Desenvolvimento de nanopartículas poliméricas a partir de recursos renováveis. Polimerização de óleos vegetais via reações de Metátese em Miniemulsão

Reação ADMET de um derivado do Óleo de Mamona em Sistemas Heterogêneos

Autores: Lucas Joshua Pires | pires11d@hotmail.com

Orientador: Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo | pedro@enq.ufsc.br

1) Introdução

A utilização de óleos vegetais como matéria-prima renovável na indústria de polímeros mostra potencial para substituir o uso de compostos oriundos do petróleo.

Além da possibilidade do uso de pouco ou nenhum solvente orgânico, caracterizando-se como um sistema ambientalmente amigável, as reações em sistemas heterogêneos permitem a obtenção de partículas com características únicas e de grande interesse comercial. Neste projeto, são realizadas reações de polimerização via metátese de dieno acíclico (ADMET) em suspensão e dispersão.

O monômero utilizado é o 1,3-propileno diundec-10enoato, este sintetizado a partir do óleo de mamona, o que confere caráter renovável e biodegradável ao polímero obtido.

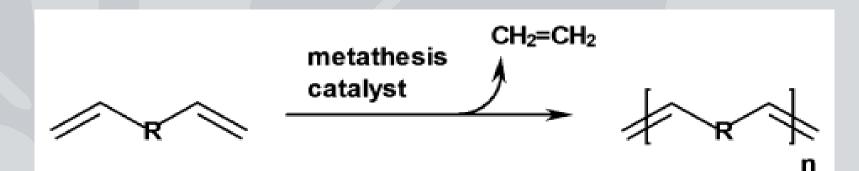


Figura 1 – Exemplo de reação ADMET (Acyclic Diene METathesis) Fonte: MEIER, 2011 (adaptado)

2) Materiais e Métodos

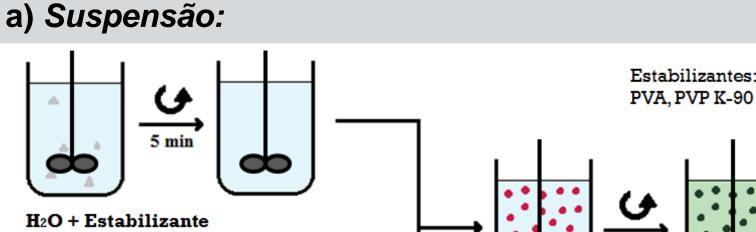
2.1. Materiais: Ácido 10-undecenóico, 1,3-propanodiol, ácido p-toluenosulfônico e tolueno foram utilizados na reação de preparo do monômero. Para a purificação, óxido de alumínio básico, sílica gel, sulfato de magnésio anidro, hexano e éter dietílico foram usados. PVA (Mw~6kDa) e PVP K-90 foram utilizados como estabilizantes. O catalisador de escolha foi o complexo metal-carbeno *Grubbs de 1ª geração* (G1). Clorofórmio foi utilizado como co-solvente; e água destilada, metanol e álcool etílico absoluto como meio contínuo das reações. Todos os materiais foram usados como recebidos, sem nenhum pré-tratamento.

2.2. Preparo do monômero: Ácido 10-Undecenóico em excesso, 1,3-propanodiol e ácido ptoluenossulfônico foram adicionados a um balão volumétrico equipado com agitação magnética, aquecimento e aparato Dean-Stark e deixados à 150°C por 3h. Tolueno foi adicionado como solvente, e a mistura aquecida até o refluxo. Água foi coletada como subproduto e, após o término da reação, a mistura foi resfriada e purificada.

Figura 2 – Reação de síntese do monômero 1,3-propileno diundec-10-enoato.

2.3. Reações de polimerização ADMET:

Todos os ensaios foram feitos sob as condições de agitação magnética, em banho de óleo, na temperatura de 85°C, utilizando um balão de fundo redondo de 50mL com duas bocas como reator. Após as reações, era realizada uma precipitação qualitativa do polímero em metanol a frio (5°C), para fins de isolamento do mesmo e posteriores análises de caracterização.



H₂O + Estabilizante

t = 3h
T = 85°C

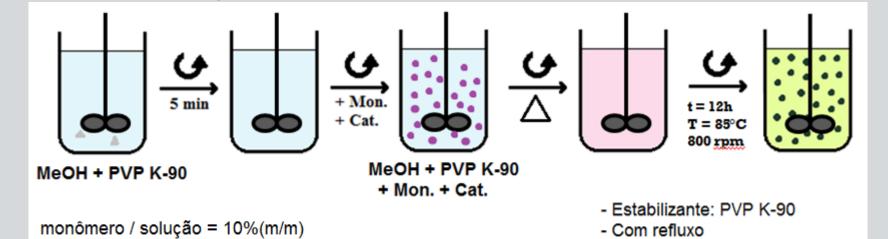
Concentração de CHCl₃ em relação à fase orgânica: 3% (m/m)

Cat. + CHCl₃

Cat. + CHCl₃ + Mon.

