



Avaliação da influência da temperatura de reação nas propriedades do pré-PGS por síntese em micro-ondas convencional

V. Oliveira, M. C. Branciforti

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, SP, Brasil
vinicius_oliveira@usp.br

Resumo

A síntese do pré-polímero de poli (glicerol sebacato) (pré-PGS) em forno micro-ondas comum é uma alternativa energética e economicamente mais eficaz do que o método convencional sob atmosfera de gás inerte. Entretanto, os trabalhos realizados com síntese em micro-ondas comum têm relatado uma alta perda do monômero glicerol e menor grau de esterificação no pré-polímero obtido. Atualmente, em estudos com este tipo de síntese, não há uma preocupação em verificar os efeitos das temperaturas atingidas e a consequência disto no grau de esterificação e perda de glicerol. Neste trabalho foram realizadas duas sínteses com limites de temperatura da reação diferentes para investigar e comparar as consequências no grau de esterificação e perda de glicerol via titulação. Nos resultados obtidos pode ser observada uma melhoria significativa nas propriedades químicas do pré-PGS.

Palavras-chave: polímero biocompatível; grau de esterificação; síntese em micro-ondas; PGS; perda de glicerol.

duas etapas: pré-polimerização e cura em forno a vácuo. Tem se mostrado adequado para aplicação em engenharia de tecido vascular, nervo e partes do corpo onde há movimentos dinâmicos tais como pulmão, coração, cartilagem. [1-4]. A perda de glicerol volatilizado em condições de baixa pressão e alta temperatura altera a constituição química do PGS obtido e dificulta a reprodução das propriedades. A determinação do grau de esterificação e perda de glicerol servem como parâmetros de síntese capazes de correlacionar o estado físico e as propriedades mecânicas com segura reprodutibilidade [3,5]. Um método de síntese do PGS em forno micro-ondas comum foi proposto em 2013 como alternativa energética e economicamente mais eficaz do que o método convencional de policondensação sob atmosfera de gás inerte por 24 horas [6]. Em contrapartida a perda de glicerol atinge 63% no mesmo tempo de micro-ondas e não ultrapassa 5-10% na síntese convencional [3]. Dos estudos correntes apenas um deles se atenta em apontar a temperatura máxima (170 °C) atingida pela reação [3].

Procedimento Experimental

Introdução

O poli (glicerol sebacato) (PGS) é um elastômero biocompatível, biodegradável, reabsorvível e relativamente barato obtido pela policondensação de glicerol e ácido sebacico (1:1), sem uso de catalisador e em

Síntese do pré-polímero

Mistura equimolar de ácido sebacico e glicerol foi adicionada a um béquer e então o pré-polímero foi sintetizado em micro-ondas convencional Eletrolux 28 litros modelo ME28S. Para comparação dos efeitos de influência das temperaturas máximas da

reação foram estudadas duas sínteses, com ciclos de aquecimento de 1 minuto, cada uma totalizando 1 hora de aquecimento. Em ambas as sínteses a porta do micro-ondas foi aberta por 1 minuto após cada ciclo de aquecimento, para propiciar ventilação dos gases gerados e evitar superaquecimento enquanto a temperatura da reação era verificada com termômetro simples. Portanto cada síntese durou um total de 120 minutos. Os parâmetros da síntese proposta neste estudo (S1) e a síntese em micro-ondas comum semelhante e descrita na literatura (S2) estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros das sínteses desse estudo (S1) e da literatura (S2) em micro-ondas comum

Parâmetro	Síntese S1	Síntese S2
Potência (W)	variável	650
Temperatura - máx. reação (°C)	120	170
Intervalo (min)	1	1
Ciclo aquecimento (min)	1	1

Grau de Esterificação e Perda de Glicerol por Titulação

O grau de esterificação (DE) e perda de glicerol (percentual, %) dos pré-polímeros obtidos das sínteses S1 (PS1) e S2 (PS2) foram determinados pelo método de quantificação de grupos carboxílicos e perda de massa por evaporação de água conforme procedimento descrito na literatura [3,6]. Amostras de 0,5 g permanecem imersas em frascos erlenmeyer (250 mL) contendo solução de etanol (25% em massa)/tolueno (75% em massa) durante 2 horas até completa dissolução das amostras. O indicador de pH utilizado é o azul de bromotimol. Uma solução padronizada (0,1 mol/L) de hidróxido de potássio (KOH) em etanol é utilizada como titulante. Os frascos e a bureta são mantidos selados com parafilme durante todo o procedimento para conter a evaporação dos

solventes e evitar formação de carbonato de potássio (K_2CO_3) pela interação do titulante com o ar. O DE e a perda de glicerol são calculados de acordo com as equações 1 e 2 [3], respectivamente:

$$DE (\%) = \frac{(V_1 - V_0)C_{KOH}}{2/(M_{SA} + M_G n_G/n_{SA})} \quad (1)$$

$$PG(\%) = \frac{2M_{H_2O}}{M_G} \left(DE - \frac{\Delta m/M_{H_2O}}{(2m_{SA}/M_{SA})} \right) \quad (2)$$

onde V_1 e V_0 são os volumes de titulante (KOH/etanol) consumidos para as amostras e para o teste em branco, respectivamente; C_{KOH} é a concentração da solução KOH/etanol (0,1 M); SA e G denotam ácido sebáico e glicerol, respectivamente; Δm é a perda de massa da mistura durante a síntese; M_{H_2O} é o peso molecular da água; e m, M e n indicam as massas, os pesos moleculares e as molaridades, respectivamente. Para cada amostra foram feitas medições em triplicata.

