X Encontro Técnico de Materiais e Química
Rio de Janeiro - 27 a 29 novembro 2019

EFEITO DA POLICAPROLACTONA E NANOHIDROXIAPATITA SOBRE AS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE FILMES BASEADOS EM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

Maxwell de Paula Cavalcante[1], Livia Rodrigues de Menezes[1] e Maria Inês Bruno Tavares[1]

1Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Avenida Horácio Macedo, 2030, Bloco J, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21941-598, Brasil
maxdpc@ima.ufrj.br

***Resumo**: Polímeros naturais e sintéticos têm sido amplamente estudados para a produção de arcabouços biodegradáveis aplicados em engenharia tecidual. Neste trabalho, foi avaliado a influência da policaprolactona (PCL) e da nanohidroxiapatita (Hap) sobre as propriedades de superfície de filmes baseados em poli(3-hidroxibutirato). Para a caracterização, foi utilizado a análise de ângulo de contato e microscopia de força atômica (AFM). Os resultados indicaram que todos os sistemas apresentaram comportamento hidrofílico, pois os ângulos de contato com água são inferiores a 90°. Com relação a rugosidade dos sistemas, foi verificado uma dependência deste parâmetro com a composição do sistema avaliado e que diferentes concentrações de nanopartícula utilizadas podem promover diferentes arquiteturas nas superfícies.*
***Palavras-chave**: Arcabouço biodegradável; Poli(3-hidroxibutirato);Nanohidroxiapatita.*

***Abstract**: Natural and synthetic polymers have been widely studied to produce biodegradable scaffolds applied in tissue engineering. In this work, was evaluated the influence of polycaprolactone (PCL) and nanohydroxyapatite (Hap) on the surface properties of poly (3-hydroxybutyrate) films. For characterization, contact angle analysis and atomic force microscopy (AFM) were used. The results indicated that all systems presented hydrophilic behavior, since the contact angles with water are less than 90 °. Regarding the roughness of the systems, it was verified a dependence of this parameter with the composition of the evaluated system and that different nanoparticle concentrations used can promote different surface architectures.*
***Keywords**: Biodegradable scaffolds; Poly (3-hydroxybutyrate); Nanohydroxyapatite*

1. Introdução

Polímeros naturais e sintéticos têm sido amplamente estudados para a produção de arcabouços biodegradáveis aplicados em engenharia tecidual. Dentre os polímeros mais utilizados têm-se a classe dos poliésteres biodegradáveis como polilactideo (PLA), policaprolactona (PCL), poliglicolídeo (PGA), poli (lactideo-co-glicolídeo) (PLGA), poli(3-hidroxibutirato) (PHB), poli (3-hidroxibutirato-co-3-valerato) (PHBV). Algumas propriedades destes polímeros, podem influenciar na sua biocompatibilidade. Sendo os principais fatores: a estrutura química, massa molar, solubilidade, forma e estrutura do arcabouço, hidrofilicidade, lubricidade, energia de superfície, absorção de água, taxa de degradação e mecanismo de erosão, além de propriedades mecânicas adequadas [1-3].

Para que a regeneração dos tecidos ocorra, é necessária uma boa interação entre o arcabouço e os tecidos mediante ao processo de adesão celular. Porém muitos polímeros não apresentam uma boa interação celular devido às características de suas superfícies. Essas superfícies poliméricas podem ser modificadas quanto a propriedades tais como: rigidez, rugosidade e topografia, com o objetivo de melhorar a adesão e proliferação celular. Além disso, também é relatado um importante papel da hidrofilicidade na adesão celular, onde sistemas mais hidrofílicos tendem a apresentar uma melhor interação com as células e componentes das matrizes extracelulares [1-3].

Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da PCL e da nanohidroxiapatita sobre a hidrofilicidade e rugosidade da superfície de filmes de PHB.

