

***Síntese e Caracterização de
Bio-Compósitos Condutores a Partir
de Nanopartículas de Polipirrole e
P(TMC-CL)***

Autor: Sérgio Manuel Teles Pinto

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Fonseca
- DEMM/FEUP
- INEB

Outubro de 2008

Candidato: Sérgio Manuel Teles Pinto

Código: 020508019

Título: Síntese e Caracterização de Bio-Compósitos Condutores a Partir de Nanopartículas de Polipirrole e P(TMC-CL)

Data: 14 de Outubro de 2008

Local: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala Nobre do DEC -17:00h

Júri

Presidente: Professor Doutor José Cavalheiro.....DEMM/FEUP

Arguente: Professora Doutora Ana Vera Machado.....DEP/UM

Orientador: Professor Doutor José Carlos Fonseca.....DEMM/FEUP

Agradecimentos

A realização do trabalho relativo à presente Tese de Mestrado não seria possível sem a colaboração de algumas pessoas e entidades que, de uma forma mais ou menos influente e directa, deram azo a que o referido trabalho se desenrolasse de forma tão próxima quanto possível da esperada.

Assim, agradeço a toda a equipa de trabalho do projecto NERBIOS, nomeadamente ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Fonseca, pela confiança que sempre depositou em mim e pela constante disponibilidade para providenciar apoio científico, assim como pelo auxílio em manter o desenrolar do trabalho no trilho certo; à Dra. Ana Paula Pego, igualmente pelo apoio científico prestado; à Dra. Aurélie San Juan, por ter sido quem mais próximo estive do trabalho de campo realizado e que, por estar integrada no projecto NERBIOS na área de trabalho na qual estive envolvido, permitiu um constante e extremamente frutuoso intercâmbio de ideias.

Agradeço também ao Prof. Mário Barbosa, coordenador do grupo New Therapies, no seio do qual realizei o meu trabalho de Mestrado.

Ainda dentro do próprio INEB, muitos foram os que deixaram a sua “marca invisível” neste trabalho de Mestrado. Uma palavra de agradecimento para todos eles.

Gostaria ainda de deixar patente o meu mais profundo apreço pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da FEUP, onde tenho vindo a receber uma sólida formação que, obviamente, contribuiu também para a feitura deste trabalho de Mestrado de forma extremamente positiva.

Muitas outras pessoas contribuíram de alguma forma para que o corrente trabalho fosse melhor e mais consistente – não me sendo possível agradecer pessoalmente a todas elas, aqui fica o meu muito obrigado generalizado.

Resumo

O uso de estruturas 3-D como auxiliares à regeneração de lesões no sistema nervoso central tem sido encarado com um cada vez maior entusiasmo pela comunidade científica. Essas estruturas deverão ser capazes de orientar e suportar o crescimento regenerativo das células nervosas e, em simultâneo, suportar e modular a aplicação de campos eléctricos, os quais auxiliam a promover o crescimento dos tecidos nervosos. Condutividade e propriedades elastoméricas são duas das propriedades mais relevantes que deverão coexistir no material que constituirá a estrutura 3-D.

Foram preparados materiais compósitos consistindo em nanopartículas condutoras de polipirrole (PPy) sintetizadas num sistema de microemulsão inversa e dispersas em matrizes isolantes de policaprolactona (PCL) e de poli(carbonato de trimetileno-co- ϵ -caprolactona) (P(TMC-CL)). Para tal foi utilizada preferencialmente a técnica da evaporação do solvente.

Foram sintetizados dois diferentes tipos de PPy: PPy-DBSA e PPy-FeCl₃, designações indicativas da fonte do contra-íão. O PPy foi caracterizado por análise FTIR, tendo sido identificados os seus principais picos característicos. As imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) mostraram que a estrutura do PPy-DBSA consistia em partículas individualizadas de tamanho inferior a 200nm que mostravam tendência para a agregação em *clusters*. O PPy-FeCl₃ apresentava uma estrutura mista de partículas esféricas e tubulares, com estes a apresentarem diâmetros variáveis mas que na maioria dos casos rondavam os 400nm. Maiores tempos de envelhecimento e, sobretudo, o processo de liofilização do PPy contribuía para o aumento do teor de nanotubos na estrutura. A condutividade máxima obtida para o PPy-DBSA foi de cerca de 2 S/cm para uma relação molar surfactante/monómero de 2:1, uma concentração de oxidante de 1M e para uma temperatura de polimerização de 5°C. O PPy-FeCl₃ atingiu condutividades superiores a 4 S/cm para temperaturas de polimerização de 5°C. O potencial-zeta do PPy-FeCl₃ apresentou-se negativo para diferentes tempos de envelhecimento e temperaturas de polimerização.

Quanto aos compósitos, apenas foram estudados aqueles em que foi usado PPy-FeCl₃. As imagens SEM mostraram os nanotubos de PPy-FeCl₃ bem dispersos e embebidos na matriz polimérica (23%PPy). Em termos de condutividade, foram obtidos valores acima de 1 mS/cm para compósitos com 20% de PPy, tanto com matrizes de PCL como de P(TMC-CL). Este valor deverá ser suficiente para promover o crescimento regenerativo dos axónios sob efeito de um campo eléctrico.

Um método alternativo de preparação de filmes compósitos foi testado, tendo consistido no revestimento de microesferas de PCL com PPy (5%) e na sua prensagem a quente em molde fechado. Resultados preliminares permitiram obter filmes lisos com razoáveis propriedades mecânicas, mas com resistências eléctricas ainda muito altas (20Kohms).

Palavras-chave: polipirrole, microemulsão, compósitos condutores, policaprolactona, poli(carbonato de trimetileno-co-e-caprolactona)

Abstract

The utilization of 3-D scaffolds to help in the central nervous system regeneration has been looked with great enthusiasm by the scientific community. These scaffolds should be able to guide and support the regenerative growth of the nervous cells and, simultaneously, to support and modulate the application of electric fields, which will help the promotion of the growth of nervous tissues. The conductivity and the elastomeric properties are two of the most relevant properties to be present in the 3-D scaffolds constituent material.

Composite membranes were prepared by dispersing polypyrrole (PPy) conductive nanoparticles synthesized in a reverse microemulsion system in insulating matrices of polycaprolactone (PCL) and poly(trimethylene carbonate-co- ϵ -caprolactone) (P(TMC-CL)). The evaporation solvent technique was the most used way to prepare them.

Concerning the PPy, two different types of PPy were synthesized: PPy-DBSA e PPy-FeCl₃, whose names indicate the counter-ion source. PPy was characterized by FTIR and the main characteristic peaks of PPy were identified. SEM pictures showed that PPy-DBSA structure was based on spherical and individualized particles with no more than 200nm of diameter, but with some tendency for aggregation in clusters. PPy-FeCl₃ had a mixed structure with both spherical and tubular particles. Nanotubes diameter was around 400nm, but the size range was high. Longer aging times and, mainly, the liofilization as the drying method for PPy, contributed for an higher amount of nanotubes in PPy-FeCl₃ structure. PPy-DBSA higher conductivity was around 2 S/cm for a surfactant/monomer molar ratio of 2:1, an oxidant concentration of 1M and a polymerization temperature of 5°C. PPy-FeCl₃ highest conductivity was also obtained for a polymerization temperature of 5°C. PPy-FeCl₃ zeta-potential was negative for the different aging times and polymerization temperatures tested.

Concerning the composites, only the ones prepared with PPy-FeCl₃ were used. SEM pictures showed PPy-FeCl₃ nanotubes well dispersed and embedded in the polymeric matrix (23% PPy). The conductivity of these composites was above 1 mS/cm for membranes with 20% of PPy both with PCL and P(TMC-CL), a value that is theoretically enough to allow axonal growth under an electric field.

Another option for the preparation of composite membranes was tested. It was based on coated PCL microspheres coated with PPy (5%) and in the pressing at high temperature in

a closed mould. Some preliminary results allowed us to get relatively smooth surfaces with quite reasonable mechanical properties, but still with high electrical resistance (20Kohms)

Keywords: polypyrrole, microemulsion, conductive composites, polycaprolactone, poly(trimethylene carbonate-co- ϵ -caprolactone)

Índice

1 Enquadramento do trabalho no âmbito do projecto NERBIOS.....	1
1.1 O projecto NERBIOS.....	1
1.2 Objectivos.....	2
2 Introdução.....	3
2.1 O sistema nervoso – noções básicas.....	3
2.2 O sistema nervoso central – da lesão à incapacidade de regeneração funcional.....	4
2.3 Dispositivo sintético auxiliar à regeneração nervosa.....	5
2.3.1 A escolha do material - sua determinância nas propriedades finais.....	6
2.4 Compósito PPy-P(TMC-CL).....	8
2.5 O polipirrole como biomaterial.....	9
2.5.1 Os prós.....	9
2.5.2 Os contras.....	9
2.6 O polipirrole – outras generalidades.....	10
2.6.1 O PPy como polímero condutor.....	10
2.6.2 A polimerização do PPy – um processo oxidativo.....	10
2.6.3 A polimerização do PPy – Importância do dopante e do oxidante.....	12
2.6.4 Principais aplicações do PPy.....	13

2.7 O P(TMC-CL).....	13
2.8 Nanoestruturas – o porquê da sua importância.....	14
2.9 Sistemas de emulsão.....	15
2.9.1 O que é uma emulsão.....	15
2.9.2 O surfactante.....	15
2.9.3 Formação da emulsão.....	16
2.9.4 O que é uma microemulsão.....	17
2.9.5 Síntese de nanotubos em sistemas de microemulsão.....	18
3 Materiais e Métodos.....	20
3.1 Síntese de PPy.....	20
3.1.1 Síntese de PPy-DBSA	20
3.1.2 Síntese de PPy-FeCl ₃	23
3.2 Preparação de membranas compósitas.....	25
3.2.1 Método da evaporação do solvente.....	25
3.2.2 Método do revestimento de microesferas & prensagem a quente em molde fechado.....	27
3.3 Técnicas de caracterização.....	29
3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	29
3.3.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	29
3.3.3 Método das 4 pontas para medição de condutividade.....	30
3.3.4 Medição de potencial-zeta.....	31
4.Resultados e discussão.....	33

4.1 Polipirrole.....	33
4.1.1 análise macroscópica e outras generalidades.....	33
4.1.2 Análise FTIR – identificação do polipirrole.....	33
4.1.3 PPy-DBSA.....	36
4.1.3.1 Análise SEM/EDS – determinação do tamanho de partícula, estrutura e composição elementar química do PPy.....	36
4.1.3.2 Medição da condutividade do PPy-DBSA.....	38
4.1.4 PPy-FeCl ₃	40
4.1.4.1 Análise SEM/EDS – determinação do tamanho de partícula, estrutura e composição elementar química do PPy-FeCl ₃	40
4.1.4.2 Determinação da condutividade eléctrica do PPy-FeCl ₃	43
4.1.4.3 Determinação do potencial-zeta.....	44
4.2 Membranas compósitas PPy-PCL & PPy-P(TMC-CL).....	45
4.2.1 Análise SEM/EDS – determinação da estrutura, homogeneidade e composição elementar química das membranas compósitas.....	45
4.2.2 Determinação da condutividade eléctrica das membranas compósitas.....	47
4.3 Microesferas de PCL revestidas com PPy.....	48
5.Conclusões /Apreciação global.....	52
6.Bibliografia.....	54

1. Enquadramento do trabalho no âmbito do projecto NERBIOS

1.1 O projecto NERBIOS

O trabalho referente à presente Tese de Mestrado foi levado a cabo no INEB – Instituto de Engenharia Biomédica, e ainda no DEMM – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, entre Setembro de 2007 e Julho de 2008.

As actividades experimentais foram todas elas realizadas no âmbito do projecto NERBIOS (A Bio-electrochemical Device for CNS Repair), um projecto europeu envolvendo parceiros de vários pontos da Europa e que tem como objectivo último conceber e produzir um dispositivo electroquímico capaz de induzir a regeneração de lesões ao nível do sistema nervoso central (SNC); este dispositivo assenta em alguns pontos-chave, nomeadamente o uso de materiais electroactivos, a promoção do crescimento dos axónios da região lesionada e a aplicação de campos eléctricos, que deverá ser capaz de estimular o referido crescimento dos axónios. ^[1]

De uma forma muito genérica, pode-se dizer que a actividade da equipa de trabalho do INEB envolvida no projecto NERBIOS se dá em 3 frentes distintas, embora directamente relacionadas: A concepção, caracterização e optimização de materiais candidatos à aplicação no supracitado dispositivo electroquímico; a concepção, caracterização e optimização de eléctrodos a serem implementados na região lesionada do cordão espinal; e, por fim, a realização de ensaios de biocompatibilidade sobre os materiais concebidos. O presente trabalho foi todo ele realizado no âmbito da concepção, caracterização e optimização dos materiais.

1.2 Objectivos

Fazendo uma sùmula dos principais objectivos que este trabalho deveria permitir alcançar, verificamos que os mesmos se subdividem em 2 aspectos essenciais:

- 1) Síntese e caracterização de nanopartículas condutoras de polipirrole (PPy)
- 2) Preparação e caracterização de compósitos condutores à base de PPy e de poli(carbonato de trimetileno-co-ε-caprolactona) (P(TMC-CL)) e, numa primeira fase, à base de PPy e policaprolactona (PCL).

Relativamente ao primeiro objectivo, a optimização do processo de polimerização seria um dos pontos a abordar, optimização essa que seria naturalmente direccionada de acordo com a caracterização do material que entretanto iria sendo feita, nomeadamente ao nível da condutividade eléctrica e da microestrutura. A polimerização em sistema de microemulsão seria, à partida, a técnica a explorar.

O sucesso do segundo objectivo estaria directamente relacionado com o sucesso do primeiro: Assim, usando as nanopartículas condutoras de PPy, preparar-se-iam compósitos de PPy-P(TMC-CL) e PPy-PCL condutores, algo que poderia ser feito com recurso a diferentes técnicas.

Embora os objectivos inicialmente definidos primassem sobretudo por uma definição mais qualitativa que quantitativa, a condutividade mínima que era crível ser suficiente para que fosse possível promover a regeneração das células nervosas sob acção de um campo eléctrico era de 0,001 S/cm ^[1] (o que implicava, desde logo, uma condutividade bem maior para o PPy sintetizado).

2. Introdução

2.1 O sistema nervoso – noções básicas

O sistema nervoso desempenha um papel de extrema importância no corpo humano. A sua função assenta basicamente em 3 etapas sequenciais: na primeira delas, o sistema nervoso recolhe informações de índole diversa sobre o estado do organismo, as quais são provenientes tanto do exterior como do seu interior; seguidamente, as informações colectadas são conduzidas e transmitidas ao cérebro, onde serão analisadas e processadas; por fim, do cérebro partem impulsos nervosos que providenciarão uma resposta motora adequada às necessidades do organismo. [2]

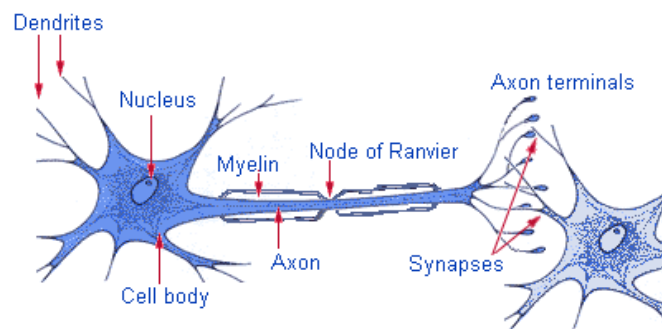


Figura 1 - Representação esquemática de um neurónio [2]

O sistema nervoso é constituído por um tipo de células com um alto grau de especialização, os neurónios (Figura 1). Estas células podem ser divididas em 3 partes distintas: o corpo celular, o axónio e as dendrites. Às dendrites, estruturas que circundam o corpo celular, está confinada a função de transmitir sinais provenientes de outras células para o respectivo neurónio. Os axónios têm por função transmitir os sinais produzidos pelo respectivo neurónio para as células com que contacta. [2]

O ponto de contacto entre o axónio de um dado neurónio e uma dendrite de um outro neurónio é designado por sinapse. Será ainda oportuno notar que as mensagens que viajam de e para o cérebro tomam a forma de impulsos eléctricos, ou potenciais de acção, produzidos por uma reacção química que ocorre ao longo do axónio. [2]

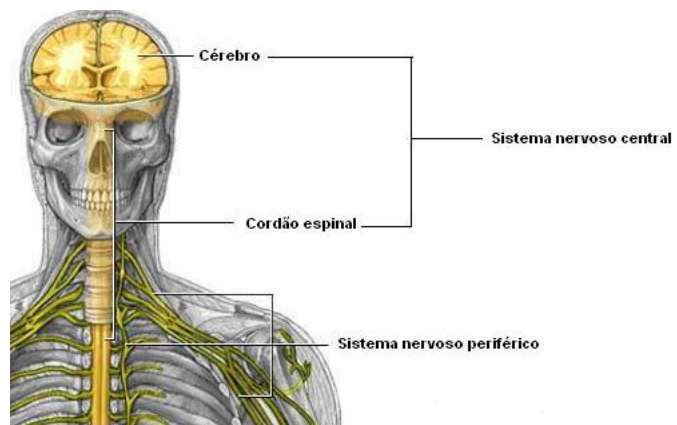


Figura 2 - Representação esquemática do SNC e do SNP [3]

É ainda possível agrupar os nervos do organismo em dois grandes grupos: o sistema nervoso central (SNC), do qual fazem parte o cordão espinal e o cérebro, e o sistema nervoso

periférico (SNP) no qual está incluída toda a rede de nervos espinais e cranianos que ligam o cordão espinal e o cérebro ao resto do organismo. [2] Na Figura 2 encontram-se esquematizados estes dois sistemas.

2.2 O sistema nervoso central – da lesão à incapacidade de regeneração funcional

Tal como qualquer outro componente do organismo, o sistema nervoso está sujeito a sofrer lesões mais ou menos graves. Essas lesões podem ficar a dever-se a diversos factores, tais como infecções, doenças degenerativas, tumores ou traumas, entre outros. [1]

É, contudo, ao nível do SNC que as lesões apresentam consequências de maior gravidade. Tal facto está directamente associado com a incapacidade por parte do SNC de regenerar as lesões nele ocorridas, algo que no SNP já é passível de se verificar.

