

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANA LUÍSA MOREIRA ROSSI  
JULIO CÉSAR MARUYAMA DA MOTTA

**ESTUDOS SOBRE A MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CELULOSE  
BACTERIANA COPOLIMERIZADA COM PNIPAAm VIA MECANISMO ATRP**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA  
2021

ANA LUÍSA MOREIRA ROSSI  
JULIO CÉSAR MARUYAMA DA MOTTA

**ESTUDOS SOBRE A MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CELULOSE  
BACTERIANA COPOLIMERIZADA COM PNIPAAm VIA MECANISMO ATRP**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Renato Márcio Ribeiro Viana.

LONDRINA  
2021



## TERMO DE APROVAÇÃO

**ANA LUÍSA MOREIRA ROSSI  
JULIO CÉSAR MARUYAMA DA MOTTA**

### **ESTUDOS SOBRE A MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CELULOSE BACTERIANA COPOLIMERIZADA COM PNIPAAm VIA MECANISMO ATRP**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 04 de maio de 2021 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elisângela Corradini  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Fábio César Ferreira  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

---

Prof. Dr. Renato Márcio Ribeiro Viana  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

Dedico esse trabalho a minha querida avó Zélia Figueiredo Rossi (in memoriam), com muito amor e saudade.

Dedico esse trabalho a todas as pessoas com TDAH ou qualquer transtorno de aprendizagem, com o intuito de que este estudo seja como uma inspiração a enxergar que, por mais que pareça difícil, o impossível não existe. Que nossas limitações sejam os degraus à nossa superação.

Ana Luísa M. Rossi

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Janete e Ismael Rossi, pelo apoio, paciência e compreensão durante toda minha jornada acadêmica, sempre me reerguendo nos momentos mais difíceis, sem medirem esforços para que eu pudesse ter a oportunidade de estudar. Ao meu irmão, Pedro Rossi, que esteve presente em todos os momentos da minha graduação, aguentando todas minhas crises de estresse e ansiedade. Também, gostaria de agradecer ao meu médico, Dr. Julian Toledo, por ter me proporcionado todo amparo necessário durante esses últimos 5 anos, os quais foram fundamentais para minha formação.

A minha família, Meros, Glória, Juliana e Tiago, que me deram todo o apoio necessário e compreenderam minha ausência enquanto eu me dedicava a realização deste estudo.

Agradecemos ao nosso orientador, Prof. Dr. Renato Ribeiro, por compartilhar conosco seu conhecimento e por nos mostrar o valor da ciência e o impacto que nós, como futuros engenheiros, podemos ter na sociedade.

Agradecemos a nossa banca avaliadora – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisângela Corradini e Prof. Dr. Fábio César Ferreira – por aceitarem nosso convite como banca avaliadora, bem como por contribuírem com nosso crescimento acadêmico e como futuros profissionais.

Aos professores do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA) pelas correções e por todo ensinamento que nos permitiram apresentar um melhor desempenho em nosso processo de formação profissional.

Aos técnicos de laboratório do Departamento Acadêmico de Química (DAQUI) por disporem do seu tempo para nos auxiliarem durante as análises. Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas

Aos nossos amigos: Fernanda Isseri, Graciele Nakamura, Lais Ferreira, Bruno Jyun, Daniel Daré, Felipe Laraz e Lauro César. Obrigado por terem feito parte de nossas vidas durante esses anos, tornando os dias mais leves e menos cansativos.

E, por fim, a todos que de alguma forma contribuíram nesse processo de formação acadêmica.

## RESUMO

ROSSI, A. L; MOTTA, J. C. M. **Estudos sobre a modificação da superfície da celulose bacteriana copolimerizada com PNIPAAm via mecanismo ATRP.**

Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. PR, 2021.

A celulose bacteriana é um polímero natural que devido suas características biodegradáveis e biocompatíveis, têm atraído grande interesse para estudos na área biomédica. No campo da engenharia de tecidos, pesquisas têm sido desenvolvidas visando a criação de tratamentos regenerativos com medicamentos baseados na utilização de polímeros sintéticos e naturais. Todavia, a possibilidade de promover a síntese de copolimerização por métodos convencionais é pouco seletiva devido à dificuldade no desenvolvimento das reações químicas na superfície deste polímero. Neste estudo, foi proposta e testada a síntese de copolimerização “*graft-from*” do polímero termosensível *N*, *N*-poliisopropilacrilamida (PNIPAAm) à superfície da membrana bacteriana via mecanismo de polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP), mediada pelo complexo de Cu (I) e o  $\alpha$ -bromoisobutirato esterificado na celulose bacteriana. 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:** Enxerto, Celulose bacteriana, PNIPAAm, ATRP.

## ABSTRACT

ROSSI, A. L; MOTTA, J. C. M. **Studies on surface modification of bacterial cellulose copolymerized with PNIPAAm by ATRP mechanism.** Capstone Project - Academic Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. PR, 2021.

Bacterial cellulose is a natural polymer that due to its biodegradable and biocompatible characteristics, has attracted great interest for studies in the biomedical field. In the field of tissue engineering, research has been developed to create regenerative treatments with drugs based on the use of synthetic and natural polymers. However, the possibility of promoting copolymerization synthesis by conventional methods is not selective 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 (PNIPAAm) was proposed on the surface of the bacterial membrane via atomic transfer radical polymerization mechanism (ATRP), mediated by the Cu (I) complex and the esterified  $\alpha$ -bromoisobutyrate in bacterial cellulose. 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:** Graft. Bacterial cellulose, PNIPAAm, ATRP.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ligação de hidrogênio inter e intra cadeia da celulose bacteriana.	17
Figura 2 – Comportamento termosensível da PNIPAAm em solução aquosa.	18
Figura 3 – Temperatura x Concentração do polímero na solução. Ilustração esquemática de um diagrama de fases para solução de polímero com comportamento da temperatura crítica inferior da solução (LCST).	19
Figura 4 – Mecanismo geral de polimerização radicalar controlada.	21
Figura 5 – Mecanismo da técnica ATRP.	22
Figura 6 – Representações esquemáticas dos copolímeros (a) aleatório, (b) alternado, (c) em bloco, e (d) enxertado. Os dois tipos de unidades repetidas diferentes são designados por círculos azuis e vermelhos.	23
Figura 7 – Modificações graft-to e graft-from aplicadas a celulose.	24
Figura 8 – Reação química entre o iniciador BiB e a estrutura da CB.	28
Figura 9 – Espectro IV do produto da reação do acoplamento de BiB à estrutura da CB.	29
Figura 10 – Reação da síntese da PNIPAAm à superfície da CB por ATRP.	30
Figura 11 – Espectro de IV do PNIPAAm obtido por ATRP através do sistema Bipy-CuCl.	31
Figura 12 – Espectro de IV do PNIPAAm obtido por ATRP através do sistema PMDETA-CuCl/CuCl <sub>2</sub> .	32
Figura 13 – Espectro de IV do PNIPAAm obtido por ATRP através do sistema PMDETA-CuCl/CuBr <sub>2</sub> .	33
Figura 14 – Reação para obtenção do iniciador MBiB.	34
Figura 15 – Espectro no infravermelho do MBiB.	34
Figura 16 – Reação de polimerização via mecanismo ATRP do PNIPAAm a partir do iniciador MBiB.	35
Figura 17 – Confirmação da reação de polimerização por meio do aumento da temperatura. Em (a) a encontra-se solução resfriada e visualmente límpida e; em (b) a solução apresenta-se turva após inserção no banho de aquecimento.	36



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Componentes do sistema de iniciação empregados na polimerização ATRP. 25

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ATRP</b>	Polimerização Radicalar por Transferência Atômica
<b>CB</b>	Celulose bacteriana
<b>CB-g-PNIPAAm</b>	Copolimerização por Grafitização da PNIPAAm sob a Celulose
<b>CuBr<sub>2</sub></b>	Brometo de Cobre II
<b>CuCl</b>	Cloreto de Cobre I
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	Cloreto de cobre II
<b>BiB</b>	$\alpha$ -brometo de $\alpha$ -bromoisobutiril
<b>Bipy</b>	Bipiridina
<b>CB</b>	Celulose Bacteriana
<b>DAEMA</b>	Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
<b>IV</b>	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
<b>LCST</b>	Temperatura de Solução Crítica Inferior
<b>MBiB</b>	$\alpha$ -bromoisobutirato de metila
<b>NIPAAm</b>	<i>N</i> - Isopropilacrilamida
<b>PMDETA</b>	<i>N, N, N', N'', N'''</i> -pentametildietilenetriamina
<b>PNIPAAm</b>	<i>N, N</i> -poliisopropilacrilamida
<b>THF</b>	Tetraidrofurano

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	13
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>15</b>
4.1	BIOMATERIAIS	15
4.2	POLÍMEROS	15
4.2.1	Polímeros Naturais	15
4.2.1.1	Celulose bacteriana	16
4.2.2	Polímeros Inteligentes	17
4.2.2.1	<i>N, N</i> – poliisopropilacrilamida	17
4.3	POLIMERIZAÇÃO	19
4.3.1	Polimerização radicalar livre	20
4.3.2	Polimerização radicalar controlada	20
4.3.2.1	Polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP)	21
4.4	COPOLIMERIZAÇÃO	23
4.4.1	Copolimerização Por Enxertia	24
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
5.1	MATERIAIS	24
5.2	MÉTODOS	24
5.2.1	Enxertia do NIPAAm à Superfície da CB	24
5.2.1.1	Acoplamento do iniciador BiB à estrutura da CB	24
5.2.1.2	Síntese CB- <i>g</i> -PNIPAAm por ATRP	24
5.2.2	Síntese do PNIPAAm em Meio Homogêneo por ATRP	26
5.2.2.1	Obtenção do Iniciador $\alpha$ -bromoisobutirato de metila (MBiB)	26
5.2.2.2	Síntese da PNIPAAm a partir do iniciador MBiB	27
5.2.3	Caracterização e Ensaio na Membrana Copolimerizada	27
5.2.3.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	27
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>28</b>
6.1	ENXERTIA DO NIPAAm À SUPERFÍCIE DA CB	28

6.1.1	Tentativas Síntese da PNIPAAm à Superfície da CB por ATRP	29
6.1.1.1	Síntese CB- <i>g</i> -PNIPAAm por ATRP via sistema CuCl-Bipy	30
6.2	SÍNTESE DO PNIPAAAM EM MEIO HOMOGÊNEO POR ATRP	33
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>38</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>39</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero mais abundante na natureza. Devido a suas características biodegradáveis e biocompatíveis, este material têm atraído grande interesse para estudos no campo biomédico (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019).

