

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICA POROSA PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Sabrina de Paula Gonçalves, Rodrigo Lambert Oréfica.

Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCOM).
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFMG.
Belo Horizonte, Minas Gerais. Fev/2005.

1. RESUMO:

O desenvolvimento e a aplicação de novos biomateriais tem se mostrado um campo muito inovador atraindo o interesse científico e dos investidores na expectativa de reduzir os custos destes materiais e melhorar as condições da saúde bem como ampliar a sua variedade e aplicabilidade. Neste trabalho, foi desenvolvida e caracterizada uma blenda polimérica porosa formada por polietileno de alta densidade (PEAD) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) com o objetivo de se ter um melhor controle da porosidade e da conectividade dos poros utilizando uma técnica simples e barata. Para isso, foi utilizado o PMMA como um segundo agente porogênico nas porcentagens de 5, 10, 20 e 30% que depois foi extraído com acetona formando novos poros e conexões. Com base nos ensaios de caracterização, pode-se confirmar a eficiência deste método para obtenção de porosidade em blendas poliméricas para aplicações biomédicas. Novos trabalhos nesta metodologia se tornam imprescindíveis para obtenção de resultados mais refinados e ainda mais satisfatórios.

2. INTRODUÇÃO:

Atualmente, o desenvolvimento de biomateriais tem se mostrado muito importante, principalmente no que diz respeito à melhoria no nível de vida das pessoas, representada por um aumento na expectativa de vida, na saúde em geral e no bem-estar da população. Dessa forma, tem-se observado um grande esforço no intuito de produzir novos dispositivos. Estima-se que o mercado mundial associado a biomateriais, envolva cerca de 35 bilhões de dólares anuais. No Brasil, devido ao baixo nível da saúde na maioria dos brasileiros, é fundamental o desenvolvimento científico e tecnológico na área de biomateriais na intenção principal de reduzir os custos do atendimento e minimizar os gastos, uma vez que grande parte dos biomateriais usados no Brasil não é produzida internamente e precisa ser adquirida no exterior. ⁽¹⁾

Dentro da biotecnologia, área que estuda o desenvolvimento dos biomateriais, destaca-se a Plástica Ocular, especialidade dentro da Oftalmologia, que cuida da preservação e restauração dos anexos do globo ocular, segmento de grande importância no que diz respeito à eficiência da visão e no equilíbrio estético requerido para essa região ⁽³⁾.

O implante poroso de polietileno é o material mais utilizado como reconstituente de áreas lesadas ligadas à Plástica Ocular ⁽³⁾. Recentemente, foi desenvolvido um compósito poroso formado por uma matriz de polietileno na qual se encontram inseridas partículas de vidro bioativo na proporção de 10% p/p. O vidro bioativo é o componente responsável pela ligação interfacial entre tecidos vivos e o material implantado. A presença dos poros se torna fundamental à fixação do implante aos tecidos uma vez que quando em contato com o tecido, ocorre um estímulo de crescimento do tecido para dentro dos poros. Recentemente foi observado que quando esses poros estão conectados, a eficiência na fixação do implante aumenta.

Sendo assim, a proposta deste trabalho é o aprimoramento do biomaterial mencionado anteriormente, através do aumento da conectividade entre os poros e sua posterior caracterização.

3. OBJETIVOS:

- Obter um biomaterial com porosidade controlada, formado a partir de dois polímeros imiscíveis.
- Aumentar a conectividade entre os poros de um biomaterial, utilizando dois agentes porogênicos: azodicarbonamida e um polímero lixiviável poli(metacrilato de metila).
- Avaliar os efeitos de diferentes composições de PMMA nas características morfológicas do biomaterial.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

Os biomateriais podem ser definidos como sendo todos aqueles materiais que são colocados em contato com o tecido humano com o objetivo de recompor alguma parte danificada ou auxiliar na recuperação de um tecido ⁽²⁾. Estes materiais contêm um conjunto de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas que os tornam viáveis para utilização no corpo humano. Tal relação de propriedades é específica para cada tecido ou para cada função que se deseja restaurar ⁽¹⁾.

Biofuncionalidade é o conjunto de propriedade que dá a um determinado dispositivo a capacidade de desempenhar uma função desejada, ao passo que a biocompatibilidade se refere à habilidade do dispositivo continuar exercendo a sua função por um período de tempo tão longo quanto necessário ⁽³⁾.

O estudo de materiais porosos como biomateriais se deve à observação de que, quando este tipo de material é colocado em contato com o tecido ósseo, ocorre um estímulo de crescimento do tecido para dentro dos poros. Assim baseando-se na hipótese de que um material apresente tamanho de poros aptos à penetração do tecido, e que este novo tecido possui suprimento sanguíneo capaz de mantê-lo vivo dentro dos poros, é possível definir-se um tipo de interação material-tecido que apresente boas características de aderência.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

5.1. Materiais Utilizados

- Granulado de polietileno de alta densidade (PEAD);
- Azodicarbonamida em pó como agente expansor;
- Granulado de poli(metacrilato de metila) (PMMA);
- Acetona como solvente orgânico.

5.2. Estratégia Experimental

- Utilizar dois agentes porogênicos: azodicarbonamida e polímero lixiviável (PMMA).

A azodicarbonamida é um agente expansor que sofre decomposição térmica a 213°, formando gas carbônico e nitrogênio. Estes gases agem formando bolhas que consistirão a porosidade do material.

O poli(metacrilato de metila) é um polímero de densidade 1,1 g/cm³ e T_g igual a 110°C. No experimento ele foi usado como um segundo agente porogênico. Após a prensagem, o PMMA foi lixiviado com acetona, revelando assim outros poros em sua maioria conectados.

5.3. Metodologia

- Misturou-se manualmente polietileno de alta densidade e azodicarbonamida na proporção deste de 0,35% p/p.