2. Experimental

As nanopartículas de hidroxiapatita (183 nm, PDI = 1,4) (0,50% e 1,0% m/m de polímero total) foram adicionadas em clorofórmio (Isofar) e dispersas em ultrassom de banho por 30 minutos. Após esta etapa, quantidades suficientes de PHB (Biocycle, Mn = 156.032 g/mol) e PCL (Sigma Aldrich, Mn = 20.728 g/mol), na proporção 90/10 (m/m), foram adicionadas a suspensão visando obter uma solução polimérica a 5%. Os sistemas foram mantidos sob agitação por 24 horas visando o inchamento do polímero. Em seguida, a solução foi aquecida, em banho por 1 hora a 55 °C para a solubilização do polímero. Após, a solução foi lentamente resfriada e vertida em placa de Petri que foi selada com filmes de PVC. O filme foi mantido em capela de exaustão, por 1 semana, para a lenta evaporação do solvente. Após esse período, o filme foi levado a uma estufa a vácuo e mantido por 24 horas a 40 °C e 500 mmHg para a retirada de possível solvente residual.

A hidrofilicidade da superfície dos materiais foi medida pela análise de ângulo de contato utilizando como solvente 2 uL de água destilada. A análise foi realizada em um Goniômetro Dataphysics e os dados foram processados utilizando o software SCA20. A rugosidade dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica, AFM (Hitachi 5100N), com modo de contato intermitente à temperatura ambiente. As imagens foram processadas no Software AFM 5000 II.

3. Resultados e discussão

Os valores de ângulos de contato da água com a superfície dos filmes são exibidos na Figura 1. Os polímeros puros apresentaram superfícies hidrofílicas, pois apresentaram ângulos de contato abaixo de 90º, sendo a PCL com valores ligeiramente superiores ao do PHB, 81,6°±1,4° e 79,4°±3,3°, respectivamente. Para a mistura pura, foi obtido 73,6°±2,0°, um valor ligeiramente menor que dos componentes puros. Esse comportamento pode estar relacionado a presença de uma superfície menos rugosa, ou até mesmo o aumento da concentração de grupamentos ésteres presentes na superfície do material, aumentando assim a hidrofilicidade [4].

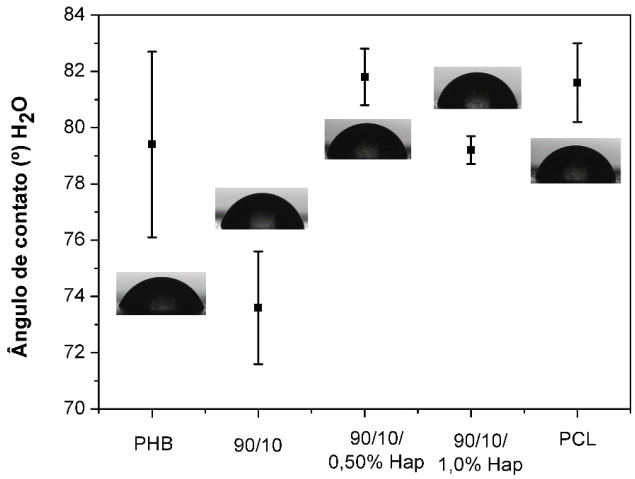

Figura 1. Ângulo de contato da água com a superfície dos filmes avaliados.

Quanto à hidrofilicidade dos nanocompósitos, de maneira geral, foi observado que a adição das nanopartículas promoveu um aumento nos valores de ângulo de contato, quando comparados à mistura pura, e esses valores se aproximaram aos dos componentes poliméricos puros. O resultado pode estar correlacionado com um aumento da rugosidade da superfície do material promovido pela adição das nanopartículas. A adição das nanopartículas pode não ter influenciado na hidrofilicidade do material pois estas estão localizadas em camadas mais interiores do filme e não na superfície [5].

Tabela 1. Valores de rugosidade obtidos na área de 1x1 μm da superfície dos filmes.