Recentemente, diversos meios foram desenvolvidos para promover a modificação da superfície da celulose, proporcionando as propriedades desejadas através da conjugação de moléculas ou polímeros à celulose nativa. Em relevância, a modificação pela copolimerização por enxerto têm sido amplamente estudada visando o fornecimento de novos materiais aplicados em: fornecimento de drogas, revestimentos e membranas (MENG et al., 2009).

Quimicamente, há alguns fatores que dificultam a modificação da celulose, dentre eles, a baixa solubilidade em solventes comuns e a extensão da rede de ligação hidrogênio. Como consequência, torna-se menos susceptível a realizar outras interações com moléculas de solvente tornando-se, então, insolúvel mesmo em solventes polares como, por exemplo, a água (WANG; GURAU; ROGERS, 2012). Tal fato, infere diretamente no desempenho em qualquer tipo de reação, reduzindo sua eficiência. Outro fator que dificulta a modificação química da celulose está relacionado a baixa reatividade da hidroxila como nucleófilo. Para que as reações ocorram, estas precisam ser desprotonadas por uma base forte ou, o eletrófilo utilizado, tem que ser mais forte (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019).

A combinação dos fatores apresentados restringe as alternativas de reações química para modificação da superfície. Todavia, essa dificuldade é um campo interessante a seu estudado (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 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, usando o método de polimerização por *grafitização* do polímero termosensível, *N, N*-poliisopropilacrilamida (PNIPAAm) e promovendo a sua sintetize pela técnica de polimerização controlada, via mecanismo de polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Modificar a superfície da celulose bacteriana visando a alteração das propriedades químicas da membrana.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

A partir do objetivo geral, são definidos os seguintes objetivos específicos:

- Acoplar o a-bromoisobutirato à estrutura do filme de celulose bacteriana;
- Sintetizar a poliisopropilacrilamida (PNIPAAm) na superfície da celulose bacteriana pelo método de polimerização controlada, via mecanismo de polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP).

### 3 JUSTIFICATIVA

As queimaduras são lesões traumáticas que comprometem a barreira de proteção da pele, levando a infecções. Apesar da presença de diversos curativos no mercado, a maioria deles não é eficaz na proteção e recuperação de feridas de difícil cicatrização, tornando-se necessária a produção de um material que apresente a eficácia e conforto necessário ao paciente.

Um material que têm apresentado potencial para aplicações no tratamento regenerativo de tecidos é a celulose bacteriana. Diversos estudos têm sido realizados nos últimos anos, em busca de promover a modificação de sua superfície, na tentativa de tornar possível a inserção de fármacos, os quais são liberados quando em contato com o local do trauma.

Desta forma, a relevância deste estudo está em possibilitar a modificação da superfície da celulose bacteriana através do mecanismo de polimerização controlada, enxertando um polímero termosensível que irá possibilitar o armazenamento de antibióticos na membrana e, com a variação da temperatura, a liberação do fármaco quando em contato ao tecido a ser regenerado.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 BIOMATERIAIS

Biomateriais são definidos como sendo materiais, sintéticos ou naturais, que dispõem da capacidade de interagir com tecidos naturais, tendo como finalidade, reparar ou substituir tecidos, órgãos ou funções do organismo humano (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

A priori, os biomateriais podem ser classificados de acordo com sua origem, ou ainda, consoante com a resposta quando induzidos ao meio biológico, como sendo: bioinertes, bioabsorvíveis, bioativos ou biomiméticos (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Recentemente, o conceito de biomimética tem sido amplamente explorado, visando a busca por materiais que atuem de forma ativa no processo de recuperação, ou seja, que forneçam resposta quando induzido pelo meio biológico (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Nesta especificidade, há um grande incentivo no campo de engenharia de tecidos para criação de tratamentos regenerativos que utilizam polímeros sintéticos e biológicos (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019).

### 4.2 POLÍMEROS

O termo polímeros se refere a uma macromolécula composta por muitas unidades estruturais de repetição menores (meros), unidas por ligações primárias. Para a formação de uma cadeia polimérica é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si (CANEVAROLO JR, 2013).

Essa classe de materiais permite classificações sob diversos contextos, de acordo com vários critérios que vão desde à origem (natural ou sintético) do polímero até ao seu método de preparação.

#### 4.2.1 Polímeros Naturais

Proveniente de recursos naturais, estes polímeros se destacam por apresentar características como: não-toxicidade, fácil obtenção, biocompatibilidade e



biodegradabilidade (AZEVEDO et al., 2007). Devido a essas características, são utilizados na produção de materiais com aplicações biomédicas, tendo destaque as proteínas (colágeno, elastina) e os polissacarídeos (quitosana, celulose, goma). Dentre as aplicações dos biopolímeros na área biomédica, incluem-se o tratamento de feridas, a liberação controlada de fármacos, entre outras (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

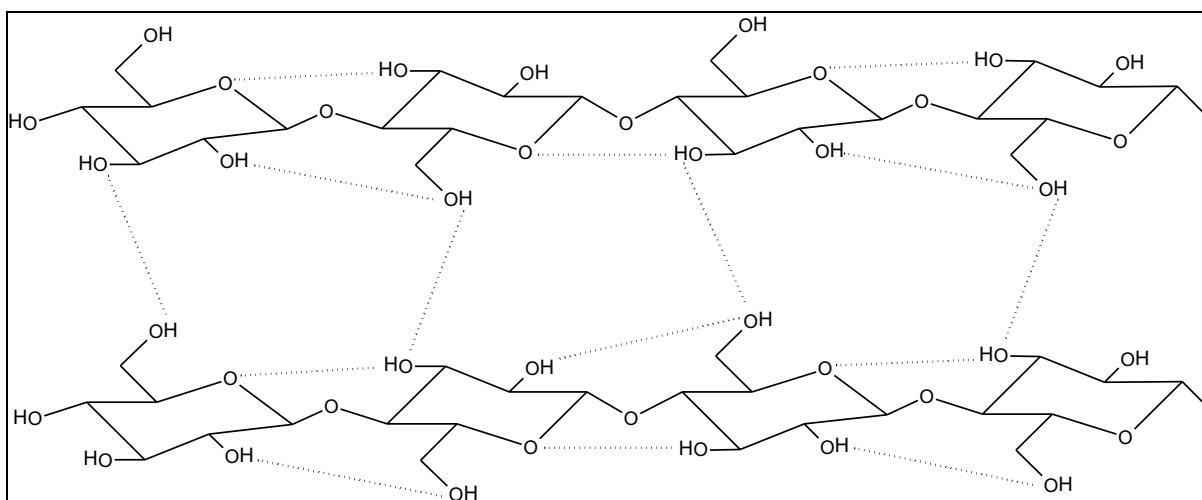
No entanto, por serem extraídos de organismos vivos como, algas, plantas, animais e microrganismos, nota-se, com frequência, que as características dos polímeros naturais não são homogêneas devido a variação das espécies biológicas, local e época de coleta da matéria-prima (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

#### 4.2.1.1 Celulose bacteriana

Nanocelulose é o produto ou extrato nanoestruturado da celulose nativa encontrada em bactérias. Sendo a celulose bacteriana (CB) um dos três tipos principais de nanocelulose identificados. Devido a propriedades como alta pureza, alto grau de polimerização, alta cristalinidade, teor de água de até 99% e boa estabilidade mecânica, a CB tornou-se de grande interesse em pesquisas (ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017). Desde sua descoberta, demonstrou um enorme potencial, oferecendo variadas aplicações na área biomédica, incluindo o uso de biomaterial para pele artificial, vasos sanguíneos artificiais, curativo queimadura, lentes de contato, liberação controlada de fármaco e etc. (BARUD et al., 2016).

O  $\beta$ -glucano (1-4) conhecido como CB, é quimicamente idêntico à celulose vegetal, mas varia no arranjo cristalino e na ausência de biopolímeros hemicelulósicos, lignina ou outros biopolímeros estruturais (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019). Suas cadeias são mantidas juntas por ligações hidrogênio intra e inter-cadeias (ESA; TASIRIN; RAHMAN, 2014), conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 – Ligação de hidrogênio inter e intra cadeia da celulose bacteriana.



Fonte: Autoria própria (2021).

Como observado na Figura 1, a celulose possui em sua estrutura química grande quantidade de grupos hidroxila. Estes grupos são reativos e, a partir deles, é possível fazer modificações na estrutura da celulose bacteriana, adicionando novas características ao material como, por exemplo, hidrofobicidade e capacidade de adsorção. Dessa forma, muitas pesquisas têm sido realizadas com intuito de conjugar diferentes moléculas na celulose bacteriana para mudar seus atributos (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019).

#### 4.2.2 Polímeros Inteligentes

Polímeros inteligentes são conhecidos por serem capazes de sentir mudanças no seu ambiente e assim responder a estas mudanças segundo maneiras pré-determinadas. Os materiais inteligentes são um grupo de novos materiais que atualmente tem sido desenvolvido, com aplicações nas mais diversas áreas (MARQUES, 2012). No campo biomédico, os sistemas que tem apresentado mais destaque são aqueles que apresentam respostas ao pH e a temperatura (AGUILAR et al., 2007).

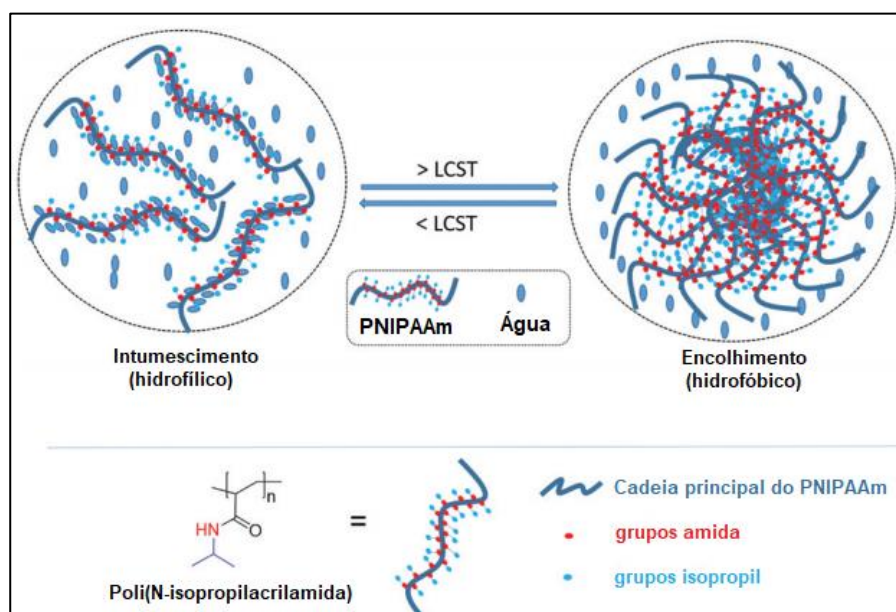
##### 4.2.2.1 *N, N* – poliisopropilacrilamida

A *N, N*-poliisopropilacrilamida (PNIPAAm) é um polímero capaz de alterar suas propriedades de acordo com a mudança de temperatura, sendo assim, é um material

termosensível (ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017). Cadeias livres de PNIPAAm na água exibem uma temperatura de solução crítica inferior (LCST), que varia de 30 a 35 °C, dependendo de sua estrutura molecular (ZOPPE et al., 2010). Abaixo da LCST em água, o polímero adota uma conformação estendida com cadeias altamente hidratadas, enquanto acima dessa temperatura ocorre separação da fase PNIPAAm, devido a desidratação da cadeia polimérica (ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017) (Figura 2).

