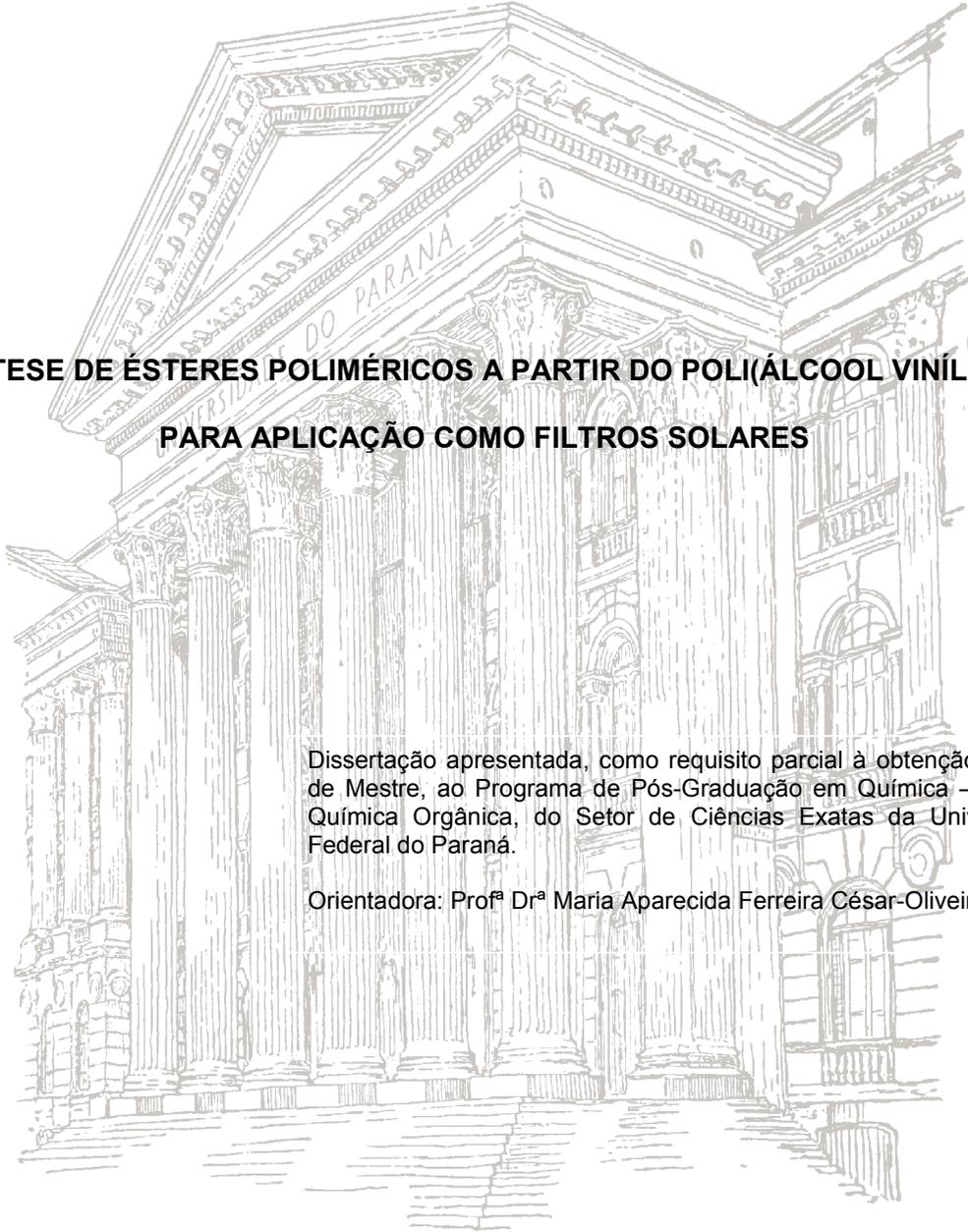


**GEORGE HIDEKI SAKAE**



**SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS A PARTIR DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)  
PARA APLICAÇÃO COMO FILTROS SOLARES**

Dissertação apresentada, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

**CURITIBA**

**2012**

---

S158s

Sakae, George Hideki

Síntese de ésteres poliméricos a partir do poli(álcool vinílico)  
para aplicação como filtros solares / George Hideki Sakae. –  
Curitiba, 2012.

83f. : il., tab., graf.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor  
de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.  
Orientadora: Maria Aparecida Ferreira Cesar-Oliveira

1. Ésteres - Polímero. 2. Álcool. 3. Filtro solar. I. Cesar-Oliveira,  
Maria Aparecida Ferreira. II. Universidade Federal do Paraná.  
III. Título.

CDD: 547.28

---

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS A PARTIR DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) PARA  
APLICAÇÃO COMO FILTROS SOLARES**

por

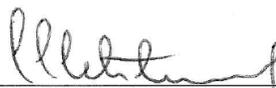
**GEORGE HIDEKI SAKAE**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

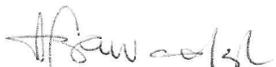
Orientador:



Profª Drª Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Instituto de Química – UFRGS



Profª Drª Sônia Faria Zawadzki  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 15 de fevereiro de 2012.

*Dedico este trabalho às duas pessoas mais importantes e especiais da minha vida,  
que sempre me dedicaram todo amor, confiança, apoio e compreensão,  
minha mãe Rosângela Rossini Sakae e meu pai Milton Yukishigue Sakae*

---

*À minha Batiam Zurina Sakae, que esteve presente em todos os momentos importantes da minha vida e que hoje assiste à conclusão deste trabalho de um outro plano.*

---

*“É preciso amar as pessoas como se não houvesse amanhã”*

Renato Russo

---

## **AGRADECIMENTOS**

---

Quero dizer, antes de mais nada, que estes agradecimentos não são formais, pois eu não conseguiria me reconhecer se assim não fosse...

Agradecer é a parte mais difícil deste trabalho. Não pelas pessoas, ou mesmo pela gratidão, mas pelas palavras, afinal, não é simples expressar o quão importante cada pessoa foi nessa caminhada e também a lembrança que carregarei de cada um!!!

A Deus, ser supremo que rege minha vida e me acompanha em todos os momentos. Minha gratidão é imensurável pela luz e paz que sempre me inspiraram. Agradeço aos bons espíritos que me acompanham e vertem suas boas vibrações em todos os meus passos.

Para mim, o alicerce de todas as minhas vitórias pode ser expresso em uma palavra: FAMÍLIA. Assim, não poderia começar diferente. Mãe e Pai, Rosângela e Milton, agradeço todo o infinito amor, incansável apoio em todos os passos da minha vida, companheirismo e compreensão em cada momento nos meus mais variados humores. Sei que vocês compreendem que cada momento meu de humor diferente (sim, sim, mau-humor) foi necessário para a conclusão desta etapa da vida.

Aqui também agradeço à Tia Tiyako e ao Tio Nelson, que sempre mostraram apoio em todos os momentos, tornando-se pessoas muito importantes para que este trabalho fosse realizado. À minha Batiam também agradeço e sei que ela recebe esta mensagem como espírito de luz que me olha, de onde quer que ela esteja.

Minha vida acadêmica foi marcada por pessoas muito importantes. Inicialmente, agradeço à minha Orientadora e Amiga, Professora Cida, que desde o Estágio para a conclusão do Curso de Química me aceitou de braços abertos em seu Grupo de Pesquisa, para que eu desenvolvesse um trabalho muito belo e gratificante. Agradeço todos os ensinamentos, todos os momentos de apoio, de compreensão, todas as discussões (afinal, lidar com um capricorniano não é uma das tarefas mais fáceis da vida...) e todas as oportunidades e portas que me foram abertas, para meu crescimento pessoal e profissional. Nossa amizade perdurará todas as distâncias.

Agradeço ao Angelo Roberto, amigo e também orientador, que dispensou uma enorme parcela do seu tempo para que esse trabalho pudesse existir, não medindo esforços para auxiliar, conversar, ensinar.

Gostaria de agradecer, também, à Professora Orliney, minha primeira Orientadora, que me trouxe ensinamentos da licenciatura e de vida, os quais carrego até hoje e sempre levarei comigo. Sua presença em minha vida foi e é muito importante.

Nesta caminhada, muitas pessoas marcaram sua presença. A contribuição de cada uma está neste trabalho. Apesar de eu achar que vou esquecer alguém, vamos aos nomes.

Quero expressar a gratidão ao Grupo de Pesquisa (afinal estamos no LEQUIPE), pessoas com as quais convivi a maior parte do meu tempo durante estes 2 anos e que aguentaram minha teimosia, minhas características regionais coloridas e carnavalescas, além do meu jeito absoluto: Agne Roani de Carvalho, companheira de cinema e de shopping (ou seria Agnes??? Agnes do pão de queijo), Aline Silva Muniz, companheira de cantorias no lab (a Goiana de fala lenta que gosta de pequi), Douglas Câmara de Oliveira, meu querido IC (o Dã, de fala mais lenta que a da Aline), Fernando Augusto Ferraz, companheiro de arrumação (o Cabeludo, Maria Bethânia), Henrique Strapasson Lazzarotto, o atleta (Henrique Iglesias), Mayara Magda da Costa (a pequena “caloura” do lab), Tomas Mitchel Freires Baena, companheiro de aniversário (Tomitchels) e Vitor Vlnieska, (como é que pronuncia o sobrenome???). Também aos que passaram pelo grupo e com quem eu tive o prazer de conviver: Vinícius Muhe Consentino, meu querido amigo (o Nomeador), Orlando Narloch, Murian Rafael Caetano Di Cicco, Jaqueline Marques Correa e Juliana Paula da Silva.

Quero lembrar também dos companheiros do antigo laboratório, que presenciaram o decorrer do meu mestrado: Carlos Eduardo Lunelli, um amigo que conheci na Orgânica Avançada, cuja amizade quero levar para sempre; Simone Adriane da Silva, a companheira de viagens; João Victor Francisco Vieira, nosso queridinho; Marcia Valéria Gaspar de Araújo, Tatiana Kubota, ambas que tenho muito carinho; Reinaldo Morita, o companheiro japa; Carolina Tozzi, garota tecnologia; Grece Senhorini, Thiago Pedrozo e Victor Hugo.

Tenho o prazer em lembrar dos amigos e colegas de dentro e fora do laboratório com quem convivi por estes anos. Quero agradecer a presença de cada um deles: Ana Paula Mangoni, minha eterna amiga e “esposa”; Estela Mari da Cunha, Luiz Sérgio “Dinho”, querido casal de amigos de muitas festas; Karen Mary, minha amiga de 5ª série; Priscilla Mengarda, amiga com quem convivo, com muito prazer, desde a graduação; Solange Guindani Coltro, a linda Sol que brilha na minha vida; Viviane Tiemi Utumi, minha irmã postiça e companheira de dança; Alessandra Leal, Aline Andreza, Luana Veloso, Diogo Vidal, Daiane Szczerbowski, Ana Paula Pitarelo, Profª Ana Luísa Lordello, Denis Jeison, Profª Joanez Aires, Viviane Bonifácio, Prof. Luiz Humberto Jr., Aline Hara, Profª Shirley

Nakagaki, aos alunos que passaram pelas disciplinas CQ 126 e CQ129 que, juntamente à Cida, me proporcionaram experiências maravilhosas na prática de docência (maravilhosas mesmo). Agradeço, também, a todos os funcionários do Departamento de Química, sem os quais nenhuma pesquisa seria viável.

Sem a orientação da Profª Cida e do Angelo, este trabalho não aconteceria, e a contribuição dos professores que aceitaram prontamente participar da avaliação deste trabalho foi, indubitavelmente, importante para que pudéssemos enriquecê-lo ainda mais. Agradeço aqui à Profª Sônia Faria Zawadzki, ao Prof. Brás Heleno de Oliveira e ao Prof. Cesar Liberato Petzhold.

Este trabalho contou, também, com a colaboração de muitas pessoas para que as análises aqui apresentadas pudessem ser feitas. Aí vão meus agradecimentos: ao Laboratório de RMN. Ao LAMIR, nas pessoas da Clarice Marchese e do Leandro Keiji, pelas análises de TGA. À Profª Sônia F. Zawadzki e à Simone A. da Silva pelas análises de DSC. Ao Centro de Microscopia Eletrônica, na pessoa do Deonir, pelas análises de MEV. À Hiany Mehl e ao Fábio Lisboa pelas análises de DRX. À Profª Izabel Riegel, à Patrícia A. Cornelsen e ao Fernando A. Ferraz, pela análise de GPC.

Os agradecimentos se estendem ao CNPq, pela bolsa durante todo o período do Mestrado; à Capes; também ao MCTI, à Finep e ao CNPq, pelo fomento concedido ao Grupo de Pesquisa através de Projetos; ao Departamento de Química e à UFPR, pelo apoio estrutural e financeiro e ao Governo Federal.

A palavra final: Obrigado!!!

