

Filmes de celulose bacteriana enxertados com poliisopropilacrilamida

Bacterial cellulose films grafted with polyisopropylacrylamide

RESUMO

Ana Luísa Moreira Rossi
anarossi@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

A celulose bacteriana é um polímero natural que tem atraído grande interesse para estudo no campo biomédico, devido suas características biodegradáveis e biocompatíveis. Diversas pesquisas tem sido desenvolvidas acerca da modificação de sua superfície, visando a obtenção de propriedades desejadas através da conjugação de polímeros termosensíveis na superfície da celulose nativa. Todavia, a possibilidade de promover a síntese de copolimerização por métodos convencionais é inviável devido à dificuldade no desenvolvimento das reações químicas na superfície deste polímero. Neste estudo, foi realizada a síntese de copolimerização “graft-from” do polímero termosensível *N,N*-poliisopropilacrilamida à superfície da membrana bacteriana via mecanismo ATRP. Os resultados mostram que as condições de polimerização funcionam quando desenvolvidas em fase homogênea, mas há grande dificuldade em desenvolvê-las em fase heterogênea.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose bacteriana. ATRP. PNIPAAM.

ABSTRACT

Bacterial cellulose is a natural polymer that has attracted great interest for study in the biomedical field, due to its biodegradable and biocompatible characteristics. Several researches have been developed about the modification of its surface, aiming at obtaining desired properties through the conjugation of thermosensitive polymers to the surface of native cellulose. However, the possibility of promoting copolymerization synthesis by conventional methods is not viable due to the difficulty in developing chemical reactions on the surface of this polymer. In this study, the synthesis of copolymerization graft-from of the thermosensitive polymer *N, N*-polyisopropylacrylamide was carried out on the surface of the bacterial membrane via the atrp mechanism. The results show that the polymerization conditions work when developed in a homogeneous phase, but there is great difficulty in developing them in a heterogeneous phase.

KEYWORDS: Bacterial Cellulose. ATRP. PNIPAAM.

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 o polímero mais abundante na natureza. Devido a suas características biodegradáveis e biocompatíveis, este material, tem atraído grande interesse para estudos no campo biomédico (FARIA-TISCHER et al., 2019). Pesquisadores tem desenvolvido diversos meios para promover a modificação da superfície da celulose, proporcionando assim as propriedades desejadas através da conjugação de moléculas ou polímeros à celulose nativa. Em relevância, a modificação pela copolimerização por enxerto tem sido amplamente estudada visando o fornecimento de novos materiais, aplicados em: fornecimento de drogas, revestimentos e membranas (MENG, 2009).

Quimicamente, há alguns fatores que dificultam a modificação da celulose, dentre eles, a baixa solubilidade a solventes comuns e a extensão da rede de ligação hidrogênio. Tal fato, infere diretamente no desempenho em qualquer tipo de reação, reduzindo sua eficiência. A combinação dos fatores apresentados restringe as alternativas de reações química para modificação da superfície (FARIA-TISCHER et al., 2019).

Diante do exposto, este trabalho tem por intuito possibilitar a alteração das propriedades da celulose bacteriana (CB), por meio da modificação da sua superfície, através do método de polimerização por *grafitização* do polímero termosensível, *N,N* - poliisopropilacrilamida (PNIPAAm), promovendo a síntese pelas técnicas de polimerização controlada, via mecanismo de polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP).

MATERIAIS E MÉTODOS

ENXERTIA DO NIPAAM A SUPERFÍCIE DA CB

Acoplamento do Iniciador 2-bromoisobutiril (BiB) à Estrutura da CB

Filmes de CB (0,0057 g) cortados foram lavados em metanol (3x5 min) e diclorometano (3x5 min) e, em seguida, colocados sob a superfície de um EVA para secagem. Posteriormente, os filmes foram colocados em um recipiente plástico e, sobre eles, foi adicionado o BiB (100 µL). A reação permaneceu em temperatura ambiente por 1 hora. Após o término da reação, a CB foi lavada novamente em etanol (3x5 min) e colocada para secar.

Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via Sistema CuCl-Bipy

A Em um balão volumétrico, foram colocados o CuCl (0,0175 g) e a bipyridina (0,0527 g). O complexo obtido foi solubilizado em água destilada (3 mL) no ultrassom e, posteriormente, colocado em atmosfera inerte. Em outro balão volumétrico, foram adicionados a CB acoplada (0,0057 g) e o NIPAAm (0,3303 g). repetindo-se o processo de solubilização e desgaseificação. Posteriormente, a este segundo balão, adicionou-se a solução contendo o complexo. O sistema heterogêneo foi mantido sob agitação e em temperatura ambiente por uma semana.

Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via Sistema PMDETA-CuCl/CuCl₂

Em um balão volumétrico adicionou-se o PMDETA e o tolueno (4 mL) e, posteriormente, adicionou-se o NIPAAm (207 mg), CuCl (14,8 g), CuCl₂ (4,2 g) e, por fim, a CB. A mistura foi agitada, desgaseificada e colocada em atmosfera inerte por 5 horas (80 °C).

Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via Sistema PMDETA-CuCl/CuBr₂

O procedimento anterior foi repetido, substituindo-se o CuCl₂ por CuBr₂, com reação em temperatura ambiente.

SÍNTESE DA PNIPAAm EM MEIO HOMOGÊNEO POR ATRP

Obtenção do Iniciador α -bromoisobutirato de Metila (MBiB)

Em um balão volumétrico adicionou-se metanol (5 mL) e o BiB (100 μ L). A mistura permaneceu sob agitação em temperatura ambiente. Removeu-se o excesso de solvente da mistura reacional obtida por evaporação rotativa em banho de aquecimento (40°C) e, lavou-se com água destilada e acetato de etila (3 x 5 mL). A fase orgânica foi extraída, seca sob sulfato de sódio anidrido e filtrada. Os solventes voláteis foram removidos por evaporação rotativa.

Síntese da PNIPAAm a partir do Iniciador MBiB

Em um balão volumétrico, foram colocados o CuCl (0,003 g) e a biperidina (0,004 g), obtendo-se um complexo, posteriormente com a adição de THF (4 mL). A solução obtida (Solução 1), foi desgaseificada em um ultrassom (2 min) e, posteriormente, deixada em atmosfera inerte. Concomitantemente, em outro balão volumétrico, foram adicionados o MBiB (0,010 g) e o NIPAAm (0,250 g). A mistura obtida foi solubilizada em água destilada. A solução obtida (Solução 2) foi desgaseificada (5 min) e deixada em atmosfera inerte. Posteriormente, retirou-se uma alíquota da Solução 2 e, ainda em atmosfera inerte, adicionou-a à Solução 1. Uma nova solução foi obtida e colocada sob agitação por 10 dias. Removeu-se o THF da mistura reacional por evaporação rotativa.

CARACTERIZAÇÃO

A análise das membranas copolimerizadas foram realizadas através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo UATR Two, na faixa de absorção de operação de 4000 – 400 cm⁻¹, localizado no Laboratório K-011 da UTFPR, *campus* Londrina. As medidas foram coletadas no modo reflectância, com 4 cm⁻¹ de resolução, utilizando o programa Spectrum. O programa Origin Pro 8 foi utilizado para processar os dados.

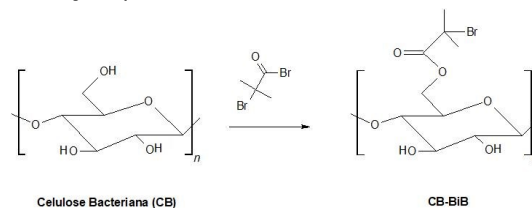
RESULTADOS E DISCUSSÃO

ENXERTIA DO NIPAAM A SUPERFÍCIE DA CB

Acoplamento do Iniciador BiB à Estrutura da CB

A primeira etapa para a enxertia do NIPAAM à superfície da membrana consistiu no acoplamento do BiB à estrutura da CB (Figura 1). O acoplamento do iniciador é realizado via formação de ligações do tipo éster.