As mudanças de conformação da solução aquosa de PNIPAM ocorrem, pois, a unidade de repetição tem porções hidrofóbicas e hidrofílicas. O grupo isopropil e a estrutura da cadeia de carbono são hidrofóbicos, enquanto o grupo amida é hidrofílico. Abaixo de LCST, as cadeias de PNIPAM exibem uma conformação de bobina devido à ligação de hidrogênio de grupos amida com água. Mas acima da LCST, as ligações de hidrogênio são enfraquecidas. Assim, as interações hidrofóbicas entre a estrutura hidrofóbica e os grupos isopropil tornam-se dominantes, causando mudança na conformação do polímero, o qual assume uma conformação globular. Dessa forma, as interações polímero-polímero conduzem à auto-agregação e precipitação subsequente (JAIN et al., 2015).

Figura 2 – Comportamento termosensível da PNIPAAm em solução aquosa.

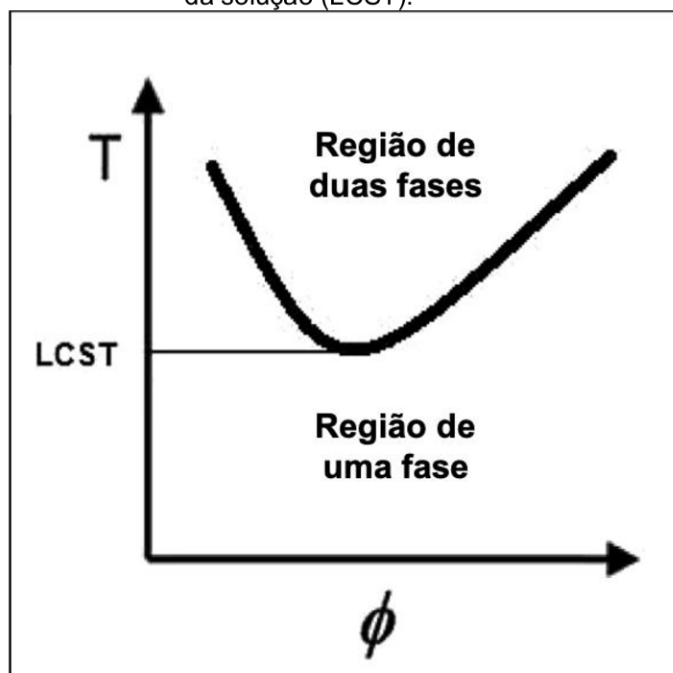


Fonte: Adaptado de (DOBERENZ, 2020).

Com relação a curva de separação de fase líquido-líquido, alguns autores argumentam que o LCST para PNIPAM em água depende do peso molecular e da

concentração do polímero. Dessa forma, essa curva de separação é determinada traçando a temperatura de separação de fase em função da concentração geral de polímero, como mostrado na Figura 3. Quanto menor o LCST, mais hidrofóbico é o sistema polimérico (NAYAK, 2015).

Figura 3 – Temperatura x Concentração do polímero na solução. Ilustração esquemática de um diagrama de fases para solução de polímero com comportamento da temperatura crítica inferior da solução (LCST).



Fonte: Adaptado de (GANDHI et al., 2015).

Em função das mudanças estruturais selecionáveis e da LCST perto da temperatura fisiológica, aplicações na área biomédica passaram a ser desenvolvidas como, por exemplo, a liberação controlada de fármacos (ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017).

#### 4.3 POLIMERIZAÇÃO

De modo geral, os polímeros sintéticos são obtidos por reações de polimerização, a qual pode ser definida como uma reação química que promove a união de monômeros, levando a formação de um polímero (CANEVAROLO JR, 2013). Tais reações podem ser realizadas por mecanismos controlados e não controlados, influenciando diretamente na composição, polidispersividade, peso molecular, arquitetura da cadeia e funcionalidade do polímero.

#### 4.3.1 Polimerização radicalar livre

Responsável por, aproximadamente, 50% da produção total de polímeros sintéticos, a polimerização radicalar livre destaca-se por não requerer condições de processo tão controladas e apresenta uma ampla gama monômeros vinílicos que podem ser polimerizados. O mecanismo consiste em três etapas: iniciação, propagação e terminação (MATYJASZEWSKI; SPANSWICK, 2005).

Na etapa de iniciação, iniciadores (I-I) são decompostos por algum estímulo externo, formando dois radicais ativos ( $I^*$ ), os quais são responsáveis por atacar a dupla ligação do monômero (M), iniciando a polimerização logo após a transferência do centro ativo ( $I^* + M \rightarrow IM^*$ ). Durante a etapa de propagação, ocorre o aumento da cadeia polimérica a partir da transferência do centro ativo de um monômero ao outro ( $IM_{n-1}^* + M \rightarrow IM_n^*$ ). Na terminação há o desaparecimento do centro ativo, que pode acontecer por desproporcionamento, combinação ou transferência de cadeia (CANEVAROLO JR, 2013).

No desproporcionamento, há a transferência de hidrogênio do carbono de uma cadeia para outra, resultando na formação de duas cadeias de tamanhos diferentes ( $M_n^* + M_m \rightarrow M_n + M_m$ ). Na combinação, duas cadeias se encontram formando uma única cadeia ( $M_n + M_n \rightarrow M_{m+n}$ ). Na transferência de cadeia, uma cadeia em crescimento abstrai um hidrogênio de outra, transferindo o centro ativo para o ponto que se encontrava o hidrogênio abstraído, formando uma cadeia ativa e uma cadeia inativa ( $M_n + M_m^* \rightarrow M_n^* + M_m$ ) (CANEVAROLO JR, 2013).

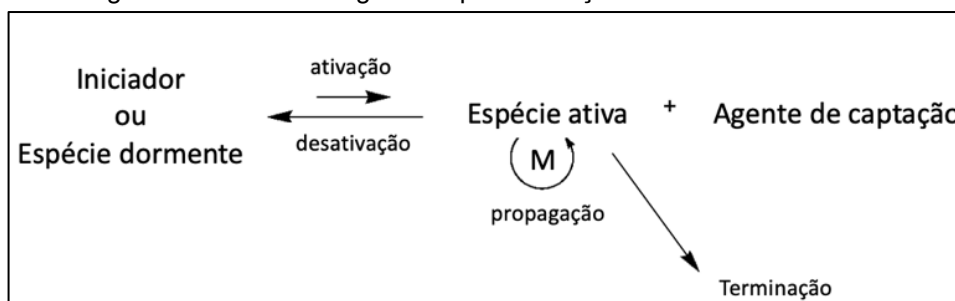
#### 4.3.2 Polimerização radicalar controlada

Devido à alta reatividade do radical e as inevitáveis terminações e reações de transferência, não é possível produzir blocos de copolímeros puros e cadeias de arquiteturas complexas através da polimerização radicalar livre. Além disso, o contínuo processo de iniciação e terminação, dificultam o controle da distribuição de peso molecular, aumentando a polidispersividade. Para suprir tais limitações, estudos envolvendo polimerização radicalar controlada têm aumentado, com objetivo de viabilizar a sintetização de polímeros mais versáteis (MATYJASZEWSKI; SPANSWICK, 2005).

As técnicas mais estudadas nesse tipo de polimerização são: polimerização mediada por nitróxido (NMP), transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT) e polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP). A ideia principal de todas as técnicas citadas está em suprimir a terminação e transferência de cadeia mantendo baixa concentração de agentes ativos durante a polimerização. Esse efeito é conhecido como efeito do radical persistente, o qual é explicado pelo deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da espécie dormente, o que diminui a possibilidade de terminação irreversível da espécie ativa (BERGENUDD, 2011).

O mecanismo geral de polimerização radical controlada é mostrado na Figura 4. Inicialmente, ocorre a cisão homolítica dos iniciadores, gerando espécies ativas e agentes de captação. As espécies ativas entram em contato com os monômeros (M), iniciando reações de propagação, aumentando a cadeia. Por outro lado, os agentes de captação inibem esse crescimento, pois são suficientemente reativos para reagir rapidamente com as cadeias em propagação, convertendo-as em espécie dormente, dificultando a terminação ou transferência das cadeias (MACHADO, 2015).

Figura 4 – Mecanismo geral de polimerização radicalar controlada.

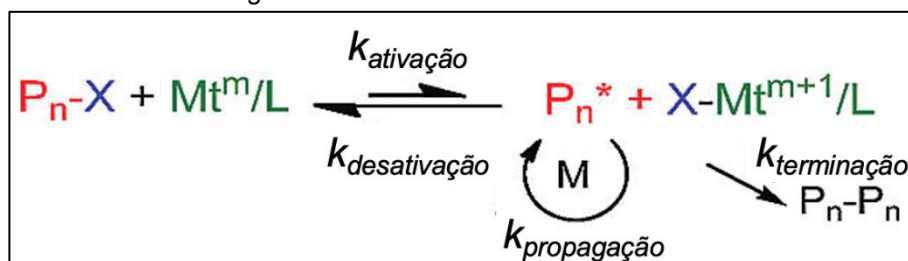


Fonte: Adaptado de (BERGENUDD, 2011).

