

15º Congresso Brasileiro de Polímeros  
27 a 31 de outubro de 2019

## OBTENÇÃO DE MICRO/NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) POR FSS: EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Leonardo G. Engler<sup>1\*</sup> e Otávio Bianchi<sup>1,2</sup>

1 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PGMAT), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS

\*lgengler@ucs.br

2 – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

**Resumo:** Nanofibras poliméricas, devido às suas propriedades específicas, têm sido utilizadas em inúmeras aplicações desde membranas, adesivos e agentes de liberação controlada. Soluções aquosas de PVA 16% (m/v) com ácidos graxos foram fiadas por meio da técnica de Fiação à Sopro em Solução (FSS). Medidas do inchamento das fibras em água Milli-Q, após 1h, apresentaram aumento de 906% para fibras de PVA, 520% para fibras de PVA com ácido oleico (PVA-OL) e 746% com ácido butírico (PVA-BUT). A adição de pequenas quantidades (4%) de ácidos graxos ocasionou uma diminuição das tensões superficiais das soluções, o que resultou no aumento do diâmetro médio ( $D_n$ ) das fibras de PVA (194 nm), PVA-BUT (237nm) e PVA-OL (302nm) e redução da quantidade de gotas. A componente dispersiva da energia superficial dos ácidos possui uma relação linear com aumento do diâmetro das fibras ( $\gamma_d=0,092.D_n$ ,  $r>0,999$ ). A estratégia mostrada pode ser útil para redução da formação de gotas e controle da morfologia das fibras.

**Palavras-chave:** nanofibras, inchamento, fiação a sopro em solução, PVA.

### **MICRO/NANOFIBERS OF THE POLY (VINYL ALCOHOL) OBTAINED BY FSS: EFFECT OF FATTY ACIDS ADDITION**

**Abstract:** Polymeric nanofibers, due to their specific properties, have been used in numerous applications from membranes, adhesives and controlled release agents. Aqueous solutions of PVA 16% (w/v) with fatty acids were spun using the Solution Blow Spinning technique (SBS). Fiber swelling measurements in milli-Q water, after 1h, showed a 906% increase for PVA fibers, 520% for PVA fibers with oleic acid (PVA-OL) and 746% with butyric acid (PVA-BUT). The addition of small amounts (4%) of the fatty acids resulted in the reduction of the surface tensions of the solutions, which resulted in an increase in the average diameters ( $D_n$ ) PVA, (194 nm), PVA-BUT (237 nm) and PVA-OL (302 nm) and reducing the amount of drops. The dispersive component has a linear relationship with increasing fiber diameter ( $\gamma_d=0.092.D_n$ ,  $r>0,999$ ). The strategy shown may be useful for reducing droplet formation and controlling fiber morphology.

**Keywords:** nanofibers, swelling, solution blow spinning, PVA.

### **Introdução**

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um dos polímeros mais utilizados no mundo, por ser solúvel em água, degradável e apresentar baixa toxicidade, possui fundamental importância em áreas biológicas, pois viabiliza aplicações *in vivo* [1-4]. A técnica de fiação por sopro em solução (FSS) permite obter fibras a partir de soluções de inúmeros polímeros [2]. A FSS possui diversas vantagens, como por

exemplo, permite sua aplicação diretamente *in situ* [2]. Micro/nanofibras de PVA, por apresentarem elevadas porosidade e área superficial específica (área/volume), podem ser empregadas como *scaffolds* (esqueletos) para a engenharia de tecidos, por propiciarem maior motilidade de fluidos e células frente a outros arcabouços [2-5]. A obtenção de fibras utilizando FSS é um método fácil e barato, que ocorre por meio do estiramento e evaporação do solvente de uma solução polimérica. A FSS requer o ajuste de diversos parâmetros experimentais, como por exemplo, vazão e concentração de solução, pressão de gás e distância de trabalho, que resultam nas características e propriedades finais das fibras formadas. A concentração e tensão superficial da solução polimérica são fatores importantes para o processo de fiação [6]. A tensão superficial de uma solução pode ser estimada por meio de suas quantidades aditivas calculadas pelos seus parâmetros de Parachor [7]. Em aplicações como fiação, adesão de polímeros e estabilidade de dispersões, a energia superficial das soluções deve ser considerada, pois influencia nessas aplicações [7]. Tanto a obtenção, como aplicação de fibras de PVA necessitam de requisitos específicos, visto que a elevada tensão superficial da água em conjunto com a alta solubilidade do PVA altamente hidrolisado (>98%) aumentam a taxa de dissolução e resultam em mudanças da estrutura em forma de fibras produzidas por FSS. A estrutura em forma de fibras mimetiza o aspecto de tecidos vivos, e possibilita o crescimento celular otimizado, pois o meio poroso não limita o transporte de glicose e nutrientes. Utilizando técnicas simples como o inchamento das fibras de PVA em solventes como água ou tampão fosfato-salino (do inglês, *Phosphate Buffered Saline*)(PBS) pode-se prever o tempo o qual a morfologia das fibras começa a mudar após o contato com o meio aquoso.

