

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO EM MEMBRANAS ELETROFIADAS DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO

Vitor Gabriel Poli de Lima^{1*}, Isabela dos Santos Gonçalves¹, Tiago Moreira Bastos Campos², Ivone Regina de Oliveira¹

¹Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos - SP, Brasil, vitorpoli21@gmail.com, isab.sgoncalves@gmail.com, ivonero@univap.br.

² Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias, São José dos Campos - SP, 12228-900 - SP, Brasil, moreiratiago22@gmail.com.

**In memoriam*

Resumo

Este estudo investiga o impacto do ácido cítrico na estabilidade de membranas eletrofiadas de álcool polivinílico (PVA) em ambientes aquosos. Soluções de PVA a 12 %-p foram misturadas com 3%, 5%, e 10 %-p de ácido cítrico (AC) e submetidas ao processo de eletrofiação para gerar membranas. As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise morfológica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) para investigar a reticulação, e avaliação de intumescimento para determinar a estabilidade em água. Os resultados mostraram que a adição de AC promoveu alterações na morfologia e nas propriedades das membranas, como indicado pelas análises de FTIR-ATR e intumescimento. As membranas contendo 10 %-p de AC apresentaram menor taxa de intumescimento, sugerindo que o agente reticulante pode melhorar a estabilidade das membranas de PVA em ambientes úmidos, ampliando suas potenciais aplicações.

Palavras-chave: Fibras Ultrafinas. Reação de Esterificação. Membranas Eletrofiadas.

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

A eletrofiação é um processo eletrodinâmico que utiliza um campo eletrostático para a produção de fibras ultrafinas usando soluções poliméricas. No sistema de eletrofiação o material a ser eletrofiado é adicionado em uma seringa, sendo o êmbolo impulsionado por uma fonte de injeção que faz com que a saída do líquido ocorra com vazão constante. O polímero é atraído para um coletor metálico a partir do diferencial de potencial aplicado na ponta da agulha e no coletor, ocorrendo o estiramento da gota formada até assumir um formato cônico, fenômeno denominado Cone de Taylor (Mercante *et al.*, 2021, Costa *et al.*, 2012). O solvente é evaporado no trajeto, permitindo assim a deposição das fibras e, consequentemente, ocorrendo a estruturação das membranas (Bhardwaj *et al.*, 2010).

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético hidrofílico que possui em sua estrutura grupos hidroxila pendentes, possuindo propriedades mecânicas favoráveis para a formação de fibras na eletrofiação, além de ser biocompatível e, devido a sua taxa de degradação em meio aquoso, permitir a troca de nutrientes por difusão com o ambiente circundante, favorecendo a formação de um ambiente propício para a proliferação celular (Correia, 2022; Shivakumara, 2019).

A solubilidade em água do PVA é considerada uma vantagem para a produção de fibras eletrofiadas. No entanto, devido à solubilidade inerente em água, as nanofibras de PVA também serão solúveis em meio aquoso, o que restringe seu uso em uma variedade de aplicações. Para estabilizar o PVA e torná-lo adequado para aplicações em ambientes aquosos, diversas estratégias são empregadas. A criação de blendas com polímeros hidrofóbicos reduz a solubilidade do PVA ao misturá-lo com materiais que não se dissolvem em água. Outra abordagem é a reticulação química através de vapor, onde o PVA é exposto a agentes reticulantes como glutaraldeído, glioxal ou amônia, formando ligações cruzadas que

umentam sua estabilidade. Além disso, a incorporação de ácidos policarboxílicos na solução de PVA, seguida de um tratamento térmico pós-eletrofiliação, promove a reticulação via reação de esterificação, resultando em uma estrutura menos solúvel em água. Essas técnicas visam melhorar as propriedades do PVA para aplicações em ambientes úmidos. (Truong *et al.*, 2017).