- Misturou-se poli(metacrilato de metila) na mistura anterior em diferentes proporções de 5, 10, 20, e 30% p/p. A mistura foi realizada no misturador Haake por 5 min à 150°C. As quatro misturas, ao longo do trabalho serão mencionadas como:
 - **SISTEMA 1:** contendo PEAD, 5% de PMMA e azodicarbonamida na proporção de 0,35% em relação à mistura.
 - **SISTEMA 2:** contendo PEAD, 10% de PMMA e azodicarbonamida na proporção de 0,35% em relação à mistura.
 - **SISTEMA 3:** contendo PEAD, 20% de PMMA e azodicarbonamida na proporção de 0,35% em relação à mistura.
 - **SISTEMA 4:** contendo PEAD, 30% de PMMA e azodicarbonamida na proporção de 0,35% em relação à mistura.
- As misturas foram prensadas por 5 min a 230°C usando molde metálico. O resfriamento das amostras foi realizado ao ar.
- As amostras obtidas foram cortadas em pedaços pequenos e pesadas;
- Os pequenos pedaços foram colocados em recipientes fechados imersos em acetona por dois dias a temperatura ambiente e depois colocadas sob refluxo e agitação a 60°C por seis horas. As amostras lixiviadas foram secas por duas horas a 60°C e pesadas novamente para verificar o grau de lixiviação e comparar com a composição inicial.

5.4. Caracterização das Amostras

As amostras após lixiviação foram preparadas para caracterização de suas estruturas e propriedades. Foram realizados ensaios de microscopia ótica/lupa, espectroscopia de infravermelho, grau de lixiviação e porosidade aparente.

- Microscopia ótica/lupa (Wild Heerbrugg): Foi utilizada para se avaliar a conectividade entre os poros e a relação de tamanho entre os poros e as conexões (corredores).
- Espectroscopia de Infravermelho (Perkin-Elmer): Foi usada para identificação das estruturas químicas presentes nos biomateriais.
- Grau de Lixiviação: Consiste em medir a massa das amostras antes e depois da lixiviação para se avaliar a porcentagem do PMMA que foi extraído. Importante para se determinar a eficiência da lixiviação.
- Picnometria em Água: Amostras das quatro composições foram previamente pesadas a fim de se obter os valores dos pesos secos correspondentes. Mediante a técnica de picnometria em água, que consiste na avaliação dos pesos úmidos e saturados das amostras

mergulhadas em água, foram determinados os valores de porosidade aparente das quatro amostras.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

6.1 Análise por Microscopia Ótica/Lupa:

A Figura 1 mostra a micrografia de um biomaterial poroso, desenvolvido antes deste trabalho, formado por PEAD e 20% de biovidro, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nota-se a presença de pequenos canais interligando os poros.

As Figuras 2, 3 4 e 5 mostram micrografias, por microscopia ótica e por lupa, dos quatro sistemas obtidos neste estudo. Observa-se claramente um aumento no diâmetro destes canais em relação ao diâmetro dos poros, o que indica uma melhora na conectividade entre estes poros.

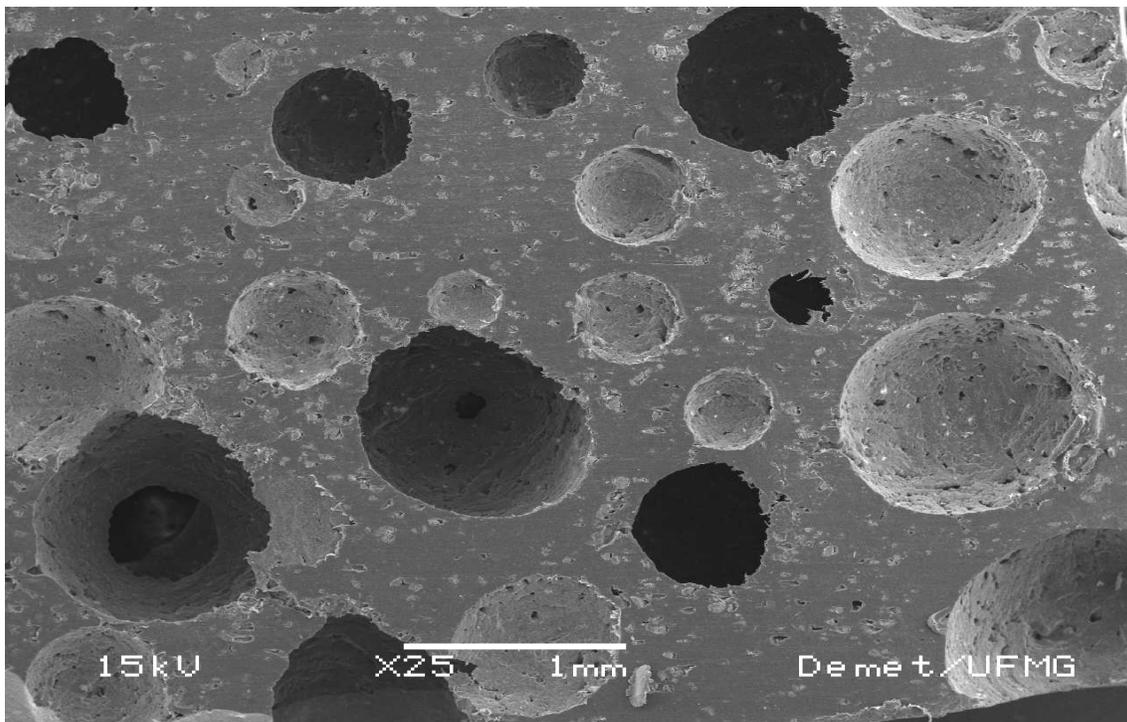


FIGURA 1 – Micrografia por MEV de uma amostra de PEAD contendo 20% de biovidro.
25x

