

Síntese e Caracterização de Copoliésteres Insaturados Contendo Isosorbídeo e Isomanídeo via Catálise Enzimática.

Henrique T. C. Fernandes* (IC), Alliny F. Naves (PQ), Luiz H. Catalani (PQ)¹
henriquetcf@yahoo.com.br

(¹) Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Professor Lineu Prestes, 748 - 05508-900 - São Paulo – SP - Brasil

Palavras Chave: Isosorbídeo, Isomanídeo, CAL-B.

Introdução

Atualmente, a síntese de poliésteres a partir de monômeros provenientes de fontes renováveis tem se tornado alvo de interesse, tendo em vista a substituição de derivados petroquímicos. Neste trabalho, a síntese enzimática de copoliésteres insaturados derivados dos dióis isosorbídeo (IS) e isomanídeo (IM) com os diésteres dietil adipato (AD) e frações de diésteres insaturados foi estudada com o intuito de criar copolímeros biodegradáveis com duplas ligações na cadeia para possibilitar futuras reações de funcionalização, reticulação ou ancorar substâncias bioativas.

Resultados e Discussão

A copolimerização enzimática de IS ou IM com AD e frações de diésteres insaturados (dietil itaconato, IT, dietil fumarato, FU e dietil glutaconato, GL, variando entre 5 e 10%) foi realizada usando CAL-B como catalisador em solução de ciclohexano:tolueno (6:1) durante 168h, utilizando destilação azeotrópica para remover o subproduto (etanol)². Os resultados da caracterização dos copoliésteres por análises de GPC, gravimétrica, H¹ NMR e DSC estão na **Tabela 1**. Os homopolímeros de AD derivados de IS e IM apresentaram valores de M_w de 27.900 e 20.100 g/mol, respectivamente. Os resultados de GPC mostraram que houve uma redução considerável nos valores de M_w quando diésteres insaturados foram adicionados, sendo essa redução mais acentuada nos derivados de IM. O aumento do teor de diéster insaturado resulta em diminuição dos valores de M_w, tanto para copolímeros derivados de IM (exceto IT), quanto para os similares derivados de IS, nos quais essa diferença é mais acentuada. A gravimetria mostrou que os copoliésteres contendo IT apresentam os menores rendimentos. Os rendimentos para os derivados de IM foram maiores quando comparado aos similares de IS (exceto FU) e as formulações com 5% de diésteres insaturados apresentaram maiores rendimentos em todas as sínteses. O teor de insaturação, calculado por H¹ NMR, foi maior para os derivados de IS que para os respectivos copoliésteres de IM. A maior inserção de duplas ligações ocorreu nos copoliésteres com

equivalentes de FU. A adição de frações de FU torna os copoliésteres mais flexíveis e também confere maior cristalinidade às cadeias, fatores que podem ser evidenciados pelos valores de T_g e T_m, respectivamente. Além disso, os copoliésteres derivados de IM são mais cristalinos e flexíveis que os respectivos contendo IS.

Tabela 1. Valores de M_w, PDI, rendimento isolado φ, teor de insaturações (=%), T_g e T_m determinados para os copoliésteres insaturados de IS ou IM.

Diol	Diésteres	M _w ^a g/mol	PDI ^a	φ ^b %	= ^c %	T _g ^d °C	T _m ^d °C
IS	DA	27.900	1,5	76	0	39	---
	DA/IT (1:0,05)	600	2,4	34	0,91	---	---
	(1:0,10)	600	2,4	27			
	DA/FU (1:0,05)	15.900	1,5	70	27	31	104
	(1:0,10)	11.400	1,5	70			
	DA/GL (1:0,05)	14.800	2,3	62	1,75	---	---
(1:0,10)	9.350	2,9	56				
IM	DA	20.100	1,8	78	0	35	65
	DA/IT (1:0,05)	700	1,1	37	0,59	---	---
	(1:0,10)	1.200	1,0	22			
	DA/FU (1:0,05)	6.800	1,8	52	14	21	104
	(1:0,10)	4.500	1,7	37			
	DA/GL (1:0,05)	4.750	1,9	78	1,37	---	---
(1:0,10)	4.700	1,6	75				

* Análises: ^a de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC), ^b Gravimétrica, ^c H¹ NMR, ^d Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Conclusões

O processo de catálise enzimática possibilitou a síntese de copoliésteres derivados de IS e IM com alto peso molecular e com significativo teor de duplas ligações residuais, fato que disponibiliza estes copoliésteres insaturados para fins diversos.

Agradecimentos

À FAPESP (Processos 08/06445-6 e 05/02855-7).

¹ Kricheldorf, H.R. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1997, C37(4), 599-631.

² Juais, D., Naves, A. F., Li, C., Gross, R. A., Catalani, L.H., *Macromol.* 2010, 43, 10.315.