Os ácidos carboxílicos demonstraram ser reticuladores verdes que podem conferir altas propriedades mecânicas e estabilidade à água. O ácido cítrico (AC) é um ácido policarboxílico que possui três grupos carboxila e um grupo hidroxila. Esses grupos funcionais permitem que o ácido cítrico reaja com as cadeias do PVA, que contêm grupos hidroxila em sua estrutura. A reticulação ocorre através de uma reação de esterificação, onde os grupos carboxila do ácido cítrico reagem com os grupos hidroxila do PVA, formando ligações éster. Esse processo cria uma rede tridimensional entre as cadeias do PVA, dificultando a dissolução em água. Além disso, o AC é sugerido como um reticulador biocompatível podendo fornecer propriedades desejadas para aplicações biológicas (Nataraj *et al.*, 2020).

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a eficiência do ácido cítrico como agente reticulante em membranas eletrofiladas de álcool polivinílico (PVA), visando melhorar a estabilidade dessas membranas em ambientes aquosos. Para isso, o estudo buscou avaliar como diferentes concentrações de ácido cítrico influenciam a morfologia das membranas, a formação de ligações cruzadas via esterificação, e a taxa de intumescimento das membranas em meio aquoso.

Metodologia

Preparação das membranas poliméricas por eletrofiliação

Para a produção das membranas, inicialmente foi preparada uma solução de álcool polivinílico ((C₂H₄O)_n) a 12 %-p utilizando como solvente água ultrapura. Posteriormente, alíquotas da solução polimérica foram separadas, sendo adicionadas 3, 5 e 10 %-p de ácido cítrico (C₆H₈O₇) em seus respectivos sistemas sob agitação constante a temperatura ambiente. Para a eletrofiliação das membranas, as soluções foram colocadas em uma seringa de plástico com agulha de 0,9 mm de diâmetro e submetidas ao processo sob cinco parâmetros fixos: 0,7 mL.h⁻¹ de razão de fluxo, 15 kV de voltagem, 10 cm de distância entre a ponta da agulha e o coletor metálico, além do controle das condições ambientais tais como temperatura entre 20 e 23 °C e taxa de umidade do ar entre 30 e 34%. O processo de reticulação ocorreu através da exposição das membranas eletrofiladas à temperatura elevada em estufa, sendo os materiais obtidos posteriormente caracterizados química e morfologicamente através das técnicas de MEV, FTIR-ATR, verificação do pH, condutividade iônica e viscosidade, além da avaliação da taxa de intumescimento em PBS.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das nanofibras foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV, EVO MA10 Zeiss). Para a análise, uma amostra de cada membrana foi fixada no suporte com fita de carbono e recoberta com ouro com fita de carbono, sendo posteriormente realizada a caracterização.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A composição química das fibras foi analisada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) utilizando o espectrofotômetro da Parkin Elmer modelo Spectrum GX, no modo UATR do Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos. As aquisições espectrais foram obtidas no intervalo de 4000-530 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹. O background do diamante foi coletado, sem adição de qualquer substância, utilizando-se as mesmas condições espectrais.

Avaliação da taxa de intumescimento

Para execução do teste, as amostras foram previamente pesadas após a finalização do processo de reticulação e climatização a temperatura ambiente, sendo posteriormente imersas em PBS com pH 7,4 a 37 °C. A avaliação foi realizada em 7, 14 e 21 dias e, após os períodos determinados, as amostras foram recuperadas com espátula, secas suavemente sobre papel e pesadas novamente. Os testes

foram realizados em triplicata para cada período avaliado. Os cálculos do intumescimento das nanofibras foram realizados conforme a Equação 1.

$$I (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad \text{Equação 1 (Peiwen et al., 2020)}$$

Nesta equação, I é a taxa de intumescimento, m_u é o peso da amostra após o inchaço e m_s representa o peso seco da membrana.

Análise de variância unidirecional (ANOVA) foi utilizada para determinar as diferenças significativas entre os valores de intumescimento de cada período. A análise de Tukey foi usada para comparações múltiplas entre diferentes concentrações e o nível de significância estatística foi estabelecido em $p < 0,05$.

Resultados

A Tabela 1 mostra os valores obtidos de pH e condutividade iônica das soluções de PVA com adição de diferentes concentrações do agente reticulante.

