

OBTENÇÃO DE POLIELETRÓLITOS DERIVADOS DE ÓLEO VEGETAL ATRAVÉS DE DIFERENTES FORMAS DE SÍNTESE E ESTUDO PRELIMINAR DE SUAS PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO

Quelen B. Reiznautt^{1*}, Bruna Girelli¹, Silene P. da Silva¹, Dimitrios Samios¹.

¹Departamento de Físico-Química - UFRGS – RS (quelenreiznautt@yahoo.com.br)

Resumo– Neste trabalho utilizou-se o óleo de girassol para a obtenção de sistemas poliméricos solúveis em água. Dois modos diferentes de obtenção destas estruturas foram efetuados. A primeira delas foi através da reação com NaOH em meio aquoso e a segunda usando terc-butóxido de potássio na presença de terc-butanol. O polieletrólito derivado do maior nucleófilo mostrou menor CMC indicando que problemas de clivagem das ligações ésteres internas foram minimizadas. As caracterizações das estruturas em solução aquosa se deram por técnicas de espalhamento de luz e espalhamento de raios-X. A concentração micelar crítica dos diferentes sistemas foi determinada através de espalhamento de luz e medidas de condutividade.

Palavras-chave: polieletrólitos, concentração micelar crítica, óleo de girassol

Introdução

O uso de recursos renováveis tais como óleos vegetais têm atraído atenção devido ao grande potencial na produção de novos materiais. O óleo de girassol foi escolhido como matéria-prima para este trabalho devido a sua composição de ácidos graxos, rico em ácido linoléico, o qual possui 18 carbonos e duas insaturações.

Neste trabalho utilizou-se o óleo de girassol para a obtenção de sistemas poliméricos solúveis em água. Dois modos diferentes de obtenção destas estruturas foram efetuados. A primeira delas foi através da reação com NaOH em meio aquoso e a segunda usando terc-butóxido de potássio na presença de terc-butanol.

A caracterização das estruturas químicas se deu por Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C. A caracterização em solução foi realizada através das técnicas de espalhamento de luz e espalhamento de raios-X. O estudo via espalhamento de luz permite obter valiosas informações em um nível molecular coletivo ou de apenas uma cadeia polimérica, permitindo a determinação da massa molar, forma e dimensões da partícula. Além disso, concentração micelar crítica foi determinada através de espalhamento de luz e medidas de condutividade.

Parte Experimental

A reação de transesterificação se deu segundo a metodologia TDSP [1]. As reações de epoxidação e de abertura do anel epóxido para formação dos oligômeros de ésteres são descritas na literatura. [2]

Síntese do polieletrólito 1 (PE1):

As estruturas de polieletrólito foram alcançadas a partir da reação dos oligômeros de éster com NaOH em meio aquoso, ocorrendo remoção dos grupos metila com formação de poliésterato. A quantidade de 8,0988 g da amostra de polímero foi reagida com 0,5636 g de NaOH em 40 mL de água em balão equipado com refluxo e agitação magnética à temperatura ambiente, por 0,5 horas. A estrutura solúvel foi separada do meio aquoso por precipitação com solução saturada de NaCl. Após separação do produto, o processo de lavagem consistiu em dissolver o PE em água e precipitar novamente com solução saturada de NaCl. O processo de lavagem foi repetido aproximadamente três vezes, até que o sobrenadante atingisse pH 7, indicando a remoção do NaOH residual. O produto foi seco em estufa até massa constante e mantido em dessecador. A caracterização da estrutura química do produto foi realizada por FTIR com transformada de Fourier e RMN de ¹H. A avaliação do comportamento em solução aquosa se deu por medidas de condutividade e pelas técnicas de SLS, SLS e SAXS.

Síntese do polieletrólito 2 (PE2):

Na análise da síntese dos polieletrólitos obtidos anteriormente (P1) chegou-se a conclusão de que a reação com NaOH em meio aquoso levaria a clivagem do polímero pelo ataque do hidróxido não apenas nas terminações de ésteres, mas também ao grupamento éster interno do polímero. Dessa forma outra forma de síntese foi pensada onde o polímero do óleo de girassol reagiu com terc-butóxido de potássio (t-buOHK), tendo o terc-butanol como solvente. A reação se deu com t-buOHK em excesso. Primeiramente dissolveu-se 0.9298 g de t-buOHK em 35 mL de álcool e a seguir

adicionou-se o polímero. A reação se deu sob agitação e a temperatura ambiente por 1 hora. A medida que a reação presseguia a solução foi se tornando mais esbranquiçada indicando a passagem do polímero para a solução alcoólica e sua saturação. Após uma hora testou-se a solubilidade do material obtido em água, o qual mostrou rápida solubilidade. O material sólido obtido foi separado do sobrenadante e seco a vácuo a temperatura ambiente até peso constante para posterior análise. O sobrenadante também foi reservado para análises posteriores, como CG-MS. Os dados de CG-MS ainda estão sendo analisados.

