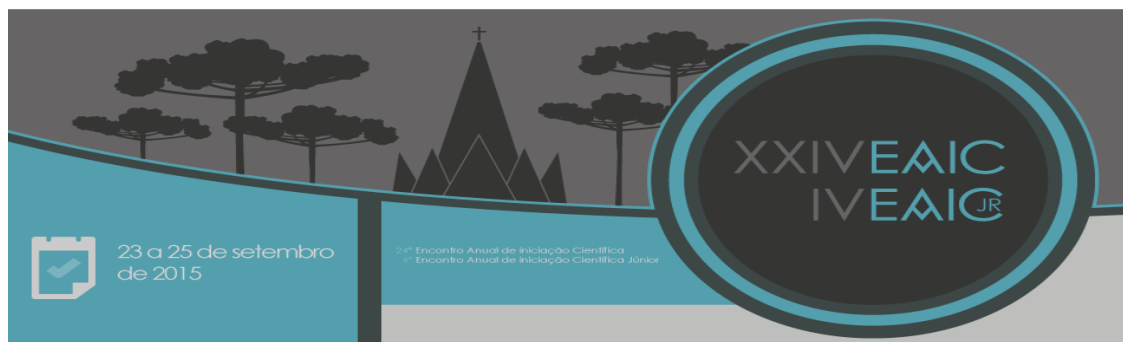




PREPARAÇÃO DE MALHAS DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS A BASE DE N,N,N-TRIMETILQUITOSANA E POLI(ϵ -CAPROLACTONA)

Letícia Aparecida de Oliveira (ICBALCÃO/CNPq-UEM), Edvani Curti Muniz, (Orientador), e-mail: ecmuniz@uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Química.

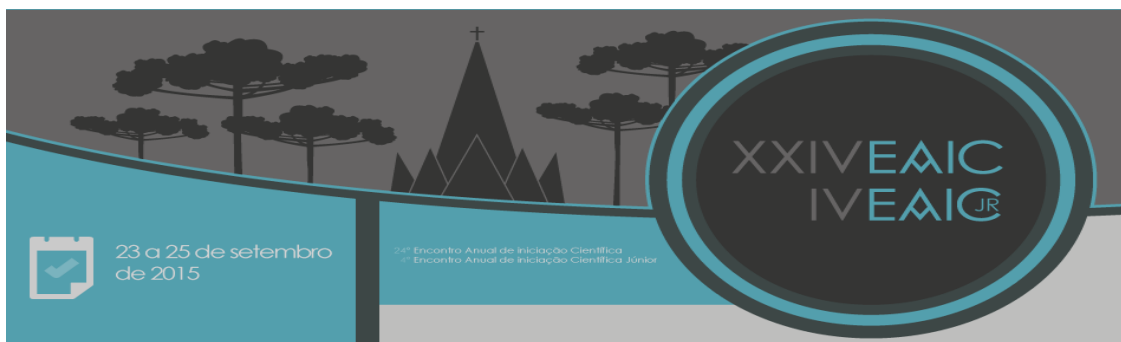
Área: Engenharia

Sub-área: Polímeros e aplicações.

Palavras-chave: N,N,N-trimetilquitosana, Quitosana, Poli(ϵ -caprolactona), nanofibras, eletrofiação.

Resumo: Foram obtidas, neste trabalho, malhas de fibras eletrofiadas contendo N,N,N-trimetilquitosana (TMC) e Poli (ϵ -caprolactona) (PCL), em diferentes proporções. As malhas foram analisadas e caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Mesmo após a neutralização, as malhas obtidas a partir de soluções de PCL/TMC nas proporções 60/40, 80/20, 90/10 (m/m) apresentaram boas características morfológicas. Foi verificado que, ao aumentar a quantidade de TMC na malha eletrofiada, o espectro de FTIR apresentou características semelhantes de ambos polímeros. Isto confirma que, mesmo após serem neutralizadas, a TMC permaneceu imobilizada nas malhas. Também, a malha de fibras obtida a partir de uma solução de PCL/TMC 60/40 (m/m) apresentou maior estabilidade térmica com relação à TMC pura e isso foi atribuído às possíveis interações físicas entre as cadeias dos dois diferentes polímeros.

