

# **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE QUITOSANA CONTENDO ZEÓLITAS TROCADAS COM PRATA PARA APLICAÇÃO EM CURATIVOS**

P. H. YASSUE-CORDEIRO<sup>1\*</sup>, C.H. ZANDONAI<sup>2</sup>, A. P. SONE<sup>1</sup>, C. F. da SILVA<sup>3</sup>, M. L. GIMENES<sup>1</sup>, N. R. C. FERNANDES-MACHADO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá- Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Tecnologia

<sup>3</sup> Universidade Federal de São Paulo- Departamento de Ciências Exatas e da Terra

E-mail para contato: patricia.yassue@gmail.com

**RESUMO** – A quitosana é um polímero biodegradável, biocompatível, apresenta baixa toxicidade, atividade antimicrobiana e promove a aceleração de formação de fibroblastos no corpo animal. Devido a estas propriedades e também a possibilidade de produção de filmes poliméricos, este composto pode ser utilizado para a formação de curativos para queimaduras. Podem ser adicionados ao filme compostos como zeólitas trocadas com prata para torná-lo eficiente contra muitas estirpes bacterianas. Sendo assim, zeólitas sódicas trocadas com prata foram adicionadas a filmes poliméricos de quitosana para a confecção de materiais que podem ser usados como curativos. Foram avaliadas as propriedades texturais, permeabilidade ao vapor d'água, morfologia, ponto de carga zero, análise mecânica e difração de raios-X. Observou-se que o procedimento de troca iônica não alterou a morfologia das zeólitas de partida, alterando apenas as propriedades texturais. Os filmes apresentam de maneira geral boas características para aplicação como curativos.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os cremes tópicos de sulfadiazina de prata têm sido longamente utilizados como principal gerenciador de feridas em pacientes com sérias queimaduras que são especialmente suscetíveis a infecções. No entanto, as desvantagens em seus usos incluem manchas na pele e toxicidade. Além de necessitar frequente remoção e reaplicação da sulfadiazina de prata, devido ao desenvolvimento de pseudo-cicatrices (FAJARDO *et al.*, 2012). Nesta perspectiva, uma alternativa é a utilização de curativos à base de filmes de biopolímeros, como, por exemplo, a quitosana. Esta apresenta propriedades antibacterianas, antifúngicas e é também um agente que ajuda na coagulação natural do sangue e serve como bloqueio para as terminações nervosas reduzindo a dor. A própria estrutura química da quitosana, similar à estrutura do ácido hialurônico, reforça a indicação do uso deste biopolímero como agente cicatrizador e reparador de feridas e de queimaduras, pois, a quitosana é capaz de aumentar as funções de células inflamatórias como os leucócitos polimorfonucleares e macrófagos, promovendo organização celular e atuando no reparo de feridas amplas (RAVI KUMAR,

2000). Devido a estas propriedades, uma das aplicações médicas mais extensivamente utilizadas da quitosana é na formação de filmes para o uso como curativos de feridas e de queimaduras ou como molde para enxerto de pele, agente hemostático e material para sutura cirúrgico (KURITA, 1998).

Uma vantagem de se utilizar um biopolímero é que este pode ser utilizado como um filme onde podem ser incorporadas zeólitas trocadas com prata para a liberação controlada dos íons prata diretamente na ferida e na proporção necessária para atuar contra bactérias e promover a rápida cicatrização (UENO, 1999). Assim, um curativo ideal, pode combinar as propriedades da quitosana com as propriedades antimicrobianas da prata com liberação controlada através do auxílio de uma zeólita obtendo um curativo com propriedades excelentes de aceleração da cicatrização, propriedades antifúngicas, antibacterianas e ainda recobrimento da área lesionada sem ocasionar ao paciente dor e desconforto (BOSCHETTO *et al.* 2012).

