

Nanofibras eletrofiadas de poli(vinil pirrolidona).

Poly (vinyl pyrrolidone) electrospun nanofibers.

RESUMO

Nanofibras poliméricas apresentam um grande potencial de aplicações que incluem sistemas para suporte e crescimento celular (em engenharia de tecidos), para liberação controlada de medicamentos, e de purificação de ar e efluentes, curativos, embalagens bioativas, entre outros. Este trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira, houve produção de nanofibras de poli(vinil pirrolidona) (PVP) não modificado, na segunda, ocorreu a modificação química do PVP (abertura do anel de lactama) seguida de eletrofiação. A modificação química do PVP possibilita disponibilizar grupos químicos funcionais na superfície do PVP ampliando o potencial de aplicação dos nanomateriais produzidos. Nanofibras de PVP foram satisfatoriamente preparadas a partir da eletrofiação (21kV, 15 cm, 2,1 mL/h e 30 % m/v) de soluções em etanol, conforme verificado por microscopia óptica. As fibras obtidas são brancas e opacas, altamente flexíveis e podem ser facilmente manipuladas, características desejáveis. A modificação química foi realizada por meio de hidrólise básica do PVP em diferentes condições. Porém, nas condições testadas, dados obtidos por meio de espectroscopia sugerem que a modificação ocorreu em baixa extensão. Nesse sentido, as condições devem ser otimizadas pela alteração do tempo reacional, da concentração de base e da temperatura do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Nanofibras. Polivinilpirrolidona. Eletrofiação. Nanomateriais.

ABSTRACT

Polymer nanofibers present huge potential of application including scaffolds for cell growth (in tissue engineering), controlled release systems, wound healing devices, bioactive packaging, and purification systems, among others. The present work was performed in two parts: in the first one, poly(vinyl pyrrolidone), PVP, fibers were prepared. In the second part, chemical modification of PVP (lactama ring opening) was performed followed by electrospinning. The chemical modification of PVP allows new functional groups on its surface broadening the potential of application of such nanomaterial. PVP electrospun nanofibers were successfully prepared (21kV, 15 cm, 2,1 mL/h e 30 % m/v) from ethanol solutions, as verified by optical microscopy. The obtained fibers were white and opaque, highly flexible and could be easily handle. The chemical modification was done through alkaline hydrolysis of PVP at different conditions. However, at the studied parameters, the spectroscopy data suggested the reaction occurred at low extension. Therefore, the reaction conditions must be optimized by changing the reaction time, the temperature and the hydroxide concentration.

KEYWORDS: Nanofibers. Poly(vinylpyrrolidone). Electrospinning.

Maria Luiza Borges Santos

msantos.1997@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná Dois Vizinhos, Paraná, Brasil.

Antonio Guilherme Basso Pereira
antoniog@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil.

Reinaldo Yoshio Morita

rmorita@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil.

Cristiane de Abreu Dias

cristianedias@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil.

Claudiane de Abreu Dias

claudianedias@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Página | 2

O poli(vinil pirrolidona) ou PVP é um polímero sintético que apresenta propriedades interessantes, como propriedades adesivas, de formação de película, biocompatibilidade e solubilidade em água. (WAHYUDIONO et al, 2014). Este polímero é sintetizado através do monômero vinil pirrolidona, que através de uma reação de polimerização de adição se transforma num polímero com a unidade repetitiva observada na imagem 1

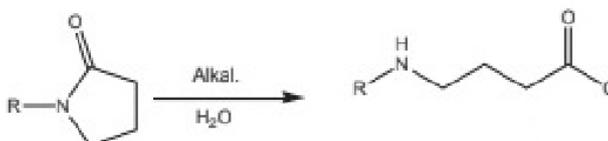
Figura 1 – Síntese do PVP



Fonte: Sociedade brasileira de química (2019)

Esta unidade repetitiva apresenta uma estrutura chamada anel de lactama, que é o anel com Nitrogênio, observado na imagem 2. Esta estrutura pode ser aberta através de uma hidrólise em meio básico de acordo com Song et al (2015), formando um grupo carboxilato que possui uma carga parcial negativa. Esta reação de hidrólise pode ser observada na figura 3:

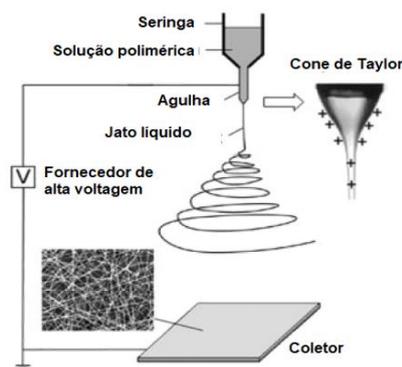
Figura 2 – Abertura do anel de lactama



Fonte: Song et al (2015)

