



FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROFIBRAS POLIMÉRICAS DE PLGA E DE COMPÓSITO PLGA/PPY

Liesel E. Cerna¹, Danilo De Freitas¹, Cristhiane A. Valente², Nara R. de Souza Basso² e José A. Malmonge^{1*}

¹ Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Câmpus de Ilha Solteira, SP, Brasil.

mal@dfq.feis.unesp.br

² – Departamento de Química pura (DQP), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Resumo: Microfibras poliméricas de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) e PLGA/Polipirrol (PPy) foram produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução (FSS) e caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difractometria de Raios X. Foram obtidas microfibras de diâmetros na faixa de 0,4 a 1,7 μm , sendo que as mais espessas apresentaram nanoporos, os quais foram atribuídos à alta volatilidade do solvente. Verificou-se que as nanopartículas de PPy encontram-se encapsuladas nas fibras de PLGA. Observou-se que a temperatura de transição vítrea e de fusão do PLGA não sofreu alteração com a inclusão do PPy, permanecendo em torno de 60°C e 158°C, respectivamente. A presença de PPy contribuiu para a cristalização do PLGA no compósito como foi observado pela entalpia de fusão e no difratograma de raios X.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico), Polipirrol, Microfibras, Fiação por sopro.

Fabrication and Characterization of polymeric microfibers of PLGA and PLGA/PPy Composite

Abstract: Polymeric microfibers of poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) and PLGA/Polypyrrole (PPy) were produced by Solution Blow Spinning (SBS) technique and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-ray Diffraction. Microfibers were obtained with diameters ranging from 0.4 to 1.7 μm , and the thicker ones presented nanopores, which were attributed to high solvent volatility. It was found that the PPy nanoparticles were encapsulated in the PLGA fibers. The temperature of glass transition and melting point of PLGA did not change with the inclusion of PPy, remaining around 60 ° C and 158 ° C, respectively. The PPy contributed to the crystallization of PLGA in the composite as observed by the enthalpy of fusion and X-ray diffraction.

Keywords: Poly(lactic-co-glycolic acid), Polypyrrole, Microfibers, Solution Blow Spinning.

Introdução

A tecnologia de micro e nanofibras poliméricas têm recebido maior atenção e grande interesse de inúmeros grupos de pesquisa devido a sua potencialidade de aplicações como sensores, suporte para crescimento de célula, membranas para separação de líquidos etc. [1]. Nesse contexto, surge ainda o fato que diferentes geometrias (tais como: fibras, tubos, filmes) podem levar a diferentes propriedades e aplicações, o que permite que trabalhos acerca do processamento destas nanoestruturas ganhem tamanha importância [2]. Vários polímeros têm sido utilizados para a produção de nanofibras. Na área médica, o copolímero poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) - PLGA se destaca por possuir uma ampla faixa de tempos de degradação e baixa toxicidade. Aprovado pelo FDA, o PLGA tem sido investigado como liberador controlado de drogas [6] e suporte biomédicos aplicados à regeneração nervosa [7,8]. O PLGA é um copolímero biodegradável [10] constituído de poli (ácido glicólico) e poli (ácido láctico), como representado na Fig. 1. O ácido láctico apresenta maior hidrofobicidade que o ácido glicólico. Dessa forma os copolímeros de PLGA ricos em ácido láctico são menos hidrofílicos, absorvem menos água, portanto, degradam-se mais lentamente [11].

