



CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(BUTILENO SUCCINATO-CO-ADIPATO) REFORÇADO COM NEGRO DE FUMO CONDUTIVO

Talita V. Barbosa^{1*}, Caroline F. Bellani², Marcia C. Branciforti¹

1 – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, talita.barbosa@usp.br

2 – Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP

Resumo: Neste trabalho foram preparados e caracterizados materiais compósitos de poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e negro de fumo (NF) condutivo. A preparação de filmes finos dos compósitos se deu por meio da técnica de *casting*. Os materiais foram caracterizados por ensaios térmicos de calorimetria exploratória diferencial (DSC), teste biológico *in vitro* e por medidas de resistência em sonda quatro pontas. Esses ensaios foram realizados a fim de compreender como a incorporação de negro de fumo à massa polimérica afeta suas propriedades térmicas, de biocompatibilidade e de condução elétrica. Os resultados mostraram que o NF aumenta consideravelmente a temperatura de cristalização dos compósitos. Os testes biológicos mostraram que tanto o NF como os compósitos preparados são biocompatíveis. A condutividade elétrica dos compósitos aumentou com o aumento da quantidade de NF adicionada, principalmente a partir da concentração de 5% em massa, indicando que tal concentração corresponde ao limite de percolação. O material desenvolvido nesse trabalho pode apresentar diversas aplicações nas ciências biológicas e da saúde, principalmente na área de engenharia tecidual.

Palavras-chave: *Poli(butylene succinate-co-adipate), negro de fumo, engenharia tecidual, condutividade*

Evaluation of poly(butylene succinate-co-adipate) with conductive carbon black properties

Abstract: In this work composites of poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) with conductive carbon black (NF) were prepared and characterized. The preparation of composites thin films was performed by means of the casting technique. The materials were characterized by thermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC), biological tests *in vitro* and by four-point probe resistance measurements. Such tests were performed in order to understand how carbon black incorporation in polymer mass affect its thermal, biological and electrical conduction properties. The results showed the NF increases considerably the crystallization temperature of the composites. Biological tests have shown that both the NF and the prepared composites are biocompatible. The electrical conductivity of the composites increased with increasing amount of NF added, mainly from the concentration of 5% wt%, indicating that this concentration corresponds to the percolation threshold. The material developed in this work can present several applications in the biological and health sciences, especially in the field of tissue engineering.

Keywords: *Poly(butylene succinate-co-adipate), carbon black, tissue engineering, conductivity*

Introdução

A possibilidade de desenvolver novos materiais biocompatíveis que possam ser utilizados para auxiliar as ciências biológicas e da saúde é a grande motivação para o desenvolvimento do presente trabalho. Os polímeros condutores têm se mostrado relevantes nos últimos tempos, pois conferem boas propriedades de condução associadas às propriedades convencionais dos polímeros,

fato esse bastante empregado na construção de tecidos sensíveis a campos elétricos, bem como outras aplicações nas áreas da biologia e da medicina [1].

A utilização do polímero poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) é justificada principalmente pela biodegradabilidade e biocompatibilidade [2]. O poli(butileno succinato) (PBS) e seus copolímeros, sendo um deles o PBSA, são relativamente recentes, mas é possível destacar que, recentemente, estudos *in vitro* do PBS como um biomaterial mostraram resultados promissores em termos de citotoxicidade bem como a proliferação e diferenciação dos osteoblastos e células-trono mesenquimais semeadas em *scaffolds* de PBS. Estudos sobre microcápsulas biodegradáveis de PBS e PBSA como sistemas de encapsulamento de drogas mostraram que as microcápsulas foram produzidas com sucesso, possuindo perfis de liberação relevantes de drogas hidrofilicas e hidrofóbicas [3].