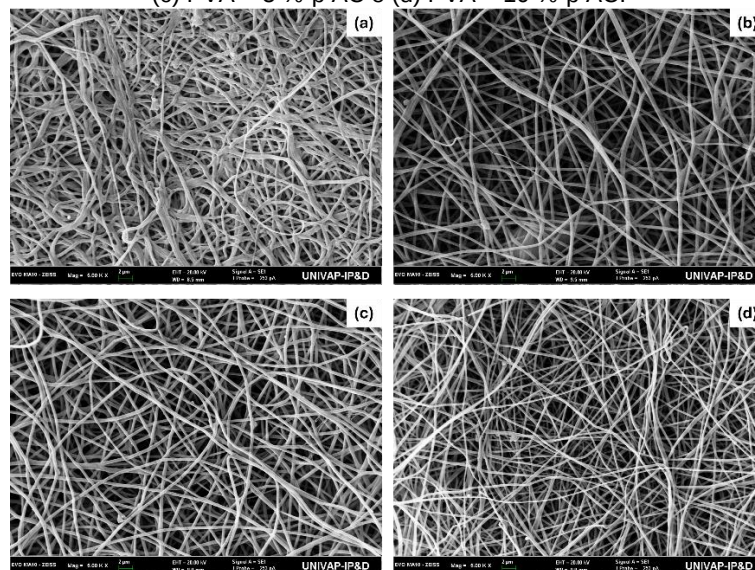
Tabela 1 - Medidas de pH, condutividade iônica e viscosidade das soluções de PVA com diferentes concentrações de AC.

	pH	Condutividade iônica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
12 %-p PVA	5,47	630,70
12 %-p PVA + 3 %-p AC	3,26	636,90
12 %-p PVA + 5 %-p AC	2,92	781,50
12 %-p PVA + 10 %-p AC	2,54	1105,00

Fonte: Os autores (2024).

Microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de analisar a morfologia das nanofibras (Figura 2) das membranas PVA contendo as diferentes concentrações de AC. Por meio da análise dos resultados foi possível observar que o tratamento térmico não afetou a integridade das nanofibras. Além disso, as micrografias apresentam nanofibras com morfologia lisa e contínua, sem a formação de *beads*.

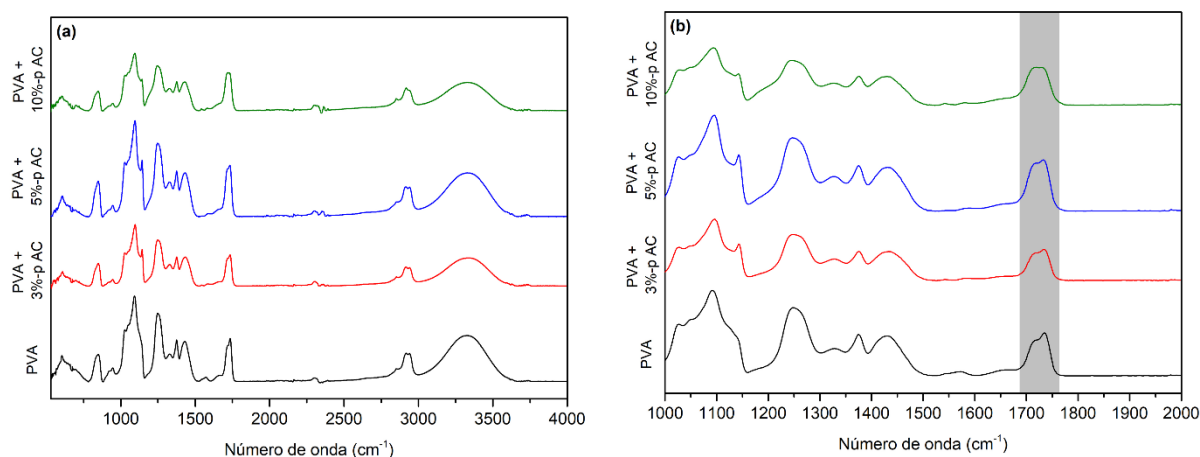
Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanofibras (a) PVA puro, (b) PVA + 3 %-p AC, (c) PVA + 5 %-p AC e (d) PVA + 10 %-p AC.



