

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DA ELETROFIAÇÃO NA SÍNTESE DE FIBRAS DE POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)

Bárbara Etruri Ciocca¹, André Luiz Jardini Munhoz¹, Viktor Oswaldo Cárdenas Concha²,
Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon¹, Samuel Diógenes Azevedo de Souza¹, Rubens Maciel
Filho¹

¹INCT-Biofabris, Universidade de Campinas, Campinas (SP), Brasil

² Universidade Federal de São Paulo, São Paulo (SP), Brasil

E-mail: barbara_ciocca@hotmail.com

Resumo. O Políácido láctico (PLA) é um polímero consagrado na área médica devido às suas propriedades, sendo considerado um biomaterial. A eletrofiação é uma técnica que consiste na obtenção de fibras poliméricas de escalas micro a nanométricas, onde uma diferença de potencial de alta tensão é aplicada à solução polimérica condutora. O presente trabalho foi realizado a fim de estabelecer um protocolo para operação do equipamento de eletrofiação instalado no INCT-Biofabris (FEQ/UNICAMP). Utilizou-se o PLA (Corbion PURAC) na avaliação de parâmetros para produção de fibras, como voltagem, tipo da seringa, condições da bomba de infusão, distância da agulha até o coletor e diferentes soluções. O material que apresentou o melhor desempenho a olho nu foi submetido a análise de MEV. Para a eletrofiação do PLA foi necessária uma combinação de dois solventes na solução e aplicada uma tensão de 20 kV. Foram formadas fibras micrométricas, desordenadas e heterogêneas. A taxa de evaporação dos solventes foi baixa devido e a distância da agulha até o coletor. Este estudo preliminar nos possibilitou criar um ponto de partida para elaboração e um protocolo para futuros experimentos.

Keywords: PLA, eletrofiação, microfibras, membrana, engenharia tecidual

1. INTRODUÇÃO

A eletrofiação é uma técnica de obtenção de fibras por meio da eletrodinâmica, ou seja, o movimento constante das cargas elétricas, ao longo do processo. Esta técnica vem sendo muito utilizada devido à possibilidade de se obter fibras que variam de escalas nano à micrométrica, além da possibilidade de obtenção de fibras em larga escala e grandes áreas de superfície (Kurtz, 2018; Saidel, 2009).

Formhals em 1934, obteve uma patente intitulada “Process and apparatus for preparing artificial threads” onde foi construída uma instalação experimental para a produção de filamentos de polímero usando a força eletrostática, conhecida atualmente como eletrofiação.

O processo de eletrofiação é utilizado na formação de fibras poliméricas, podendo ser ajustado – dependendo do equipamento e da concentração da solução – o diâmetro das fibras. Estas fibras quando produzidas se sobrepõem e criam membranas que podem ser empregadas em diversas áreas da medicina, como para uso em forma de curativos para proteção e no auxílio da cicatrização de feridas.

Basicamente, o processo de eletrofiação consiste na aplicação de um campo elétrico sobre uma solução polimérica, tendo como resultado a formação de fibras do polímero.

Pode-se descrever o processo como sendo uma fonte de alta tensão (positiva ou negativa) conectada a agulha acoplada a seringa, na qual está contida a solução. Na ponta da agulha é mantida uma gota de solução e conforme a tensão elétrica aumenta, a gota começa a se alongar para formar um cone (conhecido como cone de Taylor) e em seguida forma-se um jato que se estende e se deposita no coletor (uma superfície metálica com aterramento). Durante este processo o solvente evapora e o polímero se solidifica, formando uma membrana composta por fibras (Guerrini, 2006).

Algumas variáveis podem influenciar o processo de eletrofiação, tais como, a concentração do polímero no solvente, a tensão elétrica aplicada na solução, a adição de sais na solução, a vazão de alimentação e a distância de trabalho (Formhals, 1934).