Uma das técnicas que pode ser utilizada no desenvolvimento de nanomateriais é a eletrofiação ou electrospinning. Esta é uma técnica simples, porém bastante sensível, utilizada na obtenção de fibras com diâmetros da ordem de nano e micro metros. Esta técnica consiste em submeter uma solução polimérica a uma diferença de potencial elétrico, fazendo com que a solução se desloque até um coletor metálico, onde as fibras de polímero se depositam já livres do solvente (WAHYUDIONO et al, 2014). Na imagem 1 a seguir podemos observar um esquema desse funcionamento:

Figura 3 – Funcionamento da eletrofiação.



Fonte: Li e Xia (2004), adaptado pelo autor.

Por se tratar de uma técnica sensível existem diversos parâmetros a serem controlados nesta técnica e eles são divididos em 3 classe: parâmetros relativos ao processo como tensão aplicada, vazão, material do anteparo coletor, distância da agulha ao coletor e formato da agulha, parâmetros relativos a solução como viscosidade, concentração, propriedades do polímero, propriedades do solvente e tensão superficial, por último existem os parâmetros ambientais como temperatura e umidade relativa do ar (CORRADINI et al, 2017).

Um material em escala nanométrica apresenta propriedades diferentes que o mesmo material em escala macrométrica já que propriedades como porosidade e área superficial de contato mudam bastante, o que pode, por exemplo, interferir na velocidade das reações que acontecem em contato com o mesmo.

Este trabalho teve como objetivos em uma primeira parte criar fibras de PVP em solventes convencionais para encontrar os parâmetros ideais para isso, e em seguida na parte 2 modificar o polímero, abrindo o anel de lactama e eletrofiando em seguida o polímero obtido para que fosse feito um comparativo entre ambos os materiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na parte 1 da execução deste trabalho foi utilizada a bomba de infusão Santronic ST 670 (imagem 4), e uma fonte de alta tensão da empresa Faíscas (imagem 5), feita sob medida, com tensões que variam de 0 a 30kV. Utilizou – se soluções de PVP em etanol anidro, que variaram entre 20% e 30% de concentração m/v. Nos parâmetros para eletrofiação foram testadas tensões entre 5 kV e 30 kV, fluxos de injeção da solução polimérica entre 0,8 mL/h e 3 mL/h, e distâncias de 10 cm a 25 cm de distância entre a agulha e o coletor metálico.

Na segunda fase do projeto utiliza-se solução aquosa de PVP a 5% inicialmente, hidróxido de sódio em lentilha, chapa de aquecimento e coluna de condensação. A reação de hidrólise básica é montada em banho de óleo vegetal para que a temperatura seja mais constante e mais uniforme durante a reação, que deve durar 24 horas a temperatura de 70°C.

Ainda na etapa 2 é necessário precipitar o polímero, então após a reação o conteúdo do balão reacional tem seu pH neutralizado com uma solução de HCl 1 molar e depois é vertido em um béquer com propanona a baixas temperaturas, propanona que é um não solvente do polímero. Em seguida recolhe-se o precipitado e lava-o mais algumas vezes em acetona para retirar o excesso de sais presentes no material.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira etapa do trabalho foram obtidas nanofibras de PVP e a condição ideal foi atingida com a tensão aplicada de 21kV, 2,1 mL/h de vazão, concentração de 30% de PVP m/v e uma distância de 15 cm do coletor metálico. Sob estas condições foram produzidas fibras brancas, opacas e fáceis de serem retiradas do anteparo coletor.

Figura 4 – fibras de PVP



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 5 – PVP puro



Fonte: Autoria própria (2019).

Estas fibras foram observadas em microscópio ótico a fim de se constatar que estava ocorrendo a formação de fibras, e não de outros materiais poliméricos como sprays. A imagem obtida pode ser observada a seguir:

Figura 6 – fibras de PVP em aumento de 10 x



Fonte: Autoria própria (2019).

