

## ESTUDO DA INTERAÇÃO DE POLÍMEROS OBTIDOS DO ÁCIDO OLEICO COM COMPOSTO METÁLICO

Silene P. da Silva<sup>1\*</sup>, Danielle C. de Moraes<sup>1</sup>, Harumi Otaguro<sup>1</sup>, Dimitrios Samios<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química – UFRGS

Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM)  
Av. Bento Gonçalves, 9500, 105, Sector 6. CEP91501-970, Porto Alegre – RS

\*(silene.ufrgs@gmail.com)

**Resumo** – Este estudo reporta sobre o uso de polímeros obtidos a partir do ácido oleico e sua respectiva interação com nanopartículas de óxido de ferro. A obtenção do polímero pela epoxidação das ligações duplas do ácido oleico foi analisada através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) ao se comparar com os espectros do ácido oleico (AO) puro e do epóxido do ácido oleico (EAO). A síntese da nanopartícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi comprovada pela análise de Difração de Raios-X (DRX) que apresentou os planos cristalográficos de reflexão característicos da estrutura da magnetita. Enquanto que a verificação da interação dos polímeros de ácido oleico com as nanopartículas foi obtida pela compatibilidade destas por um líquido apolar, análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostraram a interação química entre os compostos.

**Palavras-chave:** Polímeros de Ácido Oleico, compostos metálicos, nanopartículas de ferro.

### Introdução

Visando a redução do impacto ambiental causado por produtos oriundos do petróleo, novos materiais vêm sendo sintetizados a partir de recursos renováveis. O intuito da obtenção destes novos produtos origina do aumento gradativo do preço do petróleo, da diminuição de suas reservas, bem como da preocupação com o meio ambiente. Dentre estes novos materiais estão os polímeros, que além da vantagem de suas fontes serem renováveis e de baixo custo, podem apresentar propriedades semelhantes aos dos polímeros convencionais.

As matérias-primas renováveis utilizadas para a síntese destes polímeros têm sido os ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais, que até então vinham se destacando na produção de surfactantes, biocombustíveis, lubrificantes e cosméticos [1]. No caso dos óleos vegetais, um de seus principais constituintes é o ácido oleico (AO). Este ácido graxo pode ser encontrado em grande quantidade nos óleos de oliva e canola. O crescente interesse por ele, como lubrificante, tem ocorrido devido a sua alta viscosidade, baixa volatilidade e boa lubrificidade. Além disso, por ser atóxico e biodegradável. Porém, recentes estudos tem mostrado uma diferente aplicação para este ácido, como surfactante para o recobrimento de partículas de óxido de ferro, atuando como agente estabilizante.[2]

As nanopartículas de óxido de ferro, também conhecidas como magnetita, têm sido amplamente aplicadas em imagens de ressonância magnética, diagnósticos, separação de células magnéticas e hipertermia, por causa de suas propriedades superparamagnéticas.[3] Devido à hidrofiliabilidade destas partículas, elas tornam-se aptas a interagirem com meio aquoso, porém são incompatíveis com líquidos orgânicos.[2] Assim, estudos vêm sendo desenvolvidos para aprimorar a solubilidade das nanopartículas de ferro em meio apolar através do uso de ácido oleico impedindo a aglomeração destas partículas.

O princípio deste trabalho está baseado neste contexto, na qual foi desenvolvido um estudo da obtenção de polímeros obtidos do ácido oleico e sua interação com compostos metálicos, dentre eles o óxido de ferro, com intuito de recobrir as nanopartículas com o polímero, semelhante ao processo já estudado com o ácido oleico.

### Parte Experimental

#### Epoxidação do Ácido Oleico

A reação de epoxidação do ácido oleico ocorreu pela adição de ácido fórmico gerado *in situ*, tolueno e peróxido de hidrogênio. A razão molar do peróxido de hidrogênio/tolueno/ligações duplas presentes no ácido oleico foi de 20/2/1. O procedimento se sucedeu pela mistura do ácido oleico, ácido fórmico e tolueno. Em seguida, foi adicionado peróxido de hidrogênio gota a gota por 1h, sob refluxo e agitação constante. Ao fim da adição de peróxido de hidrogênio a temperatura foi elevada até 80°C. Quando a temperatura tornou-se estável, a reação foi mantida por 2h 30min. Após este período, o aquecimento foi desligado deixando-se reagir por 10min com bissulfito de sódio 10%. As

fases foram separadas em um funil de separação. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica, na qual continha o epóxido, foi lavada com água destilada algumas vezes. Para a retirada da umidade foi adicionado sulfato de sódio e deixado por 24h. Após este tempo, o secante foi filtrado e obtido o ácido oleico epoxidado (AOE).

