

SOLVENTES EUTÉTICOS NATURAIS PROFUNDOS (NADES) COMO ADITIVOS SUSTENTÁVEIS PARA FUNCIONALIZAÇÃO DE POTENCIAIS BIOMATERIAIS IMPRESSOS À BASE DE AMIDO

Sara Kierulff Balabram, Bianca Chieregato Maniglia, Stanislau Bogusz Júnior

Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química de São Carlos (IQSC)

sarakbalabram@usp.br

Objetivos

Os amidos podem atuar como agentes gelificantes e espessantes, tornando-os atraentes para impressão 3D do tipo extrusão devido à sua capacidade de estruturar a reologia das formulações [1]. Biomateriais à base de amido impressos são de interesse porque são renováveis, de baixo custo, biocompatíveis e biodegradáveis [2]. Entretanto, o amido não possui propriedades reológicas ideais para impressão 3D, o que resulta em biomateriais altamente hidrofílicos e com baixa resistência mecânica [3]. Portanto, na tentativa de buscar melhorias às limitações do amido, esse estudo investiga a síntese e caracterização de solventes eutéticos naturais profundos (NADES) como um aditivo sustentável, avaliando suas propriedades físico-químicas fundamentais e seu impacto na formulação de hidrogéis de amido para impressão 3D, para promover o ajuste dos parâmetros reológicos e funcionalidades em biomateriais impressos.

Métodos e Procedimentos

Os NADES foram sintetizados com diferentes proporções molares (Figura 1) utilizando cloreto de colina (99%) combinado com diferentes doadores de ligações de hidrogênio, como glicerol, ureia e D-sorbitol (99%), e água ultrapura. As misturas dos reagentes foram submetidas à agitação em banho ultrassônico por 1 hora a 75 °C, seguidas de agitação em vórtex e resfriamento à temperatura ambiente. A caracterização dos NADES incluiu a medição de densidade, pH e polaridade utilizando o corante Nile Red e espectroscopia UV-Vis. Para a formulação dos hidrogéis de amido, foi preparada uma suspensão de 10 g de

amido/100 g de suspensão (base seca), seguida de gelatinização a 85 °C por 30 minutos sob agitação. Foram elaborados hidrogéis adicionados com NADES e sem NADES (controle). Os NADES foram adicionados após o processo de gelatinização do amido seguindo a proporção de 25 g NADES/100 g amido. Em seguida, os hidrogéis foram inseridos em seringas (5 mL) e em moldes cilíndricos (2 x 2 cm) e condicionados a 5 °C por 24 h. A firmeza e a energia de coesão dos hidrogéis foram determinadas por ensaio de penetração usando um texturômetro nos moldes cilíndricos (TA. XT Plus Instruments), e a capacidade de impressão (seringas) foi avaliada através da comparação entre o objeto impresso e o modelo virtual de uma estrela (30 x 30 mm), por meio de uma impressora do tipo extrusão (BioV4-BioEdPrinter v4, BioEdTech). Após os testes de firmeza, foi possível identificar o NADES que proporcionou as melhores propriedades reológicas para os hidrogéis. Com base nesses resultados, foi selecionado o NADES mais promissor para a próxima etapa de impressão 3D, utilizando um modelo de cilindro com 20 mm de diâmetro, 4 camadas, 100% de fator de preenchimento e impressão do tipo retilínea com velocidade de 10 mm/s. Os potenciais biomateriais impressos nessas dimensões foram congelados (24h) e em seguida submetidos a um processo de liofilização (7h). Os biomateriais foram submetidos ao meio α -MEM por 24 h e em seguida passaram por ensaios de compressão em texturômetro (TA. XT Plus Instruments).

Resultados

A Figura 1 apresenta as propriedades dos NADES, dos hidrogéis e dos biomateriais impressos.