Muitos estudos são realizados adicionando zeólitas trocadas com prata em filmes poliméricos para aplicação como embalagens ativas para alimentos, como por exemplo, zeólitas com prata adicionadas em filmes de polietileno (BOSCHETTO *et al.* 2012) e polipropileno (LIN *et al.* 2011). No entanto, a incorporação de zeólitas trocadas com prata adicionadas em filmes poliméricos de quitosana para a obtenção de um curativo ideal ainda não foi muito investigado (GUIBAL *et al.* 2013; UENO, 1999). Neste contexto, o objetivo deste trabalho é impregnar de  $\text{Ag}^+$  em zeólita Y. A zeólita impregnada foi adicionada em filmes poliméricos de quitosana para aplicação em curativos para queimaduras. As análises realizadas foram: análises texturais, permeabilidade ao vapor d'água (PVA), ponto de carga zero (PZC), difração de raios-X (DRX), morfologia (MEV) e análises mecânicas.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

A zeólita utilizada neste trabalho foi a NaY, cedida gentilmente pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC). Como sal precursor antibacteriano foi utilizado o nitrato de prata P.A. ( $\text{AgNO}_3$ ) da marca Nuclear. Para a síntese dos filmes poliméricos foi utilizada quitosana com grau de desacetilação 82% produzida pela empresa Polymar (Fortaleza, Brasil), sem purificação prévia.

### **2.1. Impregnação de prata na zeólita**

Solubilizou-se o nitrato de prata (quantidade necessária para produzir o catalisador no teor desejado de fase ativa 10%) em água. A suspensão obtida foi transferida para um evaporador rotativo e mantido sobre vácuo a  $80^\circ\text{C}$  até que todo o conteúdo de água evaporasse. Secou-se em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 h com a finalidade de retirar qualquer conteúdo de água remanescente. O material foi calcinado a 773K por 5 h (rampa de aquecimento de 3 K/min).

### **2.2. Preparo dos filmes poliméricos**

A quitosana foi solubilizada em solução aquosa contendo ácido acético adicionado em quantidade estequiométrica mais 50% em excesso, baseada no grau de desacetilação e massa de amostra, sendo mantida sobre agitação magnética durante 2 h. A solução de quitosana contendo zeólita foi preparada de maneira similar à apresentada anteriormente, porém, adicionou-se 0,2% de

zeólita em relação à massa total de solução (m/m) juntamente com o glicerol e homogeneizou-se a solução resultante sob agitação mecânica vigorosa à 1500 rpm por 2 h. Os filmes foram preparados dispersando a solução em placas de petri de polietileno, estas submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar à 37°C por 24 h (Tecnal, Brasil).

### 2.3. Caracterização

A análise textural foi realizada com a finalidade de determinar a área específica e a área de microporos utilizando o equipamento QuantaChrome NOVA. Para a visualização da superfície das amostras trocadas com prata bem como dos filmes poliméricos foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SS-550. Para identificar as fases cristalinas presentes nas zeólitas impregnadas com prata e dos filmes poliméricos foram realizadas análises de difração de raios-X utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) das membranas foi avaliada segundo o método padronizado ASTM E96-95 (ASTM, 1995b) e as propriedades mecânicas dos filmes foram obtidas utilizando um texturômetro TA.XT2 (Stable Microsystems, Inglaterra) na qual as medidas foram baseadas na metodologia padronizada ASTM D-882 (ASTM, 1995a).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 01a mostra os resultados obtidos para a análise de DRX da zeólita Y pura e impregnada com prata e a Figura 01b mostra a comparação entre a zeólita, filme com a zeólita e filme de quitosana pura.

Na Figura 01a observa-se que a semelhança entre os difratogramas das zeólitas de partida e as modificadas após o processo de impregnação revelam que não houve qualquer modificação estrutural na zeólita estando de acordo com os resultados de BOSCHETTO *et al.* (2012). Não se observou a presença de picos característicos da prata metálica em  $2\theta = 38,21^\circ$ ,  $44,51^\circ$ , porém outros autores incorporaram diversos teores de prata na estrutura zeolítica por metodologias diferentes e muitos deles também não verificaram a presença de cristais de prata em seus difratogramas (BOSCHETTO *et al.* 2012; LIN *et al.* 2011; FERREIRA *et al.* 2012). Na Figura 01b, observa-se que a adição de partículas de zeólita interfere no empacotamento ordenado das cadeias de quitosana tanto por efeitos estéricos como também pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos –OH superficiais das zeólitas e grupos –NH<sub>2</sub> e –OH da quitosana. Assim, ocorreu uma diminuição da cristalinidade quitosana e o aparecimento de picos característicos de zeólita (WANG *et al.* 2010).

