

ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLI(ϵ -CAPROLACTONA) (PCL) COM A ADIÇÃO DE UM AGENTE EXPANSOR

Change the mechanical properties of Poli(ϵ -caprolactone) (PCL) with the addition of an expander agent

Patrícia MATTIAZZO PANTANO

Faculdade Politécnica de Campinas

Faculdade de Jaguariúna

Faculdade Max Planck

Derval dos Santos ROSA

Universidade Federal do ABC

Rubens PANTANO FILHO

Faculdade Max Planck

Resumo: Este trabalho tem como objetivo avaliar as alterações das propriedades mecânicas do Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), um polímero não natural, pertencente à família dos poliésteres alifáticos, muito estudado como substrato de biodegradação e utilizado no campo médico por suas características de biocompatibilidade, com a adição do bicarbonato de sódio, uma substância utilizada como agente expensor em bases poliméricas. A finalidade da adição do bicarbonato é a geração de poros abertos na malha do filme para facilitar a incorporação de substâncias que podem ser transportadas por este polímero para sistemas biológicos.

Palavras-chave: Agente expensor, Poli(ϵ -caprolactona), ensaios mecânicos.

Abstract: This study aims to evaluate changes in mechanical properties of Poli (ϵ -caprolactone) (PCL), a unnatural polymer, belonging to the family of aliphatic polyesters, much studied as a substrate for biodegradation and used in the medical field for its characteristics of biocompatibility, with the addition of sodium bicarbonate, a substance used as an expander-based polymer. The purpose of adding bicarbonate is the generation of opened pores in the fabric of the film to facilitate the incorporation of substances that can be carried by the polymer for biological systems.

Key-words: Expander-based, Poli(ϵ -caprolactone), mechanical tests.

INTRODUÇÃO

Atualmente, pode se encontrar uma variedade de produtos farmacêuticos voltados à utilização na forma tópica ou transdérmica para diversos tratamentos

médicos. Em geral, esses tratamentos utilizam uma base polimérica na qual o medicamento é inserido. A maioria das bases poliméricas utilizadas para este fim é formulada com polímeros que apresentam boa compatibilidade com a pele humana.

Visto que os polímeros, de um modo geral, apresentam alta resistência à degradação, os produtos formulados com base nesses materiais apresentam a durabilidade como importante característica. Nas sociedades contemporâneas, as utilizações desses materiais, com os mais variados fins, têm provocado sérios impactos ambientais. Então, também no contexto dos produtos farmacêuticos, não pode ficar em segundo plano a preocupação com o comportamento desses materiais poliméricos depois de descartados no meio ambiente.

O Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um polímero não natural, também chamado de sintético, pertencente à família dos poliésteres alifáticos, sendo muito estudado como substrato de biodegradação. É um polímero derivado da ϵ -caprolactona, altamente cristalino, tenaz, flexível e possui baixa temperatura de transição vítrea (entre -60 e -70°C), É um polímero semicristalino, com grau de cristalinidade de 50%, apresentado uma forma pastosa (Rosa & Pântano, 2003).

Uma das características mais importante do PCL é sua biocompatibilidade, o que torna seu uso possível no campo médico (Chandra & Rustgi, 1998). O PCL é utilizado com frequência em sistemas de liberação de fármacos, pois além de ser biodegradável, sua decomposição não é tóxica, sendo expelida facilmente pelo organismo humano (Rusu, Urso & Rusu, 2006; Méier, Kans & Soldi, 2004). Além disso, é um polímero miscível com diversos polímeros (Lin, Flanagan & Linhart, 1994), possui alta hidrofobicidade (Li, Chen, Gross & McCarthy, 2000) e é compatível com polímeros que apresentam um caráter de cristalização elevado (Rosa, Guedes, Casarin e Bragança, 2005).

A Figura 1 ilustra a estrutura química do PCL e sua reação de obtenção.

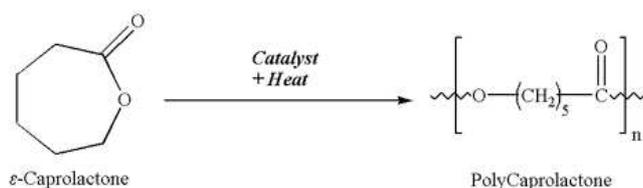


Figura 1. Reação de obtenção e a estrutura química do PCL.

