

EFEITO DO POLIETILENOGLICOL NAS NANOFIBRAS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)

*Rafaella T. Paschoalin^{1,2}, Glaucia S. Brich^{1,2}, Juliano E. Oliveira³, Luiz H. C. Mattoso^{1,2}

¹PPGQ - UFSCar, São Carlos, SP. ²Embrapa Instrumentação, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agro negócio (LNNA), São Carlos, SP. ³Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB, João Pessoa, PB.

*rafa.rntp@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

O método de fiação por sopro em solução (SBS) consiste numa nova forma de obtenção de fibras que tem como suportes teóricos o método de eletrofiação e fiação convencional a partir do polímero fundido. Neste trabalho, nano e micro fibras de poli (ácido lático), PLA, foram preparadas por meio da técnica SBS. Soluções poliméricas de PLA com diferentes concentrações de polietilenoglicol (PEG) (0, 1, 5, 10 e 20% m/m) foram preparadas com a finalidade de analisar o efeito nas propriedades e na morfologia das fibras obtidas. A morfologia e a composição química das fibras foram estudadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR). Também foi observado um decréscimo de 132° para 108° no valor do ângulo de contato com o aumento da concentração de PEG.

Palavras-chave: Fiação por sopro em solução; Polímero; Nanofibras e Morfologia.

EFFECT OF POLYETHYLENE GLYCOL IN NANOFIBERS POLYLACTIC ACID

Abstract

The solution blow spinning (SBS) is a new method to obtain fibers based in theoretical supports of electrospinning method. In this work, polylactic acid (PLA) fibrous was prepared by SBS technique. From PLA polymer solutions of different concentrations of polyethylene glycol (PEG) (0, 1, 5, 10 and 20% w/w) were prepared to analyze its effects on the morphology in the obtained fibers. The morphological and chemical composition of the fibers were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Was also determined that the contact angle decreased by 132° to 108° with increasing the concentration of PEG.

Keywords: Solution blow spinning; Polymer; Nanofibers and Morphology.

Publicações relacionadas: Apresentação sob a forma de pôster do trabalho intitulado “Efeito do polietilenoglicol nas nanofibras de poli(ácido lático)” Autores: PASCHOALIN, R. T.; BRICHI, G. S.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C. 12° Congresso brasileiro de polímeros (12°CBPol).

1 INTRODUÇÃO

Implantes temporários confeccionados a partir de polímeros bioabsorvíveis ganharam grande importância na área médica (SHIN, et. al., 2003). Atualmente estes vêm sendo utilizados em um amplo número de aplicações, tais como: sistemas para liberação controlada de fármacos (LIU, et. al., 2004) e regeneração de tecido (LYSAGHT, et. al., 2004). As blendas de polímeros naturais e sintéticos têm se mostrado uma alternativa viável, devido a possibilidade de se trabalhar diversas propriedades a fim de viabilizar as características de cada aplicação. Dentre as tecnologias existentes para a produção desses materiais, destaca-se a fiação por sopro em solução (SBS), que se caracteriza pela produção de arcabouços tridimensionais (scaffolds) formados por fibras que conseguem mimetizar, fisicamente, a matriz extracelular natural (KELLOMÄKI & TÖRMÄLÄ, 2004). O poli(ácido lático) (PLA) é um polímero biodegradável, bioreabsorvível e biocompatível, apresentando portanto, uma alternativa interessante para o utilização como scaffolds (WU & DING, 2005). No entanto, uma das principais limitações na utilização do PLA na engenharia de tecidos é sua hidrofobicidade, resultando em baixa permeabilidade e menor interação com células. A mistura de outro polímero como, o polietilenoglicol (PEG), poderá servir como um caminho eficaz para melhorar a estabilidade física e mecânica, a permeabilidade e a biodegradabilidade desses materiais. O objetivo do presente trabalho constituiu na preparação e caracterização das nanofibras poliméricas de PLA obtidas pelo processo SBS com diferentes concentrações de polietilenoglicol (PEG).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste trabalho foi empregado o poli(ácido lático) (Massa molar = 75.000 g/mol) adquirido da Biomater (São Carlos/Brasil), polietilenoglicol (Massa molar = 8.000 g/mol) da Sigma-Aldrich, clorofórmio e a acetona (VETEC) empregados como solventes.

2.2 Preparação das matrizes poliméricas

Mantas fibrosas foram preparadas a partir de uma solução contendo 12% m/v de PLA em clorofórmio: acetona 3:1 (v/v) por meio da técnica SBS contendo diferentes concentrações de (PEG). As concentrações de PEG utilizadas foram: 0, 1, 5, 10 e 20% (m/m).