**ÍNDICE**

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	ix
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos	x
Resumo	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Radiação Ultravioleta	1
1.2. O Poli(álcool vinílico)	4
1.3. Fotoprotetores (Filtros solares)	8
1.4. Os cinamatos	11
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Materiais	15
3.2. Procedimento Experimental	16
3.3.1. Metodologias para esterificação do PVAI	17
3.3.1.1. Metodologia I – “One pot”	17
3.3.1.2. Metodologia II – Via Aduto de Vilsmeier	17
3.3.1.3. Metodologia III – Via Anidrido	18
3.3.1.4. Síntese do Ácido p-metoxi-cinâmico	19
3.3. Análises	19
3.3.1. Índice de hidroxila	19
3.3.2. Espectrometria na Região do Infravermelho (FTIR)	20
3.3.3. Espectrometria na Região do Ultravioleta (UV)	20
3.3.4. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	20
3.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	21
3.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC)	21
3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
3.3.8. Difração de Raios-X (DRX)	22
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	23
4.1. Síntese do ácido p-metoxi-cinâmico e caracterização de moléculas padrão	23
4.1.1. Síntese do ácido p-metoxi-cinâmico	23
4.1.2. Caracterização de moléculas padrão	26
4.2. Estabelecimento da metodologia	31
4.2.1. Metodologia “One-Pot”	33
4.2.2. Metodologia Aduto de Vilsmeier	39
4.2.3. Metodologia Anidrido	43
4.3. Síntese e caracterização dos ésteres do ácido p-metoxi-cinâmico	62
5. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Atenuação da radiação solar causada pela atmosfera terrestre [WHO, 1994]	2
<b>Figura 2.</b>	Terpolímero formado pela modificação química do PVAI parcialmente hidrolisado: mero acetato (x), mero hidrolisado (y) e mero esterificado (z)	5
<b>Figura 3.</b>	Estrutura usual dos filtros solares orgânicos [SANTOS, 2007]	10
<b>Figura 4.</b>	Estrutura geral dos cinamatos, usados em filtros solares	11
<b>Figura 5.</b>	Diagrama de orbitais moleculares, simplificado: (a) benzeno, (b) benzeno substituído com um grupamento doador de elétrons e (c) benzeno substituído com um grupo retirador de elétrons [FLOR, 2007]	13
<b>Figura 6.</b>	Formação do éster polimérico derivado do PVAI parcialmente hidrolisado, onde R varia conforme o ácido utilizado	16
<b>Figura 7.</b>	Mecanismo das reações envolvidas na formação do ácido p-metoxi-cinâmico	24
<b>Figura 8.</b>	Espectro de FTIR do ácido p-metoxi-cinâmico	25
<b>Figura 9.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ácido p-metoxi-cinâmico (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	25
<b>Figura 10.</b>	Estrutura do ácido p-metoxi-cinâmico, destacando os hidrogênios da ligação dupla	26
<b>Figura 11.</b>	Curvas de TGA dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico	27
<b>Figura 12.</b>	Curvas de TGA dos ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico	27
<b>Figura 13.</b>	Mecanismo de descarboxilação dos ácidos cinâmico e anísico [Adaptado de QUIRINO, 2006]	28
<b>Figura 14.</b>	DSC dos ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico	29
<b>Figura 15.</b>	DSC dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico	29
<b>Figura 16.</b>	Espectros de UV-Vis dos ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, na concentração de $5\text{mg.L}^{-1}$	30
<b>Figura 17.</b>	Curvas de calibração para os ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, nas concentrações de $5\text{mg.L}^{-1}$ , $4\text{mg.L}^{-1}$ , $3\text{mg.L}^{-1}$ e $2\text{mg.L}^{-1}$	31

<b>Figura 18.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do PVAI 87-89% (200 MHz, DMSO- $d_6$ )	32
<b>Figura 19.</b>	Espectro de FTIR do PVAI (87-89%)	32
<b>Figura 20.</b>	Formação do éster polimérico modificado, a partir do PVAI e do ácido cinâmico	33
<b>Figura 21.</b>	Espectro de FTIR dos produtos obtidos através da metodologia “One-Pot”, com ácido cinâmico, nos tempos de 24h, 48h e 96h e do PVAI puro	34
<b>Figura 22.</b>	Reação de dimerização do ácido cinâmico	36
<b>Figura 23.</b>	Mecanismo da reação de dimerização do ácido cinâmico	36
<b>Figura 24.</b>	Espectro na região do ultravioleta dos produtos sintetizados pela metodologia “One-Pot”	37
<b>Figura 25.</b>	Mecanismo da reação de Vilsmeier: formação do aduto e esterificação do PVAI	39
<b>Figura 26.</b>	Espectros de FTIR dos produtos obtidos via aduto de Vilsmeier, com ácido cinâmico, nos tempos de 3h, 15h e 19h	41
<b>Figura 27.</b>	Espectros de FTIR dos produtos obtidos via aduto de Vilsmeier, com ácido cinâmico, nas proporções molares de ácido cinâmico:PVAI 3:4, 2:4 e 1:4, no tempo de 3h	42
<b>Figura 28.</b>	Mecanismo das reações presentes na metodologia Anidrido	44
<b>Figura 29.</b>	Espectro de FTIR dos produtos obtidos através da metodologia anidrido, com ácido cinâmico, nos tempos de reação de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	45
<b>Figura 30.</b>	Espectro de FTIR dos produtos obtidos através da metodologia anidrido, com ácido anísico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	46
<b>Figura 31.</b>	Representação do impedimento estérico causado pelo (a) ácido cinâmico e (b) ácido anísico, imobilizados na cadeia de PVAI	47
<b>Figura 32.</b>	Gráfico da relação entre as bandas de estiramento (-OH) e (-C=O) dos espectros de FTIR dos produtos com ácido cinâmico e ácido anísico, através da metodologia via Anidrido	47
<b>Figura 33.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto modificado com ácido cinâmico, no tempo de 19h (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS)	49
<b>Figura 34.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto modificado com ácido anísico, no tempo de 19h (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS)	49

<b>Figura 35.</b>	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do produto modificado com ácido cinâmico, no tempo de 19h (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS)	50
<b>Figura 36.</b>	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do produto modificado com ácido anísico, no tempo de 19h (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS)	50
<b>Figura 37.</b>	Estrutura do terpolímero, evidenciando os hidrogênios indicados no RMN	51
<b>Figura 38.</b>	Curvas de TGA do PVAI e dos produtos modificados com ácido cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	55
<b>Figura 39.</b>	Curvas De TGA do PVAI e dos produtos modificados com ácido anísico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	55
<b>Figura 40.</b>	DSC do PVAI	57
<b>Figura 41.</b>	DSC do PVAI modificado com ácido cinâmico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	58
<b>Figura 42.</b>	DSC do PVAI modificado com ácido anísico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	58
<b>Figura 43.</b>	Imagens de MEV dos produtos modificados com ácido cinâmico nos tempos de 3h, com ampliação de 500x(a) e 3000x(b), e 19h com ampliação de 500x(c) e 3000x(d)	60
<b>Figura 44.</b>	Imagens de MEV dos produtos modificados com ácido anísico nos tempos de 3h, com ampliação de 500x(a) e 3000x(b), e 19h com ampliação de 500x(c) e 3000x(d)	61
<b>Figura 45.</b>	Imagens de MEV do PVAI com ampliação de 500x (a) e 3000x (b)	61
<b>Figura 46.</b>	Espectros de FTIR dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	63
<b>Figura 47.</b>	Espectros de FTIR dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nas proporções molares de 3:4, 2:4 e 1:4 de ácido, no tempo de reação de 6h	63
<b>Figura 48.</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto modificado com ácido p-metoxi-cinâmico, no tempo de 19h (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS)	65
<b>Figura 49.</b>	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do produto modificado com ácido p-metoxi-cinâmico, no tempo de 19h (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS)	65
<b>Figura 50.</b>	Curvas de TGA do PVAI e dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	67
<b>Figura 51.</b>	DSC dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	68

<b>Figura 52.</b> Imagens de MEV dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nos tempos de 3h, com ampliação de 500x(a) e 3000x(b), e 19h com ampliação de 500x(c) e 3000x(d)	69
<b>Figura 53.</b> Difrátogramas de raios-X do PVAI	70
<b>Figura 54.</b> Difrátogramas de raio-X dos polímeros modificados com os ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h e 19h	71
<b>Figura 55.</b> Espectros de UV-Vis dos polímeros modificados pela metodologia anidrido, com os ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, no tempo de 19h	72
<b>Figura 56.</b> Espectros de UV-Vis dos polímeros modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	73
<b>Figura 57.</b> Espectros de UV-Vis dos polímeros modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico, nas proporções de 1:1, 3:4, 2:4 e 1:4 de ácido, no tempo de 6h	73

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Valores de $I_{OH}$ para os produtos da metodologia “One-Pot”	38
<b>Tabela 2.</b>	Valores de $I_{OH}$ para os produtos da metodologia aduto de Vilsmeier	43
<b>Tabela 3.</b>	Valores de $I_{OH}$ para a metodologia Anidrido (ácido cinâmico)	48
<b>Tabela 4.</b>	Valores de $I_{OH}$ para a metodologia Anidrido (ácido anísico)	48
<b>Tabela 5.</b>	Composição das frações esterificadas, com os ácidos cinâmico e anísico, dos polímeros modificados, através de RMN de $^1H$	53
<b>Tabela 6.</b>	Composição química dos copolímeros modificados com ácido cinâmico e anísico	53
<b>Tabela 7.</b>	Valores $I_{OH}$ para os produtos da metodologia anidrido modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico	64
<b>Tabela 8.</b>	Composição das frações esterificadas, com o ácido p-metoxi-cinâmico, dos polímeros modificados, através de RMN de $^1H$	66
<b>Tabela 9.</b>	Solubilidade qualitativa e quantitativa dos produtos obtidos através da metodologia anidrido, com os ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h	75

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

Acetona-d<sub>6</sub> – Acetona deuterada

CDCl<sub>3</sub> – Clorofórmio deuterado

DQUI/UFPR – Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná

DMFC – *Direct methanol fuel cell*

DMSO-d<sub>6</sub> – Dimetilsulfóxido deuterado

DRX – Difração de Raio-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectrometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

I<sub>OH</sub> – Índice de hidroxila

LABPOL – Laboratório de Polímeros Sintéticos (DQUI/UFPR)

LAMIR/UFPR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas na Universidade Federal do Paraná

LEQUIPE – Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica (DQUI/UFPR)

PTSA – Ácido *p*-toluenossulfônico

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN de <sup>13</sup>C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN de <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SDBS – Spectral Database for Organic Compounds

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão

THF – Tetrahidrofurano

UV – Ultravioleta

## RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de ésteres poliméricos com propriedades de absorção na região do UV, obtidos através da reação do poli(álcool vinílico) (PVAI) parcialmente hidrolisado (87-89%) e os anidridos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxicinâmico, buscando sua utilização na composição de formulações fotoprotetoras. Para a modificação química do polímero foram testadas algumas metodologias, assim denominadas neste trabalho: “One-pot”, Aduto de Vilsmeier e Anidrido. A metodologia “One-pot” consistiu na adaptação de uma metodologia de esterificação de moléculas pequenas, realizada à temperatura ambiente, gerando polímeros insolúveis na gama de solventes testados, passíveis de utilização em fase sólida. A metodologia Aduto de Vilsmeier permitiu sintetizar polímeros com alto grau de substituição, através da formação de um intermediário reativo. Buscando uma nova metodologia de esterificação para o PVAI, foi realizada a combinação das duas anteriores, novamente adaptadas para a situação deste trabalho, compondo a metodologia Anidrido, na qual, numa primeira etapa, foi sintetizado o anidrido do ácido carboxílico em questão e, posteriormente, a reação de esterificação, a 120°C, investigando os tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h de reação. Os ésteres poliméricos são produtos inéditos e foram submetidos às análises através de FTIR, TGA, DSC, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ,  $I_{\text{OH}}$  e UV, permitindo avaliar que a modificação química do polímero inferiu absorções significativas nas regiões do UVB e UVC, dependendo do ácido utilizado. Os produtos obtidos foram, também, avaliados frente à solubilidade numa gama de solventes de ampla faixa de polaridade. Os polímeros apresentaram diversas propriedades interessantes que permitem a utilização destes em diferentes composições, tanto em blendas poliméricas quanto em biocombustíveis, atuando como antioxidantes, assim como em diversas composições fotoprotetoras.

**ABSTRACT**

The current work presents the development of polymeric esters with ultraviolet-visible spectral region absorption, obtained by the reaction of poly(vinyl alcohol) (PVAI) partially hydrolyzed (87-89%) with cinnamic acid anhydride, anisic anhydride and p-methoxycinnamic anhydride, in the pursue of its utility in the composition of photoprotective formulations. As for the chemical modification of the polymer there were tested a few methodologies as described in this paper as “one-pot”, Vilsmeier Adduct and Anhydride. The One-pot methodology consists in an adapted esterification methodology of small molecules, ran at room temperature, yielding insoluble polymers at a variety of tested solvents, fit for use as a solid phase. The Vilsmeier Adduct methodology allowed to synthetize polymers with a high degree of substitution, through the formation of a reactive intermediate. Striving for a new methodology of esterification for the PVAI, it was conducted a combination of the last two, one more time adapted for this work’s needs, arriving at the Anhydride methodology, in which, as a first step, it was synthesized the anhydride of the carboxylic acid being considered and, subsequently, the esterification reaction at 120°C, tracking down the time at 3h, 6h, 10h, 15h and 19h of reaction. The polymeric esters are original products and were submitted to analysis through FTIR, TGA, DSC, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C RMN, I<sub>OH</sub> and IR, allowing evaluate that the chemical modification of the polymer endorsed great absorptions into UVB and UVC regions, depending of the utilized acid. The obtained products were as well, tested facing solubility in a large polarity range of solvents. The polymers revealed many interesting properties that permit their utilization in different compositions, such as in polymeric mixtures and biofuels acting as antioxidants, or as in many different photoprotective formulations.

## **1. INTRODUÇÃO**

---

A modificação química é uma técnica bastante estudada para a produção de polímeros com propriedades específicas, a partir de uma matriz polimérica previamente sintetizada e que se mostra bastante útil, tais como os derivados do poli(álcool vinílico) - PVAI.

Ésteres poliméricos apresentam um grande número de aplicações, porém, no campo dos aditivos antioxidantes e filtros solares há um número reduzido de estudos.

Nos últimos anos, a preocupação com os efeitos dermatológicos da radiação solar, como manchas e carcinomas, tem exigido da área químico-farmacológica investimento em pesquisas na área de fotoprotetores. No entanto, para sua comercialização, um filtro solar necessita atender a diferentes especificações como boa aderência na pele, tolerância pelo organismo e impenetrabilidade na corrente sanguínea.

### **1.1 Radiação Ultravioleta**

A compreensão da radiação eletromagnética atinge desde os raios cósmicos (curtos) às ondas de rádio (longas). Na faixa que compreende a radiação não ionizante, tem merecido destaque o UV (100-400nm) e a região do espectro visível (400nm-800nm) [SASSON, 2006].

A radiação ultravioleta tem, como sua principal fonte, o sol. Esta radiação é absorvida pela camada de ozônio, minimizando sua incidência na Terra e, conseqüentemente, nos seres humanos. Porém, a crescente destruição desta camada protetora faz com que os raios UV incidam com maior intensidade e causem danos cada vez maiores e mais frequentes à saúde [NOGUEIRA, 2003].

De acordo com Rangarajan e Zatz (2003), pesquisas mostram que a radiação UV causa danos ao DNA e ao material genético, rompendo a comunicação entre as células e modificando o perfil genético que é percebido pelo enfraquecimento da imunidade da pele.

A Figura 1 mostra um estudo feito em 1994, pela World Health Organization, com uma comparação entre a radiação solar emitida e aquela que atinge a superfície terrestre. Hoje, os crescentes danos causados à camada de ozônio certamente alteraram este perfil.