O poli (ϵ -caprolactona) (PCL) é geralmente obtido por meio da abertura do anel de polimerização do ϵ -caprolactona, resultando como produto um poliéster alifático. Esta polimerização requer o uso de um iniciador alcoólico em combinação com um ácido de Lewis, que é o catalisador da reação (Jones, Kange, Moller & Trollsas, 2002). A abertura do anel do monômero é relativamente fácil e se dá por compostos que possuem átomos ativos de hidrogênio, como alcoóis, entre eles o etanol, propanol e também o etileno glicol, além de outros solventes orgânicos (Freitas, 2004).

Por ser um polímero biodegradável, o poli (ϵ -caprolactona) (PCL) oferece significativa vantagem sobre os materiais não biodegradáveis nas suas aplicações médicas. A função regeneradora dura por um tempo limitado, evitando problemas específicos como reações inflamatórias de encapsulamento, rejeição, fadiga do material, degradação por exposição a fluidos corpóreos e conseqüente reposição do artefato (Ishaug et. al. 1997).

Outra característica importante é que dentre os principais polímeros biodegradáveis e bioreabsorvíveis encontram-se os poliésteres alifáticos sintéticos, dos quais fazem parte o poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido láctico) (PLA), poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA), poli (ϵ -caprolactona) (PCL), seus copolímeros e outros. Exposto aos fluidos aquosos do corpo, inicialmente os materiais sofrem hidratação. Com a presença das moléculas de água, o processo de degradação dá-se por meio da hidrólise das ligações ésteres, originando produtos na forma de oligômeros, ou monômeros, solúveis e não tóxicos. A degradação prossegue então por processos biologicamente ativos ou pela clivagem hidrolítica passiva (Huang et. al., 2004). O processo de hidrólise do PCL pode ser esquematizado conforme a Figura 2.

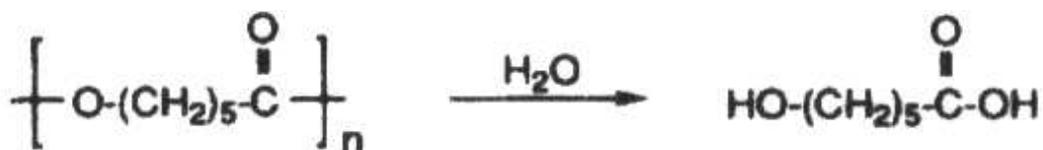


Figura 2 - Reação de hidrólise do Poli (ε-caprolactona).

Além da importante degradação sofrida pelo Poli(ε-caprolactona) quando usado como biomaterial, este é um polímero que apresenta boa biodegradação quando avaliado em solo simulado e simulado de ambiente marinho. Estudos demonstram que a diferença na biodegradação das amostras de polímeros, em ambiente marinho em e solo simulado, pode ser explicada pelo maior crescimento dos microrganismos na superfície do polímero no solo e pela maior temperatura do solo comparada com a água do mar, visto que a taxa de hidrólise, que se constitui numa das etapas iniciais para a ocorrência da biodegradação, aumenta com o aumento da temperatura (Calil, Gabiardi, Guedes & Rosa, 2006).

O bicarbonato de sódio, ou hidrogeno-carbonato de sódio é um composto cristalino de cor branca, muito solúvel em água. Uma de suas principais características é sua capacidade de liberar CO₂ quando aquecido. Essa característica de sal permite que sua utilização esteja espalhada por diversas áreas industriais, tais como: alimentícia, farmacêutica, química, entre outras.

A Figura 3 ilustra a estrutura química do bicarbonato de sódio.

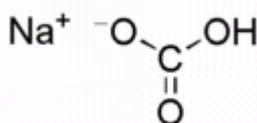


Figura 3 – Ilustração da estrutura química do hidrogeno carbonato de sódio.

Os agentes expansores são compostos químicos que se decompõem nas condições de processamento, muitas vezes no estado fundido (Sampaio, 2004). Estes compostos, tipicamente no estado sólido, são misturados com o polímero, e quando aquecido se decompõe termicamente, provocando a expansão do material. Os agentes expansores químicos endotérmicos necessitam de fornecimento de energia e

produzem CO₂, que é o gás que auxilia na expansão e formação de bolhas no polímero.

