

EFEITO DA ADIÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SILPURAN® 2130 A/B NAS CARACTERÍSTICAS DE MEMBRANAS DE QUITOSANA E ALGINATO

L. A. MOTTA, A. L. R. PIRES, A. M. MORAES

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: ammoraes@feq.unicamp.br

RESUMO – Materiais de origem biológica são muito utilizados em aplicações médicas, podendo interagir com o organismo do paciente. Biopolímeros como a quitosana (Q) e o alginato (A) podem ser utilizados na confecção de curativos. No entanto, estes apresentam baixa flexibilidade e resistência mecânica, dificultando sua aplicação e armazenamento. Uma alternativa para tal limitação é a mistura dos polissacarídeos a polímeros provenientes de síntese química, que pode resultar em aumento da tensão na ruptura dos biomateriais. Assim, propôs-se neste trabalho a análise da influência de diferentes concentrações do composto siliconado Silpuran® 2130 A/B nas características de membranas de Q-A. O agente siliconado foi usado em proporções variando de 0 a 20% com relação à massa total de polissacarídeos e as membranas foram caracterizadas quanto ao aspecto visual, à morfologia, espessura e propriedades mecânicas. Notou-se que as membranas contendo 20% do agente siliconado não se mantiveram estáveis e que a adição de Silpuran® 2130 A/B resultou em separação de fases, com a formação de gotículas na superfície e entre as lamelas das membranas. Na concentração de 15%, o gel de silicone aumentou a espessura das membranas. A formulação contendo 10% do agente siliconado apresentou o melhor desempenho quanto à tensão na ruptura, não se detectando diferenças significativas quanto ao alongamento na ruptura. As amostras contendo de 1 a 10% de Silpuran® 2130 A/B foram consideradas as mais flexíveis.

1. INTRODUÇÃO

Biomateriais de origem biológica estão sendo amplamente aplicados na constituição de curativos para o tratamento de lesões de pele de diversas origens (Pires e Moraes, 2015). Biopolímeros, como a quitosana (Q) e o alginato (A) vêm sendo largamente utilizados para este fim (Costache et al., 2010). A quitosana tem como atrativos o estímulo à proliferação celular e propriedades bactericidas e fungicidas (Chen et al., 2012; Paul e Sharma, 2004) e pode ser obtida da desacetilação da quitina, tendo, assim, estrutura semelhante a tal composto. O que as diferencia é a predominância de N-glicosamina na quitosana.

Já o alginato é um polissacarídeo derivado de algas marrons, muito utilizado por facilitar a re-epitelização do ferimento e aliviar a dor do paciente (Lee e Mooney, 2012; Goh et al., 2012). Juntos, a quitosana e o alginato combinam-se espontaneamente por forte atração eletrostática, formando um complexo polieletrólito (PEC) (Verma et al., 2011). Os PECs de

Q-A são de grande valor prático e amplamente utilizados na investigação científica, tendo-se em vista que são geralmente redes biocompatíveis que exibem características de intumescimento particulares. Estes materiais podem ser empregados para a produção de membranas finas e transparentes (Pires e Moraes, 2015; Paul e Sharma, 2004). No entanto, apresentam baixa resistência mecânica e flexibilidade, o que limita seu manuseio, aplicação e armazenamento. Uma forma de contornar tal limitação é a mistura dos polissacarídeos com polímeros sintéticos, como o gel de silicone Silpuran[®] 2130 A/B testado (Pires e Moraes, 2015), observando-se melhora significativa na tensão de ruptura e flexibilidade do material.

O Silpuran[®] 2130 A/B é um polidimetilsiloxano (PMDS) obtido por reticulação aditiva de seus dois componentes (A e B), sendo comumente usado na cobertura de lesões de pele. Além de melhorar as propriedades mecânicas de membranas de quitosana e alginato, desperta interesse por ter alta adesividade, biocompatibilidade e transparência. Como somente havia sido analisado anteriormente o efeito da adição de uma proporção deste composto em membranas de Q-A (igual a 10%), no presente trabalho expandiu-se tal estudo, cobrindo-se uma faixa mais ampla com o propósito de avaliar se seu aumento resultaria em melhoria adicional das propriedades mecânicas e se seria possível reduzir sua fração na mistura sem comprometer as características atrativas do material.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das membranas

