

Filme de celulose bacteriana enxertados com ácido acrílico

Bacterial cellulose films grafted with acrylic acid

RESUMO

Julio César Maruyama da Motta
juliomotta@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

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

No presente trabalho, pretendeu-se sintetizar filmes de celulose bacteriana (CB) enxertados com ácido acrílico via ATRP. A inserção de um polímero termoresponsivo, possibilita a adição de fármaco a estrutura de CB, auxiliando no tratamento de feridas de difícil cicatrização. Inicialmente, a superfície da CB foi modificada usando Brometo de 2-bromoisobutiril (BiB), introduzindo sítios de iniciação para ATRP. Após a inicialização, o sistema catalítico CuCl/Bipy (2,2'-bipiridina) foi testado variando o tempo de agitação e solventes, assim como os sistemas CuCl/PMDETA (N,N,N',N'',N''' pentametildietilenotriamina) e CuBr/PMDETA. As amostras produzidas foram caracterizadas pela espectroscopia de infravermelho. Ambos os passos da modificação podem ser confirmados pela presença do pico de carbonila (C=O) na região próxima de 1724 cm⁻¹. No entanto, obteve-se êxito apenas no primeiro passo, sendo necessário uma nova metodologia para a síntese do produto esperado.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose bacteriana. Ácido acrílico. ATRP

ABSTRACT

In this work, it was intended to synthesize bacterial cellulose films grafted with acrylic acid via ATRP. Initially, the bacterial cellulose surface was modified using 2-bromoisobutyryl bromide (BiB), introducing initiation sites for ATRP. After initialization, the CuCl/Bipy (2,2'-bipyridine) catalytic system was tested by varying the stirring time and solvents, as well as the CuCl/PMDETA systems (N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine) and CuBr/PMDETA. The samples produced were characterized by infrared spectroscopy. Both steps of the modification can be confirmed by the presence of the carbonyl peak (C=O) in the region near to 1724 cm⁻¹. However, it was successful only in the first step, requiring a new methodology for the synthesis of the expected product.

KEYWORDS: Bacterial cellulose. Acrylic acid. ATRP

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

A celulose é um recurso renovável, biodegradável e o polímero natural mais abundante na Terra. Devido sua biocompatibilidade, vêm se destacando em estudos no campo biomédico em sua forma nanoestruturada, conhecida como nanocelulose. Esta é extraída de plantas, animais, bactérias ou produzida através de processos químicos. Os três principais tipos identificados são: nanocristais de celulose (CNC), celulose nanofibrilada (NFC) e celulose bacteriana (CB) (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019).

A CB possui estrutura porosa e tridimensional. Além disso apresenta propriedades como alto grau de pureza e armazenamento de água, alta cristalinidade e boa estabilidade mecânica (ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017). Devido a presença de grande quantidade de grupos hidroxila em sua superfície, modificações físicas ou químicas podem ser realizadas, agregando novas características ao biopolímero (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019).

Uma das formas de agregar novas características a superfície de CB é enxertando um novo polímero a sua estrutura, produzindo um copolímero. O enxerto pode ser realizado de duas maneiras: *graft-to* ou *graft-from* (CHANG et al., 2008). Na metodologia *graft-to*, um polímero pré-sintetizado é anexado à estrutura de celulose. No *graft-from*, é possível obter uma alta densidade de enxertos e melhor controle da estrutura, contornando uma limitação do *graft-to*. Nesse método, a polimerização ocorre a partir de um ponto de partida no substrato, sendo o mecanismo de polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP) um dos mais eficientes para realizar o crescimento das cadeias de polímeros a partir da superfície da celulose (LIN et al., 2014).

Na ATRP, é possível sintetizar polímeros com pesos moleculares controlados, baixa polidispersidade e controle da arquitetura molecular em relação a tipologia da cadeia, composição e funcionalidade. Além disso, é compatível com uma grande variedade de monômeros e condições de reação (LACERDA et al., 2013). Recentemente, devido a versatilidade do método ATRP, enxertos de polímeros responsivos a estrutura da celulose bacteriana têm sido realizados (ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017).