A adição de ácidos graxos pode ser uma alternativa para auxiliar no crescimento celular pós-traumático. Essa observação foi feita em estudos de nosso grupo de pesquisa [11]. Aliado a isso, a adição de uma substância com menor polaridade pode contribuir na estabilidade das fibras formadas via redução da tensão superficial. Para tanto, existe um desafio em obter-se fibras de PVA com ácidos graxos disponíveis para subseqüente uso das células *in situ* utilizando água como meio, visto que em solventes polares como DMSO é possível obter fibras com tamanhos nanométricos e baixa polidispersão. Este trabalho busca avaliar o efeito da adição de ácidos graxos no inchamento e morfologia de fibras de PVA fiadas por FSS.

## Experimental

### *Materiais*

Poli(álcool vinílico) (PVA) foi adquirido da Sigma Aldrich (Lote #MKCB8495), massa molecular de  $M_w = 31.000-50.000 \text{ g.mol}^{-1}$  com 98-99% de grau de hidrólise, como solvente foi utilizado água Milli-Q. Os ácidos graxos utilizados foram o ácido butírico ( $C_4H_8O_2$ ) com densidade de  $0,957 \text{ g.mL}^{-1}$  e o ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), com densidade de  $0,890 \text{ g.mL}^{-1}$ . Ambos adquiridos da Vetec Química Fina.

### *Fiação a sopro em solução (FSS)*

A concentração da solução para fiação (16% m/v), foi definida a partir da determinação da concentração de entrelaçamentos das cadeias poliméricas, por meio de experimentos reológicos. As soluções foram preparadas a partir da dissolução do PVA a  $90^\circ\text{C}$  durante 3 h, sob agitação constante. As amostras foram fiadas a sopro utilizando pressão de ar comprimido de 7 bar, diâmetro da agulha de 0,5 mm e distância 30 cm entre o bocal de saída e o anteparo coletor.

Baseado em experimentos prévios, foi adicionado na solução de PVA/H<sub>2</sub>O 4% (m/v) de ácido graxo (oleico e butírico). As fibras produzidas foram coletadas em folhas de alumínio, que posteriormente foram cortadas em placas quadradas de  $6,25 \text{ cm}^2$  para estimar a quantidade de fibra por área. As fibras produzidas foram secas em estufa à vácuo por 24 h à  $80^\circ\text{C}$  até atingirem massa constante.

### Inchamento

Para verificar o inchamento das fibras, foi adicionado 30 mL de água Milli-Q em um béquer, em seguida, colocou-se a placa de alumínio com as fibras secas dentro do béquer. As fibras permaneceram imersas durante 1 h a  $\sim 23^\circ\text{C}$  e umidade relativa de 65%. Posteriormente retirou-se a fibra inchada e mediu-se seu ganho de massa. Os testes foram feitos em triplicatas conforme estudos prévios [9,11]. Para o cálculo do grau de inchamento ( $V_s$ , em mL/g), levou-se em conta a massa específica do solvente ( $\rho$ ). O ganho de massa do inchamento foi calculado descontando a massa da placa de alumínio ( $0,0155 \pm 0,001\text{g}$ ) e então calculados pela Eq. 1 [9],

$$V_s = \frac{M_2 - M_1}{M_1} - \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

