

ESTUDO DO TRATAMENTO ALCALINO PARA REMOÇÃO DE PVA DE NANOFIBRAS DE QUITOSANA

Ketlin C.Garcia¹, Jéssica S. Pletsch¹, Rosane M. D. Soares^{1*}

¹ Laboratório de Polímeros Avançados (LPA), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Av. Bento Gonçalves, 9500 CEP: 91501- 970- Porto Alegre- RS – Brasil.

Resumo: A quitosana tem um grande potencial na indústria alimentícia, farmacêutica e biotecnológica visto que é um polímero natural, biodegradável e biocompatível. Nanofibras de quitosana, obtidas através da técnica de eletrofiação, possuem um grande atrativo em função da sua alta porosidade, o que possibilita a imobilização de diversas biomoléculas. A eletrofiação é uma técnica muito versátil, porque uma grande variedade de polímeros e copolímeros como celulose, zeína poli (ácido láctico ácido). No entanto, a eletrofiação da quitosana apresenta inúmeras dificuldades devido à sua solubilidade limitada (somente em pH inferior a 6) e sua elevada massa molecular. Para isso, diversos pesquisadores tem estudado a mistura da quitosana com outros polímeros para facilitar o processo de eletrofiação. Nesse trabalho, uma solução de Quitosana com Poli(álcool vinílico)(PVA) foi submetida a técnica de eletrofiação gerando fibras com alta porosidade. Após o processo de eletrofiação, as matrizes foram submetidas a um tratamento alcalino a fim de remover o PVA das nanofibras pois ele é um polímero que possui uma excelente capacidade de formação de fibras, mas não é de interesse para as diversas aplicações do trabalho por ser altamente solúvel em meio aquoso. Desta forma, diversas concentrações, de solventes e de tempos de tratamento foram avaliadas. Posteriormente, as nanofibras foram analisadas por Infravermelho (FTIR-ATR) para averiguar a retirada do PVA, e por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) a fim de se verificar a manutenção da integridade das nanofibras sintetizadas.

Palavras-chave: Eletrofiação – Nanofibras- Quitosana – Poli(álcool vinílico)(PVA)

Introdução

A quitosana tem despertado grande interesse tecnológico na construção de biomateriais porque possui excelentes propriedades biológicas tais como a biodegradabilidade e biocompatibilidade. Uma das maneiras de se preparar nanofibras é através do método de eletrofiação. As nanofibras são formadas a partir de uma solução polimérica submetida a um campo elétrico. A eletrofiação é uma técnica muito versátil, porque uma grande variedade de polímeros e copolímeros (sintéticos ou naturais) como celulose, zeína poli (ácido láctico ácido) e poli (álcool vinílico) podem ser usados para produzir fibras com diferentes porosidades e tamanhos (nanômetros e micrômetros). No entanto, a eletrofiação da quitosana é extremamente difícil devido à sua solubilidade limitada (somente em pH inferior a 6) e seu alto peso molecular, uma vez que a funcionalidade da quitosana é dependente da estrutura química e de sua massa molar, o que a torna um polímero de difícil processamento conferindo elevada viscosidade às soluções preparadas em concentrações relativamente baixas. Por esta razão, há uma dificuldade no processo de eletrofiação, pois com isso, a mesma tende a formar hidrogéis de viscosidade muito elevada o que compromete o fluxo da solução na seringa [1-4, 7,8].

A literatura tem sugerido que a capacidade de eletrofiação da Quitosana pode ser melhorada a partir da sua mistura com outros polímeros que apresentem excelente capacidade de formação de fibras. Vários polímeros como, por exemplo, o poli (álcool vinílico) tem sido misturados com a Quitosana para produzir suportes com boas propriedades mecânicas [5-6]. A grande vantagem de se fazer nanofibras de Quitosana com o PVA é para facilitar o processo de eletrofiação, mas para a aplicabilidade das matrizes o PVA acaba se tornando ineficiente, visto que é altamente solúvel em meios aquosos.

O objetivo principal desse trabalho é estudar a influência do tempo, concentração e dos diferentes tipos de solventes das soluções alcalinas para a remoção do PVA da matriz polimérica tridimensional.

Parte Experimental

Materiais

Quitosana de média massa molar (Sigma- Aldrich®), Poli (Álcool Vinílico) (PVA) (Sigma-Aldrich®) ácido acético glacial 98% (Synth®), Hidróxido de Sódio (Nuclear) e água deionizada.

Eletrofiação

Nesse trabalho uma solução 2% (m/m) Quitosana foi dissolvida em ácido acético 0,2 mol/L. O PVA foi dissolvido em água deionizada 12% (m/m). Após a total dissolução dos polímeros as soluções foram misturadas na proporção 50:50. As soluções foram submetidas ao processo de eletrofiação, variando-se os parâmetros de distância, voltagem e vazão de solução.

