

Perfil da molhabilidade em membranas de quitosana tratadas por plasma de hidrogênio

M. O. C. Macêdo^{1*}, H. R. A. Macêdo¹, J. C. P. Barbosa¹, M. R. Pereira², C. Alves Júnior³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Campus Universitário Lagoa Nova, 1524, CEP 59072-970, Natal – RN

²Departamento de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

Campus Universitário Lagoa Nova, 1524, CEP 59072-970, Natal – RN

³Departamento de Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

Campus Universitário Lagoa Nova, 1524, CEP 59072-970, Natal – RN

(Recebido em 02/06/2009; revisado em 09/08/2010; aceito em 10/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O balanço hidrofiliicidade/hidrofobicidade é um dos fatores importante para o estudo da quitosana em sistema de liberação de fármacos. Esse balanço, frequentemente é descrito como molhabilidade. O estudo da molhabilidade compreende a análise de ângulo de contato e da tensão superficial permitindo-nos observar o comportamento de um líquido sobre uma superfície quando postos em contato. Com a finalidade de estudar o perfil da molhabilidade das membranas tratadas, para posterior estudos de permeação, foi proposto esse trabalho. Durante o tratamento realizou-se o diagnóstico do plasma, para identificar as espécies ativas. O tratamento foi realizado com uma pressão de 6,0 mbar; corrente de 0,06 A, com fluxo de hidrogênio de 16 cm³/ minutos durante 60 minutos. Posteriormente ao tratamento por plasma foram realizadas análises de ângulo de contato usando três líquidos: água, formamida e glicerol. Com os valores do ângulo de contato calculou-se a tensão superficial utilizando a equação de Fowlers que permitiu determinar o grau de hidrofiliicidade das amostras. Foi observado que as membranas tratadas apresentaram-se mais hidrofílicas do que as não tratadas. As membranas tratadas apresentaram ângulo de contato de 41,98° enquanto que as não tratadas tinham 66,30°. Houve também um aumento da tensão superficial, as amostras tratadas o valor da tensão foi 58,30 mJ/m² e das não tratadas 41,84 mJ/m²

Palavras-chave: Quitosana; plasma, hidrogênio; molhabilidade.

Abstract:

The hydrophilic / hydrophobic balance is a factor important to the study of chitosan in drug delivery system. This balance often is described as wettability. The study of wetting includes the analysis of contact angle and surface tension allowing us to observe the behavior of a liquid on a surface when brought into contact. This work was proposed in order to study the profile of wettability of treated membranes for future studies of permeation. During the treatment took place if the diagnosis of plasma, to identify the active species. The treatment was performed with a pressure of 6.0 mbar, current of 0.06 A, with the hydrogen flow of 16 cm³/min during 60 minutes. Subsequently the plasma treatment were analyzed in terms of contact angle using three liquids: water, formamide and glycerol. With the values of the contact angle calculated the surface tension using the equation Fowers that allowed us to determine the degree of hidrophilicity of the samples. We observed that the treated membranes were more hydrophilic than the untreated. The membranes were treated shown contact angle of 41,98° while the untreated had 66,30°. There was also an increase in surface tension, the treated samples the tension was 58,30 mJ/m² and untreated 41,84 mJ/m².

Keywords: Chitosan; Plasma; hydrogen; wettability.

1. Introdução

Nos últimos anos a técnica de tratamento por plasma mostrou-se eficiente e econômica para tratamento de superfícies de muitos materiais, inclusive os polímeros, uma

vez que a força de ligação dos polímeros é muito mais baixa que a dos metais, cerâmicas ou semicondutores, ganhando o interesse da engenharia biomédica [1].

O processamento de materiais por plasma é uma área da física aplicada que está em rápido desenvolvimento. Nos

*Email: marinalabplasma@gmail.com. (M. O. C. Macedo)

últimos anos, a técnica de plasma a baixa pressão e temperatura vêm sendo proposta para modificar as propriedades superficiais de biomateriais poliméricos, tais como molhabilidade, biocompatibilidade e permeabilidade para adaptá-los a aplicações específicas [2].