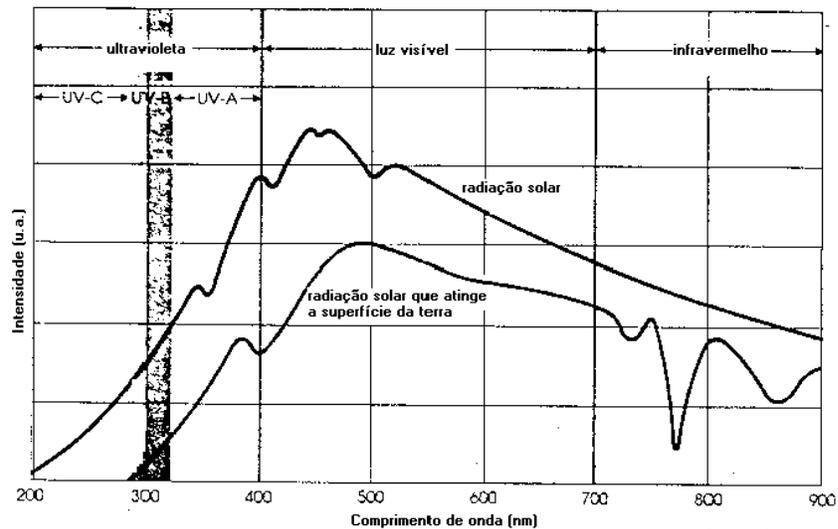


Figura 1: Atenuação da radiação solar causada pela atmosfera terrestre [WHO, 1994].

A radiação solar apresenta inúmeros benefícios, como a síntese da vitamina D, essencial para o desenvolvimento normal dos ossos e dentes. Porém, apesar de trazer melhoras significativas físico-emocionais, os excessos desencadeiam uma série de problemas na pele, como o foto-envelhecimento e a pré-disposição ao desenvolvimento de um câncer [SASSON, 2006].

Desde o avanço dos estudos com relação ao câncer de pele, ao foto-envelhecimento precoce, à estética dérmica, e da preocupação no que circunda estes males, causados pela radiação UV, a popularidade dos filtros solares vem ganhando cada vez mais espaço nos ramos da ciência [KATSAMBAS, 2008].

Numa visão geral, um protetor solar deve ter, em sua formulação, princípios ativos que absorvam, principalmente, na região do UVA (responsável pela formação de radicais livres e foto-envelhecimento) e do UVB (responsável por formação de eritemas e câncer de

pele, a longo prazo). O desenvolvimento das formulações de filtros solares almeja veículos que impeçam, ao máximo possível, a penetração dos filtros UV, retendo-os nesta região dérmica e prevenindo a permeação [CHATELAIN, 2003].

Este quesito torna-se um importante alerta ao destacarmos formulações que atingem a população de gestantes e mulheres que amamentam, pois os riscos de uma absorção cutânea mais profunda (absorção percutânea) do filtro solar afetará o bebê, devido à disponibilização desses filtros na placenta e no leite materno [OJOE, 2004].

Pesquisas de grande interesse científico vêm sendo desenvolvidas no que tange à prevenção dos danos causados pela incidência da radiação UV no corpo humano. Dentre elas, a foto-proteção infantil tem merecido destaque devido às crianças realizarem muito mais atividades ao ar livre que os adultos, e também devido à sensibilidade da pele infantil. Sabe-se que as crianças recebem o triplo de radiação solar de um adulto [HERRANZ, 2010].

Dentre a foto-proteção ocular, as lentes fotocromicas, que mudam de cor devido à ativação pela radiação ultravioleta, vêm sendo cada vez mais utilizadas [OLIVEIRA, 2001]. Estes estudos são incentivados devido às lesões e efeitos danosos causados pela radiação UV na região ocular relacionados às necessidades de melhor desempenho visual [RAMOS, 2003].

Outro destaque é a proteção à radiação UV que atinge os fios de cabelo, visto que a incidência da radiação UVB é a principal responsável pelas perdas protéicas nos fios e a radiação UVA altera a coloração destes. Destaca-se, também que estes danos são aumentados quanto maior forem os tratamentos agressivos realizados pela química capilar, visto a alta demanda de produtos para alisamento, permanente, mechas, reflexo, dentre outros. [NOGUEIRA, 2003]

Devido à maioria dos filtros solares absorverem apenas uma parte da radiação ultravioleta (UVA ou UVB ou faixas das duas), a proteção completa pode ser obtida através da combinação dos princípios ativos. Porém, é importante observar que o efeito desta soma pode ser antagonista, isto é, gerar danos à pele, irritação, ao invés de oferecer uma proteção maior [FLOR, 2007].

Apesar de a incidência em excesso causar inúmeros danos, a radiação UVB é utilizada em tratamentos fototerápicos de psoríase, utilizando feixes com ondas de comprimento 308nm nos dispositivos. Apesar dos tratamentos poderem apresentar alguns efeitos adversos, como eritemas, bolhas, hiperpigmentação e leves queimaduras, tais dispositivos, conhecidos comercialmente, podem ser utilizados em ambientes de trabalho e na casa do paciente [FELDMAN, 2011].

A radiação UVB ocasiona, também, impactos ambientais. Neste aspecto foram feitos estudos sob a incidência desta radiação no ciclo celular do fitoplâncton, organismos aquáticos que tem capacidade fotossintética. Os resultados de tal pesquisa mostram que o aumento de temperatura e incidência de UVB favorece o controle da abundância de tal espécie marinha, sugerindo que os efeitos positivos compensam as perdas causadas no ciclo biológico [THYSSEN, 2011].

## **1.2 Poli(álcool vinílico) – PVAI**

Nas últimas décadas houve, além do avanço das pesquisas científicas, necessidade, cada vez maior, de suprir a área da saúde com materiais compatíveis ao organismo humano, chamados biomateriais. Estes materiais necessitam de propriedades especiais como a biocompatibilidade, a baixa toxicidade e a biodegradabilidade [ALMEIDA, 2009].

Biocompatibilidade é o termo utilizado quando a preocupação, na pesquisa, avança o objeto e passa a ver, também, o indivíduo que fará uso deste material. A seleção de materiais biocompatíveis é um grande desafio, e os materiais usados em contato com o sangue ou outros tecidos, devem ser criteriosamente escolhidos e testados. Devem ser suficientemente resistentes aos impactos, para evitar roturas ou fraturas durante o uso, não devem reagir quimicamente com os componentes do sangue nem liberar resíduos químicos na corrente sanguínea; não devem apresentar variações importantes de resistência ou de consistência quando expostos ao calor ou ao frio. Além disso, devem ter um coeficiente de absorção de água muito baixo ou nulo, ou seja, devem ser impermeáveis à água e também

aos gases, exceto no caso das membranas usadas em oxigenadores [SOUZA e ELIAS, 2006]. Dentre os materiais biocompatíveis, aqueles feitos a partir de PVAI, aparecem como opções na confecção de dispositivos médicos [ALMEIDA, 2009].

O poli(álcool vinílico) (PVAI) foi sintetizado pela primeira vez em 1924, através da hidrólise do poli(acetato de vinila), por Herrman e Haehnel, que é o método utilizado industrialmente para a obtenção deste polímero [ARANHA e LUCAS, 2001]. Apesar da variedade de aplicações e da grande demanda, a produção industrial de PVAI apresenta, como principal dificuldade, seu processo de extrusão, visto a possível decomposição do material sob altas temperaturas [CHIELLINI, 2003].

Dentre suas inúmeras utilizações, o PVAI é um excelente adesivo, possui boa resistência aos solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido [ARANHA e LUCAS, 2001].

O estudo da modificação química do PVAI é de extrema importância, visto que o grau de substituição deste polímero é determinante quanto às suas propriedades. A Figura 2 mostra um terpolímero, como exemplo de um processo de modificação química do PVAI, neste caso formado pela esterificação do PVAI, parcialmente hidrolisado, com um ácido carboxílico [ARANHA, 2001].

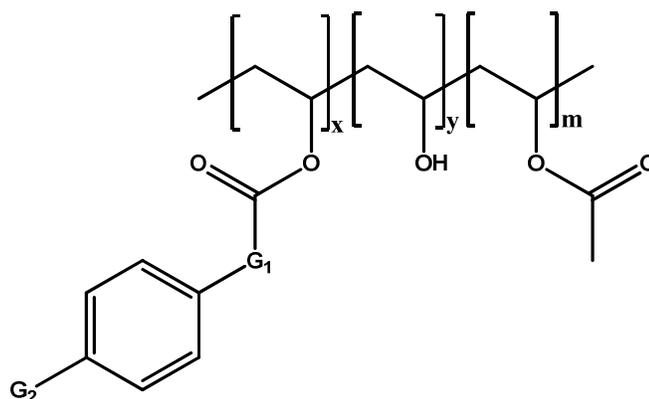


Figura 2 – Terpolímero formado pela modificação química do PVAI parcialmente hidrolisado: mero acetato (x), mero hidrolisado (y) e mero esterificado (z).

Através da análise da metodologia utilizando um cloreto de ácido graxo, Aranha (2001) mostrou o estudo do grau de modificação química do PVAI, através da análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , utilizando a metodologia de esterificação de Schotten-Baumann, em baixas temperaturas, mostrando um pequeno grau de incorporação da fração hidrofóbica na cadeia polimérica, devido à hidrólise dos cloretos durante o manuseio. Estes pequenos graus de modificação mostraram sensível variação na solubilidade, em DMF, dos produtos, bem como foi possível, através de um balanço hidrofílico/lipofílico, observar que segmentos com menor tamanho de cadeia, distribuídos ao longo da cadeia, causam maior diferença na solubilidade dos terpolímeros.

Dentre suas inúmeras características, o PVAI destaca-se devido à sua particular solubilidade, fugindo do comportamento padrão associado à polaridade, devido à menor solubilidade em água quanto maior o grau de hidrólise. Este aspecto justifica-se devido aos grupamentos acetato diminuírem as possibilidades de interação intra e intermoleculares. Assim, o PVAI 88% é mais facilmente solubilizado, a frio, em água que o PVAI 99% [ARANHA, 2001].

Diversas pesquisas acadêmicas mostram que, além da modificação química, o PVAI pode ser usado na produção de membranas poliméricas, utilizadas na biosseparação de macromoléculas e moléculas com baixa massa molar, ou aplicado à condutividade iônica [AMANDA, 2000; YANG, 2009].

Além do caráter biocompatível que o PVAI possui, obedecendo aos critérios já citados para a inserção nesta classe de compostos [SOUZA e ELIAS, 2006] é importante ressaltar que o PVAI pode ser biodegradado na presença de microorganismos e em condições adequadas [CHIELLINI, 2003]. Assim, podemos ver que aplicações tradicionais de biomateriais poliméricos continuam a dar novas diretrizes aos avanços na Ciência de Polímeros. Um número crescente de aplicações exige a integração íntima do polímero com o objeto de estudo, tanto para o desenvolvimento de novas abordagens terapêuticas para humanos quanto como ferramenta básica na pesquisa químico-farmacológica [GRIFFITH, 2002].

O poli(álcool vinílico) vem, também, sendo um material atraente para a produção de membranas de troca de prótons, visto que ele pode funcionar como um excelente separador de água/álcool. Além da natureza hidrofílica, os produtos obtidos na presença de PVAI, devido aos grupamentos hidroxila, tem a possibilidade de formar ligações cruzadas, propriedade muito útil na formação de membranas que necessitam de alta resistência. Um aspecto importante a ser estudado na formação destas membranas, amplamente observado na literatura, indica que a não-homogeneidade das propriedades, em alguns casos, ocorre devido à formação de ligações cruzadas, por exemplo, apenas na superfície das membranas. [TSENG, 2011].

Muitas membranas trocadoras de prótons, baseadas em PVAI, têm sido desenvolvidas para uso em DMFC, visto as excelentes propriedades deste polímero na barreira de metanol [HIGA, 2011].

Com o objetivo de formação de ligações cruzadas, López e colaboradores (2010) relatam a preparação de uma nova classe de polímeros hidrogéis, a partir do PVAI funcionalizado com nanopartículas de ouro, utilizando altas temperaturas. Através de técnicas de caracterização, como o FTIR e inchamento, foi possível observar um estudo inédito da formação de ligações cruzadas a partir de grupamentos funcionalizados com nanopartículas.

A formação de hidrogéis tem sido também investigada no campo biomédico, na qual foram obtidos produtos através da incorporação do ácido maleico em matriz de PVAI, resultando em compostos que possuem, além de melhores propriedades térmicas aos utilizados atualmente, facilidade no controle de inchamento, biocompatibilidade, baixa toxicidade, facilidade de preparação e baixo custo [TCHONG, 2010].

O PVAI pode ser utilizado, além de veículo para a composição, como base para inúmeros tipos de modificação. Uma destas opções refere-se à formação de ésteres poliméricos e diversas aplicações. Sangngern (2011) modificam o PVAI com cloretos dos ácidos benzóico e p-metil-benzóico para a formação de ésteres utilizados como sensores na detecção de vapores. Os produtos foram caracterizados através das técnicas de FTIR e

RMN de  $^1\text{H}$ , possibilitando estabelecer, além do grau de hidrólise do PVAI, a composição deste material e sua viabilidade para posteriores aplicações. O procedimento apresentou, segundo o autor, graus de substituição próximos a 50%, para ambos ácidos, utilizando como referência, no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , os hidrogênios metilênicos da cadeia principal. A quantificação ocorreu através da relação destes sinais com a intensidade dos sinais referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos. As composições obtidas foram aditivadas com nanopartículas de carbono (“*carbono black*”), mostrando que o grau de modificação química foi suficiente para a utilização futura em membranas sensíveis ao vapor, visto sua alta sensibilidade a diferentes solventes, nas diversas composições.

A metodologia de utilização de cloretos de ácido tem sido amplamente difundida na Síntese Orgânica e muito utilizada na Química de Polímeros. A literatura mostra aplicações dos cloretos na modificação química de polímeros [ARANHA, 2001; SANGNERN, 2011], bem como na síntese de polímeros através de reações de oxidação [CALVERT, 2003; JUDEK, 2003], síntese de macromoléculas com determinação de estereoespecificidade [BISWAS, 2003]. Porém, a investigação de diferentes aplicações através de metodologias ditas tradicionais é muito mais frequente que a investigação de metodologias alternativas para a esterificação de polímeros, mais especificamente, do PVAI.

Na literatura encontram-se modificações do PVAI através de reticulação por meio de radiação ionizante, com poli(vinil-2-pirrolidona) (PVP), processo que apresenta a vantagem de promover a reticulação e esterilização simultânea da matriz polimérica [AMARAL, 2008].

### **1.3 Fotoprotetores (filtros solares)**

Os inúmeros problemas ocasionados pela incidência de radiação ultravioleta (UV) vêm sendo agravados pelas alterações climáticas observadas em todo o planeta. Apesar de ser indispensável à vida e à saúde, a exposição excessiva à radiação UV pode provocar queimaduras e gerar carcinomas [LIZ, 2004].

Atualmente, a proteção solar da população tem sido vista como uma questão de saúde pública. Neste sentido, diversas áreas vêm se dedicando às pesquisas para uma proteção cada vez mais eficiente, com destaque para a área químico-farmacológica que estuda meios, como através do uso de fotoprotetores, de evitar queimaduras ocasionadas pelas radiações UV. A química de fotoprotetores exige estudos aprofundados desde a composição das formulações até sua ação, abrangendo a aderência e impermeabilidade à pele, a resistência à ação da água, assim como a tolerância pelo organismo humano, o que sugere a possibilidade de imobilização do princípio ativo em suportes poliméricos.

