrrole films for biomedical applications, **Materials Science and Engineering C**, v.25, p.43-49, 2005.

MECERREYES, D.; STEVENS, R.; NGUYEN, C.; POMPOSO, J.A.; BENGOTXEA, M.; GRANDE, D.H. Synthesis and characterization of polypyrrole-graft-poly(ϵ -caprolactone) copolymers: new electrically conductive nanocomposites, **Synthetic Metals**, v.126, p.173-178, 2002.

NADEAU, V.; RABANEL, J.-M.; SANT, S.; CHAHWAN, R; CLAS, S.-D.; HILDGEN, P. Synthesis and characterization of biodegradable and charged salen-based polymers, **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p.2568-2577, 2006.

OH, E.J.; JANG, K.S. Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents, **Synthetic Metals**, v.119, p.109-110, 2001.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KOVÁROVÁ, J.; STEJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants, **Synthetic Metals**, v.138, p.447-455, 2003.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, PIONTECK, J.; PROKES, J.; STEJSKAL, J. Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrroles prepared in the presence of bis(2-ethylhexyl) sulfocinate, **Synthetic Metals**, v.143, p.153-161, 2004.

OTERO, T.F.; ARENAS, V.; CASCALES, J.J.L. Effect of doping ion on the electrical response of a free-standing polypyrrole strip subjected to different preloads: perspectives and limitations associated with the use of these devices as actuators, **Macromolecules**, v.39, p.9551-9556, 2006.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G. **Introduction to Spectroscopy**, 3a. edição. Thomson Learning, 2001.

QI, Z.; PICKUP, P.G. Size control of polypyrrole particles, **Chemistry Materials**, v.9, p.2934-2939, 1997.

RAMANAVICIENE, A.; KAUSAITE, A.; TAUTKUS, S.; RAMANAVICIUS, A. Biocompatibility of polypyrrole particles: an in-vivo study in mice, **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v.59, p.311-315, 2007.

RIVERS, TJ; HUDSON, T.W.; SCHMIDT, C.E. Synthesis of a novel, biodegradable electrically conducting polymer for biomedical applications, **Advanced Functional Materials**, v.12, p.33-35, 2002.

RODRIGUEZ, J.; GRANDE, H.-J. ; OTERO, T.F. Polypyrroles: from basic research to technological applications. In: NALWA, H.S. **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer**, v. 2, New York: Wiley, 1997. Cap. 10, p.415-468.

SADER, M.S.; FERREIRA, M.; DIAS, M.L. Preparação e caracterização de estruturas porosas de poli(3-hidroxibutirato), **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.12-18, 2006.

SAWYER, L.C.; GRUBB, D.T. **Polymer Microscopy**, 2a. edição, New York, Chapman and Hall, 1996.

SCHNELL, E.; KLINKHAMMER, K.; BALZER, S.; BROOK, G.; KLEE, D.; DALTON, P.; MEY, J. Guidance of glial cell migration. And axonal growth on electrospun nanofibers of poly(ϵ -caprolactone) and a collagen/poly(ϵ -caprolactone) blend, **Biomaterials**, v.28, p.3012-3025, 2007

SCHRAMM, L.L.; STASIUK, E.N.; MARANGONI, D. Surfactants and their applications, **Annual Reports on the Progress of Chemistry Section C: Physical Chemistry**, v.99, p.3-48, 2003.

SHAHIN, M.M.; OLLEY, R.H. Novel etching phenomena in poly(3-hydroxy butyrate) and poly(oxyethylene) spherulites, **Journal of Polymer Science B: Polymer Physics**, v.40, p.124-133, 2002.

SHI, G.; ROUABHIA, M; WANG, Z.; DAO, L.H.; ZHANG, Z. A novel electrically conductive biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide, **Biomaterials**, v. 25, p. 2477-2488, 2004.