Para materiais poliméricos, os agentes expansores podem ser classificados em:

- Agentes expansores físicos: de baixo custo como o azoto, dióxido de carbono, hélio ou hidrogênio e com aplicação direta no polímero fundido por compressão;
- Agentes expansores voláteis: tipicamente líquidos, com baixas temperaturas de ebulição, como os clorofluorcarbonados ou a água, utilizados na produção de espumas de baixa densidade;
- Agentes expansores químicos: químicos puros que se decompõem nas condições de processamento do fundido.

Dentro desta classe de compostos, o hidrogeno-carbonato de sódio, também chamado de bicarbonato de sódio, é um sal muito utilizado para a geração de poros na estrutura do filme polimérico. O bicarbonato de sódio pode ser usado como agente expansor com a adição e mistura física na forma de pó, no momento de confecção do filme polimérico.

Existem dois tipos de poros que podem ser formados: poros abertos e poros fechados. Os poros abertos ou também chamados de interligados são aqueles que têm contato com a superfície externa do material e entre si. Os poros fechados são aqueles sem conexão tanto com a superfície externa do material como com os outros poros (Vlack & Hall, 1973). Os poros abertos permitem a incorporação de substâncias com ação farmacológica no filme polimérico e também permitirá a troca gasosa da pele lesionada com o ambiente externo, uma das características citadas por Turner como fatores de escolha para a cobertura apropriada para manter o ambiente propício para a reparação dos tecidos lesionados na pele humana.

OBJETIVOS

Para a avaliação das propriedades mecânicas do PCL foram confeccionados filmes poliméricos com diversas concentrações de bicarbonato de sódio, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Proporção dos reagentes na confecção dos filmes poliméricos.

PCL	NaHCO₃
% em massa	% em massa
100	0
95	5
90	10
85	15
80	20

Foram realizadas misturas de 10g dos reagentes (polímero mais bicarbonato de sódio), nas proporções indicadas na Tabela 3.1, com 60 mL de acetona. A mistura foi agitada por 6 horas na temperatura de 60°C, sob agitação durante 6 horas. Após o tempo descrito, as soluções foram colocadas em placas de vidro, em ambiente saturado com acetona, e deixados por 24 horas até a formação total dos filmes poliméricos. A acetona foi escolhida, pois foi utilizada em trabalho prévio, bem como neste solvente o PCL apresenta uma excelente solubilidade (Calil, Gaboardi, Bardi, Rezende & Rosa, 2007).

Para avaliar as propriedades mecânicas dos filmes confeccionados, foram utilizados corpos-de-prova de formas e dimensões segundo a ASTM D-638/99 (ASTM, 1999). Para realização dos ensaios foi utilizada uma máquina de ensaio universal, modelo DL 2000 NS 5921 EMIC, fabricada pela empresa Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda. (São Jose dos Pinhais, PR, Brasil), com programa de controle Mtest LBP versão 3,00 e célula de carga com capacidade de 20.000 kgf, de acordo com a norma ASTM D-638/99. A distância utilizada entre as garras foi de 25mm, com extensômetro, e velocidade de ensaio de 50 mm/min. As propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade foram determinados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pelos ensaios de tração realizados estão mostrados nas Figuras 4, na Figura 5 e na Figura 6.

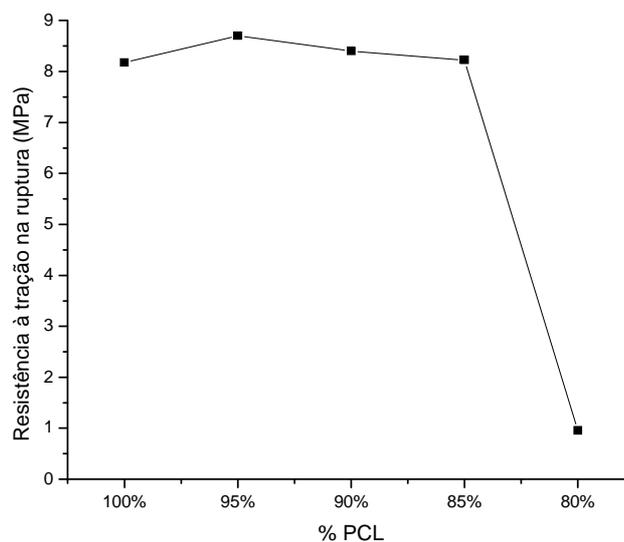


Figura 4 – Resistência à tração na ruptura para cada formulação contendo PCL e suas misturas com bicarbonato de sódio.