As diferentes categorias podem dividir os filtros solares entre químicos e físicos. Os filtros químicos, que serão amplamente discutidos durante o desenvolvimento deste trabalho, absorvem radiação solar, diminuindo a energia frente à incidência desta na pele humana, possuem estrutura química insaturada e transformam a radiação UV em radiações com energia menor, inofensivas ao ser humano. Já os filtros físicos refletem a radiação vinda do sol, tornando-se barreiras físicas para os diferentes comprimentos de onda [SOUZA, 2003].

As radiações UV que chegam ao planeta Terra são classificadas em UVA (320-400nm, que podem ultrapassar o vidro, gerando danos aos tecidos dérmicos), UVB (290-320nm que, apesar de serem absorvidas pelo vidro, são as principais responsáveis pelos danos imediatos e tardios da pele, devido à alta energia) e UVC (100-290nm, absorvidas pela camada de ozônio, não chegando à superfície terrestre), cujas características comprovam a necessidade de se enfatizar os cuidados à pele humana, visto a frequente exposição a essas radiações.

Dentre as faixas de radiação citadas anteriormente, é importante ressaltar que a radiação UVB é a responsável pela indução de doenças como melanoma, acne, herpes e vitiligo, mas a radiação UVA também é prejudicial, podendo causar o fotoenvelhecimento cutâneo e deixar a pele mais sensível à radiação solar.

Para que ocorra uma fotoproteção adequada, esta deve tornar possível que a pele receba radiação o suficiente apenas para o bronzeado, não permitindo que as quantidades ocasionem o aparecimento de doenças [MASSON, 2003].

Muitos compostos com propriedades de absorção no UV são utilizados na formulação de filtros solares. Dentre estes, os mais conhecidos são os derivados do ácido p-amino-benzóico (PABA), os cinamatos, os salicilatos, as cânforas e as benzofenonas, embora o uso de alguns destes não seja frequente [ANVISA, 2006].

Segundo Shaath (apud SANTOS, 2007) a maioria dos filtros solares orgânicos é formada por compostos aromáticos dissustituídos que apresentam um grupamento carbonila (cetona ou éster) e um substituinte doador de elétrons, que apresenta pares de elétrons livres, usualmente amina ou metoxila, em posição *orto* ou *para* em relação ao grupamento carbonila (Figura 3).

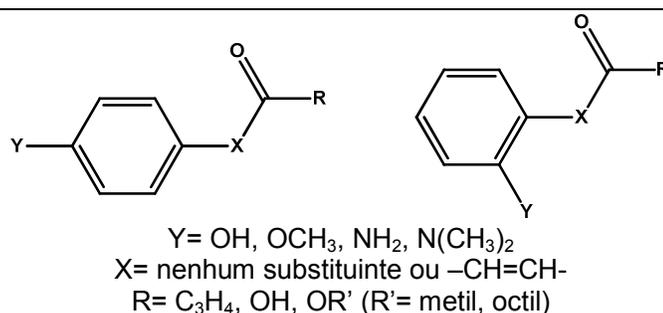


Figura 3 – Estrutura usual dos filtros solares orgânicos [SANTOS, 2007].

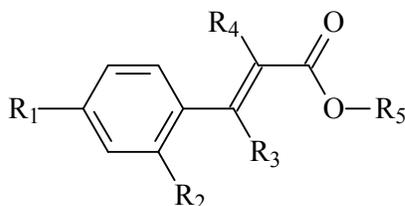
A formulação fotoprotetora tem sua eficiência aumentada quanto menor a solubilidade destes compostos em água, permanecendo assim mais tempo em contato com a pele, mesmo depois do contato, por exemplo, com a água do mar [LOWE, 1997].

Liz (2004) ressalta que o pH é um fator importante na formulação de fotoprotetores, devendo estar entre 6,0 e 7,0 para ser compatível com a pele humana, que possui valores de pH variáveis (as mãos possuem pH 4,5 e os pés pH 7,2, por exemplo).

### 1.4 Cinamatos

A classe dos cinamatos, amplamente difundida e utilizada na composição de filtros solares, atua na absorção de radiação na região UVB, sendo uma das classes mais utilizadas na proteção da porção UVB do espectro eletromagnético [LOWE, 1997] e os componentes mais utilizados, atualmente, como filtros anti-UVB nos Estados Unidos [KULLAVANIJAYA; LIM, 2005].

A ANVISA aprova o uso dos cinamatos como filtros solares em produtos para higiene pessoal, cosméticos e perfumes na concentração máxima de 10% [ANVISA, 2006]. Na estrutura esquemática dos cinamatos, mostrada na Figura 4, há uma insaturação extra, conjugada com o anel aromático e com o grupamento carbonila, que aumenta a deslocalização de elétrons. A energia capaz de gerar essa deslocalização corresponde ao comprimento de onda nas proximidades de 305nm [RIBEIRO, 2004].




---

Figura 4: Estrutura geral dos cinamatos, usados em filtros solares.

Tanto o ácido cinâmico como o ácido anísico são obtidos de aldeídos provenientes de produtos naturais. O cinamaldeído é encontrado no óleo essencial da caneleira, sendo amplamente empregado na aromatização de bebidas, produtos farmacêuticos e cosméticos, sempre em concentrações inferiores a 0,5%. Está presente, também, na composição de perfumes orientais amadeirados, além de ser um excelente fungicida. No organismo é totalmente eliminado em sua forma oxidada, o ácido cinâmico, um dos objetos de estudo deste trabalho [AZAMBUJA, 2009]. O anisaldeído e o ácido cinâmico, este em proporções

muito menores, são encontrados no óleo essencial da erva-doce e são utilizados em composições medicinais para problemas digestivos [SIGRIST, 2003].

Um cuidado muito importante a ser tomado, em relação ao uso dos cinamatos, está relacionado à sua capacidade de sofrer foto-isomerização. Quando o isômero *E*, utilizado como filtro solar, é irradiado, sofre degradação por dimerização da estrutura molecular do cinamato, levando à perda de ação foto-protetora. Devido à rapidez da ocorrência deste fenômeno, sugere-se que a proteção oferecida pelo cinamato diminui, quando há irradiação na superfície da pele. É evidente que os demais constituintes do filtro solar e o ambiente em que este está exposto influenciam nesta perda de propriedade. Bahia (2003) mostra que, apesar dos cinamatos poderem sofrer foto-isomerização *cis-trans* e dimerização, eles são muito estáveis, havendo uma perda menor que 5% na atividade foto-protetora, através destas transformações da molécula exposta à luz [BAHIA, 2003].

A Teoria de Orbitais Moleculares, utilizada de maneira simplificada, permite-nos explicar as faixas de absorção dos grupamentos utilizados como filtro solar. A Figura 5 apresenta orbitais moleculares do benzeno, do anel benzênico substituído com um grupamento doador de elétrons e do anel substituído com um grupo retirador de elétrons.

Com a injeção de elétrons, a molécula é estabilizada por ressonância. Com isso, a energia dos orbitais ligantes (HOMO) diminui e a dos orbitais antiligantes (LUMO) aumenta. O contrário ocorre quando há um grupo retirador de elétrons, no qual a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO diminui.

O grupo funcional carbonila, presente na estrutura dos ésteres cinâmicos (Figura 4), possui caráter eletronegativo, fazendo com que a estabilidade do anel aromático fique comprometida. Essa pequena diferença de energia faz com que, devido à relação inversa, a absorção ocorra em faixas de maiores comprimentos de onda (UVA e UVB) [FLOR, 2007].

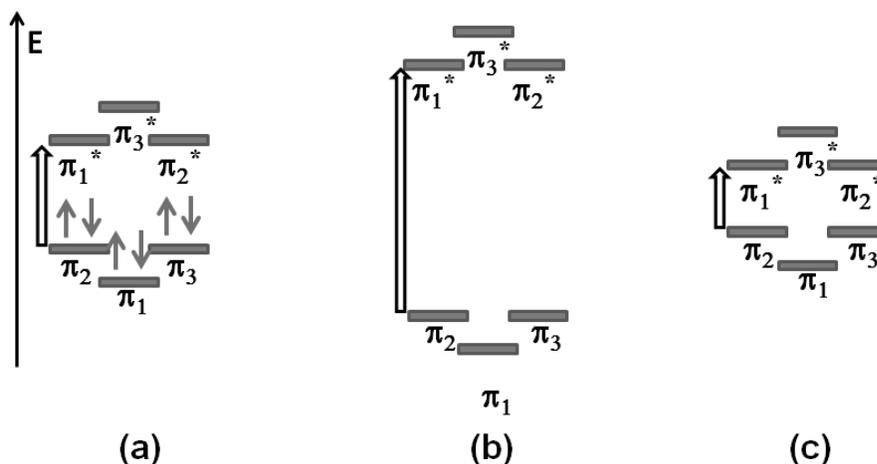


Figura 5: Diagrama de orbitais moleculares, simplificado: (a) benzeno, (b) benzeno substituído com um grupamento doador de elétrons e (c) benzeno substituído com um grupo retirador de elétrons [FLOR, 2007].

A imobilização dos cinamatos em matrizes poliméricas apresenta vantagens frente às espécies que absorvem radiação UV em sua forma livre. Num contexto comparativo é importante evidenciar a possibilidade de dimerização entre as moléculas de cinamato, que promove a redução da atividade fotoprotetora. Neste caso, a diminuição das chances desta reação ocorrer em uma matriz polimérica (PVAI), devido às limitações de interação entre os meros esterificados, causadas pelo tamanho da cadeia principal e seu arranjo no espaço, tende a reduzir este problema.

Dentre as inúmeras aplicações, os ésteres poliméricos formados com estes compostos utilizados como filtros solares apresentam alta afinidade com a superfície da pele. Este é um fato importante se levarmos em consideração que hoje são encontradas as espécies ácidas (livres) nas composições de filtros solares, podendo causar irritações e alergias, dificultando seu uso por uma parcela da população e por tempos prolongados.

Assim, a obtenção de fotoprotetores de elevada eficiência e baixíssima penetrabilidade cutânea é estudada, neste trabalho, com a imobilização de espécies químicas que apresentam atividade como filtros solares, em uma matriz de PVAI, o que também caracteriza um campo de estudo no qual ainda há um número reduzido de trabalhos de pesquisa.

---

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Estudar as reações de esterificação do poli(álcool vinílico) visando a obtenção de derivados capazes de absorver radiação na faixa do ultravioleta, apresentando propriedades fotoprotetoras.

### **2.2. Objetivos específicos**

Estudar diferentes condições experimentais disponíveis para a esterificação de álcoois visando a modificação química eficiente do álcool polimérico PVAI, para a formação de produtos que apresentem variados graus de esterificação.

Avaliar o desempenho do PVAI modificado, de diferentes composições, frente à absorção na região do ultravioleta.

Estabelecer a relação estrutura vs. propriedades dos derivados sintetizados.

Caracterizar os produtos obtidos tanto no que se refere à sua estrutura quanto a suas propriedades térmicas e morfológicas.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

---

#### 3.1. Materiais

Todos os solventes purificados e/ou secos, de acordo com a literatura [PERRIN & ARMAREGO, 1988], têm sua purificação descrita abaixo. Os principais reagentes químicos empregados no desenvolvimento deste trabalho estão abaixo relacionados.

*Poli(álcool vinílico) – PVAI (87-89% hidrolisado) Mw= 220000 g.mol<sup>-1</sup>*

Procedência: PULVITEC grau de pureza: 99%

*Ácido cinâmico*

Procedência: Eastman-Kodak grau de pureza: 99%

*Ácido anísico (p-metoxi-benzóico)*

Procedência: Vetec grau de pureza: 99%

*Piperidina*

Procedência: Vetec grau de pureza: 99%

*Benzaldeído*

Procedência: Carlo Erba grau de pureza: 99%

*Piridina*

Procedência: VETEC grau de pureza: 99%

Seca com CaO, destilada por destilação fracionada e armazenada em peneira molecular (4Å).

*p-metoxi-benzaldeído*

Procedência: RIEDEL-DE HAEN grau de pureza: 98%

Lavado com solução aquosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% (m/V), lavado por duas vezes com água destilada. O produto foi secado com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, sob agitação e destilado à pressão reduzida.

*Trietilamina*

Procedência: MERCK

grau de pureza: 99%

Mantida sob agitação com KOH e destilada fracionadamente.

*Ácido malônico*

Procedência: MERCK

Seco em dessecador, sobre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, durante 24h.**3.2 Procedimento experimental**

As três metodologias testadas para a esterificação do PVAI foram realizadas com ácido cinâmico como composto modelo. A partir da melhor metodologia foram feitas as variações nas condições experimentais (temperatura de reação), nos ácidos utilizados (cinâmico ou anísico) e nas relações estequiométricas. A Figura 6 mostra a reação de esterificação do PVAI parcialmente hidrolisado.

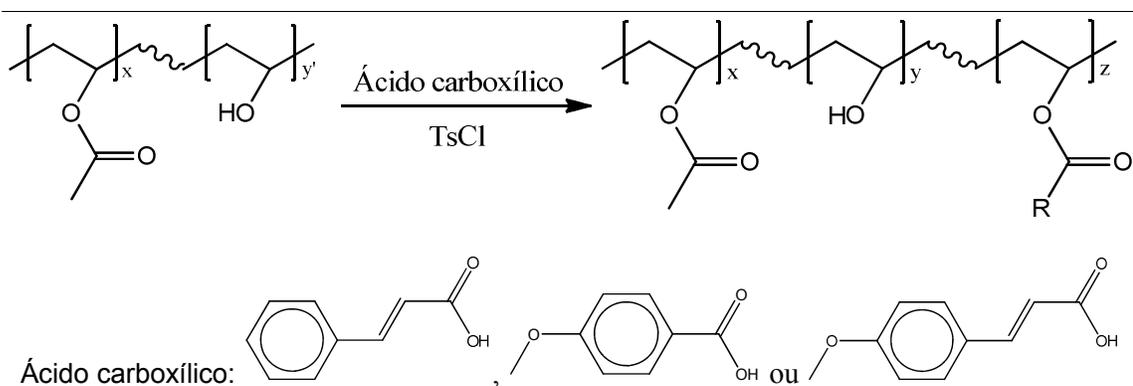


Figura 6: Formação do éster polimérico derivado do PVAI parcialmente hidrolisado, onde R varia conforme o ácido utilizado.

### 3.2.1 Metodologias para esterificação do PVAI

#### 3.2.1.1 Metodologia I: “One-pot” [BREWSTER E CIONTTI Jr., 1955]

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 1,00 g (23 mmol, que corresponde a 20 mmol de unidades repetitivas hidroxiladas) de PVAI, a uma solução de 4,05 g (27,3 mmol) de ácido cinâmico e 8,76 g (45,9 mmol) de cloreto de p-toluenossulfonila (TsCl), em 20 mL de piridina, o que corresponde a uma proporção molar 1:2:1 (ácido:TsCl:PVAI).