A preparação das membranas de Q-A foi realizada de acordo com os procedimentos propostos por Rodrigues et al. (2008), Bueno e Moraes (2011) e adaptados por Pires e Moraes (2015). Para cada formulação, adicionou-se 180 mL de solução de quitosana a 1% (m/v) em ácido acético a 2% (v/v), a 360 mL de solução aquosa de alginato 0,5% (m/v), a uma vazão de 200 mL/h. O sistema foi mantido a 25°C por meio de um banho termostático (214 M2, Quimis), sob agitação constante de 500 rpm através de um agitador mecânico (251 D, Quimis). Ao término da adição, aumentou-se a taxa de agitação para 1000 rpm, agitando-se por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 26 mL de NaOH 2M a fim de corrigir o pH para 7,0. Após mais 10 minutos, adicionou-se o Silpuran[®] 2130 A/B em quantidades variáveis (0, 1, 5, 10, 15 e 20% com relação à massa total de polissacarídeos). Após 10 minutos, 7,2 mL de solução aquosa de CaCl₂ 2% (m/v) foram adicionados, permanecendo-se nestas condições por 10 minutos. Ao final do processo, a mistura polimérica obtida foi desaerada em bomba de vácuo (Q- 355B2, Quimis) por 120 minutos. Por fim, o material foi dividido em 4 placas de Petri e levado à estufa para secagem por 7 horas a 60°C. Posteriormente, as membranas foram reticuladas pela imersão com 150 mL de solução aquosa de CaCl₂ a 2% (m/v) por 30 minutos e em seguida foram lavadas duas vezes com 150 mL de água deionizada, por 30 minutos cada. A secagem final foi realizada à temperatura ambiente.

2.2. Caracterização das membranas

Para avaliação do aspecto a olho nu, fotografou-se as membranas com a câmera de celular iPhone, modelo 4S, após umidificação com água deionizada por cerca de 5 minutos. A análise da morfologia da superfície e da secção transversal das membranas foi realizada

através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pelo uso do microscópio modelo LEO 440. Foram utilizadas amostras de membranas de 1 cm x 1 cm, armazenadas em dessecador de 0% de umidade por mais de 24 horas antes das análises.

A espessura de amostras de 8 cm x 2,5 cm foi medida com micrômetro Digimes em seis diferentes posições ao longo da extensão de cada amostra e as mesmas amostras tiveram suas propriedades mecânicas analisadas utilizando-se um texturômetro TA.XT2 (Stable Microsystems SMD), com base no método ASTM D882-95a. Cada uma das amostras foi fixada pelas garras do equipamento, distantes 5,0 cm entre si, as quais foram afastadas entre si a uma velocidade de 0,1 cm/s, empregando-se uma célula de carga de 5,098 kgf. A tensão na ruptura e o alongamento na ruptura foram calculados respectivamente pelas Equações 1 e 2:

$$T_{ruptura} = \frac{F_m}{A_s} \quad (1)$$

$$A_{ruptura} = \frac{d_r - d_i}{d_i} \times 100 \quad (2)$$

onde F_m é a força máxima à ruptura, A_s é a área da seção transversal inicial da amostra, d_r é o afastamento das garras no momento da ruptura e d_i é o afastamento inicial das garras (5 cm). Para o cálculo do Módulo de Young, utilizou-se os valores do módulo tangente da inclinação da curva tensão-deformação. Um total de 8 amostras foi analisado por formulação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aspecto e morfologia

A olho nu, as membranas apresentaram o aspecto mostrado na Figura 1. Observa-se que as membranas contendo até 10% do gel de silicone (Figura 1a, 1b, 1c e 1d) apresentaram superfícies mais lisas que as com 15 e 20% (Figura 1e e 1f, respectivamente). Já a formulação com 20% não se manteve estável. A reticulação por adição do Silpuran® 2130 A com o Silpuran® B é catalisada por platina e, segundo Ratner *et al.* (2004), a platina se liga facilmente a compostos que possuem grupamentos amina em sua estrutura. Desta forma, supõe-se que a platina, em maior proporção na formulação com 20%, pode ter competido com as carboxilas do alginato pelas aminas da quitosana, comprometendo a estabilidade estrutural da membrana. Assim, as caracterizações posteriores não foram realizadas para esta amostra.

