

Modulação de propriedades biomédicas da celulose bacteriana por polimerização dirigida em superfície

Modulation of biomedical properties of bacterial cellulose by surface directed polymerization

RESUMO

Bruna Conceição Costa Silva
bruscosta06@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Renato Márcio Ribeiro Viana
renatoviana@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

A celulose bacteriana é um biopolímero natural com vasta aplicabilidade em diversas áreas, principalmente aquelas relacionadas à biomedicina. Nessas áreas, o biopolímero é utilizado em enxertos, curativos no tratamento de feridas e substitutos temporários de pele. A proposta desse trabalho é melhorar a característica antimicrobiana deste biomaterial por meio de enxertos de cadeias poliméricas do tipo poli (N-isopropilacrilamida). O polímero a ser enxertado é considerado termo sensível e apresenta transição de fase de temperatura crítica de solubilidade inferior em torno de 32°C. Abaixo de 32°C, o polímero absorve água e acima dessa temperatura, ele torna-se hidrofóbico. Como a temperatura da pele é próxima a temperatura crítica do polímero, este enxerto em soluções contendo antibiótico seria capaz de liberar seu conteúdo quando colocado em uma ferida. Este trabalho foi dividido em duas etapas: modificação da superfície da celulose bacteriana utilizando brometo de 2-bromo-2-metilpropano para formação de um derivado éster e polimerização. O sucesso da reação de esterificação foi identificado por espectroscopia no infravermelho. Em conclusão, foi possível modificar-se a superfície dessas membranas e até o momento, a polimerização na superfície não foi realizada e isso se deve provavelmente pela baixa reatividade em sistemas heterogêneos e isso será trabalhado em próximos projetos.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose. Pele. Polímero.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

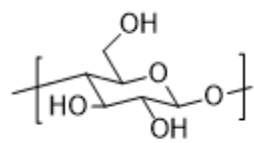
Bacterial cellulose is a natural biopolymer with wide applicability in several areas, especially those related to biomedicine. In these areas, biopolymer is used in grafts, wound dressings and temporary skin substitutes. The purpose of this work is to improve the antimicrobial characteristics of this biomaterial by grafting poly (N-isopropylacrylamide) polymer chains. The polymer to be grafted is considered term sensitive and has a critical temperature phase transition of lower solubility around 32 ° C. Below 32 ° C, the polymer absorbs water and above that temperature it becomes hydrophobic. As the skin temperature is close to the critical polymer temperature, this graft in antibiotic-containing solutions would be able to release its contents when placed on a wound. This work was divided into two steps: surface modification of bacterial cellulose using 2-bromo-2-methylpropane bromide for formation of an ester derivative and polymerization. The success of the esterification reaction was identified by infrared spectroscopy. In conclusion, it was possible to modify the surface of these membranes and so far, surface polymerization has not been performed and this is probably due to the low reactivity in heterogeneous systems and this will be worked in future projects.

KEYWORDS: Cellulose. Skin. Polymer.

INTRODUÇÃO

A celulose bacteriana é um biopolímero constituído por unidades de anidroglicose unidas por ligações β (1-4) (HONG et al., 2006). A Figura 1 mostra a estrutura da celulose bacteriana. Este biopolímero é produzido pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus* na forma de nanofibras. Ela apresenta propriedades importantes como alta retenção de água, baixa toxicidade, biocompatibilidade e boa resistência mecânica (FU; ZHANG; YANG, 2013). Essas propriedades tornam a celulose bacteriana atrativa em diversas áreas, especialmente aquelas relacionadas à biomedicina. Neste contexto, o biopolímero é utilizado em enxertos, substitutos temporários de pele e como curativos no tratamento de lesões, embora suas características ainda possam ser otimizadas (MONIRI et al., 2017).

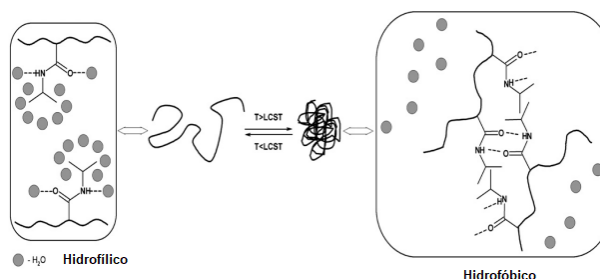
Figura 1 - Estrutura da celulose bacteriana



Fonte: Autoria própria (2019).