O meio reacional foi submetido à agitação magnética, em temperatura ambiente, durante 24h. Após a reação o produto foi precipitado, sob agitação magnética, em solução de HCl ( $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) em uma proporção 5:1 em relação à piridina usada no meio reacional. O produto foi filtrado e seco em estufa a vácuo, a 40°C.

Os produtos foram caracterizados por FTIR, UV e índice de hidroxila ( $I_{OH}$ ).

Esta bateria de experimentos teve como variável somente o tempo de reação: 24h, 48h e 96h.

#### 3.2.1.2 Metodologia II: Via Aduto de Vilsmeier [HIGASHI, 1984]

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 4,13 g (21,7 mmol) de TsCl, 0,6 mL (0,58 g; 7,9 mmol) de dimetilformamida (DMF) e 30 mL de piridina. Este sistema foi mantido em repouso, em temperatura ambiente por 30 min, seguido de agitação, à temperatura ambiente, por mais 30 min, sendo então aquecido até o refluxo e mantido por 10 min. Em seguida, a mistura foi resfriada e 3,71 g (25 mmol) do ácido carboxílico, foram adicionados ao meio reacional, retornando ao refluxo durante 30 min. Após esta etapa 1,00 g (23 mmol; 20 mmol de unidades repetitivas hidroxiladas) de PVAI foi adicionado ao meio reacional e a reação procedeu por 3h. Os produtos foram isolados através de precipitação em 150 mL de etanol e lavados por três vezes com o mesmo solvente. Os polímeros obtidos foram filtrados e submetidos à secagem em estufa a vácuo, a 40°C.

Os produtos obtidos foram caracterizados por FTIR e índice de hidroxila ( $I_{OH}$ ).

O procedimento acima foi repetido nos tempos de reação de 15h e 19h, e também foram feitas reações com ácido cinâmico, nas proporções molares de ácido cinâmico:PVAI de 3:4, 1:2 e 1:4, no tempo de reação de 3h.

### 3.2.1.3 Metodologia III: Via Anidrido [BREWSTER, 1955; HIGASHI, 1984]

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 7,56 g (51 mmol) de ácido cinâmico, 4,33 g (22,7 mmol) de TsCl, e 30 mL de piridina. O meio reacional foi aquecido a 75°C por 30 min. Após este tempo o balão foi resfriado e então adicionado 1,00 g (23 mmol; 20 mmol de unidades repetitivas hidroxiladas) de PVAI, na proporção molar 2:1:1 (ácido:TsCl:PVAI). A mistura reacional foi submetida ao refluxo por diferentes tempos.

Após a reação o produto foi precipitado, lentamente, em 150 mL etanol e lavado com o mesmo solvente por três vezes, sob agitação e aquecimento até a ebulição. Os produtos foram filtrados e secos em estufa a vácuo, a 40°C.

Todos os produtos formaram filmes sendo, para isso, solubilizados em clorofórmio e depositados em superfície de papel alumínio. Após evaporação do solvente os filmes foram retirados através da retirada manual do papel alumínio. Os produtos foram caracterizados por FTIR, UV,  $I_{OH}$ , TGA, DSC, MEV e RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$ .

O mesmo procedimento foi utilizado na reação com os demais ácidos carboxílicos utilizando-se 7,76 g (51 mmol) de ácido anísico e 9,09 g (51 mmol) de ácido p-metoxi-cinâmico. Também foram feitas reações com ácido p-metoxi-cinâmico nas proporções molares de ácido:PVAI de 3:4, 1:2 e 1:4.

### 3.2.2 Síntese do ácido p-metoxi-cinâmico [KOO, 1963]

Em um balão de fundo redondo, equipado com um condensador e um termômetro, foram adicionados 94 g (0,90 mol) de ácido malônico, 46 mL (51,5 g; 0,38 mol) de anisaldeído, e 185 mL de trietilamina. O ácido foi dissolvido por agitação e aquecimento brando. Após a dissolução, 6,8 mL (5,9 g; 0,07 mol) de piperidina foram adicionadas e a mistura foi aquecida até o refluxo e mantida por 30 min. Após estabilizada a temperatura (90°C) a reação permaneceu sob agitação vigorosa durante 24h. Encerrado este período, o meio reacional foi resfriado e vertido em HCl (1 mol.L<sup>-1</sup>) para precipitação do ácido p-metoxi-cinâmico.

O produto foi filtrado e recristalizado em uma mistura de H<sub>2</sub>O:EtOH (1:1).

A caracterização do produto foi realizada por FTIR e RMN de <sup>1</sup>H.

## **3.3 Análises**

### **3.3.1 Índice de hidroxila**

Em um tubo de ensaio com tampa de rosca, foram colocados 250 mg da amostra e 5,00 mL da solução piridina:anidrido acético (8:1 v/v), medidos em pipeta volumétrica. Em outro tubo foi preparado um ensaio em branco por adição de todos os reagentes exceto a amostra.

Os tubos foram aquecidos a 110°C durante 3h. O conteúdo do tubo foi resfriado e titulado com solução aquosa padronizada de NaOH (0,25 mol/L). O valor do volume gasto foi anotado para o cálculo do I<sub>OH</sub>. Todos os produtos foram analisados em duplicata.

As análises foram realizadas no LEQUIPE-UFPR.

### **3.3.2 Espectrometria na Região do Infravermelho (FTIR)**

As análises por espectrometria na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bomem da Hartmann & Braun, com transformada de Fourier (FTIR), modelo B-100, no DQUI-UFPR. As amostras foram preparadas na forma de um filme líquido sobre célula de KBr, na forma de pastilha formada por prensagem da amostra sólida dispersa em KBr em pó, ou na forma de filme sólido sobre célula de KBr.

Todos os experimentos foram feitos com 32 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.3.3 Espectrometria na Região do Ultravioleta (UV)**

Os espectros de absorção no UV-Vis foram efetuados em espectrofotômetro Shimadzu (2410 PC), utilizando-se o software UVPC v.3.91 (Shimadzu), no DQUI-UFPR. As amostras em solução foram analisadas em clorofórmio, em cubetas de quartzo ( $b = 1\text{ cm}$ ). As amostras sólidas foram analisadas em suportes específicos.

### **3.3.4 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

As análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ , 200 MHz) e de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ , 50 MHz) foram realizadas em um espectrômetro Bruker ARX-200, no DQUI-UFPR. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão expressos em ppm, tendo como referência o tetrametilsilano (TMS). As amostras foram preparadas em tubos de análise de RMN de 5 mm, utilizando clorofórmio deuterado ou dimetilsulfóxido deuterado.

### 3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA-SDTA 851e, no LAMIR/UFPR. Aproximadamente 10 mg foram colocadas em um cadinho de alumínio e aquecidas de 30°C a 400°C, numa taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio.

### 3.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada utilizando equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia<sup>®</sup>, no DQUI-UFPR. As amostras foram pesadas (aproximadamente 10 mg), colocadas em cadinhos de alumínio, os quais foram fechados e colocados dentro da célula calorimétrica do equipamento. Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de -20°C a 300°C. As amostras foram submetidas à seguinte programação de temperatura:

1. Aquecimento a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, a partir da temperatura ambiente até 200°C;
2. Isoterma de 2 minutos;
3. Resfriamento a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, com nitrogênio líquido, até -50°C;

Em seguida, estas etapas, exceto a segunda, foram novamente repetidas e por fim, a análise terminou com o resfriamento a 70°C e as curvas puderam ser registradas. Apenas a segunda curva de aquecimento foi utilizada.

### **3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os filmes das amostras foram colocados em suportes metálicos e recobertos com ouro. As análises morfológicas foram feitas em um microscópio JEOL JSM-6360LV, com voltagem de 20kV.

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica –UFPR.

### **3.3.8 Difração de Raio-X (DRX)**

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, no DQUI-UFPR. As amostras foram colocadas na forma de pó em porta amostra de vidro.

## **4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

---

O desenvolvimento deste trabalho ocorreu em três etapas:

- i) Síntese do Ácido p-Metoxi-cinâmico e Caracterização de Moléculas Padrão: Numa primeira etapa foi sintetizado o ácido p-metoxi-cinâmico e foram caracterizados os ácidos utilizados, bem como os ésteres etílicos dos respectivos ácidos, frente às análises de TGA, DSC e UV.
- ii) Estabelecimento da Metodologia: nesta etapa foi usado o ácido cinâmico como molécula padrão para o estudo das metodologias para a obtenção do produto apresentado na Figura 7, denominadas: “One-pot”, Aduto de Vilsmeier e Anidrido. Em seguida, a metodologia considerada mais adequada para o desenvolvimento do trabalho foi utilizada para a esterificação do PVAI com o ácido anísico.
- iii) Síntese e Caracterização dos Ésteres do Ácido p-Metoxi-cinâmico: em uma terceira etapa utilizou-se a metodologia Anidrido para realizar a modificação química do PVAI com o ácido p-metoxi-cinâmico, e os polímeros obtidos foram devidamente caracterizados quanto às suas propriedades térmicas e estruturais.

### **4.1 Síntese do Ácido p-Metoxi-cinâmico e Caracterização de Moléculas Padrão**

#### **4.1.1 Síntese do ácido p-metoxi-cinâmico**

O mecanismo proposto na Figura 7 mostra a condensação de Knoevenagel, que envolve a formação do ácido dicarboxílico, proveniente da reação entre o ácido malônico e o anisaldeído, em presença de trietilamina e piperidina como catalisador. A segunda etapa mostra a modificação de Doebner, etapa de descarboxilação que só ocorre com o aumento de temperatura. Caso a reação permanecesse em temperatura ambiente a reação de Knoevenagel formaria o produto dicarboxilado.

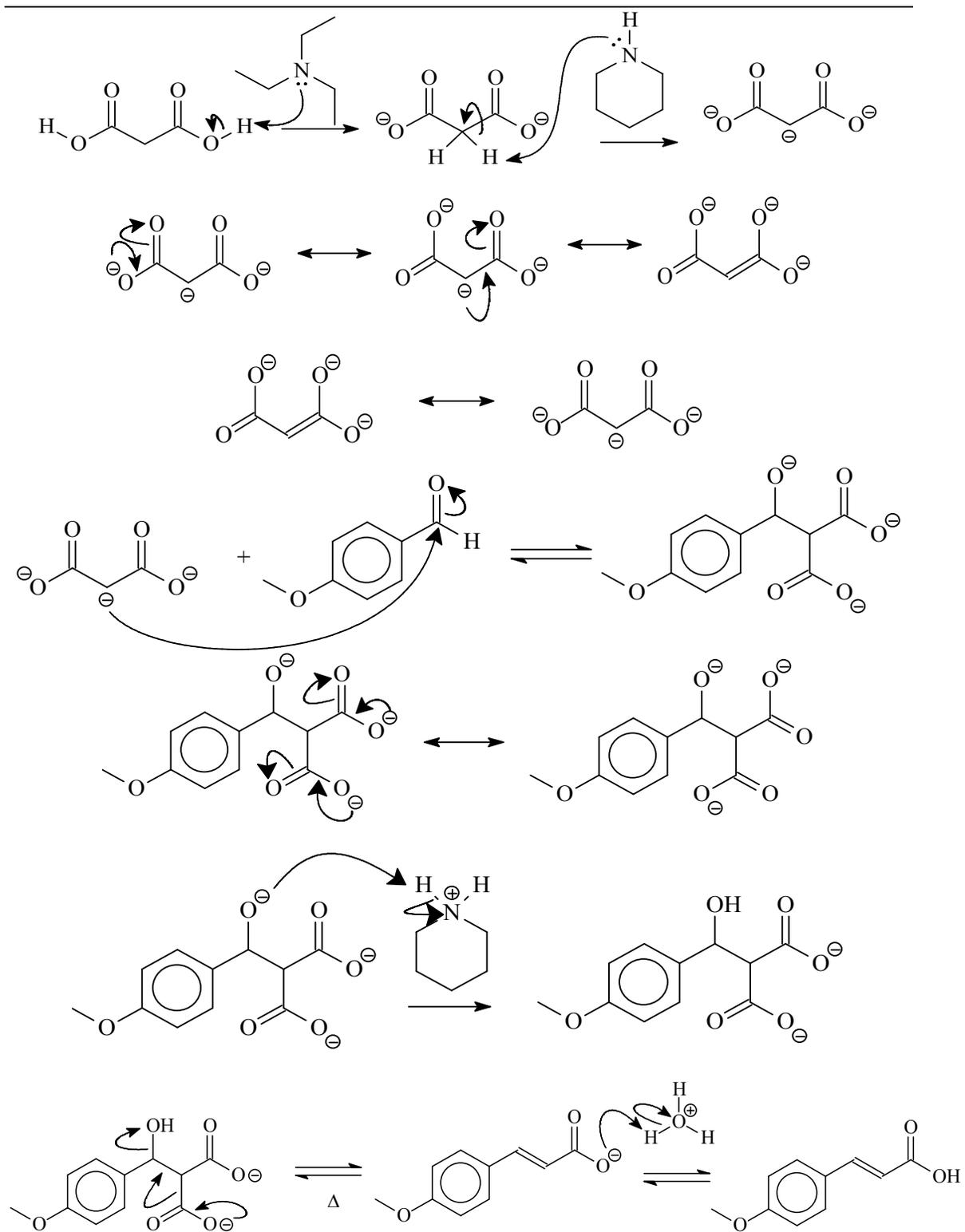


Figura 7: Mecanismo das reações envolvidas na formação do ácido p-metoxi-cinâmico

Foram realizadas três reações de síntese do ácido p-metoxi-cinâmico. Todas apresentaram produtos aciculares brancos, após recristalização e altos rendimentos ( $\eta_{\text{médio}} = 73\%$ ).

O ácido obtido foi caracterizado pelas técnicas de FTIR e RMN de  $^1\text{H}$ , cujos espectros estão apresentados nas Figuras 8 e 9.

