

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECANICAS DE MEMBRANAS MODIFICADAS DE QUITOSANA

Jadson L. Marques da Silva¹; Zilvam M. Santos²; Izabelly L. Lucena³; Bruna R. G. Silva⁴; Letícia C. Silva⁵.

^{1,2,3,4,5} Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Mossoró

Palavras-Chave: Quitosana; Membrana; Plasma; Ensaio de Tração.

Introdução

O uso de biomateriais não é recente, com registros desde a antiguidade, como no Antigo Egito (2000 a.C.), onde eram usadas suturas de linho e ouro, e na Europa medieval, com intestinos de gatos como material cirúrgico. Outros exemplos incluem dentes artificiais feitos de conchas pelos maias (600 a.C.) e próteses dentárias de ouro e madeira por romanos, chineses e astecas [1]. Atualmente, biomateriais têm sido amplamente utilizados em mais de 300 mil produtos médicos, como dispositivos biomédicos (biossensores, sistemas de hemodiálise), materiais implantáveis (suturas, válvulas cardíacas, lentes), órgãos artificiais (coração, pulmões, pele) e dispositivos para liberação controlada de medicamentos [2].

Entre os diversos biomateriais utilizados, a quitosana tem ganhado destaque por sua abundância, biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade [3]. Derivada da desacetilação da quitina, que é extraída do exoesqueleto de crustáceos, a quitosana é formada principalmente por unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (Figura 1). A desacetilação completa da quitina raramente é realizada, sendo a quitosana um copolímero com cerca de 50%-60% dessas unidades [4].

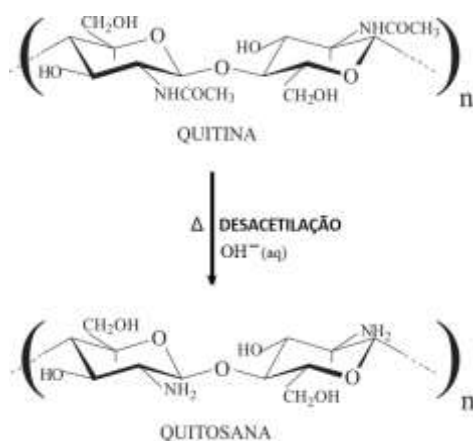


Figura 1: Estruturas primárias da quitina e da quitosana [5].

A quitosana apresenta diversas aplicações devido às suas propriedades antimicrobianas, biodegradáveis e biocompatíveis. Ela é utilizada no tratamento de águas, na fabricação de cosméticos, aditivos alimentares, membranas semipermeáveis e, principalmente, em curativos para feridas, devido à sua ação cicatrizante e antimicrobiana [6]. Suas propriedades são amplamente estudadas e caracterizadas para determinar a aplicabilidade em diferentes áreas [7].

Um dos usos mais importantes da quitosana é na fabricação de membranas, que podem ser modificadas fisicamente ou quimicamente para melhorar seu desempenho. A adição de plastificantes, como o glicerol, é uma técnica comum para aumentar a flexibilidade e resistência mecânica das membranas de quitosana. Os plastificantes interagem com as cadeias poliméricas, reduzindo as interações entre polímero-polímero e aumentando a mobilidade molecular [8].

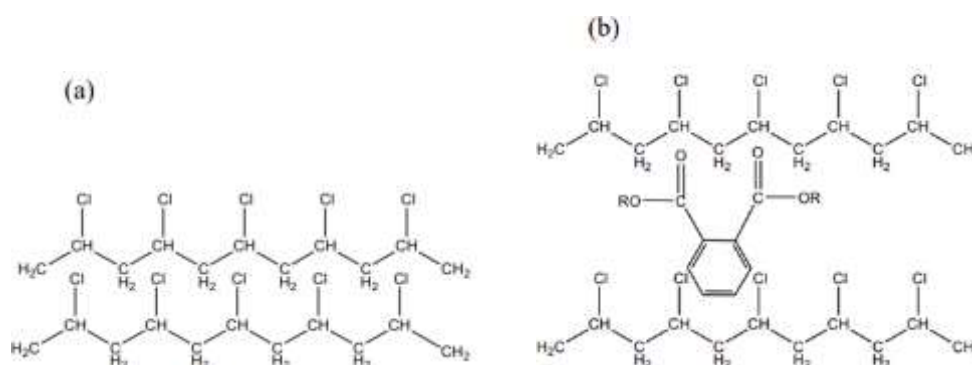


Figura 2: Interações físicas entre (a) polímero-polímero e (b) polímero-plastificante [9].