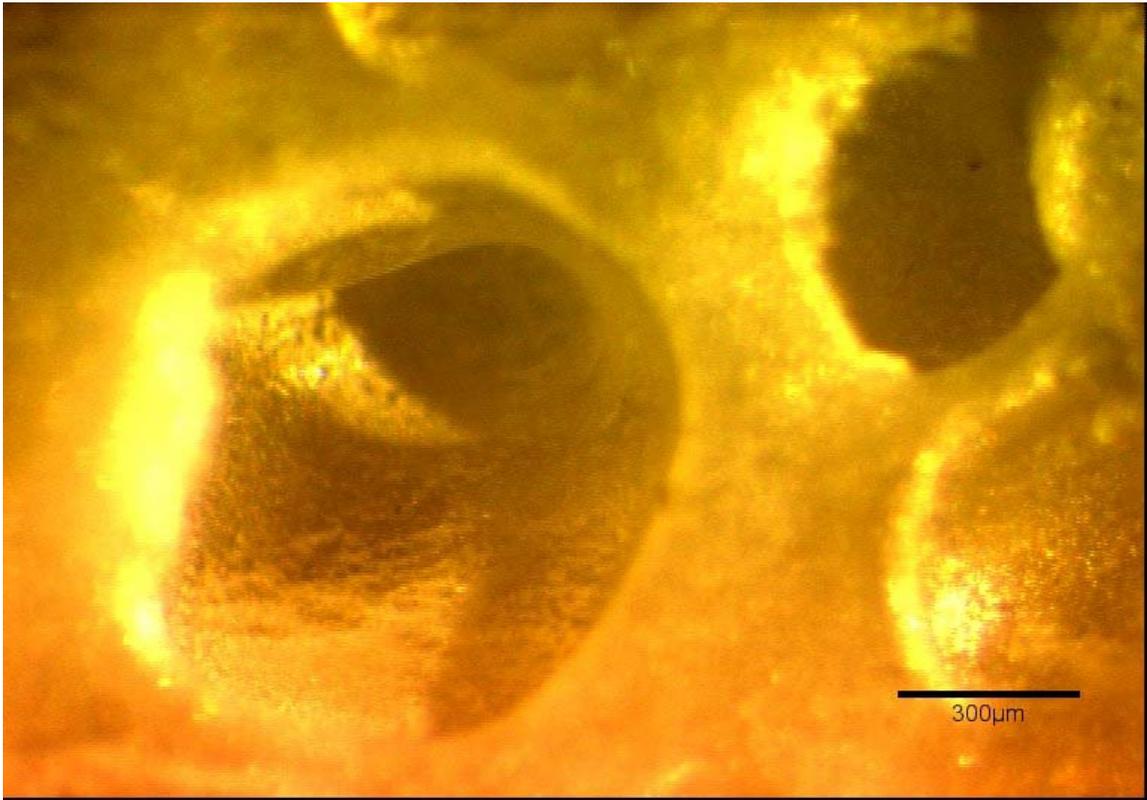


FIGURA 2 – Micrografia por Lupa de uma amostra contendo 5% de PMMA, (SISTEMA 1). 50x.