A incorporação de negro de fumo (NF) condutivo à matriz polimérica pode conferir melhores propriedades de condução elétrica, controladas pela quantidade e método de incorporação do aditivo. Além disso, o negro de fumo viabiliza a atuação do material em engenharia tecidual e em aplicações medicinais em controle e monitoramento de biointerações, seja na forma de *scaffolds*, biosensores e matrizes de liberação controlada [4]. A biocompatibilidade é uma importante motivação para se utilizar o negro de fumo em biomateriais, exemplificado por testes em animais, no qual o negro de fumo serviu de reforço para a matriz polimérica de poli(paramilestireno-co-isobutileno) [5]. O negro de fumo tem sido bastante empregado no desenvolvimento de compósitos poliméricos condutores devido à sua capacidade de conduzir a eletricidade em uma determinada faixa [6]. O mecanismo pelo qual a condução elétrica ocorre em sistemas poliméricos é um problema não resolvido em sua totalidade. No entanto, a teoria da percolação é uma das mais usadas para explicar e modelar a condução elétrica nesses sistemas [7].

Experimental

Materiais

A matriz polimérica do compósito é de PBSA da marca Showa Denko K.K. com o nome comercial de BIONOLLE™ 3000. Como nanocarga condutora foi utilizado o negro de fumo (NF) condutivo XC72R da empresa CABOT, com tamanho médio de partículas de 50 nm.

Preparação dos Materiais Compósitos

Os compósitos foram preparados via solução *casting*, usando clorofórmio como solvente. O polímero foi completamente dissolvido com o auxílio de um agitador magnético. Para dispersar a carga no polímero, foi utilizado o ultrassom de ponteira. As amostras foram homogeneizadas e depositadas em placas de Petri. As amostras foram mantidas em repouso à temperatura ambiente durante duas semanas até a total evaporação do solvente.

Medida de resistividade elétrica com sonda quatro pontas

Amostras dos filmes obtidos por *casting* foram cortadas em retângulos e levadas ao equipamento de sonda quatro pontas para medição de resistividade elétrica. O equipamento aplica um campo elétrico na amostra e a resposta do material é medida por meio de um gráfico de tensão em função da corrente. O equipamento foi calibrado com uma amostra de ouro e todas as medidas foram realizadas segundo a norma ASTM F43-99 [8]. Para cada composição foram feitas três medidas de resistividade.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento utilizado para a caracterização das propriedades térmicas foi da marca PerkinElmer, modelo DSC 8000. Foram utilizadas amostras com massa de aproximadamente 12 mg, colocadas em portas-amostras de alumínio. Realizou-se dois ciclos de aquecimento e um ciclo

de resfriamento. Tanto o primeiro quanto o segundo aquecimento foram realizados no intervalo de -70°C até 150°C, com razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹. O resfriamento foi realizado no intervalo de 150°C até -70°C, com razão de resfriamento de 20°C.min⁻¹.

Testes Biológicos in vitro

As amostras com 2 centímetros de diâmetro foram armazenadas em placas de 24 poços. As placas foram preenchidas com etanol 70%, esterilizadas em luz UV e, em seguida, mantidas sob refrigeração. Após esse procedimento, o etanol foi retirado e as amostras foram enxaguadas. Os poços foram preenchidos com meio de cultura adequado para o tipo de célula a ser inserido. Foram usados osteoblastos MC3T3-E1 suplementado com 10% de soro bovino fetal, 1% de penicilina - estreptomicina (100mg/ml), sob temperatura de 37°C e atmosfera suplementada com 5% de CO₂. A troca do meio de cultura foi feita a cada dois dias. Para medir quantitativamente a proliferação celular foi utilizada solução de AlamarBlue® dissolvida em 10% no meio de cultura, a qual foi aplicada nos poços da placa de cultura com as amostras e em poços com apenas células (controle), e em poços vazios (controle do AlamarBlue®). Após 4 horas, os dados foram coletados baseados em instrumentação de absorbância. Este ensaio foi feito em 3, 7, 14 e 21 dias após o início do cultivo das células sobre o material. A citotoxicidade também foi analisada para o negro de fumo sob as mesmas condições do teste anterior, variando a concentração de negro de fumo em cada poço (0, 25, 50 e 100 mg/ml).

Resultados e Discussão

Aparência dos filmes

Os filmes obtidos são homogêneos, lisos e de espessura média 0,6 mm.