Quando no cordão espinal (que, como supracitado foi, é parte integrante do SNC) é infligida uma lesão, existe a possibilidade de se verificar a morte de células neuronais e a ruptura de axónios; tal facto irá criar uma barreira que interromperá a cadeia de transmissão dos impulsos eléctricos de neurónio para neurónio. Como consequência lógica, o cérebro deixará de permutar informação com uma determinada percentagem do organismo, percentagem essa que dependerá em grande parte da região do cordão espinal em que a lesão se deu. A Figura 3 mostra-nos que uma maior proximidade das lesões ao cérebro isolam-no de uma maior porção do organismo, fazendo com que a nível motor e sensitivo as consequências sejam mais graves.

Sabendo-se que esta lacuna regenerativa é um fenómeno muito próprio das lesões verificadas especificamente no SNC, importa tentar perceber o porquê de tal acontecimento. Embora muito esteja ainda por explicar, a formação de uma cicatriz colagenosa que impede a “auto-estrada sensorial” de ser restabelecida é uma das causas apontadas. [1] A Figura 4 ilustra esta situação.

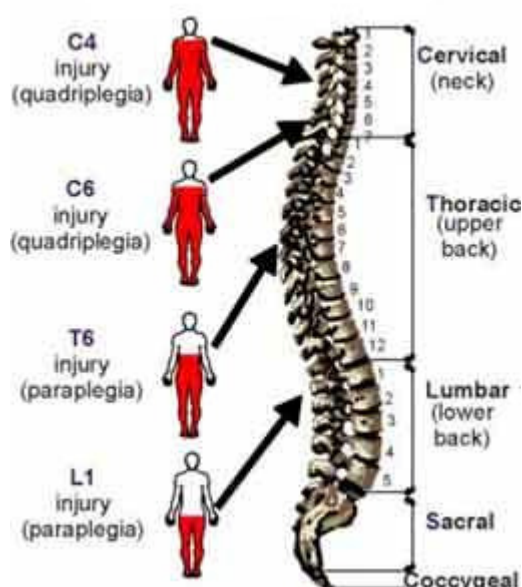


Figura 3 - Influência da localização de lesões no cordão espinal ao nível do tipo de sequelas causadas [4]

Outro factor conotado com a ausência de regeneração funcional de lesões ocorridas no SNC é a proliferação anormal de células de Schwann - as quais, ao invés de estarem associadas a qualquer mecanismo de regeneração funcional, promoverão um crescimento e regeneração nervosos que poderão provocar dor no paciente, sem que a nível funcional se verifique uma evolução positiva. [1]

Os esforços em resolver os problemas associados à regeneração do SNC e do SNP (que, apesar de se regenerar com maior facilidade, tem ainda muitos pontos de interrogação em torno do modo mais eficaz de promover essa regeneração), têm-se centrado em transplantes celulares, factores neurotróficos, enzimas ou anticorpos que neutralizem os inibidores de crescimento dos neurónios [1], implante de enxertos nervosos do próprio paciente [5], entre outros. O sucesso destas abordagens é muito relativo e, em certos casos, tem a si associadas diversas desvantagens, tais como uma perda sensorial no local dador, no caso do autoexcerto.

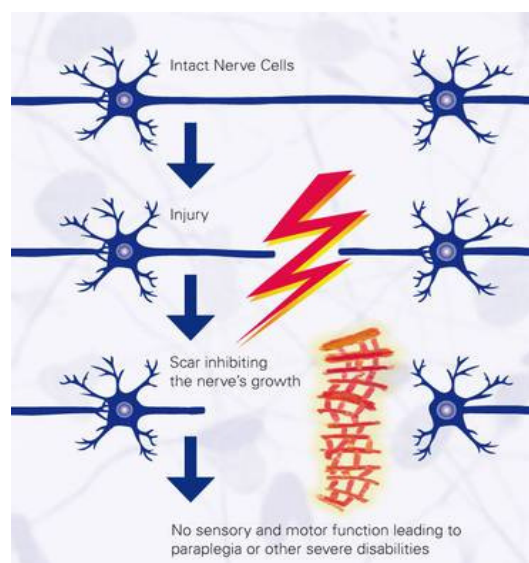


Figura 4 - Representação esquemática do processo de cicatrização colagenosa, passível de inibir a regeneração das células nervosas após uma lesão no SNC [4]

2.3 Dispositivo sintético auxiliar à regeneração nervosa

Uma das estratégias com vista a colmatar este défice regenerativo do SNC passa pela inserção no local da lesão de um dispositivo sintético como aquele que esquematicamente se apresenta na Figura 5, sendo a concepção de um dispositivo desta estirpe o objectivo último do projecto NERBIOS.

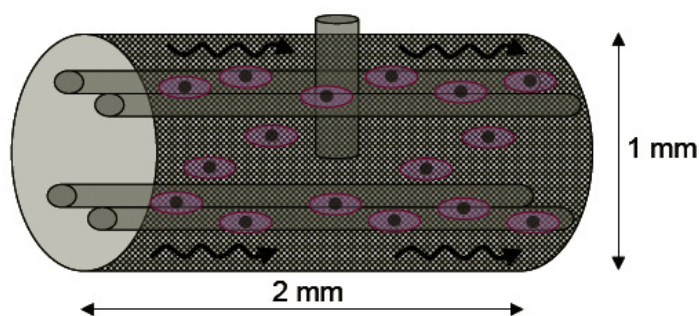


Figura 5 - Representação esquemática de um dispositivo sintético auxiliar à regeneração nervosa

Esta estrutura 3-D (*3-D scaffold*) deverá ser capaz de ligar fisicamente as duas extremidades nervosas rompidas pela lesão, funcionando como uma ponte orientadora que guiará o crescimento regenerativo dos tecidos nervosos. Ao mesmo tempo, interditará a zona em regeneração à invasão por células de Schwann e outros factores impeditivos da regeneração. As Figuras 6 e 7 ilustram esta situação.



Figura 6 - Representação de uma lesão no cordão espinal



Figura 7 - Representação da implantação de um dispositivo auxiliar à regeneração nervosa

Simultaneamente, o dispositivo deverá ser capaz de suportar e modular a regeneração das células nervosas através da aplicação de campos eléctricos, uma vez que estudos realizados demonstraram que a sua aplicação promove uma mais rápida e orientada regeneração das células nervosas que se encontrem sob o seu efeito. [6]

2.3.1 A escolha do material - sua determinância nas propriedades finais

Como é natural, existem determinadas propriedades que a estrutura 3-D deverá apresentar para que a sua funcionalidade vá de encontro ao esperado. É neste ponto que os materiais desempenham um papel fulcral: uma escolha e aplicação adequadas dos materiais que constituem o dispositivo são fundamentais para que as propriedades finais sejam as mais indicadas. Assim, a estrutura 3-D (e, conseqüentemente, o material que a constitui) deverá ser:

- **Biocompatível:** o material deverá ser, obviamente, biocompatível, de modo a não provocar efeitos nefastos ao sistema biológico que é o corpo humano, tais como reacções alérgicas, toxicidade local ou sistémica, necrose dos tecidos, etc. ^[7]
- **Elastomérico:** o material deverá conferir propriedades mecânicas apropriadas ao dispositivo, as quais, neste caso, se referem a um carácter elastomérico que permitirá ao dispositivo 3-D readaptar a sua forma consoante as condições impostas pelos tecidos circundantes. Assim, a rigidez é uma propriedade a evitar, devendo-se procurar ajustar as propriedades mecânicas do material de modo a que estas se assemelhem tanto quanto possível às da medula espinal.
- **Facilmente processável:** o material deverá ser passível de ser processado em formas que não produzam efeitos indesejados sobre os tecidos, nomeadamente aqueles que foram supracitados aquando da abordagem da biocompatibilidade.
- **Condutor eléctrico:** o material deverá apresentar uma condutividade eléctrica elevada, na medida em que o dispositivo auxiliar deverá suportar e modular o crescimento das células nervosas por acção da aplicação de um campo eléctrico. No caso específico do projecto NERBIOS, a condutividade mínima exigível seria de 0,001 S/cm ^[1], a qual deveria, à partida, ser suficiente para promover o crescimento orientado das células neuronais.
- **Poroso:** é ainda requerido que o dispositivo apresente porosidade, tanto longitudinal (de modo a permitir o avanço regenerativo das células neuronais na direcção correcta) como radial, a qual dará azo ao necessário intercâmbio de nutrientes e produtos metabólicos entre os novos tecidos localizados no interior da estrutura 3-D e o exterior.

2.4 Compósito PPy-P(TMC-CL)

Para responder convenientemente às propriedades anteriormente mencionadas, uma das soluções equacionadas passa por um bio-compósito de polipirrole (PPy) disperso numa matriz copolimérica de poli(carbonato de trimetileno-co- ϵ -caprolactona) (P(TMC-CL)). Vejamos alguns dos fundamentos que nos levaram a tal escolha.

Ambos os polímeros são, desde logo, biocompatíveis; a condutividade eléctrica será assegurada pelas nanopartículas de PPy, um polímero condutor que, contudo, é extremamente frágil do ponto de vista mecânico. Uma das hipóteses para que essa fragilidade não se verificasse passava pela modificação química do PPy, através da inserção de grupos pendentes na cadeia polimérica principal capazes de dar ao polímero maior flexibilidade. ^[8] No entanto, tal facto faria com que as ligações π -conjugadas se perdessem, as quais são, como veremos mais à frente, as grandes responsáveis pela elevada condutividade do PPy. Para além disso, não é passível de ser fundido (dado que se degrada antes de fundir) nem solubilizado pela maioria dos solventes, pelo que se trata de um polímero com uma processabilidade bastante limitada.

Para compensar este défice de processabilidade, o PPy será disperso na forma de nanopartículas numa matriz de P(TMC-CL), a qual conferirá ao compósito propriedades mecânicas aceitáveis (deverá torná-lo, como foi já dito, elastomérico) e permitirá processar o polímero. O P(TMC-CL), como veremos mais à frente, apresenta ainda a possibilidade de ajustar as suas propriedades mecânicas e a sua taxa de degradação de forma relativamente expedita, bastando para isso “jogar” com os teores dos homopolímeros que o constituem. Em traços gerais, pretende-se uma situação como a representada na Figura 8:

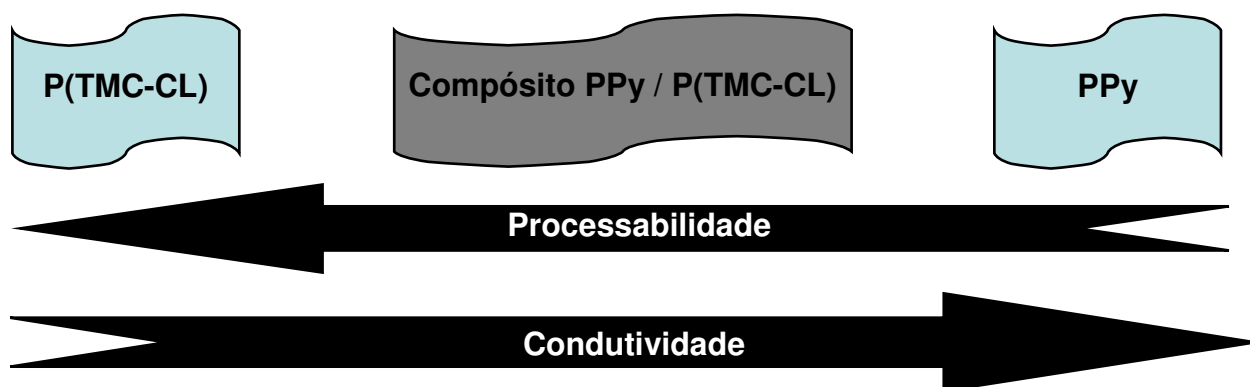


Figura 8 - Processabilidade vs Condutividade

Em termos de biodegradabilidade, o PPy não goza de tal propriedade. Quanto à matriz de P(TMC-CL), essa sim, é biodegradável, podendo o seu tempo de vida útil ser ajustado em função da evolução do processo regenerativo. Contudo, e por não estar plenamente clarificado qual o destino que as nanopartículas de PPy terão após a degradação da matriz, será preferível ajustar a biodegradabilidade para valores tão baixos quanto possível, de modo a que a difusão das nanopartículas de PPy pelo organismo não se processe ou que, pelo menos, tal seja retardado.

2.5 O polipirrole como biomaterial

2.5.1 Os prós

O PPy, um polímero com uma boa condutividade eléctrica, tem sido amiúde escolhido como candidato a material constituinte de dispositivos auxiliares à regeneração nervosa, assim como para outras aplicações biomédicas. Tal escolha, obviamente, não ocorre por mero acaso: para além das referidas condutividade eléctrica e facilidade de síntese, o PPy pode ter as características da sua superfície (molhabilidade, densidade de cargas por aplicação de campos eléctricos, etc.) moduladas, é biocompatível e apresenta ainda uma boa estabilidade química mediante diferentes ambientes, assim como uma boa estabilidade térmica.

2.5.2 Os contras

Contudo, e apesar destas vantagens, o PPy acarreta alguns problemas que urge contornar, tais como o facto de não ser biodegradável, a sua pouca flexibilidade e a sua dificuldade em ser processado no formato desejado, dado que é insolúvel nos solventes mais comuns e não pode ser fundido (decompõe-se antes de fundir); como tal, os métodos tradicionais de processamento de polímeros (que incluem o processamento do polímero em estado fundido ou o seu vazamento em solução) não podem ser executados.^[8] O PPy é ainda extremamente frágil.^[9]

2.6 O polipirrole – outras generalidades

2.6.1 O PPy como polímero condutor

O PPy é um material polimérico conotado com o grupo dos materiais poliméricos condutores, um grupo de materiais a que tem sido entregue uma cada vez maior atenção.^[10]

Sabendo-se que à própria definição de polímero está implícita a ideia de um material isolante, importa notar o que faz com que existam materiais poliméricos bons condutores eléctricos: tal se deve, basicamente, às ligações π -conjugadas estendidas que formam a cadeia polimérica, isto é, à alternância entre ligações duplas e simples ao longo da citada cadeia.

Nessas ligações duplas, os electrões π podem facilmente deslocar-se ao longo da cadeia, bem como ser removidos ou adicionados, pelo que há uma enorme facilidade para o polímero em alternar entre o estado oxidado e reduzido, como se pode ver na figura 9.

No fundo, haverá uma grande facilidade em deslocalizar os electrões ao longo da estrutura, sendo essa mobilidade de cargas que concederá ao polímero uma boa condutividade. Quanto maior for a cadeia de ligações π -conjugadas, maior a condutividade.

2.6.2 A polimerização do PPy – um processo oxidativo

Os monómeros constituintes do PPy (monómeros de pirrole, Py) apresentam como fórmula química C_4H_5N (Figura 10). Na Tabela 1 estão algumas das propriedades físicas do monómero:

Tabela 1 - Propriedades físicas do Py

Grandeza	Valor da grandeza
Massa molecular	67.09 g/mol
Densidade	0.967 g/cm ³
Ponto de fusão	-23 °C
Ponto de ebulição	129-131 °C

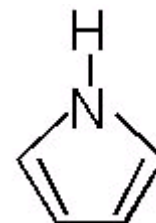


Figura 10 – Monómero de pirrole

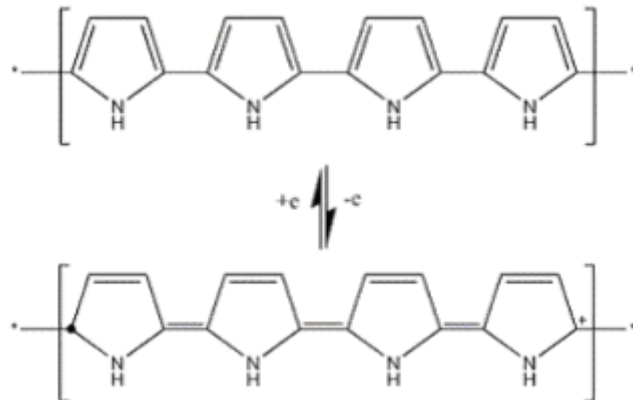


Figura 9 - Alternância entre os estados oxidado e reduzido do PPy^[9]

O PPy pode ser facilmente obtido por polimerização química ou por intermédio de uma polimerização electroquímica. Contudo, esta última peca pela parca quantidade de polímero obtida, na medida em que essa quantidade está limitada à área do eléctrodo em que o PPy se deposita, deposição essa que disponibilizará o PPy na forma de filme. Para além disso, só é possível depositar filmes com, no máximo, alguns microns de espessura. Por esse motivo, a obtenção de PPy em maiores quantidades aconselha a polimerização química oxidativa catiónica. ^[10]

Como o próprio nome indica, este processo envolve processos de oxidação (tal como, de resto, a polimerização electroquímica). Desse modo, há desde logo a realçar que na polimerização do PPy é necessária a intervenção de um oxidante, o qual oxidará o Py e torná-lo-á positivamente carregado. O desemparelhamento de electrões que se verifica ao nível dos monómeros fará com que eles se liguem quimicamente:

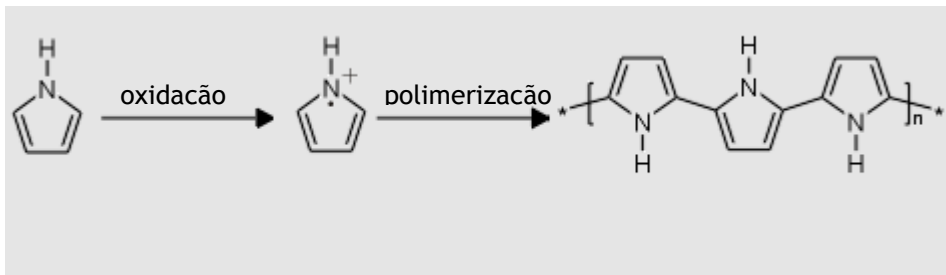


Figura 11 - processo de polimerização oxidativa do PPy

Uma vez formada a cadeia polimérica, o processo oxidativo prosseguirá, desta feita sobre as próprias cadeias poliméricas já formadas. Estas ficarão, obviamente, positivamente carregadas. Desse modo, do processo de polimerização do PPy consta também a incorporação de um anião, o qual funcionará como contra-íão, neutralizando as cargas. Esse contra-íão funcionará ainda como dopante, como veremos de seguida. O estado final das cadeias poliméricas de PPy será aquele que é representado esquematicamente na Figura 12, onde geralmente se conta um anião por cada três monómeros de Py.