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que ocorre uma alteração pouco significativa na resistência à tração na ruptura do polímero, na medida em que o bicarbonato de sódio é acrescentado à formulação. As formulações com 95%, 90% e 85% de PCL apresentaram menores valores. Na formulação com 80% de PCL e 20% de NaHCO_3 a resistência à tração na ruptura foi muito menor que os demais valores obtidos. Possivelmente, a interface entre o bicarbonato de sódio e a matriz polimérica se mostra frágil o que interferiu no comportamento mecânico da amostra.

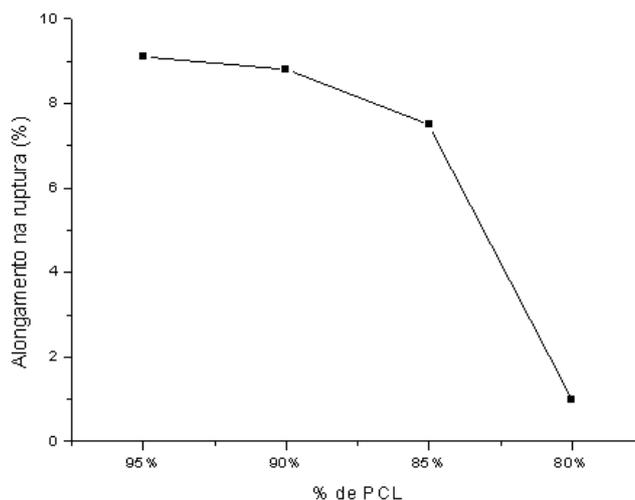


Figura 5 – Alongamento na ruptura para cada formulação em % de PCL.

Na Figura 5 pode-se observar que a inclusão do bicarbonato de sódio no polímero altera o alongamento na ruptura do polímero. O valor do alongamento na ruptura das formulações variou de acordo com o aumento da concentração de bicarbonato. Ocorreu uma diminuição no alongamento quando o NaHCO_3 foi acrescentado aos filmes de PCL.

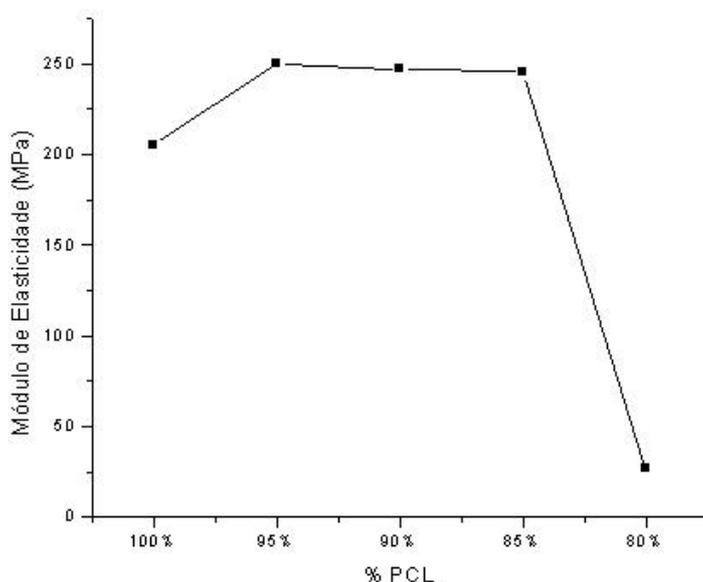


Figura 6 – Módulo de elasticidade para cada formulação em % de PCL.