Amostra	Rugosidade (Sq/RMS)
PHB	28,43 nm
90/10	43,08 nm
90/10/0,50% Hap	30,81 nm
90/10/1,0% Hap	20,75 nm

Utilizando as imagens de topografia (dados não inseridos), foi medida a rugosidade média quadrática (Sq/RMS) de áreas de varredura de 1x1 μm (Tabela 1). Esse parâmetro foi escolhido devido a sua maior acurácia [6]. Com base nos valores obtidos é possível observar que a adição da PCL promove um aumento na rugosidade dos sistemas. Em contrapartida, deve-se destacar que a rugosidade também pode ter sido influenciada pela evaporação do solvente dos filmes. Quanto aos nanocompósitos, há uma redução da rugosidade quando comparado a mistura polimérica pura. Além disso, o nanocompósito contendo 1,0% de nanohidroxiapatita há uma rugosidade inferior ao do PHB puro. O comportamento indica que a nanopartícula pode promover diferentes arquiteturas na superfície na dependência de sua concentração.

Por meio da análise de ângulo de contato foi postulado que a redução no ângulo observado para amostra 90/10, poderia estar relacionada com uma superfície menos rugosa bem como, ao aumento da concentração de grupos ésteres na superfície do material. Após a análise dos resultados de AFM, observa-se que a redução do ângulo observado pode não estar relacionado a rugosidade da superfície, visto que o valor de rugosidade deste sistema é superior aos dos nanocompósitos avaliados por AFM. Não obstante, deve-se considerar uma possível heterogeneidade da superfície

do material, levando a avaliação de regiões com superfícies com características distintas e consequentemente com diferentes rugosidades no ensaio de ângulo de contato e na análise de AFM.

4. Conclusões

Com base no exposto, o resultado de molhabilidade dos sistemas indicou um perfil hidrofílico de superfície para todos os materiais, que apresentaram ângulos de contato inferiores a 90º. Além disso, foi verificado uma maior influência da adição da PCL do que da adição da nanohidroxiapatita, possivelmente por a nanopartícula estar localizada em regiões mais interiores do filme ao invés da superfície. Quanto a rugosidade dos sistemas, a presença da PCL promoveu uma maior rugosidade na superfície dos sistemas. Para os sistemas contendo a nanopartícula, foi observado uma dependência com a concentração utilizada, formando diferentes arquiteturas na superfície dos filmes.

Referências

[1] OGUERI, K. S.; JAFARI, T.; IVIRICO, J. L. E.; LAURENCIN, C. T. Polymeric Biomaterials for Scaffold-Based Bone Regenerative Engineering. **Regenerative Engineering and Translational Medicine**, v. 5, n. 2, p. 128-154, 2019.
[2] SANTOS JR, A. R.; WADA, M. L. F. Polímeros biorreabsorvíveis como substrato para cultura de células e engenharia tecidual. **Polímeros**: **Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 308-317, 2007.
[3] ABBASIAN, M.; MASSOUMI, B.; MOHAMMAD-REZAEI, R.; SAMADIAN, H.; JAYMAND, M. Scaffolding polymeric biomaterials: Are naturally occurring biological macromolecules more appropriate for tissue engineering?. **International journal of biological macromolecules**, v. 132, p. 673-694, 2019.
[4] DOULABI, A. H.; MIRZADEH, H.; IMANI, M.; SAMADI, N. Chitosan/polyethylene glycol fumarate blend film: Physical and antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 48-56, 2013.
[5] TONG, H. W.; WANG, M.; LI, Z. Y.; LU, W. W. Electrospinning, characterization and in vitro biological evaluation of nanocomposite fibers containing carbonated hydroxyapatite nanoparticles. **Biomedical Materials**, v. 5, n. 5, p. 1-13, 2010.
[6] KHAYET, M.; ÁLVAREZ, M. V.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. Preferential surface segregation of homopolymer and copolymer blend films. **Surface Science**, [S.I.], v. 601, n. 4, p. 885-895, 2007.