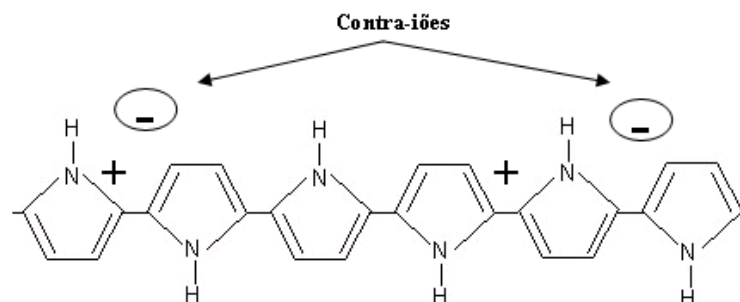


Figura 12 - Cadeia polimérica de PPy oxidada e com contra-íões

2.6.3 A polimerização do PPy – Importância do dopante e do oxidante

O anião dopante poderá provir de diferentes fontes: do próprio oxidante, do surfactante (de que falaremos mais à frente) ou mesmo da adição deliberada desse mesmo dopante à solução de polimerização. [12]

O dopante não serve apenas e só para neutralizar as cadeias poliméricas de PPy: a sua influência sobre diversas propriedades deste polímero é vastas vezes aproveitada para “moldar” as características do PPy da melhor forma possível, tendo em conta a aplicação para a qual o PPy é destinado. [9]

Como se disse, o oxidante adicionado fornece ele próprio o dopante ao polímero em diversos sistemas de polimerização. De entre os oxidantes mais usualmente utilizados na oxidação química destacam-se o H_2O_2 , o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e muitos tipos de sais contendo iões metálicos de transição, como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} , Mn^{7+} . [12] De entre estes últimos, o FeCl_3 será o oxidante mais citado pela bibliografia. A Figura 13 mostra-nos a reacção global de polimerização química do PPy com este oxidante:

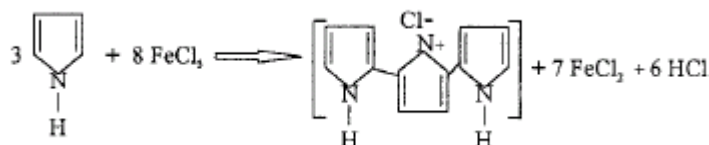


Figura 13 - Polimerização do PPy com o FeCl_3 como oxidante [12]

Como se pode constatar, o anião dopante é o Cl^- , o qual provém do oxidante utilizado. Note-se que existe também a possibilidade de o anião dopante (ou contra-ião) conter ferro, na forma de FeCl_4^- .

O oxidante utilizado influenciará, sobretudo, a condutividade e o rendimento da reacção, factores também influenciados pelo contra-ião dopante utilizado. Este último afecta também a morfologia, a estabilidade química e a processabilidade. A Tabela 2 realça o modo como diferentes oxidantes e aniões dopantes utilizados na polimerização química conduzem a rendimentos e condutividades substancialmente diferentes:

Tabela 2 - Influência do oxidante e do contra-íon no rendimento e na condutividade do PPy ^[13]

Oxidant (mol dm ⁻³)	Additive (mol dm ⁻³)	Yield (g)	Conductivity (S cm ⁻¹)
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0.1)		1.36	4.42
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0.1)	NaDBS (0.0225)	2.01	0.570
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0.1)	NaANS (0.024)	1.91	0.221
Fe ₃ (SO ₄) ₃ (0.1)		1.28	1.33
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (0.05) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0.05)	NaDBS (0.0225)	2.46	20.4
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (0.1)	NaDBS (0.0225)	2.44	26.1
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (0.1)	NaANS (0.024)	2.65	15.7
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (0.1)	NaAS (0.022)	2.24	40.7

2.6.4 Principais aplicações do PPy

Em termos de aplicações, o PPy encontra uso como biomaterial sob diversas perspectivas, nomeadamente como polímero condutor em estruturas compósitas poliméricas para regeneração nervosa. Para além disso, pode também ser usado para carregar e libertar biomoléculas ou certas substâncias no organismo, num processo comumente designado por “drug delivery”. Os biosensores são outra das aplicações em que o PPy é usualmente utilizado, sendo possível identificar a presença de determinadas moléculas através da medição da variação de condutividade do PPy. ^[10]

Fora do âmbito dos biomateriais, o PPy pode ser usado em revestimentos de protecção anti-corrosão, assim como em revestimentos anti-estáticos. ^[9]

2.7 O P(TMC-CL)

O P(TMC-CL) é um copolímero composto por blocos de TMC (trimetilcarbonato) e de CL (caprolactona). A Figura 14 mostra-nos a representação da estrutura do referido copolímero.

O P(TMC) é um polímero amorfo de elevado peso molecular, sendo bastante flexível e apresentando um comportamento elástico em termos mecânicos. Quando *in vivo*, a sua taxa de degradação é relativamente alta. ^[14]

A inclusão de monómeros de CL nas cadeias de P(TMC) (e

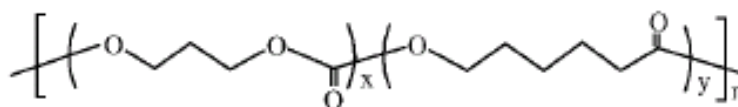


Figura 14 - Esquema representativo de uma cadeia polimérica de P(TMC-CL) ^[14]

consequente formação de um copolímero) permitirá ajustar a taxa de degradação do compósito, através da inclusão de um maior ou menor teor do referido monómero. O P(CL) apresenta uma taxa de degradação muito lenta, sendo ainda bastante resistente.

Jogar com os teores de CL e TMC no copolímero permitirá, pois, ajustar as suas propriedades térmicas e mecânicas, assim como a taxa de degradação. Para efeitos de um dispositivo sintético auxiliar à regeneração nervosa, um copolímero com um teor de CL elevado será o mais indicado, pois proporcionará um material com melhores propriedades mecânicas e que possibilitam preparar estruturas porosas ^[14].

2.8 Nanoestruturas – o porquê da sua importância

Por norma, diz-se que uma determinada partícula se encontra na escala nanométrica se pelo menos uma das suas dimensões não exceder os 100nm. Contudo, o conceito de nanopartícula não é unânime entre os vários autores, sendo por vezes considerada como estando na escala nanométrica partículas com mais de 100nm.

No âmbito deste trabalho, o interesse em que as partículas de PPy dispersas na matriz de P(TMC-CL) se encontrem nessa escala (ou, pelo menos, não muito afastadas dela) reside sobretudo na elevada área superficial e boa dispersão que se obtém, isto comparativamente a partículas de maiores dimensões. Essa maior área superficial, combinada com a elevada tendência das nanopartículas para se agregarem, fará com que o limite de percolação seja mais baixo do que aquele que teríamos no caso de estarmos perante partículas de maiores dimensões. Por outras palavras, teremos um bio-compósito condutor com um teor de PPy menor do que aquele que necessitaríamos se as partículas dispersas fossem maiores.

Numa situação ideal teríamos, pois, caminhos para a condução eléctrica formados por nanopartículas de PPy agregadas (percolação). Embora a agregação das partículas seja, como facilmente se subentende, um factor importante para que os ditos caminhos se formem, convém frisar que essa agregação deverá ser, por assim dizer, controlada. De outro modo, o nível de heterogeneidade seria tal que as nanopartículas de PPy não formariam caminhos contínuos ao longo da matriz, havendo interrupções desse caminho que sacrificariam a condutividade eléctrica. As Figuras 15.1 e 15.2 acabam por ilustrar aquilo que acabámos de descrever.

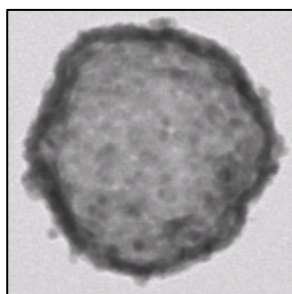


Figura 15.1 - Partícula não nanométrica

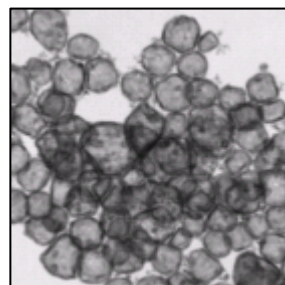
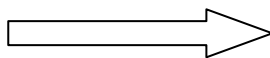


Figura 15.2 - Partículas nanométricas

A síntese das nanopartículas de PPy foi feita a partir de sistemas de polimerização em microemulsão, sendo deste assunto que falaremos a seguir.

2.9 Sistemas de emulsão

Porque a polimerização do PPy veio a ser realizada no seio de um sistema de microemulsão, convirá conhecer os fundamentos teóricos essenciais sobre estas e, numa perspectiva mais geral, sobre as emulsões.

2.9.1 O que é uma emulsão

De uma forma geral, uma emulsão pode ser definida como uma suspensão coloidal instável consistindo numa dispersão de um líquido num outro, sendo estes imiscíveis. Essa dispersão é promovida por uma substância designada por emulsionante ou surfactante ^[15].

Os líquidos imiscíveis são, geralmente, a água e um óleo, sendo que a dispersão poderá ser de óleo em água ou de água em óleo. Esta última, tendo como fase contínua um óleo, é designada por emulsão inversa.

2.9.2 O surfactante

Numa emulsão, o surfactante desempenha um papel preponderante, promovendo uma “miscibilidade macroscópica” entre as fases aquosa e orgânica. Tal é conseguido através da redução da tensão interfacial entre as duas fases e permite, em certa medida, controlar o tamanho das gotas da fase dispersa. O tipo de surfactante e a proporção entre as fases orgânica e aquosa ajudam ainda a definir o tipo de emulsão formada (inversa ou normal) ^[16].

As moléculas de surfactante caracterizam-se por possuir duas extremidades com diferentes comportamentos face às fases em presença, tal como demonstra a Figura 16.

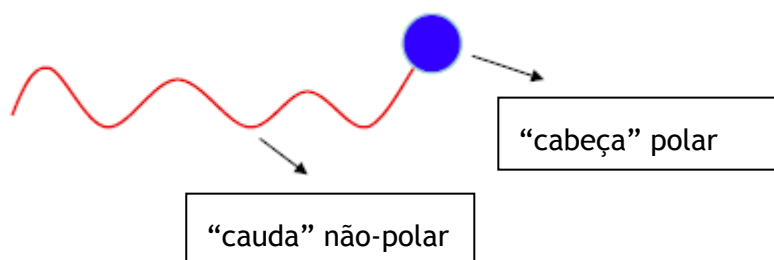


Figura 16 - Molécula de surfactante

A “cauda” não-polar consiste num longo hidrocarboneto, sendo solúvel em compostos orgânicos e insolúvel em água. A “cabeça” polar é precisamente o oposto, sendo solúvel em água e insolúvel em compostos orgânicos. Trata-se normalmente de um sal de sódio ou de potássio ^[15].

2.9.3 Formação da emulsão

A emulsão formar-se-á através de um mecanismo de fragmentação como aquele que é esquematicamente representado na Figura 17:

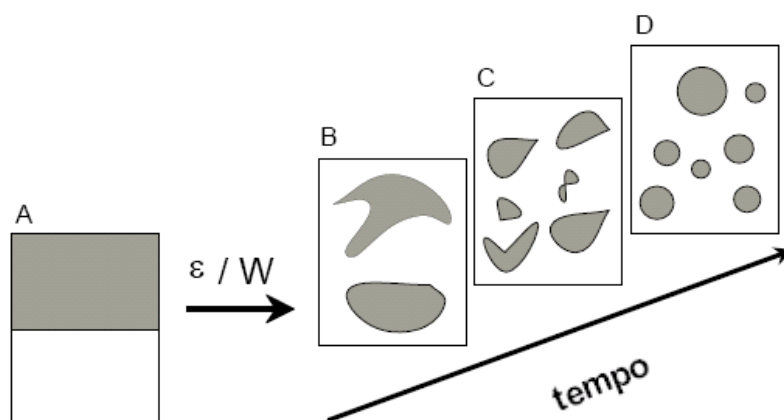


Figura 17 - Mecanismo de formação de uma emulsão por fragmentação [16]

O mecanismo é complexo na medida em que é influenciado por diversos factores: velocidade e duração do processo de fragmentação (relacionada com a agitação do sistema), viscosidade de ambas as fases, tensão interfacial e degradação do sistema após o processo de fragmentação parar.

A nível macroscópico, a emulsão apresenta um aspecto túrbido e opaco, devido à dispersão da luz pelas gotículas em presença. A nível microscópico, aquilo que acontece, em traços gerais, está exemplificado na Figura 18:

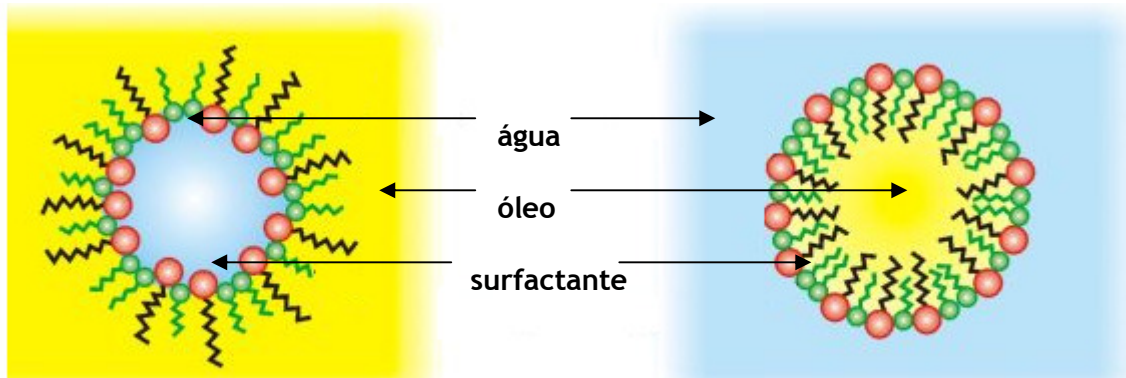


Figura 18 - representação esquemática de uma micela num sistema de emulsão

À esquerda: microemulsão inversa

Dado o carácter anfipático das moléculas de surfactante (isto é, a diferença de polaridades das duas extremidades e, por conseguinte, diferença de solubilidades em água e substâncias orgânicas), elas tenderão a formar casulos, designados por micelas, aprisionando no seu interior a fase dispersa. A concentração micelar crítica é a concentração mínima de surfactante necessária para que se formem as micelas.

2.9.4 O que é uma microemulsão

Embora a base teórica seja fundamentalmente a mesma, as microemulsões diferem das emulsões em alguns aspectos. O gráfico da Figura 19 enfatiza dois deles:

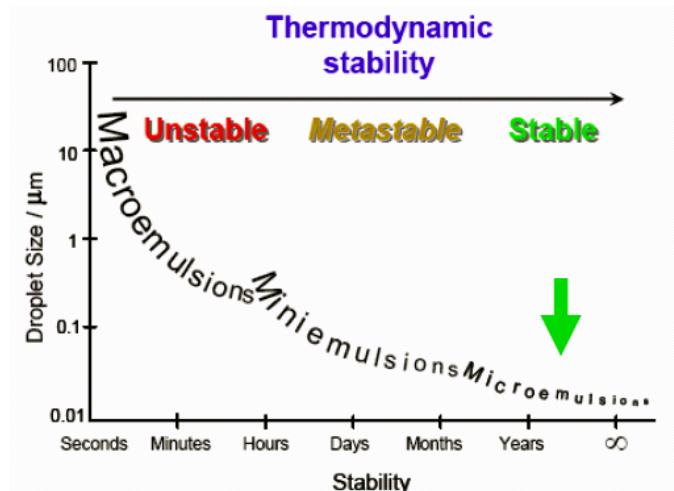


Figura 19 - Variação da estabilidade termodinâmica e do tamanho de gota de uma emulsão ao longo do tempo ^[16]

Como se pôde constatar, um sistema de microemulsão goza de estabilidade termodinâmica a partir do momento em que se forma, algo que não acontece com as emulsões. Essa estabilidade termodinâmica implica uma muito baixa tensão interfacial, a qual está relacionada com o modo como as micelas se predispõem, algo visível na Figura 20.

No fundo, numa microemulsão não existe propriamente uma fase dispersa e uma fase contínua – temos, isso sim, partículas de óleo envolvidas num processo dinâmico de coalescência/separação umas com as outras e partículas de água também elas em coalescência/separação ^[16].

O tamanho das partículas será menor nos sistemas de microemulsão: embora seja algo variável e não totalmente consensual, um sistema de microemulsão terá partículas da ordem dos 10nm, ao passo que os sistemas de emulsão se ficam pela escala micrométrica (entre 1 e 10 micrómetros). As miniemulsões, uma espécie de estado intermédio entre as emulsões e as microemulsões, apresentam tamanhos de partícula que rondam os 100nm. Contudo, e como foi dito, não há uma base clara de entendimento quanto aos limites em termos de tamanho de cada uma das classes, pelo que uma partícula de 100nm ou mais, por exemplo, pode ser considerada uma nanopartícula.

Um sistema de microemulsão requer uma quantidade de surfactante substancialmente maior, sendo também comum adicionar-se um co-surfactante que auxiliará na estabilização do sistema. Esse co-surfactante é habitualmente um álcool de cadeia curta.