SILVA, E.A. **Caracterização morfológica e estrutural da poli(ϵ -caprolactona) por meios ópticos-eletrônicos**. 2003. 40f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SILVA, E.A.; SILVEIRA, M. PPY particle networks in blends with polycaprolactone, **Brazilian Journal of Morphological Science- Supplement**, p.410, 2005.

SINGH, R.; KUMAR, J.; KAUR, A.; YADAV, K.L.; BHATTACHARYYA, R.; HUSSAIN, E.; ALI, S. Mechanism of the conduction and human endothelial cell proliferation in polypyrrole/sodium nitrate, **Polymer**, v.47, p.6042-6047, 2006.

SONG, H.-K; TOSTE, B.; AHMANN, K.; HOFFMAN-KIM, D.; PALMORE, G.T.R. Micropatterns of positive guidance cues anchored to polypyrrole doped with polyglutamic acid: a new platform for characterizing neurite extension in complex environments, **Biomaterials**, v.27, p.473-484, 2006.

SPERLINE, R.P. Infrared Spectroscopic Study of the crystalline phases of sodium dodecyl sulfate, **Langmuir**, v.13, p.3715-37-26, 1997.

SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**, 3a. edição, New York: Wiley & Sons, 2001.

STEJSKAL, J. Colloidal dispersions of conducting polymer, **Journal of Polymer Materials**, vol. 18, p. 225-258, 2001.

STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M.; FEDOROVA, S.; PROKES, J.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study, **Polymer**, v.44, p.1353-1358, 2003.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I. On the origin of colloidal particles in the dispersion polymerization of aniline, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 274, p. 489-495, 2004.

WAN, Y.; FANG, Y.; HU, Z.; WU, Q. Electrically conductive poly(DL-lactide)/chitosan/polypyrrole complexes, **Macromolecular Rapid Communications**, v.27, p.948-954, 2006.

WAN, Y.; FANG, Y.; WU, H.; CAO, X. Porous polylactide/chitosan scaffolds for tissue engineering, **Journal of Biomedical Materials Research A**, v.80, p.776-789, 2007.

WAN, Y.; WEN, D. Preparation and characterization of porous conducting poly(DL-lactide) composite membranes, **Journal of Membrane Science**, v.246, p.193-201, 2005.

WANG, L.-X.; LI, X.-G.; YANG, Y.-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles, **Reactive & Functional Polymers**, v.47, p.125-139, 2001.

WANG, Y.W.; WU, Q.; CHEN, G.Q. Reduced mouse fibroblast cell growth by increased hydrophilicity of microbial polyhydroxyalkanoates via hyaluronan coating, **Biomaterials**, v.24, p.4621-4629, 2003.

WANG, Z.; ROBERGE, C.; WAN, Y.; DAO, L.H.; GUIDOIN, R.; ZHANG, Z. A biodegradable electrical bioconductor made of polypyrrole nanoparticle/poly(D,L-lactide) composite: a preliminary *in vitro* biostability study, **Journal of Biomedical Research A**, v.66, p.738-746, 2003.

WHITEHEAD, M.A.; FAN, D.; AKKARAJU, G.R.; CANHAM, L.T.; COFFER, J.L. Accelerated calcification in electrically conductive polymer composites comprised of poly(ϵ -caprolactone), polyaniline and bioactive mesoporous silicon, **Journal of Biomedical Materials Research A**, v.83, p.225-234, 2007.

YAN, F.; XUE, G.; ZHOU, M. Preparation of electrically conducting polypyrrole in oil/water microemulsion, **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p.135-140, 2000.

YANG, Y.; LIU, J.; WAN, M. Self-assembled conducting polypyrrole micro/nanotubes, **Nanotechnology**, v.13, p.771-773, 2002.

ZELENEV, A.; SONNENBERG, W.; MATIJEVIC, E. Preparation, characterization and adhesion of monodispersed polypyrrole particles, **Colloid Polymer Science**, vol. 276, p. 838-841, 1998.