Medida de resistividade elétrica com sonda quatro pontas

A resistividade e a condutividade das amostras com diferentes concentrações em massa de negro de fumo são apresentadas na Tabela 1. É importante destacar que os desvios padrões obtidos foram muito baixos, entre 1,12x10⁻¹⁴ e 1,07x10⁻⁸. A utilização do negro de fumo aumenta a condutividade elétrica do material e, a partir de 5% as propriedades de condução elétrica aumentam consideravelmente , o que evidencia que a partir dessa composição tem-se o limiar de percolação. A partir dessa concentração, a carga condutiva utilizada começa a formar redes, facilitando desse modo a condução das cargas elétricas pelo material, melhorando a condutividade.

Tabela 1 - Propriedades elétricas.

| Amostra | Resistividade (Ω^*m) | Condutividade (S/m) |
|---------------|-------------------------------|---------------------|
| PBSA + 0% NF | 1,20E+13 | 8,40E-14 ± 1,12E-14 |
| PBSA + 3% NF | 5,95E+06 | 1,68E-07 ± 9,84E-11 |
| PBSA + 5% NF | 3,86E+06 | 2,58E-07 ± 2,98E-11 |
| PBSA + 10% NF | 4,81E+05 | 2,07E-06 ± 9,57E-10 |
| PBSA + 15% NF | 1,92E+05 | 5,19E-06 ± 1,22E-09 |
| PBSA + 20% NF | 8,81E+04 | 1,13E-05 ± 1,07E-08 |

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas das amostras foram calculadas com o auxílio do software Pyris Manager e estão apresentadas na Tabela 2. As temperaturas de fusão (Tm), de cristalização (Tc) e de transição vítreia (Tg) obtidas experimentalmente para o polímero puro estão próximas dos valores encontrados na literatura [9]. A Tc dos compósitos aumenta consideravelmente com a adição do NF em relação ao PBSA puro e a entalpia de fusão (ΔH_m) diminui. Esse comportamento pode ser atribuído à atuação do NF qual facilita o processo de cristalização, favorecendo a formação de esferulitos com lamelas menores, tal fato pode facilitar a fusão do material. A cristalinidade dos compósitos diminui em relação ao PBSA puro devido às aglomerações de NF, que restringem o movimento molecular e impedem o empacotamento ordenado dos segmentos moleculares do polímero.

Tabela 2 - Propriedades térmicas.

| Amostra | Tm (°C) | Tc (°C) | Tg (°C) | ΔH_m (J/g) | ΔH_c (J/g) | Xc (%) |
|---------------|---------|---------|---------|--------------------|--------------------|--------|
| PBSA + 0% NF | 95,69 | 32,08 | -43,73 | 53,95 | -32,49 | 46,2 |
| PBSA + 3% NF | 95,98 | 59,96 | -41,85 | 39,92 | -41,23 | 35,2 |
| PBSA + 5% NF | 96,08 | 59,30 | -41,14 | 40,67 | -43,06 | 36,6 |
| PBSA + 10% NF | 96,49 | 56,91 | -41,79 | 37,01 | -39,51 | 35,2 |
| PBSA + 15% NF | 96,57 | 57,04 | -42,35 | 40,02 | -42,06 | 40,3 |
| PBSA + 20% NF | 96,55 | 57,54 | -40,51 | 35,56 | -37,39 | 38,0 |

Testes Biológicos *in vitro*

Resultados de taxa de proliferação de osteoblastos, medidas em AlamarBlue® após 3, 7, 14 e 21 dias para células em contato direto com negro de fumo em variadas concentrações (0, 25, 50 e 100 mg/ml), mostraram que houve a proliferação celular de todas as amostras nos diferentes tempos de permanência do material no meio biológico. No entanto, é importante destacar também que quanto maior a quantidade de negro de fumo no meio, menor foi a proliferação celular. Logo, é possível provar o caráter não tóxico do negro de fumo, o qual possibilita à fixação e o desenvolvimento de osteoblastos.

A Fig. 1 apresenta os resultados de taxa de proliferação celular das amostras dos compósitos de PBSA com concentrações de 0, 5, 10, 15 e 20% de NF. Os resultados mostram o aumento considerável da proliferação celular da fase inicial (3 dias) e após 14 dias, e com diminuição da proliferação no período de 21 dias.