#### 4.3.2.1 Polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP)

Segundo Meng et al. (2009), o mecanismo ATRP é um dos mais eficientes para realizar o crescimento das cadeias de polímeros a partir da superfície da celulose. O uso de tal metodologia possibilita a obtenção de polímeros com pesos moleculares controlados, baixa polidispersidade e controle da arquitetura molecular em relação a tipologia da cadeia, composição e funcionalidade. A Figura 5 ilustra o mecanismo da técnica ATRP.

Figura 5 – Mecanismo da técnica ATRP.



Fonte: Adaptado de (MATYJASZEWSKY, 2012).

Conforme ilustrado na Figura 5, a ativação é provocada por um complexo metálico, composto por um metal de transição coordenado a um ligante ( $Mt^m/L$ ). O metal deste complexo coordena-se ao halogênio (X), ocasionando a quebra da ligação Carbono-halogênio gerando um metal de transição oxidado ( $Mt^{m+1}/L$ ) e uma espécie radicalar ( $P_n^*$ ), a qual reage com o monômero, propagando-se. Entretanto, o crescimento da cadeia é interrompido quando o radical reativo se encontra com o metal oxidado, transformando-se em espécie dormente ( $P_n-X$ ), prevalecendo a baixa concentrações de radicais na mistura, evitando o processo de terminação (MATYJASZEWSKY, 2012).

Dois parâmetros são importantes para um sistema de inicialização ATRP bem-sucedido. Primeiro, a iniciação deve ser rápida em comparação com a propagação. Em segundo lugar, a probabilidade de reações colaterais deve ser minimizada. Como resultado do maior número de cadeias em crescimento, as cadeias encerradas constituem uma pequena fração de todas as cadeias (~1-10%). As cadeias restantes são espécies dormentes, capazes de reativação, funcionalização e extensão da cadeia para formar copolímeros em bloco. Além disso, a iniciação relativamente rápida, pelo menos tão rápida quanto a propagação, dá controle sobre o peso molecular e uma distribuição estreita do peso molecular. Para a iniciação do sistema, os brometos e cloretos são os halogênios mais utilizados, pois apresentam alta reatividade e não apresentam sensibilidade à luz, como é o caso dos iodetos de alquila.

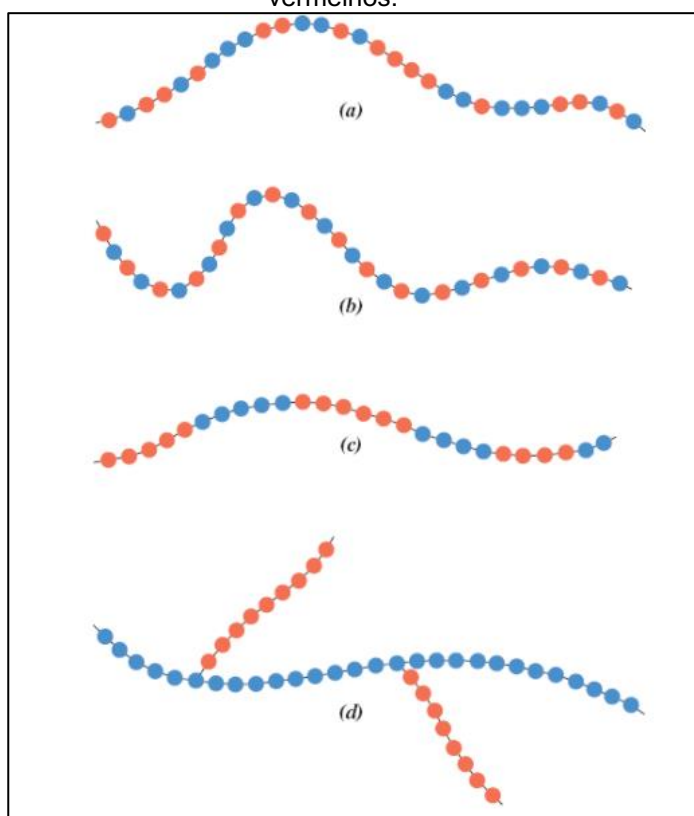
Apesar dos interessantes resultados que vem apresentando, o uso de tal metodologia demonstra desvantagens relacionadas ao uso dos metais de transição, os quais exigem cuidados com a manipulação e ambientes inertes, sendo necessário evitar reações paralelas que possam comprometer o rendimento da reação (FU; GRASSI; PETZHOLD, 2009).

#### 4.4 COPOLIMERIZAÇÃO

Os polímeros podem ser classificados de acordo com o número de meros em sua cadeia polimérica, podendo ser homopolímeros ou copolímeros. Os homopolímeros apresentam em sua unidade repetitiva apenas um tipo de polímero. Em contrapartida, os copolímeros apresentam mais de um tipo de mero em sua cadeia polimérica. Neste último caso, são utilizados pelo menos dois tipos de monômeros diferentes na reação de polimerização, onde cada monômero é denominado comonômero (NUNES, 2014).

Dependendo da maneira como os comonômeros são distribuídos dentro da cadeia polimérica, os copolímeros podem ser subdivididos em: aleatório, alternado, em bloco, e enxertado, conforme apresentado na Figura 6 (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 6 – Representações esquemáticas dos copolímeros (a) aleatório, (b) alternado, (c) em bloco, e (d) enxertado. Os dois tipos de unidades repetidas diferentes são designados por círculos azuis e vermelhos.



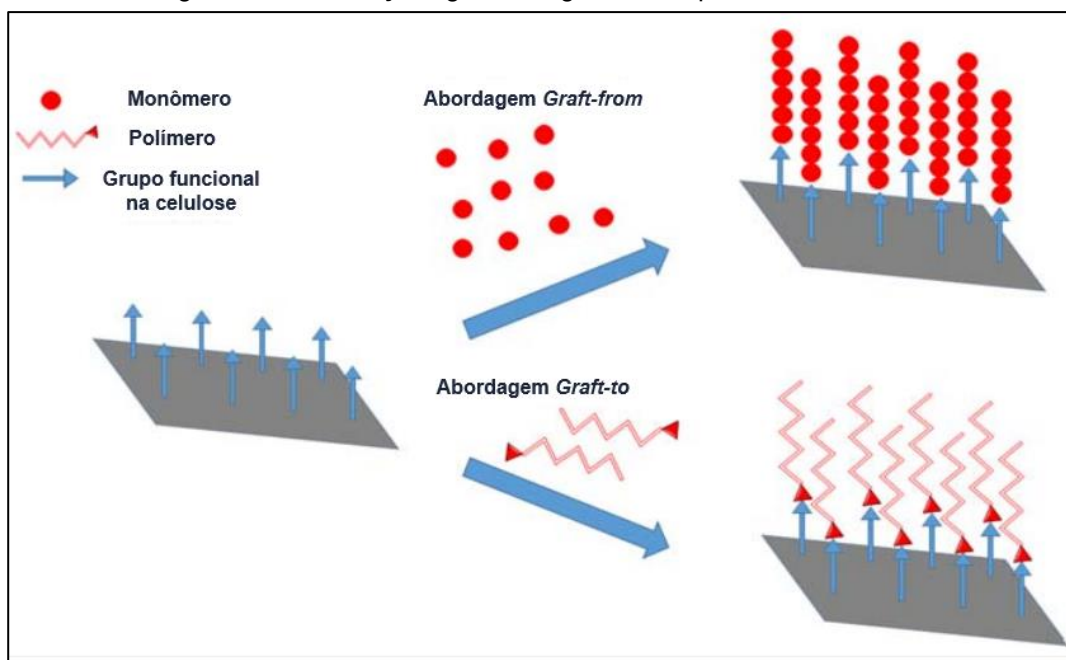
Fonte: CALLISTER; RETHWISCH (2016).



#### 4.4.1 Copolimerização Por Enxertia

De acordo com Chang et al. (2008), a copolimerização por enxerto é o método mais usado para a modificação da superfície da celulose, e podem ser feitas através de duas distintas abordagens: *Graft-to* ou *Graft-from* (Figura 7).

Figura 7 – Modificações graft-to e graft-from aplicadas a celulose.



Fonte: Adaptado de (FARIA-TISCHER; RIBEIRO-VIANA; TISCHER, 2019).

Na abordagem *Graft-to*, um grupo funcional reativo presente na extremidade de um polímero é anexado à estrutura de outro polímero, reagindo sob condições apropriadas. A ligação covalente formada entre a superfície da celulose e a cadeia polimérica torna as “escovas” poliméricas resistentes às condições ambientais (ZHAO; BRITAIN, 2000).

Em contrapartida, na abordagem *Graft-from*, monômeros iniciadores são imobilizados na superfície da celulose, sendo um ponto de partida para polimerização no substrato (ZHAO; BRITAIN, 2000). Segundo Chang et al. (2008), tal metodologia, atraiu considerável atenção nos últimos anos, devido a obtenção de maior densidade de enxerto e o maior controle da taxa de enxerto. Estes fatores, são explicados por três motivos: (1) não existe impedimento estérico, causado pelas cadeias poliméricas que foram enxertadas na superfície do substrato quando outras cadeias poliméricas se aproximaram dos centros de atividade; (2) há controle do crescimento da cadeia

polimérica alterando o tempo de polimerização e outras condições de reação; (3) uma segunda copolimerização de enxerto, com diferentes monômeros, pode ocorrer pelos centros ativos existentes nos terminais das cadeias poliméricas.

Deste modo, o método *Graft-from* vem alcançando um maior desenvolvimento com a aparência da polimerização ATRP, pois esta é uma técnica versátil para sintetizar copolímeros em bloco, peso molecular controlado e boa distribuição de peso molecular (ZHAO; BRITAIN, 2000).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste estudo foram utilizados: Celulose bacteriana (CB) fornecidas pelo grupo do professor Cesar Tischer da Universidade Estadual de Londrina; monômero N, N – isopropilacrilamida (NIPAAm), iniciador brometo de  $\alpha$ -bromoisobutiril (BiB), os ligantes Bipyridina (Bipy) e PMDETA e os catalizadores CuCl, CuCl<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich; solvente tolueno e tetraidrofurano (THF) fornecidos pela empresa Synth; e o reagente metanol anidro secado em peneira molecular 3A por 48 horas.

### 5.2 MÉTODOS

#### 5.2.1 Enxertia do NIPAAm à Superfície da CB

##### 5.2.1.1 Acoplamento do iniciador BiB à estrutura da CB

Para o acoplamento do iniciador BiB à estrutura da CB, 0,0057 g de filmes de celulose bacteriana foram cortados em 5x5 cm<sup>2</sup> foram lavados 3 vezes em metanol e 3 vezes diclorometano 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 colocado 100  $\mu$ L do iniciador BiB. A reação permaneceu em temperatura ambiente por 1 hora. Após o término da reação, a membrana foi lavada novamente 3 vezes em etanol e colocada para secar.