Introdução N,N,N-Trimetil quitosana (TMC) é um derivado quaternário obtido a partir da N-metilação da quitosana (QT). Semelhante à QT, a TMC possui também propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade, mucoadesividade, não toxicidade, e atividade antimicrobiana. Porém, estudos recentes mostraram que a TMC tem maior capacidade bactericida que a QT. Outra vantagem da TMC relacionada à QT é a sua solubilidade em meio aquoso em ampla faixa de pH, enquanto que a QT é solúvel em meio aquoso apenas a pH < 6,5. Outro aspecto importante deste derivado da QT, está na sua elevada capacidade para transportes de proteínas e peptídeos no meio gastro intestinal. Dessa forma, a TMC tem atraído bastante atenção por superar as propriedades da QT em algumas aplicações. Por sua vez, o poli (ϵ -caprolactona) (PCL) é um dos polímeros biodegradáveis mais comuns. Trata-se de um poliéster alifático e linear com

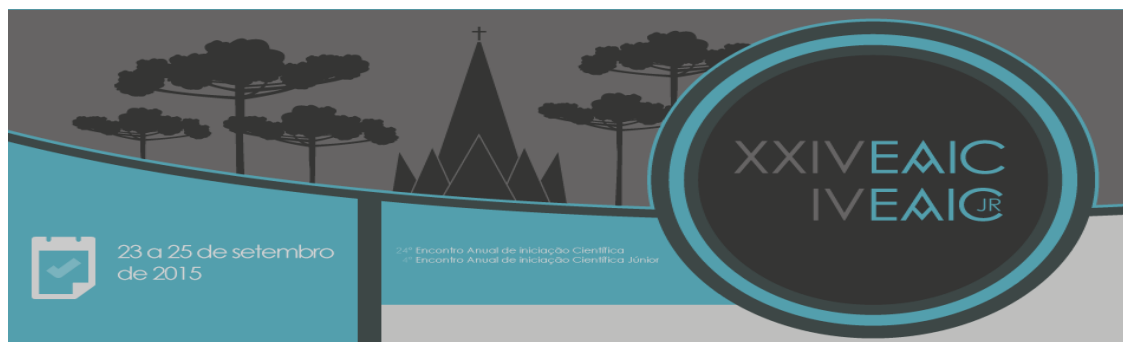


caráter semicristalino. Do ponto de vista das suas características físico-químicas, o PCL possui baixa temperatura de transição vítrea e uma temperatura de fusão de 60 °C. Estas propriedades devem-se ao fato do PCL possuir cadeias de carbono muito extensas, o que confere boa elasticidade a este polímero. O PCL é, também, um dos polímeros sintéticos mais investigados. Porém, suas aplicações são, frequentemente, limitadas devido à sua alta hidrofobicidade, perfil de degradação inadequado e ausência particular de centros reativos para a imobilização covalente ou física de moléculas bioativas, tais como fármacos, peptídeos e proteínas.

Materiais: Neste trabalho foram utilizados: Ácido Fórmico 85%, 1-Metil-2-Pirrolidona (NMP) e Membranas de Celulose (fornecidos pela Synth, Brasil); Formaldeído 37% (fornecido pela Chemycalis (Brasil); Iodometano PA, Poli (ϵ -caprolactona) (PCL), Hidróxido de amônia, Solução 7N de amônia e metanol (fornecidos pela Sigma Aldrich, USA), Etanol PA, Acetona PA, Ácido Trifluoracético PA, Clorofórmio, Ácido Clorídrico (fornecidos pela FMaia, Brasil), Hidróxido de Sódio (fornecido pela Vetec, Brasil).

Métodos: Síntese da N,N,N – trimetil-quitosana (TMC) - a TMC foi preparada a partir da DMC seguindo a metodologia de [Martins e colaboradores \(2013\)](#). Para a obtenção da TMC, 5,0 g de DMC foram dissolvidos em 20 mL de água destilada e, sob agitação, foi adicionado uma solução aquosa de HCl, até a total solubilização. Então, o pH da solução foi ajustado para 12, com a adição de NaOH, ocorrendo a formação do gel. Após a gelificação, este material foi lavado com água destilada e acetona. Feito isso, o material foi adicionado em 500 mL de N-metil pirrolidona (NMP) e 15 mL de iodometano. O sistema foi mantido a temperatura de 40 °C por 48 horas, sob agitação. Após este tempo, a TMC foi precipitada gotejando a solução resultante em 300 mL de etanol, sob agitação. O precipitado foi lavado com éter etílico e seco. Após seca, a TMC foi dissolvida em solução aquosa de NaCl 10% (m/v), a fim de promover troca iônica do iodeto pelo cloreto, sendo deixada sob agitação por 18 horas. Finalmente, a TMC foi dialisada por 3 dias e, após, liofilizada a -55 °C.