O ácido poliacrílico (PAA) é um polímero iônico conhecido por apresentar um comportamento pH-responsivo. Segundo estudos, após adição do PAA à superfície da celulose bacteriana, observou-se variação na absorção e retenção de água em relação ao pH do meio. Essa característica permite a inserção de fármacos a estrutura da celulose, tornando-a eficiente no tratamento de feridas de difícil cicatrização (CHUAH et al., 2018).

No presente estudo, a técnica ATRP, a qual obteve êxito ao ser empregada no enxerto de polímeros em diversas superfícies (MORANDI; HEATH; THIELEMANS, 2009), foi aplicada para sintetizar o PAA sobre uma superfície de CB. Primeiro, as membranas de CB foram funcionalizadas com sítios iniciadores para ATRP, por onde se tentou-se a polimerização do PAA.

MATERIAL E MÉTODOS

IMOBILIZAÇÃO DO INICIADOR NA MEMBRANA DE CB

Para a síntese de membranas de CB com iniciador, filmes de CB são cortados em pequenos pedaços de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ e lavados em metanol por três vezes durante 5 minutos. O filme é colocado sob uma folha de EVA e levado ao dessecador até a secagem completa. Em seguida, esse é colocado em uma placa de petri de vidro, depositando-se $100 \mu\text{L}$ (8.10^{-4} mol) do iniciador, Brometo de 2-bromoisobutiril (BiB), sobre o material. Após 1 hora de reação em temperatura ambiente, a amostra obtida, CB-BiB, é lavada em etanol por três vezes durante 5 minutos, em seguida é posta sob uma folha de EVA até a secagem.

ENXERTO DE PAA VIA ATRP UTILIZANDO O SISTEMA CUCL/BIPY

Durante a preparação das primeiras quatro amostras, variou-se o solvente, tempo de agitação e degaseificação, como é observado no Quadro 1.

Quadro 1 – Solvente, tempos de degaseificação e agitação utilizados experimentos com bipy.

Experimento	Solvente	Tempo de degaseificação (minutos)	Tempo de agitação (horas)
Amostra 1	Água destilada	5	24
Amostra 2			168
Amostra 3	DMF	10	2
Amostra 4			6

Fonte: Autoria própria (2020).

Na preparação da Amostra 1, o filme de CB-BiB é colocado em um balão volumétrico, onde foram adicionados $200 \mu\text{L}$ de ácido acrílico ($2,91 \text{ mmol}$) e 3 mL de água destilada. Em um segundo balão, preparou-se uma solução com 17 mg de 2,2'-bipiridina (bipy) ($3,36.10^{-4} \text{ mol}$) e $52,6 \text{ mg}$ de CuCl ($1,72.10^{-4} \text{ mol}$). Os conteúdos foram degaseificados durante 5 minutos com auxílio de uma bomba à vácuo e lavadora ultrassônica. Em ambos os balões foi depositado Nitrogênio, deixando o sistema sob ambiente inerte. Posteriormente, a solução contida no segundo balão foi adicionada ao balão contendo a membrana, permanecendo em agitação por 24 horas. A Amostra 2 foi preparada empregando o mesmo procedimento, aumentando o tempo de agitação para 168 horas.

Para as amostras 3 e 4, manteve-se as quantidades de reagentes e o procedimento foi semelhante. A dimetilformamida (DMF) foi empregada como solvente, sendo depositado 2 mL no balão contendo a CB-BiB e 3 mL no balão contendo a solução de bipy e CuCl . O tempo de degaseificação foi elevado para 10 minutos, enquanto o tempo de agitação para as amostras 3 e 4 foram de 2 e 6 horas, respectivamente.