As membranas de quitosana são um desse biomateriais poliméricos que estão sendo modificados pela técnica de plasma. Essas modificações visam modificar o grau de molhabilidade das membranas, ajustando a superfície hidrofílica/hidrofóbica, com o objetivo de alterar a permeabilidade [3].

O tratamento por plasma altera somente a natureza química e morfológica das superfícies de membranas poliméricas, sem a necessidade de adicionar outro polímero ou modificar as propriedades volumétricas do material [4].

Pérez e colaboradores induziram modificações por polimerização de enxertia em membranas de quitosana tratadas a plasma com o intuito de aumentar a adesão de células osteoblásticas. O tratamento foi feito com oxigênio com o intuito de ativar a superfície e depois realizou-se a polimerização do monômero. Dois monômeros foram utilizados: o ácido vinil sulfúrico e o ácido acrílico. Depois do tratamento foram feitas medidas de ângulo de contato e espectroscopia de infravermelho [5].

Zhu e sua equipe modificaram membranas de quitosana com plasma de argônio para aumentar a hidrofílicidade delas e promover a proliferação de células fibroblásticas derivadas da pele humana. Os resultados mostram que os ângulos de contato de água destas membranas foram significativamente reduzidos de 60,76° para 11,57°. Após o tratamento as membranas apresentaram um aumento da proliferação de células fibroblásticas derivadas da pele humana [6].

Neste trabalho membranas de quitosana foram tratadas por plasma de hidrogênio com a finalidade de estudar o perfil da molhabilidade das membranas tratadas.

2. Materiais e Métodos

A quitosana (Polymar Ltda, Fortaleza, Brasil) utilizada no trabalho apresentou, conforme dados do fabricante, grau de desacetilação em torno de 90%. Apresentou massa molar $\overline{M}_v = 2,0 \times 10^5$ Da, determinada pelo método de viscosimetria utilizando a equação de Mark-Hownik-Sakurada (Tsaih et. al.; 1999; Tonhi et. al.; 2002). O fármaco usado neste trabalho foi a sulfamerazina de sódio ($MM = 286,8 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, St. Louis USA) usada como recebido.

2.1. Preparação de membranas

A quitosana em pó foi dissolvida em solução aquosa de ácido acético 0,35 mol/L. Posteriormente a solução foi filtrada em tela de nylon e filtro *Millex Millipore*®. Um volume de 27 ml da solução de quitosana foi vertida em placas de Petri. Estas foram colocadas em estufa a 50°C por 24h. Depois de

formadas, as membranas foram colocadas em uma solução aquosa de 1,25mol/L de NaOH e depois lavadas com água destilada. Após o estiramento e secagem à temperatura ambiente, foram obtidas membranas de quitosana (QUI) com espessura na faixa de 33mm a 43mm (micrômetro digital, Digi-Derm, Mitutoyo, Brasil).

2.2. Tratamento por plasma

O reator utilizado no trabalho consiste de um tubo de vidro de borossilicato, fechado por dois flanges de aço inox. Pelo flange superior foram inseridos os gases de trabalho. Pelo flange inferior, passa o termopar e nesse mesmo flange encontra-se uma bomba mecânica e um manômetro, Figura 1. Durante o tratamento das membranas de quitosana usou-se como gás o hidrogênio (H₂) (White-Martins, Brasil). Os parâmetros de processo estão apresentados na Tabela 1.