Em termos de aspecto macroscópico, uma microemulsão é transparente, devendo ser teoricamente indiferenciável da água ao olho humano. ^[16]

2.9.5 Síntese de nanotubos em sistemas de microemulsão

Por vezes, a geometria que concede maior estabilidade ao sistema não obedece a um formato esférico. Jang et al ^[17] reportam a síntese de nanotubos de PPy num sistema de microemulsão inversa (técnica para a qual o trabalho realizado direccionou grande atenção e razão pela qual aqui a descrevemos). Esta geometria só foi possível de ser obtida devido à interacção entre as moléculas de surfactante, bis-2-etilhexil sulfocinato de sódio (AOT) e catiões Fe^{3+} provenientes da ionização do oxidante, o cloreto férrico. A Figura 21 facilita a compreensão do fenómeno:

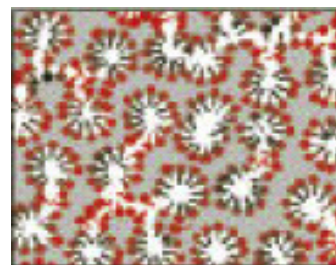


Figura 20 - Representação esquemática da estrutura de micelas em coalescência numa microemulsão ^[16]

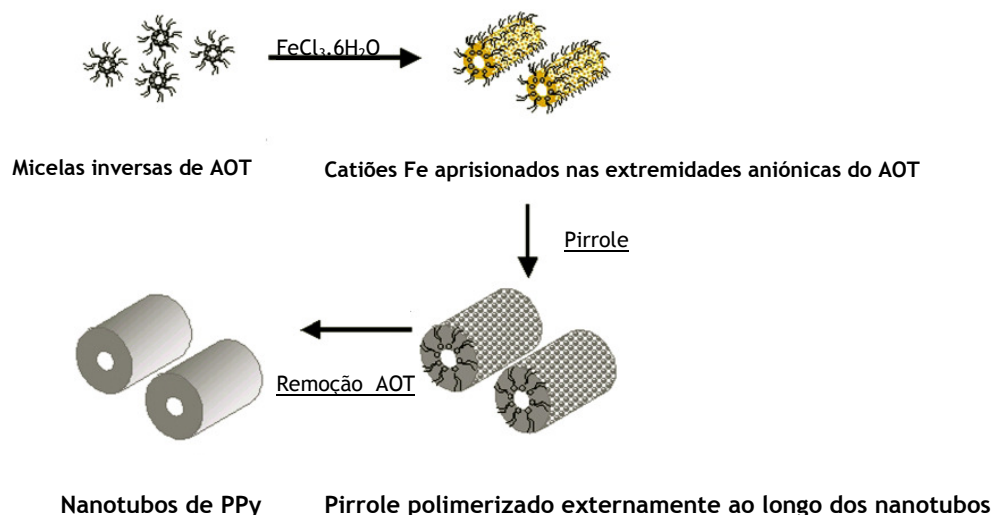


Figura 20 - Representação esquemática da formação de nanotubos de PPy em sistema de microemulsão inversa [17]

Após a formação das habituais micelas de surfactante, a adição do cloreto férrico aumentará a força iónica do solvente, ao mesmo tempo que diminui o valor da II concentração micelar crítica (concentração acima da qual são formadas as estruturas tubulares). O PPy formar-se-á em torno de uma estrutura tubular (onde as extremidades aniónicas do AOT captaram os catiões Fe^{3+} provenientes do oxidante), formando-se por fim nanotubos de PPy.

3. Materiais e Métodos

3.1 Síntese de PPy

Após um período inicial em que uma vasta panóplia de técnicas foi tentada e que, por uma razão ou por outra, foram descartadas antes mesmo de serem levadas suficientemente avante no seu estudo para aqui serem mencionadas, a síntese de PPy acabou por ser cingida a 2 métodos, os quais descreveremos de seguida.

3.1.1 Síntese de PPy-DBSA

Passemos então à descrição desta técnica, começando por fornecer os dados essenciais da mesma:

- **Artigo base:** técnica adaptada do trabalho de Han et al ^[18]
- **Tipo de microemulsão pretendida:** Água em óleo (microemulsão inversa)
- **Oxidante:** Persulfato de amónio (APS), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mL de solução a 2M, 6 mL a 1M e 12 mL a 0,5M))
- **Surfactante:** Ácido dodecilbenzenesulfónico (DBSA), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (volume correspondente a 0,00596 mol para uma relação molar surfactante/monómero de 1:1 e ajustado proporcionalmente para relações molares 2:1 e 3:1)
- **Co-surfactante:** Isopropanol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (4mL)
- **Monómero:** Pirrole (Py), $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (0,414mL)
- **Fase contínua:** Clorofórmio, CHCl_3 (30mL)
- **Fase dispersa:** Água (na forma de solução de APS)
- **Tempo de polimerização:** 12 horas
- **Temperatura de polimerização:** 5°C e temperatura ambiente
- **Tempo / temperatura de secagem:** 72 horas a 70°C

Refira-se que todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

Antes do início de qualquer sistema de polimerização, o monómero requeria um processo de purificação que o libertasse de impurezas de índole diversa, nomeadamente oligómeros de PPy entretanto formados ou outras impurezas de elevado ponto de ebulição, assim como alguma água que pudesse estar presente. Para tal, o pirrole era alvo de um

processo de destilação simples realizado num sistema de montagem como aquele que está representado na Figura 21:



Figura 21 - Esquema de montagem para destilação simples do Py

Após o processo de destilação, o monómero era conservado em recipiente fechado a -20°C , de modo a retardar o processo de oxidação do Py. A cor do monómero permitia aquilatar o seu maior ou menor grau de oxidação, permitindo também apurar o sucesso do processo de destilação (Figura 22):

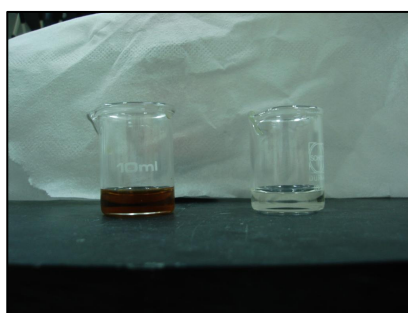


Figura 22 - diferença de aspecto entre Py destilado (à direita) e não destilado (à esquerda)

Seguia-se o vertimento para um frasco de volumes de DBSA correspondentes a $0,00596\text{ mol}$ (relação surfactante/monómero 1:1), $0,01192\text{ mol}$ (relação surfactante/monómero

2:1) ou 0,01788 mol (relação surfactante/monómero 3:1), segundo cálculos efectuados a partir da quantidade de Py que se iria adicionar.

Eram adicionados 30 mL de clorofórmio e, seguidamente, o oxidante: 3 mL de solução de APS 2M, 6 mL de solução de APS 1M ou 12 mL de solução de APS 0,5M.

Após cerca de 1 hora com agitação vigorosa, adicionava-se lentamente uma mistura de 0,414 mL de Py e de isopropanol. O volume de isopropanol incorporado na solução com o Py era o necessário para perfazer 4 mL de isopropanol, contando com o que havia sido adicionado juntamente com o DBSA, cujo reagente continha 30% deste álcool. A adição era feita gota a gota de forma muito lenta (ao longo de cerca de 20 minutos) (Figura 23).

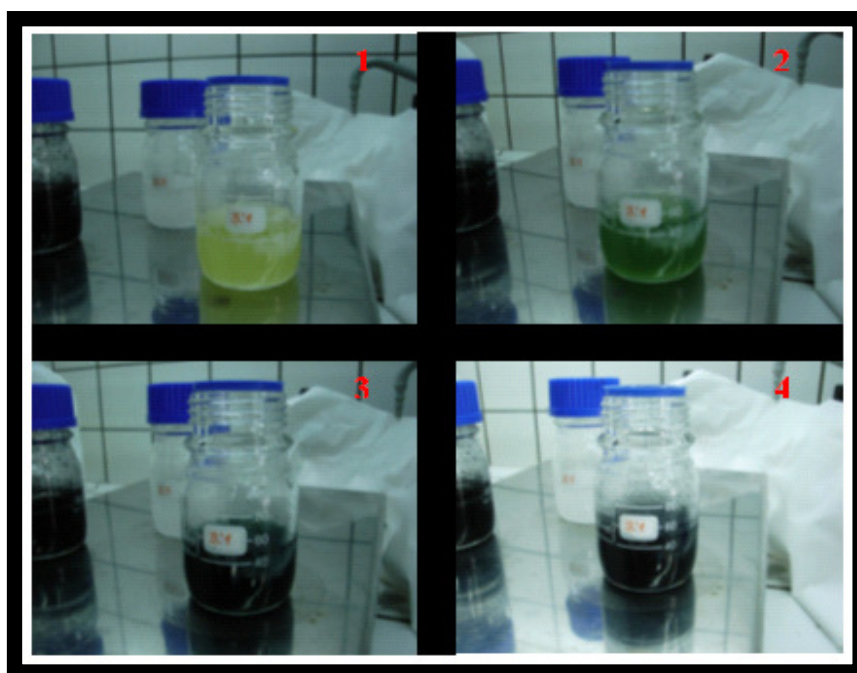


Figura 23 - Aspecto sequencial de um sistema de polimerização ao longo da adição gota a gota de Py

Após agitação forte por 12 horas (tempo de polimerização), o sistema era vertido para 400 mL de etanol para término do processo de polimerização.

O sistema era mantido em repouso durante cerca de 12 horas para precipitação/decantação.

Seguiu-se uma sequência de filtragens/lavagens do precipitado, sendo que cada lavagem durava 1 hora. Um total de 3 lavagens (água destilada metanol e acetona) era realizado. Se o pH da água de lavagem fosse idêntico ao da água destilada, a lavagem era dada por terminada.

O pó de PPy era posto a secar por 72 horas a 70°C, seguindo-se a moagem do pó e sua armazenagem.

Passaremos a designar o PPy proveniente de sistemas de polimerização assim realizados por **PPy-DBSA**. Esta designação está relacionada com o dador do contra-íão (o DBSA). A Figura 24 esquematiza as variáveis estudadas mais relevantes.

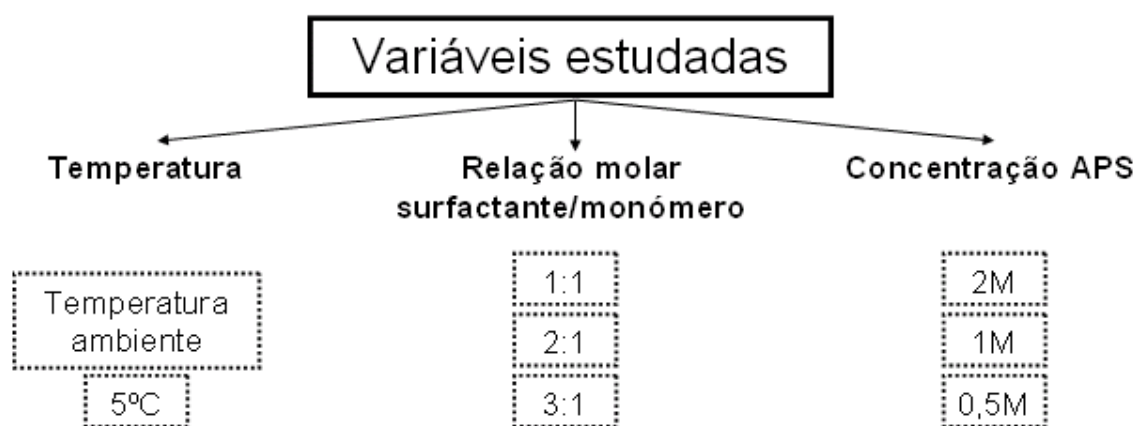


Figura 24 - Variáveis estudadas no âmbito da síntese do PPy-DBSA

3.1.2 Síntese de PPy-FeCl₃

Repetindo o resumo do processo já realizado para o PPy-DBSA, teremos:

- **Artigo base:** técnica adaptada do trabalho de Han et al ^[17]
- **Tipo de microemulsão pretendida:** Água em óleo (microemulsão inversa)
- **Oxidante:** Cloreto férrico hexahidratado, FeCl₃.6H₂O
- **Surfactante:** Bis-2-etilhexil sulfocinato de sódio, AOT (9g)
- **Monómero:** Pirrole (Py), C₄H₅N (0,5mL)
- **Fase contínua:** Hexano, CH₃(CH₂)₄CH₃ (40mL)
- **Fase dispersa:** Água (na forma de solução de FeCl₃)
- **Tempo de envelhecimento (aging time):** 2 horas e 5 dias
- **Tempo de polimerização:** 3 horas
- **Temperatura de polimerização:** 5°C e temperatura ambiente
- **Tempo de secagem:** 24 horas à temperatura ambiente, ao ar, seguido de secagem em vácuo por cerca de 24 horas

Inicialmente, o monómero era destilado do modo já descrito anteriormente.

9g de AOT eram então pesadas para um frasco, seguindo-se o vertimento de 40 mL de hexano para o frasco onde a polimerização iria ocorrer.

O sistema era agitado por aproximadamente 1 hora (tempo suficiente para garantir a total dissolução do AOT).

Era então adicionada uma massa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspondente a uma relação molar oxidante/monómero de 1:1 e, numa segunda abordagem, 2,4:1 O oxidante era aquecido até que formasse uma solução com a própria água de hidratação, sendo então adicionado ao sistema de polimerização. O sistema tornava-se rapidamente alaranjado até ficar amarelo opaco e com uma viscosidade elevada.

O sistema era vigorosamente agitado por 2 horas ou 5 dias (tempo de envelhecimento ou *aging time*)

Terminado o período de envelhecimento da microemulsão, 0,5 mL de monómero Py eram lentamente adicionados. À temperatura ambiente ou a 5°C , a polimerização dava-se por 3 horas.

Findo o processo de polimerização, o sistema era vertido para 500mL de etanol, ficando a precipitar durante a noite.

Seguiam-se filtragens/lavagens em etanol em ciclos de 5 minutos até que a solução de lavagem se apresentasse transparente.

O pó de PPy era seco ao ar por 24 horas, seguindo-se secagem em vácuo por mais 24 horas (no caso de se pretender usar o pó para fins de caracterização do próprio material e não para preparar compósitos) ou disperso em CHCl_3 imediatamente após lavagem, sem que o polímero fosse seco, de modo a que posteriormente a dispersão fosse usada na preparação de membranas compósitas.

Ao PPy obtido por este processo passaremos a chamar **PPy- FeCl_3** , aludindo ao fornecedor do contra-íão.

A figura 25 esquematiza as principais variáveis estudadas no âmbito da síntese do PPy- FeCl_3 .

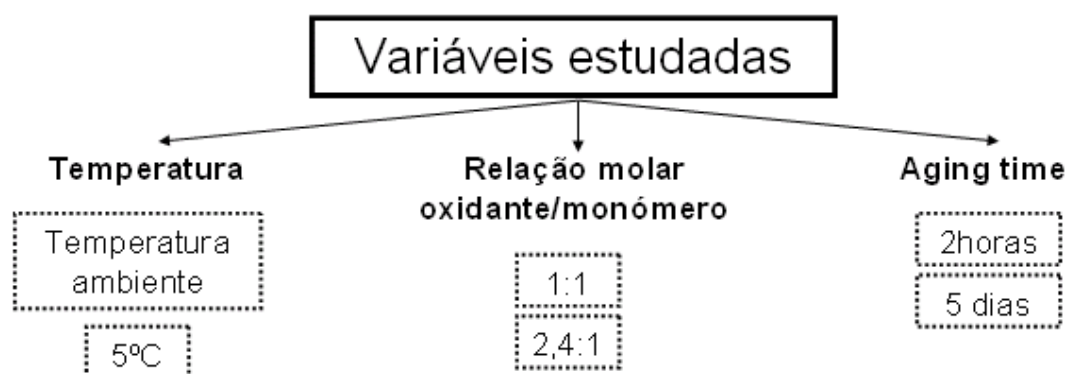


Figura 25 - Variáveis estudadas no âmbito da síntese do PPy-FeCl₃

3.2 Preparação de membranas compósitas

As membranas compósitas foram preparadas recorrendo a diferentes métodos. O método da evaporação do solvente foi o primeiro a ser ensaiado e foi aquele que, por fim, melhores resultados proporcionou. Este método será já de seguida descrito em maior detalhe.

Foi ainda estudado o método da co-precipitação por adição a um não-solvente, em que se procedia à precipitação simultânea de PPy e PCL por adição a um não-solvente seguida de prensagem a quente das fibras obtidas. Contudo, este método viria a ser descartado, pelo facto de não ter sido possível obter membranas simultaneamente condutoras, homogêneas e minimamente lisas (característica essencial para que, em etapas posteriores, se pudesse proceder a um eficaz revestimento com polilisina ou laminina, assim como para que pudesse ocorrer adesão celular às membranas). Por isso, daqui por diante, não mais mencionaremos este método.

O método das microesferas de PCL revestidas com PPy será igualmente descrito, apesar dos resultados provenientes deste método serem ainda preliminares (ainda que promissores).

3.2.1 Método da evaporação do solvente

Genericamente, este método consiste em preparar uma dispersão formada entre o polímero-matriz e o polímero a dispersar, dispersão essa realizada num solvente para o polímero-matriz (que, assim, se encontrará em solução) e que é não-solvente para o polímero a dispersar, o qual deverá estar tão homoganeamente distribuído quanto possível. Esta

dispersão será vertida para uma superfície lisa onde se dará a evaporação do solvente, obtendo-se assim o filme compósito final.

A escolha desta técnica como 1ª opção para a preparação de membranas compósitas condutoras teve sobretudo a ver com a facilidade de execução inerente ao processo, podendo obter-se membranas compósitas de forma relativamente expedita.

O PPy foi incorporado nas membranas compósitas através de uma dispersão de PPy em CHCl_3 preparada imediatamente após o término da lavagem de PPy, sem que o pó de PPy tivesse alguma vez sido seco. Evitava-se assim a aglomeração do pó de PPy.

Após garantir que o PPy se encontrava convenientemente disperso no solvente, era adicionado o PCL ou o P(TMC-CL), de forma lenta e faseada. A percentagem (massa/volume) de PCL ou P(TMC-CL) em CHCl_3 foi fixado em 2,5% após optimização do processo.