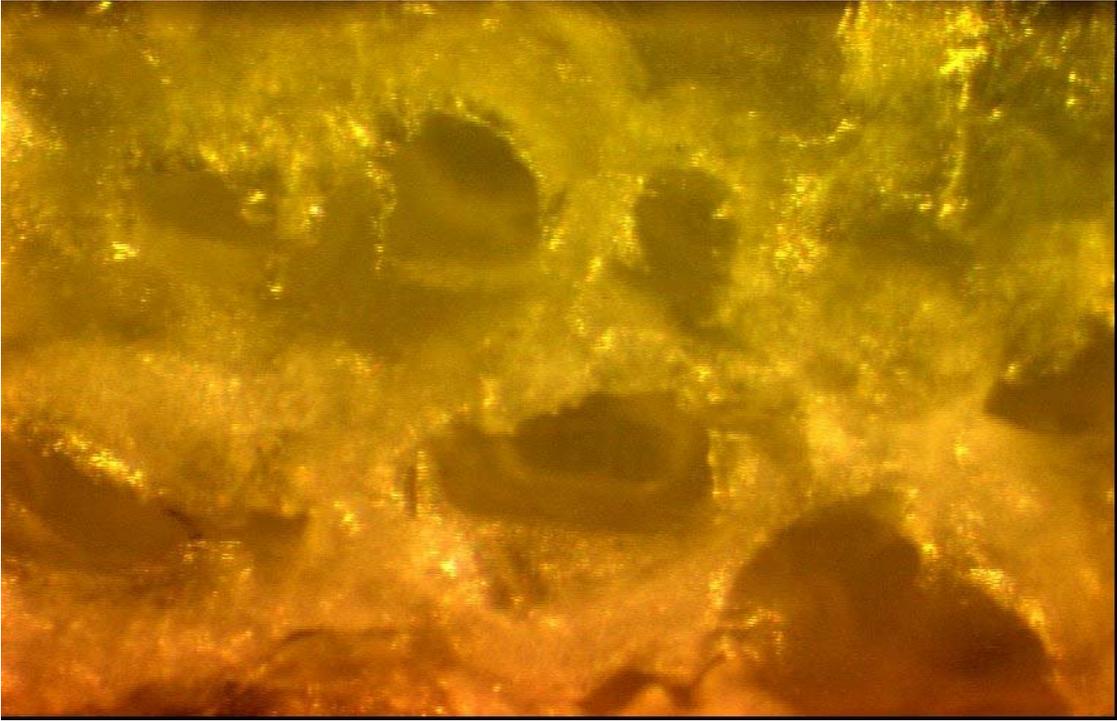
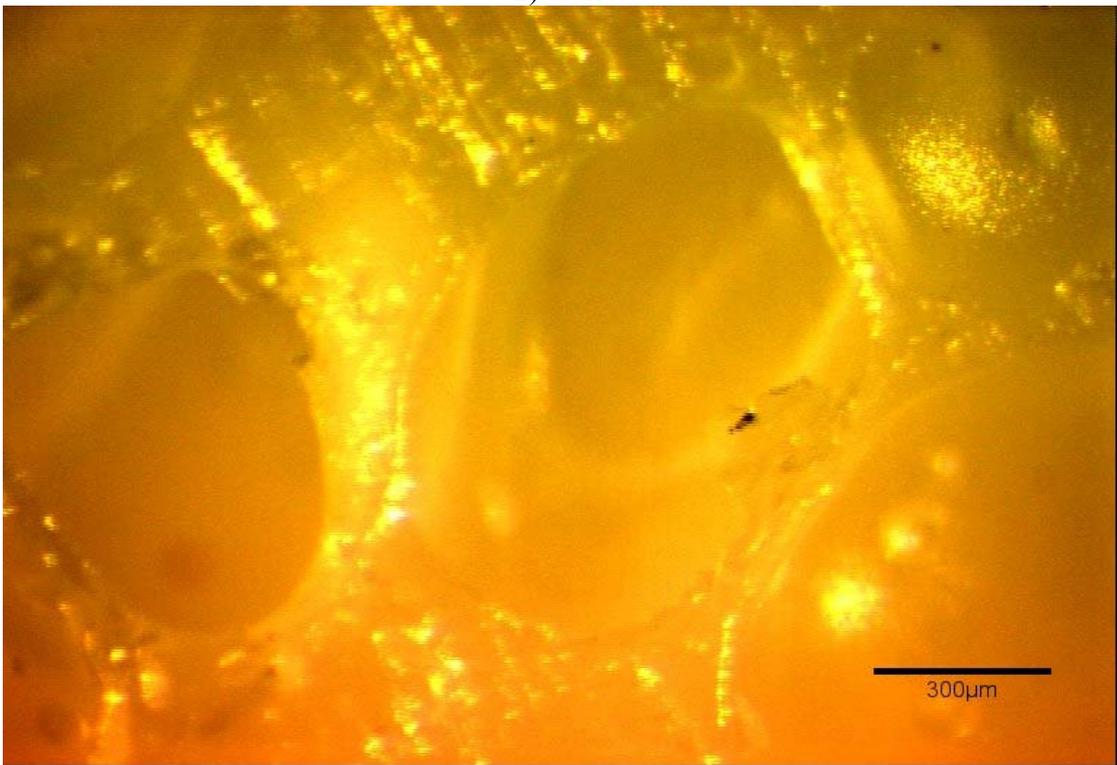
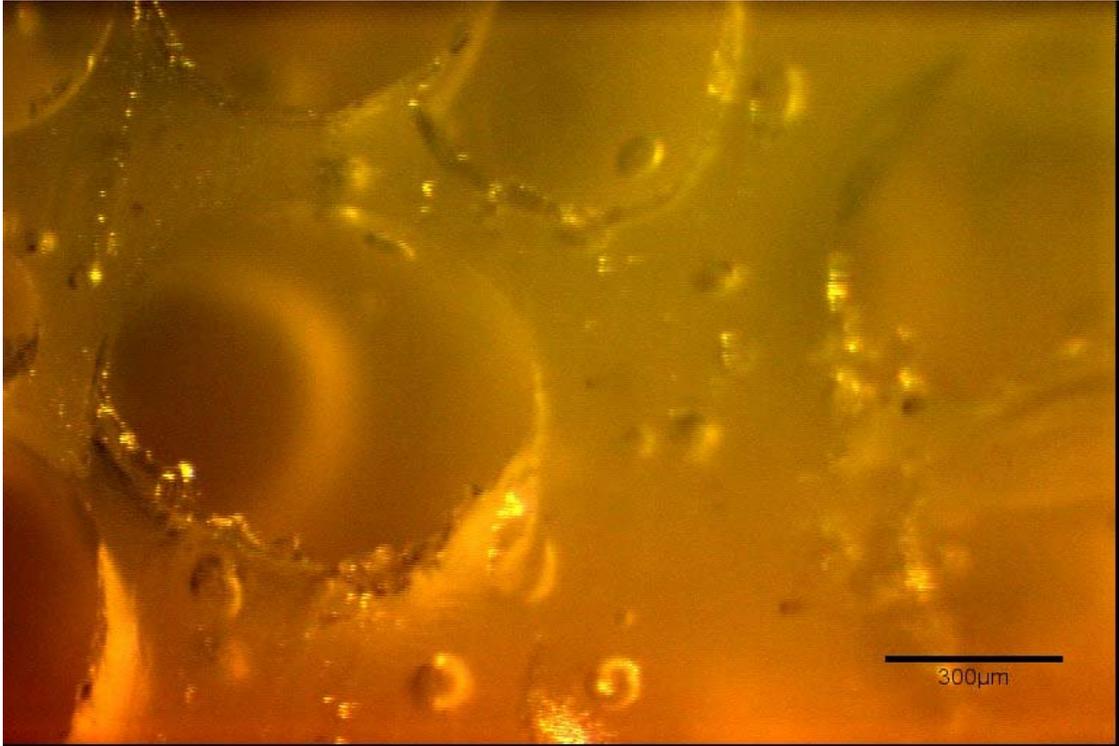


FIGURA 3 – Micrografia por Lupa de uma amostra contendo 10% de PMMA (SISTEMA 2). 50x.



(a)



(b)

FIGURA 4 – Micrografia por Lupa de uma amostra contendo 20% de PMMA (SISTEMA 3) (a) e (b) 50x.