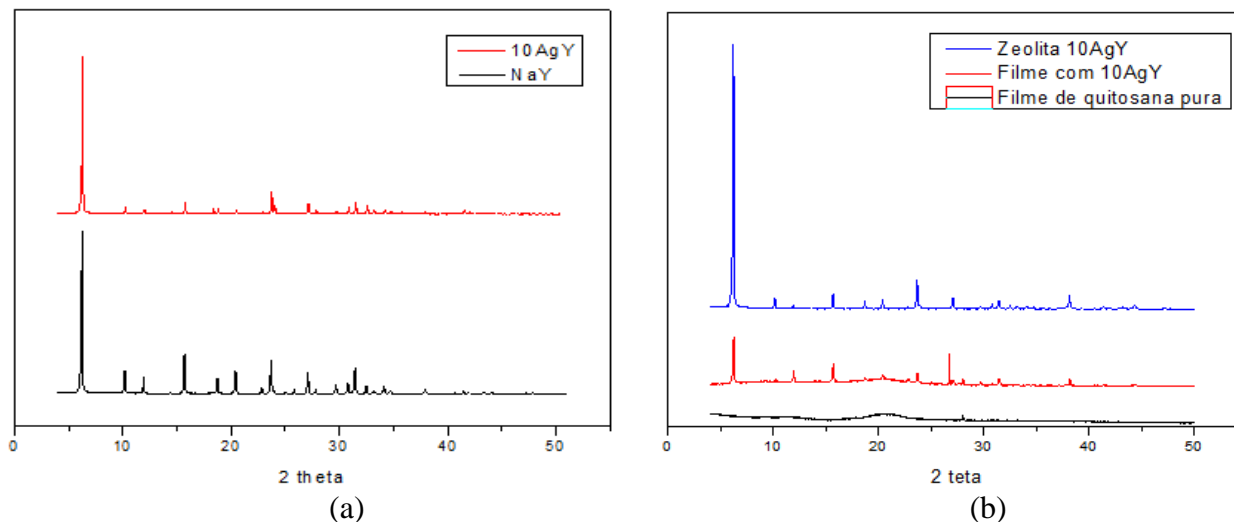


Figura 1- Difratomogramas (a) zeólitas NaY pura e impregnada e filmes poliméricos.

A adição de zeólitas também pode restringir a mobilidade da cadeia de quitosana o que pode afetar diretamente as propriedades de barreira dos filmes (WANG *et al.* 2008). Com o aumento da quantidade de zeólita no filme, vários autores observaram aumento dos picos característicos zeolíticos (WANG *et al.* 2008; YU *et al.* 2013), ou, quando a quantidade adicionada for muito pequena, não se verifica picos das zeólitas puras, apenas sendo verificado um leve afinamento no halo em  $2\theta$  igual  $20^\circ$  (VICENTINI *et al.* 2010).

Os dados das análises texturais das zeólitas e dos filmes são dados na Tabela 1. Comparando as amostras de zeólita NaY pura com a zeólita trocada com prata 10AgY, observa-se que ocorreu uma redução na área específica e aumento do diâmetro de poros, resultante principalmente da obstrução parcial dos poros por pequenos aglomerados de prata gerados durante a secagem final da zeólita, resultado também obtido por Boschetto *et al.* (2012). A adição de zeólita trocada com prata aumenta a área BET dos filmes quando comparado com os filmes de quitosana pura.