A mistura era deixada durante a noite com agitação, sendo por fim vertida para uma caixa de Petri, onde se tinha lugar a evaporação do solvente. Esquematizando as principais etapas do processo, teremos:

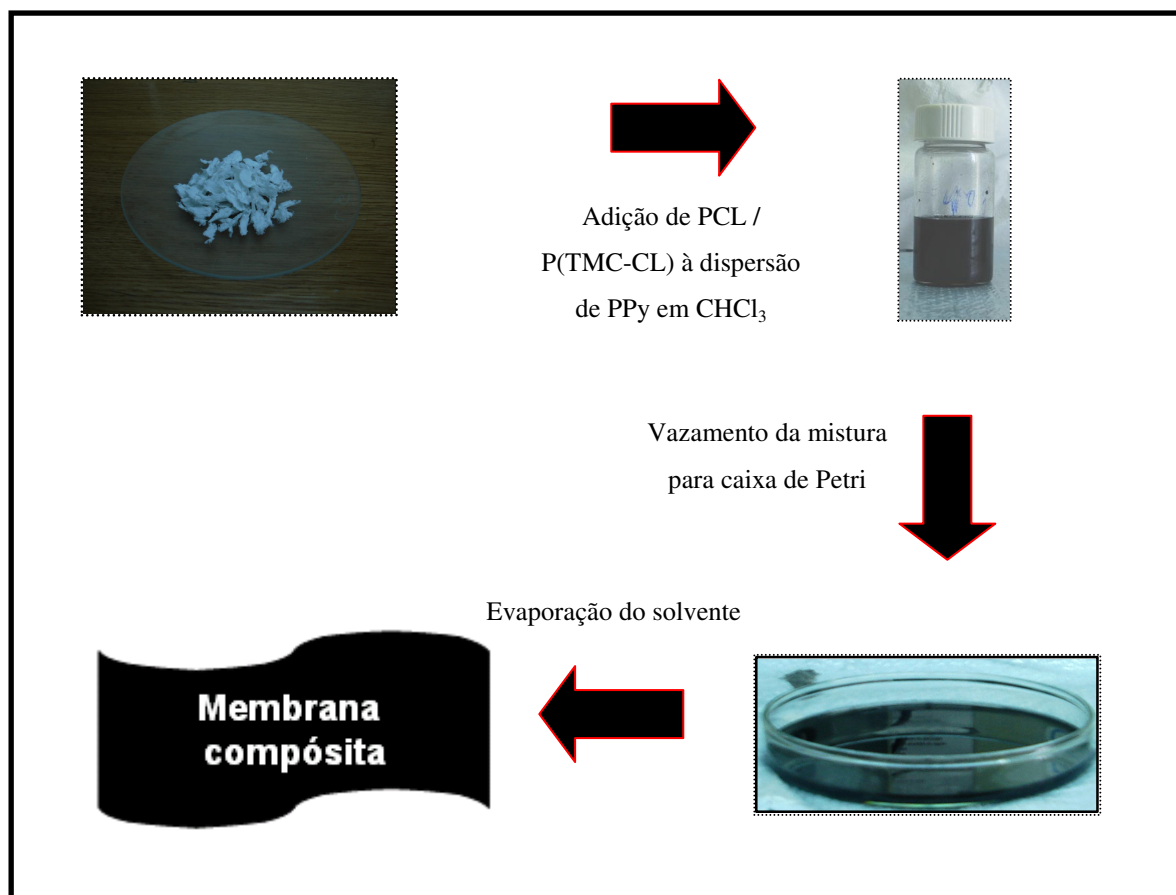


Figura 26 - Esquematização do processo de preparação de membranas compósitas através do método da evaporação do solvente

Foram preparadas membranas com teores de PPy em relação ao PCL / P(TMC-CL) entre 0% e 23% (massa/massa).

3.2.2 Método do revestimento de microesferas & prensagem a quente em molde fechado

Embora numa fase ainda precoce do seu estudo, iremos também referir esta metodologia, a qual se subdivide em 3 fases distintas: na primeira delas, foram preparadas microesferas de PCL segundo um processo esquematizado na figura 27 e descrito por Chen et al ^[19]:

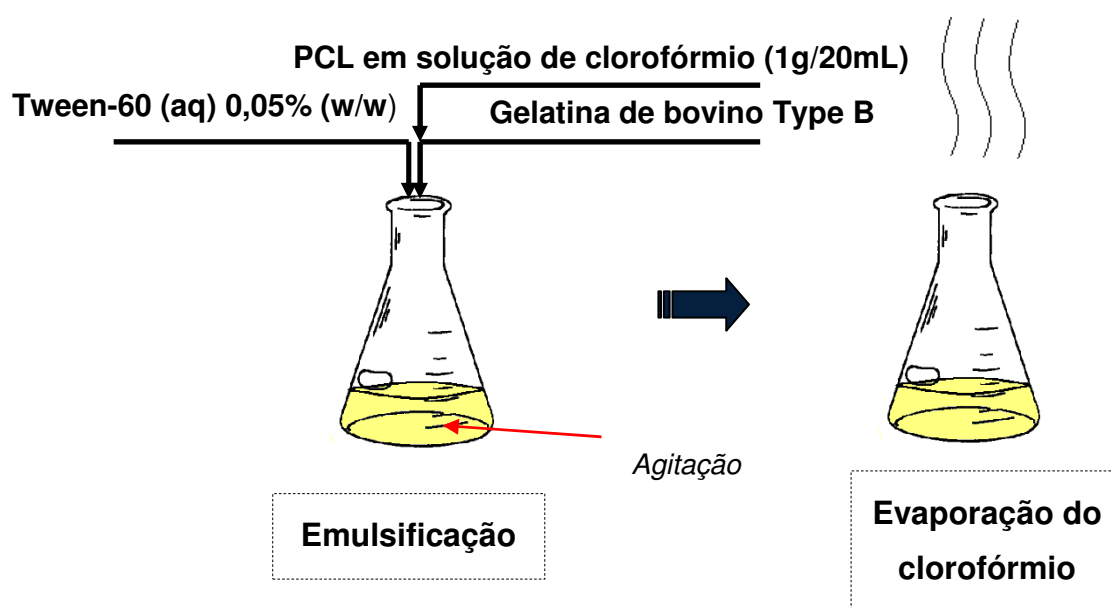


Figura 27 - Síntese de microesferas de PCL

Uma vez evaporado o clorofórmio, as microesferas eram lavadas com água destilada num processo cíclico de centrifugação/decantação/dispersão em água com agitação, processo este repetido até que a solução de lavagem se apresentasse transparente. As microesferas de PCL eram então dispersas em água e liofilizadas, sendo obtidas sob a forma de um pó branco.

Seguidamente, realizava-se o revestimento das microesferas com PPy segundo o processo esquematizado na Figura 28:

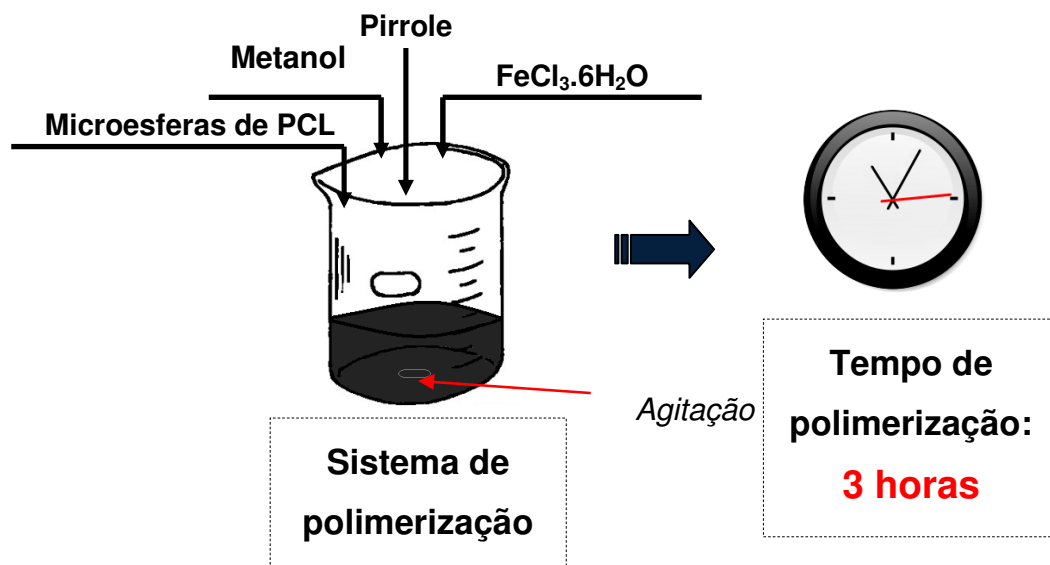


Figura 28 - Revestimento de microesferas de PCL com PPy

O teor teórico de PPy em relação ao PCL era de 5% (pressupondo um rendimento idêntico ao obtido no processo de síntese do PPy- FeCl_3 .)

Ao cabo das 3 horas de polimerização, as microesferas revestidas eram alvo de um processo de filtração e lavagem análogo àquele que era levado a cabo com o PPy. As microesferas eram secas em vácuo por não menos que 24 horas.

Na última etapa, as microesferas de PCL revestidas com PPy eram sujeitas a um tratamento de *melt pressing*, no qual eram sujeitas a moldação por compressão em molde fechado com uma temperatura de 100°C (acima da temperatura de fusão do PCL), obtendo-se assim uma fina membrana:

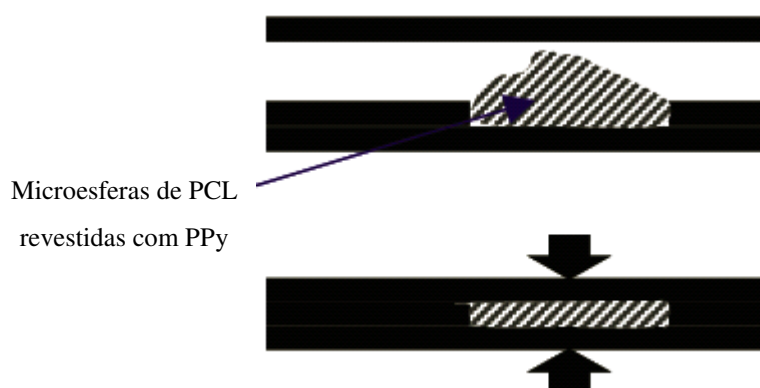


Figura 29 - Representação esquemática da prensagem a quente das microesferas revestidas com PPy

3.3 Técnicas de caracterização

Nesta secção iremos falar de algumas das técnicas de caracterização utilizadas, nomeadamente a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a microscopia electrónica de varrimento (SEM) a medição de condutividade pelo método de 4 pontas e a medição de potencial-zeta.

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O PPy foi caracterizado por FTIR, utilizando-se para tal o sistema Perkin Elmer 2000 FTIR/RAMAN representado na Figura 30:



Figura 30 - Sistema Perkin Elmer 2000 FTIR/RAMAN

Para análise do PPy, foi preparado um pequeno disco a partir de 200mg de brometo de potássio (KBr) e 2mg de PPy-DBSA. O pó de PPy foi homogeneamente misturado no KBr, seguindo-se a prensagem do pó em molde de diâmetro adequado e em prensa uniaxial. O disco assim obtido era sujeito a análise FTIR, obtendo-se espectros após realização de 100 varrimentos.

3.3.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

As amostras de PPy (tanto de PPy-DBSA como de PPy-FeCl₃) foram observadas em SEM num microscópio electrónico de varrimento de alto vácuo com como aquele que a Figura 31 nos mostra:



Figura 31 - Microscópio electrónico de varrimento de alto vácuo

Os pós de PPy foram observados, na maioria das vezes, sem qualquer tipo de tratamento adicional. Em algumas ocasiões, porém, foi realizado um revestimento de ouro para melhoria da qualidade das imagens obtidas. No PPy, a observação foi feita em baixo vácuo.

As superfícies dos filmes compósitos foram igualmente observadas com e sem revestimento de ouro. Na maioria das vezes, foi necessário recorrer ao modo de alto vácuo. Quanto à secção transversal dos filmes compósitos, estas foram preparadas cortando as amostras em azoto líquido, para que o corte das amostras não modificasse a estrutura.

3.3.3 Método das 4 pontas para medição de condutividade

Esta técnica foi utilizada para medir a condutividade do PPy e dos compósitos obtidos.

No caso do PPy, foram produzidos discos de 14 mm de diâmetro a partir de cerca de 100mg do respectivo pó de PPy, em prensa uniaxial. A pressão era aplicada por cerca de 30 segundos, sendo essa pressão de aproximadamente 200Kg/cm^2 . Os discos eram sujeitos a secagem em vácuo imediatamente antes das medições.

Os filmes compósitos eram ensaiados igualmente sob a forma de discos de 14 mm, sendo obtidos através do corte com ferramenta apropriada de porções circulares das membranas com o referido diâmetro.

As medições eram então levadas a cabo através do método das 4 pontas. Na Figura 32 podemos observar o esquema de montagem utilizado:

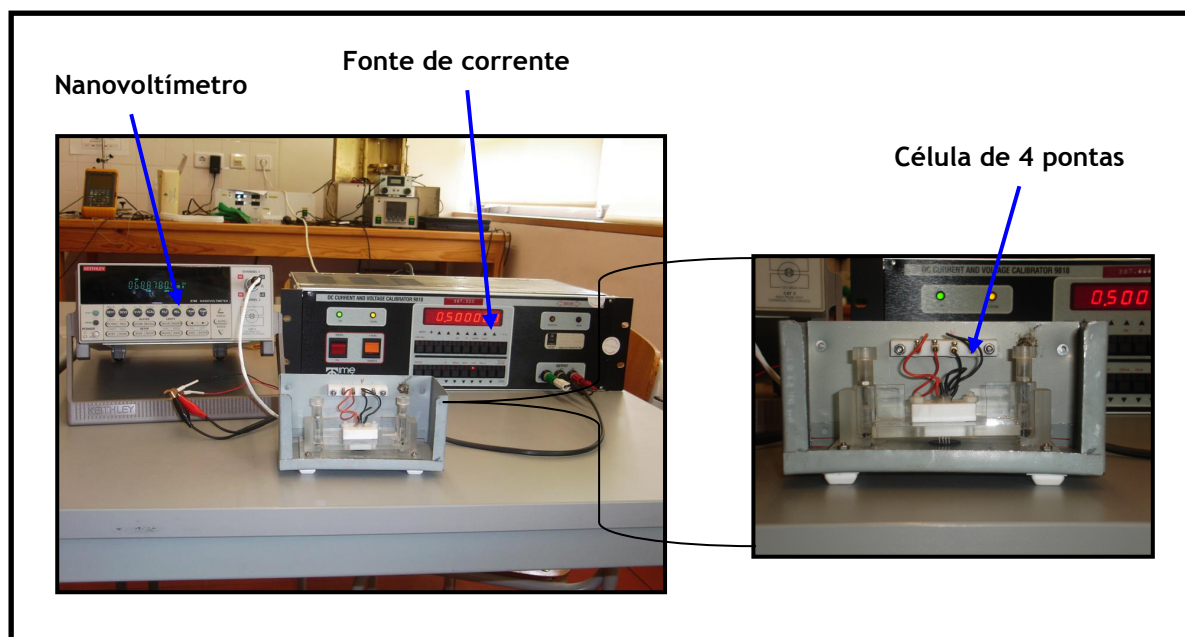


Figura 32 - Equipamento para medição de condutividade por método das 4 pontas

Genericamente, o método assenta na monitorização de conjuntos de valores de diferença de potencial (entre os 2 eléctrodos internos) e de intensidade de corrente (entre os eléctrodos externos) e na aplicação desses valores numa equação adequada à determinação da condutividade. A equação por nós usada é proposta por Giroto et al ^[20] e é a seguinte:

$$\rho = (V/I).w.F2$$

Em que “ ρ ” representa a resistividade do material, “V” representa a diferença de potencial, “I” a intensidade de corrente, “w” a espessura da amostra e “F2” um factor de correcção dependente da distância entre eléctrodos e do diâmetro da amostra. A condutividade é facilmente obtida através do inverso da resistividade assim calculada.

3.3.4 Medição de potencial-zeta

O potencial-zeta do PPy foi medido num equipamento Anton Paar Eka Electro Kinetic Analyzer, como aquele que a Figura 33 apresenta:



Figura 33 - Equipamento para medição de potencial-zeta

As medições foram feitas numa célula de pós adequada a amostras com tamanho de partícula não superior a 25 μm .

4. Resultados e discussão

Uma vez descritos os principais métodos e técnicas levadas a cabo no decurso deste trabalho, passemos à apresentação dos resultados mais relevantes que foram obtidos. Procederemos à discussão dos mesmos à medida que forem sendo apresentados.

4.1 Polipirrole

4.1.1 análise macroscópica e outras generalidades

Em termos macroscópicos, tanto o PPy-DBSA como o PPy-FeCl₃ apresentam um aspecto semelhante.

O PPy é tido como um polímero duro e frágil, apresentando uma cor preta.

Será de notar que, de entre as inúmeras sínteses de PPy realizadas, alguns sistemas de polimerização deram origem a pós de PPy mais ou menos frágeis (maior ou menor resistência à moagem). Por norma, o PPy-DBSA apresentava-se menos frágil, permitindo obter um pó mais fino, solto e menos denso. O PPy-FeCl₃, por seu turno, era normalmente mais duro e frágil, originando pós mais densos e de granulometria mais elevada. Tal corresponde a uma menor agregação por parte do primeiro PPy-DBSA. Contudo, entre sistemas de polimerização de um mesmo tipo de PPy, verificaram-se algumas diferenças em termos de densidade às quais não foi possível associar qualquer variável experimental.

4.1.2 Análise FTIR – identificação do polipirrole

O propósito quase exclusivo da realização da análise FTIR foi o de confirmar estarmos de facto perante polipirrole. Para tal, iremos confrontar os espectros FTIR obtidos com os consultados bibliograficamente, procurando identificar os picos característicos de PPy comuns a ambos os espectros.

Está longe de existir uma total unanimidade no que toca aos picos característicos do PPy, bem assim como ao significado de picos com igual número de onda em diferentes fontes bibliográficas. Assim sendo, vamos tomar como espectros FTIR de referência aqueles que são apresentados na bibliografia em que as sínteses de PPy foram baseadas.