##### 5.2.1.2 Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP

Para a Síntese CB-g-PNIPAAm via mecanismo ATRP, foram utilizadas três diferentes combinações sistemas de espécies ativadoras, conforme apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Componentes do sistema de iniciação empregados na polimerização ATRP.

<b>Sistema</b>	<b>Solvente</b>	<b>Ligante</b>	<b>Catalisador</b>
1	Água	Bipiridina (Bipy)	CuCl
2	Tolueno	PMDETA	CuCl/CuCl <sub>2</sub>
3	Tolueno	PMDETA	CuCl/CuBr <sub>2</sub>

Fonte: Aatoria Própria (2021).

#### 5.2.1.2.1 *Desaeração dos solventes*

Todos os solventes utilizados na reação foram desgaseificados. A solução heterogênea foi desgaseificada durante 5 minutos com auxílio de uma bomba à vácuo e ultrassom. Para realizar a desgaseificação, a solução com solvente foi vedada e posicionada em banho ultrassônico. Em seguida, a bomba à vácuo foi ligada e colocada em contato com o balão através de um tubo conectado a bomba. Por fim, o equipamento de ultrassom foi ligado por 5 minutos.

#### 5.2.1.2.2 *Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via sistema CuCl-Bipy*

Para o Sistema 1 (CuCl-Bipy), em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 0,0175 g de Cloreto de cobre I e 0,0527 g de Bipiridina. O complexo foi solubilizado com a adição de 3 mL de água destilada em banho ultrassônico por 5 minutos e, posteriormente colocado em atmosfera de nitrogênio. Concomitantemente, em outro balão volumétrico de 25 mL foram adicionados a membrana acoplado com o iniciador e 0,3303 g do monômero NIPAAm, os quais foram solubilizados em 2 mL de água destilada, repetindo-se o mesmo processo de desgaseificação da solução anterior. A este segundo balão, adicionou-se a solução contendo o complexo. O sistema heterogêneo foi mantido em temperatura ambiente e sob constante agitação mecânica por uma semana.

#### 5.2.1.2.3 *Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via sistema CuCl/CuCl<sub>2</sub>-PMDETA*

Para o Sistema 2 (PMDETA-CuCl/CuCl<sub>2</sub>), em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados o reagente PMDETA e 4 mL do solvente tolueno e, posteriormente, adicionaram-se 207 mg do monômero NIPAAm, 14,8 mg de cloreto

de cobre I e 4,2 mg de cloreto de cobre II, que proporcionaram uma coloração verde-esmeralda e, por fim, adicionou-se a membrana acoplada. A mistura foi agitada afim de garantir a dissolução completa dos sais, entretanto, uma pequena parcela das partículas formou aglomerados fortes que decantaram e permaneceram no fundo do balão até o início da reação. A mistura foi desgaseificada e colocada em atmosfera de nitrogênio a 80 °C durante 5 horas.

#### 5.2.1.2.4 Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via sistema CuCl/CuBr<sub>2</sub>-PMDETA

Para o Sistema 3 (PMDETA-CuCl/CuBr<sub>2</sub>), em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados o reagente PMDETA e o 4 mL do solvente tolueno e, posteriormente, adicionou-se 14,5 mg de cloreto de cobre I, 4,4 mg de brometo de cobre II e 202 mg do monômero NIPAAm, os quais, proporcionaram coloração azul. Por fim, adicionou-se a membrana bacteriana acoplada. A mistura foi agitada afim de garantir a dissolução completa dos sais, entretanto, uma pequena parcela das partículas formou aglomerados fortes que decantaram e permaneceram no fundo do balão até o início da reação. A mistura foi desgaseificada e colocada em atmosfera de nitrogênio, em temperatura ambiente durante 5 horas.

#### 5.2.2 Síntese do PNIPAAm em Meio Homogêneo por ATRP

Devido a interrupção do processo na etapa de síntese ATRP, para a metodologia, acrescentou-se a etapa de síntese ATRP da PNIPAAm em meio homogêneo, afim de verificar se polimerização ocorreria neste meio.

##### 5.2.2.1 Obtenção do Iniciador $\alpha$ -bromoisobutirato de metila (MBiB)

Para a obtenção do iniciador MBiB, 5 mL de metanol anidro e 100  $\mu$ L de BiB foram vertidos em um balão de fundo redondo de 25 mL. A mistura permaneceu sob agitação contínua e em temperatura ambiente por 3 dias. Ao término da reação, o excesso de solvente foi evaporado por evaporação rotativa em banho de aquecimento na temperatura de 40 °C e, depois, lavado com 10 mL de água destilada e 3 vezes com acetato de etila. A fase orgânica foi extraída, seca sob sulfato de sódio anidro e

filtrada. Os solventes voláteis foram removidos por evaporação rotativa. O produto obtido apresentou um rendimento de 58,8 %.

#### 5.2.2.2 Síntese da PNIPAAm a partir do iniciador MBiB

Inicialmente, em um balão de fundo redondo de 25 mL, foram colocados 0,003 g cloreto de cobre I e 0,004 g biperidina. O complexo obtido foi solubilizado com a adição de 4 mL tetraidrofurano (THF). A solução obtida, denominada Solução 1, foi desgaseificada em um ultrassom por 2 minutos e, posteriormente, deixada em atmosfera inerte de nitrogênio. Concomitantemente, em um tubo de Eppendorf, foram adicionados 0,010 g do iniciador MBiB e 0,250 g do monômero NIPAAm. A mistura obtida foi transferida para um segundo balão de fundo redondo e, para que esta fosse solubilizada, adicionou-se 10 mL água destilada. A solução obtida, denominada Solução 2, foi desgaseificada por 5 minutos em um ultrassom e, em seguida, foi colocada em atmosfera inerte de nitrogênio. 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 magnética por 10 dias em temperatura ambiente. Removeu-se o THF da mistura reacional por evaporação rotativa.

#### 5.2.3 Caracterização e Ensaios na Membrana Copolimerizada

##### 5.2.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

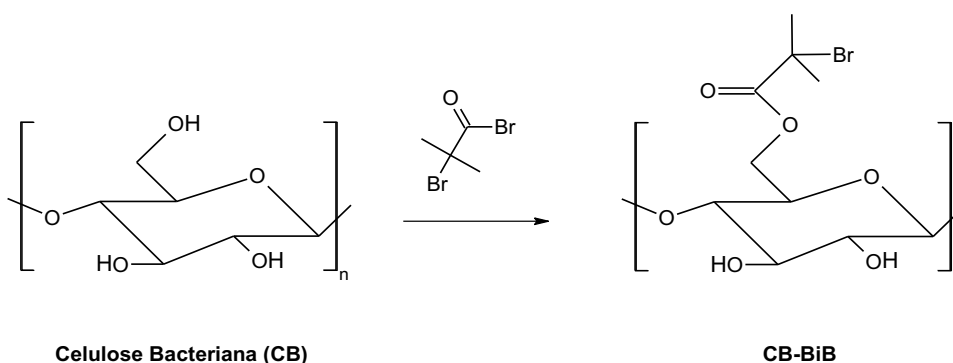
Para a análise de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), foi utilizado um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo UATR Two, operando na faixa de absorção  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , localizado no Laboratório K-011 da UTFPR, *campus* Londrina. As medidas foram coletadas no modo reflectância, com  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução, utilizando o programa Spectrum. O programa Origin Pro foi utilizado para processar os dados.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 ENXERTIA DO NIPAAM À SUPERFÍCIE DA CB

A primeira etapa para a enxertia do monômero NIPAAm à superfície da membrana consistiu no acoplamento do iniciador BiB à estrutura da celulose bacteriana (Figura 8). O acoplamento do iniciador é realizado via formação de ligações do tipo éster, que ocorre na presença de um haleto ácido carboxílico, o qual é altamente reativo frente a nucleófilos.

Figura 8 – Reação química entre o iniciador BiB e a estrutura da CB.

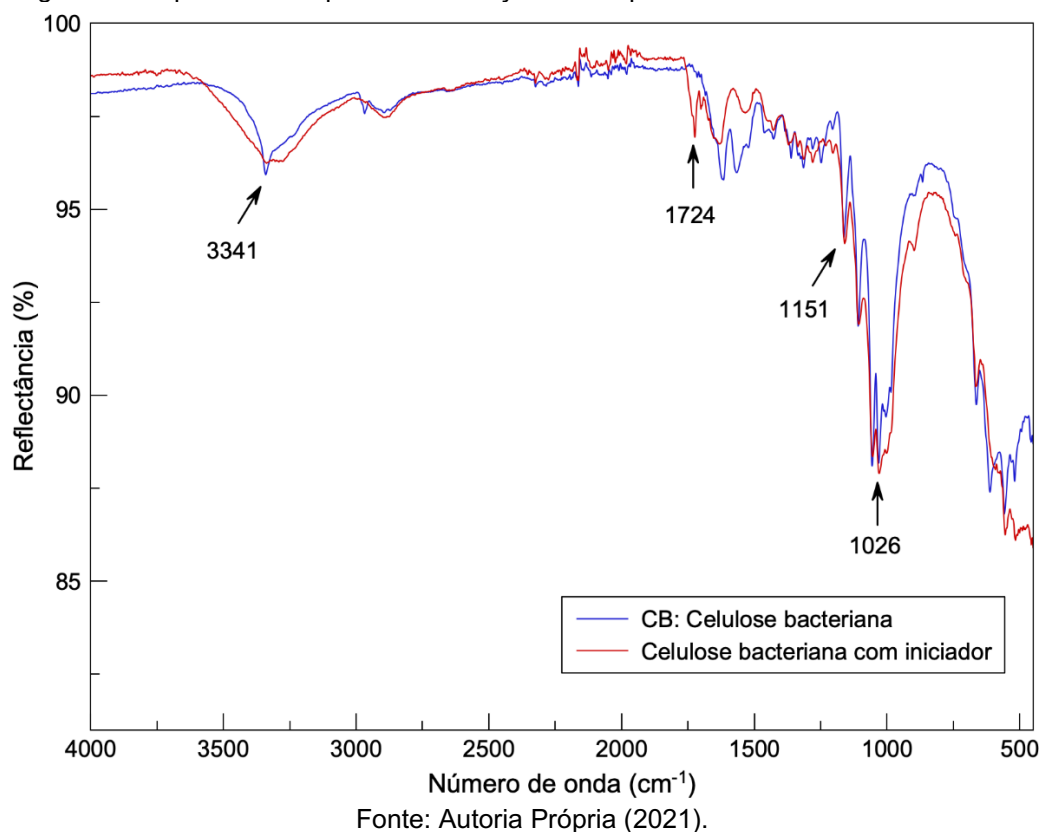


Fonte: Autoria própria (2021).