2.3 Caracterização

A morfologia das fibras foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM - 6510 Zeiss) após recobrimento com ouro da superfície das amostras com o auxílio de um metalizador (Balzer, SCD 050). Os diâmetros das fibras foram avaliados por meio do software analisador de imagens (Image J, USA). Para cada amostra, o diâmetro médio e sua distribuição foram determinados a partir da análise de 100 fibras aleatórias. Com o objetivo de caracterizar a presença de grupos químicos específicos nas nanofibras da blenda PLA-PEG foi realizada análise de infravermelho utilizando a transformada de fourier (FTIR - Nicolet 470 Nexus). Valores do ângulo de contato médio da água deionizada na superfície das fibras foram obtidos por meio do equipamento (CAM 101 da KSV Instruments) equipado com uma câmera CCD modelo (KGV-5000). Em cada medida uma gota de aproximadamente 2 μ L de água deionizada foi gotejada sobre a superfície das mantas e as imagens foram coletadas automaticamente durante três minutos. A partir destas imagens o ângulo de contato médio foi calculado utilizando um software do próprio equipamento (KSV CAM 2008).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 1 apresenta as micrografias das nanofibras de PLA e das blends poliméricas PLA-PEG em diferentes concentrações.

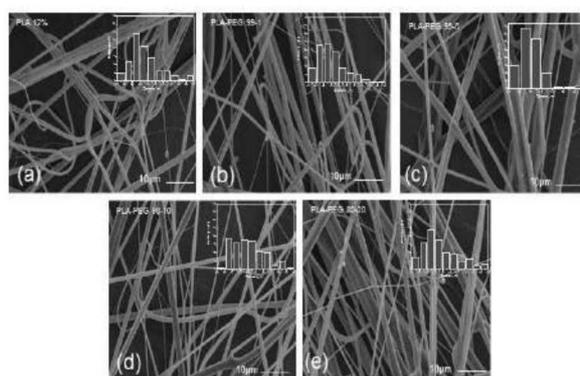
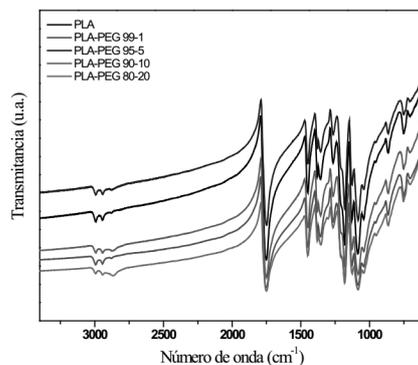


Figura 1. Micrografias MEV do polímero PLA e da blenda PLA-PEG obtidas por meio da fiação por sopro em solução. (a) PLA; (b) 99:1; (c) 95:5; (d) 90:10 e (e) 80:20 (v/v). Inset: dispersão dos diâmetros das fibras.

Pode-se observar, por meio da Figura 1, que a maior distribuição na porcentagem do tamanho das fibras, tanto para as obtidas com PLA puro como para as obtidas das blends com diferentes concentrações de PEG, encontra-se entre 600 e 1200 nm. Na blenda PLA-PEG 99:1, devido a baixa concentração do PEG, a distribuição de tamanho das fibras foi similar ao PLA puro, sendo observado um aumento significativo na porcentagem de diâmetros das fibras a região entre 400 e 600 nm. Na blenda

PLA-PEG 95:5 foi possível observar um aumento na distribuição da porcentagem e do diâmetro das fibras, obtendo-se fibras com até 3,5 μm com o aumento da concentração do PEG na blenda. Para as amostras com concentrações de PEG superiores, PLA-PEG 90:10 e 80:20, um comportamento inverso foi observado, ou seja, ocorreu uma diminuição do diâmetro médio das fibras. Para a amostra PLA-PEG 90:10 verificou-se uma distribuição mais homogênea nos diâmetros das fibras, podendo estar relacionada a viscosidade da solução, o que será investigado em estudos futuros.

3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier



Os espectros de FTIR das fibras poliméricas de PLA e das blendas PLA-PEG estão apresentados na Figura 2.

Figura 2. Espectros de Infravermelho para as nanofibras de PLA e suas blendas com PEG.

Nos espectros a banda mais intensa observada se encontra em 1755 cm^{-1} , este comprimento de onda está associado ao estiramento C=O do grupo éster presente na cadeia do poli(ácido láctico). A deformação angular assimétrica dos grupos CH_3 aparece em 1450 cm^{-1} . Já as vibrações correspondentes as deformações axiais simétrica e assimétrica são observadas nos comprimentos de onda de 2940 e 2997 cm^{-1} , respectivamente. Assim como em outros polímeros (PEG) a região de 1250-1440 cm^{-1} é caracterizada por três grupos de bandas (1380, 1360 e 1300 cm^{-1}). Este conjunto de bandas está associado a deformações axiais simétricas do CH_3 (1380 cm^{-1}) e as deformações angulares do grupamento CH (1300 cm^{-1}). Os dupletos em 1180 e 1200 cm^{-1} observados podem ser associados aos modos de deformação axial simétrica do grupo éster (C-O-C). A deformação axial assimétrica do grupo éster é atribuída a banda em 1086 cm^{-1} . Duas bandas aparecem próximo a 1129 e 1045 cm^{-1} as quais também podem ser observadas em oligômeros obtidos a partir do ácido láctico e podem ser associadas a rotação do CH_3 e ao estiramento C- CH_3 , respectivamente. O pico em 868 cm^{-1} observado no espectro pode ser associado ao estiramento C-COO.

