

Estudo da Modificação Química do PVAI para a Obtenção de Fotoprotetores Poliméricos.

George Hideki Sakae* (IC), Angelo R. S. Oliveira (PQ) e Maria Aparecida F. César-Oliveira (PQ).

UFPR – Departamento de Química - Laboratório de Polímeros Sintéticos, C.P.: 19082, CEP: 81531-970 Centro Politécnico - Jardim das Américas - Curitiba/PR - Fone: (41)3361-3397. e-mail*: georgesakae@gmail.com.

Palavras Chave: Modificação química, PVAI, ésteres poliméricos, fotoprotetores, filtros solares.

Introdução

Apesar de sua reconhecida necessidade para a existência de vida na Terra, a radiação solar em quantidade exagerada é considerada biologicamente perigosa, principalmente hoje com as visíveis alterações climáticas do planeta. Um estudo muito difundido com o intuito de amenizar tais influências se concentra na área químico-farmacológica de fotoprotetores (filtros solares), buscando evitar queimaduras e, também, carcinomas. Os aspectos fundamentais para a produção de um bom fotoprotetor é que este seja, além de estável, pouco absorvido pela pele, apresente melhor aderência e seja dermatologicamente bem tolerado pela maioria dos indivíduos. A modificação de polímeros é, hoje, uma área amplamente difundida, para diversos fins. A existência de poucos trabalhos utilizando polímeros sintéticos para o desenvolvimento de filtros solares imobilizados em matrizes poliméricas é um dos principais argumentos que justifica a realização do presente trabalho. Neste trabalho foram preparados ésteres poliméricos derivados do poli(álcool vinílico) (PVAI) e ácido p-metoxi-cinâmico (APMC) em diferentes proporções, resultantes de diferentes tempos de reação, buscando variar o grau de substituição de maneira que apresentassem diferentes absorções na região do ultravioleta e graus de aderência à pele.

Resultados e Discussão

Na esterificação do PVAI com APMC, utilizou-se um método proposto na literatura para a síntese de ésteres de baixa massa molar, que foi adaptado para utilização com o produto de partida polimérico. Neste procedimento, à solução de APMC e cloreto de p-toluenossulfonila (TsCl) em piridina, foi adicionado o PVAI na proporção molar 1:1:1 APMC:TsCl:PVAI, variando-se o tempo de reação em cada caso. O isolamento do produto foi feito, precipitando-se o meio reacional em uma mistura de HCl concentrado e gelo. Purificou-se o polímero em etanol a quente e secou-se o mesmo a 60°C. Os produtos foram caracterizados por solubilidade, FTIR, índice de hidroxila (I_{OH}) e 1H NMR. Os espectros no infravermelho dos produtos obtidos mostraram bandas em 3500 cm^{-1} , caracterizando a presença de hidroxilas livres. O Quadro 1 mostra os resultados da determinação do valor do índice de hidroxila (I_{OH}) dos produtos sintetizados e os resultados expressos como teor de hidroxilas esterificadas, em mol%.

Quadro 1: Resultados do índice de hidroxila dos polímeros quimicamente modificados e do grau de esterificação.

Tempo de reação (h)	I_{OH} (mg KOH/g)	Grau de esterificação (mol%)
6	580	61
14	487	68
24	395	74
48	284	81
96	284	81
24*	114	92

*24 horas de reação na proporção 1,2:1:1.

Os dados indicam uma correlação linear entre os valores de I_{OH} e o tempo de reação. Esta observação sugere que há um limite no grau de esterificação, utilizando-se o método aqui descrito. Porém o mesmo pode ser utilizado nos casos em que uma esterificação parcial seja suficiente. A reação realizada na presença de excesso de APMC levou ao produto com 92% de substituição das OH livres, em apenas 24 h de reação.

Conclusões

A metodologia utilizada substitui com vantagens o tradicional método que utiliza $SOCl_2$ na esterificação de compostos poliméricos, com o intuito de diminuir os riscos na manipulação deste reagente. Os resultados de I_{OH} dos produtos obtidos em tempos de reação superiores a 24 h mostraram a ocorrência de um limite no grau de substituição do PVAI pelo ácido p-metoxi-cinâmico. A metodologia de esterificação descrita neste trabalho é inédita em se tratando do produto de partida poli(álcool vinílico), apresenta a vantagem adicional de ser realizado à temperatura ambiente e a eficiência do método, em relação aos métodos descritos na literatura para esterificação de materiais poliméricos, pode ser comprovada pelo elevado grau de esterificação do PVAI.

Agradecimentos

FINEP-ARMAZBIODI Convênio N° 01.06.1021.00, CAPES, CNPq, FINEP, DQUI/UFPR, Laboratório de RMN-DQUI/UFPR, CEPESQ/UFPR.

Lowe, N.J., et. al., *Sunscreens: Development, evaluation and regulatory aspects*, 2ª, Marcel Dekker Inc, 1996.
Brewster, J.H. e Ciontti Jr., C.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6214.