Condições de tratamento alcalino

Após a eletrofiação as matrizes foram secas em estufa à vácuo e submetidas a um tratamento alcalino para remoção do PVA. Esta etapa foi realizada em diferentes tempos, concentrações de soluções e solventes a fim de se obter os melhores parâmetros para remoção de PVA nas nanofibras. A descrição das soluções e tempo de tratamento encontram-se descritos na Tabela 1.

Resultados e Discussão

Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR-ATR)

Uma amostra da matriz sem tratamento alcalino foi caracterizada por FTIR para determinar sua composição em comparação aos polímeros em seu estado natural.

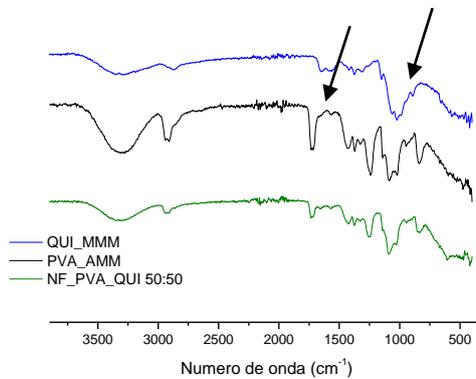


Figura 1: Espectro de infravermelho dos polímeros utilizados (quitosana e PVA) e nanofibras elaboradas a partir destes polímeros.

Pelo espectro de infravermelho apresentado na Fig.1 pode-se notar que a nanofibra (NF) apresentou os picos característicos dos dois polímeros utilizados comprovando então a mistura QUI/PVA e a ausência de qualquer modificação química decorrente do processo de eletrofiação.

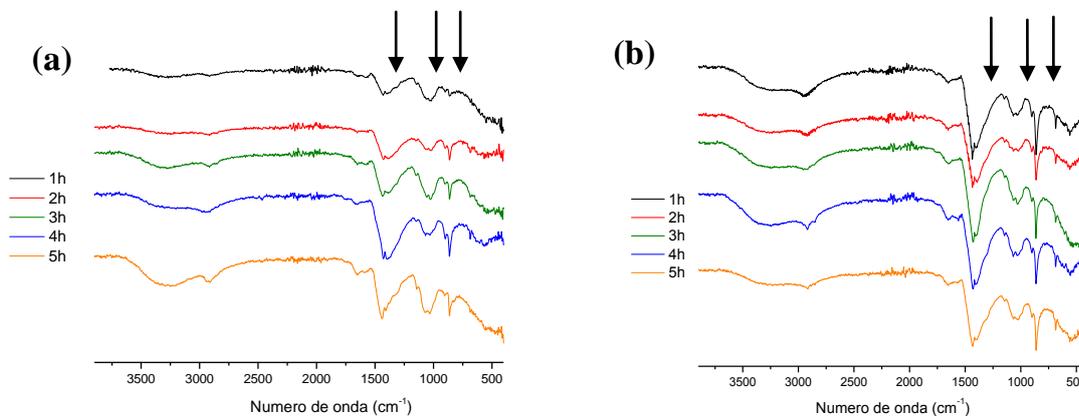


Figura 2: Espectros de infravermelho das nanofibras tratadas tendo como solvente água variando a concentração do soluto em (a) 0,5 mol/L e (b) 1 mol/L

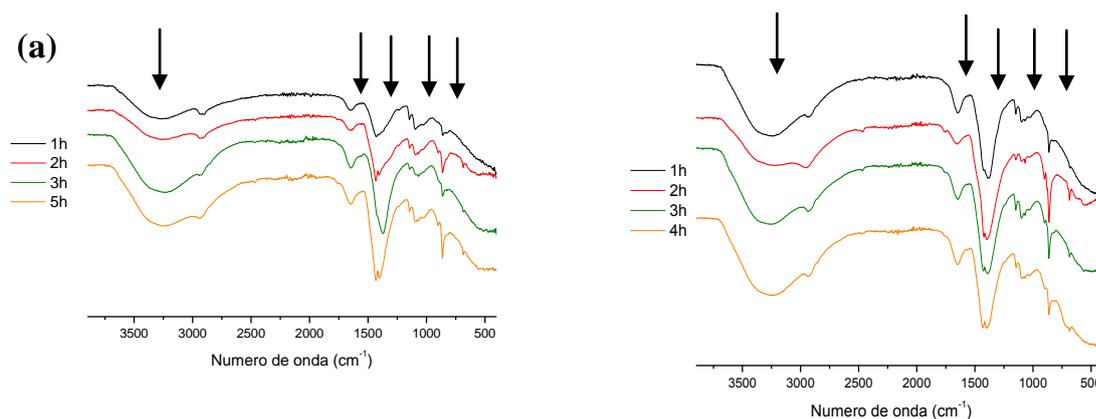


Figura 3: Espectros de infravermelhos das nanofibras tratadas tendo como solvente etanol variando a concentração do soluto em (a) 0,5 mol/L e (b) 1 mol/L