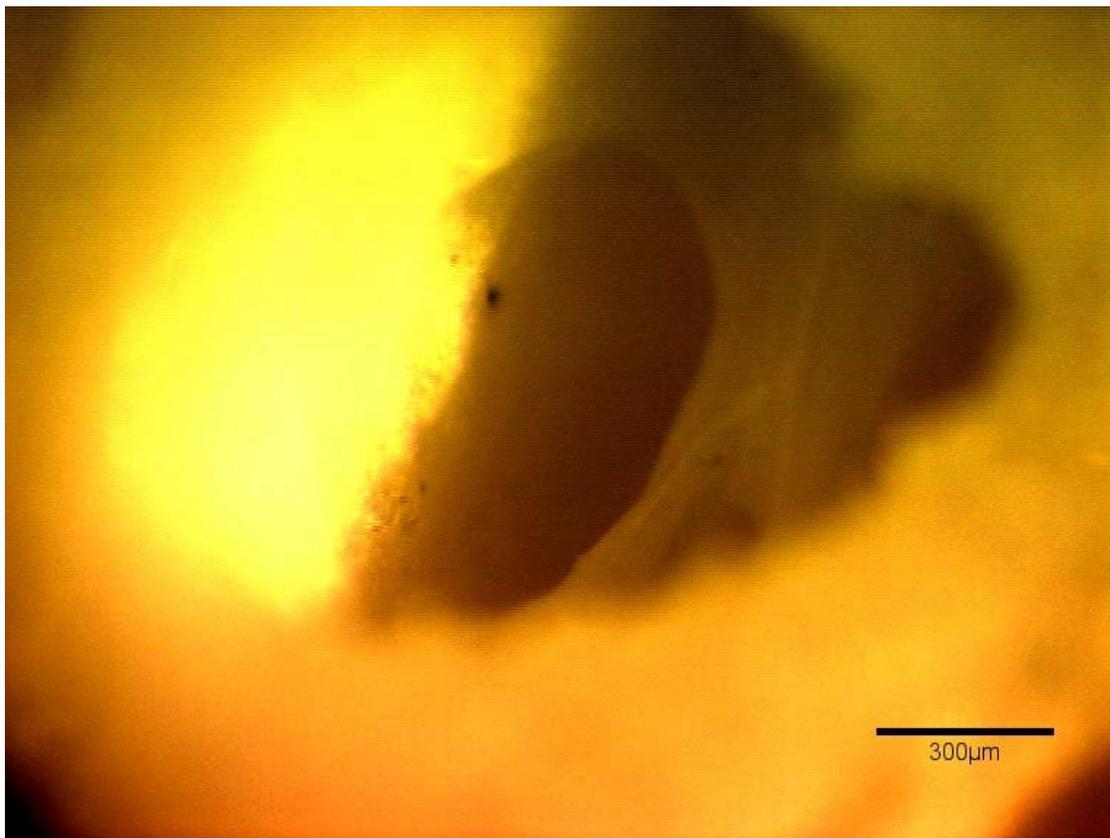


FIGURA 5 – Micrografia por Lupa de uma amostra contendo 30% de PMMA, (SISTEMA 4). 50x.

6.2. Análise por Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 6 mostra a análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) para o PEAD e PMMA puros e para o **SISTEMA 1** antes da lixiviação. São observadas as bandas de absorção de número de onda características do grupo carbonila em 1722 cm^{-1} e (C-O) em 1095 cm^{-1} ambas estão presentes no espectro do PMMA e da blenda e ausentes no do PEAD. As bandas do grupo metila, comuns aos três materiais, são observadas próximas de 2900 cm^{-1} .

A Figura 7 mostra os resultados da análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) para os **SISTEMAS 1, 2 e 3** respectivamente, antes do processo de extração do PMMA. Nestes espectros, observam-se as bandas de absorção de número de onda características do grupo carbonila em 1722 cm^{-1} e (C-O) em 1095 cm^{-1} típicas do PMMA.

A Figura 8 mostra o FTIR dos quatro **SISTEMAS 1, 2, 3 e 4** respectivamente, após o processo de extração do PMMA. Os espectros indicam a ausência das bandas típicas do PMMA, evidenciando sua extração.

A Figura 9, compara os espectros do **SISTEMA 2** antes e depois da extração do PMMA. Mais uma vez verifica-se a ausência das bandas dos grupos carbonila em 1722 cm^{-1} e do C-O em 1095 cm^{-1} .

6.3. Grau de Lixiviação

As tabelas 1 e 2 mostram o grau de lixiviação do PMMA pela acetona para os **SISTEMAS 1, 2, 3 e 4**. O **SISTEMA 4** teve quase metade do PMMA extraído, 47,47%. Os **SISTEMAS 1 e 2** respectivamente tiveram aproximadamente o mesmo grau de lixiviação e o **SISTEMA 3** apresentou o menor grau de lixiviação.

$$\text{Grau de Lixiviação} = (\text{Diferença} \times 100) / (\text{Antes} \times \% \text{ PMMA})$$

O grau de lixiviação corresponde à porcentagem que foi extraída de PMMA presente na amostra inicial (antes da lixiviação).

6.4. Porosidade

A tabela 3 mostra os valores de porosidade dos quatro **SISTEMAS 1, 2, 3 e 4** obtidos através da técnica de picnometria em água. A picnometria em água permite o cálculo da porosidade da equação abaixo:

$$\text{Porosidade Aparente} = (m_{AS} - m_S) / (m_{AS} - m_{SU})$$

Onde: m_{AS} = massa saturada

m_S = massa seca

m_{SU} = massa suspensa

A tabela 3 indica uma grande variação nos valores de porosidade em relação à quantidade de PMMA presente na blenda. Observa-se uma significativa porcentagem de poros no **SISTEMA 2**.