A membrana acoplada foi obtida e caracterizada com base no seu espectro no IV (Figura 9).

No espectro no infravermelho podem ser destacadas, entre outras bandas, o estiramento fraco C=O de éster em  $1724\text{ cm}^{-1}$ . Geralmente, este sinal apresenta-se forte, principalmente quando ocorre este tipo de reação. Os estiramentos em  $1151\text{ cm}^{-1}$  e  $1026\text{ cm}^{-1}$  são referentes à ligação C-O-C e C-O-H, respectivamente. A região em torno de  $3341\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de -OH de grupos hidroxila da celulose. Ainda se observa a banda em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H de grupos alifáticos da cadeia da celulose. Em comparação com todos os grupos funcionais presente no polímero, existe o indício que a extensão da funcionalização é pequena.

Figura 9 – Espectro IV do produto da reação do acoplamento de BiB à estrutura da CB.



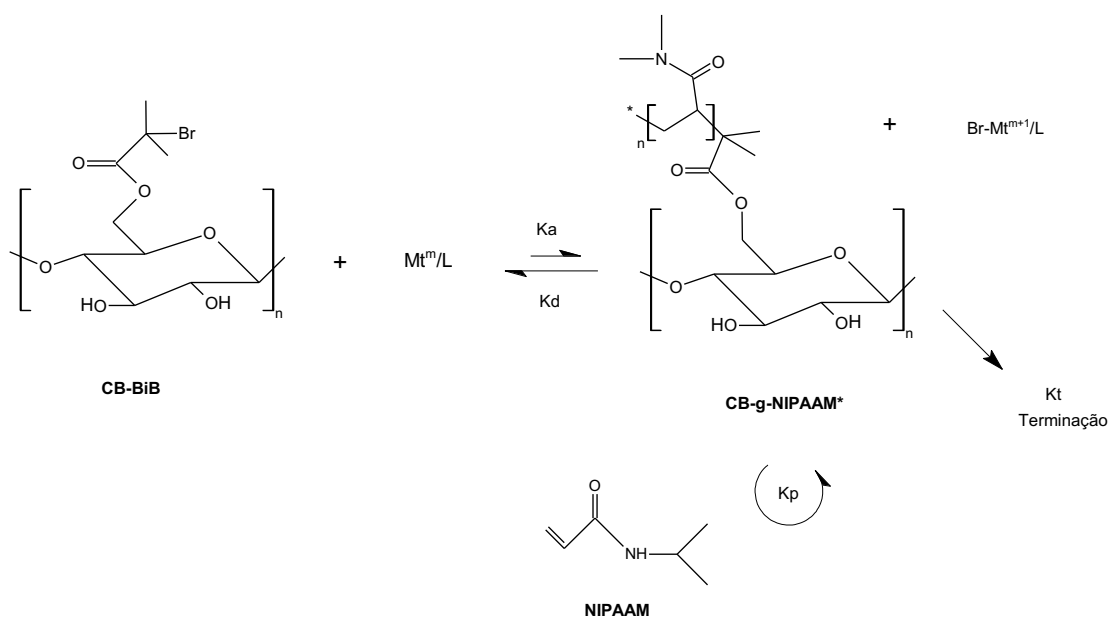
Com base nos resultados, é possível constatar que de fato, houve o acoplamento do iniciador sob a superfície da membrana, o que dá condições teóricas de promover a etapa seguinte de enxertia do monômero NIPAAm à superfície da membrana.

#### 6.1.1 Tentativas Síntese da PNIPAAm à Superfície da CB por ATRP

A síntese da PNIPAAm na superfície da CB modificada foi realizada pelo método de polimerização controlada, via mecanismo ATRP (Figura 10).



Figura 10 – Reação da síntese da PNIPAAm à superfície da CB por ATRP.



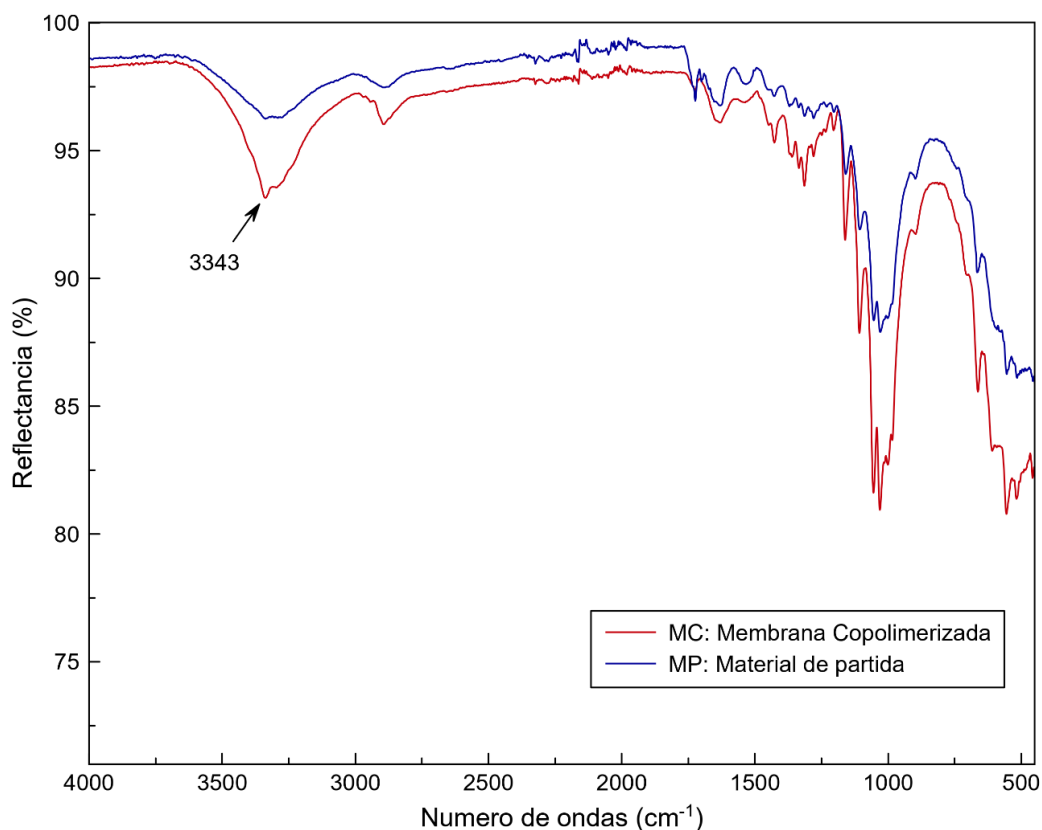
Fonte: Autoria própria (2021).

#### 6.1.1.1 Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via sistema CuCl-Bipy

A partir do espectro de IV obtido foi realizada a análise da membrana copolimerizada via sistema de iniciação 1 (Figura 11).

Observou-se que as curvas tiveram comportamento semelhante por toda sua extensão, exceto na região de  $3343\text{ cm}^{-1}$ , na qual a intensidade da banda teve um ligeiro aumento, formando um pico de baixa intensidade. Segundo a literatura, o aumento apresentado pode ser devido a sobreposição das vibrações de alongamento N-H às bandas das vibrações de alongamento O-H. Tal fato podendo ser atribuído a formação de ligações de hidrogênio entre cadeias do PNIPAAm e a superfície da CB (ALOSMANOV; WOLSKY; ZAPOTOCZNY, 2017). Todavia, apenas essa evidência não foi suficiente para confirmar se a reação ocorreu. Um indicador mais robusto de sucesso da reação é a presença de banda de carbonila de amida, que embora apareça em região onde celulose já apresenta banda ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ), deveria haver um aumento de intensidade naquela região. Como se pode observar na Figura 12 não houve mudanças significativas na região espectral descrita acima.

Figura 11 – Espectro de IV do PNIPAAm obtido por ATRP através do sistema Bipy-CuCl.

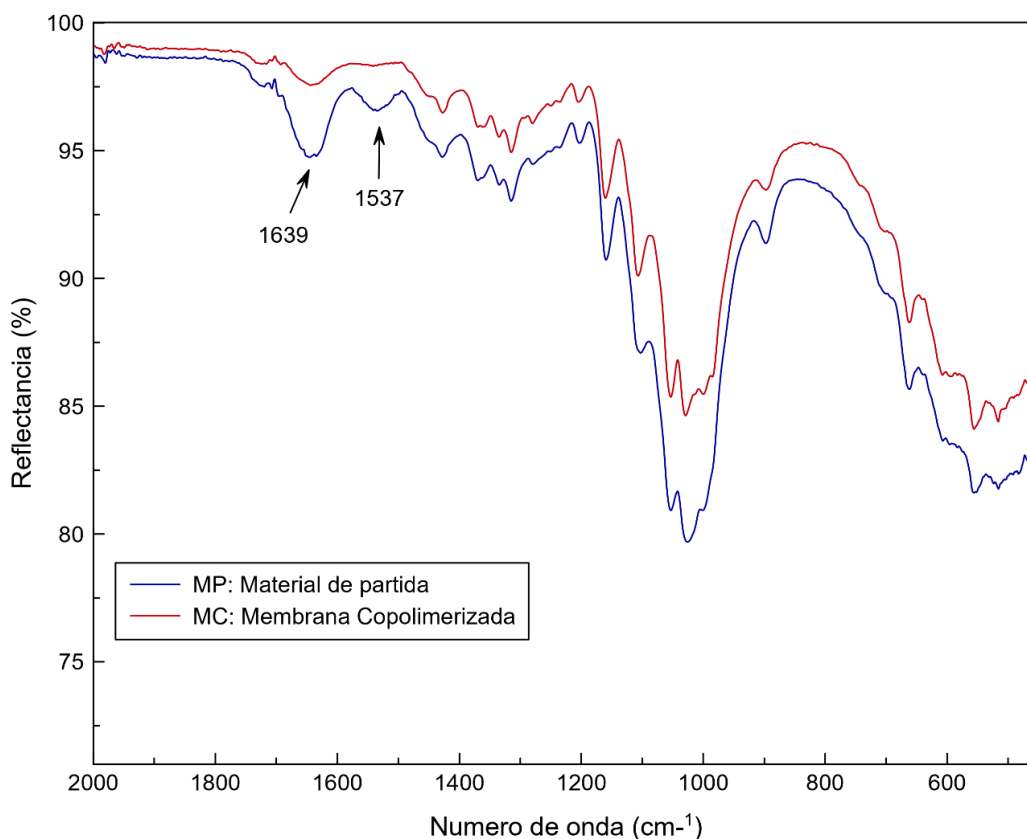


Fonte: Autoria própria (2021).