Fonte: Os autores (2024).

A fim de avaliar os efeitos da adição das diferentes concentrações de AC as membranas foram submetidas a análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Figura 2). Por meio dos resultados foi possível observar que a adição de AC promoveu alterações nos espectros.

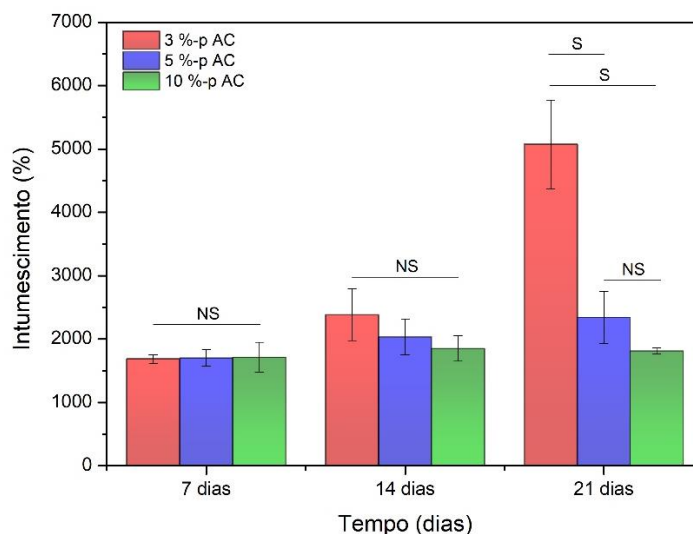
Figura 2 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das membranas de PVA puro, PVA + 3 %-p AC, PVA + 5 %-p AC e PVA + 10 %-p AC na região espectral (a) 530 a 4000 cm^{-1} e (b) 1000 a 2000 cm^{-1} .



Fonte: Os autores (2024).

Os resultados do ensaio de intumescimento das membranas de PVA contendo diversas concentrações de AC (Figura 3) evidenciaram que o grau de inchaço diminuiu em função do aumento da concentração do agente reticulante.

Figura 3 – Grau de intumescimento das membranas de PVA + 3 %-p AC, PVA + 5 %-p AC e PVA + 10 %-p AC. S: significativo e NS: não significativo.



Fonte: Os autores (2024).

Discussão

A adição de ácido cítrico às soluções de PVA afeta tanto o pH quanto a condutividade iônica devido às suas propriedades ácidas. À medida que a concentração de ácido cítrico aumenta, o pH da solução diminui porque o ácido cítrico, sendo um ácido policarboxílico, libera íons de hidrogênio na solução, tornando-a mais ácida. Ao mesmo tempo, a condutividade iônica aumenta. Isso ocorre porque o ácido cítrico se dissocia em íons quando dissolvido, aumentando a densidade de carga iônica disponível na solução. Estudos mostram que a inclusão de sais ou outros aditivos também pode melhorar a condutividade iônica, sugerindo que a adição de ácido cítrico segue um mecanismo similar ao introduzir mais íons que facilitam a condução elétrica na solução (Nataraj *et al.*, 2020). Além disso, a morfologia das fibras está relacionada com a condutividade da solução, desta forma, caso este parâmetro esteja em um limite inferior não há o favorecimento do estiramento da solução ocorrendo o processo de eletropulverização, que consiste na formação de gotículas e não de fibras contínuas (Angamma *et al.*, 2011). As micrografias (Figuras 1b, 1c e 1d) apresentam nanofibras com morfologia lisa e contínua, sem a formação de *beads*, em contrapartida, a membrana preparada sem adição de AC apresentou morfologia com fibras fundidas, evidenciando a não reticulação e importância da adição de AC.