ENXERTO DE PAA VIA ATRP UTILIZANDO O SISTEMA CUCL/PMDETA

Durante a preparação da Amostra 5, o filme de CB-BiB foi colocado em um balão volumétrico, onde foram adicionados 4 mL (58 mmol) de ácido acrílico, $13,8$

mg ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol) de CuCl, 4,2 mg ($3,12 \cdot 10^{-5}$ mol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 μL ($9,58 \cdot 10^{-5}$ mol) de PMDETA (N,N,N',N'',N''' pentametildietilenotriamina), 4 mL de tolueno e uma barra magnética. A solução heterogênea foi degaseificada durante 5 minutos com auxílio de uma bomba à vácuo e ultrassom. Em seguida, foi depositado Nitrogênio no balão, deixando o sistema sob ambiente inerte. Por fim, a solução permaneceu em agitação em um agitador magnético por 5 horas em temperatura ambiente.

ENXERTO DE PAA VIA ATRP UTILIZANDO O SISTEMA CUBR/PMDETA

Durante a preparação da Amostra 6, o filme de CB-BiB foi colocado em um balão volumétrico, onde foram adicionados 4 mL (58 mmol) de ácido acrílico, 13,8 mg ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol) de CuCl, 4,2 mg ($3,12 \cdot 10^{-5}$ mol) de CuBr_2 , 20 μL ($9,58 \cdot 10^{-5}$ mol) de PMDETA (N,N,N',N'',N''' pentametildietilenotriamina), 4 mL de tolueno e uma barra magnética. A solução heterogênea foi degaseificada durante 5 minutos com auxílio de uma bomba à vácuo e ultrassom. Em seguida, foi depositado Nitrogênio no balão, deixando o sistema sob ambiente inerte. Por fim, a solução permaneceu em agitação em um agitador magnético por 5 horas em temperatura ambiente.

CARACTERIZAÇÃO

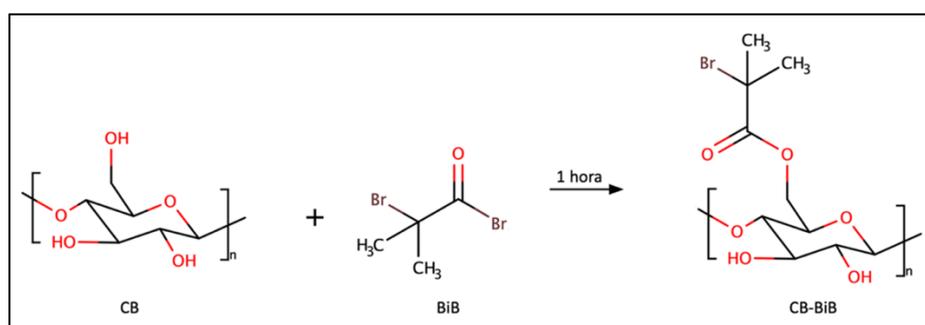
A caracterização foi realizada em um espectrômetro Perkin Elmer modelo UATR Two, na faixa de absorção de operação de $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$. As medidas foram coletadas no modo reflectância, com 4 cm^{-1} de resolução, utilizando o programa Spectrum.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

INTRODUÇÃO DO INICIADOR (BiB) À CB VIA ESTERIFICAÇÃO

A CB possui uma grande quantidade de grupos hidroxila em sua superfície, possibilitando a modificação química pela reação de esterificação com o Brometo de 2-bromoisobutil (BiB), responsável por introduzir sítios de inicialização para a ATRP (Figura 1).

Figura 1 – Funcionalização da CB com o iniciador da ATRP.