Na Figura 2 é mostrada a morfologia da superfície e da secção transversal das membranas. É possível observar que, em formulações nas quais o gel de silicone está presente, ocorre separação de fases, percebendo-se a distribuição de gotículas Silpuran® 2130 A/B dispersas na matriz polissacarídica (Figura 2c, 2e, 2g, 2i). Já a membrana sem o agente siliconado apresenta superfície lisa (Figura 2a). Quando analisada a secção transversal das membranas, nota-se estrutura lamelar das membranas de Q-A e a presença de gotículas dispersas do gel de silicone. É possível notar que quanto maior a concentração de Silpuran® 2130 A/B, mais gotículas apresentam as membranas. A presença das gotículas dispersas do gel de silicone na matriz polimérica, tanto na superfície quanto entre as lamelas das

membranas, também foi notada por Pires e Moraes (2015).

Figura 1 - Aspecto visual das membranas preparadas sem adição de Silpuran® 2130 A/B (a); ou na presença de diferentes concentrações do mesmo: 1% (b); 5% (c); 10% (d); 15% (e) e 20% (f).

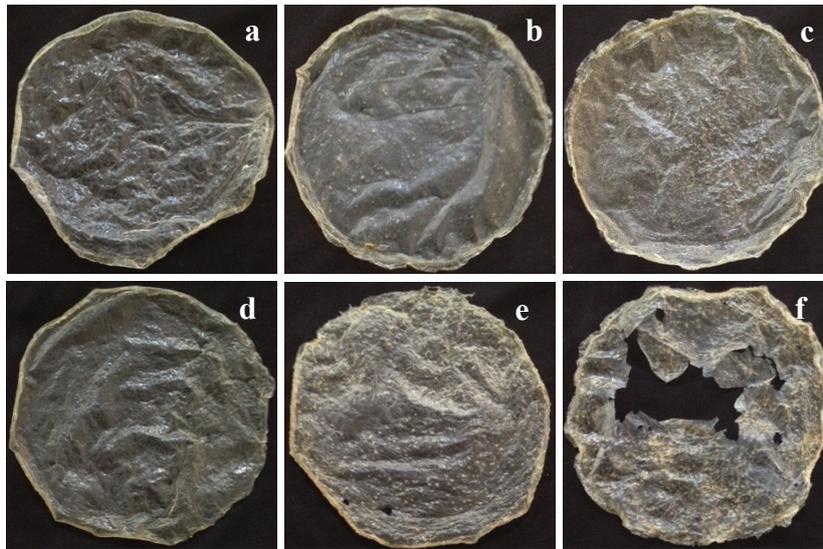
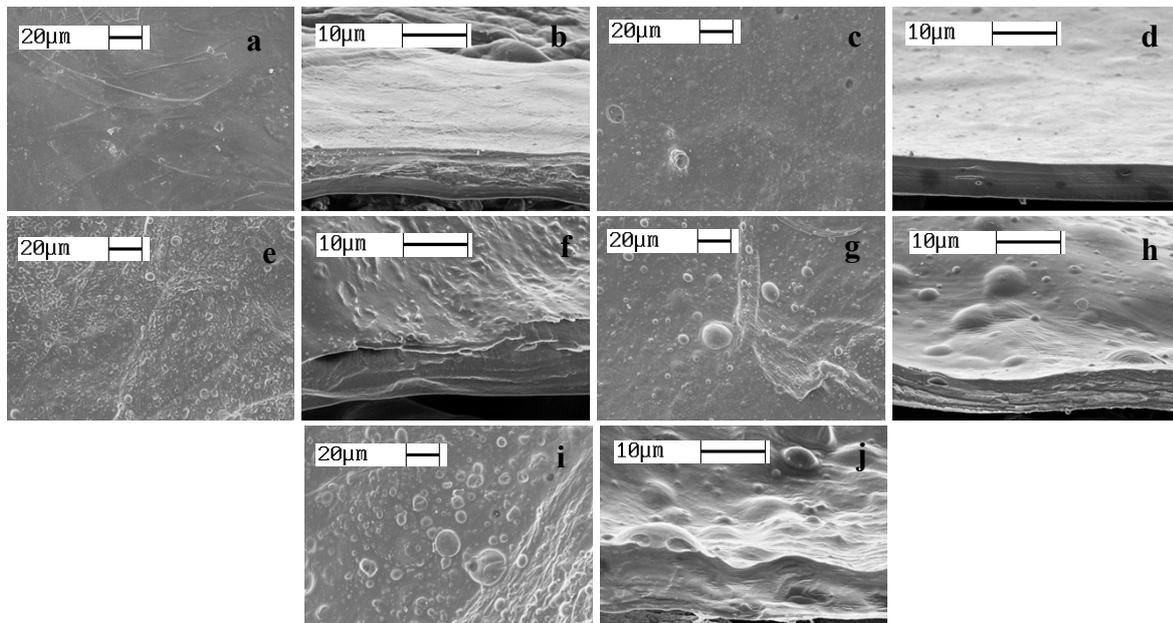