Os espectros de FTIR foram realizados para confirmar a reação de reticulação ocasionada pela adição de ácido cítrico. A banda característica de PVA em torno de 3300 cm^{-1} é associada a ligações de hidrogênio intermoleculares do estiramento O-H. As bandas em 2941 e 2909 cm^{-1} correspondem as vibrações de estiramento C-H, enquanto a 1425 cm^{-1} ocorre uma banda associada a vibração de flexão C-H [2] e em 1092 cm^{-1} alongamento C-O. Finalmente, um indicativo de reticulação pode ser observado pelo deslocamento da banda C=O em torno de 1700 cm^{-1} (Stani *et al.*, 2020).

Os resultados do ensaio de intumescimento mostraram, no geral que, a concentração de AC afeta este parâmetro. Após 7 dias de imersão os valores não apresentaram diferença estatística, bem como para o período de 14 dias. Por outro lado, após 21 dias foi constatada diferença entre os valores de 5 e 10 %-p em relação a concentração de 3 %-p. A taxa de intumescimento é fundamental para as nanofibras porque afeta suas propriedades físicas e funcionais, especialmente em aplicações envolvendo líquidos. Ela influencia a estabilidade dimensional, a resistência mecânica e o desempenho em processos de filtração e absorção. Uma taxa de intumescimento controlada ajuda a manter a integridade estrutural das nanofibras, garantindo que não se deformem ou desintegram rapidamente ao serem expostas a umidade. Além disso, uma intumescência adequada pode melhorar a capacidade das nanofibras em reter ou liberar substâncias, otimizando sua eficiência em aplicações como filtros e dispositivos de liberação controlada (Kenawy *et al.*, 2023).

Conclusão

A adição de ácido cítrico às membranas de PVA produzidas por eletrofição demonstrou ser uma abordagem eficaz para melhorar a estabilidade em ambientes aquosos. O processo de esterificação promoveu reticulação, conforme evidenciado pelas análises MEV e FTIR. As membranas contendo 10 %-p de AC apresentaram menor taxa de intumescimento, indicando uma redução na solubilidade em água. Esses resultados sugerem que o ácido cítrico pode ser uma solução promissora para a produção de membranas de PVA com propriedades melhoradas para aplicações em ambientes úmidos, como em engenharia de tecidos e sistemas de liberação controlada de medicamentos.

Referências

ANGAMMANA, C. J.; JAYARAM, S. H. Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 47, n. 3, p. 1109-1117, 2011.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.

CORREIA, G. S. **Fabricação de nanofibras de poli (álcool vinílico)/hidroxiapatita-alginato por eletrofição para aplicação na engenharia de tecido ósseo**. 2022. 192 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofição de Polímeros em Solução - Parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170-177, 2012.

KENAWY, El-Refaie S. et al. Electrospun PVA–dextran nanofibrous scaffolds for acceleration of topical wound healing: nanofiber optimization, characterization and in vitro assessment. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 48, n. 1, p. 205-222, 2023.

MERCANTE, L. A. et al. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. **Química Nova**, v. 44, p. 717-736, 2021.

NATARAJ, D.; REDDY, R.; REDDY, N. Crosslinking electrospun poly (vinyl) alcohol fibers with citric acid to impart aqueous stability for medical applications. **European Polymer Journal**, v. 124, p. 109484, 2020.

SHIVAKUMARA, L. R.; DEMAPPA, T. Synthesis and Swelling Behavior of Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) Hydrogels. **Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 16, n. 3, p. 252–260, 2019.

STANI, C. et al. FTIR investigation of the secondary structure of type I collagen: New insight into the amide III band. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 229, p. 118006, 2020.

TRUONG, Y. et al. Functional Cross-Linked Electrospun Polyvinyl Alcohol Membranes and Their Potential Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 8, p. 1700024, 2017.

YE, P. et al. Long-term effect against methicillin-resistant staphylococcus aureus of emodin released from coaxial electrospinning nanofiber membranes with a biphasic profile. **Biomolecules**, v. 10, n. 3, p. 362, 2020.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – 2020/1319-2), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - 001) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES - 001).