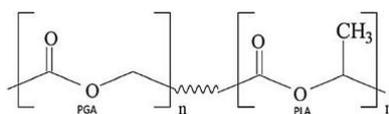


Figura 1 - Estruturas química do PLGA.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PCI) possuem grande potencial para aplicações tecnológicas devido principalmente as suas propriedades elétricas e óticas. Dentre eles a polianilina, o polipirrol e o politiofeno são os mais estudados e podem ser sintetizados em forma de partículas, nanofibras e filmes. Dentre os PCI, o Polipirrol (PPy) (Fig.2) é um polímero biocompatível [7], fácil de ser sintetizado e apresenta boa condutividade elétrica, alcançando a ordem de 10^2 S/cm. Recentemente tem sido relatado na literatura que compósitos de PLGA com PPy são promissores para aplicação na engenharia neural devido à combinação de biodegradabilidade do PLGA e a condutividade elétrica do PPy [7,8]. Esta combinação potencializa a regeneração nervosa e outras aplicações em engenharia de tecido, pois é capaz de gerar sinais elétricos para locais alvo e simultaneamente oferecer o suporte físico para o crescimento celular [7,8,9].

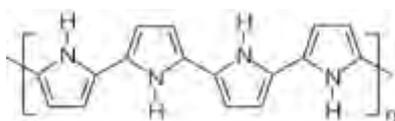


Figura 2 - Estruturas química do PPy.

Uma técnica bastante utilizada para a produção de fibras poliméricas é a de eletrofiação (Electrospinning) [3,4]. Nessa técnica a solução polimérica é “arrastada” até um coletor por meio de um campo elétrico e o solvente pode ser totalmente ou parcialmente evaporado durante a trajetória. Em outra técnica, denominada “fiação por sopro” (FSS) [4], a solução polimérica é arrastada por um fluxo de gás. A vantagem da técnica FSS em relação ao da eletrofiação é a sua maior taxa de produção e o fato da deposição das fibras poder ser realizada em diferentes tipos de substratos. Em ambos os casos, dependendo das condições, fibras no intervalo de $5\mu\text{m}$ a 10 nm podem ser produzidas[3,4,5].

Neste trabalho mantas de microfibras de PLGA e do compósito PLGA/PPY foram obtidas pela técnica de fiação por sopro e caracterizadas por meio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Difractometria de Raios X.

Materiais e Métodos

O PLGA de razão 85:15, adquirido da PURAC (PURASORB® PLG 8531; Holanda), foi dissolvido em clorofórmio numa concentração de 6% (m/v). O PPy (fornecido pelo grupo Nanoestruturado – PUCRS) foi disperso em clorofórmio numa concentração de 3% (m/v) e adicionado à solução de PLGA para obter a proporção de PLGA/PPY de 100/00 e 90/10 (m/m). Para obter a manta de microfibras, 3 ml da solução foi colocada numa seringa descartável (conectada a uma agulha espinal 20G) acoplada ao sistema de injeção. Para a solução de PLGA, a taxa de injeção de $95\ \mu\text{L}/\text{min}$ e pressão de gás de 207 kPa foram utilizadas e para a manta de PLGA/PPY a taxa de injeção de $159\ \mu\text{L}/\text{min}$ e pressão de gás de 152 kPa. O gás utilizado foi o ar atmosférico filtrado. As microfibras foram coletadas em um coletor cilíndrico revestido com uma malha de aço, distante de 23 cm e 15 cm da ponta da agulha. A Fig.3 mostra o esquema do aparato utilizado.

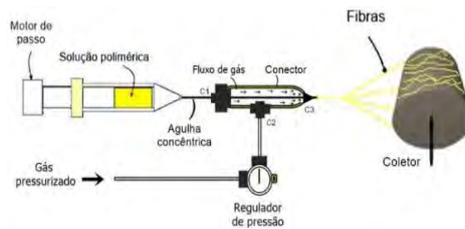


Figura 3 – Esquema representativo do sistema de Fiação por sopro em solução. [12]

