

Estudo do Grau de Esterificação do PVAI na Formação de Ésteres Poliméricos

George Hideki Sakae^{1*} (PG), Angelo R. S. Oliveira¹ (TC), Maria Aparecida F. César-Oliveira¹ (PQ)
 georgesakae@gmail.com, mafco@ufpr.br.

¹UFPR – Departamento de Química - Laboratório de Polímeros Sintéticos, C.P.: 19081, CEP: 81531-980 Centro Politécnico - Jardim das Américas - Curitiba/PR

Palavras-Chave: PVAI, modificação química, éster polimérico, grau de esterificação.

Introdução

Diversas pesquisas acadêmicas mostram que, além da modificação química visando derivados variados, o poli(álcool vinílico) - PVAI - pode ser usado na produção de membranas poliméricas utilizadas na bio-separação de macromoléculas ou aplicado à condutividade iônica. Ésteres poliméricos apresentam um grande número de aplicações, porém, no campo dos aditivos antioxidantes e filtros solares há um número reduzido de estudos. Atualmente, a proteção solar da população tem sido vista como uma questão de saúde pública. Neste sentido, diversas áreas vem se dedicando a pesquisas para uma proteção cada vez mais eficiente, com destaque para a área químico-farmacológica que estuda meios de evitar queimaduras ocasionadas pelas radiações UV e até o aparecimento de carcinomas, através do uso de fotoprotetores. Visando a obtenção de fotoprotetores de elevada eficiência e baixa penetrabilidade na pele, estudou-se, neste trabalho, a imobilização de espécies ativas como filtros solares em uma matriz de PVAI, buscando-se avaliar a relação entre o grau de esterificação e o tempo de reação, tornando possível uma futura avaliação da absorção na região do UV e do grau de aderência à pele.

Resultados e Discussão

Ésteres poliméricos foram preparados por modificação química do PVAI com ácido cinâmico (PAC) e com ácido anísico (PAA), utilizando-se a metodologia que envolve (i) a formação de anidrido por reação entre o ácido e o cloreto de tosila, em piridina e (ii) a formação do éster polimérico por reação do anidrido com o PVAI, em diferentes tempos de reação. Todos os produtos foram caracterizados por FTIR e determinação do Índice de Hidroxila (I_{OH}) (Quadro 1). Os ésteres poliméricos tiveram sua formação comprovada pelos diferentes valores de I_{OH} observados entre o PVAI puro e os produtos de reação, ficando evidente o aumento no grau de esterificação de ambos os produtos, após 3h de reação. Os espectros de FTIR dos produtos apresentaram bandas características do estiramento $-OH$ ($\sim 3500\text{cm}^{-1}$), referente aos meros hidroxilados, e $-C=O$ ($\sim 1750\text{cm}^{-1}$) das unidades éster. Com base na literatura, foi calculada a relação entre as intensidades dos sinais de $-OH$ e $-C=O$, cujos valores estão mostrados na Figura 1.

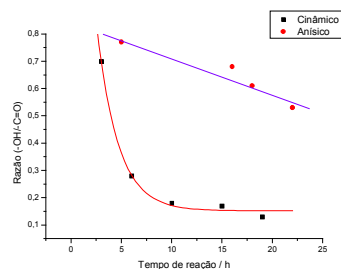


Figura 1. Relação gráfica entre a intensidade dos sinais de $-OH$ e de $-C=O$.

Observou-se que, para o PAC, a modificação atinge um valor máximo, após 10h de reação, na formação do copolímero. Já para o PAA, a relação entre as bandas apresenta valores altos, mesmo no tempo de 22h, sugerindo que um valor máximo de grau de esterificação ainda não foi atingido. Essa diferença de comportamento com relação ao tempo de reação deve-se ao impedimento estérico provocado pelos ácidos utilizados. Na formação do éster polimérico PAA forma-se um copolímero com os anéis aromáticos muito próximos à cadeia principal, o que dificulta a esterificação das hidroxilas mais próximas, diminuindo o grau de substituição.

Conclusões

Esta metodologia é inédita no que tange a modificação química do PVAI, cujos resultados de I_{OH} indicam uma substituição elevada, nas condições reacionais estudadas. A ocorrência de um valor máximo na esterificação com ácido cinâmico, pode ser observada pelas análises de FTIR. Apesar dos diferentes graus de substituição observados, devido a fatores estéricos, o método mostrou-se eficiente para a esterificação do PVAI, em ambos os casos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, MCT, FINEP (Convênios 01.06.1208.00, 01.06.1021.00 e 01.08.0442.00) DQUI-UFPR, CEPESQ, CNPq 574689/2008-7.

¹Lucas, E.F., Aranha, I.B. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, *11*, 174.

²Brewster, J.H. e Ciontti Jr., C.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6214.

³Yang, J. M., et al. *Journal of Membrane Science*, **2009**, *341*, 186.