Entre os plastificantes mais usados, destaca-se o glicerol, devido à sua eficiência e disponibilidade. A adição de glicerol a biopolímeros amorfos, como a quitosana, aumenta o volume livre na matriz polimérica, diminuindo a tensão de deformação, a densidade e a viscosidade, ao mesmo tempo que melhora a elasticidade e a resistência [10]. O glicerol, assim como outros plastificantes como sorbitol e xilitol, é comumente utilizado em estudos de modificação de biopolímeros (Figura 3).

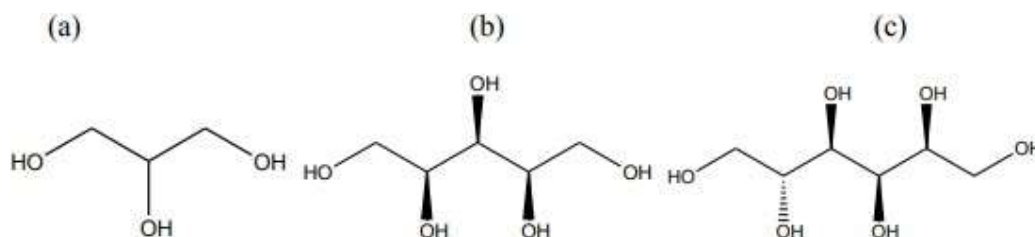


Figura 3: Estruturas químicas do (a) glicerol, (b) sorbitol e (c) xilitol [11].

Embora a quitosana já possua características vantajosas, a necessidade de aprimorar suas propriedades para aplicações específicas levou ao uso de tecnologias como o plasma. O plasma, considerado o quarto estado da matéria, é composto por íons, elétrons e nêutrons, e pode ser utilizado para modificar as superfícies de materiais poliméricos [5]. Em baixa pressão e temperatura, o plasma altera as propriedades superficiais dos polímeros, como a molhabilidade e a permeabilidade, ajustando-os para aplicações na liberação de medicamentos, permeabilidade de gases e adesão celular [12].

A modificação por plasma melhora a resistência mecânica das membranas de quitosana, criando novos pontos de ancoragem entre as cadeias poliméricas e aumentando a coesão da rede molecular. As quebras de ligações causadas pelo plasma liberam espécies químicas, como H, N e O, que se rearranjam e fortalecem a estrutura do polímero [11].

Este trabalho buscou explorar as propriedades mecânicas das membranas de quitosana modificadas tanto com glicerol quanto com plasma em baixa pressão, especialmente na presença de oxigênio.

Material e Métodos

Materiais

A quitosana utilizada na pesquisa (massa molar viscosimétrica média de $2,38 \times 10^5$ g/mol), fornecida pela Polymar Ltda, apresentou teor de sólidos de 86,3% e grau médio de desacetilação de 97,3%, determinado por titulação condutimétrica conforme metodologia descrita em [13]. Foram utilizados Hidróxido de Sódio (P.A., 99%, VETEC Brasil), Ácido Acético (P.A., 99,7%, VETEC, Brasil) e Glicerol (Alphatec Química Fina, P.A., 99,5%, MM = 92,10 g/mol).

Métodos

Caracterização da quitosana

O teor de sólidos foi determinado pela pesagem de uma massa exata de quitosana, que foi colocada em estufa a 120-125 °C até atingir massa constante. O teor de sólidos (%) foi calculado pela Equação 1:

$$Ts (\%) = \frac{m_c}{m_o} * 100 \quad (1)$$

T_s (%) é o valor de Teor de sólidos em porcentagem, mc - A massa constante obtida e mo é a massa inicial com umidade.

Espessura das Membranas

A espessura das membranas foi medida com um micrômetro (Mitutoyo, 0-25 mm) em 15 pontos diferentes, resultando em uma espessura média de $24,71 \pm 4,37 \mu\text{m}$.

Membranas de Quitosana

Uma solução de quitosana a 2% (m/v) foi dissolvida em ácido acético 2% (v/v) e agitada por 24 h. Após filtração a vácuo, 120 mL da solução foram distribuídos em uma placa de acrílico (30 cm \times 15 cm) e levados a estufa a 40 °C por 48 h. Posteriormente, as membranas foram tratadas com uma solução de NaOH 2% (m/v) por 2 h para neutralização, seguidas de lavagem com água destilada e secagem por 48 h à temperatura ambiente.