Resultados e Discussão

A Figura 4 apresenta as fotografias da manta de PLGA e do compósito PLGA/PPY na composição 90/10 m/m e suas micrografias obtidas por MEV. A espessura das amostras apresentada é de aproximadamente $50\mu\text{m}$ para ambas. Observa-se que manta do compósito, Fig. 4b, apresenta uma coloração um pouco escura a qual é atribuída à presença do PPY. Para a manta de PLGA (Fig. 4c) observa-se a presença das microfibras com superfícies irregulares e diâmetro entre $0,4\mu\text{m}$ e $1,7\mu\text{m}$. Observou-se também a presença de poros de ordem de nanômetros (Fig. 4d) para as microfibras de maiores diâmetros os quais foram atribuídos à alta volatilidade do clorofórmio. As microfibras são formadas durante o trajeto da ponta da agulha até o coletor. Os nanoporos são formados devido a evaporação do solvente do interior das microfibras. A Figura 4e tem-se a micrografia da manta PLGA/PPY onde verifica-se a presença das partículas de PPY encapsuladas pelo PLGA.

Na figura 5a tem-se o termograma do PPY, das mantas de PLGA e PLGA/PPY. Nenhum evento térmico é observado para o PPY. Para o PLGA observa-se a transição vítrea em torno de 60°C , temperatura essa também encontrada para o compósito PLGA/PPY. Um segundo evento é observado para essas duas amostras em torno de 158°C atribuído a fusão dos cristalitos. Observa-se que para a amostra de PLGA/PPY o pico de fusão é mais largo indicando cristais de diferentes tamanhos. As entalpias de fusão das amostras encontradas foram $7,52\text{J/g}$ e $10,76\text{J/g}$ para o PLGA e PLGA/PPY, respectivamente, o que mostra que o compósito é mais cristalino. Provavelmente o PPY está atuando como um agente nucleante. Este resultado está em consonância com o difratograma de raios X apresentado na Fig. 5b. Observa-se que a curva do compósito apresenta uma banda mais acentuada que os dois outros componentes.

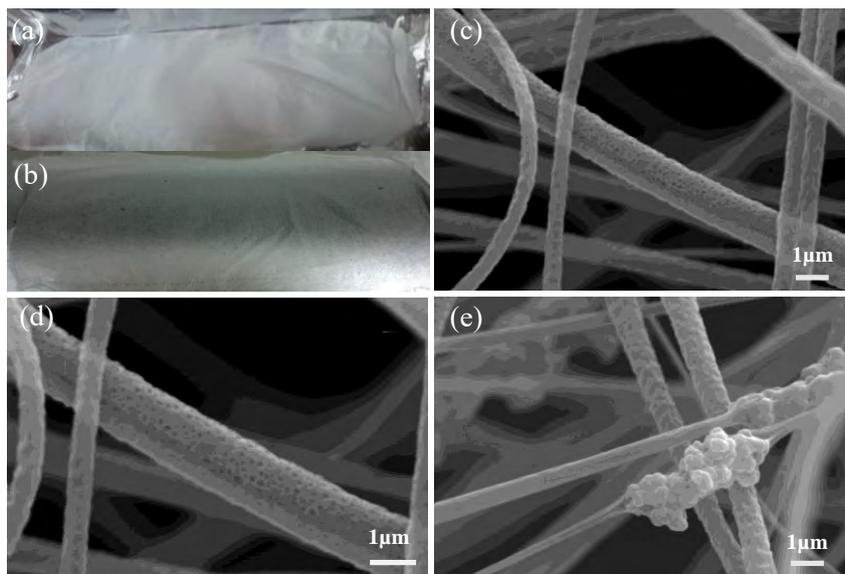


Figura 4 – Manta de (a) PLGA (b) PLGA/PPY (90/10), Micrografia de (c) e (d) PLGA (e) PLGA/PPY

