



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

NOVO MATERIAL COMPÓSITO BIFÁSICO MONOCOMPONENTE OBTIDO PELA OXIPROPILAÇÃO PARCIAL DE CELULOSE BACTERIANA

Joyce Rover Rosa^{1*}, Ingrid S.V. da Silva¹, Daniele B. dos Santos², Hernane S. Barud², Sidney J. L. Ribeiro², Daniel Pasquini¹.

1* - Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Campus Santa Mônica, Uberlândia – MG – jroverrosa@gmail.com

2 - Laboratório de Materiais Fotônicos - Instituto de Química/UNESP-Araraquara/SP

Resumo: O presente estudo teve como objetivo a oxipropilação parcial da Celulose Bacteriana (CB), bem como a caracterização da CB pura, CB oxipropilada (CBO) e CB oxipropilada após a extração em Soxhlet com hexano (CBOE). A reação de oxipropilação foi realizada pela polimerização de óxido de propileno, catalizada por KOH, em presença da CB. As amostras de CB, antes e após modificação, foram submetidas às análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio-X, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Foi possível verificar que a transformação parcial da celulose bacteriana através da inserção de uma camada de polímero termoplástico na sua superfície ocorreu de forma eficiente, obtendo-se um material compósito bifásico monocomponente.

Palavras-chave: Celulose bacteriana, Oxipropilação parcial, Polímero termoplástico, compósito.

New biphasic monocomponent composite material obtained by the partial oxypropylation of bacterial cellulose

Abstract: This study aimed to partial oxypropylation of Bacterial Cellulose (CB), as well as the characterization of pure CB, oxypropylated CB (CBO) and oxypropylated CB after Soxhlet extraction with hexane (CBOE). The oxypropylation reaction was carried out by propylene oxide polymerization, catalyzed by KOH, in the presence of CB. The CB samples, before and after modification, were subjected to analysis of Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). It was possible to verify that the partial transformation of bacterial cellulose by inserting a layer of thermoplastic polymer on its surface occurred efficiently, obtaining a biphasic monocomponent composite material.

Keywords: Bacterial cellulose, Partial oxypropylation, Thermoplastic polymer, composite.

Introdução

Um dos maiores objetivos deste novo século é a substituição da fonte fóssil de carbono por matéria prima de fontes renováveis. Pesquisadores do mundo todo têm se voltado a estudos relacionados à produção de materiais biodegradáveis, biopolímeros, processos sem geração de resíduos, processos sustentáveis e favoráveis ao meio ambiente [1]. Insere-se nesse contexto, a celulose, a qual é um biopolímero natural de grande interesse para a química verde [2], uma vez que é uma fonte em abundância, de baixo custo, presente nos vegetais, pode também ser sintetizada por algumas bactérias e não compete com a suplementação alimentícia [3]. As implicações não sustentáveis envolvidas na extração da celulose obtida de plantas podem ser superadas pelo uso de celulose bacteriana [2]. Celulose bacteriana (CB) obtida pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus* é de grande potencial para desenvolvimento de novos materiais multifuncionais, incluindo nanocompósitos [4], biofibras termoplásticas [5] e na formação de diferentes tipos de polímeros



sintetizados pela reação de ligação cruzada com monômeros orgânicos, devido a sua elevada propriedade mecânica e área superficial formada pelas estruturas porosas [6, 7]. Várias pesquisas relataram a oxipropilação total e/ou parcial de biopolímeros para a plasticização dos mesmos, cujo substrato sólido é ativado com uma base de Brønsted ou Lewis e posteriormente são deixados reagir com quantidades variáveis de óxido de propileno (OP) [8, 9, 10]. Nesses estudos, vários parâmetros da oxipropilação foram estudados, tais como temperatura, razão molar de OP:OH do substrato, tipo de catalisador, dentre outros, visando otimizar a conversão total do substrato em um polioli viscoso que contenha uma série de OH livres, permitindo seu uso em processamentos para obtenção de novos materiais poliméricos, ou visando apenas a formação de uma camada termoplástica de polioli na superfície do substrato, produzindo um material compósito em que a matriz e o reforço estejam ligados quimicamente [8, 10]. No presente estudo objetivou-se a oxipropilação parcial da celulose bacteriana, bem como a caracterização da celulose bacteriana pura de *Gluconacetobacter xylinus*, (CB), CB oxipropilada (CBO) e CB oxipropilada após a extração em Soxhlet com hexano (CBOE).