Na segunda etapa do projeto foram feitas 4 condições diferentes para tentar modificar o PVP abrindo-se o anel de lactama como mostrado na tabela abaixo:

Tabela 1 – Condições da hidrólise básica

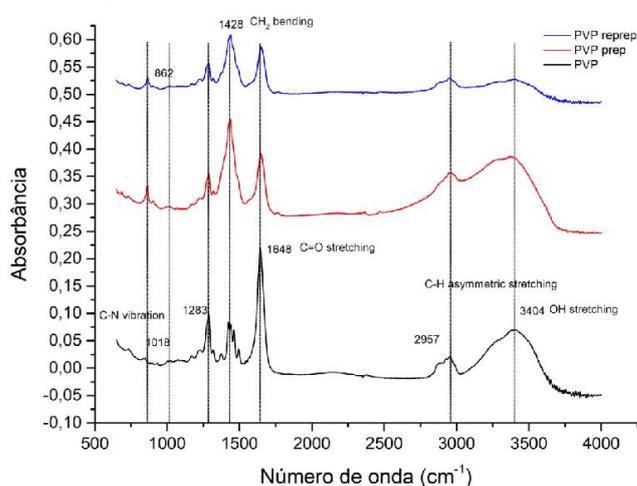
Condição	Concentração (% m/v)	pH	Tempo de Reação (h)	Temperatura de Reação (°C)
1	5%	12	24	70
2	30%	13,5	36	15
3	30%	13,5	24	75

Fonte: Autoria própria (2019).

No início a reação de quebra do anel aconteceu na concentração de 5% de poli(vinil pirrolidona) em água, porém durante a precipitação observou-se que era necessário utilizar muita acetona para precipita-lo e para evitar a geração de grandes volumes de resíduo de solventes orgânicos optou-se por utilizar concentrações maiores, próximas a concentração máxima de PVP em água.

As amostras destas tentativas foram analisadas por FTIR, uma técnica através da qual é possível reconhecer os grupos funcionais presentes nas moléculas analisadas. Os espectros de FTIR estão representados na imagem 6 abaixo:

Figura 7 – espectros de FTIR PVP e PVP modificado



Fonte: Autoria própria (2019).

Não é possível notar nenhuma grande diferença no espectro do PVP puro e dos modificados, logo pode-se deduzir que as mudanças no polímero foram muito sutis.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que as fibras de PVP puro foram formadas, mas como as mudanças esperadas na etapa dois do projeto foram sutis é necessário que no futuro esta reação seja melhorada, a fim de obter-se cadeias de polímeros modificado em quantidade expressiva, para então eletrofiar o material e em seguida aplicar para a solução de problemas como a remoção de metais potencialmente tóxicos de águas residuais, entrega controlada de medicamentos, curativos e suturas médicas além de suporte para crescimento de células em cultura de tecidos por exemplo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao programa de bolsas PIBIC e a UTFPR. Agradeço a Profª Drª Cristiane de Abreu Dias e a técnica administrativa Claudiane de Abreu Dias pela valiosa colaboração com este trabalho através do empréstimo de equipamentos

utilizados na pesquisa. Agradeço ao Prof^o Dr^o Reinaldo Yoshio Morita pela co-orientação. E finalmente agradeço imensamente ao Prof^o Dr^o Antonio Guilherme Basso Pereira pela orientação no projeto.

REFERÊNCIAS

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2002. 1 v.

CORRADINI, Elisangela et al (Ed.). Preparation of Polymeric Mats Through Electrospinning for Technological Uses. In: LONGO, Elson; LAPORTA, Felipe de Almeida. **Recent Advances in Complex Functional Materials**: From Design to Application. Araraquara: Springer, 2017. Cap. 4. p. 83-128.

SONG, Guoshan et al. Strong Fluorescence of Poly(N-vinylpyrrolidone) and Its Oxidized Hydrolyzate. **Macromolecular Rapid Communications**, [s.l.], v. 36, n. 3, p.278-285, 25 nov. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.201400516>.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (Brasil) (Comp.). **Polivinilpirrolidona, (C₆H₉NO)_n**. Disponível em:
<[http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=jSk7dFagsfhIxlM NiCwDBhbFrE2eVdwIzWIRjNS4OJDbghVowVt3p8G3OYZMhLwlzpMtkTUulZA5zNo9VHGwWQ==](http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=jSk7dFagsfhIxlM NiCwDBhbFrE2eVdwIzWIRjNS4OJDbghVowVt3p8G3OYZMhLwlzpMtkTUulZA5zNo9VHGwWQ==>)>. Acesso em: 05 jul. 2019.

WAHYUDIONO et al. Formation of PVP hollow fibers by electrospinning in one-step process at sub and supercritical CO₂. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 77, p.1-6, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2013.12.007>.