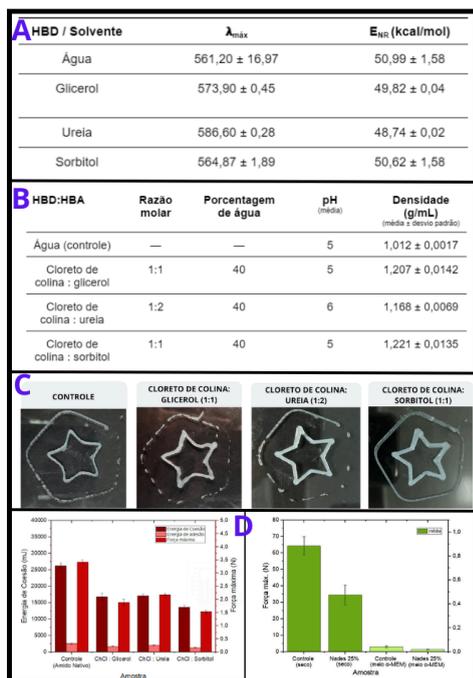


Figura 1: (A) Polaridade da água e dos NADES sintetizados, (B) Densidade e pH da água e dos NADES sintetizados, (C) energia de coesão (mJ), força máxima (N) e energia de adesão (mJ) para o controle (sem NADES) e para os hidrogéis adicionados com NADES, (D) Propriedades mecânicas dos biomateriais.

Nota-se que os NADES sintetizados apresentam propriedades distintas em comparação com a água. O NADES a base de cloreto de colina: glicerol apresentou menor polaridade, possivelmente devido à formação de múltiplas ligações de hidrogênio entre o glicerol e o cloreto de colina [4]. Em contraste, o NADES de cloreto de colina: ureia teve polaridade ainda menor, uma vez que a ureia, apesar de formar ligações de hidrogênio, possui menor capacidade de formar uma rede coesa. O NADES de cloreto de colina: sorbitol demonstrou polaridade similar à da água, devido aos grupos hidroxila abundantes no sorbitol [5]. Os testes de densidade revelaram que todos os NADES sintetizados possuem densidades superiores à da água, variando conforme a estrutura molecular do doador de hidrogênio (HBD). O NADES de cloreto de colina: ureia apresentou menor densidade, o NADES de cloreto de colina: glicerol apresentou densidade intermediária, enquanto o NADES de cloreto de colina: sorbitol exibiu a maior densidade entre os três, refletindo suas fortes interações moleculares. Na avaliação da

síntese dos hidrogéis, os hidrogéis contendo NADES exibiram uma energia de coesão e uma força máxima de 35 a 55% menores em comparação com o controle, indicando uma estrutura menos rígida, mais flexível, com destaque para o NADES cloreto de colina: ureia. Em relação à imprimibilidade, o hidrogel com cloreto de colina: ureia mostrou desempenho superior, com maior definição e similaridade às dimensões virtuais do projeto 3D. Além disso, na avaliação das propriedades mecânicas, notou-se que o NADES com ureia resultou em biomateriais mais resistentes à compressão.

Conclusões

Portanto, foi possível concluir que os NADES avaliados tiveram diferentes desempenhos nos potenciais biomateriais impressos, com destaque para o NADES cloreto de colina: ureia que resultou em hidrogéis de amido com superior imprimibilidade e biomateriais com maior resistência mecânica.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP (2024/04586-4, 2022/03229-8, 2020/08727-0) pelo suporte financeiro. Agradecemos também ao Laboratório de Química dos Alimentos e ao Laboratório de Biopolímeros e Fotoquímica.

Referências

- [1] RONG, L. et al. v. 134, p. 149-161, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.02.015>
- [2] BARRULAS, Raquel V.; CORVO, Marta C., v. 9, n. 12, p. 986, 2023. <https://doi.org/10.3390/gels9120986>
- [3] SPONCHIADO, P. et al., p. 1-14, 2024. <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00673-6>
- [4] DAI, Y. et al. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>, v. 766, p. 61-8, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>
- [5] MARTINS, M. A. R. et al., v. 48, p. 962-982, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0793->