Para garantir a eliminação do PVA da estrutura da nanofibra, verificar a influência do tempo de tratamento, do solvente, e a concentração do soluto, as amostras tratadas foram caracterizadas por infravermelho (FTIR-ATR). Para isso foram comparadas bandas presentes em 1705 cm^{-1} correspondentes ao estiramento C=O, e relacionadas ao estiramento C=O e presentes no PVA 89 % hidrolisado. A ausência total desta banda indica a remoção do PVA da estrutura. As bandas assinaladas em 1650 cm^{-1} e em 1154 cm^{-1} na Fig. 2 correspondem aos grupos amino primários e aos grupos sacarídeos da quitosana, respectivamente. O aumento desses picos conforme o aumento no tempo de tratamento pode indicar uma possível hidrólise da quitosana.

Após análise dos picos, conseguimos garantir que o tratamento é eficiente para remoção do PVA utilizando como solvente a água. Porém, quando o solvente foi etanol, o PVA não foi removido tendo em vista a presença do pico em 1750 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=O, indicando a presença de PVA.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas as microscopias eletrônicas para analisar a morfologia da superfície das fibras antes do tratamento e pós tratamento.

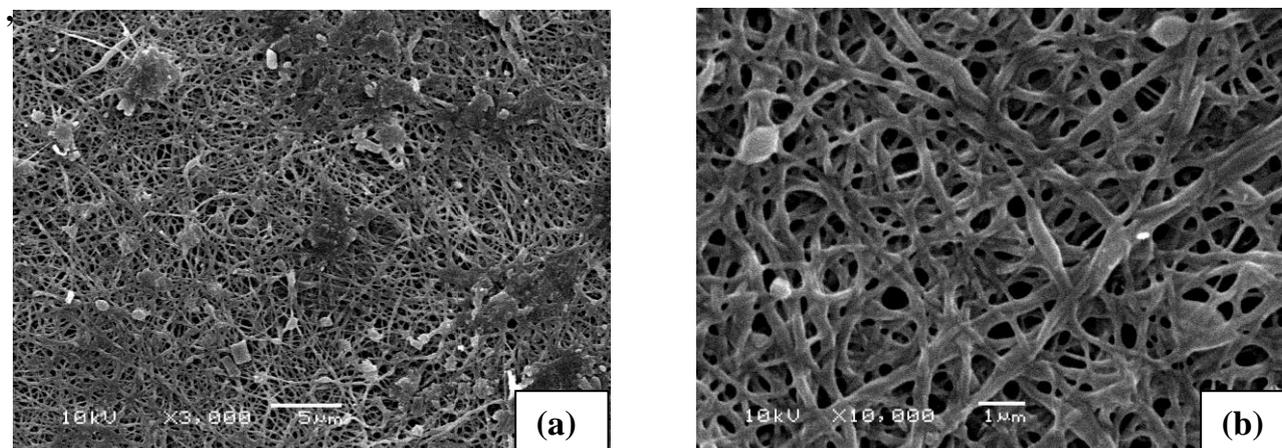


Figura 4: Micrografia das nanofibras de quitosana/PVA (50:50) sem tratamento alcalino com os aumentos de (a) 3000 (b) 10000, respectivamente.

As imagens de microscopia revelam a presença de poros, nanofibras de tamanhos irregulares e ramificadas. Essas estruturas são provenientes da instabilidade do jato no momento da eletrofição, provavelmente ocasionada pela alta concentração de quitosana na solução, visto que a quitosana é um polissacarídeo que dificulta o processo de eletrofição.

Após 5h de tratamento alcalino, as nanofibras se intumesceram e geraram um filme homogêneo, com a estrutura levemente ondulada. Este resultado provavelmente se deve ao coalescimento das nanofibras durante o processo de imersão em NaOH. As micrografias adicionais ainda estão sendo realizadas e irão revelar a integridade das nanofibras frente ao processo de remoção alcalina do PVA.