3.3 Ângulo de contato

Para a determinação do caráter de molhabilidade das fibras poliméricas, o ângulo de contato da água deionizada sobre a superfície das mesmas foi verificado. A média dos ângulos de contato obtidos para cada amostra está mostrada na Figura 3.

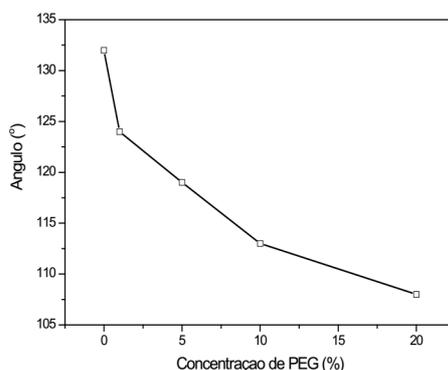


Figura 3. Ângulo de Contato médio obtido para as nanofibras de PLA e suas blendas com PEG.

Sabe-se que um menor ângulo de contato está relacionado diretamente com o aumento do diâmetro da gota, o que significa haver uma maior molhabilidade da superfície da fibra, resultado de uma característica mais hidrofílica da mesma. O valor médio do ângulo de contato das nanofibras de PLA puro foi 132°. Este valor indicou uma natureza hidrofóbica deste polímero, resultado este compatível aos encontrados na literatura (KIM *et. al.*, 2003). Valores menores de ângulo de contato são encontrados na literatura para as amostras de PLA na forma de filme (CHEN *et. al.*, 2009), o que indica que a morfologia na forma de fibras de PLA é a responsável pelo aumento do caráter hidrofóbico destas estruturas, o que está relacionado a um aumento da área superficial. Com o aumento da adição do PEG nas blendas foi observado uma redução no valor do ângulo de contato, ou seja, redução da hidrofobicidade, fato atribuído à presença deste polímero, de natureza hidrofílica, na superfície das fibras.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidas com êxito, por meio da adequação dos parâmetros como distância da agulha ao coletor, taxa de vazão da solução, velocidade de rotação do coletor e pressão do ar comprimido, micro e nanofibras de PLA e das blendas PLA-PEG produzidas a partir da técnica de fiação por sopro em solução (SBS). As membranas poliméricas foram caracterizadas, objetivando principalmente o conhecimento de suas propriedades físico-químicas, bem como os efeitos do processamento, neste caso a técnica SBS, sobre estas propriedades finais. A análise morfológica das membranas poliméricas, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, permitiu visualizar micro e nano fibras sem a presença de beads. O diâmetro das fibras, obtidos pelo software Image J, variou entre 200 a 3500 nm, sendo que a região que apresentou maior porcentagem de distribuição foi entre 600 a 1200 nm. Estudos de infravermelho evidenciaram que não houveram interações intermoleculares, as quais caracterizariam a miscibilidade da blenda de PLA-PEG. Com o aumento da adição do PEG nas blendas foi observado uma diminuição do grau de hidrofobicidade.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (2013/03474-3), CNPQ, FINEP, EMBRAPA e UFSCar (PPGQ).

REFERÊNCIAS

- CHEN, H. C.; TSAI, C. H.; YANG, M. C. Mechanical properties and biocompatibility of electrospun polylactide/poly(vinylidene fluoride) mats. *Journal of Polymer Research*, v. 18, n. 3, p. 319-327, 2009.
- KELLOMÄKI, M.; TÖRMÄLÄ, P. Processing of resorbable poly-alpha-hydroxy acids for use as tissue-engineering scaffolds. *Methods in Molecular Biology*, v. 238, p. 1-10, 2004.
- KIM, K.; Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(D,L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 25, n. 27, p. 4977-4985, 2003.
- LIU, V. T.; BHATIA, S. N. Three-dimensional tissue fabrication. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 56, p. 1635-1647, 2004.
- LYSAGHT, M. J.; HAZLEHURST, A. L. Tissue engineering: the end of the beginning. *Tissue Engineering*, v. 10, n. 1-2, p. 309-320, 2004.
- SHIN, H.; JO, S.; MIKOS, A. G. Biomimetic materials for tissue engineering. *Biomaterials*, v. 24, n. 24, p. 4353-4364, 2003.
- WU, L.; DING, J. Biomaterials, Effects of porosity and pore size on in vitro degradation of three-dimensional porous poly(D,L-lactide-co-glycolide) scaffolds for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 75, n. 4, p. 767-777, 2005.