No qual,  $M_2$  é a massa da fibra após o inchamento e  $M_1$  é a massa da fibra seca, antes do inchamento. O ganho de massa percentual foi calculado desconsiderando o termo da massa específica da Eq. 2 e multiplicando-se o resultado por 100 para conversão percentual, conforme relatado por Dias et al (2019). A morfologia das fibras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV Mira3 Tescan), os diâmetros médios foram calculados utilizando-se o software de tratamento de imagens *ImageJ* disponibilizado pela *National Institutes of Health, USA*. A confirmação da presença dos ácidos nas fibras após a fiação foi feita por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), avaliando amostras nos espectros de  $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ , 32 escaneamentos e resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### Tensão superficial

A tensão superficial das soluções foi estimada utilizando-se parâmetros de Parachor ( $P_s$ ), que relacionam as quantidades aditivas por meio de contribuições de grupo ( $P_s$ , em  $(\text{cm}^3/\text{mol})(\text{mJ}/\text{m}^2)^{1/4}$ ) e com o volume molar do componente avaliado ( $V$ , em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). Aplicou-se na Eq. 2, desenvolvida por Sugden em 1924 e utilizando-se os parâmetros experimentais aperfeiçoados por Quayle em 1953 para a determinação do fator de  $P_s$ . [7]

$$\gamma = \left(\frac{P_s}{V}\right)^4 \quad (2)$$

## Resultados e Discussão

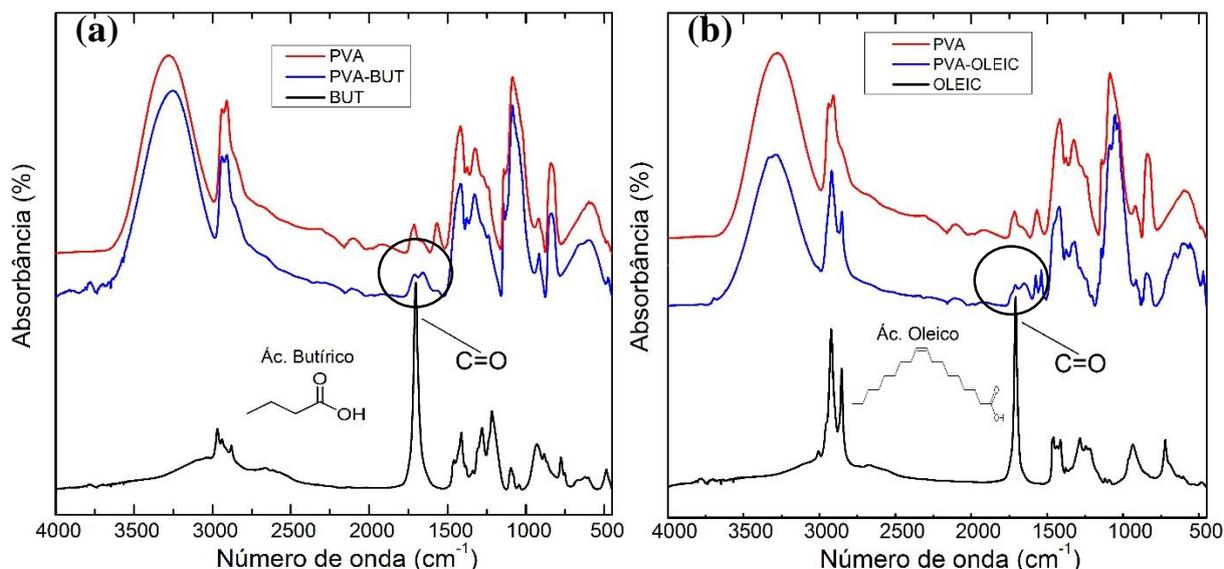
As fibras de PVA fiadas sobre a placa de alumínio apresentaram uma relação massa/área de  $4,16 \text{ mg}/\text{cm}^2$ . Para as amostras fiadas com os ácidos graxos, obteve-se  $9,91 \text{ mg}/\text{cm}^2$  para fibras com ácido oleico (PVA-OL), e  $4,74 \text{ mg}/\text{cm}^2$  para as fibras com ácido butírico (PVA-BUT).