ZHANG, X.; ZHANG, J.; SONG, W.; LIU, Z. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures, **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.1158-1165, 2006

ZHANG, Z.; ROUABHIA, M.; WANG, Z.; ROBERGE, C.; SHI, G.; ROCHE, P.; LI, J.; DAO, L.H. Electrically conductive biodegradable polymer composite for nerve regeneration: electricity-stimulated neurite outgrowth and axon regeneration, **Artificial Organs**, v.31, p.13-22, 2007.

APÊNDICE A

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos

SILVA, E. A.; SILVEIRA, M. Chemical etching of PHB and PHB/PPY blends In: **XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise**, 2007, Búzios. CD-ROM

SILVA, E. A.; SILVEIRA, M. Morphology of polypyrrole/polycaprolactone composites In: **1st French-Brazilian Meeting on Polymer - FBPOL2005**, 2005a, Florianópolis. CD-ROM

SILVA, E. A., SILVEIRA, M. PPY Particle networks in blends with polycaprolactone, **Brazilian Journal of Morphological Sciences – Supplement**, p.410 – 410, 2005b. In: **XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise**, 2005, Águas de Lindóia.

XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise

CHEMICAL ETCHING OF PHB AND PHB/ PPY BLENDS

Silva, E. A.^{1*}; Silveira, M.¹

¹Laboratório de Microscopia Eletrônica, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, CEP 05315-970, São Paulo, Brasil, eealves@if.usp.br

Researches in biodegradable conductive polymeric composites have been carried out in search of developing materials for biomedical applications, such as implants for electrical-stimulated cell regeneration [1]. Polypyrrole (PPY), a conducting polymer, has been studied due to its stability and biocompatibility [2]. Among the biodegradable polymers, poly(hydroxybutyrate) (PHB) shows good biocompatibility and biodegradability [3]. Polymer structures can be revealed by chemical etching, which selectively attacks the amorphous regions [4].

The aims of this study were to produce blends of PHB and PPY and to investigate the resulting free surface through use of the chemical etching method.

For chemical synthesis of PPY particles, 1mL of pyrrole (Fluka) was added dropwise to an aqueous solution of FeCl₂ under moderate magnetic stirring and allowed to react at 2°C for 4h. The reaction was stopped by addition of methanol so as to precipitate the PPY particles. Next, the precipitate was filtered and washed with distilled water, methanol and acetone, and air-dried overnight. PHB (PHB Industrial) was dissolved by reflux in chloroform at 60°C for 30 minutes. Blends were produced by mixing the particles with PHB solution, using a magnetic stirrer. The resulting solution was poured to a Petri dish and the solvent allowed to evaporate for 48h at room temperature, forming films 300 to 500µm thick. The air-polymer interfaces were kept in a bath of 1% KOH dissolved in distilled water or methanol for different etching periods, then washed in distilled water and air-dried. Pure PHB films were prepared in the same way for evaluating the etching process efficiency. Samples were sputter-coated with gold and observed in the scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 840A at 25kV accelerating voltage.

PHB films treated in KOH aqueous solutions for 2h showed a rough surface with sharp structures and a few pores (figure 1). Treatment with KOH dissolved in methanol for 2h resulted in intense etching of the polymer, affecting the crystalline regions on the surface (figure 2a). Blends were strongly degraded following etching in KOH-methanol solution for 2h; they became very brittle and unsuitable for SEM observation. Best results were obtained for etching times of 30 minutes in the alcoholic solution, as shown for a PHB film sample (figure 2b.)

Blends containing 5% of PPY treated with the aqueous solution (figure 3a) exhibited more pores than those etched in alcoholic solution (figure 3b). Both treatments produced similar results for blends with 10% of PPY, as shown in figures 4a and 4b. Although the samples etched in methanol solution exhibit pores slightly smaller (figure 4b), it is possible to affirm that use of this solution accelerates the preparative procedure. PPY particles were not found on these surfaces after the experimental etchings, suggesting that a layer of pure PHB constitutes the air-polymer interface.