Caracterização das Amostras

A caracterização das estruturas obtidas em cada uma das etapas de reação foi realizada utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C . Os polieletrólitos produzidos neste trabalho foram analisados em solução aquosa através das técnicas de Condutividade elétrica, Espalhamento de Luz Estático (SLS), Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Espalhamento de Raio-X a baixos ângulos (SAXS). Abaixo uma fundamentação teórica sobre as técnicas de espalhamento. As medidas de condutividade foram realizadas com o condutivímetro Metrohm, modelo 712, com condutivímetro com constante de célula igual 0,1/cm à temperatura de 25 °C. Foram adicionados à cela condutimétrica cerca de 25mL da água usada no preparo das soluções e a seguir as diferentes soluções. Para cada uma das soluções analisadas foram arrecadadas três medidas de condutividade após 2, 4 e 6 minutos em contato com a cela.

Resultados e Discussão

Preparação e caracterização dos produtos intermediários das reações de preparação dos oligômeros de ésteres.

Partindo-se do óleo de girassol, realizou-se a reação de transesterificação. A reação de transesterificação foi confirmada pelo desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos em $\delta = 4,0-4,4$ ppm. O aparecimento do deslocamento químico em $\delta = 3,65$ ppm no espectro dos metil-ésteres, referente aos prótons do grupo metila de éster, confirmam que ocorreu a transesterificação. Os prótons dos carbonos insaturados aparecem em aproximadamente $\delta = 5,33$ ppm. As reações de epoxidação foram confirmadas pelos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C através do desaparecimento do deslocamento químico em $\delta = 5,3$ ppm e desaparecimento dos sinais em $\delta = 127 - 130$ ppm, respectivamente, referentes aos carbonos insaturados, indicando que as duplas ligações foram convertidas completamente. Os carbonos dos anéis epóxidos são observados em $\delta = 53 - 57$ ppm. Os oligômeros de ésteres mostraram no espectro de RMN ^1H um sinal em $\delta = 4,97$ ppm referente aos grupos $-\text{CH}$ das cadeias de metil-ésteres ligados ao anidrido e em $\delta = 1,77$ e 2,05 ppm dos grupos $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente, do anel ciclohexano do anidrido adicionado às cadeias de éster. A formação dos grupos carboxilatos tanto na síntese do PE1 quanto na síntese do PE2 foi confirmada pela técnica de FTIR através do aparecimento do pico em aproximadamente 1558 cm^{-1} [3].

Caracterização em solução aquosa do PE1 através das técnicas de SLS, DLS, condutividade e SAXS.

Para os experimentos de espalhamento de luz dinâmico foram utilizadas 31 soluções com diferentes concentrações, partindo de $5,1 \cdot 10^{-4}\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ até $2.43000\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ nos ângulos de 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 e 145°.

Com o propósito da determinação da CMC, foram realizadas medidas de intensidade de luz espalhada a 90° (I_{90°) de soluções aquosas do polieletrólito com diferentes concentrações. Estas medidas se deram através da técnica de DLS. Estas medidas são mostradas na Fig. 1.

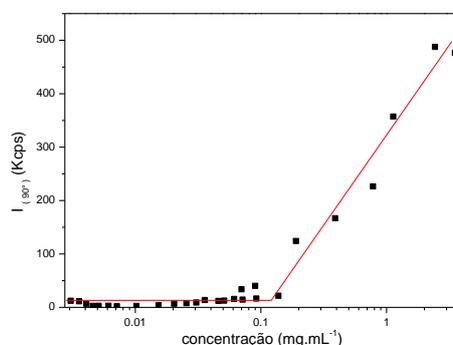


Figura 1. Intensidade de luz estática espalhada a 90° em função da concentração das soluções aquosas de PE1.

Analisando a Figura acima se observa que as intensidades de luz espalhada das soluções entre $5,1.10^{-4}$ até aproximadamente $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ variam pouco e que a partir disso ocorre um aumento brusco de intensidade espalhada com o aumento da concentração. A concentração a partir da qual ocorre esta mudança de comportamento ($0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$) foi assinalada como a CMC do sistema em estudo. A intensidade de luz espalhada é usada para a determinação da CMC de diferentes sistemas. No entanto, a técnica de espalhamento de luz ainda não é consagrada para essa finalidade. Por esse motivo a CMC também foi determinada por medidas de condutividade (σ). A Fig. 2 mostra os dados das medidas de condutividade elétrica em função da concentração das soluções aquosas do PE1.

Analisando os dados de condutividade pode-se observar que estão de acordo com os dados de espalhamento de luz, os quais indicam uma CMC em aproximadamente $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Funções de correlação foram determinadas através da técnica de DLS. Para a determinação dos tempos de relaxação foram usados os decaimentos exponenciais de oito soluções, cujas concentrações foram: $0,07000$, $0,09000$, $0,19000$, $0,39000$, $0,78000$, $1,13000$, $2,43000$ e $3,50000$. Tais soluções foram escolhidas por mostrarem funções bem definidas e suas intensidades de espalhamentos serem superiores a 30 Kcps em todos os ângulos estudados (30° , 45° , 60° , 75° , 90° , 105° , 130° , 145° e 180°).