### *Polimerização do Ácido Oleico Epoxidado*

A reação de polimerização foi realizada através da mistura do ácido oleico epoxidado (AOE), obtido na fase anterior, anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina, adicionados estequiometricamente. Os reagentes foram agitados por 3h a uma temperatura de 150°C. Ao cessar a agitação o produto foi obtido.

### *Síntese do Óxido de Ferro*

Uma solução de 1M de cloreto de ferro (III) hexahidratado foi misturada a uma solução de 2M de cloreto de ferro (II) tetra hidratado. Em seguida, foi adicionado 0,7M de solução aquosa de amônia e a mistura foi mantida sob agitação mecânica por 30 min. Transcorrido o tempo, um precipitado preto foi formado e este foi lavado com água destilada. Após a lavagem, o precipitado foi separado por sedimentação magnética. [4]

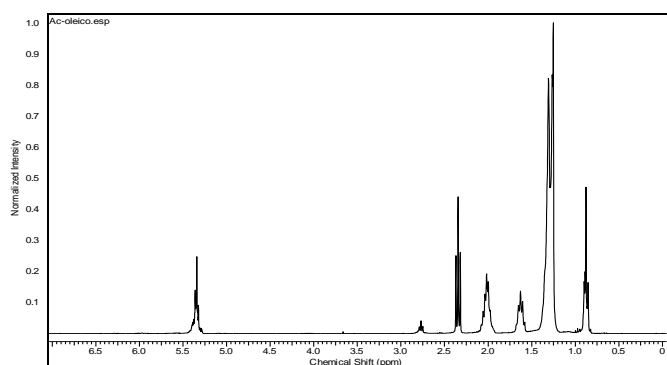
### *Interação Polímero e Composto Magnético*

O polímero do ácido oleico foi solubilizado em tolueno e uma dada quantidade de óxido de ferro foi adicionada. Misturou-se os compostos sob agitação mecânica e ultrassom por 30min a 60°C. Após, foi obtida uma solução escura da mistura do polímero solubilizado e nanopartículas de óxido de ferro.

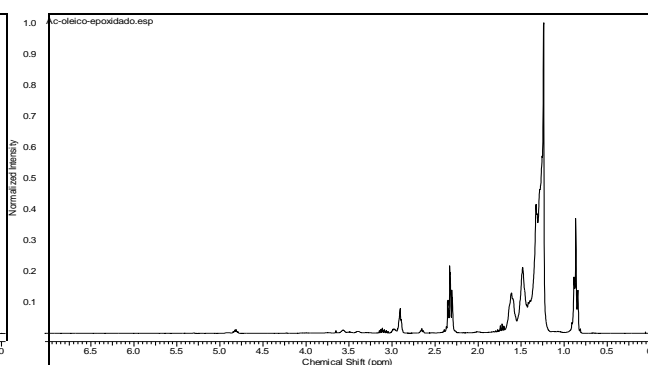
## Resultados e Discussão

### *Caracterização do Polímero do Ácido Oleico*

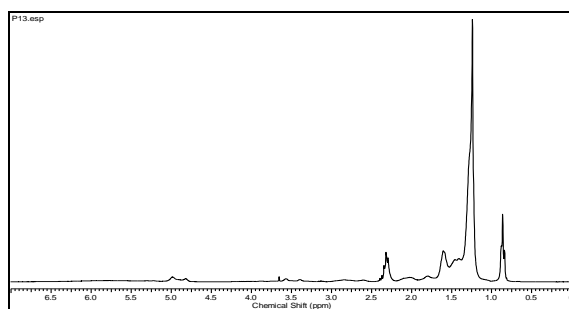
A caracterização polimérica foi realizada a partir da análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  das Fig. 1 e Fig. 2, comprovaram a epoxidação do ácido oleico, visualizadas pelo desaparecimento do pico em 5,3 ppm, referentes aos hidrogênios ligados ao carbono da dupla ligação da cadeia do Ácido Oleico (AO) (Fig. 2). Além disso, surge um novo sinal no espectro do epóxido em 2,9-3,1 ppm referentes aos prótons epoxidílicos. A Fig. 3 mostra a formação do polímero pelos respectivos sinais apresentados e principalmente em 4,98 ppm, referente à abertura do anel epoxidílico e ligação do anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.