Figura 2 - Morfologia da superfície e da secção transversal das membranas de quitosana e alginato preparadas sem adição de Silpuran® 2130 A/B (a,b); ou na presença de diferentes concentrações do mesmo: 1% (c,d); 5% (e,f); 10% (g,h) e 15% (i,j).

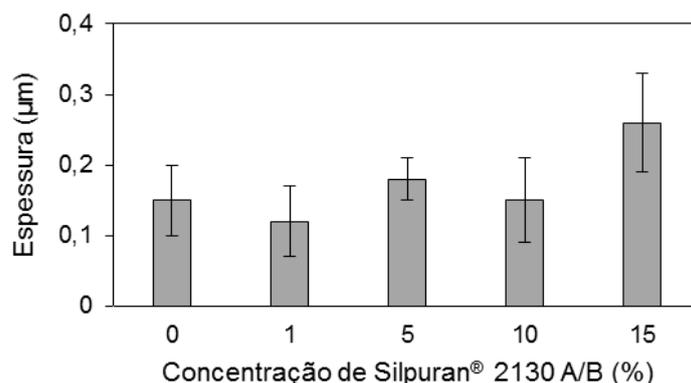


3.2. Espessura

Na Figura 4 são apresentados os valores médios obtidos para a espessura das

membranas. Não se observa variação estatisticamente significativa para variação na proporção de Silpuran® 2130 A/B entre 0 e 10%. Porém, na proporção de 15%, houve aumento significativo desta variável. Um fator que pode ter contribuído para este aumento é a maior quantidade de bolhas nas membranas, as quais ocupam bastante espaço.

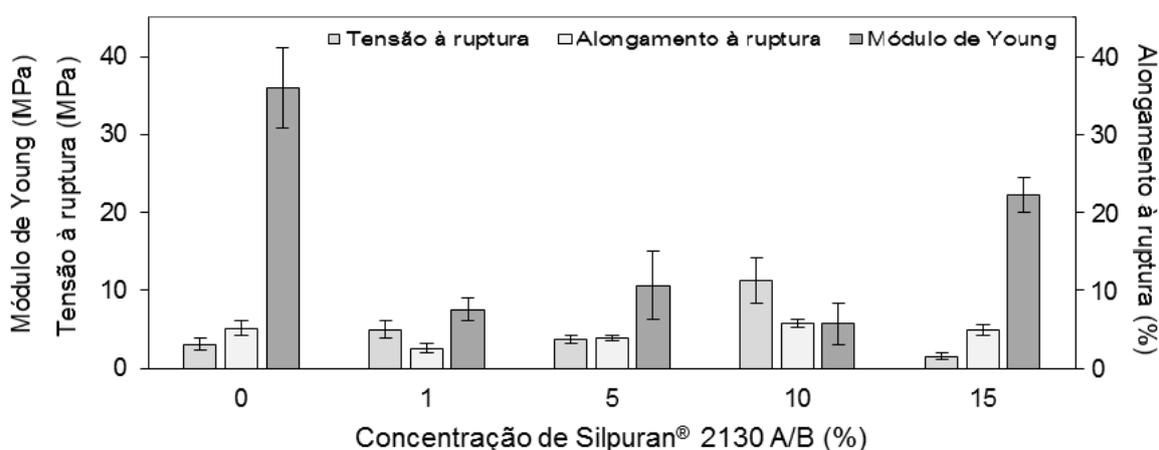
Figura 4 - Espessura de membranas secas de Q-A contendo diferentes concentrações de Silpuran® 2130 A/B.