In conclusion, chemical etching with KOH is a suitable method to reveal crystalline structures of PHB films. Moreover, alcoholic solutions decrease the etching time necessary to prepare the samples. In the blends produced by the route here described, the absence of PPY particles is taken as an indication of the formation of a skin of polymeric matrix, thus explaining the similar morphology exhibited by PHB films and its blends with PPY.

Acknowledgements

CNPq doctoral fellowship - Process 142132/2003-9. SEM provided by FINEP/PSME (#43.88.0585.00)

References

- [1] Z. Wang, C. Roberge, Y. Wan, L.H. Dao, R. Guidoin and Z. Zhang, Journal of Biomedical Material Research 66A (2003) 738-746.
- [2] A. Ramanaviciene, A. Kausaite, S. Tautkus and A. Ramanavicius, Journal of Pharmacy and Pharmacology 59 (2006), 311-315.
- [3] M. S. Sader, M. Ferreira and M. L. Dias, Polímeros: Ciência e Tecnologia 16 (2006) 12-18.
- [4] M.M. Shahin and H. R. Olley, Journal of Polymer Science B- Polymer Physics 40 (2002) 124-133.

Figure 1: Air-polymer interface of pure PHB film etched in an aqueous solution of 1% KOH for 2h.

Figure 2: Air-polymer interface of pure PHB film etched in a methanol solution of 1% KOH for (a) 2h; (b) 30min.

Figure 3: Blend with 5% of PPY etched in: (a) aqueous solution for 2h; (b) alcoholic solution for 30min.

Figure 4: Blend with 10% of PPY etched in: (a) aqueous solution for 2h; (b) alcoholic solution for 30min.

XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise

PPY PARTICLE NETWORKS IN BLENDS WITH POLYCAPROLACTONE

Silva, E. A.^{1,*}; Silveira, M.¹

¹Laboratório de Microscopia Eletrônica, Instituto de Física, Universidade de São Paulo
ealves@if.usp.br

Studies aiming to produce materials that show both biodegradable and electrical conductivity properties have already been carried out [1]. The main application sought for these materials would be the manufacturing of implants for electrical-stimulated cell regeneration. The electrical conductivity is improved when a network of the conductive component is produced [2]. Among the conducting polymers, polypyrrole has been utilized in studies of biomedical applications due to its stability and biocompatibility [3].

The aim of this work was to produce composites using different polypyrrole (PPY)/polycaprolactone (PCL) mass ratios and to investigate the formation of particles network through use of scanning electron microscopy.

For the emulsion polymerization of PPY, 1mL of pyrrole (Fluka) was added to an aqueous solution of sodium dodecyl sulfate (SDS, Aldrich) under moderate magnetic stirring. An aqueous solution of FeCl₃ was introduced dropwise to this solution and allowed to react at room temperature for 4h. The reaction was stopped by addition of methanol to precipitate the PPY particles. Next, the precipitate was filtered and washed with methanol and acetone, and air-dried overnight. Blends were made mixing PPY with PCL (CAPA 6500C, Solvay) and a small amount of chloroform, using a magnetic stirrer, then air-drying overnight. The blends were kept in an oven at 37°C for 64h or 111h to promote the PCL crystallization. Samples were cryofractured in liquid N₂, sputter-coated with gold and observed in the scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 840A at 25kV accelerating voltage.

SEM observations revealed the presence of PPY particle clusters incorporated into the PCL matrix in blends containing 5% PPY, crystallized for 64h (Figure 1), whereas these particles were better dispersed in blends with 10% PPY content (Figure 2).

Irregular networks formed by PPY particles were found in samples crystallized for 111h, as shown in Figures 3 to 6. Circle-like domains with about 15 - 30µm in diameter, constituted by PPY particles clusters, were observed in samples with a 5 % PPY content (Figure 3). Pores were identified within these clusters at higher magnifications images (Figure 5).

Samples of blends containing 10% PPY showed networks formed by domains smaller than 10µm (Figures 4 and 6); the PPY particle clusters were less dense than those found in blends with 5% PPY content.