Começemos por apresentar os espectros FTIR referentes ao PPy-DBSA e ao PPy-FeCl₃ sintetizado, representados nas figuras 34 e 35, respectivamente:

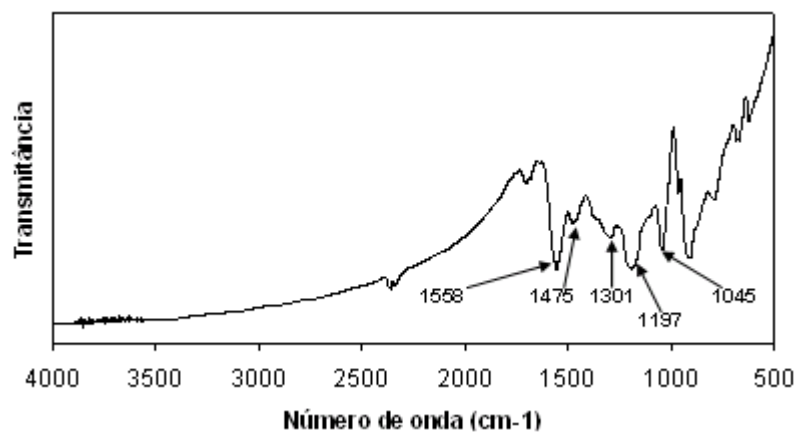


Figura 34 - Espectro FTIR relativo ao PPy-DBSA

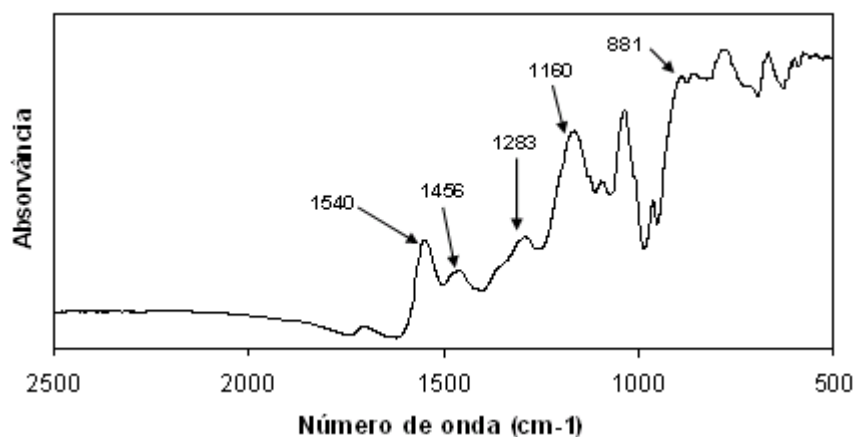


Figura 35 - Espectro FTIR relativo ao PPy-FeCl₃

Embora ambos os espectros sejam referentes a amostras de PPy, não seria de esperar que fossem obtidos espectros sobreponíveis, uma vez que o processo de polimerização foi diferente em cada um deles e o contra-íon incorporado também o foi, modificando comprimentos de ligação e originando diferentes picos.

Nas Figuras 36 e 37 apresentamos, respectivamente, o espectro FTIR referente ao método descrito por Han et al [18], correspondente ao PPy-DBSA, e o espectro FTIR relativo ao método de polimerização descrito por Jang et al [17], correspondente ao PPy-FeCl₃:

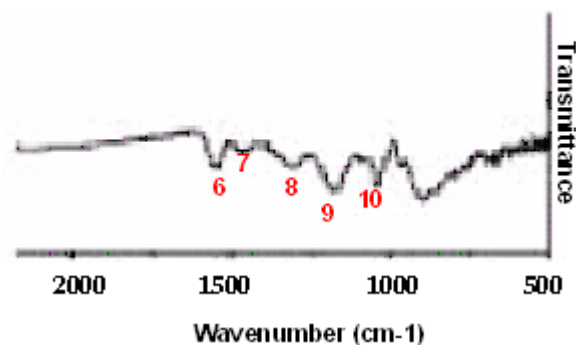


Figura 36 - Espectro FTIR relativo a PPy-DBSA sintetizado por método similar ao por nós usado

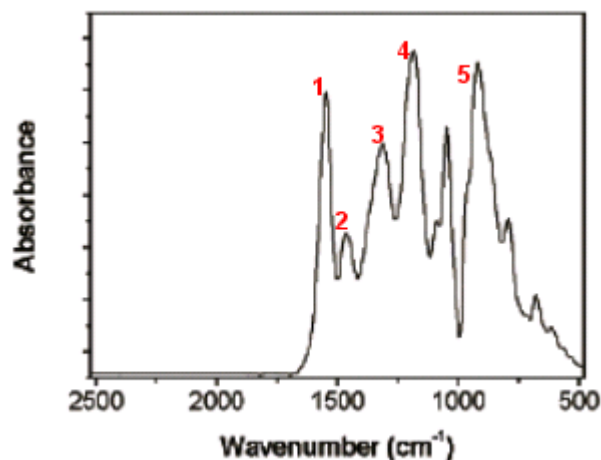


Figura 37 - Espectro FTIR relativo a PPy-FeCl₃ sintetizado por método similar ao por nós usado

Começando pelo PPy-DBSA, e apesar de o espectro de referência não ser de fácil leitura, uma análise visual cuidadosa permite-nos constatar que os picos característicos referidos por Han et al ^[18] estão presentes no espectro FTIR por nós obtido. Fazemos a respectiva correspondência:

- 10** – 1045 cm⁻¹ -> vibrações planares =C-H
- 9** – 1197 cm⁻¹ -> estiramento das ligações C-N
- 8** – 1301 cm⁻¹ -> vibrações planares =C-H
- 7** – 1456 cm⁻¹ -> estiramento das ligações C-N dos anéis da cadeia de PPy
- 6** – 1540 cm⁻¹ -> estiramento das ligações C-C dos anéis da cadeia de PPy

É possível notar que as relações de intensidade entre alguns dos picos não são exactamente as mesmas em ambos os espectros, mas o número de onda dos referidos picos varia muito pouco, pelo que foi possível identificar os picos característicos do PPy-DBSA.

De um modo análogo, verificamos também que o espectro FTIR por nós obtido para o PPy-FeCl₃ apresenta os picos característicos apontados por Jang et al ^[17] e passíveis de serem observados na Figura 33. Assim:

- 5** – 881 cm^{-1} -> vibrações =C-H
- 4** – 1160 cm^{-1} -> vibrações planares =C-H
- 3** – 1283 cm^{-1} -> vibrações planares =C-H
- 2** – 1475 cm^{-1} -> estiramento das ligações C-N dos anéis da cadeia de PPy
- 1** – 1558 cm^{-1} -> estiramento das ligações C-C dos anéis da cadeia de PPy

Apesar desta correspondência entre os picos característicos presentes nos espectros do PPy obtido e da bibliografia, existem, como foi já dito, diferenças ao nível das relações de intensidade de alguns picos, assim como ligeiros deslocamentos de alguns picos característicos. Tal pode ficar-se a dever, por exemplo, a diferenças na preparação das amostras ou no método analítico usado, uma vez que a própria técnica FTIR admite a análise por Reflectância Total Atenuada (ATR), Espectroscopia de Absorção/Reflexão no Infravermelho, etc. No caso específico do PPy-DBSA, o método de síntese original foi modificado (para possibilitar a técnica da co-precipitação, a metodologia adoptada contemplava o clorofórmio como fase orgânica da microemulsão e não o isooctano, como indicava a bibliografia), pelo que as diferenças entre os espectros podem também passar por aí.

Contudo, e em suma, podemos afirmar que os picos característicos do PPy foram identificados nos espectros FTIR obtidos, confirmando-se o material polimerizado como sendo PPy.

4.1.3 PPy-DBSA

A partir deste ponto, por questões de mais fácil associação de resultados, iremos primeiramente agrupar os resultados de acordo com o tipo de PPy e não com o tipo de análise efectuada.

4.1.3.1 Análise SEM/EDS – determinação do tamanho de partícula, estrutura e composição elementar química do PPy

Em termos de estrutura, o PPy-DBSA não registou alterações significativas quando determinados parâmetros do processo de polimerização eram modificados. Assim, e salvo um maior ou menor grau de agregação, a estrutura do PPy-DBSA era como aquela que se

apresenta na Figura 38. Na Figura 39, apresentamos a estrutura do PPy-DBSA sintetizado por Han et al [18].

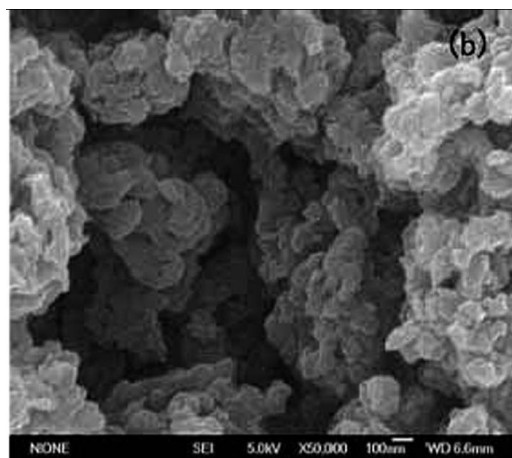
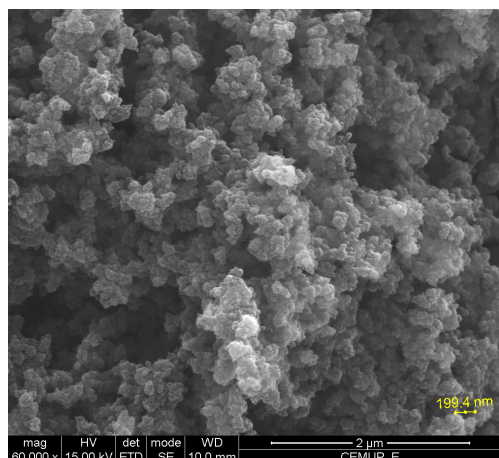


Figura 38 - Imagem SEM de nanopartículas de PPy-DBSA

Figura 39 - Imagem SEM de nanopartículas de PPy-DBSA [18]

Embora não nos tenha sido possível obter imagens de idêntica ampliação, é possível verificar que o tipo de estrutura por nós obtida é similar à que a bibliografia apresenta, com partículas de geometria arredondada formando *clusters* e de tamanho individual que não ultrapassa os 200nm.

Na figura 40 podemos observar um espectro EDS de PPy-DBSA.

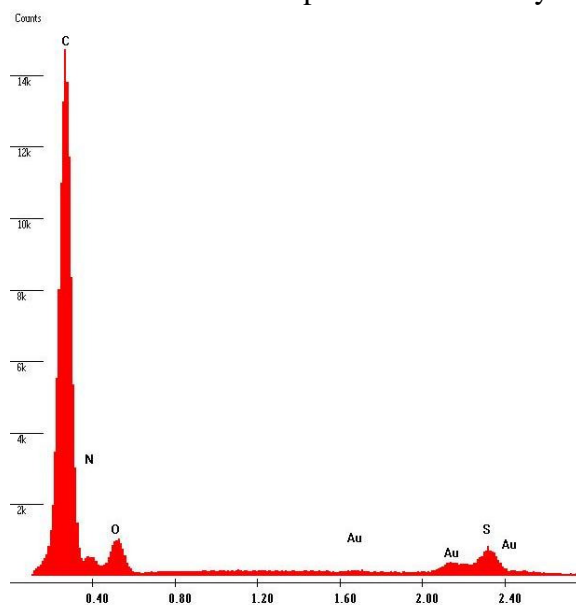


Figura 40 - Espectro EDS de PPy-DBSA

Nele, podemos identificar os picos correspondentes ao carbono e ao azoto (que integram a cadeia polimérica principal de PPy) e ainda picos de enxofre e de oxigénio, os

quais deverão ser referentes ao contra-íão incorporado (proveniente da dissociação do DBSA).

4.1.3.2 Medição da condutividade do PPy-DBSA

A condutividade do PPy-DBSA foi otimizada de acordo com 3 parâmetros: Relação molar surfactante/monómero, temperatura de polimerização e grau de diluição do oxidante (persulfato de amónio). As Figuras 41, 42 e 43 mostram a influência de cada um destes factores:

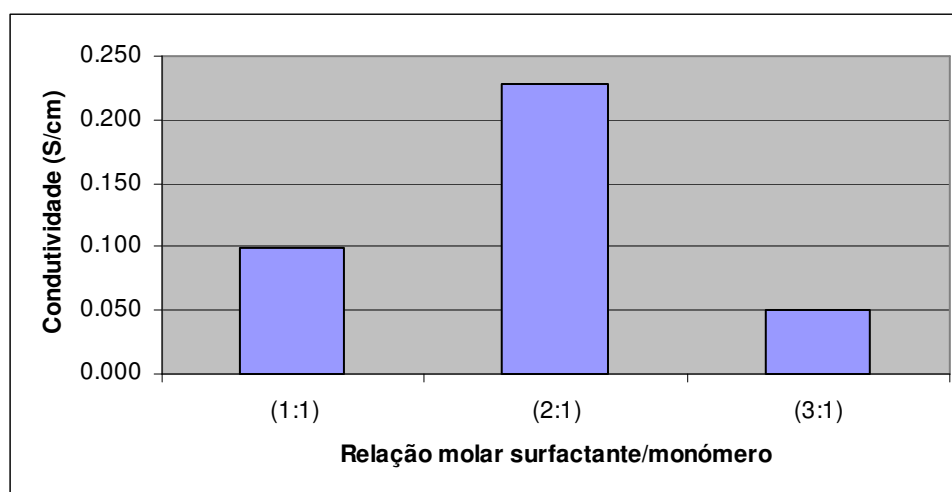


Figura 41 - Influência da relação molar surfactante/monómero na condutividade

Segundo Han et al ^[18], com uma relação 3:1, a quantidade de DBSA é demasiada e formar-se-á algo semelhante a um envelope protector em torno das cadeias poliméricas que diminuirá a condutividade eléctrica (uma vez que a ligação entre as diferentes cadeias é cortada). Assim sendo, uma relação molar entre surfactante e monómero de 2:1 otimizará a condutividade neste aspecto, a qual não ultrapassava os 0,25 S/cm. A partir desta altura, todos os sistemas de polimerização de PPy-DBSA foram realizados com este rácio.

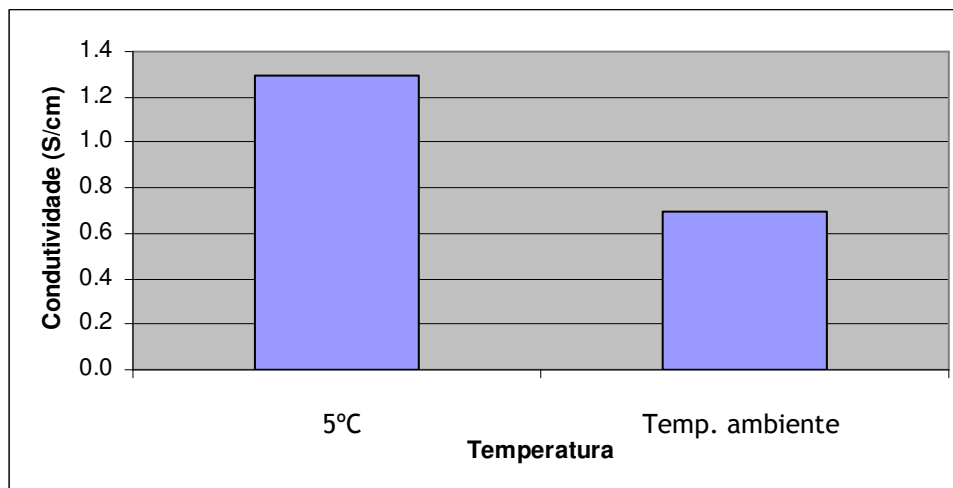


Figura 42 - Influência da temperatura na condutividade

Uma polimerização a baixa temperatura permite atingir condutividades da ordem de 1,3 S/cm. Ainda de acordo com Han et al ^[18], uma das razões para este facto prende-se com a influência da baixa temperatura de polimerização na velocidade da reacção, a qual é diminuída e permite que as cadeias poliméricas se ajustem e alinhem mais facilmente, aumentando a condutividade.

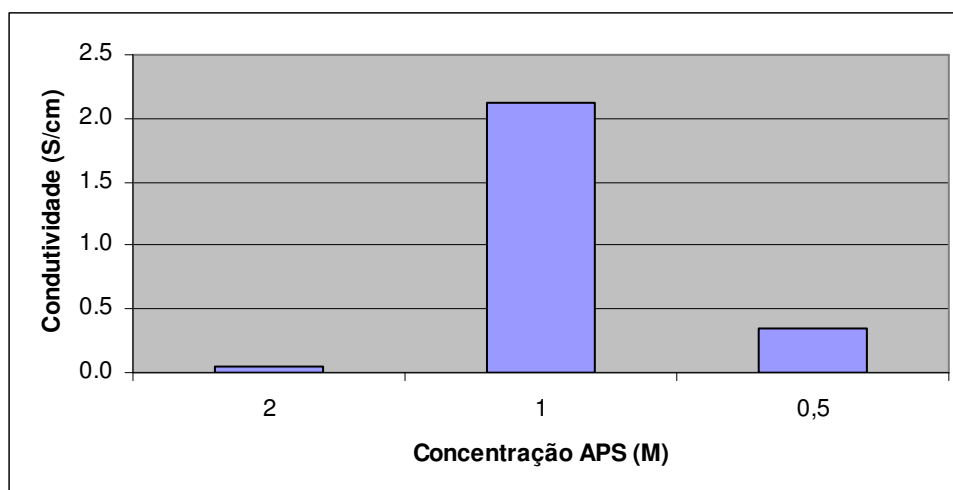


Figura 43 - Influência da concentração de APS na condutividade

Por fim, ajustando a concentração de oxidante de 2M para 1M, a condutividade atinge valores de 2S/cm. Apesar de a concentração ser menor, a quantidade de APS que entra no sistema mantém-se, dado que a diminuição da concentração foi feita por diluição. Por isso, e levando em linha de conta que a precipitação de APS foi sempre um dos grandes problemas

deste processo, é possível que uma maior quantidade de água diminua a quantidade de precipitado e disponibilize mais oxidante para que a polimerização ocorra.

Contudo, este sistema de polimerização apresentava grandes pechas ao nível da reprodutibilidade de resultados, não só em termos de condutividade como em termos de rendimento. Para além disso, os valores de condutividade das membranas em que o PPy-DBSA era usado, não eram satisfatórios. Enveredou-se, por isso, para a síntese do PPy por uma outra via.

4.1.4 PPy-FeCl₃

4.1.4.1 Análise SEM/EDS – determinação do tamanho de partícula, estrutura e composição elementar química do PPy-FeCl₃

De acordo com a bibliografia de referência, ^[17] condutividades até 30S/cm seriam passíveis de ser obtidas com a síntese de nanotubos de PPy. Para além disso, e dado que a aplicação de PPy-DBSA na preparação de membranas compósitas estava a redundar na maioria das vezes em enormes perdas de condutividade relativamente à inicial, apostou-se numa estrutura tubular como forma de mais facilmente estabelecer os caminhos de condução da corrente eléctrica (percolação).

Contudo, como se veio a verificar, obter uma estrutura 100% tubular revelou-se uma tarefa praticamente impossível. Na maioria dos sistemas de polimerização, a estrutura apresentava-se como uma mescla de partículas tubulares com outras esféricas, sendo que estas últimas surgiam invariavelmente em maior número.