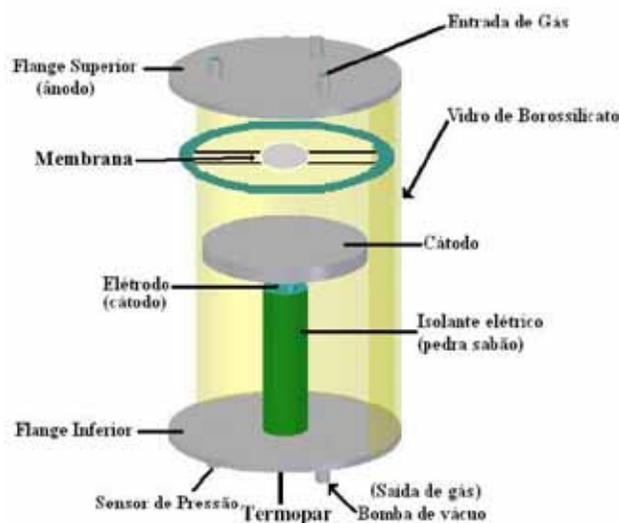


Figura 1: Desenho esquemático do reator a plasma utilizado para tratamento de membranas de quitosana (Adaptado de Feitor, 2006)

Tabela 1: Parâmetros que se mantiveram fixos durante o tratamento por plasma.

| Pressão | Corrente | Tempo | Fluxo de Gás |
|----------|----------|--------|--------------------------|
| 6,0 mbar | 0,09 A | 60 min | 16 cm ³ /min. |

2.3. Diagnóstico do plasma

Para investigar as espécies presentes no plasma, o diagnóstico por espectroscopia óptica foi realizado por um sistema composto de um espectrômetro de emissão Acton Spectrapro 2500i com comprimento focal de 500 mm, resolução espectral mínima de 0.05nm. Neste trabalho foi utilizada a rede de 1800g/mm e uma fibra ótica de 5m de comprimento que interliga a luz proveniente do plasma ao monocromador. Um fotodiodo de silício de 10mm de diâmetro com resposta óptica entre 200-1100nm foi utilizado como detector.

A fibra óptica foi posicionada próximo ao reator, apontando diretamente para a descarga luminescente. Os espectros de emissão adquiridos foram comparados com os valores encontrados no banco de dados de transição atômica disponível na página eletrônica do NIST (National Institute of Standards and Technology) e em alguns artigos sobre espectroscopia de emissão ótica.

2.4. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato, baseadas na técnica de gota sésil, foram realizadas em um aparato desenvolvido no labplasma, o qual se baseia na determinação do ângulo de contato através de medidas de diâmetro da base da gota e da altura da mesma. O aparato é composto de uma base móvel, uma microcâmara, uma pipeta de volume regulável, e uma fonte de luz difusa Figura 2. As amostras foram colocadas sobre a base plana e em seguida foi depositado uma gota de 10ml dos seguintes líquidos: água destilada, formamida e glicerol, sobre a superfície das membranas. O software utilizado para isolar as imagens foi o Pinnacle Studio Quickstart versão 8 e o software utilizado para calcular o ângulo de contato foi o surfpens.

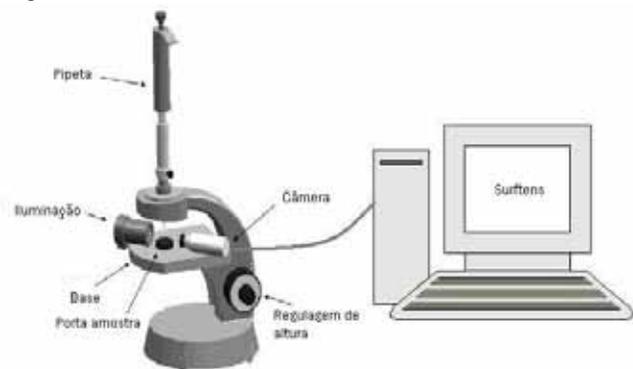


Figura 2: Ilustração do equipamento utilizado para determinação do ângulo de contato (Macêdo, 2008).