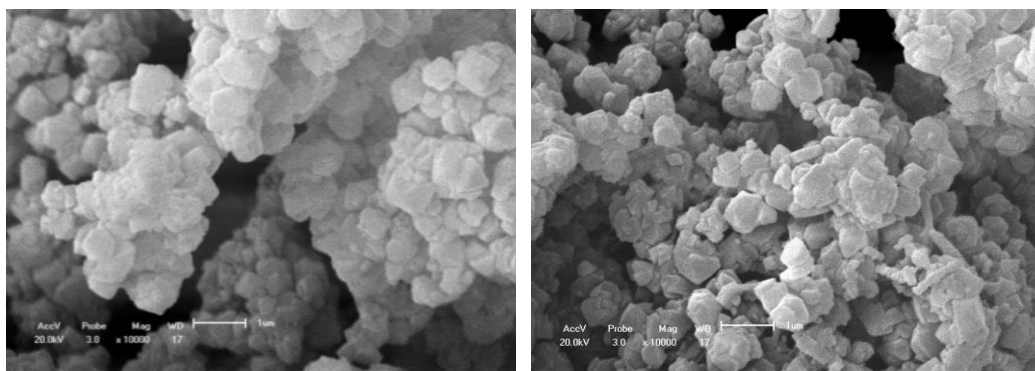
Tabela 1 – Condições experimentais

Amostra	BET (m <sup>2</sup> /g)	Área externa (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
NaY	656	18	22	0,33
10AgY	471	20	23	0,25
F. Quitosana pura	55	53	20	-
F. 10AgY/Quitosana	70	65	20	-

As micrografias da zeólita NaY e da zeólita impregnada com prata são mostradas na Figura 02. Observa-se que o processo de impregnação com prata não modifica a morfologia quando comparada com a zeólita de partida NaY, estando de acordo com os resultados obtidos pela análise de DRX. Outros autores também observaram que zeólitas com e sem prata apresentam aparência muito



similares, formas poliédricas regulares e o mesmo tamanho de partícula (BOSCHETTO *et al.* 2012; LIN *et al.* 2011).

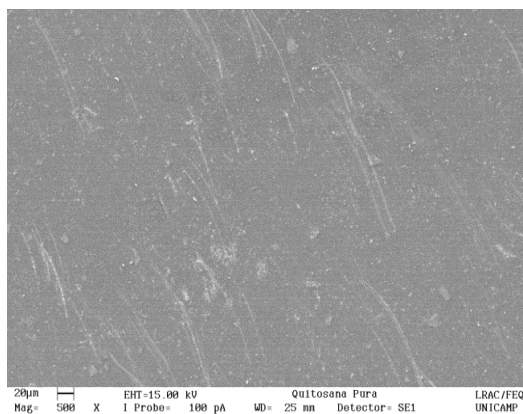


(a) NaY

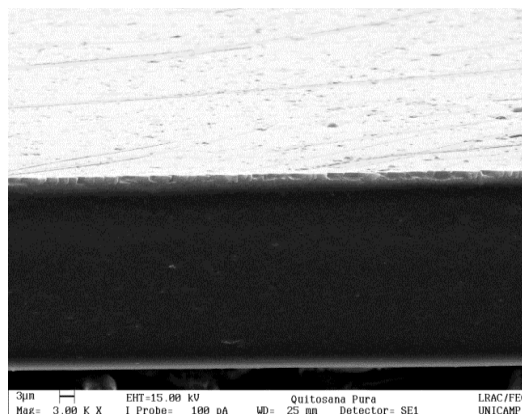
(b) 10AgY

Figura 2- Micrografias das zeólitas (a) NaY e (b) 10AgY

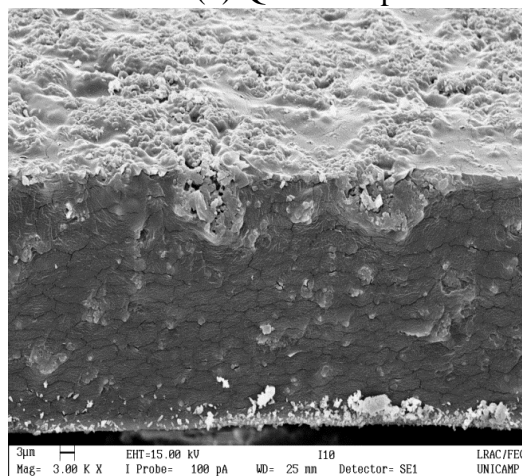
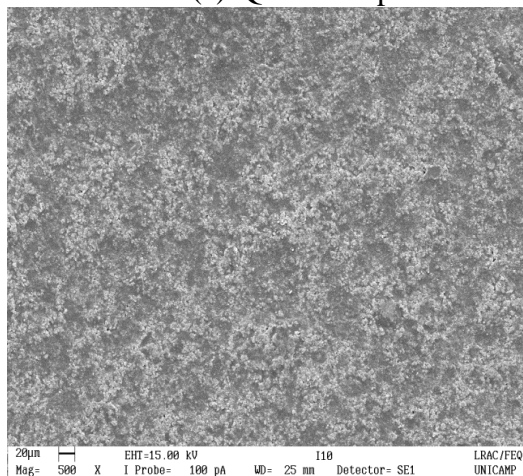
As micrografias da superfície dos filmes poliméricos são apresentadas nas Figuras 3a e 3c e os corte da seção transversal são apresentadas nas 3b e 3d.