**Figura 1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do AO.



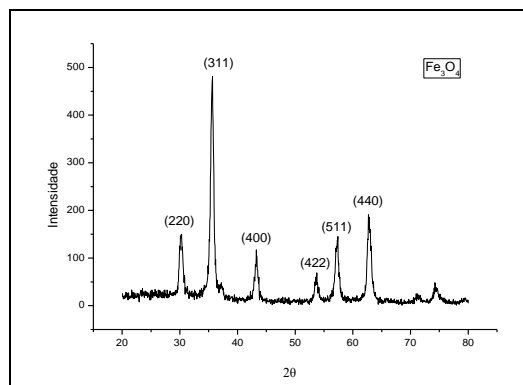
**Figura 2.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do EAO.



**Figura 3.** Polímero do Ácido Oleico (PAO).

### Caracterização das nanopartículas de óxido de ferro

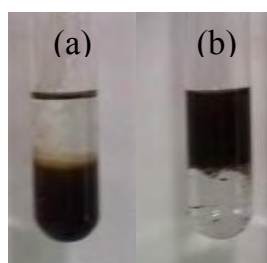
A análise de difração de Raios-x confirmou a existência das partículas de óxido de ferro como mostrado na figura abaixo. O difratograma apresentou valores de  $2\theta$  em  $30.3^\circ$ ,  $35.7^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $53.6^\circ$ ,  $57.4^\circ$  e  $62.6^\circ$  referente aos planos cristalográficos de reflexão atribuídos à estrutura cristalina da magnetita, respectivamente, (220), (311), (400), (440), (531) e (533). [5]



**Figura 4.** Espectro de DRX Oxido de ferro.

### Caracterização Polímero de Ácido Oleico com nanopartículas de ferro

A interação do polímero com óxido de ferro pode ser comprovada através de testes de solubilidade. A nanopartícula de ferro sintetizada, devido ao seu comportamento polar, se solubilizou facilmente em água. No tubo de ensaio (a), com nanopartículas suspensas em água (fase inferior) ao se adicionar tolueno (fase superior) foi observado que as nanopartículas permaneciam na fase aquosa, mesmo após agitação do tubo. Porém, quando as nanopartículas estavam em um meio com polímero/tolueno tubo (b), foi observado que após a inserção de água (fase inferior), as fases foram separadas e o óxido de ferro permaneceu na parte apolar (tolueno+polímero). Isto indica que foi possível recobrir as estruturas das nanopartículas de ferro com o polímero, tornando-o apolar.



**Figura 5.** Solubilidade das nanopartículas de ferro (a) em água e (b) em tolueno.

O espectro de infravermelho da Fig. 6 mostra as bandas características do PAO em  $1735\text{ cm}^{-1}$  referente à carbonila, em  $1220$  e  $1170\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-O-C do grupo éster e uma banda intensa entre  $3100$ - $3600\text{ cm}^{-1}$  que diz respeito ao estiramento OH da cadeia do ácido oleico. A Fig. 7 mostra as mesmas bandas referentes ao polímero, mas pouca diferença é notada após a inserção das nanopartículas de ferro. A banda característica destas partículas é observada em  $585\text{ cm}^{-1}$ , o que não sendo o caso deste espectro. Porém, pode-se notar uma intensificação na banda de  $730\text{ cm}^{-1}$  que não é comum nos polímeros de ácido oleico, como também o aparecimento de uma pequena banda em  $461\text{ cm}^{-1}$ . Estes não são dados conclusivos, mas podem ser considerados indicativos, pois as poucas bandas que aparecem num espectro da magnetita são vistos nesta região. Além disso, a concentração das nanopartículas em relação ao polímero pode não ter sido suficiente para detecção do espectro, com uma banda de intensidade considerada, apesar da observação a olho nu.

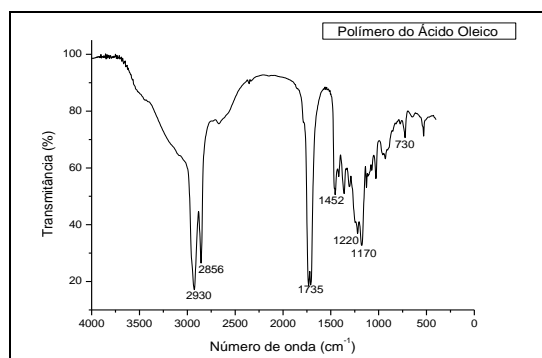


Figura 6. Infravermelho do PAO.