Pela Figura 6 foi possível observar que a inclusão do bicarbonato de sódio no polímero alterou o módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade das formulações

variou de acordo com o aumento da concentração de bicarbonato. Ocorreu uma diminuição no módulo de elasticidade quando o NaHCO_3 foi acrescentado ao PCL. Porém, com a adição de 15% de NaHCO_3 aumentou-se também a rigidez do material, superando o valor de módulo de elasticidade do PCL puro.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos por meio dos ensaios mecânicos realizados nas formulações de PCL e bicarbonato de sódio permitem concluir que ocorreu uma alteração pouco significativa na resistência à tração na ruptura do polímero, na medida em que o bicarbonato de sódio é acrescentado à formulação excetuando a formulação com 80% de PCL e 20% de NaHCO_3 , na qual a resistência à tração na ruptura foi muito menor que os demais valores obtidos. Possivelmente, a interface entre o bicarbonato de sódio e a matriz polimérica se mostra frágil o que interferiu no comportamento mecânico da amostra. No ensaio de alongamento na ruptura pode-se observar que a inclusão do bicarbonato de sódio altera a propriedade no polímero. A inclusão do bicarbonato de sódio também alterou o módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade das formulações variou de acordo com o aumento da concentração de bicarbonato. Ocorreu uma diminuição no módulo de elasticidade quando o NaHCO_3 foi acrescentado ao PCL. Na formulação com 15% de NaHCO_3 a rigidez do material foi aumentada.

O presente trabalho demonstrou que o acréscimo de um agente expensor no PCL altera suas propriedades mecânicas, demonstrando macroscopicamente que houve uma incorporação do bicarbonato de sódio e que os poros abertos foram gerados na malha polimérica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Method for Tensile Properties of Plastics: **ASTM D 638-99**, Annual Book of ASTM Standards, v. 08. 01, 1999.

CALIL M. R., GABOARDI F., GUEDES C. G. F., ROSA, D. S. Comparação de três metodologias de avaliação de biodegradação de blendas de poli(ϵ -caprolactona) com acetato de celulose. **Polymer Testing**, v: 25, p: 597-604, 2006.

CALIL M. R., GABOARDI, F., BARDI, M.A.G. REZENDE, M.L., ROSA, D.S.. Enzymatic degradation of poly (ϵ -caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and amylase, **Polymer Testing**, V: 26 p: 257–26, 2007.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Prog. Polym. Sci.**, London, v.23, p. 1273-1335, 1998.

FREITAS, J. Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado. Tese de Mestrado, 2004, Universidade de Campinas, Brasil.

HUANG, M. H.; LI, S.; HUTMACHER, D. W.; SCHANTZ, J. T.; VACANTI, C. A.; BRAUD, C. & VERTt, M. **J. Biomed. Mater. Res.**, v: 69A, p.417, 2004.

ISHAUG, Susan, L.; CRANE, Genevieve M; MILLER, Michael J.; YASKO, Alan W. et al. Bone formation by three-dimensional stromal osteoblast culture in biodegradable polymer scaffolds. **J Biomedical Materials Research**, v: 36, p: 17-28, 1997.

JONES, T; KANGE, R.; MOLLER, M.; TROLLSAS, M; et al. Optimization of living Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. IBM Almaden Research Center, San Jose, CA and center for Polymer Interfaces and Macromolecular Assemblies (CPIMA), J.W. Labadie Argonaut Technologies, San Carlos, CA, 2002, 3p.

LI, S.M; CHEN, X.H; GROSS, R.A; McCARTHY, S.P., **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v: 11, p: 227-233, 2000.

LIN, W.J; FLANAGAN, D. K.; LINHARDT, R, J., **Pharmaceutical Research**, v: 7, p. 1030-1035, 1994.

MEIER, M. M., KANIS, L. A. and SOLDI, V.; **International J. Pharmaceutics**, p: 278 a 99, 2004.

ROSA, D. S., GUEDES, C.G.F., CASARIN, F; BRAGANÇA, F.C., **Polymer Testing**, v: 24, p: 542-548, 2005.

ROSA, D. S.; PANTANO, R. F. **Biodegradação: Um Ensaio com Polímeros**. Itatiba: Editora Moara, 2003. 112 p.

RUSU, M., URSU, M. and RUSU, D.; **J. Thermoplastic Composite Materials**, v: 19, p: 173, 2006.

SAMPAIO, M. C. R. R. Influência das condições de processamento na estrutura e comportamento mecânico de espumas estruturais injetadas com agentes expansores químicos. **Tese de Mestrado, 2004**. Universidade do Minho, Portugal.

VLACK, V, HALL, L.. **Propriedade dos materiais cerâmicos**. Editora Edgard Blucher, SP, Brasil, 1973, 220p.