Membranas de Quitosana com Glicerol

Durante a pesagem da quitosana para o preparo da solução foi adicionado 20 % (p/p) de glicerol com relação a massa de quitosana. No mais o preparo das membranas de quitosana com glicerol seguiu o mesmo procedimento descrito para membranas de Quitosana.

Aplicação do Plasma em Membranas de Quitosana

O tratamento das membranas com plasma foi realizado em um reator de aço inox com fluxo de gás oxigênio e fonte pulsada. O plasma foi gerado a uma tensão de 470 V, com intervalos on/off de 50 e 150 microssegundos, respectivamente, por 60 minutos. O sistema está ilustrado na Figura 4.

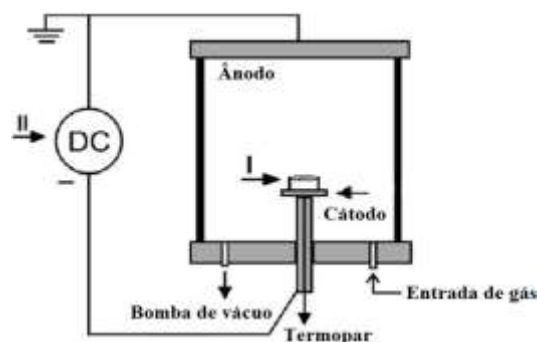


Figura 4 – Sistema de aplicação de plasma nas membranas de quitosana. Adaptado de [14].

Ângulo de Contato

A interação entre a superfície e o líquido foi avaliada pelo ângulo de contato, definido pela Equação 2. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente à gota do líquido no ponto de contato e a tangente à superfície em análise, sendo que as duas tangentes pertencem ao mesmo plano de simetria da gota [15], depende apenas das propriedades físicas dos três meios de contato (sólido, líquido e vapor).

$$\theta = \cos^{-1} * \left(\frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \right) \quad (2)$$

Onde: σ_{sv} , σ_{sl} , σ_{lv} são as tensões resultantes das interações entre os três meios sólido, líquido e vapor.

Ensaio Mecânico

Foram realizados ensaios de tração em uma máquina EMIC DL10000, seguindo a norma ASTM D638. As amostras (100 mm x 10 mm) foram testadas a 10 mm/min, com 20 repetições por tipo de membrana. Os parâmetros analisados incluem:

Tensão de tração (σ), calculada pela Equação 3, Onde F é a força e A é a área da seção transversal.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Deformação específica (DE), conforme a Equação 4, Onde ΔL é a variação de comprimento e L_0 é o comprimento inicial.

$$DE = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

Módulo de elasticidade (E), é uma grandeza proporcional à rigidez de um material quando este é submetido a uma tensão externa de tração ou compressão. Basicamente, é a razão entre a tensão aplicada ($\Delta\sigma$) e a deformação sofrida pelo corpo ($\Delta\varepsilon$), conforme a equação 5.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (5)$$

Resultados e Discussão

Medição do Ângulo de Contato

Para as membranas de quitosana sem tratamento, foi constatado um ângulo de contato de $63,33^\circ \pm 1,7$, conforme mostrado na Figura 5. A literatura apresenta valores de ângulos de contato que variam de 60° a 83° para membranas de quitosana sem tratamento [16]. Este valor é influenciado pela pureza do material e pela rugosidade final do filme. Por exemplo, Assis encontrou um ângulo de contato de $64^\circ \pm 2$ [17], enquanto Wanichapichart relatou valores em torno de 65° para membranas não tratadas [18].

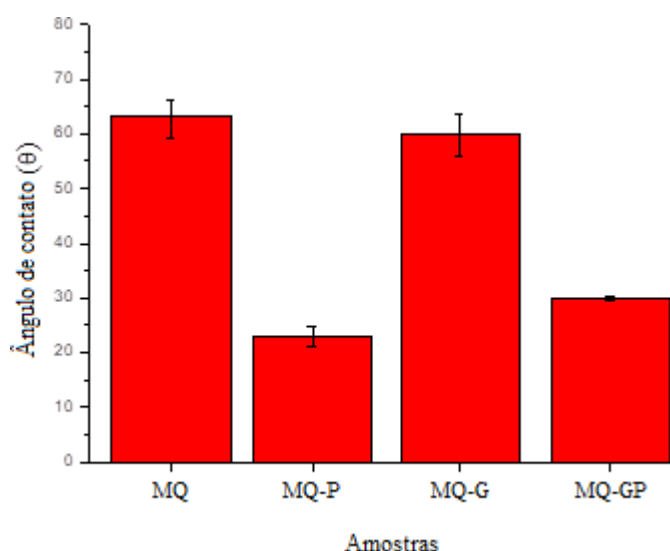


Figura 5 – Resultados de ângulo de contato das membranas. Quitosana pura (MQ), quitosana com glicerol (MQ-G), quitosana tratada com plasma (MQ-P) e quitosana com glicerol e plasma (MQ-GP).