Preparação e caracterização de malhas de fibras PCL com TMC: A solução polimérica foi preparada em várias concentrações de PCL e TMC (m/v) em misturas de solventes de ácido trifluoracético e DMF nas proporções 60/40 (v/v), 80/20 (v/v), 90/10 (v/v). A solução polimérica foi colocada em uma seringa com uma agulha metálica. A seringa foi acoplada à uma bomba de seringa (KDS 100 modelo KD Científico, Holliston) para controlar a vazão da solução. Para gerar o campo elétrico, uma fonte de alta tensão (que opera entre 0-30 kV) foi conectada em um dos polos (agulha) e, no outro polo (a um anteparo aterrado). A distância entre a ponta da agulha



e o coletor foi mantida entre 12 a 15 cm e a vazão variou de $0,5 \text{ mL h}^{-1}$ à $0,7 \text{ mL h}^{-1}$.

Resultados e Discussão

A *N,N,N*-trimetilquitosana (TMC) é um derivado quaternário da quitosana (QT) que tem atraído bastante atenção por superar as propriedades da QT em algumas aplicações. Porém, malhas de fibras de TMC não são facilmente obtidas devido à sua alta hidrofiliabilidade. Dessa forma, neste trabalho, foram preparadas malhas de fibras eletrofiadas de PCL com TMC. Na Figura 1 são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de malhas de fibras eletrofiadas a partir de soluções 50% (m/v) de PCL/TMC nas proporções 60/40 (Fig. 1a), 80/20 (Fig. 1b) e 90/10 (m/m) (Fig. 1c) em TFA, após serem neutralizadas. As malhas apresentaram fibras de diferentes diâmetros: $0,20 \pm 0,11 \text{ }\mu\text{m}$, $0,45 \pm 0,15 \text{ }\mu\text{m}$ e $0,72 \pm 0,28 \text{ }\mu\text{m}$ para fibras obtidas a partir de soluções de PCL/TMC 60/40, 80/20 e 90/10 (m/m), respectivamente. Foi observado que a maior quantidade de TMC proporcionou a formação de fibras mais finas e isso ocorreu devido à presença das cargas positivas dos grupos amino quaternários presentes na TMC. Assim, estes grupos aumentam a repulsão eletrostática entre as cadeias e contribuem positivamente para a formação de fibras mais finas. Por outro lado, ao aumentar a quantidade de PCL para 80 % em massa (Fig. 1b), a malha de microfibras não apresentou presença de gotas, quando comparada à malha com 60 % de PCL (Fig. 1a). Isso se deve à menor hidrofiliabilidade do PCL e sua melhor capacidade de formar fibras.

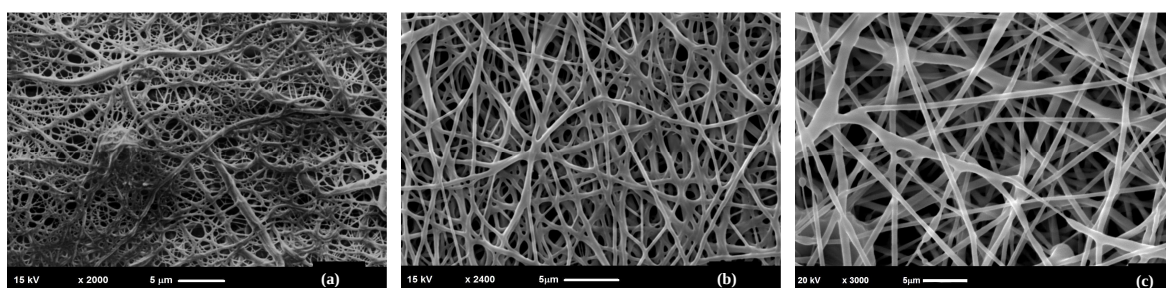
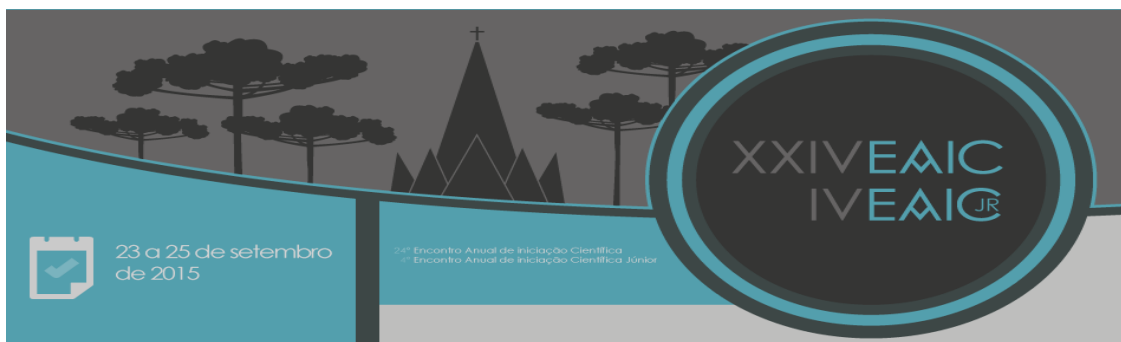