(a) Quitosana pura



(b) Quitosana pura



(c) Filme com 10AgY

(d) Filme com 10AgY

Figura 3- Micrografias das zeólitas (a) NaY e (b) 10AgY

Observa-se na Figura 03 que o filme de quitosana pura (a) e (b) apresentou-se como um filme compacto, sem defeitos apreciáveis e ausência de macroporos. Já para nos filmes com zeólitas foi observado que houve alguma aglomeração das partículas de zeólita, indicando que os diâmetros das partículas eram demasiadamente grandes, havendo sedimentação das mesmas.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água, taxa de permeação ao vapor d'água e ponto de carga zero. A taxa de permeação ao vapor d'água (TPVA) não apresentou variação significativa dos filmes contendo zeólita 10AgY quando comparados com os filmes de quitosana pura, indicando que a presença dos cristais zeolíticos não influenciou nas propriedades de barreira ao vapor d'água. Já a permeabilidade ao vapor d'água (PVA) aumentou significativamente com a adição das zeólitas. Os valores de TPVA dos filmes sintetizados variaram entre 0,45 a 0,49 g/10cm<sup>2</sup>.24h, porém observa-se que muitos curativos disponíveis comercialmente apresentem valores ainda mais baixos, como por exemplo, Comfeel®, Dermiflex®, Granuflex E®, IntraSite®, Restore Cx®, Tegaserb® e Bioclusive® apresentam valores entre 0,1360 à 0,476 g/10cm<sup>2</sup>.24h (WU *et al.* 1995). Os aumentos nos valores das propriedades de PVA estão relacionados com o aumento da área superficial do filme após a adição das zeólitas, ou seja, como a zeólita é microporosa, esta tornou o filme mais microporoso consequentemente houve uma maior passagem de moléculas de vapor de água através dos poros zeolíticos.

Tabela 2 – Propriedades de permeação e ponto de carga zero

Amostra	TPVA*	PVA**	PCZ
NaY	-----	----	7,1
10AgY	-----	----	7,3
F. Quitosana pura	0,45±0,03 <sup>a</sup>	7,03±0,46 <sup>a</sup>	6,09
F. 10AgY/Quitosana	0,49±0,03 <sup>a</sup>	8,14±0,60 <sup>c</sup>	6,22

\*(g/10cm<sup>2</sup>/24h) \*\*(g/m<sup>2</sup>hPa); Diferentes sobrescritos na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0.01).

A Tabela 2 também apresenta os resultados de ponto de carga zero das zeólitas e dos filmes. O procedimento de impregnação de prata não promoveu alteração significativa no ponto de carga zero da zeólita Y. Este comportamento também foi observado em todos os filmes poliméricos.

A Tabela 3 ilustra as propriedades mecânicas obtidas para os filmes poliméricos sintetizados neste trabalho. Observa-se um aumento no módulo de Young e da Tensão de Ruptura e uma diminuição da porcentagem de elongação do filme polimérico com zeólita 10AgY quando comparado com o filme de quitosana pura. Resultados semelhantes foram encontrados por Vicentini *et al.* (2010) e Cui *et al.* (2009) no qual sugerem que a presença de zeólitas promoveu interações eletrostáticas entre os polímeros e as zeólitas, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas. A presença de grumos de zeólita causou uma desorganização local no empacotamento das cadeias poliméricas da quitosana fazendo com que a estrutura polimérica se rompa mais facilmente próximos aos pontos onde os grumos de zeólita se encontram inseridos, reduzindo a porcentagem de elongação dos filmes

de quitosana com zeólita quando comparado com os filmes compostos apenas de quitosana.

Através da análise de MEV dos filmes confeccionados observa-se na micrografia da seção transversal a presença de pequenas fissuras no filme contendo zeólita. Como na micrografia da seção transversal estas não se encontram presentes nos filmes de quitosana pura, sugere-se que a presença destas fissuras e falhas facilita o rompimento do filme com zeólitas reduzindo consequentemente a porcentagem de elongação.