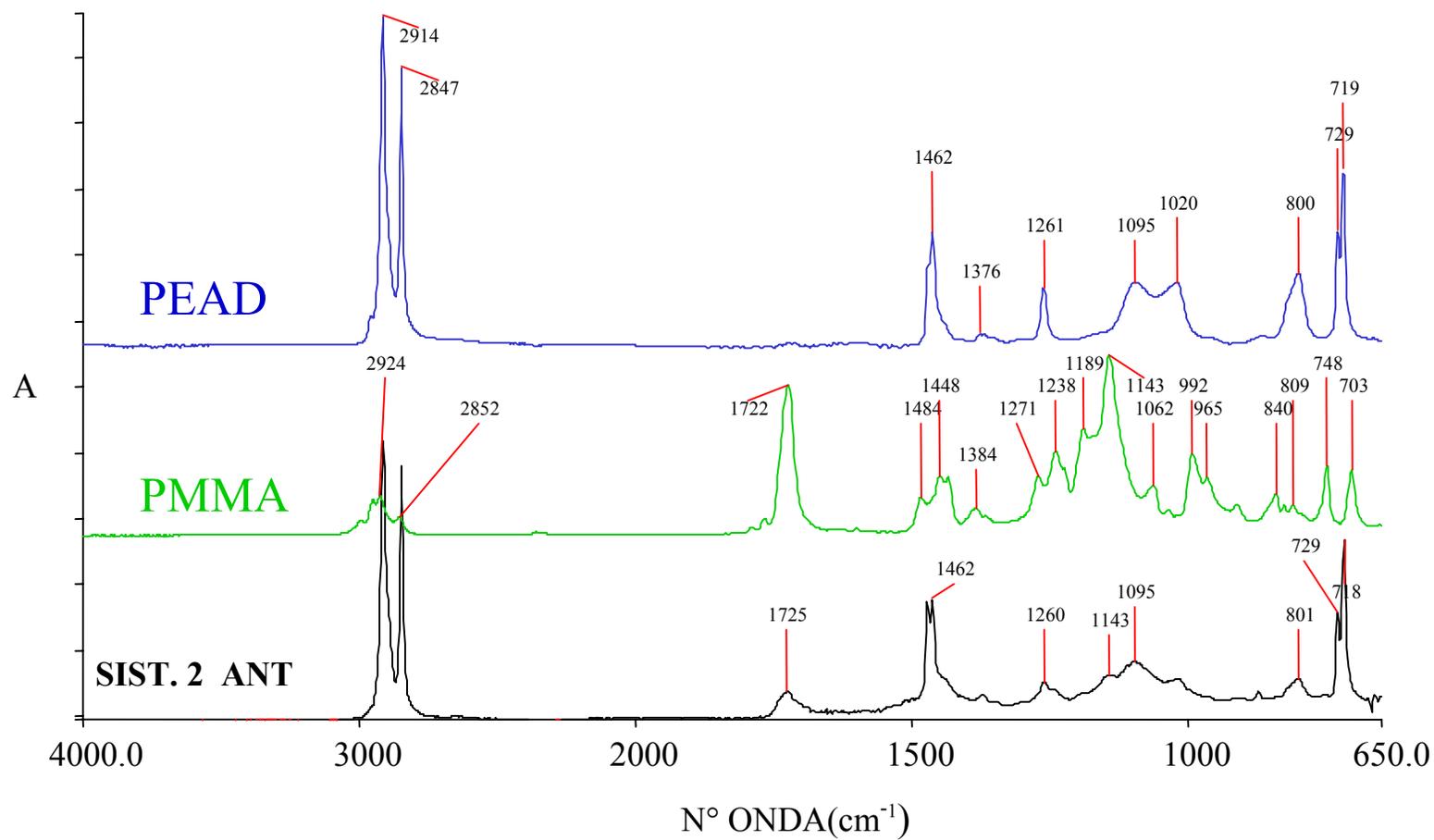


FIGURA 6 – Análise por Espectroscopia de Infravermelho de amostras de PEAD, PMMA e do **SISTEMA 2** antes da sua lixiviação.

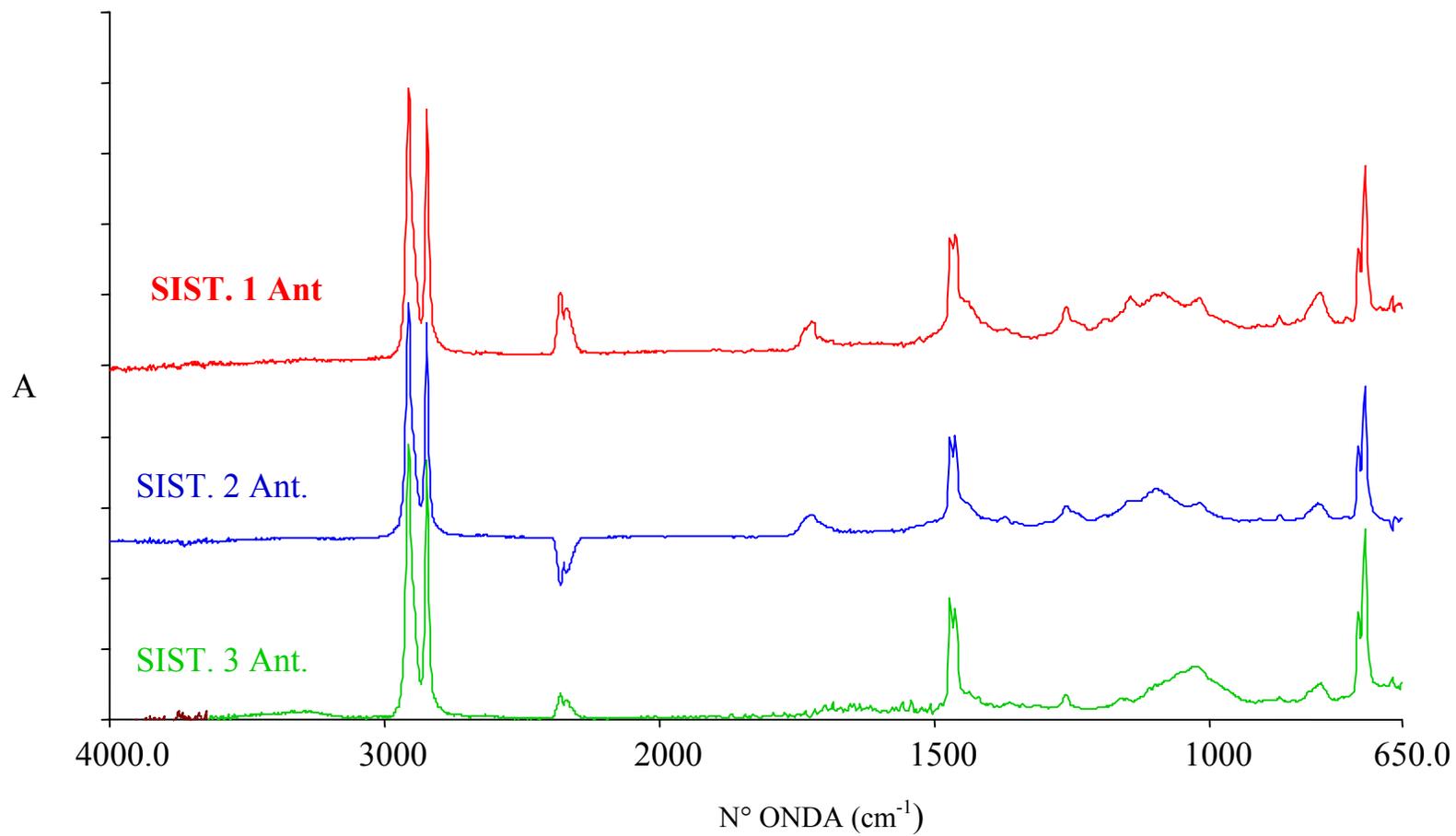


FIGURA 7 – Análise por Espectroscopia de Infravermelho dos **SISTEMAS 1, 2 e 3** antes da lixiviação.