Resultados e Discussão

Síntese do pré-polímero

A falta de ventilação interna no micro-ondas acumula calor no equipamento ciclo após ciclo e conseqüentemente isso se reflete na temperatura da reação, mesmo com intervalos com a porta aberta (1 minuto), por isso a variação na potência programada foi utilizada como forma de contornar este problema. Durante a S2, à medida que a temperatura se aproxima de 170 °C, o volume de vapor aumenta, bem como a intensidade do odor característico e do tom amarelo da mistura líquida é acelerado após cada ciclo de aquecimento. A amostra PS1 apresentou aspecto de cera, relativamente duro, branco e opaco. Porém, quando cisalhado na superfície o material se tornava pastoso. Já a amostra PS2 apresentou aspecto pastoso, amarelado e opaco. A Figura 1 apresenta imagens dos pré-polímeros após síntese.

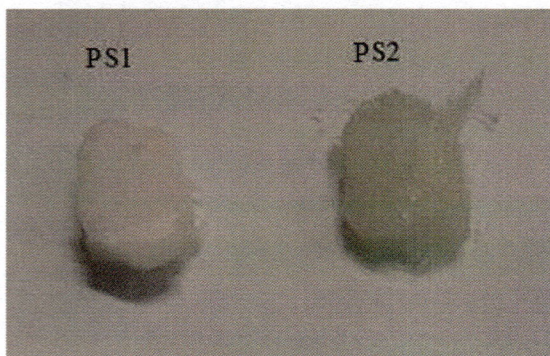


Figura 1 – Pré-polímeros PS1 e PS2 após sínteses S1 e S2, respectivamente.

Grau de Esterificação e Perda de Glicerol por Titulação

A síntese S1 gerou um pré-polímero com DE e perda de glicerol de $73,2 \pm 0,5\%$ e $5,28\%$, respectivamente. Estes valores são comparáveis aos praticados em uma síntese convencional por 24 horas/ 130°C sob atmosfera de gás inerte, e, é do nosso melhor conhecimento, que nunca foram encontrados antes nas sínteses em micro-ondas doméstico relatadas na literatura [3,6]. A amostra PS2 atingiu DE de $38,1 \pm 0,7\%$ e perda de glicerol de $62,7\%$

Conclusão

Foi verificada significativa melhoria no DE e perda de glicerol na amostra sintetizada com controle da temperatura da reação em níveis mais baixos do que os descritos até então na literatura de sínteses de pré-PGS em micro-ondas comum. Esses resultados sugerem ser este um eficiente parâmetro de processo para obtenção de pré-PGS em micro-ondas comum com melhor DE e perda mínima de glicerol, equivalentes ao de uma síntese convencional.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores

agradecem à EESC por possibilitar o desenvolvimento desse trabalho.

Referências

- [1] Y. Wang, G. A. Ameer, B. J. Sheppard, and R. Langer, "A tough biodegradable elastomer," *Nat. Biotechnol.*, vol. 20, no. 6, pp. 602–606, 2002.
- [2] C. C. Lau, M. K. Bayazit, J. C. Knowles, and J. Tang, "Tailoring degree of esterification and branching of poly(glycerol sebacate) by energy efficient microwave irradiation," *Polym. Chem.*, vol. 8, no. 26, pp. 3937–3947, 2017.
- [3] X. Li, A. T.-L. Hong, N. Naskar, and H. Chung, "Criteria for Quick and Consistent Synthesis of Poly(glycerol sebacate) for Tailored Mechanical Properties," *Biomacromolecules*, vol. 16, no. 5, pp. 1525–1533, May 2015.
- [4] Q. Z. Chen et al., "Characterisation of a soft elastomer poly(glycerol sebacate) designed to match the mechanical properties of myocardial tissue," *Biomaterials*, vol. 29, no. 1, pp. 47–57, 2008.
- [5] I. H. Jaafar, M. M. Ammar, S. S. Jedlicka, R. A. Pearson, and J. P. Coulter, "Spectroscopic evaluation, thermal, and thermomechanical characterization of poly(glycerol-sebacate) with variations in curing temperatures and durations," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 9, pp. 2525–2529, 2010.
- [6] H. M. Aydin, K. Salimi, Z. M. O. Rzaev, and E. Pişkin, "Microwave-assisted rapid synthesis of poly(glycerol-sebacate) elastomers," *Biomater. Sci.*, vol. 1, no. 5, pp. 503–509, 2013.