Diversas soluções de polímeros têm sido eletrofiadas tais como: poli(L-ácido láctico e poli(D, L ácido láctico) em tetrahidrofurano e dimetilformamida, poliuretanoúria com dimetilformamida, poli(tereftalato de trimetileno) e um sistema de solventes compostos por ácido trifluoroacético e cloreto de metileno (Santos, 2016; Khil, 2004; Zong, 2002; Demir, 2002; Deitzel, 2001; Shin, 2001; Doshi e Reneker, 1995).

No entanto, existem limitações associadas a técnica como a baixa taxa de deposição das fibras, a dificuldade de produção de fibras com diâmetros controlados e consistentes, e a produção de fibras com defeitos provenientes do controle dos parâmetros do processo (Perea, 2011).

O poliácido láctico (PLA) é um material atraente para aplicações na área médica por ser um material biocompatível e biodegradável, trazendo melhoria na qualidade de vida e na saúde pública. (Jung, 2018). Por ser um polímero biodegradável, após a implantação do mesmo no corpo humano ele se degrada em água e dióxido de carbono que são naturalmente descartadas (Lian e Meng, 2017).

Este polímero é proveniente do ácido láctico, um tipo de poliéster alifático saturado, derivado dos α -hidroxiácidos. Existem duas possíveis rotas de obtenção do PLA, polimerização por abertura de anel e policondensação direta. (Lasprilla, 2011).

Desde meados de 1990, o processo de eletrofiação veio rapidamente ganhando mais atenção devido às possíveis aplicações de diferentes materiais e da nanotecnologia (Lipol e Moshiur, 2016).

O presente trabalho procura definir a melhor solubilização do PLA e parâmetros para manuseio do equipamento de eletrofiação. Foram avaliados parâmetros como: voltagem, volume e material da seringa a ser utilizada, condições da bomba de infusão, distância da agulha até o coletor, composição e concentração das soluções poliméricas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O PLA utilizado neste trabalho foi adquirido da Corbion. O PLA foi solubilizado em clorofórmio [CHCl_3 , 99%] da Synth (Brasil), em uma concentração 8% (m/v). O uso do clorofórmio para o preparo da solução se dá devido à boa solubilidade do PLA neste solvente e devido à sua alta taxa de evaporação. Foi necessária a adição de 1% (v/v) de acetona P.A. da Synth (Brasil) na solução para que ela se tornasse condutora. Ao final foi obtida uma solução de volume total de 5 mL. Foram realizados testes de outras concentrações de solução, como demonstrado na Tabela 1, onde os parâmetros satisfatórios estão coloridos em cinza.

A eletrofiação das soluções foram realizadas no equipamento da empresa 3DBS Biotechnology Systems, na Faculdade de Engenharia Química, no INCT-Biofabris, localizada na UNICAMP. A solução de PLA foi introduzida em uma seringa, o êmbolo será empurrado de maneira contínua mecanicamente, a fim de manter o fluxo. A solução foi submetida a um campo elétrico onde uma carga elétrica é induzida sobre sua superfície, um jato de solução foi ejetado rumo a um coletor aterrado. Após o desligamento do equipamento, as fibras obtidas foram armazenadas no dessecador até o uso. Foram testados parâmetros diferentes como seringas (BD) de vidro e plástico e de volumes de 10 e 50 mL As agulhas testadas foram de 0,9 e 0,7mm, e as distâncias entre a ponta da agulha até o coletor variaram entre 8 e 12 cm.

Os parâmetros a serem ajustados na bomba infusora foram a velocidade em que o êmbolo da seringa era empurrado e a voltagem utilizada para gerar o campo elétrico.