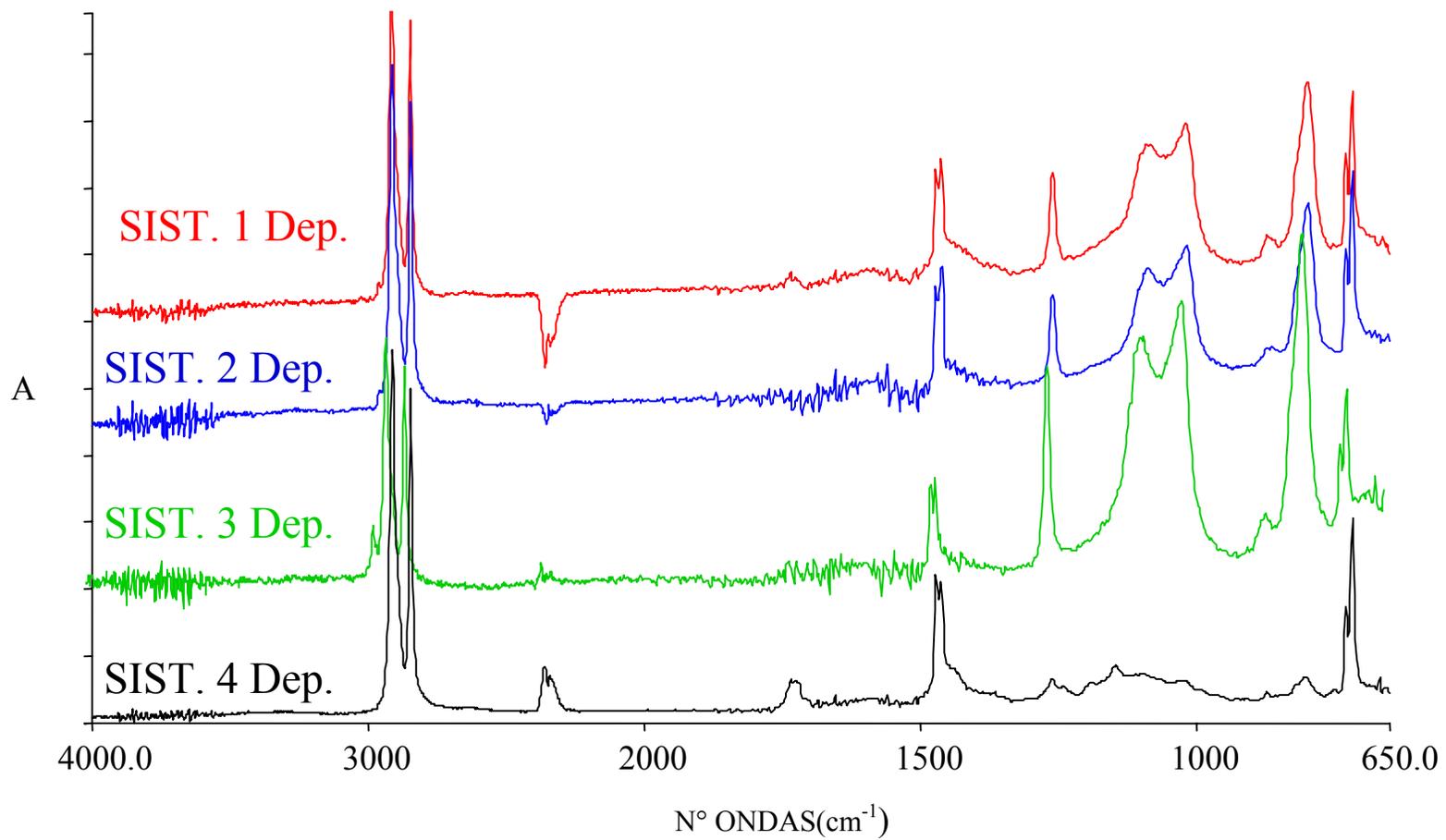


FIGURA 8 – Análise por Espectroscopia de Infravermelho dos **SISTEMAS 1, 2, 3 e 4** depois da lixiviação.