Considerando que a formação das estruturas tubulares tem o seu início imediatamente após a adição do oxidante (Ver Figura 21), aumentar o período de tempo mediado entre essa adição e a adição de pirrole (tempo de envelhecimento ou *aging time*) promoveria, à partida, a formação de estruturas tubulares em maior escala. Assim, e após alguns testes preliminares, realizaram-se sistemas de polimerização com tempos de envelhecimento extremos: 2 horas e 5 dias. As imagens SEM patentes na figura 44 mostram bem as diferenças estruturais entre ambos os pós de PPy provenientes destes sistemas:

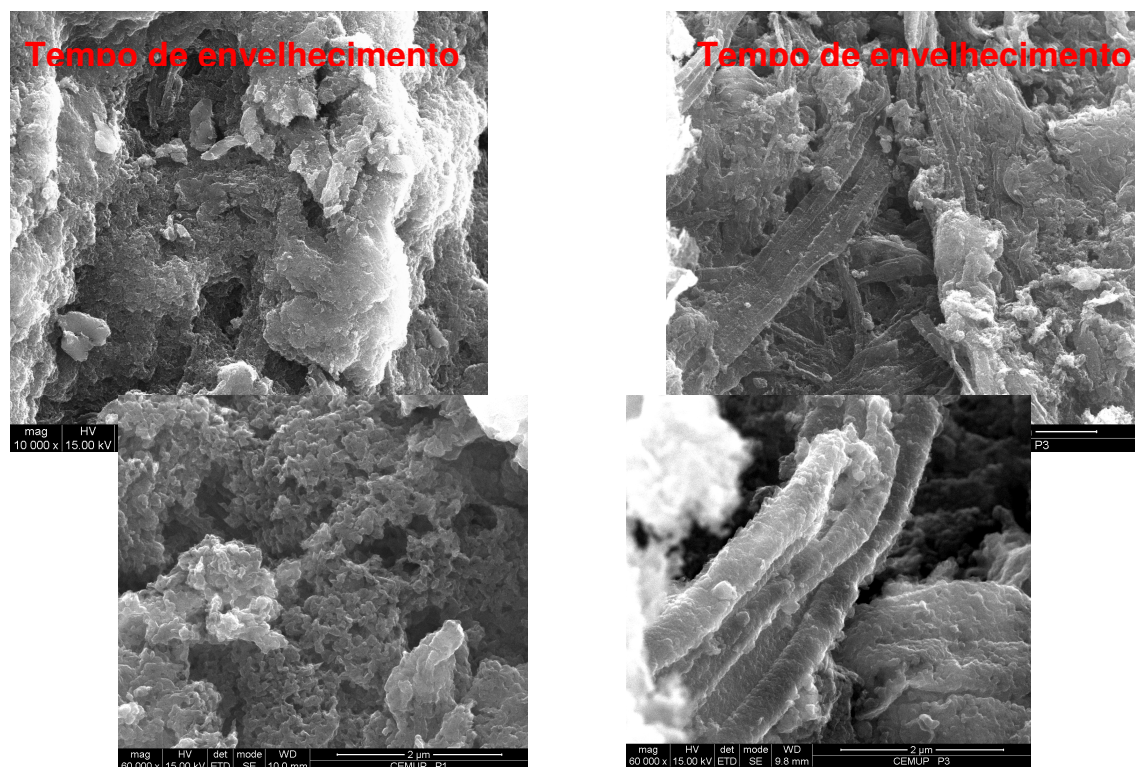


Figura 44 - Influência do tempo de envelhecimento no tipo de estrutura do PPy-FeCl₃

Como se pode constatar, após 2 horas de envelhecimento, não terá havido tempo suficiente para que as micelas se alongassem, o que fez com que a polimerização se desse em estruturas de formato aproximadamente esférico.

Após 5 dias, é possível observar a presença de um misto de partículas tubulares com partículas esféricas. Ambas as imagens são representativas daquilo que era possível observar em toda a amostra.

No entanto, apesar do aumento do tempo de envelhecimento jogar a favor do aumento do teor de nanotubos, outros factores existem que podem ter estado na origem da inibição da formação de nanotubos: sabendo-se que a quantidade de FeCl₃ é determinante para que seja atingida a segunda concentração micelar crítica, ensaiou-se um aumento da quantidade de oxidante, passando de uma relação molar oxidante/monómero de 1 (a indicada pela bibliografia de referência no caso da síntese do PPy-FeCl₃) para 2,4 (uma relação molar oxidante/monómero indicada amiúde na bibliografia para sistemas de polimerização de PPy). No entanto, tal ajuste não promoveu quaisquer tipo de melhorias no que à quantidade de nanotubos na estrutura diz respeito.

Por fim, e equacionando a possibilidade de o processo de secagem estar de algum modo a promover uma forte agregação das partículas de PPy, optou-se por liofilizar uma

dispersão de PPy em água logo após a sua lavagem, sem deixar que o pó secasse. A estrutura obtida foi aquela que a Figura 45 evidencia:

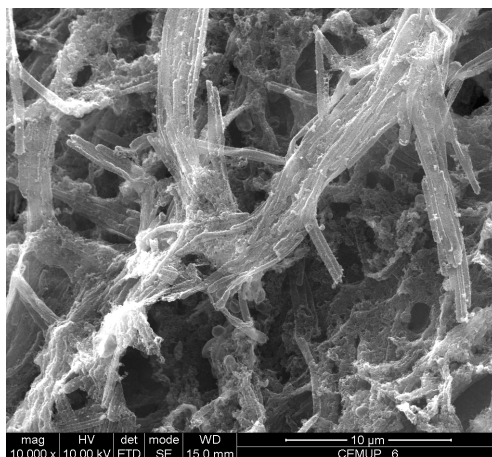


Figura 45 - Estrutura de PPy-FeCl₃ liofilizado

A estrutura obtida foi, pois, quase toda ela formada por nanotubos, provando-se que o método de secagem é realmente importante no que toca à estrutura formada. Mais relevo este facto ganha se atendermos a que o PPy apresentado na Figura 45 teve um tempo de envelhecimento de 2 horas, parecendo ficar demonstrado que o método de secagem é mesmo mais relevante que o próprio tempo de envelhecimento. Provavelmente, com a liofilização, o solvente/água é removido de forma a não dar tempo a que os nanotubos se agreguem – daí a estrutura aberta e com um alto teor de nanotubos apresentado na Figura 45. Num processo de secagem “convencional” (ao ar ou com temperatura), os nanotubos têm tempo suficiente para se agregarem fortemente, fundindo-se numa massa como aquela que a Figura 44 documenta.

De qualquer forma, este resultado foi obtido numa fase adiantada do trabalho, pelo que existem ainda alguma optimização a ser feita no que ao processo de secagem do PPy diz respeito.

4.1.4.2 Determinação da condutividade eléctrica do PPy-FeCl₃

Contrariamente ao que acontecia com o PPy-DBSA, a condutividade do PPyFeCl₃ era extremamente reprodutível, rondando 1S/cm para praticamente todos os sistemas de polimerização executados à temperatura ambiente (salvo algumas excepções). O teor de nanotubos na estrutura não aparentou ter qualquer efeito sobre a condutividade. De resto, de entre as alterações promovidas, apenas a temperatura teve um efeito positivo na condutividade, como atesta a Figura 46:

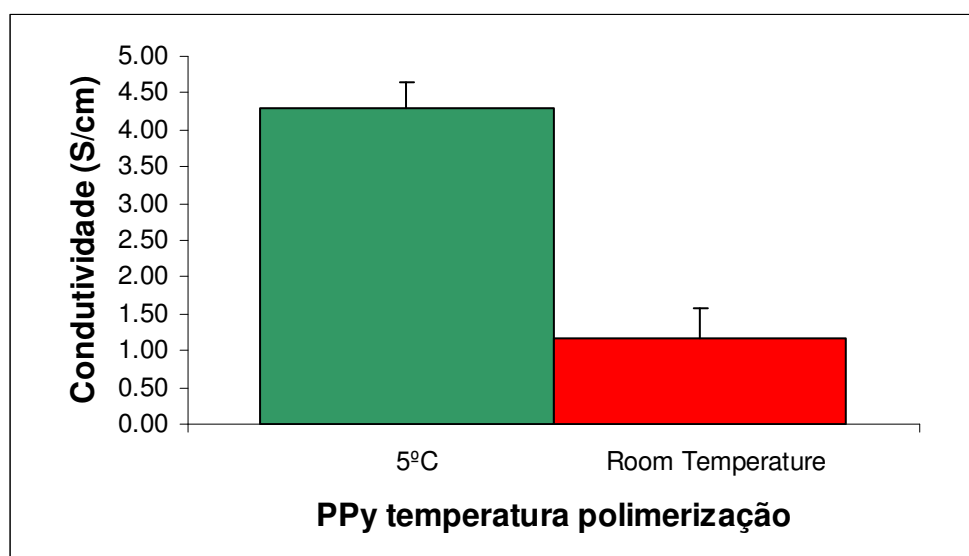


Figura 46 - Influência da temperatura na condutividade do PPy-FeCl₃

Desta feita, uma polimerização a baixa temperatura promoveu um aumento de condutividade da ordem dos 300%, aumentando de pouco mais de 1 S/cm para mais de 4 S/cm.

Apesar de mais satisfatório, este valor está bastante longe daquele que é indicado por Han et al ^[17], que apontava para condutividades da ordem dos 30 S/cm em condições optimizadas. Será a altura ideal para fazer notar que o processo de medição/cálculo de condutividades está ainda longe de ser consensual, não havendo ainda uma opinião unânime quanto às equações de cálculo de condutividade a usar, os factores de correcção a serem empregues, etc. No nosso caso concreto, os cálculos de condutividade foram feitos de acordo com Giroto, et al ^[20].

Claro está que o processo de síntese apresenta ainda alguns aspectos não totalmente optimizados, nomeadamente o tempo de envelhecimento, o processo de secagem mais adequado, a possibilidade de haver um aumento ainda maior na condutividade com uma

temperatura de polimerização ainda mais baixa (será ensaiada a breve trecho a polimerização a -20°C), etc.

4.1.4.3 Determinação do potencial-zeta

Foi determinado o potencial-zeta de PPy- FeCl_3 . A saber:

Tabela 3 - Potencial-Zeta de PPy- FeCl_3 para diferentes condições de polimerização

Temp. Polimerização	Tempo de Envelhecimento	Potencial-zeta (mV)
5°C	3 horas	-10,0
5°C	5 dias	-4,7
ambiente	3 horas	-12,5

Todos os valores de potencial-zeta são negativos, embora a escalas diferentes. Como mostra a Tabela 3, um tempo de envelhecimento muito elevado parece tornar o potencial-zeta bastante menos negativo,

Contudo, qualquer um destes valores é substancialmente diferente daqueles que são indicados por Zhang et al ^[21]:

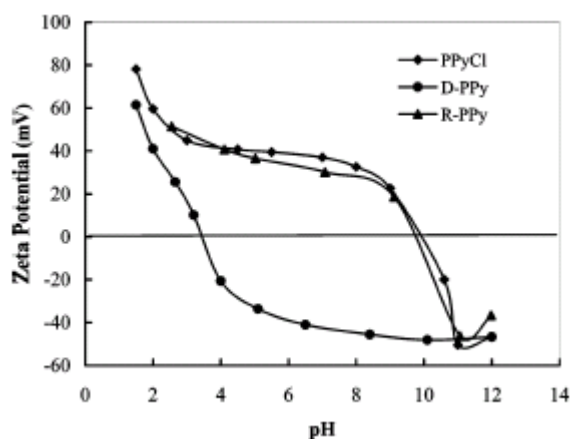


Figura 47 - Potencial-Zeta de PPyCl. O D-PPy corresponde a PPyCl desprotonado com tratamento em solução fortemente básica e o R-PPy corresponde a PPyCl reprotonado por tratamento com solução fortemente ácida ^[21]

Na Figura 47 podemos ver que o potencial-zeta do PPyCl que não foi sujeito a qualquer tipo de tratamento é positivo para valores de pH inferiores a 10 (ponto isoeléctrico), tornando-se negativo para valores superiores a 10. Os valores de potencial-zeta obtidos corresponderiam, por isso, a valores de pH superiores a 10.

Para um pH 7, o potencial-zeta do PPyCl é de cerca de 40mV.

Nestes polímeros, a carga tem muito a ver com a adsorção iónica, pelo que o processo de lavagem acabará por ter grande influência na carga superficial do polímero. Assim, uma lavagem menos conseguida pode levar a que certos iões sejam adsorvidos na superfície do PPy, contribuindo posteriormente para a alteração do pH e conduzindo a valores de potencial-zeta suspeitos.

É de notar que a carga dos materiais é um factor preponderante na eficiência com que a adesão celular ocorrerá, pelo que é relevante conhecê-la e estudá-la com mais pormenor.

4.2 Membranas compósitas PPy-PCL & PPy-P(TMC-CL)

Antes de mais, importa realçar um factor importante: a optimização dos protocolos de síntese de PPy e de preparação das membranas compósitas ocorreu em paralelo, o que dificultou bastante a elaboração de protocolos que permitissem correlacionar adequadamente o PPy utilizado (e as suas características) com as membranas produzidas. Assim sendo, e no momento em que este documento é elaborado, não existem ainda resultados sobre membranas compósitas preparadas com PPy sintetizado a baixa temperatura (com uma condutividade da ordem dos 4S/cm, conforme referido).

4.2.1 Análise SEM/EDS – determinação da estrutura, homogeneidade e composição elementar química das membranas compósitas

O processo de optimização da metodologia de preparação das membranas foi moroso e iterativo, pelo que não nos imiscuiremos na descrição e análise detalhada desse processo. Iremos antes apresentar uma estrutura representativa daquilo que é pretendido e que foi alcançado com um teor de PPy-FeCl₃ de 23%.

Em termos macroscópicos, o aspecto geral das membranas compósitas preparadas era aquele que a Figura 48 documenta:



Figura 48 - Membrana compósita PPy-PCL

O aspecto dos compósitos obtidos por este método não variava com os teores de PPy ensaiados (cujo valor máximo foi de 23%), sendo aparentemente homogêneos e bastante pouco rugosos (desejável no que concerne a uma eficaz adesão celular). Em termos de propriedades mecânicas, os compósitos apresentavam-se bastante maleáveis, mesmo com 23% de PPy.

A Figura 49 mostra-nos então a superfície de uma membrana compósita com 23% de PPy:

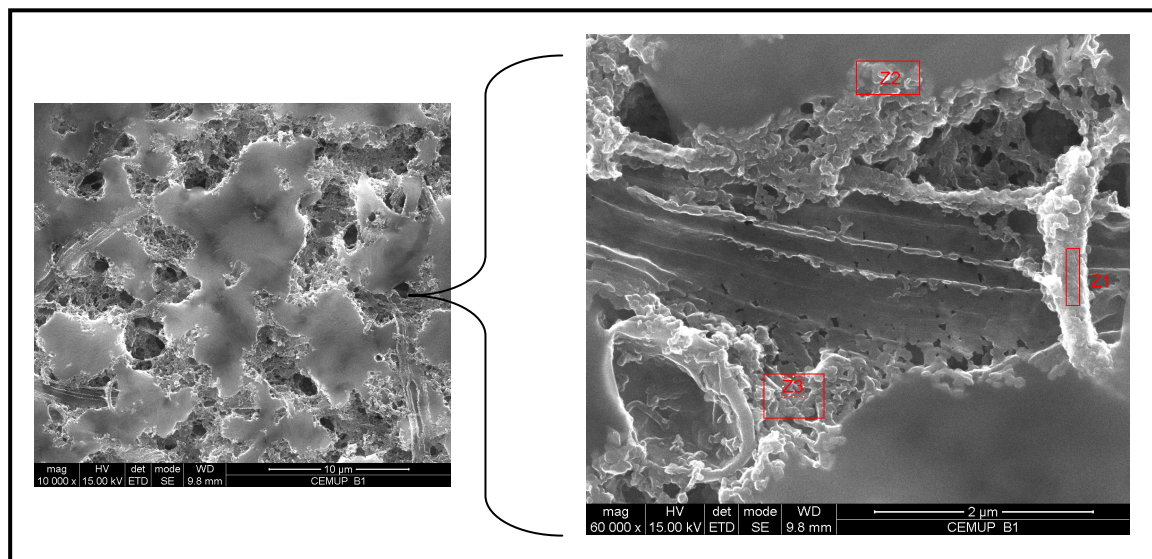


Figura 49 -Superfície de membrana PPy-FeCl₃ - PCL

É possível vislumbrar estruturas tubulares de PPy embebidas na matriz de PCL, parecendo haver uma dispersão aceitável do PPy. As zonas Z1, Z2 e Z3 aparentavam corresponder a zonas com PPy, tendo sido analisadas via EDS. Os espectros obtidos foram todos eles similares, sendo a Figura 50 exemplo de um deles:

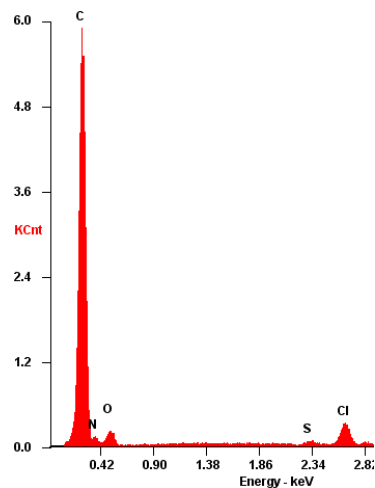


Figura 50 -Espectro EDS de membrana PPy-FeCl₃ - PCL

Os picos de cloro e azoto indiciam a presença de PPy, ao passo que o pico de enxofre deverá ser referente ao contra-íão proveniente do surfactante AOT. Tal como já havia acontecido com o PPy-FeCl₃, não foi detectado ferro.