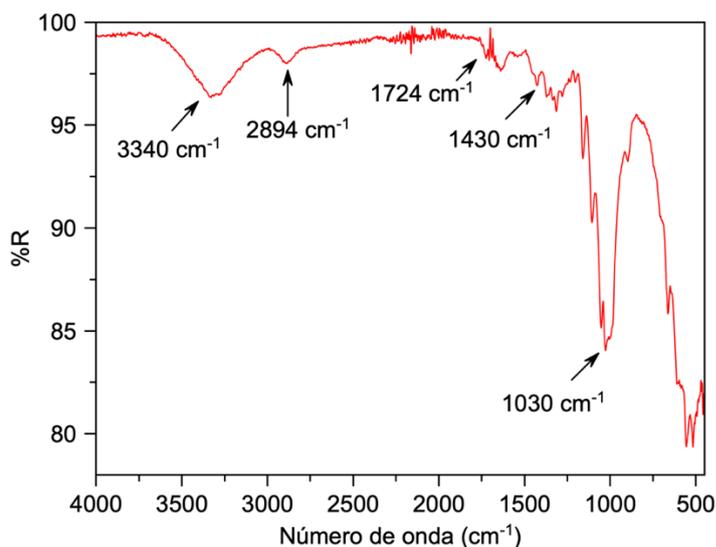


Fonte: Autoria própria (2020)

O Carbono da Carbonila (C=O) do BiB reage com o Oxigênio da hidroxila (OH) presente na CB, transferindo o par de elétrons da dupla ligação da Carbonila ao Oxigênio da mesma, formando um intermediário tetraédrico. No entanto, o Bromo (Br) ligado a Carbonila, atua como um forte grupo de saída devido sua elevada eletronegatividade, sendo eliminado, levando a regeneração da configuração original, formando o produto final (CB-BiB).

A adição do iniciador (BiB) a estrutura da celulose foi analisada pela espectroscopia na região do infravermelho. Na Figura 2, observa-se um espectro típico da CB, o qual apresenta uma banda relacionada ao grupo hidroxila (3340 cm^{-1}), vibrações assimétricas de metileno (2894 cm^{-1}), vibrações de HCH e OCH (1430 cm^{-1}) e picos correspondentes as vibrações de alongamento do grupo C-O (1030 cm^{-1}) (LUO et al., 2018). Contudo, a funcionalização da CB é confirmada pela presença da banda de alongamento da Carbonila (C=O) em 1724 cm^{-1} (LACERDA et al., 2013).

Figura 2 – Espectro de infravermelho da CB-BiB.

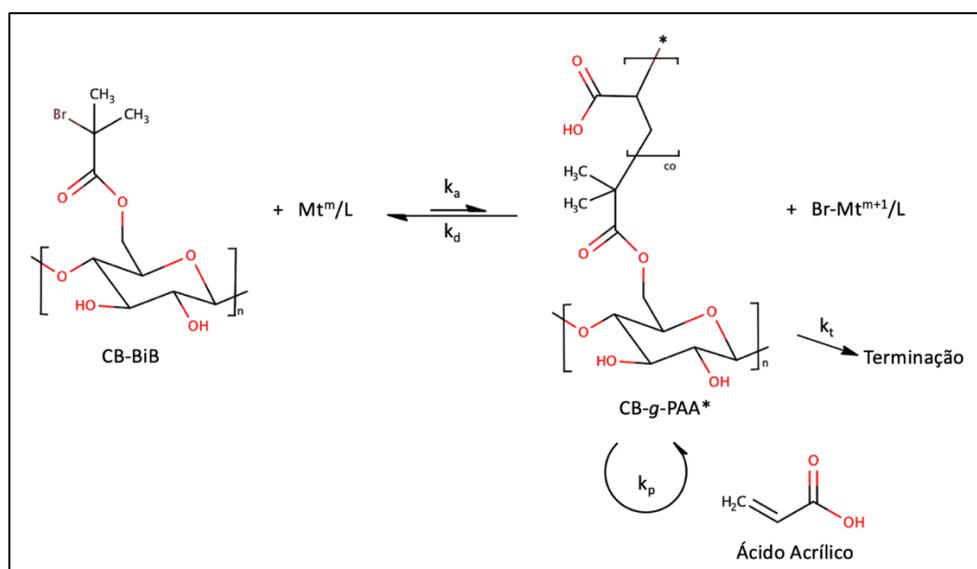


Fonte: Autoria própria (2020)

ENXERTO DE PAA À ESTRUTURA CB-BIB VIA ATRP

A partir grupo iniciador adicionado a celulose e inclusão do complexo metálico a reação, dá-se início a polimerização controlada via ATRP (Figura 3).