Foram calculadas as tensões superficiais de soluções aquosas de PVA com os diferentes ácidos utilizando a Eq. 2. Para a solução pura de PVA o valor calculado foi de  $\gamma_{\text{PVA}/\text{H}_2\text{O}} = 71,45 \text{ mJ}/\text{m}^2$ . As demais soluções contendo os ácidos graxos, apresentaram valores de  $\gamma_{\text{PVA-OL}} = 69,87 \text{ mJ}/\text{m}^2$ , para o ácido oleico e  $\gamma_{\text{PVA-BUT}} = 69,53 \text{ mJ}/\text{m}^2$ , para o ácido butírico. Nota-se uma redução de  $\sim 2,2\%$  da tensão superficial da solução com ácido oleico e  $\sim 2,7\%$  de redução para a solução com ácido butírico.

A adição dos ácidos graxos nas soluções de PVA resultou na diminuição da tensão superficial das soluções a serem fiadas, visto que ao adicionar-se grupos hidrofóbicos (apolares) em soluções aquosas, a tensão superficial das soluções é perturbada, pois esses grupos afim de ter menos contato com os grupos hidroxila migram para a superfície da solução, favorecendo a adsorção na interface líquido-gás, resultando na diminuição da tensão superficial da solução [8]. A redução da tensão superficial resultante da adição dos ácidos graxos é o suficiente para permitir a melhor fiabilidade a sopro de fibras dessas soluções.

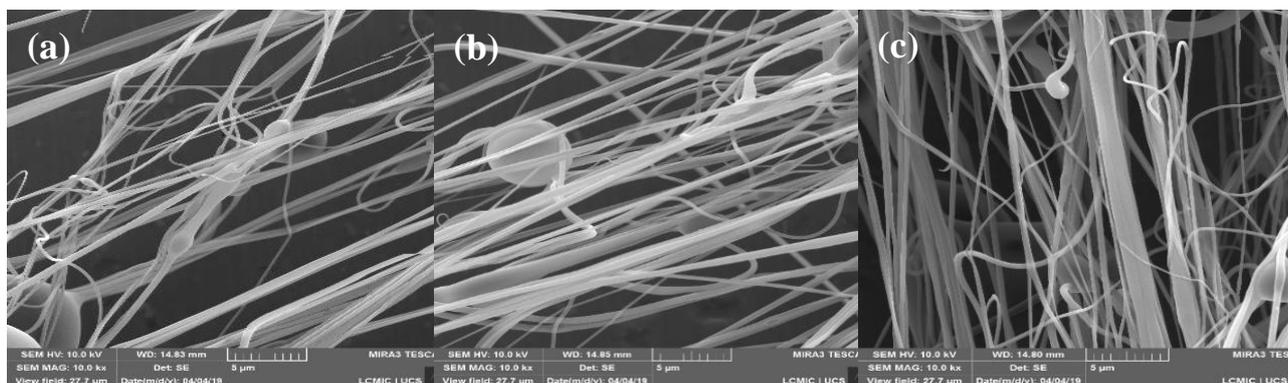
A partir da análise de infravermelho das fibras fiadas (Fig. 1), analisou-se as bandas características dos ácidos graxos utilizados nas fiações por sopro, afim de constatá-las nas fibras de PVA. Verificou-se as bandas referentes ao grupo carbonila C=O ( $1760-1690 \text{ cm}^{-1}$ ) dos ácidos graxos. Assim, foi possível realizar uma análise qualitativa de que o ácido graxo está presente nas fibras observado pela

deformação causada na banda referente a região da carbonila no espectro das fibras fiadas com os ácidos.