2.5. Tensão superficial

Baseando-se no método da média geométrica, desenvolvido por Fowkes (Costa, 2006) realizou-se as medidas da tensão superficial das amostras. Nesta técnica recomenda-se o uso de pelo menos dois líquidos, no entanto no presente trabalho fez-se o uso de três líquidos, a saber: água, formamida e glicerol. Na Tabela 2 são apresentados os líquidos com sua respectiva coordenada (energia superficial-energia líquido-sólido). Através da equação de Fowkes, Eq. 1, observa-se relação linear do co-seno do ângulo Θ com as coordenadas da tensão superficial do líquido com o ar e as coordenadas da tensão do substrato com líquido. Onde: y_1 – tensão superficial total do líquido-ar; y_1^d – coordenada dispersiva da tensão superficial do líquido; y_1^p – coordenada

polare da tensão superficial do líquido; y_s^d – coordenada dispersiva da tensão superficial do sólido em análise; y_s^p – coordenada polar da tensão superficial do sólido em análise.

Tabela 2: Energia Superficial da água, formamida e glicerol.

| Líquidos | γ (mJ/m ²) | γ_1^p (mJ/m ²) | γ_1^d (mJ/m ²) |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Água | 72,8 | 51,0 | 21,8 |
| Formamida | 58,2 | 18,7 | 39,5 |
| Glicerol | 63,4 | 26,2 | 37,2 |

$$\frac{\cos \Theta + \cos \Theta_0}{2} = \frac{\gamma_1^p}{\gamma_1} \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s} = \sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1} \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s}} + \sqrt{\frac{\gamma_1^d}{\gamma_1} \frac{\gamma_s^d}{\gamma_s}} \quad (1)$$

3. Resultados e Discussão

3.1. Diagnóstico do Plasma

Observando o espectro do tratamento com H₂ Figura 3 é possível observar a presença de espécies de H e N. As espécies encontradas nesses tratamentos reagem quimicamente com o material, formando sítios ativos. A superfície ativada sofre rearranjo molecular e novas ligações são formadas na superfície do material. As espécies presentes neste tratamento têm um caráter polar conferindo ao material uma maior hidrofiliabilidade.

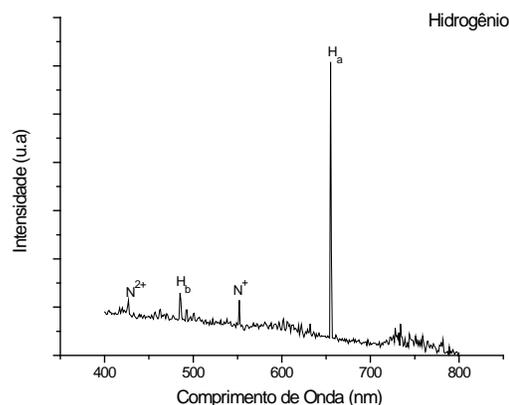


Figura 3: Espectro do tratamento da membrana realizado com gás hidrogênio.

3.2. Ângulo de contato

Na Figura 4 são apresentados os resultados de molhabilidade para as membranas não tratadas e para as membranas tratadas. O tratamento das membranas de quitosana por plasma de hidrogênio mostrou-se uma técnica eficaz na modificação da molhabilidade. Houve um aumento da molhabilidade, que está relacionada com as mudanças

químicas. Essas mudanças químicas estão relacionadas com as espécies encontradas no plasma durante o tratamento, como visto através das análises de espectroscopia de emissão ótica. As espécies encontradas no tratamento favorecem a formação de grupos hidrofílicos na superfície do material, aumentando, portanto a molhabilidade.