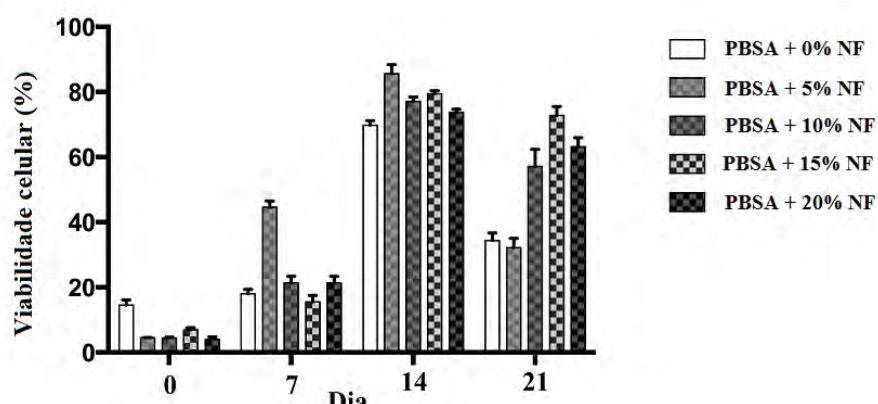


Figura 1 - Proliferação celular média de osteoblastos nas amostras de PBSA com NF (n=4, p<0,05).

A proliferação celular nas amostras com NF foi, em geral, maior em relação à amostra sem NF. Sendo assim, é possível afirmar que há crescimento e proliferação celular quando o material está em meio biológico, o que permite a utilização deste em aplicações biológicas.

Conclusões

O aumento do teor de negro de fumo condutivo no compósito aumenta a propriedade de condução elétrica do polímero. No entanto, o aumento é significativo a partir da concentração de 5% em massa de negro de fumo, ou seja, a partir do limiar de percolação. Logo, é possível afirmar que a adição de negro de fumo ao polímero aumenta a condutividade elétrica, possibilitando a utilização do material em aplicações biológicas que exijam caráter de condutividade elétrica, como biosensores. Resultados de análise térmica evidenciam que o negro de fumo interfere na cristalinidade e tamanho das lamelas da matriz polimérica devido às aglomerações de NF as quais restringem o movimento molecular da matriz. Os resultados quanto às propriedades biológicas mostram que o negro de fumo utilizado é biocompatível e não oferece risco quando exposto em ambiente biológico. O mesmo pôde ser observado para as amostras dos compósitos. Esses dados evidenciam a característica da biocompatibilidade do material estudado.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro (309107/2013-0). Ao técnico Ricardo G. Pereira, do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, pela auxílio na utilização do equipamento DSC. Ao Professor Gregório C. Faria, Felippe J. Pavinatto, Josiani C. Stefanelo, Geraldo J. M. Frigo, Daniel R. B. Amorim e ao Instituto de Física de São Carlos, por toda ajuda, atenção e disponibilização dos equipamentos de medição de resistividade elétrica e ultrassom de ponteira. À Professora Heloísa S. S. de Araújo por permitir a utilização dos equipamentos do Laboratório de Biologia da UFSCar.

Referências Bibliográficas

1. N. K. Guimardi; N. Gomez; C. E. Schimidt. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 876-921.
2. H. H. Carneiro, Trabalho de Conclusão de Curso, EESC, Universidade de São Paulo, 2014.
3. C. T. Brunner; E. T. Baran; E. D. Pinho; R. L. Reis; N. M. Neves. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2011**, *84*, 498-507.
4. Y. Li; K. G. Neoh; L. Cen; E. T. Kang. *Langmuir*. 2005, 21, 10702-10709.
5. C. Gotz; G. T. Lim; J. E. Puskas; V. Altstadt. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Material s*. **2014**, *39*, 355-365.
6. B. G. Soares; A. J. B. Ferreira; S. C. Júnior. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1998, 61-66.
7. S. Hernández-Lopez; E. Vigueras-Santiago; J. Mercado-Posadas; V. Sanchez-Medietia. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*. 2006, 8, 214..
8. **ASTM F43-99. Standard Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials.** ASTM International, 1999.
9. J. A. Simão; C. F. Bellani; M. C. Branciforti. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, 134, 44493.