SOLUÇÃO			SERINGA		AGULHA		BOMBA INFUSORA	
Volume	PLA/clorofórmio	Acetona/clorofórmio	Material	Tamanho	Tamanho	Distância do coletor	Taxa	Voltagem
mL	%(m/v)	%(v/v)	--	mL	mm	cm	mL/h	kV
5	50 40 30 20 10 8	10 5 1	Plástico Vidro	10 50	0,9 0,7	8 9 10 11 12	4 3 2 1 0,5	14 15 16 18 20

Tabela 1 – Parâmetros estudados para estabelecimento de um protocolo para eletrofição do PLA, em cinza estão os resultados satisfatórios

Ao final do processo de eletrofiação foi obtida uma membrana que foi submetida à microscopia eletrônica de varredura (MEV) (LEO ElectronMicroscopy/Oxford, Leo 440i, Cambridge, Inglaterra), com tensões de 0,5 e 1 kV, e corrente de 100 pA. Para a realização desta análise a amostra passou por um processo de recobrimento metálico com ouro em um metalizador (SputterCoater EMITECH, K450, Kent, Reino Unido).

3. RESULTADOS

Avaliação dos Parâmetros para eletrofiação. Foi possível notar através dos dados coloridos em cinza da Tabela 1 que os resultados satisfatórios foram: uma solução de PLA e clorofórmio de 8% (m/v), e adicionado à esta solução 1% (v/v) de acetona. Devido à grande quantidade de clorofórmio presente na solução, a melhor seringa a ser utilizada no processo foi a seringa de vidro de 50 mL. A agulha que melhor se ajustou nos padrões de eletrofiação foi a de 0,7 mm. A distância de 12 cm, a maior distância testada, foi suficiente para formar fibras, entretanto não foi suficiente para evaporação completa dos solventes. A melhor taxa de injeção encontrada foi de 1 mL/h à uma voltagem de 20 kV.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Buscando analisar as fibras formadas e a superfície da membrana tem-se a Fig. 3, que representa as imagens das micrografias obtidas nos aumentos 100X e 500X. É possível notar a formação e fibras heterogêneas e desalinhas, não há defeitos como *beads* ou poros ao longo das fibras, porém nota-se que algumas fibras se fundiram quando entraram em contato, sendo um indicativo de que os solventes não evaporaram por completo até a deposição das fibras no coletor.