#### 6.1.1.2 Síntese CB-*g*-PNIPAAm por ATRP via sistema CuCl/CuCl<sub>2</sub>-PMDETA

Após a falha do processo anterior, considerou-se avaliar a influência do sistema metal/ligante no sucesso da reação. Segundo Carlmark e Malmstrom (2002), em um estudo sobre metodologias para ATRP usando NIPAAm, tanto a fonte de cobre (I) como o ligante são fundamentais para o sucesso da reação. Neste estudo, chegou-se à conclusão que o ligante PMDETA é bastante superior à bipyridina, provavelmente por estabilizar melhor o metal. Além disso, usa-se um sistema de dois sais de cobre, contendo cobre (I) e cobre (II), para se diminuir o desproporcionamento do íon monovalente e assim, manter esta espécie ativa em maior concentração no meio.

Após o tempo de reação executado, o filme foi lavado, secado e examinado por espectroscopia no infravermelho. A partir do espectro de IV obtido, foi realizada a análise da membrana via sistema de iniciação 2 (Figura 12).

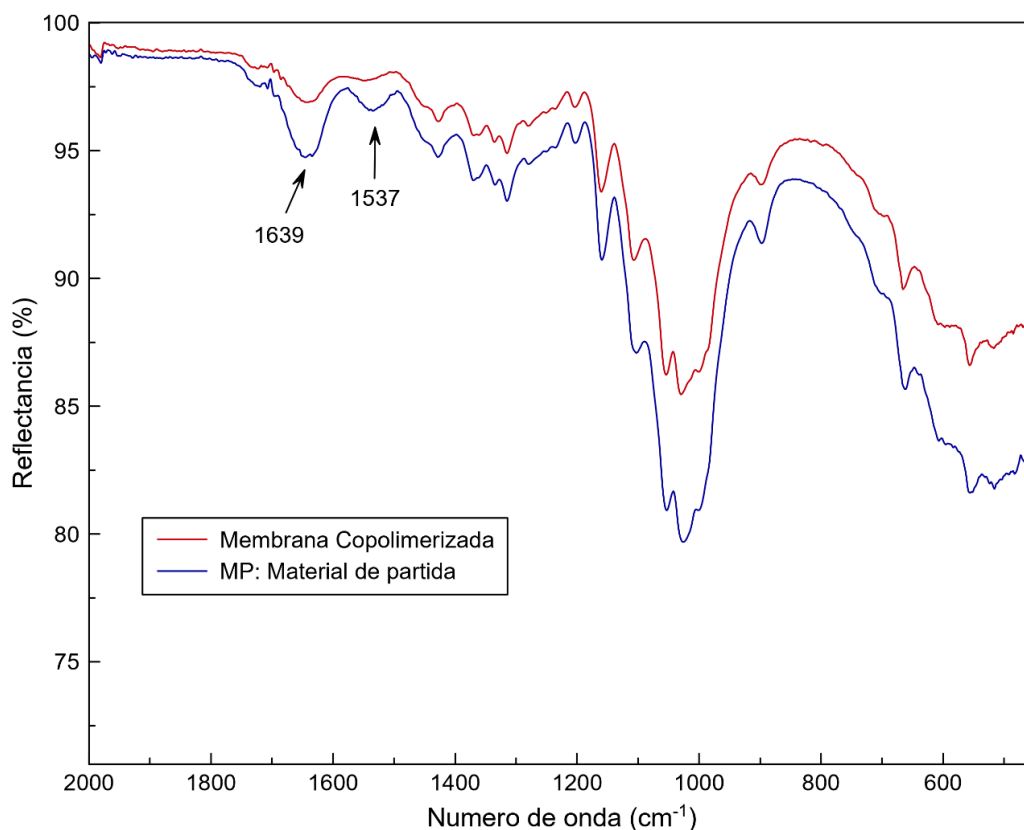
Figura 12 – Espectro de IV do PNIPAAm obtido por ATRP através do sistema PMDETA-CuCl/CuCl<sub>2</sub>.

Fonte: Autoria própria (2021).

Observou-se que as curvas tiveram o mesmo comportamento por toda sua extensão, exceto na região de  $1639\text{ cm}^{-1}$ , na qual o pico antes existente no material de partida diminuiu de intensidade após a reação de polimerização. Isto muito provavelmente se trata apenas do grau de hidratação dos filmes ao serem analisados. Conclui-se então, que a polimerização não foi efetivada para esse sistema.

### 6.1.1. 3 Síntese CB-g-PNIPAAm por ATRP via sistema CuCl/CuBr<sub>2</sub>-PMDETA

Na tentativa de se obter sucesso na reação, mudou-se o sistema de cobre para CuCl/CuBr<sub>2</sub>. Após finalização do experimento e lavagem do filme, se realizou análise por infravermelho. A partir do espectro no IV obtido, foi realizada a análise da membrana copolimerizada via sistema de iniciação 3 (Figura 13).

Figura 13 – Espectro de IV do PNIPAAm obtido por ATRP através do sistema PMDETA-CuCl/CuBr<sub>2</sub>.

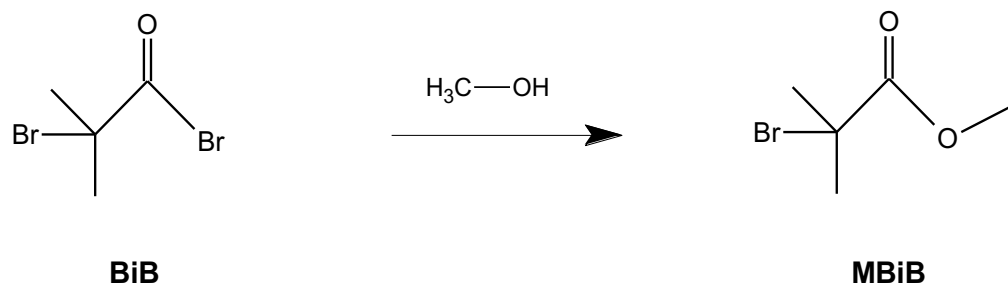
Fonte: Autoria própria (2021).

Assim como no Sistema 2, observou-se que as curvas tiveram o mesmo comportamento por toda sua extensão, com pequena variação na região de 1639 cm<sup>-1</sup>, na qual, possivelmente, trata-se do conteúdo de água. Deste modo, conclui-se que não ocorreu a copolimerização.

## 6.2 SÍNTESE DO PNIPAAm EM MEIO HOMOGÊNEO POR ATRP

Com intuito de se identificar se a técnica de polimerização estaria funcionando, decidiu-se realizar uma reação modelo em fase homogênea usando-se o  $\alpha$ -bromoisobutirato de metila. Para isso, a primeira etapa para a síntese do polímero PNIPAAm consistiu na obtenção do MBiB a partir da reação entre o BiB com o reagente metanol anidrido utilizado em excesso (Figura 14).

Figura 14 – Reação para obtenção do iniciador MBiB.

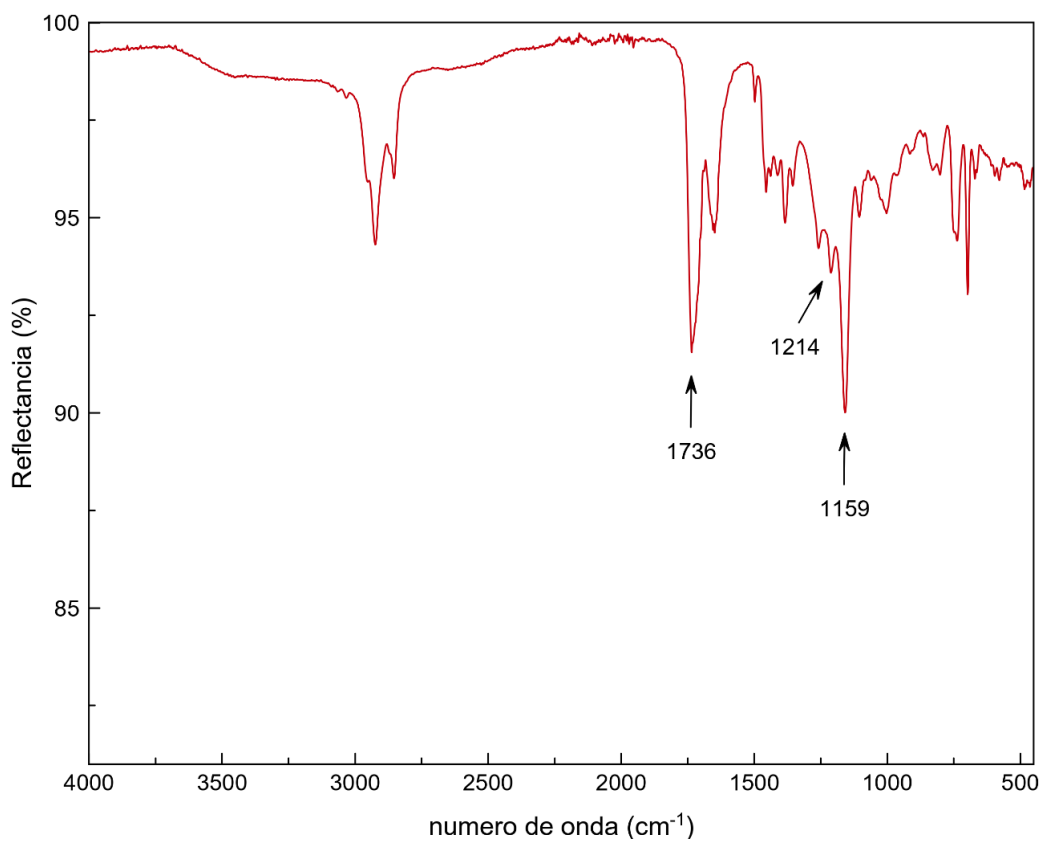


Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme ilustrado na Figura 14, a síntese do iniciador MBiB foi desenvolvido por meio da reação de esterificação. Em geral, a formação de um éster é favorecida quando um grande excesso de álcool é usado como solvente (MCMURRY, 2016).