Figura 3 – Introdução do ácido acrílico a estrutura da BC-BiB via ATRP.

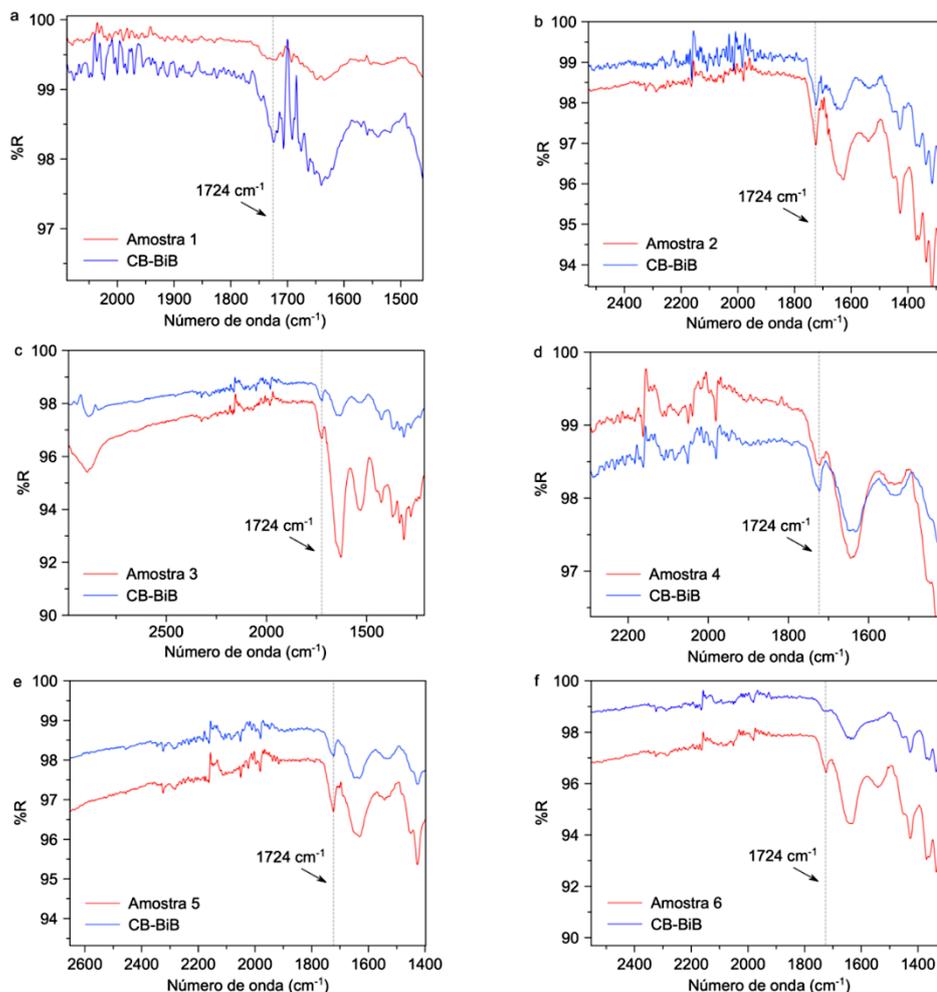


Fonte: Autoria própria (2020).

No mecanismo da Figura 3, o sistema Mt^m/L reage com Bromo (Br) da CB-BiB, formando radicais de propagação (CB-g-PAA*) e desativadores ($Br-Mt^{m+1}/L$). Em seguida, há propagação dos radicais que, após uma ou várias adições do monômero (Ácido acrílico), reagem com os desativadores, reformando espécies dormentes (MATYJASZEWSKI, 2012). O enxerto de Ácido Acrílico e a polimerização deste a partir da superfície da CB, resulta na introdução de vários grupos Carbonila a estrutura da CB.