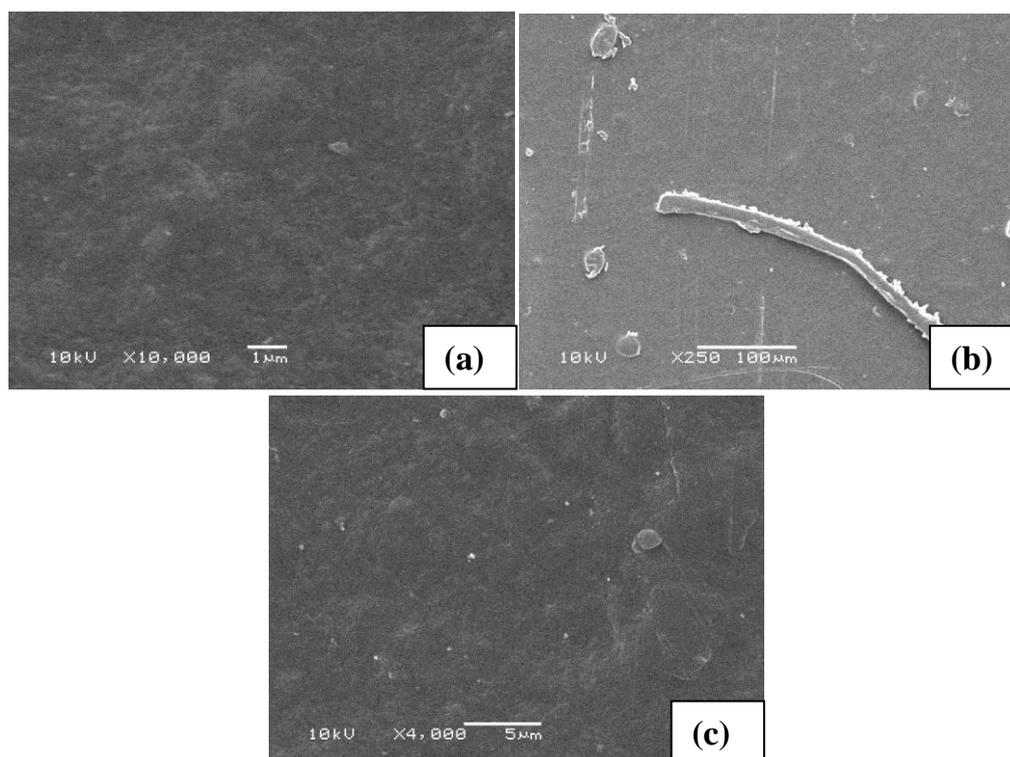


Figura 5: Micrografia das nanofibras após o tratamento alcalino de 5h em uma solução de NaOH 0,5 mol/L.

Conclusão

Os resultados preliminares deste trabalho revelam que é possível a remoção do PVA da estrutura da matriz tridimensional, porém não sabemos ainda se a estrutura das nanofibras se mantém. Altos tempos de tratamento se revelaram eficientes para remoção do PVA, mas as matrizes não mantiveram sua integridade estrutural. Aumentando-se a concentração do soluto nas soluções pode-se ver um aumento das bandas referentes a aminas primárias e dos grupos sacarídeos, indicando uma possível hidrólise da quitosana. Com menores tempos de tratamento foi possível verificar a remoção do PVA, porém ainda não sabemos se a estrutura se manteve íntegra. Quando utilizamos como solvente o etanol, a remoção do PVA não foi eficiente. Observa-se ainda um aumento na banda de absorção em 3250 cm^{-1} referente à hidroxila, que pode ser decorrente da presença de OH proveniente do álcool adsorvido nas nanofibras.

Agradecimentos

à FAPERGS pelo apoio financeiro e à UFRGS pela infraestrutura disponibilizada.

Referências

1. Jayakumar, R., Prabakaran, M; et.al . Biotech. Adv. 2011, 29, 322.
2. Beachley, V., Wen, X. Prog. Pol. Sci. 2000, 35, 868.
3. Geng, X., Kwon, O.-H., & Jang, J. Biomat. 2005, 26, 5427
4. Zhang, H., Li, S., Branford White, C. J., Ning, X., Nie, H., & Zhu, L. 2009, . Electrochim. Acta, 54, 5739
5. Jia, Y.-T., Gong, J., Gu, X.-H., Kim, H.-Y., Dong, J., & Shen, X.-Y. 2007. Carbo. Pol. 67, 403
6. Torres-Giner, S., Ocio, M. J., & Lagaron, J. M. 2008. Eng. Life Sci., 8, 303
7. Shih, C.-M., Shieh, Y.-T., & Twu, Y.-K. Carbo. Pol, 2009. 78, 169
8. Xu, J., Zhang, J., Gao, W., Liang, H., Wang, H., & Li, J. Mat. Lett. 2009, 63, 658