A modificação da superfície da celulose bacteriana por polimerização tem gerado interesse entre os pesquisadores. Neste trabalho, utilizou-se como enxerto o polímero poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) que é considerado termo sensível. Segundo Sun et al. (2011), este polímero apresenta uma temperatura crítica de solubilidade inferior em torno de 32°C. Abaixo de 32°C, os grupos amida do polímero e as moléculas de água estão fortemente ligadas, levando à absorção de água. Entretanto, a ligação entre o polímero e o solvente enfraquece quando a temperatura está acima de 32°C, tornando-se mais hidrofóbico (RECILLAS et al., 2009). A Figura 2 ilustra essa transição de fase.

Figura 2 - Transição de fase do PNIPAM



Fonte: Adaptado Dimitrov et al., 2007.

Como a temperatura da pele é próxima a temperatura crítica do PNIPAM, este enxerto tem enorme potencial em aplicações biomédicas. Em soluções de antibióticos, este enxerto seria capaz de liberar seu conteúdo quando colocado em feridas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes foram adquiridos pela Sigma-Aldrich e foram utilizados sem purificação.

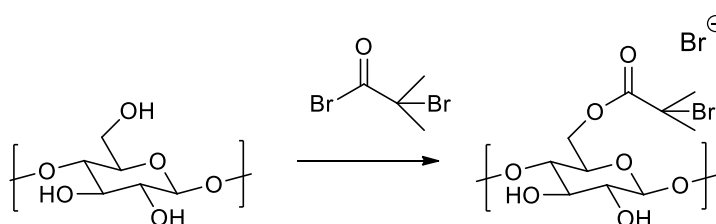
Primeiramente, acoplou-se o brometo de 2-bromo-2-metilpropano. Para esta etapa, seguiu-se o seguinte procedimento: Em um recipiente plástico, adicionou-se brometo de 2-bromo-2-metilpropano (100 μ L) sobre a membrana (30 mg). A reação permaneceu por 1h em temperatura ambiente. Após o término da reação, lavou-se a membrana sequencialmente com acetona e água. Posteriormente, a membrana permaneceu em um dessecador.

Para a polimerização, o seguiu-se o seguinte procedimento: Em um balão de fundo redondo, preparou-se uma solução de biperidina (5 mg, 0,04 mmol), cloreto de cobre (1,8 mg, 0,2 mmol) e água (1 mL). Esta solução foi desgaseificada e com o auxílio de uma agulha, borbulhou-se o nitrogênio dentro do solvente. Em outro balão, preparou-se uma solução de PNIPAM (60 mg, 0,5 mmol) e água (1 mL). Nesta solução realizou-se o mesmo procedimento de desgaseificação e troca de atmosfera. As duas soluções foram transferidas para um balão contendo a membrana modificada. Após a transferência, realizou-se a desgaseificação e a troca de atmosfera. A reação permaneceu por 2 horas em temperatura ambiente sem agitação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a execução deste trabalho, foi planejado a esterificação da membrana para posterior polimerização. Neste processo, o brometo de 2-bromo-2-metilpropano reagiu com a celulose bacteriana para formar um derivado éster. A Figura 3 apresenta a reação de acoplamento.

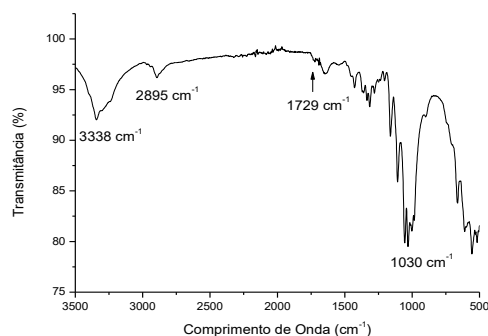
Figura 3 - Acoplamento de brometo de 2-bromo-2-metilpropano à membrana



Fonte: Autoria própria (2019).