3.3. Propriedades mecânicas

Na Figura 5 são apresentados os valores obtidos para as propriedades mecânicas das membranas. Nota-se que baixas concentrações de silicone não melhoram a tensão à ruptura e que altas concentrações deixam as membranas mais frágeis. A formulação com 10% de Silpuran® 2130 A/B apresentou os melhores resultados.

Figura 5 - Propriedades mecânicas das membranas de Q-A, contendo diversas concentrações Silpuran® 2130 A/B: tensão e alongamento à ruptura e módulo de Young.



Entretanto, nota-se que 11,26 MPa na tensão de ruptura é um resultado aquém do esperado, de cerca de 63,13 MPa (Pires e Moraes, 2015). Pode-se associar essa queda na tensão ao alginato utilizado no desenvolvimento deste trabalho, de menor viscosidade do que o usado por Pires e Moraes (2015), o que provavelmente implica em cadeias mais curtas e menos eficientes na estabilização da estrutura do material. Quanto ao alongamento à ruptura,

estatisticamente não há diferenças entre as amostras e tais resultados corroboram com os de Pires e Moraes (2015). Pela análise do módulo de Young, as formulações de 1 a 10% apresentaram os melhores resultados, mas não há diferença estatística entre ambas. A diminuição observada nesta propriedade para a formulação de 15% condiz com sua menor tensão na ruptura, o que pode ser um resultado da maior proporção do catalisador à base de platina adicionado, que afeta a estabilidade estrutural da membrana, causando a ocorrência de algumas falhas em sua estrutura, conforme se observa na Figura 1.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que: as membranas contendo Silpuran® 2130 A/B apresentaram gotículas na superfície e entre as lamelas; a espessura aumenta somente nas formulações contendo 15% de gel de silicone; a concentração de 10% de Silpuran® 2130 A/B melhorou os resultados de resistência à tensão na ruptura. No entanto, não foram observadas diferenças significativas quanto ao alongamento na ruptura. Os dispositivos mais flexíveis, de acordo com a análise de módulo de Young, foram as membranas contendo 1, 5 e 10% do agente siliconado. Membranas contendo 20% de Silpuran® 2130 A/B não se mantiveram estáveis após a etapa de secagem.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Society for Testing and Materials ASTM D882-95a: *Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastics Sheeting*, 1995.
- Bueno, C. Z.; Moraes, A. M. *Journal of Applied Polymer Science*, v.122, p.624-631, 2011.
- Chen, J. P.; Kuo, C. Y.; Lee, W. L. *Applied Surface Science*, v.262, p.95-101, 2012.
- Costache, M. C.; Qu, H.; Ducheyne, P.; Devore, D. I. *Biomaterials*, v.31, p.6336-6343, 2010.
- Goh, C. H.; Heng, P. W. S.; Chan, L. W. *Carbohydrate Polymers*, v.88, p.1-12, 2012.
- Lee, K.Y.; Mooney, D.J. *Progress in Polymeric Science*, v.37, p.106-126, 2012.
- Paul, W.; Sharma, C.P. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, v.18, n.1, p.18-23, 2004.
- Pires, A.L.R.; Moraes, A.M. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. DOI: 10.1002/app.41686
- Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E. "Biomaterials science, an introduction to materials in medicine". Segunda Edição. San Diego, Estados Unidos. *Elsevier Academic Press*, p.80-707, 2004.
- Rodrigues, A.P., Saraiva Sanchez, E.M., da Costa, A.C., Moraes, A.M. *Journal of Applied Polymer Science*, v.109, p.2703 - 2710, 2008.
- Verma, D.; Desai, M. S.; Kulkarni, N.; Langrana, N. *Materials Science and Engineering C*, v.31, p.1741-1747, 2011.

6. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio a este trabalho.