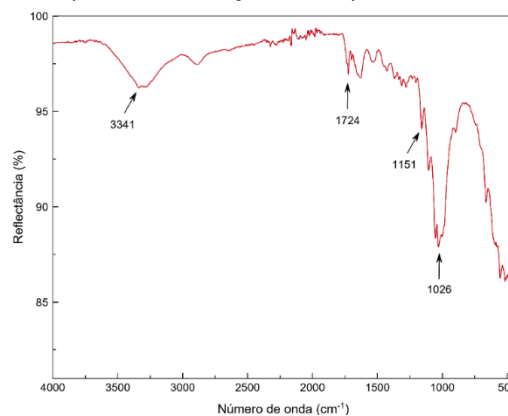
Figura 1 - Reação química entre o iniciador BiB à estrutura da BC.



Fonte: Autoria própria (2020).

A CB acoplada foi obtida e caracterizada com base no seu espectro de IR (Figura 2). No espectro, podem ser destacadas, o estiramento fraco C=O de éster em 1724 cm^{-1} . Geralmente, este sinal apresenta-se forte, principalmente quando ocorre este tipo de reação. Os estiramentos em 1151 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} são referentes à ligação C-O-C e C-O-H, respectivamente. A região em torno de 3341 cm^{-1} corresponde ao estiramento de -OH de grupos hidroxila.

Figura 2 - Espectro IR do produto da reação do acoplamento de BiB à estrutura da BC.



Fonte: Autoria Própria (2020).

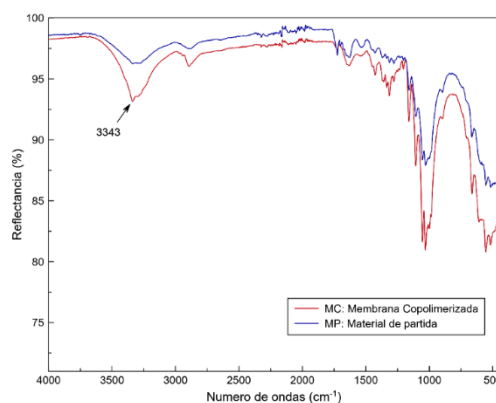
Com base nos resultados, é possível constatar que de fato houve o acoplamento do iniciador sob a superfície da CB.

SÍNTESE DO NIPAAM À SUPERFÍCIE MODIFICADA DA CB POR MECANISMO ATRP

Síntese CB-g-PNIPAAM por ATRP via Sistema CuCl-Bipy

A partir do espectro de IR obtido, foi realizada a análise da CB copolimerizada via sistema CuCl-Bipy (Figura 3).

Figura 3 - Espectro IR do PNIPAAm obtido por mecanismo ATRP através do sistema de iniciação Bipy-CuCl.



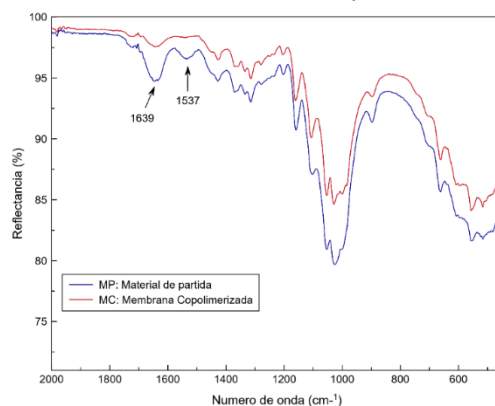
Fonte: Autoria própria (2020).

Observou-se que as curvas tiveram comportamento semelhante por toda sua extensão, exceto na região de 3343 cm^{-1} . Todavia, apenas essa evidência não foi suficiente para confirmar se a reação ocorreu.

Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via Sistema CuCl/CuCl₂-PMDETA

A partir do espectro de IR obtido, foi realizada a análise da CB copolimerizada via sistema de iniciação CuCl/CuCl₂-PMDETA (Figura 4).

Figura 4 - Reação de polimerização controlada da PNIPAAm via mecanismo ATRP a partir do sistema PMDETA-CuCl/CuCl₂.



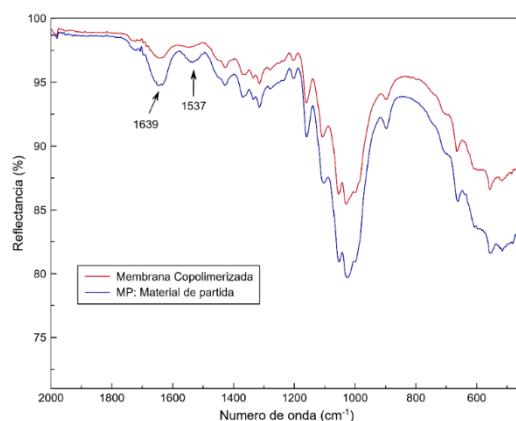
Fonte: Autoria própria (2020).

Observou-se que as curvas tiveram o mesmo comportamento por toda sua extensão, exceto na região de 1639 cm^{-1} , na qual, possivelmente, trata-se de água. Conclui-se então, que a polimerização não foi efetivada para esse sistema.

Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via Sistema CuCl/CuBr₂-PMDETA

A partir do espectro de IR obtido, foi realizada a análise da CB copolimerizada via sistema de iniciação CuCl/CuBr₂-PMDETA (Figura 5).

Figura 5 - Espectro IR do PNIPAAm obtido por mecanismo ATRP através do sistema de iniciação PMDETA-CuCl/CuBr₂.



Fonte: Autoria própria (2020).

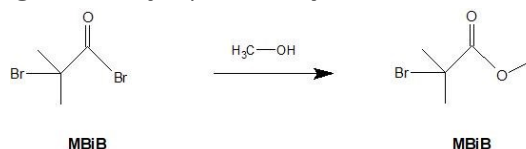
A curva apresentou o mesmo comportamento do sistema anterior, concluindo-se que a polimerização não ocorreu.

SÍNTESE DA PNIPAM EM MEIO HOMOGÊNEO POR ATRP

Obtenção do Iniciador α -bromoisobutirato de Metila (MBiB)

Com intuito de se identificar se a técnica de polimerização estaria funcionando, decidiu-se realizar uma reação modelo em fase homogênea usando-se o MBiB (Figura 7).

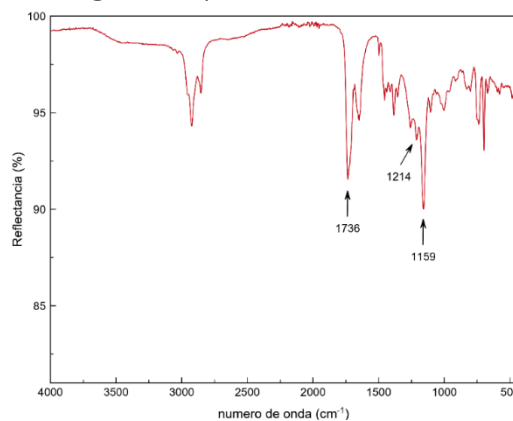
Figura 6 - Reação para obtenção do iniciador MBiB.



Fonte: Autoria própria (2020).

O produto da reação foi caracterizado com base no seu espectro IR (Figura 7). No espectro, a banda forte em 1736 cm^{-1} , refere-se ao estiramento C=O de éster e, em $1214 - 1159\text{ cm}^{-1}$, as bandas são referentes ao estiramento éster.

Figura 7 - Espectro IR do MBiB.



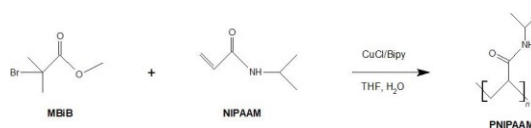
Fonte: Autoria própria (2020).