Propriedades Mecânicas

Ao analisar a Tabela 1, observa-se que a membrana com glicerol apresentou um módulo de elasticidade menor e um ângulo de contato mais baixo em comparação à membrana não tratada. O glicerol, como plastificante, penetra entre as cadeias de quitosana, solvatando-as e rompendo as interações intermoleculares (polímero-polímero). Com isso, novas interações mais fortes, como ligações de hidrogênio, formam-se entre as cadeias de quitosana e o glicerol (polímero-plastificante), o que aumenta a flexibilidade da membrana e reduz o módulo de elasticidade [19,20,21], além de conferir uma característica hidrofílica.

No que se refere ao tratamento com plasma, Macêdo [22] observou uma redução no ângulo de contato em membranas de quitosana tratadas com plasma de oxigênio em baixa pressão, associando essa redução ao aumento da hidrofiliabilidade da superfície [21]. Esse efeito

é atribuído à incorporação de grupos polares contendo oxigênio à superfície da membrana [21]. Outros estudos sugerem que essa incorporação ocorre por meio da reação dos radicais livres, gerados pela ionização do gás oxigênio, com os grupos funcionais presentes na superfície da quitosana [23,21,24]. Considerando que o tratamento por plasma realizado neste trabalho é semelhante ao de Macêdo [22], é plausível que as membranas tratadas também tenham adquirido grupos polares, aumentando as interações intermoleculares (polímero-polímero), o que resultou no aumento do módulo de elasticidade.

Ao comparar o módulo de elasticidade da membrana tratada com glicerol e plasma, observa-se um comportamento intermediário entre as membranas tratadas separadamente com esses agentes. No entanto, o módulo de elasticidade dessa membrana é superior ao da membrana sem tratamento. Isso indica que o tratamento com plasma promove interações intermoleculares mais fortes que o glicerol. Esse efeito é evidenciado pela redução do ângulo de contato para 30°, como mostrado na Figura 5, o que demonstra a maior influência do plasma. O aumento das interações entre as cadeias poliméricas pode ter provocado uma reorientação estrutural, levando à formação de uma matriz mais densa e compacta, justificando o aumento na resistência mecânica.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de tração com seus respectivos desvios padrão (Adicionar depois)

Tipo de Membrana	Módulo de Elasticidade (Kpa)
MQ	57,0 ± 0,28
MQ-G	53,17 ± 0,21
MQ-P	69,0 ± 0,32
MQ-GP	65,76 ± 0,37

Fonte: Autoria própria, 2024.

Nota:

MQ: Membranas de quitosana não tratada;

MQ-G: Membranas de quitosana tratadas com glicerol;

MQ-P: Membranas de quitosana tratadas com plasma;

MQ-GP: Membranas de quitosana tratadas com glicerol e plasma.

Conclusões

A incorporação do glicerol e exposição das membranas ao plasma a baixa pressão na presença de oxigênio promoveram mudanças significativas no módulo de elasticidade, para as membranas tratadas com glicerol houve a diminuição do ângulo de contato para $60,44^\circ \pm 2,20$ e do módulo de elasticidade de 57 KPa para 53,17 KPa indicando um aumento na elasticidade da membrana, essa diminuição no módulo de elasticidade também foi constatada na literatura [19,20,25,26] e é atribuída a redução das interações intermoleculares (polímero-polímero) devido ao posicionamento das moléculas do plastificante entre as cadeias poliméricas, aumentando assim a flexibilidade macromolecular. Já para as membranas tratadas com plasma houve o aumento do módulo de 57 KPa para 69 KPa indicando assim uma diminuição na elasticidade dessas membranas, essa diminuição se dá devido ao aumento das interações intermoleculares (polímero-polímero) devido a inserção de grupos funcionais polares resultantes do tratamento com plasma que por sua vez também diminuiram o ângulo de contato para 24° .

Esses resultados se mostram importantes, pois dependendo da aplicação que se deseje é possível promover modificações nas membranas de quitosana, aumentando ou diminuindo sua resistência mecânica para melhor atender a uma demanda específica, o que aumenta potencialmente as possibilidades de utilização deste biopolímero.