Na figura 51 podemos observar a secção transversal de uma membrana compósita contendo 23% de PPy:

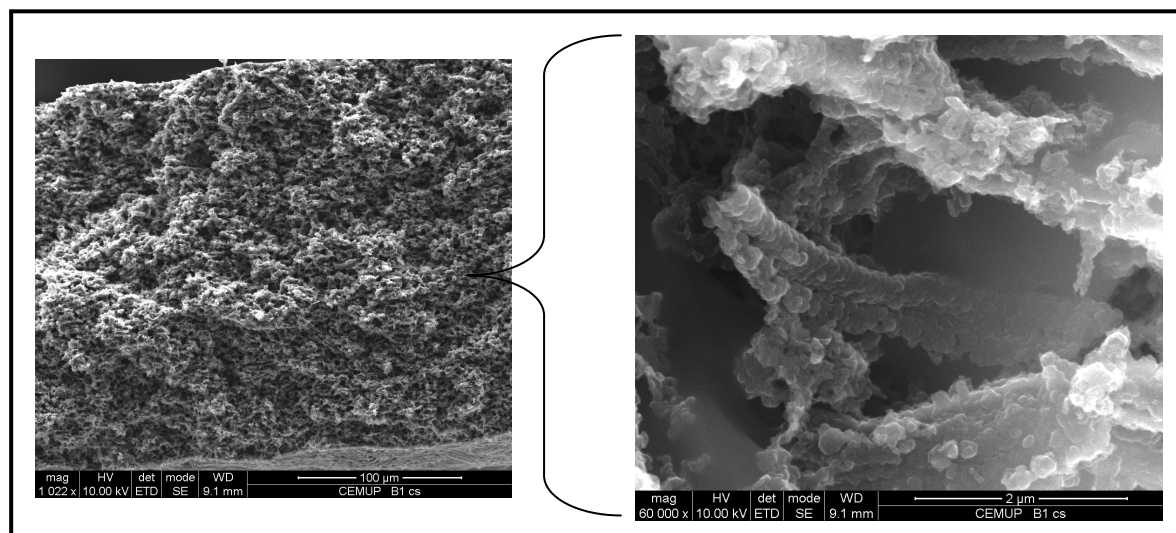


Figura 51 -Secção transversal de membrana PPy-FeCl₃ - PCL

Mais uma vez, os nanotubos de PPy são perfeitamente discerníveis, mostrando que o PPy se encontra disperso de forma aceitavelmente homogénea não só em superfície mas também em profundidade. Tendo em conta que a técnica de medição de condutividade utilizada mede a condutividade em superfície, é relevante saber que o polipirrole se encontra também no seio das próprias membranas.

4.2.2 Determinação da condutividade eléctrica das membranas compósitas

A Figura 52 sumaria os valores de condutividade das membranas de PCL-PPy e de P(TMC-CL)-PPy. Como referido anteriormente, o PPy utilizado não foi ainda o mais condutor (4S/cm), sendo esse um dos passos seguintes.

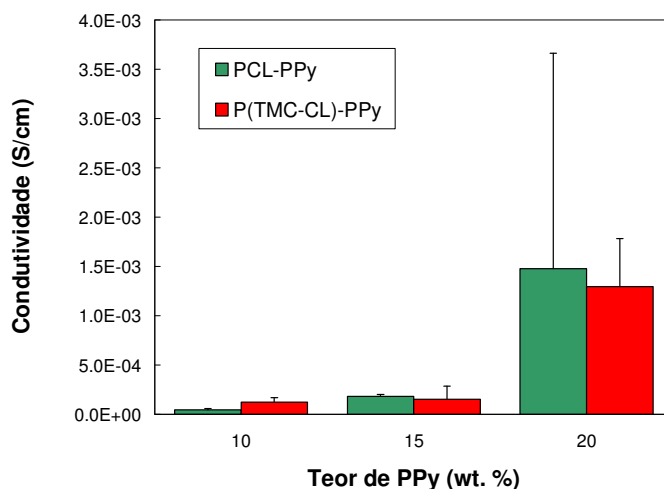


Figura 52 -Valores de condutividade de membranas compósitas com diferentes teores de PPy

Analisando o pretérito gráfico, é notório que o limiar de percolação se situa entre 15% e 20%, um valor que está acima da média habitual para membranas compósitas similares (Guixin et al ^[22] e Ying et al ^[5], por exemplo, reportam teores de PPy entre 2 e 3% para obter condutividades de aproximadamente 1 mS/cm, embora sejam usadas matrizes poliméricas diferentes). De qualquer modo, é inequívoco que se obtiveram membranas compósitas com uma condutividade com mais de 1 mS/cm, cumprindo-se o objectivo inicialmente estipulado. Aparentemente, o tipo de matriz isolante utilizada (PCL ou P(TMC-CL)) não revelou influência nos valores de condutividade.

Importa fazer notar que o erro associado à condutividade do compósito PCL-PPy com 20% deste último é bastante grande, pelo que o valor deverá ser olhado com cautela e apenas homologado após a realização de mais ensaios que façam diminuir o erro.

4.3 Microesferas de PCL revestidas com PPy

Embora se trate de uma via alternativa para obter membranas compósitas condutoras, optámos por tratar os resultados provenientes deste método numa secção à parte. Os resultados apresentados são ainda bastante preliminares.

Começando com as microesferas de PCL propriamente ditas, podemos constatar que as mesmas foram preparadas com sucesso, como demonstram as Figuras 53 e 54:

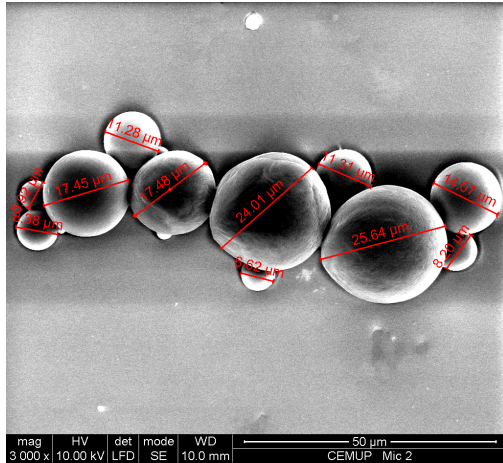


Figura 53 - Microesferas de PCL

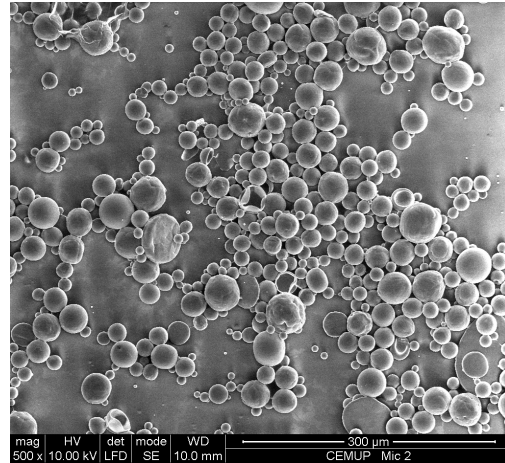


Figura 54 - Microesferas de PCL -
perspectiva geral

O revestimento das microsferas de PCL com PPy-FeCl₃ revelou-se também ele pleno de sucesso:

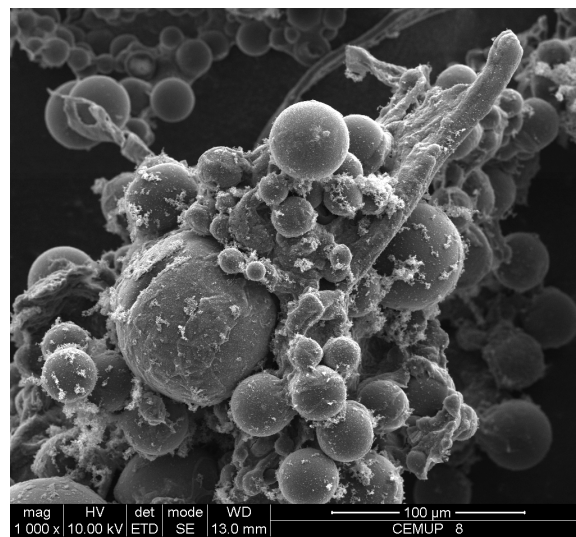


Figura 55 - Microesferas de PCL revestidas com PPy

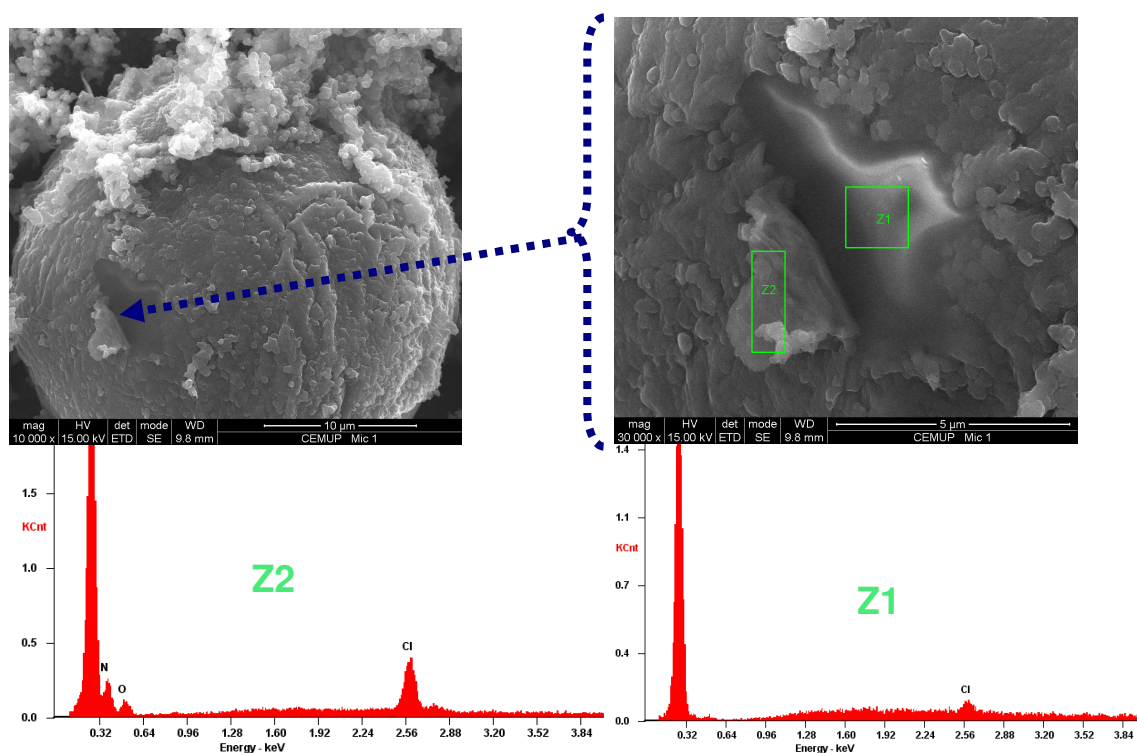


Figura 56 - Exemplo de microesfera de PCL revestida com PPy

A Figura 56 mostra-nos uma microesfera cujo revestimento de PPy foi parcialmente arrancado. Nada melhor que uma situação como esta para poder aferir do sucesso do revestimento, uma vez que nos foi possível confrontar análises químicas na porção de revestimento arrancado e na microesfera propriamente dita. Através dessa análise, foi possível verificar que a zona do revestimento (Z2) apresenta um teor de cloro superior ao da zona Z1, para além de ter sido detectada a presença de azoto (que integra os monómeros de pirrole).

Determinar a condutividade ou a resistência eléctrica das microesferas revestidas não foi uma tarefa fácil, devido à dificuldade em produzir uma pastilha de superfície minimamente consistente para que nela pudessem ser aplicados 2 eléctrodos sem que a amostra se desintegrasse. De qualquer modo, utilizando um multímetro, verificou-se que a resistência quando os eléctrodos distavam cerca de 1 cm era de aproximadamente 1Kohm.

Nesta altura, as microesferas estavam ainda em pó. Seria necessário colocá-las na forma de um filme, o qual deveria ser condutor.

Após realizar pressão a quente (temperatura de 100°C, superior à de fusão do PCL), formou-se um filme de superfície relativamente lisa e com propriedades mecânicas aceitáveis (era perfeitamente contínuo e “dobrável” sem ocorrer quebra ou fissuração macroscópica do material), mas com uma resistência maior do que a inicial (cerca de 20Kohms).

Como anteriormente referido, este processo está ainda numa fase embrionária do seu estudo, pelo que muito há ainda a fazer no seu âmbito. A preparação dos *scaffolds 3-D* (não abrangidos pelo corrente trabalho) pode encontrar nesta técnica uma interessante via de processamento.

5. Conclusões /Apreciação global

Olhando para os objectivos a que inicialmente nos propusemos e confrontando-os com os resultados obtidos, é legítimo afirmar-se que esses mesmos objectivos foram cumpridos. Com efeito, foi possível sintetizar PPy condutor (condutividades acima de 4 S/cm), assim como preparar membranas compósitas com uma condutividade superior a 1 mS/cm. Embora este valor seja considerado suficiente para determinadas aplicações, ele deverá ainda ser melhorado de modo a poder pôr em pratica todo o potencial dos compósitos condutores ao serviço da regeneração nervosa.

Quanto aos objectivos que entretanto se foram colocando à medida que o trabalho avançava, várias questões ficaram pendentes e a aguardar investigação mais aprofundada e rigorosa.

Em termos de caracterização do PPy, deverão ser realizados estudos ao nível da sua estabilidade química, através de ensaios XPS e electroquímicos.

Os compósitos deverão também ser caracterizados do ponto de vista das suas propriedades mecânicas, sendo a tensão de ruptura um bom indicador dessas mesmas propriedades. A estabilidade química, nomeadamente em meio aquoso, deverá igualmente ser alvo de caracterização. A ligação do PPy ao polímero-matriz poderá ser avaliada por DMA

Para além disso, não ficou provada a influência positiva de uma estrutura tubular do PPy na condutividade final dos filmes. Será preciso, antes de mais, otimizar o processo de síntese ao nível da secagem do PPy, do tempo de envelhecimento e concentração de oxidante, de modo a que se obtenha uma verdadeira estrutura constituída por nanotubos; nessa altura, poder-se-á isolar esta variável e averiguar com rigor se, de facto, a condutividade das membranas é otimizada com uma estrutura destas.

O processo de revestimento das microesferas com PPy tem ainda muitos parâmetros por explorar: teor de PPy, pressão aplicada aquando do *melt-pressing*, temperatura, tempo de aplicação da pressão, etc. Esta técnica poderá constituir uma alternativa válida ao método da evaporação para obter os compósitos, permitindo em particular obter compósitos com uma condutividade superior. Permitirá, finalmente, variar facilmente o tipo de contra-íão presente no PPy, algo que se afigura muito mais complicado a partir da técnica que temos vindo a otimizar.

Os filmes compósitos obtidos, embora acima de 1 mS/cm, necessitam de teores de PPy muito altos para tal, algo que pode ser prejudicial do ponto de vista das propriedades

mecânicas. Urge, portanto, otimizar processos para que se possam obter condutividades aceitáveis com teores de PPy mais baixos.

Apesar das dúvidas remanescentes e do trabalho que há para fazer, pode-se dizer que os resultados obtidos foram positivos, tendo sido alcançadas as metas a que inicialmente nos havíamos proposto e deixando abertos vários caminhos para que, no futuro próximo, se encontrem respostas e soluções que no momento não existem.

6. Bibliografia

- [1] Proposal 028473 – Nerbios; Development of a Bioelectrochemical Device For CNS Repair - Annex 1 – Description of Work, 2006
- [2] <http://webschoolsolutions.com/patts/systems/nervous.htm> (em 4 de Julho de 2008)
- [3] <http://www.shands.org/health/imagepages/18125.htm>
- [4] <http://www.mydr.com.au/default.asp?article=2536>
- [5] WAN, Y.; WEN, D. - Preparation and characterization of porous conducting poly(DL-lactide) composite membranes. *Journal of Membrane Science* 246: 193-201, 2005.
- [6] Wang, X.; Gu, X.; Yuan, C.; Chen, S.; Zhang, P.; Zhang, T.; Yao, J. Chen, F.; Chen, G.- Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo. *Journal of Biomedical Materials Research* 68A: 411-422, 2004
- [7] WAN, Y.; WU, H.; WEN, D.- Porous-Conductive Chitosan Scaffolds for Tissue Engineering, 1 - Preparation and Characterization. *Macromolecular Bioscience* 4: 882-990, 2004.
- [8] YIN, W.; LI, J.; LI, Y.; WU, J.; GU, T.- Conducting Composite Film Based on Polypyrrole and Crosslinked Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 80: 1368-1373, 2001.
- [9] Fonseca, C. – Introduction to the composites of polymers and ceramics: methods of preparation, properties and applications. 1st NERBIOS meeting; Toledo; 2006
- [10] WANG, L.; LI, X.; YANG, Y.- Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive & Functional Polymers* 47: 125-139, 2001

- [11] FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI, P.; KOSIMA, O.; RUGGERI, G.; PAOLI, M.- Polímeros Condutores. Química Nova Escola 11: 13-18, 2000
- [12] 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 70: 1567-1577, 1998
- [13] KUDOH, Y.-Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing Fe₂(SO₄)₃ and anionic surfactant. Synthetic Materials 79: 17-22, 1996
- [14] PÊGO, A.P.; POOT, A. A.; GRIJMA, D. W.; FEIJEN, J. - Copolymers of trimethylene carbonate and ε-caprolactone for porous nerve guides: Synthesis and properties. Journal of biomaterials science polymer edition Vol. 12, No.1: 35-53, 2001
- [15] <http://www.pslc.ws/macrog/emulsion.htm>
- [16] http://www.mpikg.mpg.de/kc/scripts/Micelles_and_Emulsions_Tauer_WS_2005_06/Emulsions_-1.pdf
- [17] Jang, J.; Yoon, H. – Facile Fabrication of polypyrrole nanotubes using reverse microemulsion polymerization
- [18] HAN, M.; CHU, Y.; HAN, D.; LIU, Y.- Fabrication and characterizations of oligopyrrole doped with dodecylbenzenesulfonic acid in reverse microemulsion. Journal of Colloid and Interface Science 298: 110-117, 2006
- [19] CHEN, D.R.; BEI, J.Z.; WANG, S.G.- Polycaprolactone nanoparticles and their biodegradation. Polymer Degradation and Stability 67: 455-459, 2000
- [20] GIROTTO, E.; SANTOS, I. – Medidas de resistividade eléctrica DC em sólidos: Como efectuá-las correctamente. Química Nova 25: 639-647, 2002

[21] ZHANG, X.; BAI, R.; - Surface Electric Properties of Polypyrrole in Aqueous Solutions. Langmuir 19: 10703-10709, 2003

[22] SHI, G.; ROUABHIA, M.; WANG,Z.; DAO,L.; ZHANG, Z. - A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide. Biomaterials 25: 2477-2488, 2003