O produto da reação foi caracterizado com base no seu espectro de IV (Figura 15).

Figura 15 – Espectro no infravermelho do MBiB.



Fonte: Autoria própria (2021).

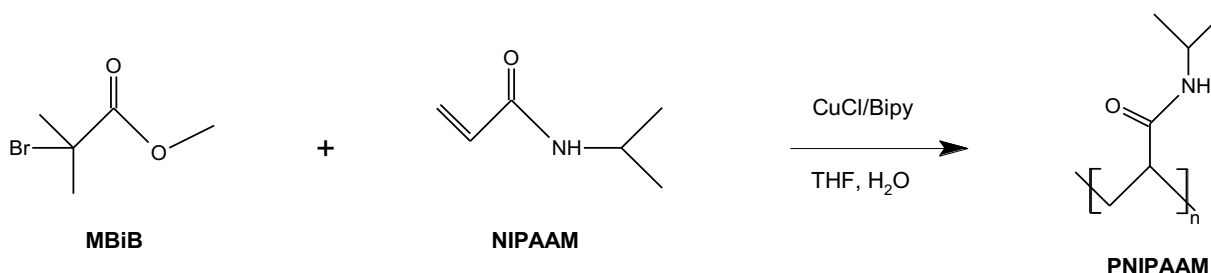
No espectro no infravermelho, a banda forte em  $1736\text{ cm}^{-1}$ , refere-se ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de éster e, em  $1214\text{--}1159\text{ cm}^{-1}$ , as bandas são referentes ao estiramento éster. Além disso, não há banda de hidroxila na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a reação total com o álcool.

Com base nos resultados, é possível constatar que, de fato, a reação ocorreu, possibilitando realização da etapa seguinte de síntese de polimerização controlada da PNIPAAm a partir do iniciador MBiB.

### 6.2.1 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 16).

Figura 16 – Reação de polimerização via mecanismo ATRP do PNIPAAm a partir do iniciador MBiB.



Fonte: Autoria própria (2021).

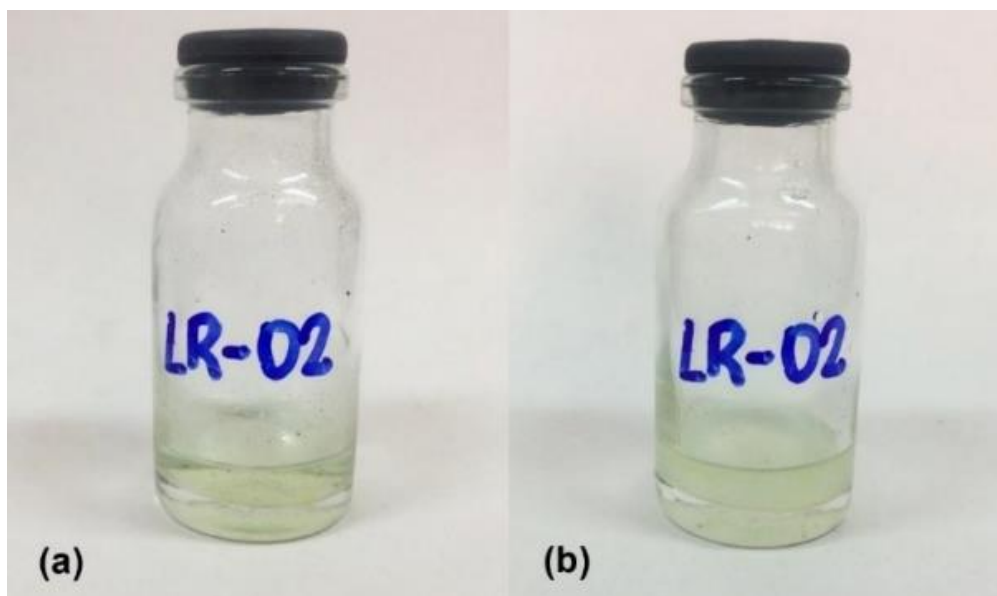
De acordo com a literatura, a PNIPAAm possui sensibilidade à alta temperatura em ambiente aquoso com uma temperatura de solução crítica (LCST) próximo a  $32^{\circ}\text{C}$ , proporcionando uma separação de fases (FUTSCHER, 2017).

Deste modo, para a confirmação da reação de polimerização, o balão volumétrico contendo a solução obtida, foi colocado sob banho de aquecimento ( $62^{\circ}\text{C}$ ). Após 5 minutos, observou-se que a solução se tornou turva. Em seguida, o balão foi resfriado ( $8^{\circ}\text{C}$ ) e, ao ser retirado, observou-se que a solução se tornou límpida novamente (Figura 17). Além da turbidez, observou-se também a formação de uma suspensão insolúvel amarelada (separação de fases) quando aquecida.

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

Quimicamente, essa alteração se deve ao fato de que, em solução aquosa, o PNIPAAm possui água ligada à sua estrutura.

Figura 17 – Confirmação da reação de polimerização por meio do aumento da temperatura. Em (a) a encontra-se solução resfriada e visualmente límpida e; em (b) a solução apresenta-se turva após inserção no banho de aquecimento.



Fonte: Autoria própria (2021).

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.

## 7 CONCLUSÃO

Em conclusão, na primeira parte deste estudo, foi realizado o acoplamento do iniciador BiB por acilação direta à superfície da celulose. A reação foi confirmada através das análises de espectroscopia na região do infravermelho. A importância dessa etapa se deve ao fato de que, segundo estudos, os grupos bromo-éster terciários na celulose são eficientes para a copolimerização “*graft-from*”.

Em continuidade, foi realizada a tentativa de síntese do PNIPAAm à superfície da CB utilizando a abordagem “*graft-from*” pelo método de polimerização controlada via reação ATRP. Os resultados obtidos mostraram que, mesmo com a troca de reagentes, não foi possível obter a copolimerização por enxertia utilizando a abordagem proposta.

Diante disso, como adicional a este estudo, foi realizado um teste para verificar se o mecanismo ATRP seria eficiente na realização da síntese do polímero PNIPAAm. Os resultados apontaram que, conforme apresentado pela literatura, a reação ocorreu no meio homogêneo. A confirmação deu-se através do teste de 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 pela abordagem proposta neste estudo funcionam quando desenvolvidas em fase homogênea, mas há grande dificuldade em desenvolvê-las em fase heterogênea.

Testes em diferentes condições ainda podem ser realizados futuramente pelo grupo, como mudanças de concentração e aumento de tempo de reação. Outro caminho para se atingir o objetivo principal do trabalho, enxertia de PNIPAM em filme de celulose, é utilizar uma abordagem do tipo “*graft-to*”. Esta metodologia já começou a ser explorada pelo grupo, porém está fora do escopo deste trabalho de conclusão de curso.



## 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.

AGUILAR, M. R. et al. Smart polymers and their applications as biomaterials. **Topics in Tissue Engineering**. v. 3, n. 6, p. 1–27, 2007.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27–34, 2007.

BERGENUDD, H. **Understand the mechanisms behind atom transfer radical polymerization - Exploring the limit of control**. 2011. 64 f. Tese (Doutorado em Chemical Science and Engineering) - Royal Institute of Technology in Stockholm, Stockholm. 2011.

BARUD, H. G. de O. et al. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 406–420, 2016.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2016.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3 ed. São Paulo: Artliber, 2013.

CARLMARK, A.; MALMSTROM, E. Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers at ambient temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 6, p. 900-901, 2002.

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.

DOBERENZ, F. et al. Thermoresponsive polymers and their biomedical application in

tissue engineering - A review.. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 8, n. 4, p. 607-625. 2020.

ESA, F.; TASIRIN, S. M.; RAHMAN, N. A. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. ***Agriculture and Agricultural Science Procedia***, v. 2, p. 113–119, 2014.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; RIBEIRO-VIANA, R. M.; TISCHER, C. A. **Bio-based nanocomposites**. [s.l.] Elsevier, 2019.

FU, K.; GRASSI, V.; PETZHOLD, C. Polimerização radicalar controlada ATRP-ARGET do Estireno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: IPEN, 2009.

FUTSCHER, M. H. et al. The role of backbone hydration of poly(N-isopropylacrylamide) across the volume phase transition compared to its monomer. *Scientific Reports*, [s.l.], v. 7, n. 1, 2017.

GANDHI, A. et al. Studies on thermoresponsive polymers: Phase behaviour, drug delivery and biomedical applications. ***Asian Journal of Pharmaceutical Sciences***, v. 10, n. 2, p. 99–107, 2015.

JAIN, K. et al. Tunable LCST behavior of poly(N-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. ***Polymer Chemistry***, v. 6, n. 38, p. 6819–6825, 2015.

MACHADO, P. M. M. **Polimerização radicalar controlada (ATRP e CMRP) de monómeros vinílicos mediada por complexos de cobalto(II/III)**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015.

MARQUES, N. N. **Partículas inteligentes de poli(N-isopropilacrilamida), quitosana e poli(acido acrílico): efeito da temperatura e do pH sobre suas propriedades em suspensão aquosa**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MATYJASZEWSKI, K.; SPANSWICK, J. Controlled/living radical polymerization. **Materials Today**, v. 8, n. 3, p. 26–33, 2005.

MATYJASZEWSKI, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. **Macromolecules**, n. 45, p. 4015-4039, 2012.

MCMURRY, J. **Química orgânica**. 3 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 2 v.

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

NAYAK, P. **Thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide) and its critical solution temperature type behavior in presence of hydrophilic ionic liquids**. 2015. 131 f. Dissertação (Master of Science in Chemical Engineering) - University of Massachusetts Amherst, Amherst, 2015.

NUNES, E. C. D.; LOPES, F. R. S. **Polímeros: conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades**. 1 ed. São Paulo: Saraiva, 2014.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.

SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; CORRER-SOBRINHO, L. Biomateriais na odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent.**, v. 67, n. 3, p. 178–186, 2013.

ZHAO, B.; BRITAIN, W. J. Polymer brushes : surface-immobilized macromolecules. **Prog. Polym. Sci.** v. 25, p. 677–710, 2000.

ZOPPE, J. O. et al. Poly(N -isopropylacrylamide) brushes grafted from cellulose nanocrystals via surface-initiated single-electron transfer living radical polymerization. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 10, p. 2683–2691, 2010.

WANG, H.; GURAU, G.; ROGERS, D. R. Ionic liquid processing of cellulose. **Chem. Soc. Rev.**, v, 41, n. 4, p. 1519-1537, 2012.