Experimental

Obtenção da celulose bacteriana: A preparação das membranas de CB foi realizada pelo cultivo de cepas nativas da bactéria *Gluconacetobacter xylinus* na forma de membranas hidratadas de dimensões 30x50 cm com espessura aproximada de 1,5 cm. As culturas de bactéria foram realizadas em bandejas de 30x50cm com tempo de cultivo de 96 horas a 28 °C. O meio de cultura apresenta a seguinte composição básica: glicose 2% (m/v), peptona 0,5% (m/v), extrato de levedura 0,5%, fosfato disódico anidro 0,27% (m/v) e ácido cítrico monohidratado 0,115% (m/v). Em seguida as membranas de CB hidratadas (99% de água) foram previamente secas e trituradas em moinho de faca e a CB resultante foi utilizada para a reação de oxipropilação.

Oxipropilação da celulose bacteriana: O procedimento para oxipropilação consistiu na impregnação de 2g da amostra CB em 50 ml de solução etanol com 0,2g de KOH e em seguida mantida por 12 h em estufa a 105 °C para secagem da amostra e evaporação do solvente. Após a evaporação do etanol, foi adicionada à amostra 8,9 mL de óxido de propileno (OP) em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL. A autoclave vedada, equipada com um termopar, um manômetro e um sistema controlador de aquecimento, foi então aquecida a uma taxa de aquecimento de 5° min⁻¹ até a temperatura (T) de 150 °C, enquanto o aumento de pressão correspondente foi monitorado. A finalização da reação de oxipropilação foi revelada pelo aumento



da pressão (P) e seu subsequente retorno à P atmosférica, associado ao consumo total de OP. O processo levou 70 minutos para ser concluído. No final de todo experimento, a autoclave foi resfriada à T ambiente antes de ser aberta.

Extração da celulose bacteriana oxipropilada com hexano: A amostra CBO foi submetida à extração Soxhlet com hexano por 50 h, a fim de separar o homopolímero de óxido de propileno formado durante o processo de oxipropilação.

Caracterização da celulose bacteriana pura (CB), oxipropilada (CBO) e oxipropilada extraída com hexano (CBOE): As amostras foram caracterizadas através das análises de infravermelho (FTIR), difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA). As análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com pastilhas KBr, preparadas com 1 mg da amostra para 100 mg de KBr, usando o espectrômetro IR-PRESTIGE 21 da Shimadzu. O espectro de absorção infravermelho foi obtido no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As análises de raios-x foram realizados em um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, no intervalo de 5 a 40°. O índice de cristalinidade (IC) do material é determinado pela relação entre as alturas dos picos do espectro de raio-x, do pico cristalino em $2\theta = 22\text{-}23^\circ$ e da região amorfa $2\theta = 18\text{-}19^\circ$. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no microscópio modelo JEOL JSM 7500F localizado no IQ/UNESP Araraquara. As amostras foram colocadas em um suporte de cobre, recoberta com uma camada de carbono com espessura média entre 1-10 nm, operando na faixa de tensão de 2-5 kV. Os termogramas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras foram obtidos usando um analisador 2910-TA Instruments em um intervalo de T de -80 a 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min. As análises termogravimétricas foram realizadas a uma faixa de temperatura entre 25-600°C com um calorímetro Shimadzu DTG-60H, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min. A massa de amostra usada foi de aproximadamente 5 mg e porta amostra de alumínio.

Resultados e Discussão

A reação de oxipropilação iniciada nos grupos OH presentes na CB consiste na sua ativação com uma base Brønsted ou Lewis. Os oxiânions gerados dessa forma induzem a polimerização aniônica do OP através de um processo de enxerto, o qual está sempre acompanhado



por algum aparecimento de homopolimerização do OP a partir das reações de transferência em cadeia [8]. A Fig. 1a apresenta os espectros de FTIR para a celulose bacteriana pura (CB), e para as amostras de CB após a sua oxipropilação (CBO) e após a remoção dos homopolímeros com hexano (CBOE).