Referências

- [1] RATNER, B. D. Em Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine; Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E., eds; Elsevier: Oxford, 2013, cap. History of Biomaterials.
- [2] PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO. Quím. Nova, São Paulo, v. 38, n. 7, p. 957-971, Aug. 2015.
- [3] SANTOS, José E. dos et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. Polímeros, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 242-249, Dec. 2003.
- [4] FRANCO, Diogo; GONCALVES, Luiz Fernando. Feridas cutâneas: a escolha do curativo adequado. Rev. Col. Bras. Cir., Rio de Janeiro, v. 35, n. 3, p. 203-206, June 2008.
- [5] BATTISTI, Marcos Valério; CAMPANA-FILHO, Sergio P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. Quím. Nova, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2014-2019, 2008.
- [6] TRINDADE, C.G.N. Obtenção de membranas de quitosana modificadas e estudo das suas propriedades térmicas e permeabilidade. 2006. 80 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- [7] FREIRE, A.C.; PODCZECK, F.; SOUSA, J.; VEIGA, F., Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas 42. p. 37-355, 2006.
- [8] DODANE, V.; VILIVALAM, V.D., Pharmaceutical Science & Technology Today 1. p. 246–253, 1998.
- [9] JÚNIOR, A. R. et al. Tecnologia do PVC. 2. ed. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2002. 448 p.

- [10] NETTLES, D.L. Evaluation of Chitosan as a Cell Scaffolding Material for Cartilage Tissue Engineering. MSc Thesis, Mississippi State University, USA., 66p. (2001).
- [11] DASH, M. et al. Chitosan – A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011. Disponível em: <10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001>. Acesso em 07 de setembro de 2018.
- [12] CAMPANA-FILHO, S. P. et al. Extração, estruturas e propriedades da α - e β -quitina. *Química Nova*, Brasil, v. 30, n.3, p. 644-650, 2007.
- [13] DOS SANTOS, Z. M.; CARONI, A. L. P. F.; PEREIRA, M. R.; DA SILVA, D. R.; FONSECA, J. L. C. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. *Carbohydrate research*, v. 344, n. 18, p. 2591–5, 2009.
- [14] ALVES JR, C. et al. Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. *Surface and Coatings Technology*, v. 2, n. 11, p.3657-3663, 3/15/2006. ISSN 0257-8972. dIS.
- [15] SANTOS, Alessandro Luiz Ribeiro dos. Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica. 2010. 82 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.
- [16] TONHI, E.; et al. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. *Química Nova*, v. 25, n.6, p. 943-948, 2002.
- [17] ASSIS, O.B.G.; et al. Surface hydrophobic modifications of chitosan thin-films by HMDS plasma deposition, Effects on water vapor, CO₂ and O₂ permeabilites. *Jornal of Packaging Science and Tecnology*, 2007.
- [18] WANICHAPICHART, P; et al. Characteristic of chitosan membranes modified by argon plasma. *Surface & Coating Technology*, 2009.
- [19] RABELLO, M. S.; DE PAOLI, M.-A. Aditivção de termoplásticos. São Paulo: Altliber Editora LTDA., 2013. 357 p.
- [20] JÚNIOR, A. R. et al. Tecnologia do PVC. 2. ed. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2002. 448 p.
- [21] PEREIRA, Luiz Paulo S. et al. Estudo do aumento da hidrofiliidade de membranas de quitosana modificadas por plasma DBD. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza/ce. Anais... [s.l.]: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016. p. 1-7.
- [22] MACÊDO., Marina O. C. Modificação de membranas de quitosana por plasma para uso biológico. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais., Centro de Ciências Exatas e da Terra., Universidade Federal do Rio Grande do Norte., Natal- RN, 2009.
- [23] PEREZ, P.M.L.; et al. Effect of chitosan membrane surface modification via plasma induced polymerization on the adhesion of osteoblast - like cells. *Journal of Materials Chemistry*, v.17, p. 4064- 4071, 2007.
- [24] WANG, Y. et al. Surface characterization of the chitosan membrane after oxygen plasma treatment and its aging effect. *Biomedical Materials*, [s.l.], v. 4, n. 3, 29 abr. 2009. IOP Publishing. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1748-6041/4/3/035003>>. Acesso em: 27 de agosto 2018.
- [25] FEITOR, M.C. – “Estudo da molhabilidade de tecidos 100% polyester tratados a plasma: variáveis e tempo de duração desse efeito”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2006.
- [26] DAS CHAGAS, José Adolfo Oliveira. Membranas de quitosana com glicerol para aplicação em tratamento de águas residuais. 2017. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.