In conclusion, the structure of PPY networks in blends with PCL is controlled by the percentage of PPY as well as the crystallization process applied.

Acknowledgements

Doctoral fellowship CNPq – Process 142132/2003-9. SEM provided by FINEP/PSME(#43.88.0585.00).

References:

- [1] G. Shi, M. Rouabhia, Z. Wang, L. H. Dao and Z. Zhang, *Biomaterials* 25 (2004) 2477-2488.
- [2] A. F. Hopkins and J. F. Reynolds, *Macromolecules* 33 (2000) 5221-5226.
- [3] T. J. Rivers, T. W. Hudson and C. E. Schmidt, *Advanced Functional Materials* 12 (2002) 33-37.

Figure 1 – SEM image of a cryofractured surface of 5% PPY content blend, crystallized for 64h, showing PPY particle clusters. (x600)

Figure 2 – SEM image of a cryofractured surface of 10% PPY content blend, crystallized for 64h, showing PPY particles dispersed in PCL matrix. (x600)

Figure 3 – SEM image of a cryofractured surface of 5% PPY content blend, crystallized for 111h. (x600)

Figure 4 – SEM image of cryofractured surface of 10% PPY content blend, crystallized for 111h. (x600)

Figure 5 – Cryofractured surface of a blend with 5% PPY, crystallized for 111h, showing circle-like domains. (x1300)

Figure 6 - Domains in a blend with 10% PPY crystallized for 111h. (x2000)

1st French-Brazilian Meeting on Polymers – FBPOL 2005

Morphology of polypyrrole/poly(caprolactone) composites

E. A. Silva ** and M. Silveira

Laboratory of Electron Microscopy, Physics Institute, University of São Paulo, 05508-900, São Paulo, Brazil

Studies trying to produce materials that show both biodegradable and electrical conductivity properties have already been carried out¹. The main application for these materials would be the manufacturing of implants for electrical-stimulated cell regeneration.

The aim of this work was to produce composites using different polypyrrole (PPY)/polycaprolactone (PCL) mass ratios and to observe their morphology by scanning electron microscopy.

For the emulsion polymerization of PPY, 1mL of pyrrole (Fluka) was added to an aqueous sodium dodecyl sulfate (SDS, Aldrich) solution under moderate magnetic stirring. An aqueous solution of FeCl₃ was introduced dropwise to this solution and allowed to react at room temperature for 4h. Next, the precipitated was filtered and washed with methanol and acetone, and air-dried overnight. Composites were made mixing PPY with PCL and a small amount of chloroform using a magnetic stirrer, and air-dried overnight. The composites were kept in an oven at 35°C for 64h to promote the PCL crystallization. Samples of these were cryofractured in liquid N₂, etched in 1% KOH in methanol for 2h and washed in distilled water. Pure PPY and etched composites samples were sputter-coated with gold and observed in the scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 840A at 25kV accelerating voltage.

The pure PPY particles synthesized by this process ranged in size between 150 and 200nm, as shown in figure 1a. These particles were found concentrated mainly in the amorphous region among PCL spherulites (figure 1b). As reported earlier for polyaniline blends², this happens because the crystallization process induces a phase separation, representing an interesting method to produce a conductive network. This effect is important to improve the electrical conductivity of the composites.

Figure 1. a) Pure polypyrrole particles (x8000). b) Cryofracture surface of composite with 5% of PPY, showing the PPY particles in the amorphous regions among the PCL spherulites (x600).

References

- ¹ Shi, G.; Rouabhi, M.; Wang, Z.; Dao, L. H.; Zhang, Z. *Biomaterials*. **2004**, 25, 2477-2488.
- ² Hopkins, A. F.; Reynolds, J. R. *Macromolecules*. **2000**, 33, 5221-5226

Acknowledgements

Supported by CNPq – Process 142132 /2003-9

* Presenting author: ealves@if.usp.br