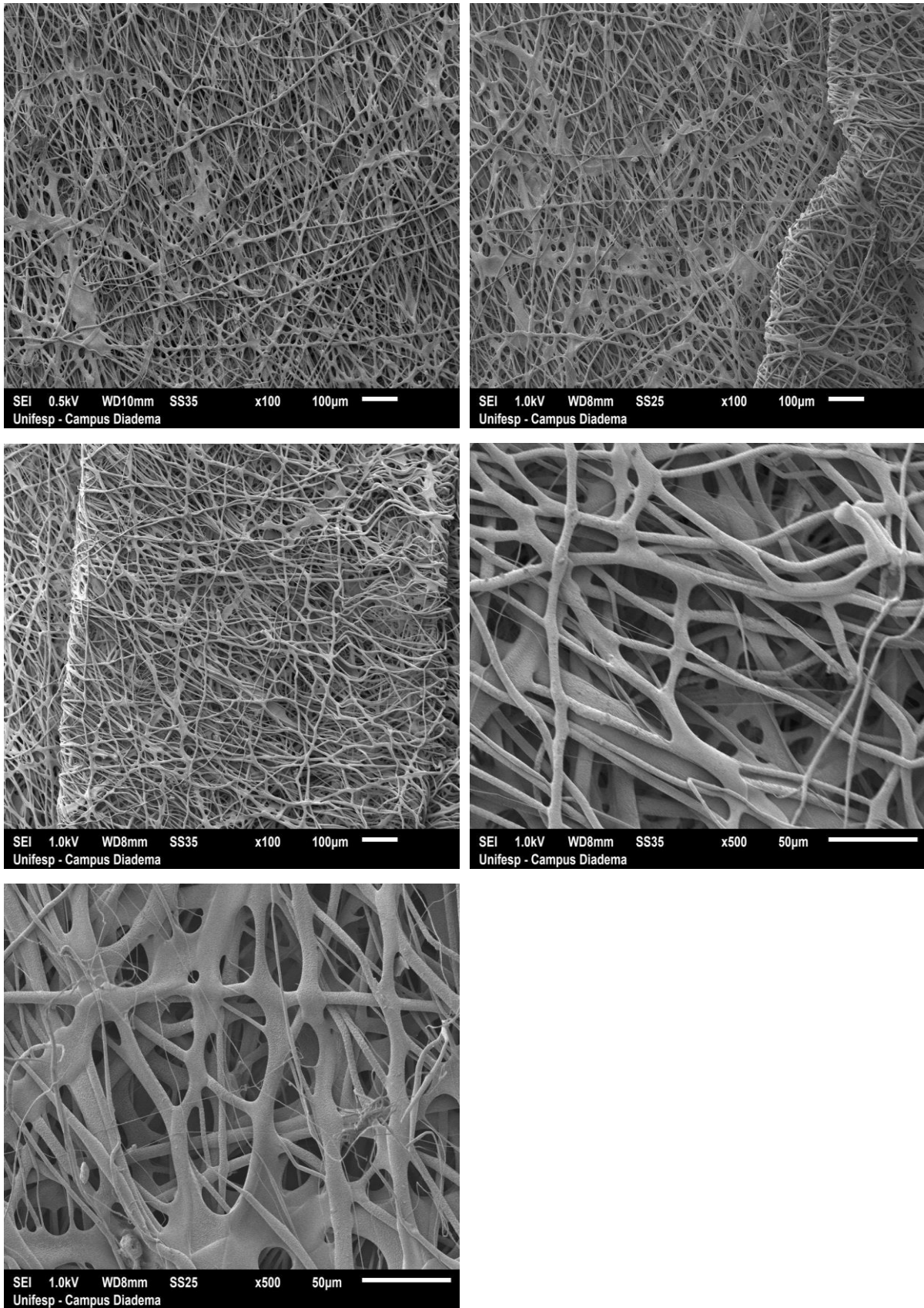


Figura 1 - Micrografias obtidas pela técnica MEV das fibras de PLA eletrofiadas nos aumentos de 100X e 500X

4. CONCLUSÃO

As concentrações das soluções de PLA/clorofórmio de 8% e Acetona/clorofórmio de 1% foram satisfatórias para realizar a técnica de eletrofição. A seringa de vidro de 50 mL é ideal para este processo uma vez que o vidro é inerte. Os parâmetros ajustados da eletrofiadora, foi possível chegar em um ideal em que as fibras foram produzidas sem quaisquer defeitos como poros ou *beads*.

Foi possível notar através das micrografias que a distância da agulha até o coletor não foi suficiente, uma vez que é possível ver que as fibras se fundiram. Isto se dá devido ao fato de os solventes não terem se solidificado a tempo, e assim as fibras se uniram.

Com este trabalho foi possível elaborar um protocolo inicial para eletrofição do PLA para futuros trabalhos com o equipamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pelo CNPq (141128/2019-4) e pela Fapesp (2208/57680-3).