Durante os experimentos, ocorreram variações nos complexos metálicos, solventes e ligantes, os quais influenciam na cinética da reação. Os espectros no infravermelho, obtidos das amostras pós reação, foram comparados aos respectivos espectros da CB-BiB de partida, na Figura 4.

Figura 4 – Espectros de infravermelho das amostras pré e pós reação ATRP.



Fonte: Autoria própria (2020).

O enxerto do PAA na CB-BiB é confirmado com o surgimento de um pico alto e estreito de Carbonila (C=O) em 1724 cm^{-1} (LUO et al., 2018). No entanto, segundo espectros apresentados na Figura 4, não se observaram mudanças significativas em nenhum dos materiais reagidos. Assim, não é possível afirmar que o PAA foi enxertado na estrutura da CB. Dessa forma, uma alternativa para trabalhos futuros seria a adoção de uma nova metodologia, a qual há variação do ligante, metal de transição, solvente, pressão ou temperatura para que haja alteração na cinética de reação.

CONCLUSÃO

A modificação do filme CB foi possível devido aos grupos hidroxila presente em sua superfície, os quais reagiram com o BiB, resultando no produto final, CB-BiB. A imobilização do iniciador, foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho, por onde foi possível visualizar o aumento do pico de carbonila na região próxima a 1724 cm^{-1} .

Diversos reagentes e procedimentos foram testados na tentativa de enxertar o PAA na superfície de CB. Os espectros de infravermelho referentes as amostras

produzidas não apresentaram o aumento do pico esperado na região da carbonila, próxima a 1724 cm^{-1} . Dessa forma, apesar da técnica ATRP ter se mostrado eficiente na copolimerização de polímeros a partir da superfície de diversos materiais, não foi possível a demonstração da sua efetividade nos experimentos realizados até o momento. Sendo necessária a adoção de uma nova metodologia para a síntese do produto esperado.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao apoio financeiro da UTFPR (edital PAPCDT), CNPq (edital Universal 2018) e Fundação Araucária.

REFERÊNCIAS

ALOSMANOV, R.; WOLSKI, K.; ZAPOTOCZNY, S. Grafting of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) from wet bacterial cellulose sheets to improve its swelling-drying ability. *Cellulose*, v. 24, n. 1, p. 285–293, 2017.

BERGENUDD, H. **Understanding the Mechanisms Behind Atom Transfer Radical Polymerization – Exploring the Limit of Control**. 2011. Tese – Royal Institute of Technology: University of Warwick, 2011.

CHANG, F. et al. Modification of cellulose by using atom transfer radical polymerization and Ring-Opening Polymerization. *Polymer Journal*, v. 40, n. 12, p. 1170–1179, 2008.

CHUAH, C. et al. Novel bacterial cellulose-poly (acrylic acid) hybrid hydrogels with controllable antimicrobial ability as dressings for chronic wounds. *Polymers*, v. 10, n. 12, 2018.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; RIBEIRO-VIANA, R. M.; TISCHER, C. A. **Bio-based nanocomposites**: Strategies for cellulose functionalization and tissue affinity studies. Material for biomedical engineering. Amsterdam: Elsevier, 2019.

LACERDA, P. S. S. et al. Nanostructured composites obtained by ATRP sleeving of bacterial cellulose nanofibers with acrylate polymers. *Biomacromolecules*, v. 14, n. 6, p. 2063–2073, 2013.

LIN, M. S. et al. Graft copolymers prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cellulose. *Polymer*, v. 11, n. 10, p. 447–454, 2014.

LUO, M. T. et al. Cellulose-based absorbent production from bacterial cellulose and acrylic acid: Synthesis and performance. *Polymers*, v. 10, n. 7, 2018.

MATYJASZEWSKI, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. **Macromolecules**, v. 45, n. 10, p. 4015–4039, 2012.

MORANDI, G.; HEATH, L.; THIELEMANS, W. Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). **Langmuir**, v. 25, n. 14, p. 8280–8286, 2009.