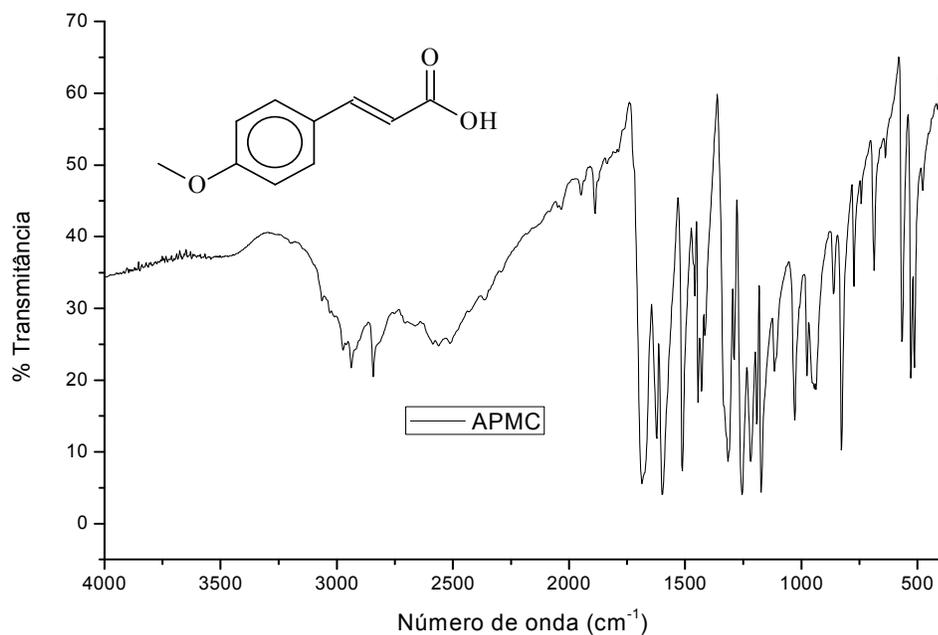


Figura 8: Espectro de FTIR do ácido p-metoxi-cinâmico.

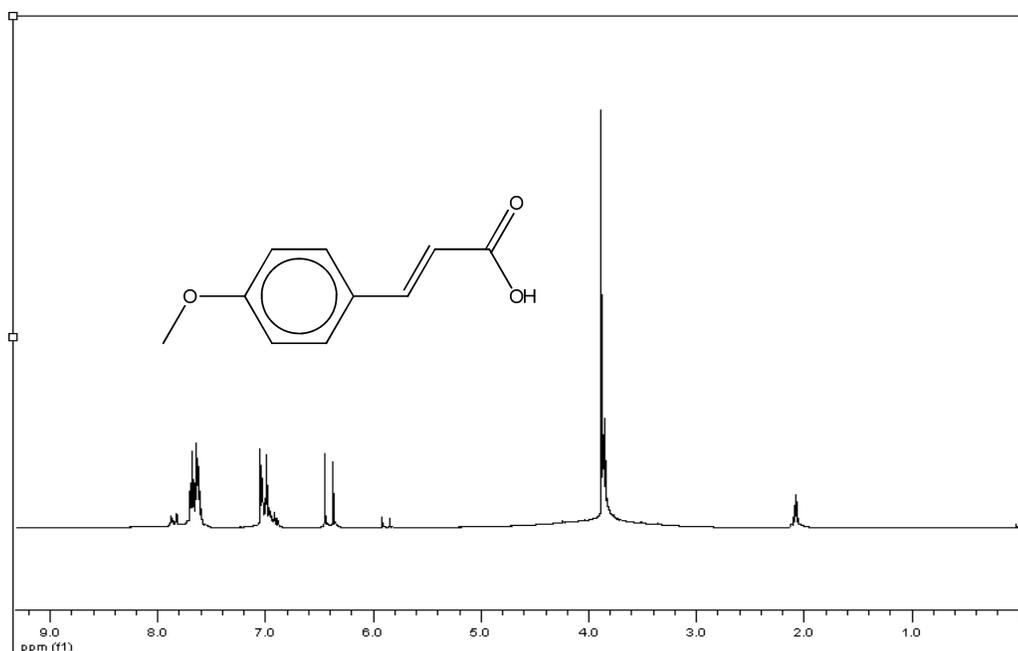
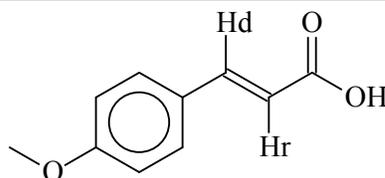


Figura 9: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido p-metoxi-cinâmico (200 MHz, Acetona- $d_6$ ).

O espectro de FTIR do ácido p-metoxi-cinâmico apresentou, além de uma banda alargada entre 3200-2500  $\text{cm}^{-1}$ , característica de hidroxila de ácido carboxílico, dois estiramentos importantes para a elucidação do ácido formado: 1689  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O e 1629  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=C, da conjugação alfa-carbonila.

Em relação ao espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , os deslocamentos que devem ser destacados são os dos hidrogênios da ligação dupla formada após a reação de Knoevenagel. Esta característica aparece na região de 6,30 e 7,60 ppm, sendo o hidrogênio mais próximo ao anel aromático (Hd, conforme a Figura 10) o mais deslocado.



---

Figura 10: Estrutura do ácido p-metoxi-cinâmico, destacando os hidrogênios da ligação dupla

Estes dados permitiram concluir que o produto obtido era o ácido p-metoxi-cinâmico purificado.

#### 4.1.2 Caracterização de Moléculas Padrão

Foram sintetizados ésteres etílicos dos três ácidos, segundo a metodologia adaptada da literatura [VOGEL, 1981]. As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas de TGA obtidas para os ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, denominados ACIDOCIN, ACIDOAN e ACIDOAPMC, respectivamente, e para os ésteres etílicos dos mesmos ácidos, denominados CINET, ANET e APMCET, respectivamente. Os resultados da análise de DSC são mostrados nas Figuras 13 e 14. Abaixo, na Figura 15, são apresentados os resultados de UV dos ésteres.

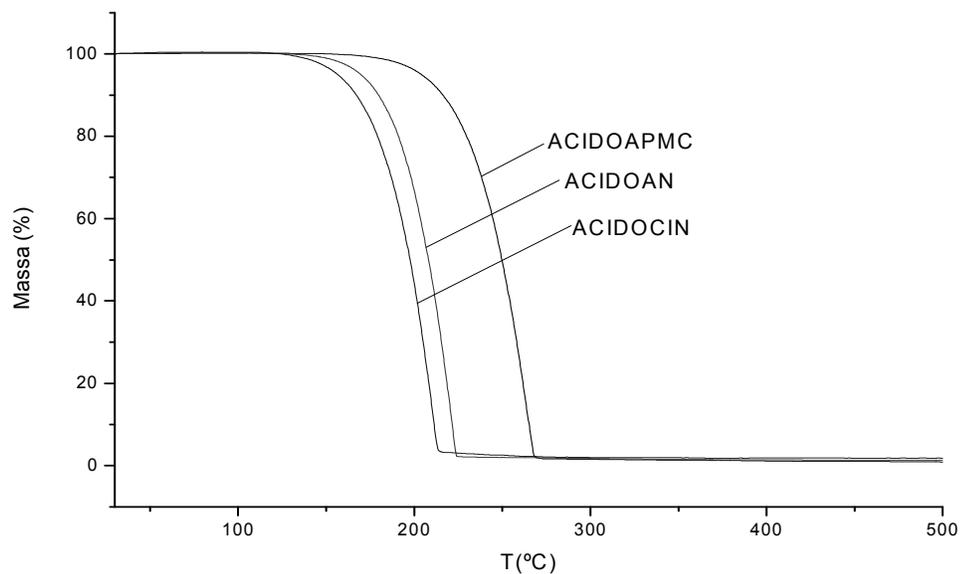


Figura 11: Curvas de TGA dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico.

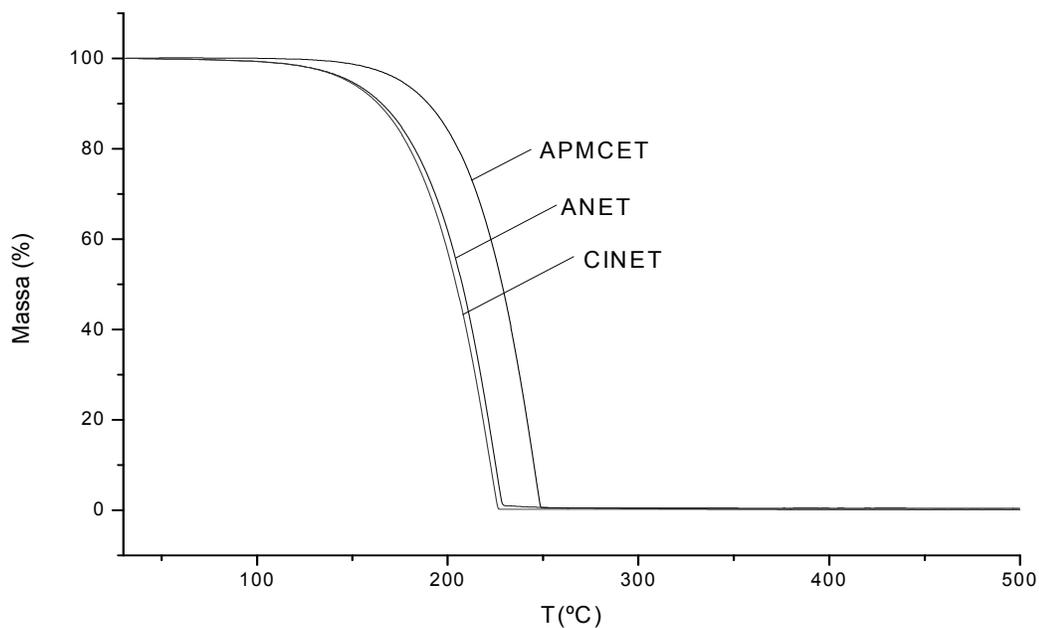


Figura 12: Curvas de TGA dos ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico.

As análises de TGA nos permitem analisar as estabilidades das moléculas pequenas utilizadas para a modificação do PVAI, no que se refere à comparação da estabilidade térmica. Tanto o ácido p-metoxi-cinâmico quanto o éster etílico do referido ácido possuem a

maior estabilidade térmica, tendo suas perdas de massa em 171°C e 137°C, respectivamente. Estes resultados, associados às perdas de massa do polímero, nos mostram que a estabilidade térmica dos ésteres é semelhante, porém menor que a do ácido livre. Tal comportamento se deve às interações intermoleculares, no arranjo cristalino do ácido, serem mais fortes. O retículo é mais susceptível a rompimentos quando há, no caso do éster, um grupamento etila injetando elétrons, diminuindo o caráter dipolar da carbonila. A perda de massa dos outros dois ácidos e ésteres ocorre em temperaturas semelhantes, tanto para a espécie cinâmica como para a anísica. A menor estabilidade térmica de ambos, em relação às espécies p-metoxi-cinâmicas é decorrente das características isoladas de cada composto, que são somadas nas moléculas que possuem conjugação alfa-carbonila e grupamento metoxila. Podemos observar que o início da perda de massa se dá, em todos os produtos, em temperaturas entre 100-200°C, característica da descarboxilação [SUAREZ, 2009]. A Figura 13 mostra o mecanismo proposto para a descarboxilação dos ácidos cinâmico e anísico.

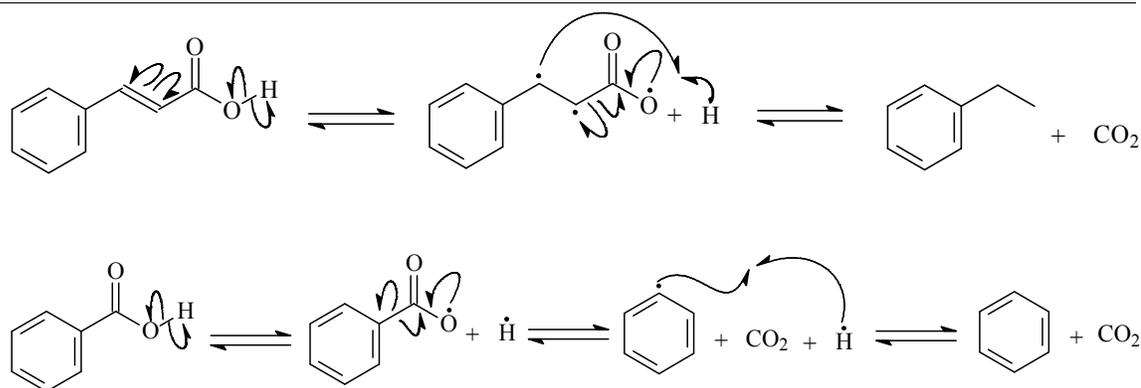


Figura 13: Mecanismo de descarboxilação dos ácidos cinâmico e anísico [Adaptado de QUIRINO, 2006].

Dentre as propostas de perda de massa, há a possibilidade de ocorrer, também, a descarboxilação. Tal processo envolve a formação de água e de um sistema insaturado. Como todas as moléculas utilizadas são sistemas conjugados, há maior dificuldade em se

formar uma nova conjugação, tornando este processo minoritário [RIBEIRO, 2006]. Através das curvas de TGA podemos supor, pelo fato de existir apenas uma perda de massa significativa, que não há uma perda de subprodutos, no caso água. Esta evidência nos mostra que a descarboxilação é a perda principal, responsável pela queda na faixa de temperaturas citadas.

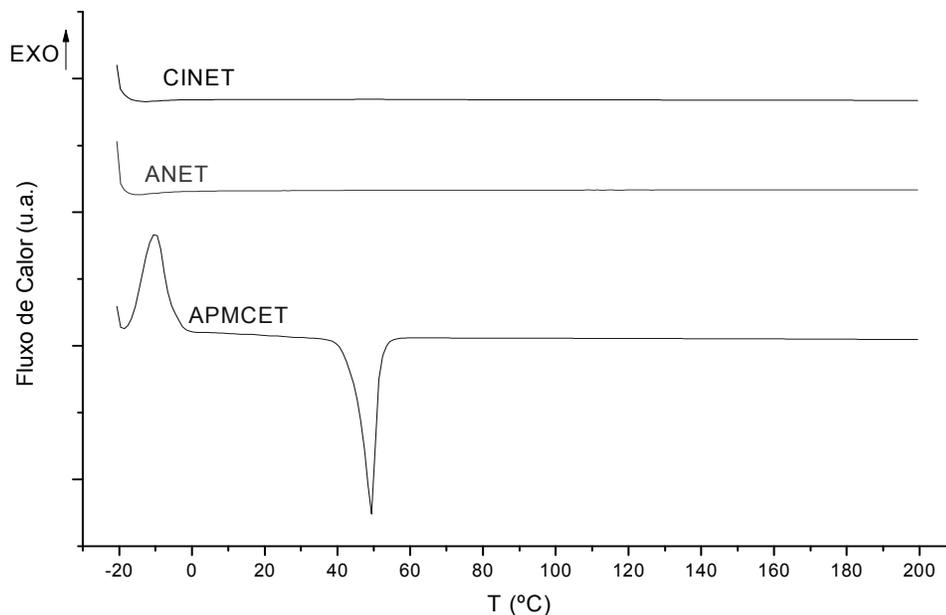


Figura 14: DSC dos ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico.

