

Jéssica Petry^{**1}, Douglas Gamba¹, Cesar Liberato Petzhold^{*1}, Patricia Pranke^{2,3}

¹Laboratório de Síntese Orgânica e de Polímeros - Instituto de Química, UFRGS

²Laboratório de Hematologia e Células-tronco, Faculdade de Farmácia, UFRGS

³Instituto de Pesquisa com Células-tronco (IPCT)

*petzhold@iq.ufrgs.br, **jessica.ftcp@gmail.com

INTRODUÇÃO

Poliésteres sintéticos como o PLA têm sido reportados como materiais promissores para a utilização como substitutos biológicos para aplicação em engenharia de tecidos. Entretanto, polímeros naturais, tais como a gelatina, têm sido cada vez mais utilizados em combinação com os poliésteres a fim de melhorar a biocompatibilidade desses polímeros com o meio celular.¹

O objetivo principal desse trabalho consistiu na preparação de um material constituído de gelatina e de PLA através de duas metodologias distintas. A primeira abordagem consistiu na tentativa de conjugação entre os dois polímeros a partir de reações do tipo aminólise e também pelo emprego de reagentes do tipo isocianato. A segunda estratégia consistiu na funcionalização da gelatina com grupos reativos do tipo metacrilato. A polimerização térmica desses grupos funcionais podem levar a uma melhoria das propriedades mecânicas do material e sua consequente aplicação biológica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Duas estratégias foram abordadas. A primeira foi a reação de conjugação entre o PLA e a gelatina, usando dois tipos de reações. A primeira reação foi a aminólise do PLA com gelatina solubilizada em meio básico (Figura 1a). A segunda reação foi a funcionalização do PLA com excesso de 2,4-toluenodiisocianato (TDI), para a obtenção de grupos terminais isocianato no PLA (Figura 1b), possibilitando o acoplamento entre o PLA e os grupos amina da gelatina (Figura 1c).

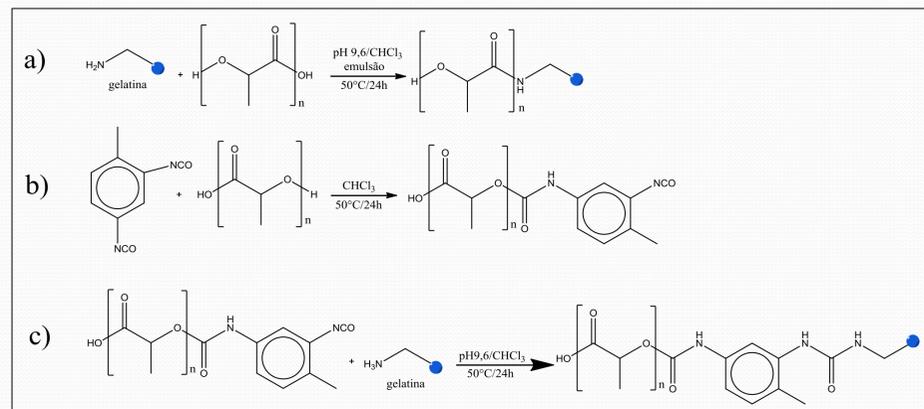


Figura 1. Funcionalização do PLA com gelatina através de reações de aminólise a) e com utilizando isocianato b) e c).

A segunda estratégia consistiu na preparação de uma blenda PLA-gelatina e o estudo das propriedades mecânicas de filmes dessa blenda. Nesta metodologia, a gelatina foi funcionalizada com metacrilato de glicidila (GMA) em tampão alcalino, a 50 °C (Figura 2).

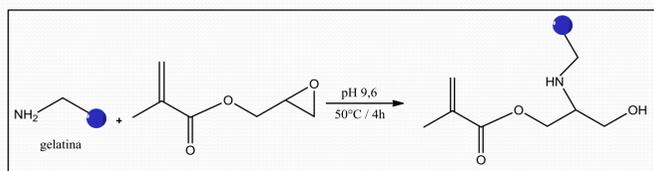


Figura 2. Funcionalização da gelatina com GMA.

Após a funcionalização da gelatina, blendas entre a gelatina funcionalizada (gf) com PLA amorfo foram preparadas pela dissolução destes polímeros em hexafluorisopropanol (HFIP), em uma proporção de 9:1 (PLA:gf) para a obtenção de filmes. Esses filmes foram tratados termicamente em duas temperaturas, 50 e 70°C (T50 e T70, respectivamente), e contrastados com filmes sem tratamento térmico (ST). Filmes de PLA puro e PLA:gelatina (PLA-gel) também foram preparados e comparados com os filmes contendo a mistura PLA:gf. Os filmes foram submetidos a uma análise de tensão x deformação, a 37°C e sob uma taxa de força 0,3 Nmin⁻¹ até 18N.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização das amostras das reações de aminólise e com isocianato foi realizada por RMN. A análise da reação aminólise mostrou sinais tanto da gelatina quanto do PLA. Um experimento foi realizado para a certificação da conjugação entre os polímeros. A amostra foi adicionada a uma solução PBS por quatro dias e então a análise por RMN foi repetida (Figura 3). Após os quatro dias de análise, a análise da reação com isocianato não indicou a presença de gelatina (Figura 4, demonstrando que o procedimento não foi eficiente.