**Figura 1** – Espectros de FTIR das fibras (a) com ácido butírico e (b) com ácido oleico.

O diâmetro médio ( $D_n$ ) das fibras foi de  $194 \pm 64$  nm,  $237 \pm 74$  nm e  $302 \pm 38$  nm para o PVA sem ácidos graxos, PVA com ácido butírico (PVA-BUT) e para PVA com ácido oleico (PVA-OL), respectivamente. A adição dos ácidos resultou em fibras com menor quantidade de gotas e maior orientação, conforme observado na Fig. 2. Esse efeito é favorecido pela redução da tensão superficial que os ácidos ocasionam nas soluções. Outro ponto, é que a dispersão de tamanhos é menor nas fibras com o ácido de maior cadeia. Nota-se que a medida que a componente dispersiva aumenta, o diâmetro das fibras aumenta de forma proporcional, conforme verificado pela relação linear da componente dispersiva ( $\gamma_d$ ) em função de  $D_n$ ,  $\gamma_d = 0,092.D_n$  ( $r > 0,999$ ). Assim, conforme a componente dispersiva tende a um menor valor possível, há a tendência de obter fibras com diâmetros menores.



**Figura 2** – Micrografia das fibras (a) de PVA, (b) PVA com ácido oleico e (c) PVA com ácido butírico. Magnificação de 10 kx.

O volume de inchamento para as fibras de PVA foi de 8,06 mL/g e seu aumento de massa foi de 906,6%. Para as fibras com o ácido oleico, o volume de inchamento foi de 4,20 mL/g, com ganho de massa de 520,3%, e para as fibras com ácido butírico, observou-se um volume de inchamento de 6,47 mL/g com aumento de massa de 746,7%, valores compatíveis com os obtidos por Kazemnejadi et al (2016) para o PVA. Essa diferença de inchamento entre as fibras deve-se às alterações no balanço hidrofiliicidade/hidrofobicidade das fibras formadas, visto que os ácidos graxos possuem componente apolar. Os ácidos graxos possuem sua solubilidade limitada ao tamanho da cadeia carbônica, assim

ocasionam a formação de barreira à dissolução das fibras no solvente, proporcionando menor inchamento, em comparação às fibras fiadas sem ácidos graxos.

## Conclusões

O inchamento para fibras com ácidos graxos foi menor que para a fibra de PVA pura. A redução foi mais acentuada na amostra com ácido oleico, o qual forma uma barreira para difusão da água e dissolução das fibras. O balanço hidrofílico/hidrofóbico da solução parece ter efeito de controlar o tamanho das fibras, ou seja, aumenta de forma linear com o tamanho do ácido graxo. Nota-se que as fibras com ácido graxo possuem tamanhos mais uniformes, o que sugere que esta é uma estratégia interessante que pode ser utilizada tanto na formação de fibras quanto no controle do inchamento da amostra altamente solúvel em água.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da Universidade de Caxias do Sul e dos órgãos de fomento científico CAPES/CNPq.

## Referências

1. E. Ogur, *Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications*, Rapra Rev Rep, United Kingdom, 2005, Vol. 16, 1-141.
2. R. T. Paschoalin; B. Traldi; G. Aydin; J. E. Oliveira; S. Rütten; L. H. C. Mattoso; M. Zenke; A. Sechi. *Acta Biomater.* 2017, *51*, 161.
3. A. P. Mansur; H. S. Mansur in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campos do Jordão, 2011, Vol. 1, 79.
4. V. M. Bispo, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
5. S. Mishra; R. Bajpai; R. Katare; A. K. Bajpai. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *100*, 2402.
6. S. P. Rempel; L. G. Engler; M. R. F. Soares; J. Catafesta; S. Moura; O. Bianchi. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, *136*, 47647.
7. V. D. W. Krevelen; T. K. Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Elsevier, Slovenia, 2009.
8. I. B. Aranha; E. F. Lucas *Polim.: Ciên. Tec.* 2001, *11*, 174.
9. M. Kazemnejadi; H. Eslahi; A. Sardarian in *Anais do Second International Conference in New Research on Chemistry & Chemical Engineering*, Shiraz, 2016, Vol. 1, 10.
10. M. J. Tomaszewski; X. X. Zhu; S. Jin; J. Luo; Z. Wang. *J. Comb. Chem.* 2004, *6*, 961.
11. F. T. G. Dias; A. R. Ingracio; N. F. Nicoletti; F. C. Menezes; L. D. Agnol; D. R. Marinowic; R. M. D. Soares; J. C. Costa; A. Falavigna; O. Bianchi. *Mater. Sci. Eng. C Biomim. Supramol. Syst.* 2019, *99*, 957.