REFERÊNCIAS

- Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C. (2001), "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles". *Polymer*, 42, 261.
- Demir, M. M.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Erman, B. (200), "Electrospinning of polyurethane fibers". *Polymer*, 43, 3304.
- Doshi, J. e Reneker, D. H. (1995), "Electrospinning process and applications of electrospun fibers". *J. Electrostatics*, 35, 151.
- Formhals, A. (1934), "Process and apparatus for preparing artificial threads". Patente Americana 1.975.504.
- Jung, Hyeong Seop, Min Hee Kim, Ji Youn Shin, Se Ra Park, Ju Young Jung, and Won Ho Park, 'Electrospinning and Wound Healing Activity of β -Chitin Extracted from Cuttlefish Bone', *Carbohydrate Polymers*, 193.March (2018), 205–11 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.100>>
- Khil, M.; Kim, H.; Kim, M. S.; Scong, Y. P.; Lee, D. (2004), "Eletrofição do poli (álcool vinílico) via solução aquosa". *Polímeros*, 45, 295.
- Kim, D. Y.; Kim, E. S.; Eo, S. R.; Kim, K. S.; Lee, S. Y.; Cho, B. H. (2004), "A surgical approach for earlobe keloid: keloid fillet flap". *Plast Reconstr Surg*, 113, 1668-1674.
- Kurtz, I. S. e Schiffman, J. D. (2018), "Current and Emerging Approaches to Engineer Antibacterial and Antifouling Electrospun Nanofibers". *Materials*, 11, 1059 – 1075.
- Lasprilla, A. J. R. (2011), "*Síntese Do Poli-Ácido Láctico a Partir Do Ácido Láctico Para Aplicação Biomédica*". Dissertação de mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas.
- Lian, H. e Zhaoxu, M. (2017), "Melt Electrospinning vs. Solution Electrospinning: A Comparative Study of Drug-Loaded Poly (ϵ -Caprolactone) Fibres". *Materials Science and Engineering C*, 74, 117–23.
- Lipol, L. S. e Moshur, R. (2016), "Electrospinning and Electrospun Nanofibers". *World Journal of Nano Science and Engineering*, 45–50.
- Perea, G. N. R. (2011), "*Eletrofição de Nanocompósito de Poli(L-Ácido Láctico) com Hidroxiapatita para Regeneração Óssea*". Dissertação de mestrado, FEM/UNICAMP, Campinas.
- Saidel, M. E.; De Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C. (2009), "Nanofibras de quitosana/PVA obtidas por eletrofição". *Anais da I Jornada Científica - Embrapa São Carlos*. p. 109.
- Santos, M. S. A. (2016), "*Desenvolvimento de membranas fibrosas para a liberação controlada e localizada de antibióticos*". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P.; Rutledge, G. C. (2001), "Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica". *Polímeros*, 42, 9955.
- Zong, X.; Kim, K.; Fang, D.; Ran, S.; Hsiao, B. S.; Chu, B. (20020), "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes". *Polymer*, 43, 4403-4412.

ELECTROSPINNING PARAMETERS EVALUATION OF POLY LACTIC ACID (PLA) FIBER SYNTHESIS

Bárbara Etruri Ciocca¹, André Luiz Jardini Munhoz¹, Viktor Oswaldo Cárdenas Concha²,
Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon¹, Samuel Diogenes Azevedo de Souza¹, Rubens Maciel
Filho¹

¹INCT-Biofabris, University of Campinas, Campinas (SP), Brazil

²Federal University of São Paulo, São Paulo (SP), Brazil

E-mail: barbara_ciocca@hotmail.com

Abstract. Polylactic acid (PLA) is considered a medical polymer due to its properties, being recognized as a biomaterial. Electrospinning is a technique that consists of obtaining micro to nanoscale polymer fibers, where a high voltage potential difference is applied to the conductive polymer solution. The present work was carried out in order to establish a protocol for the operation of the electrospinning equipment installed at INCT-Biofabris (FEQ / UNICAMP). PLA from Corbion PURAC, was used to evaluate fiber production parameters such as voltage, syringe type, infusion pump conditions, needle to collector distance and different solutions. The material that presented the best performance was submitted to SEM analysis. For the electrospinning of the PLA, it was necessary a combination of two solvents in the solution and applied a voltage of 20 kV. Micrometric, disordered and heterogeneous fibers were formed. The evaporation rate of the solvents was low due to the distance from the needle to the collector. This preliminary study enabled us to create a starting point for elaboration and a protocol for future experiments.

Keywords: PLA, electrospinning, microfibers, membrane, tissue engineering