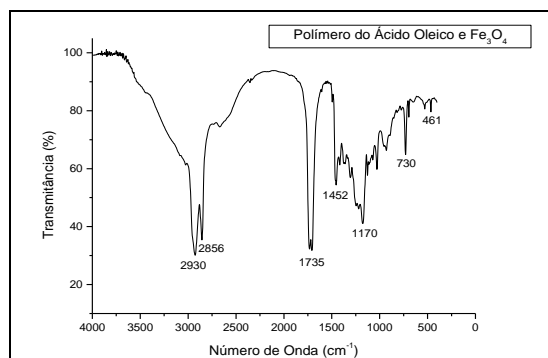


Figura 7. Infravermelho do PAO com óxido de ferro.

A análise de DSC mostrou as  $T_g$ 's respectivas do polímero puro amorfo e deste com as nanopartículas de ferro. O polímero puro apresentou uma  $T_g$  em torno de  $-18,23^\circ\text{C}$  enquanto o polímero com o óxido de ferro uma  $T_g$  de  $-36,77^\circ\text{C}$ . Através destes dados foi possível evidenciar o deslocamento da  $T_g$  para temperaturas inferiores, mostrando que as nanopartículas ao interagirem com o polímero atuaram como um plastificante, pois moléculas de baixa massa molecular se alojam entre as cadeias poliméricas afastando umas das outras, dispersando-as melhor, diminuindo as forças de atração intermoleculares secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias, reduzindo a  $T_g$ . Outro aspecto importante foi a presença de um pico endotérmico entre 10 e  $15^\circ\text{C}$  indicando certa organização, ou seja, as nanopartículas podem estar atuando como centros de nucleação de uma região cristalina, ressaltando uma interação entre as duas fases (polímero/nanopartícula metálica).

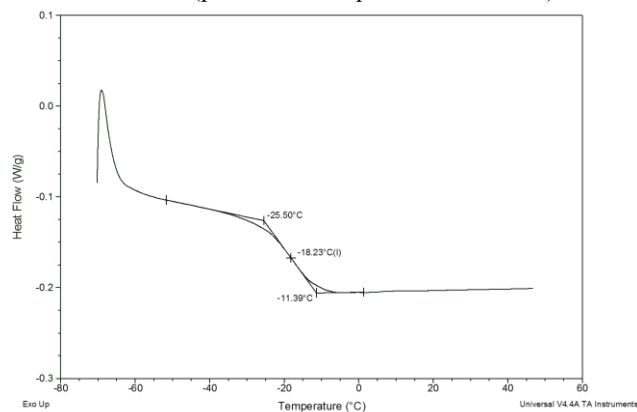


Figura 8. DSC do Polímero do Ácido Oleico.

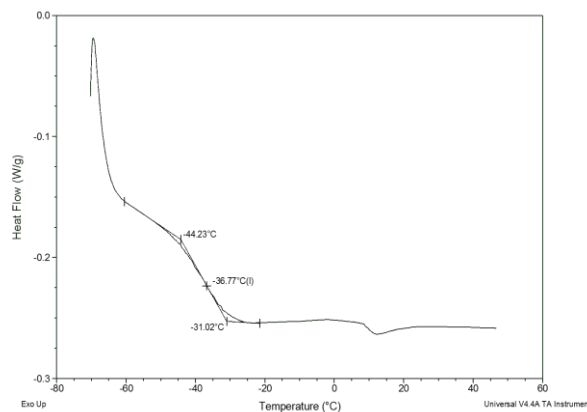


Figura 9. DSC do PAO com óxido de ferro.

## Conclusão

Os resultados preliminares deste trabalho mostraram que foi possível interagir as nanopartículas de óxido de ferro com o polímero derivado do ácido oleico. O recobrimento das nanopartículas ocorreu de maneira semelhante ao do ácido oleico puro, e isto pode ser observado pela passagem das nanopartículas de um meio polar para um apolar. Os dados de infravermelho mostraram um indicativo da presença do óxido de ferro no polímero, assim como o DSC comprovou tal interação química devido à redução da temperatura de transição vítrea do polímero ao se acrescentar o óxido de ferro.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERGS pelo apoio financeiro, bem como ao CECOM pela infraestrutura concedida para o desenvolvimento do trabalho.

## Referências

1. A. Nicolau, R. Martignago, E. A. Martini, D. S. Martini, D. Samios, *Mater. Sci. Eng.C* 2010, 30, 951.
2. S. Gyergyek, D. Makovec, M. Drogenik, *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 354, 498.
3. M. Omer, S. Haider, S.-Y. Park, *Polym.* 2011, 52, 91.
4. I. J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M. J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, *J. Magn Magn Mater.* 2004, 284, 145.
5. W.L. Tan, M. Abu Bakar *J. Alloys Compounds* 2013, 561, 40.