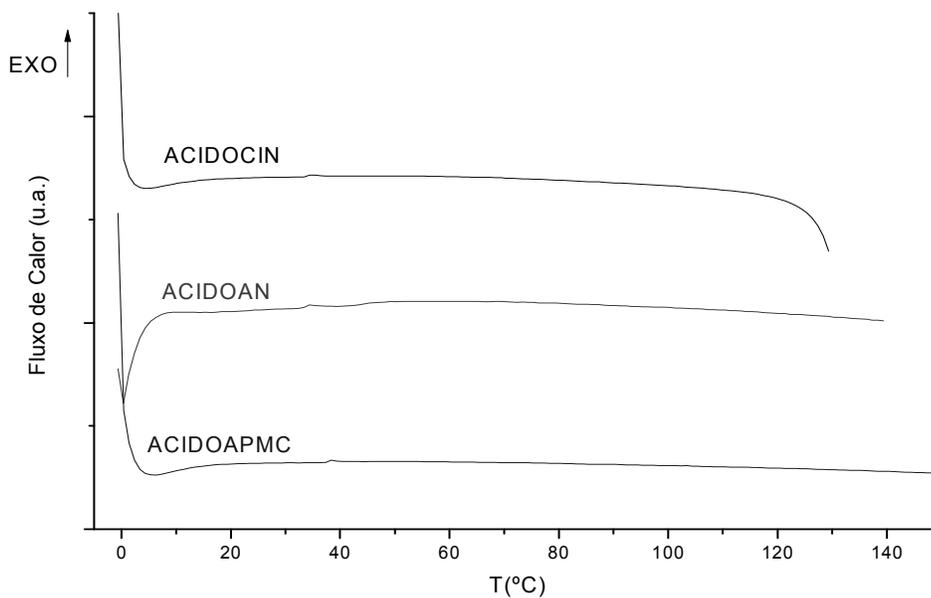


Figura 15: DSC dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico.

Os únicos eventos que se destacam nos gráficos de DSC são ambos referentes ao p-metoxi-cinamato de etila, sendo um evento exotérmico, em  $-10^{\circ}\text{C}$ , referente à formação do arranjo cristalino, e um evento endotérmico em  $50^{\circ}\text{C}$ , referente à fusão do material.

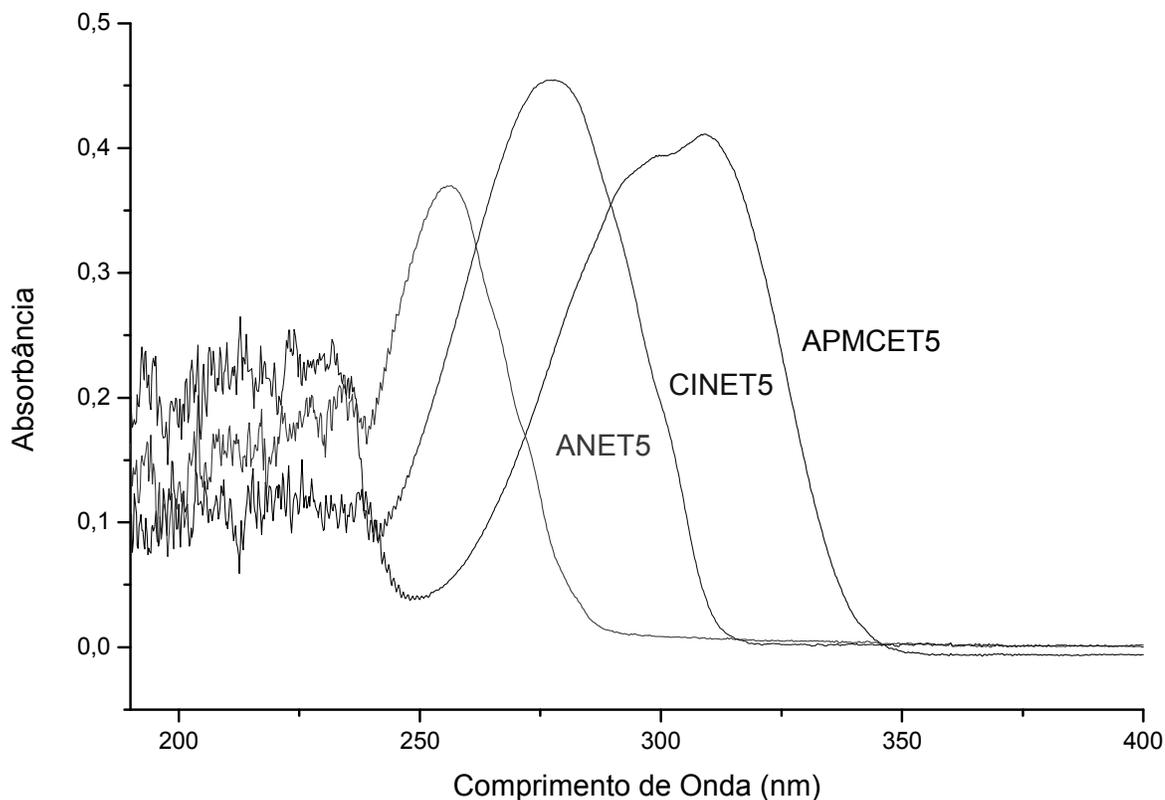


Figura 16: Espectros de UV-Vis dos ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, na concentração de  $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Os espectros de UV-Vis dos ésteres nos mostram deslocamentos iguais aos dos polímeros modificados com os respectivos ácidos, mostrando, inclusive, a sobreposição de bandas para a espécie p-metoxi-cinâmica, referente às características das duas outras moléculas (ligação dupla e metoxila).

Por fim, foram feitas curvas de calibração com os três ésteres, a fim de tornar possível quantificar amostras de polímeros modificados, desde que haja inclinação ( $\epsilon$ ) igual para ambos os materiais. A Figura 57 apresenta as curvas referentes aos máximos de absorção dos ésteres etílicos dos três ácidos, nas concentrações de  $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

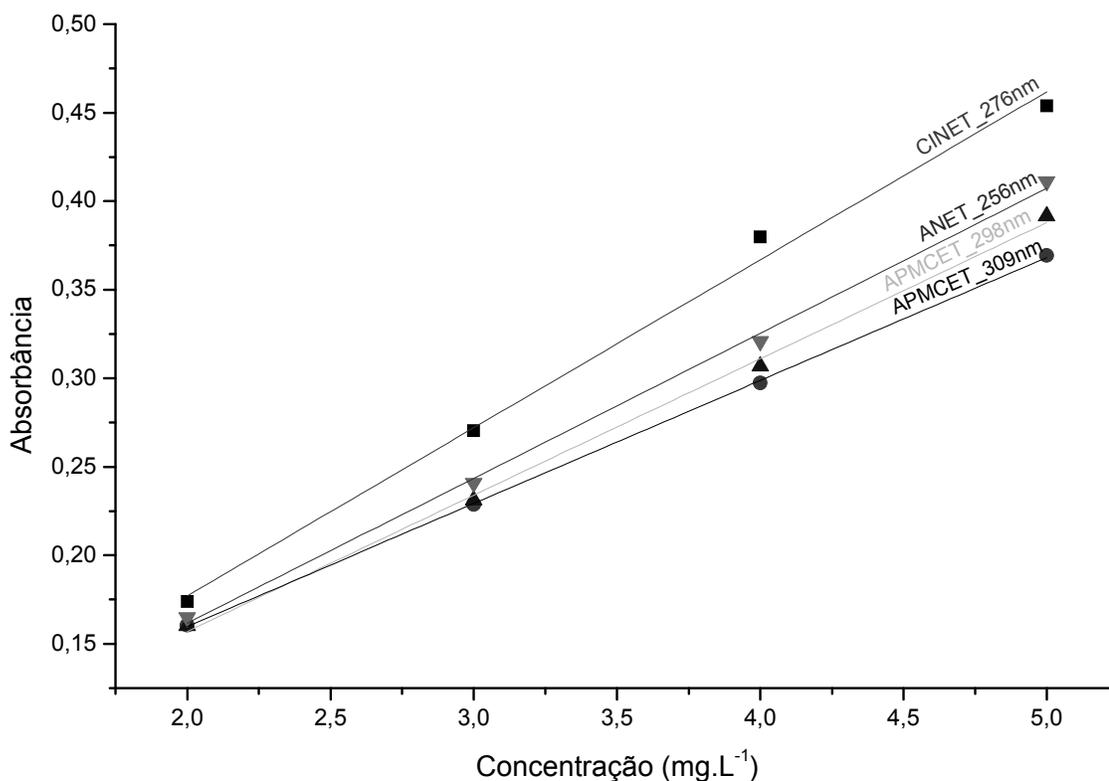


Figura 17: Curvas de calibração para os ésteres etílicos dos ácidos cinâmico, anísico e p-metoxicinâmico, nas concentrações de 5 mg.L<sup>-1</sup>, 4 mg.L<sup>-1</sup>, 3 mg.L<sup>-1</sup> e 2 mg.L<sup>-1</sup>.

As curvas de calibração apresentaram  $r^2$  maiores que 0,99, possibilitando as correlações inerentes à Lei de Lambert-Beer. Esta calibração torna possível estabelecer uma relação com a composição dos copolímeros, através da comparação dos valores de absorbância, desde que o coeficiente angular para uma curva do copolímero fosse igual à do seu éster correspondente. Assim, seria possível quantificar a fração esterificada e, conforme feito com os espectros de RMN de <sup>1</sup>H, estabelecer a composição molar dos produtos.

#### **4.2 Estabelecimento da metodologia**

Para que todos os procedimentos experimentais pudessem ser elaborados e discutidos de forma confiável, o material de partida – PVAI – foi analisado por FTIR e RMN de <sup>1</sup>H. Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 18 e 19.

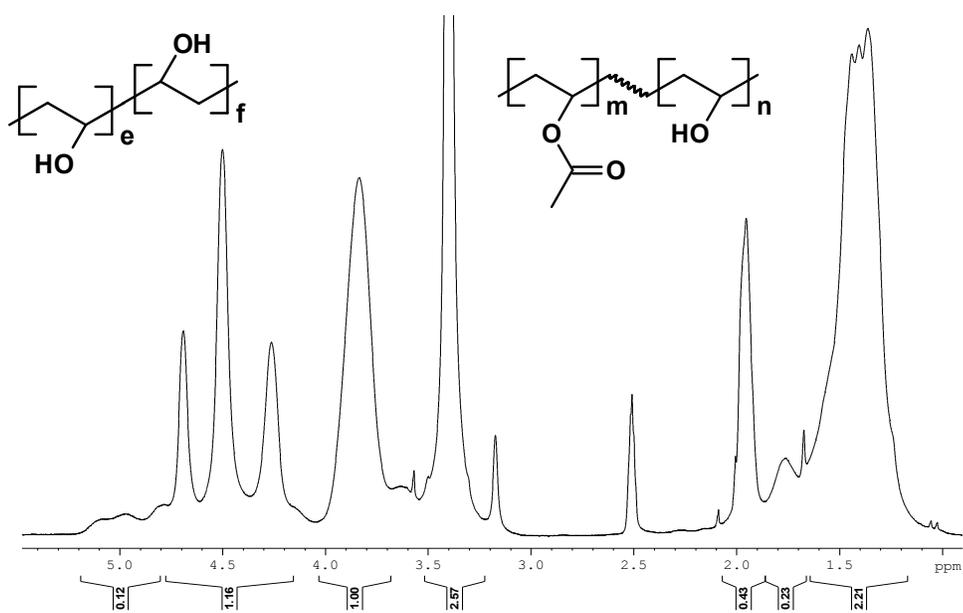


Figura 18: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do PVAI 87-89% (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

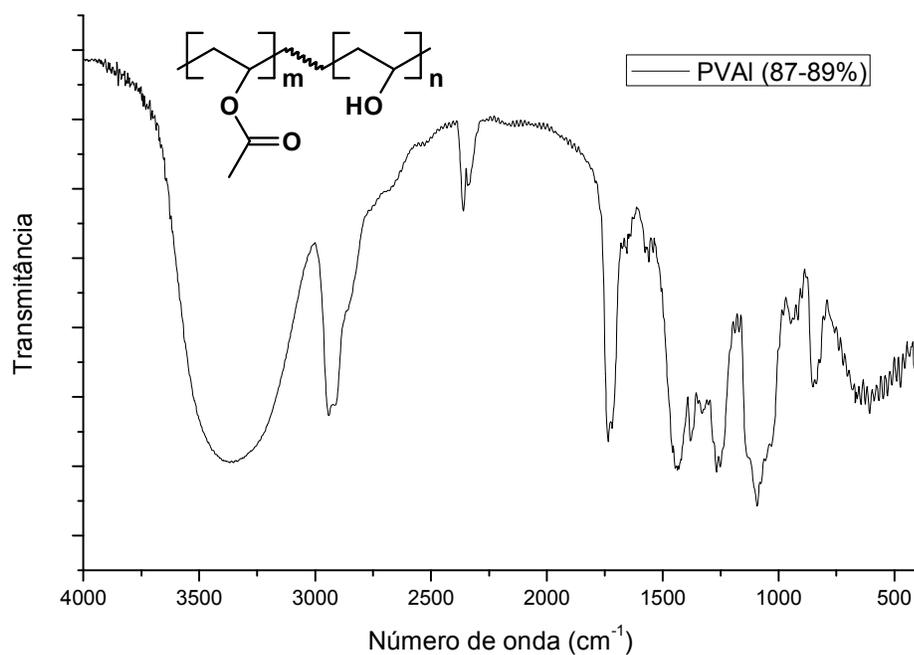


Figura 19: Espectro de FTIR do PVAI (87-89%)

O espectro de FTIR nos mostra uma alargada e intensa banda de hidroxilas, em  $340\text{ cm}^{-1}$ , em relação à banda de carbonila, em  $1750\text{ cm}^{-1}$ . As variações nestas intensidades

relativas nos permitirão avaliar, juntamente com as demais técnicas, a ocorrência da modificação química do PVAI.

Através do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , e baseado na interpretação de Sangngern (2011), podemos quantificar as hidroxilas do PVAI, determinando seu grau de hidrólise. Pela integração dos sinais referentes aos hidrogênios ligados à cadeia principal do polímero (em 1,20-1,60 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos, 3,20-3,50 ppm e 3,65-4,05 ppm, aos hidrogênios metínicos dos carbonos ligados às hidroxilas, e 4,80-5,20 ppm, aos hidrogênios metínicos do carbono ligado ao grupamento acetil) é possível estabelecer uma relação com o sinal referente aos três hidrogênios ligados à metila do grupamento acetato (1,90-2,10 ppm). No caso do PVAI adquirido para o desenvolvimento deste trabalho foi obtido um valor de 11 mol% de grupamentos acetil e, conseqüentemente, 89% de hidrólise.