Para a obtenção de uma blenda de PLA com gelatina, a funcionalização da gelatina com grupos metacrilato foi confirmada por ¹H RMN (Figura 5). Observou-se a presença de dois singletos em 5,5 e 6 ppm, os quais são atribuídos aos hidrogênios das ligações C=C do grupo metacrilato.

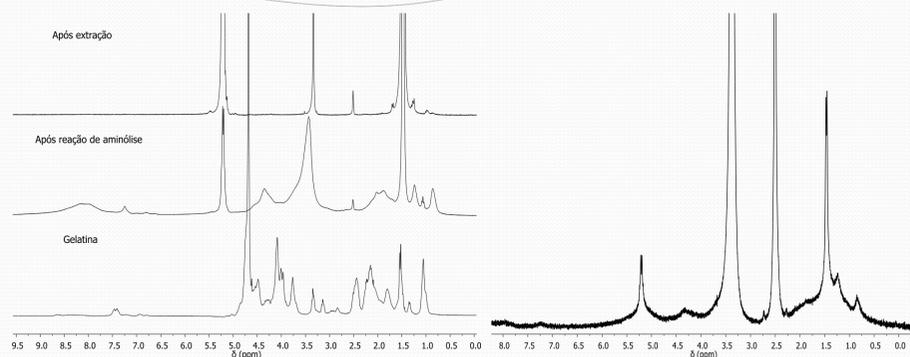


Figura 3. Análise de ¹H RMN da reação de aminólise após 48h horas em solução tampão de PBS.

Figura 4. Análise de ¹H RMN da reação de PLA-NCO com gelatina.

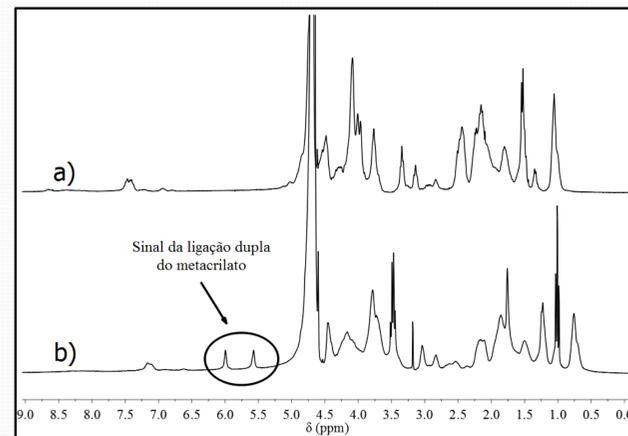


Figura 5. Espectros de ¹H RMN da gelatina não modificada a) e da gelatina após modificação com GMA b).

As análises de tensão x deformação estão mostradas na Figura 6, mostrando que em nenhuma das análises houve rompimento dos filmes.

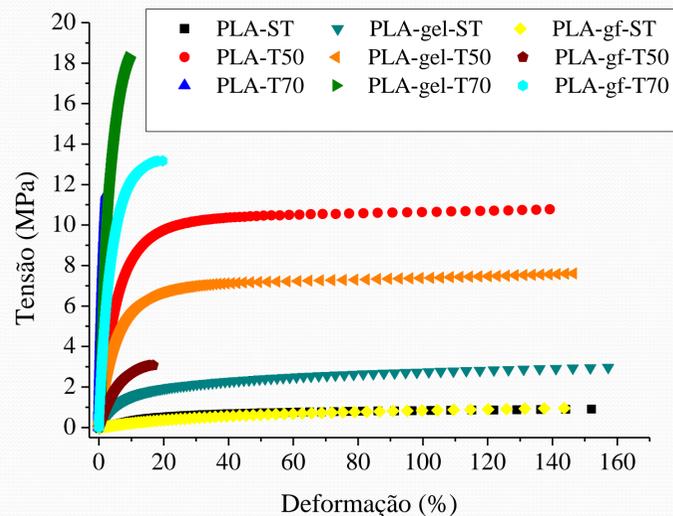


Figura 6. Medição da tensão x deformação dos filmes de PLA e PLA-gelatina tratados em diferentes temperaturas.

Para os filmes sem tratamento térmico foi possível observar que todos possuem boa alongação, porém baixo módulo de Young. Os filmes com tratamento térmico mostraram uma melhora evidente, pois quanto maior a temperatura da cura, maior o módulo de Young e menor a alongação, com exceção da amostra PLA-gelatina T50. Entretanto, não é possível afirmar que o aumento da resistência a deformação foi em virtude da presença da gelatina na blenda ou pela cristalização do PLA. Surpreendentemente, as propriedades mecânicas dos filmes contendo a gelatina sem modificação foram melhores do que aquelas observadas para os filmes contendo a gelatina com grupos metacrilato. Assim, para melhor compreender os resultados observados, filmes com diferentes proporções de PLA e gelatina funcionalizada serão investigados.

CONCLUSÕES

As estratégias para a conjugação entre o PLA e a gelatina não foram efetivas, uma vez que não foi observada a presença de gelatina no produto final pelas análises de RMN. A funcionalização da gelatina com grupos metacrilato, por sua vez, foi efetiva, porém não proporcionou o aumento esperado na resistência mecânica dos filmes de blendas entre o PLA e essa gelatina modificada. Por outro lado, os filmes contendo gelatina sem modificação mostraram os melhores resultados quanto as suas propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

1. Yang, X, Xu, Q, Yan, N, Sui, G, Cai., Q, Deng, X. Polym. Adv. Technol. 2011, 22, 2222

AGRADECIMENTOS