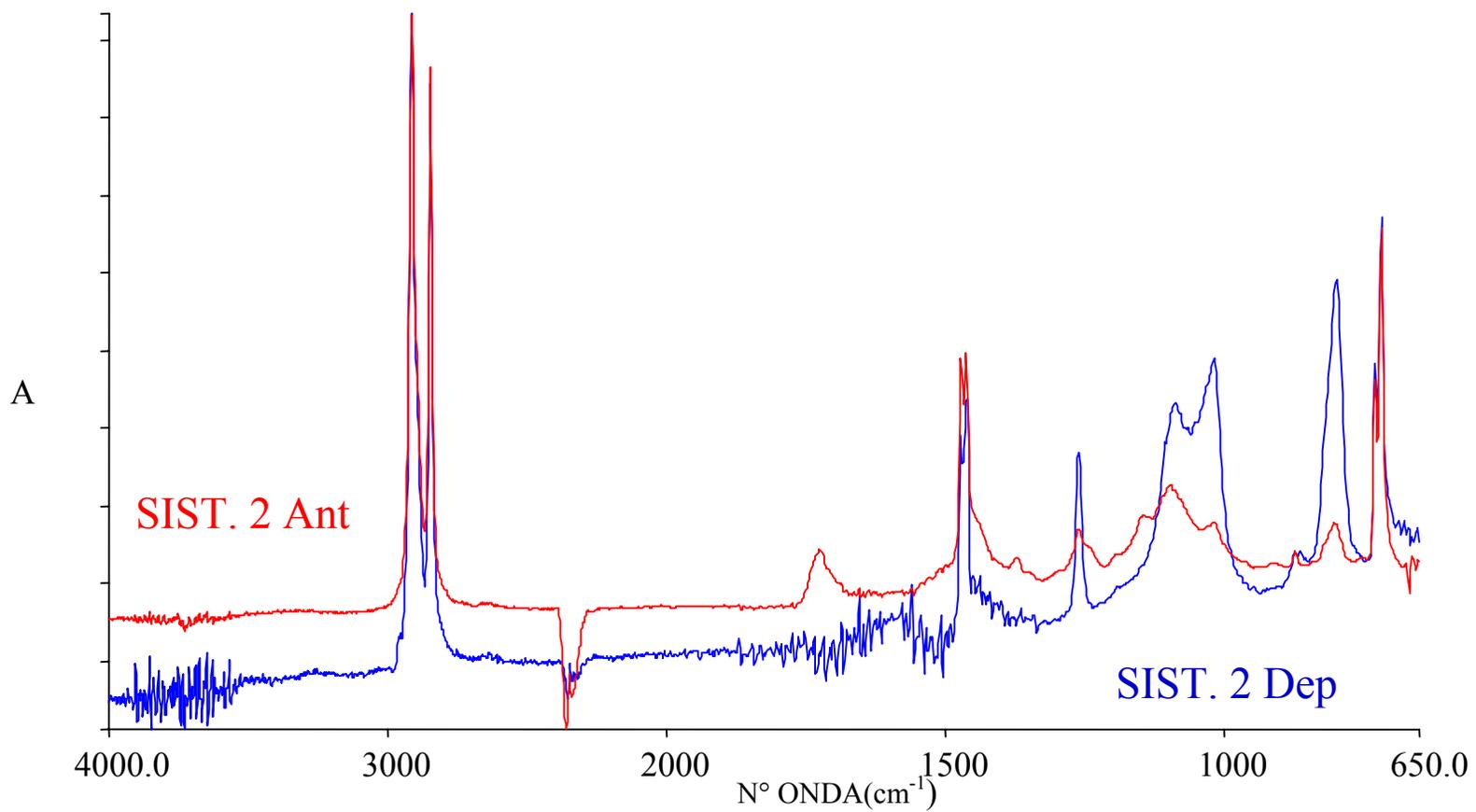


FIGURA 9 – Análise por Espectroscopia de Infravermelho do **SISTEMA 2** antes e depois da lixiviação.

Blenda com 5% de PMMA				Blenda com 10% de PMMA			
Antes (g)	Depois(g)	Diferença (g)	Grau lixiviação (%)	Antes (g)	Depois (g)	Diferença (g)	Grau lixiviação (%)
0,6563	0,6535	0,0028	8,53	0,4150	0,4120	0,0030	7,23
0,5968	0,5938	0,0030	10,05	0,4089	0,4062	0,0027	6,60
0,5526	0,5501	0,0025	9,05	0,5355	0,5299	0,0056	10,46
0,5389	0,5351	0,0038	14,10	0,4854	0,4815	0,0039	8,03
Média			10,43	Média			8,08

Tabela 1 – Grau de Lixiviação dos SISTEMAS 1e 2.

Blenda com 20% de PMMA				Blenda com 30% de PMMA			
Antes (g)	Depois (g)	Diferença (g)	Grau lixiviação (%)	Antes (g)	Depois (g)	Diferença (g)	Grau lixiviação (%)
0,7001	0,6948	0,0053	3,79	0,8200	0,7005	0,1195	48,58
0,7646	0,7602	0,0044	2,88	0,7401	0,6175	0,1226	55,22
0,4389	0,4340	0,0049	5,58	0,9202	0,8140	0,1062	38,47
0,8456	0,8416	0,0040	2,37	0,3591	0,3078	0,0513	47,62
Média			4,33	Média			47,47

Tabela 2 – Grau de Lixiviação dos SISTEMAS 3 e 4

Blenda	mseca (g)	msusp. (g)	msat. (g)	Porosidade %	Poros. Média %
5%	0,0985	0,0461	0,1404	44,43	46,16
	0,0737	0,0453	0,1036	51,29	
	0,0807	0,0380	0,1126	42,76	
10%	0,0678	0,0648	0,0822	82,76	85,71
	0,0642	0,0627	0,0752	88,00	
	0,0613	0,0592	0,0746	86,36	
20%	0,1004	0,0795	0,1124	36,47	34,82
	0,1119	0,0774	0,1288	32,88	
	0,1031	0,0872	0,1117	35,10	
30%	0,0729	0,0245	0,0893	25,31	24,03
	0,0719	0,0301	0,0864	25,75	
	0,1043	0,0487	0,1191	21,02	

Tabela 3 – Porosidade aparente dos **SISTEMAS 1, 2, 3 e 4**

7. CONCLUSÕES:

Conseguiu-se, através do uso do PMMA como agente porogênico, aumentar o diâmetro dos canais de conexão dos poros nos quatro sistemas trabalhados.

A extração do PMMA se tornou evidente nas análises de FTIR feitas antes e depois do processo de lixiviação. Ocorreu uma diminuição na presença de PMMA nas amostras finais.

A extração do PMMA através da metodologia usada necessita ser aprimorada para se aumentar o grau de lixiviação visando a excelência dos resultados.

A obtenção de blendas poliméricas porosa através da técnica usada é recente e de grande interesse científico. A eficiência deste método correspondeu às expectativas em relação ao controle da porosidade e às características obtidas, necessárias ao que se destina deste tipo de material. Fica evidente a importância da continuidade destas pesquisas para obtenção de resultados que aumentem a aplicabilidade destes materiais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- (1) ORÉFICE, R.L. Biomateriais: Estrutura, Propriedades e Comportamento. Uveite- Clínica & Cirúrgica. p. 1073-1082.
- (2) FRANÇA, V. P. et al. Estudo Comparativo Experimental de Compósito Bioativo de Matriz Polimérica para Aplicação em Cirurgia Plástica Ocular na Substituição Tecidual.
- (3) RESENDE, U. Desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica com propriedades e bioreatividade controladas para aplicação em plástica ocular. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte.
- (4) REIGNIER, J; HUNEAULT, M.A. Novel Applications of Polymer Blends: The Preparation of Porous Biomaterials. PPS 2004 Americas Regional Meeting Proceedings. p. 343,344. 2004.