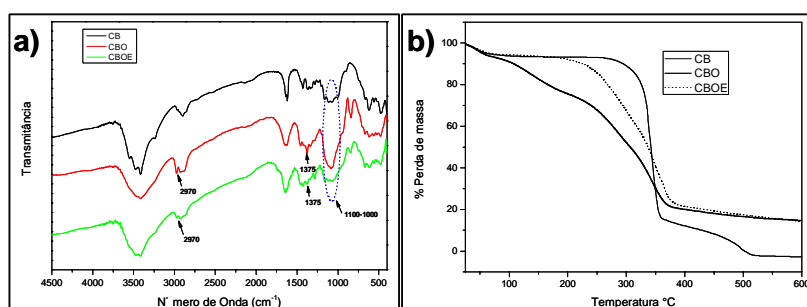


Figura 1 – a) Espectros de infravermelho das amostras de CB antes e após oxipropilação; b) Termogramas das amostras de celulose bacteriana antes e após oxipropilação.

Foi possível verificar que a absorção completa aumenta na faixa da região alifática CH ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), dados também encontrados para estudos com outros substratos [11,12], com aparição de um novo pico (2970 cm^{-1}) associado aos grupos metil devido ao enxerto de unidades de OP. Foi possível observar também o aumento e alargamento do pico associado aos grupos C-O pela inserção de grupos éter na faixa $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ e, ainda, um novo pico em aproximadamente 1375 cm^{-1} confirmando a presença de grupos CH_3 . Outro aspecto relevante desses espectros é o aumento da intensidade relativa desses novos picos em função da oxipropilação [13]. Verificou-se uma maior intensidade desses picos para CBO comparada aos da CBOE, devido à remoção dos homopolímeros OP [8,13] pelo procedimento de extração com hexano, ao qual a CBO foi submetida. A porcentagem de homopolímero removido na extração com hexano foi de 27,5%. A extração com o hexano foi realizada somente para efeitos de estudos, portanto não há necessidade da realização desse procedimento para aplicabilidade do novo material compósito bifásico monocomponente [14,15] obtido através da oxipropilação parcial da CB. A estabilidade térmica da CB mudou após a sua oxipropilação conforme pode ser observado nos termogramas da Fig. 1b. A oxipropilação induziu uma diminuição da temperatura de degradação conferindo menor resistência térmica do material oxipropilado, dados também observados na literatura [8, 12, 13]. No termograma da CBO pôde-se observar que a degradação se inicia a temperaturas mais baixas, que pode ser atribuída a degradação inicial do homopolímero, enquanto no termograma da CBOE a degradação inicia-se a temperaturas maiores. Isto se deve a remoção dos homopolímeros de OP pela



extração com hexano. Pelas curvas de DSC (não mostradas aqui), verificou-se na amostra de CBO o aparecimento de uma transição referente à transição vítrea (T_g) por volta de -48°C , que não é observado na amostra de CB pura. O aparecimento da T_g na amostra oxipropilada é atribuída ao polímero adicionado à superfície da CB, e não tem nenhuma contribuição das cadeias de moléculas de celulose. Comparando-se os difratogramas de raios-x (não apresentados aqui) das amostras CB e CBOE, pôde-se verificar a preservação da estrutura cristalina original da CB, porém com a realização da oxipropilação, houve uma redução do índice de cristalinidade de 94,5% da CB para 79,8% para CBOE. Isto se deve a presença do poli óxido de propileno, que quando enxertado na superfície das fibras promove uma redução parcial da estrutura cristalina original da CB. Conclui-se, porém, que apesar da redução da cristalinidade, a estrutura da CB foi preservada. Através das micrografias de MEV da celulose bacteriana (CB), Fig. 2a, e celulose bacteriana oxipropilada extraída com hexano (CBOE), Fig. 2b, foi possível observar a presença de uma camada termoplástica envolvendo a celulose bacteriana após a oxipropilação.