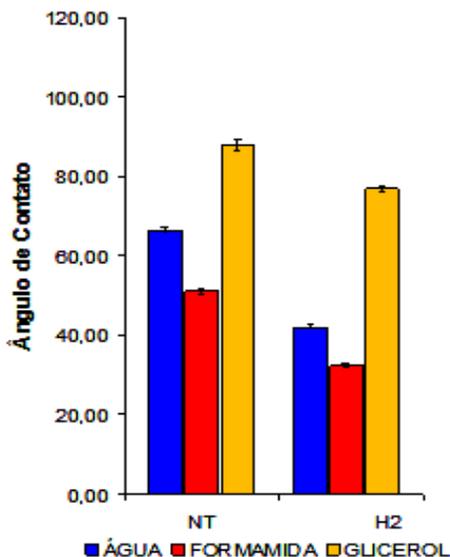


Figura 4: Ângulo de contato para a água, formamida e glicerol para as membranas não tratadas (NT) e para as membranas tratadas por plasma de hidrogênio (H₂).

3.3. Tensão superficial

Assim como foi observado um aumento do valor do ângulo de contato das membranas tratadas com nitrogênio, percebeu-se também um aumento da tensão superficial dessas membranas Figura 5. Esse resultado é confirmado principalmente pelo aumento da componente polar que está relacionado com a afinidade do material com a água. Confirmado mais uma vez que as espécies do plasma têm influência sobre a modificação da molhabilidade do material. Pois essas espécies favorecem o aumento no valor da componente polar indicando, portanto a hidrofílicidade do material.

Como os estudos de molhabilidade em membranas de quitosana são realizados somente com o teste de ângulo de contato usando água, os resultados de tensão superficial encontrados nesse trabalho são novos, não tendo outros trabalhos para comparar.

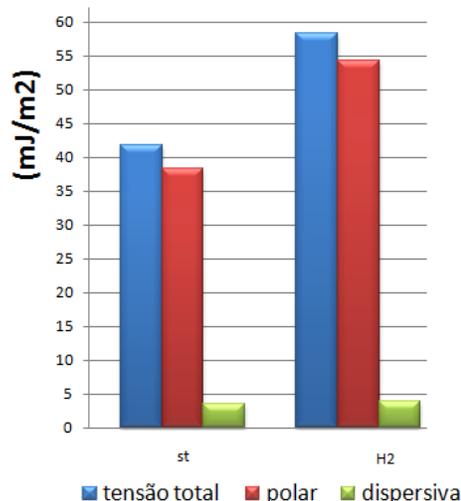


Figura 5: Gráfico da tensão superficial das membranas tratadas e não tratadas.

4. Conclusões

Através da espectroscopia de emissão ótica foi possível identificar quais as espécies estavam presentes no plasma durante o tratamento das amostras. Essas espécies ao entrarem em contato com a superfície do material pode provocar um rearranjo molecular e formar sítios ativos, bem como se ligar quimicamente a superfície do material. O aumento da molhabilidade observado nos ensaios de ângulo de contato e tensão superficial são um indicativo do caráter polar das espécies presentes durante o tratamento.

O aumento da molhabilidade das membranas é também um indicativo do aumento da biocompatibilidade e permeabilidade do material.

Referências

- [1] Vidaurre, E.F.C.; et. al. Surface modification of polymeric materials by plasma treatment. *Materials Research*. Vol V, n. I, 2002.
- [2] Wanichapichart, P.; et. al. Charecteristics of chitosan membranes modified by argon plasmas. *Surface & Coatings Technology*, Vol CCIII, n. 17-18, 2009.
- [3] Assis, O. B. G.; Hotchkiss, J. H. Surface hydrophobic modification of chitosan thin-films by HMDS plasma deposition: effects on water vapor, CO₂ and O₂ permeabilities. *Journal of Packaging Science and Technology*, Vol XX, n. 4, 2007.
- [4] Wang, H.; Fang, Y.; Yan, Y. Surface modification of chitosan membranes by alkane vapor plasma. *Journal of Materials Chemistry*, Vol XI, 2001.
- [5] 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.
- [6] Zhu, X.; *et.al.* Effect of argon – plasma treatment on proliferation of human – skin – derived fibroblast on chitosan membrane in vitro. *J. Biomed. Mater. Res* 73A, p 264 – 274, 2005.