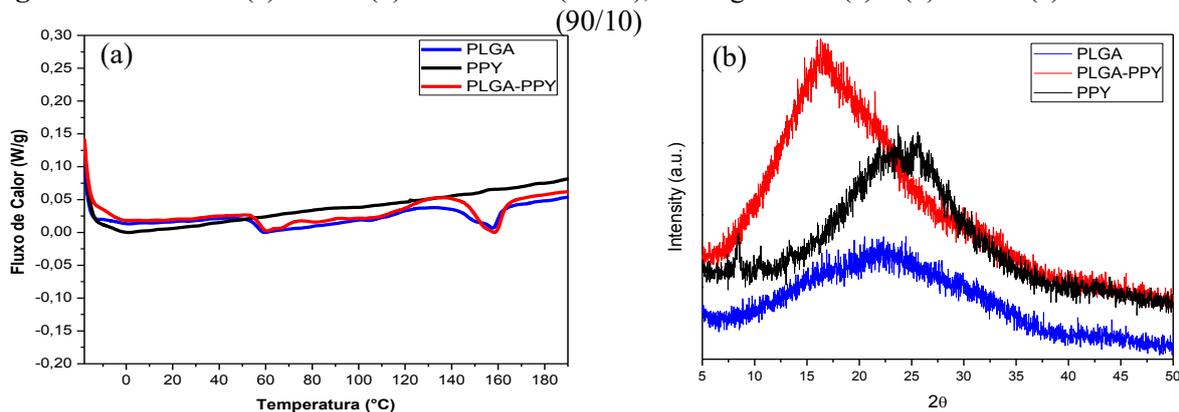


Figura 5 – a) Termogramas do PLGA, PPY, PLGA/PPY (90/10); b) difratogramas do PLGA, PPY, PLGA/PPY (90/10).

Conclusões

Microfibras de PLGA e do compósito PLGA/PPy na composição em massa 90/10 foram obtidas pela técnica de fiação por sopro. Os diâmetros das microfibras ficaram entre $0,4\mu\text{m}$ e $1,7\mu\text{m}$, sendo que as mais espessas com presença de nanoporos, atribuídos à rápida evaporação do solvente do interior das microfibras. A temperatura de transição vítrea e de fusão do PLGA não se alterou com a inclusão das nanopartículas de PPY. No entanto, a entalpia de cristalização do compósito é maior que a manta de PLGA, indicando que o compósito apresenta maior cristalinidade, fato este que está em consonância com os difratogramas de raios X.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro (Bolsa PIBIC).

Referências Bibliográficas

 (Fonte Times New Roman 12, justificado, espaço simples)

1. R. G. F. Costa; J. E. Oliveira; G. F. Paula; P. H. S. Picciani; E. S. Medeiros; C. Ribeiro; L. H. C. Mattoso. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 12-20, 2012. A.
2. A. Greiner, & J. H. Wendorff (2007). *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30), 5670-5703.
3. Z. M. Huang; Z. Y. Zhang; M. Kotaki; S. Ramakrishna. *Composites Science and Technology*, Oxford, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
4. J. E. Oliveira; L. H. C. Mattoso; W. J. Orts; E. S. Medeiros. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 14, p. 409-572, 2013.
5. R. G. F. Costa; J. E. Oliveira; G. F. Paula; P. H. S. Picciani; E. S. Medeiros; L. H. C. Mattoso. *Polímeros*, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.
6. H. K. Makadia; S. J. Siegel. *Polymers*, v. 3, p. 1377-1397, 2011.
7. J. Y. Lee; C. A. Bashur; A. S. Goldstein; C. E. Schmidt. *Biomaterials*, v. 30, p. 4325-4335, 2009.
8. H. T. Nguyen. *Journal of Biomedical Materials Research*, part a. V.102a, n. 8, p. 2554-2564, 2014.
9. D. Ateh; H. A. Navsaria; P. Vadgama. *Journal of the Royal Society Interface*, Bethesda, v.3, n.11, p.741-752, 2006.
10. Q. Soares; L. F. Oliveira; D. Rabelo; A. R. Souza. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 2, n. 2, p. 202-205, 2005.
11. R. A. Jain. *Biomaterials*, v. 21, p. 2475- 2490, 2000.
12. D. Freitas. Tese de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2013.