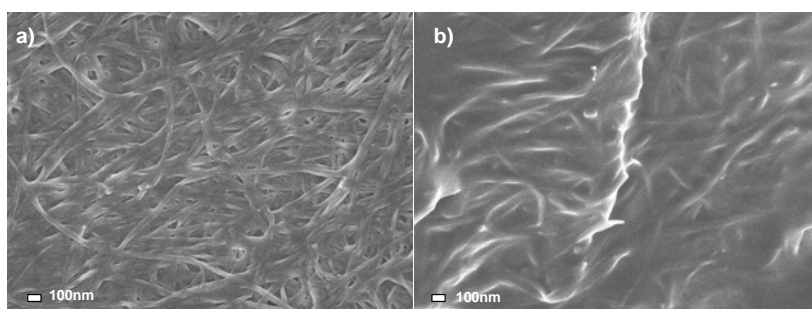


Figura 2 – Micrografias de MEV da (a) CB e (b) CBOE. (Aumento 30000 X).

Ao comparar as duas micrografias apresentadas na Fig. 2 verificou-se que a estrutura da celulose bacteriana foi preservada mesmo após a oxipropilação [8, 12, 13], confirmando os dados obtidos nas análises de raios-x, pois houve apenas modificação da superfície, crescendo uma camada de polímero termoplástico nessa superfície, a qual fará o papel da matriz no compósito resultante. Este compósito terá o reforço (que são as fibras) ligado quimicamente ou covalentemente à matriz (poli óxido de propileno) e devido a isto, apresentará melhores propriedades mecânicas [2, 4, 14, 15].

Conclusões

A oxipropilação da celulose bacteriana vem sendo estudada como uma maneira possível de ampliar o leque de aplicações dessa fonte renovável. A transformação parcial da celulose bacteriana



através da inserção de uma camada de polímero termoplástico na sua superfície, estando ligados quimicamente, foi realizada com sucesso por um processo livre de solventes sem necessidade de procedimentos de separação extra ou purificação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES/PROAP e FAPESP pelo apoio financeiro e por disponibilizar o portal de periódicos, ao CNPq pelo apoio financeiro através do “Projeto Casadinho”, Convênio UFU/UFG/UFMS (620181/2006-0) e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. E.A.B. da Silva, M. Zabkova, J.D. Araújo, C.A. Cateto, M.F. Barreiro, M.N. Belgacem, A.E. Rodrigues. *Chem. Eng. Reas. And Desig.* 2009, 87, 1276.
2. H.S. Barud, J.L. Souza, D.B. Santos, M.S. Crespi, C.A. Ribeiro, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro. *Carbohydr. Polym.* 2011, 83, 1279.
3. S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, , N. Murali. *Energ. Fuels* 2006, 20, 1727.
4. G.F. Perotti, H.S. Barud, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, V.R.L. Constantino. *Polymer.* 2011, 52, 157.
5. J. W. C. Gao, Y. Zhang, Y. Wan. *Mater. Scien. Eng. C*, 2010, 30, 214.
6. C.J. Grande, F.G. Torres, C.M. Gomez, O.P. Troncoso, J. Canet-Ferrer, J. Martínez-Pastor. *Mater. Scien. Eng.* 2009, C, 29, 1098.
7. D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn. *Angew Chem Int Edit* 2005;44, 3358.
8. A. J. de Menezes, D. Pasquini, A. A. S. Curvelo, A. Gandini. *Biomacromolecules.* 2007, 8, 2047.
9. J.-A. Han, J.N. BeMiller. *Carbohydr. Polym.* 2006, 64, 158.
10. C. Pavier, A. Gandini. *Polymers.* 2000, 42, 13.
11. M. Evtiouguina, A. Barros-Timmons, J.J. Cruz-Pinto, C. Pascoal Neto, M.N. Belgacem, A. Gandini. *Biomacromolecules* 2002, 3, 57.
12. L. Serrano, M. G. Alriols, R. Briones, I. Mondragón, J. Labidi. *Eng. Chem. Resea.* 2010, 49, 1526.
13. A.J. de Menezes, D. Pasquini, A.A.S. Curvelo, A. Gandini. *Carbohydr. Polym.* 2009, 76, 437.
14. A.J. de Menezes, D. Pasquini, A.A.S. Curvelo, A. Gandini. *Cellulose.* 2009, 16, 239.
15. A. Gandini, A.A.S. Curvelo, D. Pasquini, A.J. de Menezes. *Polymer.* 2005, 46, 10611.