

# 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](mailto: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 significante 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 sebácico (1:1), sem uso de catalisador e em

### Síntese do pré-polímero

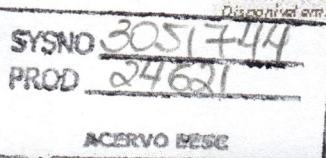
Mistura equimolar de ácido sebácico e glicerol foi adicionada a um bêquer e então o pré-polímero foi sintetizado em micro-ondas convencional Eletrolux 28 litros modelo ME28S. Para comparação dos efeitos de influência das temperaturas máximas da

Portal de Eventos Científicos da Escola de Engenharia de São Carlos

Anais eletrônicos do 21º Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais  
Disponível em: <http://eventos.eesc.usp.br/sicem2019>

 SBi Serviço de Biblioteca

Prf. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes



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 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 fracos 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 fracos 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:

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

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

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 sebácico e glicerol, respectivamente;  $\Delta m$  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 consequentemente 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.

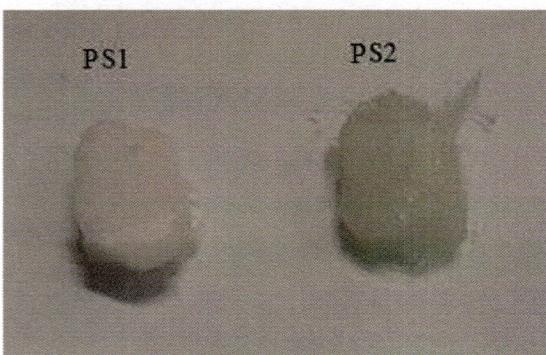


Figura 1 – Pré-polímeros PS1 e PS2 após sínteses S1 e S2, respectivamente.

#### 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 significante 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 esse 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. Rzayev, and E. Pişkin, "Microwave-assisted rapid synthesis of poly(glycerol-sebacate) elastomers," *Biomater. Sci.*, vol. 1, no. 5, pp. 503–509, 2013.