Com base nos resultados, é possível constatar que, de fato, a reação ocorreu, possibilitando realização da etapa seguinte de síntese.

Síntese da PNIPAAm a partir do Iniciador MBiB

Foi realizada a síntese da PNIPAAm a partir do iniciador MBiB pelo método de polimerização controlada, via mecanismo ATRP (Figura 8).

Figura 8 - Reação de polimerização da PNIPAAm via mecanismo ATRP a partir do iniciador MBiB.

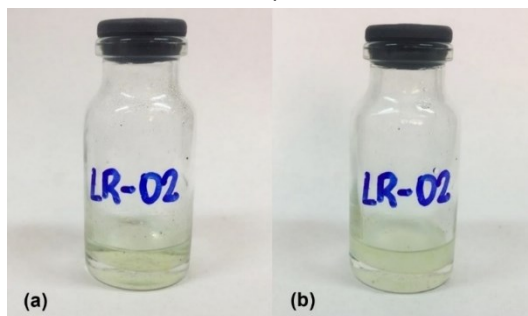


Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com a literatura, a PNIPAM possui sensibilidade à alta temperatura em ambiente aquoso com uma temperatura de solução crítica (LCST) próximo a 32°C, proporcionando uma separação de fases (FUTSCHER, 2017).

Deste modo, para a confirmação da reação de polimerização, o balão volumétrico contendo a solução obtida, foi colocado sob banho de aquecimento (62°C) Observou-se que a solução se tornou turva. Em seguida, o balão foi resfriado (8°C) e pode-se observar que a solução se tornou límpida novamente (Figura 9).

Figura 9 - Confirmação da reação de polimerização da PNIPAAm. Em (a) a solução encontra-se resfriada e visualmente límpida e; em (b) a solução apresenta-se turva após o banho de aquecimento.



Fonte: Autoria Própria (2020).

Estudos tem sugerido que a separação de fases observada através da transição LCST ocorrem devido a uma desidratação parcial das cadeias do PNIPAM, a qual, proporcionam alteração em sua conformação (FUTSCHER, 2017).

Com base nos resultados em comparativo ao exposto pela literatura, é possível constatar que de fato a reação ocorreu, comprovando a eficiência desta em meio homogêneo.

CONCLUSÃO

Em conclusão, na primeira parte deste estudo, foi realizado o acoplamento do iniciador BiB por acilação direta à superfície da celulose. Os experimentos realizados até o momento não mostraram resultados esperados. Entretanto, serão realizados novos testes alterando alguns reagentes para a síntese, assim como, a metodologia de polimerização empregada.

Quanto à segunda parte do estudo, foi realizada a síntese do PNIPAAm pelo método de polimerização controlada via reação ATRP. Os resultados confirmaram que ocorreu a polimerização. A confirmação da reação se deu através da variação da temperatura, visto que, a PNIPAAm é um polímero termosensível, cuja LCST em água é por volta de 32°C.

Deste modo, é possível concluir que, as condições de polimerização funcionam quando desenvolvidas em fase homogênea, mas há grande dificuldade em desenvolvê-las em fase heterogênea.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

FARIA-TISCHER, P. C. S.; RIBEIRO-VIANA, R. M.; TISCHER, C. A. Chapter 7 - Bio-based nanocomposites: Strategies for cellulose functionalization and tissue affinity studies. In: GRUMEZESCU, Valentina; GRUMEZESCU, Alexandru Mihai B T - **Materials for Biomedical Engineering** (Orgs.), Elsevier, 2019, p. 205–244.

FUTSCHER, Moritz H. et al. The role of backbone hydration of poly(N-isopropyl acrylamide) Across the Volume Phase Transition Compared to its Monomer. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 7, n. 1, 2017.

MENG, T. et al. Graft copolymers prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cellulose. **Polymer**, v. 50, n. 2, p. 447–454, 2009.