Os coeficientes de difusão a diluição infinita (D_0) referente aos maiores e menores tempos são $9,907.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ e $2,738.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, respectivamente. O raio hidrodinâmico calculado usando os valores e D_0 , a partir da equação de Stokes-Einstein foram 64 nm e 22 nm , respectivamente.

A Fig. 2 apresenta os padrões de espalhamento das soluções aquosas de PE1. Para as amostras analisadas, os gráficos de Guinier não foram obtidos devido aos valores de q limite que a aproximação exige.

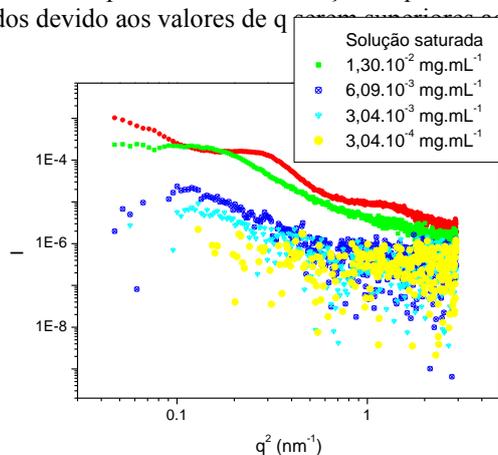


Figura 2. Padrões de SAXS das soluções aquosas com diferentes concentrações do PE1, obtidos a 20°C .

Analisando os perfis de SAXS observamos que a amostra mostrada em amarelo, de concentração bem abaixo da CMC não apresenta nenhuma relação de periodicidade como era de se esperar. Aumentando dez vezes a sua concentração, mesmo abaixo da CMC pode-se observar o início da formação de organização a qual demonstra um espalhamento mais nítido a $1,30.10^{-2} \text{ mg.mL}^{-1}$, acima da CMC. Nesta amostra nos menores valores de q observa-se o aparecimento de gomos. Perfis deste tipo sugerem a presença de agregados esféricos, o que corrobora os dados obtidos por DLS E SLS. Já a amostra de solução saturada apresenta padrões de SAXS que mostram picos que indicam o início de uma relação de periodicidade entre si, indicando a presença de mesofases, as quais ainda não estão bem definidas.

Caracterização em solução aquosa do PE2 através da técnica de condutividade.

Soluções de concentrações semelhantes aos de PE1 foram preparadas para o PE2. Observou-se que os dados de condutividade apresentam uma descontinuidade em aproximadamente $0,02 \text{ mg.mL}^{-1}$, a qual é atribuída a concentração de agregação crítica. Posteriormente serão realizadas medidas de intensidade de luz espalhada a 90° através da técnica de Espalhamento de Luz Estático com o intuito de comparar a CMC obtida através de outra técnica. Todas as soluções preparadas para as medidas de condutividade, mostradas na figura acima são de fácil dissolução.

Conclusão

Dados de FTIR indicam que o uso de NaOH, o qual ataca as extremidades do polímero clivando as ligações ésteres e formando estearato, também ataca algumas ligações éster internas entre o anidrido e a cadeia do epóxi-éster, levando a uma diminuição da massa molecular. O PE1, sintetizado com NaOH, mostrou CMC de aproximadamente $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ e o PE2 sintetizado com terc-butóxido de potássio, mostrou CMC de aproximadamente $0,02 \text{ mg.mL}^{-1}$. Estes dados isoladamente nos indicam que o uso do nucleófilo maior (ion terc-butóxido) provavelmente diminuiu a clivagem da cadeia de oligômero e assim, um material de maior massa molecular tem sua CMC diminuída ou, ainda, que na mesma concentração, acima de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, o polieletrólito sintetizado com maior nucleófilo apresenta agregados

12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

maiores, provavelmente até uma certa concentração chamada de concentração de agregação crítica, a qual é inerente de cada material. Quando se utiliza um nucleófilo maior, como o terc-butóxido de potássio, o ataque aos grupamentos ésteres externos são favorecidos em relação às ligações internas devido ao impedimento estérico causado pelo volume sal de potássio. Isso gera menos clivagem entre as cadeias de epóxi-ésteres e anidrido gerando estruturas eletrolíticas de maior massa molecular.

Agradecimentos

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

Referências

1. D. Samios; F. Pedrotti; A. Nicolau; Q.B. Reiznautt; D.D. Martini; F.M. Dalcin. *Fuel Processing Technology*. 2009, 90, 599.
2. Q.B. Reiznautt; I.T.S. Garcia; D. Samios. *Materials Science and Engineering C*. 2009, 29, 2302.
3. R.M. Silverstein; G.C. Bassler; T.C. Morrill in *Identificacao Espectrometrica de Compostos Organicos*; Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1991; vol. 2, 40-200.