Tabela 3– Propriedades de permeação e ponto de carga zero

	Filme de Quitosana pura	Filme com 10AgY
Módulo de Young (MPa)	4,17±0,97	5,10±1,08
Tensão de ruptura (MPa)	13,26±0,71	16,69±1,85
Deformação de ruptura (%)	19,14±0,71	12,43±2,29

## 4. CONCLUSÃO

A adição de zeólitas em filmes de quitosana restringiu a mobilidade da cadeia de quitosana o que afetou diretamente nas propriedades de barreira dos filmes, análise textural, propriedades mecânicas e morfologia. De uma maneira geral a incorporação de zeólita 10AgY produziu filmes compósitos com propriedades favoráveis à aplicação como curativos cicatrizantes. O aumento das propriedades de permeabilidade ao vapor d'água está relacionado ao aumento da área superficial do filme após a adição das zeólitas.

## 4. REFERÊNCIAS

ASTM. Standard test methods of water vapor transmission of materials. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 1995b.

ASTM. Tensile properties of thin plastic sheeting. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D 82, 1995a.

BOSCHETTO, D. L.; LERIN, L.; CANSIAN, R.; PERGHER, S. B. C.; LUCCIO, M. D.; Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. *Chem. Eng. Journal*, v. 204–206, p. 210–216, 2012.

CUI, Z.; XING, W.; LIU, C.; LIAO, J.; ZHANG, H.; CUI, Z.; XING, W.; LIU, C.; LIAO, J.; ZHANG, H. Chitosan/Heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 188, p. 24-29, 2009.

FAJARDO, A. R.; LOPES, L. C.; CELEARE, A. O.; BRITTA, E. A.; NAKAMURA, C. V.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Silver sulfadiazine loaded chitosan/chondroitin sulfate films for a potential wound dressing application. *Materials Science and Engineering*, xxx– xxx, 2012.

FERREIRA, L.; FONSECA, A. M.; BOTELHO, G.; ALMEIDA-AGUIAR, C.; NEVES, I. C.; Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microp. and Mesop. Mat.*, v.160, p.

126–132, 2012.

GUIBAL, E.; CAMBE, S.; BAYLE, S.; TAULEMESSE, J. M.; VINCENT, T. Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 393, p. 411–420, 2013.

KURITA, K.; Chemistry and Application of chitin and chitosan. *Polymer Application and Stability*, v. 59, p.117 -120, 1998.

LIN, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; LU, F. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications. *J. of Colloid and Interface Science*, v.360, p.753–759, 2011.

RAVI KUMAR. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, p. 1-27, 2000.

UENO, H.; MURAKAMI, M.; OKUMURA, M.; KADOSAWA, T.; UEDE, T.; FUJINAGA, T. Chitosan accelerates the production of osteopontin from polymorphonuclear leukocytes. *Biomaterials*, v.22, p.1667–1673, 2001.

VICENTINI, D. S.; DE LIMA, J. C.; LARANJEIRA, M. C. M. Efeitos da incorporação de peneiras moleculares 3a, 4a, 5a e 13x em membranas compósitas de quitosana/poli(vinil álcool), *Quim. Nova*, v.33,p.249-254, 2010.

WANG, J.; ZHENG, X.; WU, H.; ZHENG, B.; JIANG, Z.; HAO, X.; WANG, B. Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, v.178, p. 9–19, 2008.

WANG, Y.; JIANG,Z.; LI, H.; YANG, D. Chitosan membranes filled by GPTMS-modified zeolite beta particles with low methanol permeability for DMFC. *Chem. Eng. and Proc.*,v.49, p.278–285, 2010.

WU, P.; FISHER, A.C.; FOO, P.P.; QUEEN, D. E GAYLOR, J.D.S. In vitro assessment of water vapour transmission of synthetic wound dressings. *Biomaterials*, v.16, p.171-175, 1995.

YU, L.; GONG, J.; ZENG, C.; ZHANG, L. Preparation of zeolite-A/chitosan hybrid composites and their bioactivities and antimicrobial activities, *Mat. Sci. and Eng. C*. v. 33, p.3652–3660, 2013.