Figura 3 – Esquema do preparo das suspensões

b) *Dispersão:* Apesar da baixa solubilidade e do catalisador no meio, analogamente à reação em massa, com o aumento da temperatura o sistema se torna homogêneo.



- 1.0%mol de G1 em relação ao

Figura 4 – Esquema do preparo das dispersões

PVP K-90 / monômero = 0.2% (m/m)

c) Massa (bulk): Para fins comparativos, foi realizado apenas um experimento em massa, contendo somente monômero e catalisador, em um vial de fundo cônico de 3 mL com septo para liberação de eteno (subproduto). Condições: agitação magnética de 350rpm à temperatura de 85°C, 0.5mol% de G1.

3) Resultados e Discussão

NOTA: As análises de massa molar foram realizadas pela técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC). Foi utilizado um microscópio óptico com seletor de resolução, para a visualização das suspensões e dispersões. Com o software SizeMeter 1.1, foi possível a contagem e o cálculo estatístico do diâmetro médio de partícula, dado um objeto-escala medido com um paquímetro.

Reações ADMET em Suspensão e Dispersão:

As reações em suspensão obtiveram resultados excelentes, com pouca/nenhuma coalescência e grande quantidade de polímero precipitado (em metanol).

Já as em dispersão apresentaram coalescência das partículas pouco tempo depois do término da reação, característica de que há uma quantidade significativa de monômero residual (não convertido) facilitando a adesão das partículas entre si.

Tabela 1 – Reações de ADMET em suspensão, massa e dispersão

Reação	G1*	Estab.	Refluxo	Agitação	DP (µm)	Mn	Mw
S#1	0.5%	PVA	Com	1200rpm	96	1487	2231
S#4	0.5%	PVA	Com	500rpm	-	-	-
S#3	1.0%	PVA	Com	1200rpm	117	1679	2709
S#2	1.0%	PVA	Sem	1200rpm	204	1867	3052
S#6	1.0%	PVA	Sem	800rpm	116	1551	2248
S#5	1.0%	PVP K-90	Sem	800rpm	-		-
M#1	0.5%	-	Sem	350rpm	-	2190	5340
D#1	0.5%	PVP K-90	Com	800rpm	-	1583	1234

*: porcentagem molar em relação ao n° de mols de monômero Massas molares (Mn, Mw) em g/mol (S = suspensão, M = massa, D = dispersão)

Em S#2 foi adicionado 5g de etanol após as 3h de reação na temperatura de 85°C. A adição foi inicialmente não proposital (o objetivo era repor a água evaporada), mas acabou contribuindo para um aumento na estabilidade do sistema e no tamanho das partículas obtidas.

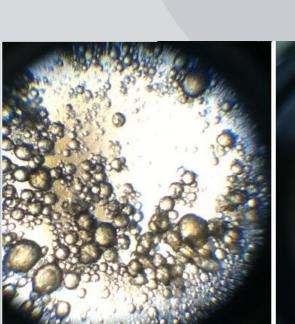
Ao final das outras reações foi padronizado, portanto, a adição de 5g de etanol em cada *vial*.

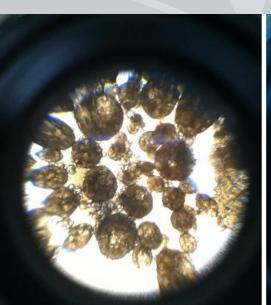
Em S#4, como a agitação estava menor, ocorreu a coalescência visível das partículas poucos minutos após o fim da reação. Concluiu-se então que agitação na faixa de 500rpm não é suficiente para manter o sistema.

A única reação feita com PVP-K90 (S#5) apresentou grande coalescência, desta vez associada à ineficácia do estabilizante.

4) Conclusão

- Reações com maior carga de catalisador (1.0%mol) obtiveram maiores massas molares;
- A adição de etanol no término das reações possibilita a dissolução do monômero residual e promove maior estabilidade para as partículas;
- A ausência de refluxo nas suspensões aumentou a conversão, visto que com a evaporação do clorofórmio (co-solvente) a fase orgânica se torna mais concentrada, contribuindo para um aumento na taxa da reação;
- Baixas velocidades de agitação (500, 800 rpm) provaram não ser eficazes para ADMET em sistemas heterogêneos;
- A dispersões não obtiveram massas molares altas devido à elevada diluição do monômero e catalisador no meio.





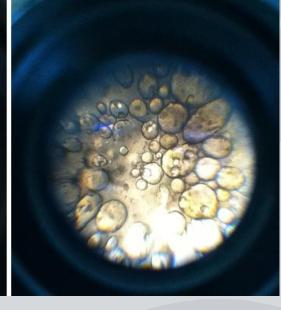


Figura 5: Fotos tiradas no microscópio óptico, (S#1, S#2, D#1 respectivamente).