Figura 1: Imagens obtidas por MEV de malhas de nanofibras eletrofiadas a partir de soluções de PCL/TMC nas proporções (a) 60/40, (b) 80/20 e (c) 90/10 (m/m), após neutralização.

Na Figura 2 são apresentados os espectros de FTIR de PCL, TMC e de malhas de fibras obtidas a partir da eletrofiação de soluções de PCL/TMC nas proporções 60/40, 80/20 e 90/10 (m/m). Nos espectros das malhas foram observadas bandas características de ambos polímeros puros. Na malha que foi eletrofiada a partir de uma solução PCL/TMC 60/40 (m/m), foi



observada uma banda que aparece na região de 3454 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos característicos das ligações -O-H de polissacarídeos, e também o alargamento do sinal em 1730 cm^{-1} , quando comparado à respectiva banda presente no espectro do PCL puro. Sendo assim, foi verificado que, ao aumentar a quantidade de TMC na malha eletrofiada, obteve-se um espectro com características semelhantes de ambos polímeros. Desta forma, confirmou-se que, mesmo após serem neutralizadas, a TMC permanece aprisionada nas malhas.

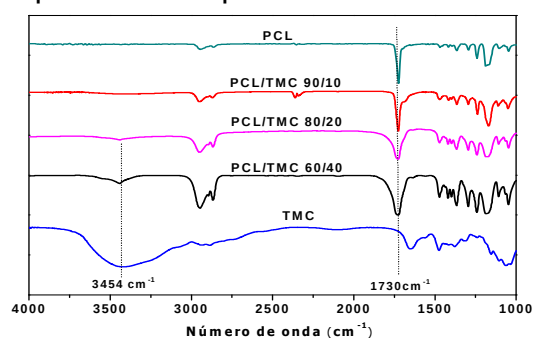


Figura 2 - Espectros de FTIR-ATR de PCL puro, TMC pura e de malhas de fibras obtidas a partir da eletrofição de soluções de PCL/TMC nas proporções 60/40, 80/20 e 90/10 (m/m).

Conclusões: Foram obtidas malhas de fibras a partir de soluções de PCL/TMC em diferentes proporções. As malhas apresentaram fibras de diferentes tamanhos e, após a neutralização, mantiveram boas características morfológicas. Foi verificado que, ao aumentar a quantidade de TMC na malha eletrofiada, o espectro de FTIR apresentou bandas características de ambos polímeros confirmando assim que, mesmo após serem neutralizadas, a TMC permaneceu aprisionada nas malhas. Além disso, a malha de fibras obtida a partir de uma solução de PCL/TMC 60/40 (m/m) apresentou maior estabilidade térmica com relação à TMC pura e isso foi atribuído à possíveis interações físicas entre as cadeias deste polímero com o PCL. Desta forma, estes materiais poderão apresentar potencial para possíveis aplicações na cultura de células.

AGRADECIMENTOS: Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, Dr^a Juliana Francis Piai e ao Dr. Alessandro Francisco Martins pela ajuda e desenvolvimento deste projeto.

REFERÊNCIAS

Follmann H.D.M., Martins A.F., Gerola A.P., Burgo T.A.L., Nakamura C.V., Rubira A.F., Muniz E.C. *Biomacromolecules*, 2012, 13, 3711 – 3722.
Martins, A. F.; Pereira, A. G. B.Fajardo, A. R.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. *Carbohydr. Polym.* 2011, 86, 1266–1272.