A análise do espectro no infravermelho do filme de celulose confirmou a modificação do material após o acoplamento de brometo de 2-bromo-2-metilpropano, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Espectro de IV do acoplamento de brometo de 2-bromo-2-metilpropano à celulose bacteriana

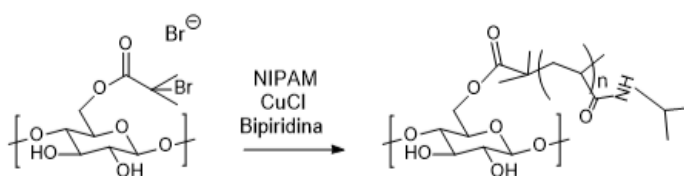


Fonte: Autoria Própria (2019).

No espectro no infravermelho, pode-se notar as bandas características da celulose bacteriana, como a banda em 3338 cm^{-1} que indica a presença de grupos hidroxilas. A banda de absorção em 2895 cm^{-1} indica a presença de grupos alcanos alifáticos. A banda de 1030 cm^{-1} é atribuída pela presença de C-O. O sucesso do acoplamento pode ser confirmado pela banda em 1729 cm^{-1} , típico do grupo carbonila de éster (C=O).

Após o sucesso dessa reação, iniciou-se o processo de polimerização. No processo de polimerização, utilizou-se a biperidina como ligante e o CuCl como catalisador. A Figura 5 mostra a reação de polimerização.

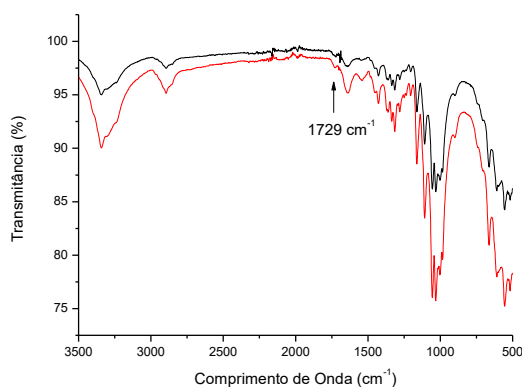
Figura 5 - Reação de polimerização



Fonte: Autoria Própria (2019).

A Figura 6 apresenta a comparação entre os espectros da membrana modificada com brometo de 2-bromo-2-metilpropano (linha vermelha) e após a polimerização ser testada (linha preta).

Figura 6 - Comparação da membrana modificada com brometo de 2-bromo-2-metilpropano e a membrana polimerizada



Fonte: Autoria Própria (2019).

Esperava-se que a banda de éster fosse maior após a polimerização. Portanto, pode-se afirmar que essa etapa não foi concluída. Isso se deve provavelmente pela baixa reatividade em sistemas heterogêneos.

CONCLUSÃO

A superfície da celulose bacteriana foi modificada utilizando brometo de 2-bromo-2-metilpropano. Estes filmes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho. Até o momento, não obteve-se sucesso na reação de polimerização devido à baixa reatividade em sistemas heterogêneos e isso será trabalhado em próximos projetos.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa e auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

DIMITROV, I.; TRZEBICKA, B.; MULLER, A. H. E.; DWORAK, A.; TSVENTANOV, C. B. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 11, p. 1275-1343, nov. 2007.

FU, L.; ZHANG, J.; YANG, G. Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1432-1442, fev. 2013.

HONG, Y. L.; WANG, S. R.; JIA, Y.; HUANG, C.; GAO, Y. Z. Hydroxyapatite/bacterial cellulose composites synthesized via a biomimetic route, **Materials Letters**, v. 60, n. 13 -14, p. 1710–1713, jun. 2006.

MONIRI, M.; MOGHADDAM, A.B.; AZIZI, S.; RAHIM, R.A.; ARIFF, A.B.; SAAD, W.Z.; NAVADERI, M.; MOHAMAD, R. Production and Status of Bacterial Cellulose in Biomedical Engineering. **Nanomaterials**, v. 7, n. 9, p. 257, set. 2017.

RECILLAS, M.; SILVA, L. L.; PENICHE, C.; GOYCOOLEA, F. M.; RINAUDO, M.; ARGUELLES-MONAL, W. M. Thermoresponsive behavior of chitosan-g-N-isopropylacrylamide copolymer solutions. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1633-1641, abr. 2009.

SUN, X.; SHI, J.; ZHANG, Z.; CAO, S. Dual-responsive semi-interpenetrating network beads based on calcium alginate/poly(N-isopropylacrylamide)/poly(sodium acrylate) for sustained drug release. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 2, p. 729-737, out. 2011.