

POLIMERIZAÇÃO DE ACRILATOS UTILIZANDO O INICIADOR RIBOFLAVINA E ORGANOBORO COMPOSTOS COMO CO-INICIADORES

Victor Elias Silva, Willy Glen Santos e Daniel Rodrigues Cardoso

Universidade de São Paulo

victor.elias2001@yahoo.com.br

Objetivos

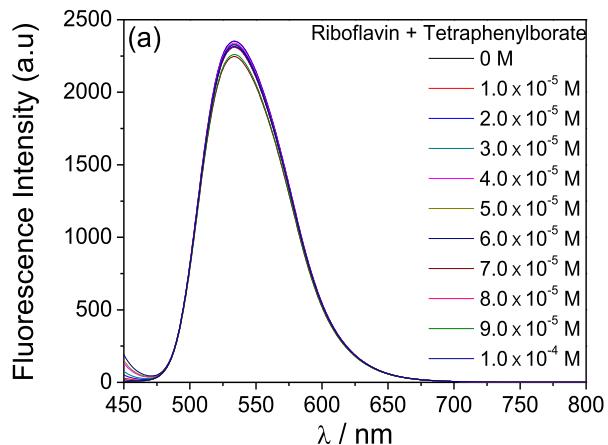
O estudo avaliou a eficiência do sistema de Riboflavina como iniciador e organoboro compostos como co-iniciador na polimerização de acrilatos comerciais, tais como a acrilamida e o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA). De forma análoga, buscou-se estudar o efeito dos corantes orgânicos Safranina e Xantona como substituintes para a Riboflavina, possibilitando uma comparação e análise do sistema de polimerização mais eficiente.

Métodos e Procedimentos

Preparou-se amostras de Riboflavina, Safranina e Xantona para atuarem como iniciadores, de tetrafenilborato como o organoboro composto empregado e de acrilamida e HEMA como os monômeros. Inicialmente, irradiou-se as amostras de corantes com e sem o borato, obtendo-se o espectro de absorção UV-VIS. Empregou-se também a espectroscopia de fluorescência molecular para analisar a fluorescência da amostra. Posteriormente, analisou-se a presença de transientes com a irradiação das amostras com o Laser Flash Photolysis (LFP). Utilizou-se da Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para determinar as espécies radicalares provenientes da interação entre os corantes e o organoboro composto. Preparou-se amostras com os corantes, o borato e os monômeros, a qual foi irradiada de forma contínua para a polimerização. Por fim, até o presente momento, fez-se o uso do método de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para identificar e separar as amostras de polímeros por tamanho.

Resultados

Por meio da espectroscopia de UV-VIS, observou-se que as amostras estavam de acordo com a lei de Lambert-Beer e com os dados da literatura^{1,2}, analisando o espectro UV-VIS com concentrações variadas de borato, notou-se a falta de interação entre os corantes Riboflavina e Xantona com o tetrafenilborato em luz ambiente, enquanto observou-se interação entre a Safranina e o borato. Em seguida, aplicou-se a espectroscopia de fluorescência, analisando o efeito do tetrafenilborato na intensidade de fluorescência da amostra, observou-se então, conforme esperado, que a amostra de Safranina foi a única que apresentou uma variação considerável na intensidade de fluorescência, conforme observado na figura 1, indicando possivelmente uma complexação entre ambas substâncias.



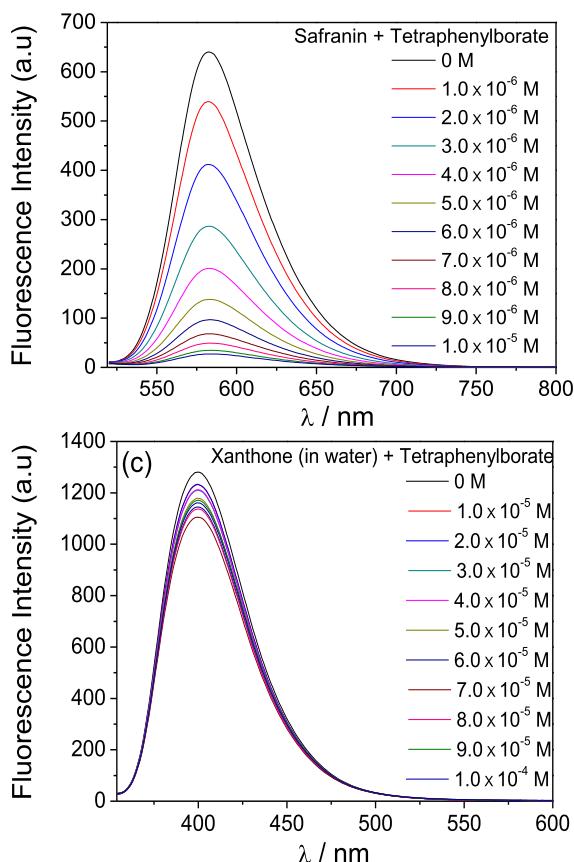


Figura 1. Espectro da intensidade de fluorescência para diferentes concentrações de tetrafenilborato da (a) Riboflavin em solução aquosa excitada em 430 nm, (b) Safranina em solução aquosa excitada em 510 nm, (c) Xantona em solução aquosa excitada em 344 nm.

Por LFP, notou-se que as moléculas dos três corantes orgânicos levaram a formação de radicais tripletos que podem interagir com o borato para a formação de um novo radical com capacidade de iniciar a polimerização. Por conseguinte, realizou-se a polimerização das amostras. Notou-se que a Riboflavin atuando como iniciador em conjunto com o tetrafenilborato como co-iniciador levou a polimerização tanto do monômero HEMA quanto da acrilamida. Entretanto, o mesmo não foi observado com a Safranina e a Xantona. Devido ao efeito de complexação observado pela espectroscopia de fluorescência para a Safranina, não se observou a polimerização das amostras; portanto, preparou-se a amostra do monômero acrilamida em acetonitrila, devido ao caráter de meios de acetonitrila barrarem, em partes, a complexação, sistema que possibilitou a formação do polímero. Por fim, a Xantona

apresentou resultados satisfatórios na polimerização com a acrilamida na presença de borato, contudo não foi observado a formação de polímero nas amostras de Xantona com HEMA, necessitando de um estudo mais aprofundado para entender a razão.

Conclusões

A partir das análises fotoquímicas e fotofísicas realizadas, infere-se que todos os três corantes orgânicos são aplicáveis em sistemas de polimerização em conjunto com o tetrafenilborato, entretanto a Safranina apresentou o desempenho mais satisfatório até o momento para atuar como fotoiniciador, tendo em vista que apresentou a maior supressão pelo organoborano indicada pelo menor tempo de vida, mesmo em concentrações menores de borato. Além disso, vale ressaltar o bom desempenho apresentado também pela Riboflavin que demonstrou eficácia com ambos os monômeros testados, sem a necessidade da presença de um meio de acetonitrila.

Referências Bibliográficas

1. BATISTA, Tatiana. Fotopolimerização de estirenossulfonato de sódio em suspensão de argila. Caracterização do sistema reacional e dos compósitos obtidos. p, 40-44, 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
2. GRIPPA, Juliana Malvestio. Reatividade das espécies heme-Fe metmioglobina e oximioglobina frente ao estado singlete e triplete excitado da riboflavin. p, 32-36, 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.