A Figura 20 mostra a modificação química do PVAI por reação com o ácido cinâmico. O estudo da metodologia para a obtenção do éster polimérico será discutida neste item.

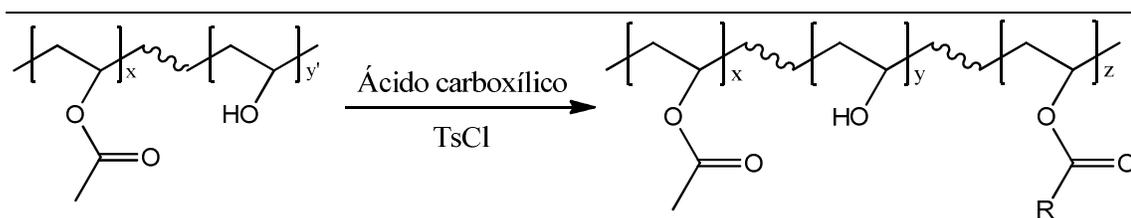


Figura 20: Formação do éster polimérico modificado, a partir do PVAI e do ácido cinâmico

#### 4.2.1 Metodologia “One-pot”

Testada inicialmente, a metodologia “One-pot” apresentou, como principal vantagem, a realização de reações à temperatura ambiente.

Todos os produtos obtidos tiveram característica sólida e quebradiça, apresentando coloração marrom escura em todos os tempos de reação testados. Todas as reações foram realizadas em duplicata e apresentaram altos rendimentos. A reação realizada em 24h apresentou um rendimento médio de 76%, enquanto 48h e 96h de reação produziram

ésteres em rendimentos de 73 e 69%, respectivamente. A partir destes dados foi possível observar que não houve diferença significativa nos rendimentos com o aumento nos tempos de reação.

A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR do PVAI e dos produtos obtidos nos tempos de 24h, 48h e 96h, denominados P24, P48 e P96, respectivamente. A partir da análise dos espectros de FTIR, mostrados na Figura 10, pode-se comparar a intensidade da banda do estiramento OH ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à banda de carbonila de éster ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ) do PVAI puro em relação aos demais produtos da metodologia “One-pot”.

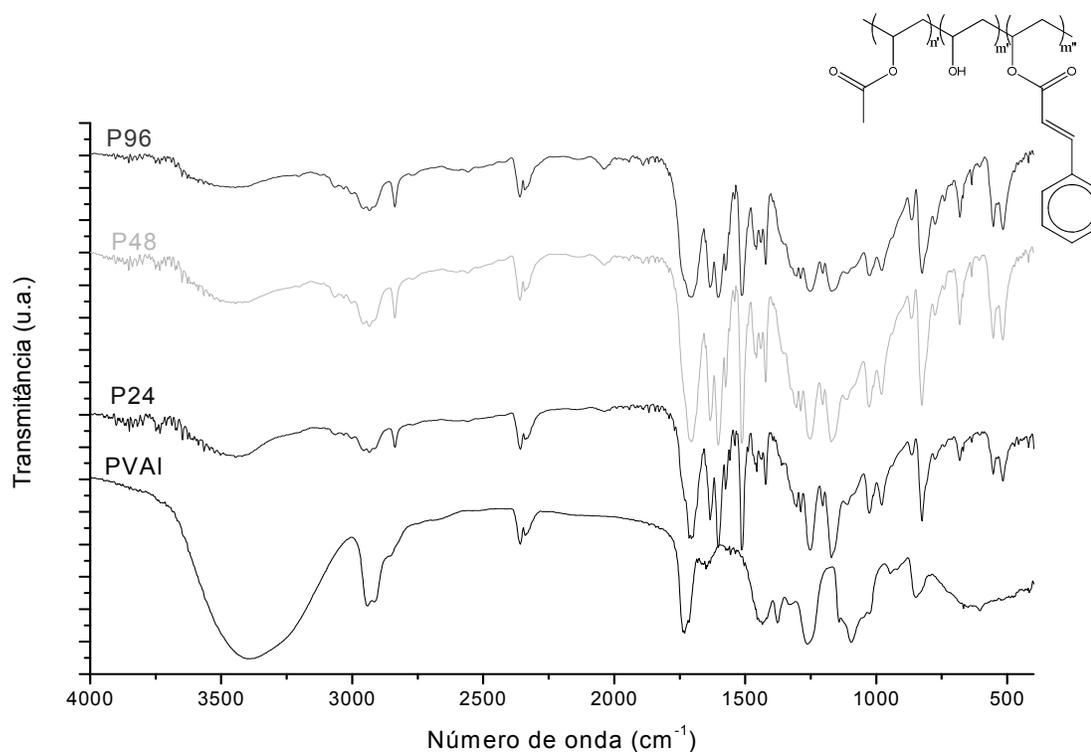


Figura 21: Espectro de FTIR dos produtos obtidos através da metodologia “One-Pot”, com ácido cinâmico, nos tempos de 24h, 48h e 96h e do PVAI puro (espectros em pastilha de KBr).

As bandas de deformação axial dos grupamentos hidroxila se mostraram pouco intensas nos três produtos, diferentemente do PVAI puro que apresentou uma banda intensa e alargada. Além disso, a banda relativa ao estiramento C=O do grupo éster aumentou sua

intensidade para os polímeros modificados, diferentemente do PVAI que apresentou esta banda menor que a referente às hidroxilas. Essa relação sugere, através de uma avaliação qualitativa preliminar, que a metodologia One-pot apresentou bons graus de esterificação.

Em cada espectro de FTIR foi estabelecida a relação entre a intensidade da banda de hidroxila e a intensidade da banda de carbonila. A comparação entre esses valores permitiu estabelecer uma relação entre o grau de esterificação e o tempo de reação, mostrando que o grau de esterificação do produto de 24h de reação foi maior que o de outros tempos, sugerindo uma irregularidade nos graus de esterificação na formação dos produtos por esta metodologia. Outro fator que nos levou a abandonar esta metodologia, para este ácido, foi a característica dos produtos não serem solúveis na gama de solventes propostos (entre eles, clorofórmio, água, etanol, tolueno, diclorometano, acetona, dimetilformamida). Supõe-se que houve a formação de ligação cruzada nos polímeros esterificados, causada pelas ligações duplas presentes no ácido cinâmico, utilizado para testar as metodologias.

Segundo Mustafa (1951), a química de fotodimerização data de 1867, quando o primeiro fotodímero sintético foi obtido por Fritzsche, que observou a formação de uma substância insolúvel em uma solução de benzeno e antraceno sob radiação de luz solar.

Atualmente, muitos estudos envolvem a formação de dímeros através de conjugações submetidas a diferentes fontes de energia e meios reacionais. Nesse sentido, é importante destacar a fotodimerização dos cinamatos. A dimerização do ácido cinâmico em fase sólida tem sido objeto de estudos amplos e interessantes, diferentemente destes produtos em solução. Além das inúmeras possibilidades de condições reacionais para que os dímeros de espécies cinâmicas, e análogos, sejam formados (luz, calor, meio ácido), é importante observar que as possibilidades de arranjo são grandes, devido à presença de rotação livre na formação de radicais livres [D'AURIA, 2002]. As Figuras 22 e 23 ilustram uma reação de dimerização do ácido cinâmico e o mecanismo desta reação, respectivamente.

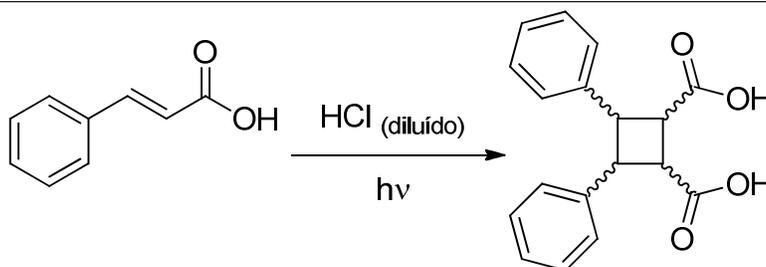


Figura 22: Reação de dimerização do ácido cinâmico.

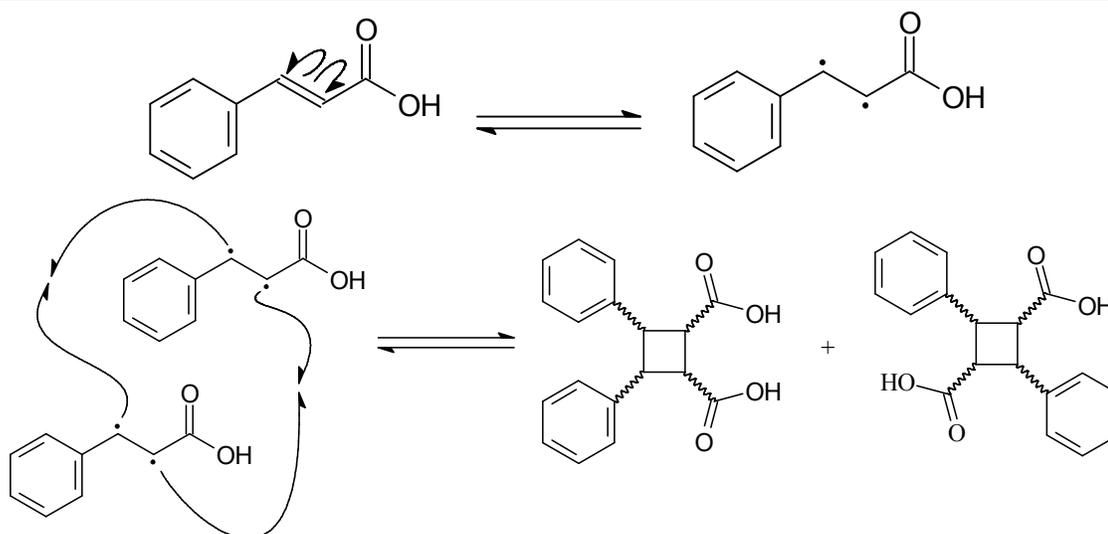


Figura 23: Mecanismo da reação de dimerização do ácido cinâmico.

Para verificar o comportamento dos polímeros sintetizados, frente à radiação ultravioleta, foram realizadas análises por espectroscopia no UV-Vis em estado sólido, uma vez que os cinamatos poliméricos não foram solúveis na gama de solventes disponíveis nos laboratórios do DQUI/UFPR.

A Figura 24 mostra os espectros de UV obtidos para os produtos sólidos das reações da metodologia “One-pot”, nos tempos de 24h, 48h e 96h, denominados P24, P48 e P96, respectivamente.

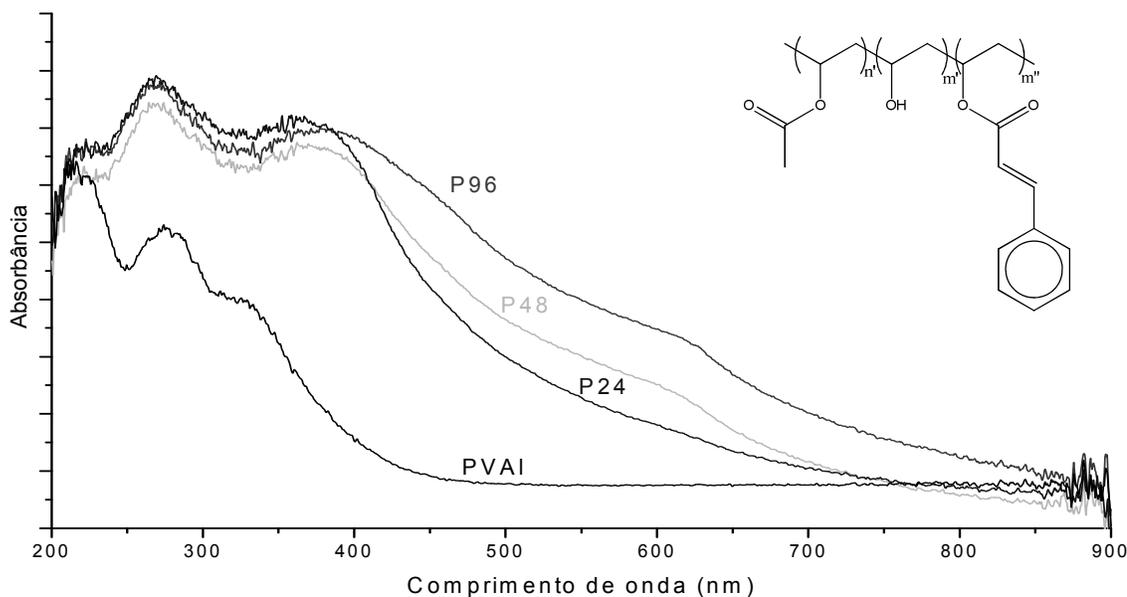


Figura 24: Espectro na região do ultravioleta dos produtos sintetizados pela metodologia “One-Pot” (espectros obtidos em estado sólido).

Inicialmente, pode-se notar que o espectro de absorção do UV do PVAI puro é nitidamente diferente dos demais. No que se refere aos produtos sintetizados, duas regiões, principalmente, fornecem características importantes: 300 e 400 nm.

De acordo com a literatura [FLOR, 2007], próximo a 300 nm, aparecem as vibrações dos grupamentos carbonila de éster. É possível perceber que, no PVAI puro, esta banda aparece em menor intensidade, referindo-se aos meros acetato, já que o PVAI utilizado era parcialmente hidrolisado (87-89%). Com o aumento dos graus de esterificação esta banda se apresentou intensificada no espectro dos demais produtos.

Outra região que apresenta máximos de absorbância se encontra nas proximidades de 400 nm, na qual estão presentes as absorções referentes às conjugações do grupo cinamato, inexistentes na cadeia do PVAI, que confirma a ocorrência da esterificação.

A presença destes grupamentos característicos mostrou que os produtos absorvem no UVA, UVB e UVC, indicando que estas matrizes podem ser utilizadas na absorção das radiações solares nas três faixas de comprimento de onda [FLOR, 2007].

Os polímeros também foram analisados frente à técnica de determinação do índice de hidroxila, com o intuito de quantificar as hidroxilas remanescentes do processo de esterificação e, conseqüentemente, o teor de grupamentos cinamato no polímero.

Os tubos foram aquecidos a 110°C durante 3h. O conteúdo do tubo foi resfriado e titulado com NaOH (0,25 mol/L). O valor do volume gasto foi aplicado na Equação 1, para o cálculo do teor de grupamentos hidroxila no produto.

$$I_{OH}(\text{mg}_{KOH}/\text{g}_{\text{polímero}}) = \{[\text{NaOH}] \cdot (V_{\text{TITULAÇÃO BRANCO}} - V_{\text{TITULAÇÃO AMOSTRA}})\} / m_{\text{AMOSTRA}} \quad (\text{Equação 1})$$

A média das duplicatas obtidas na determinação do índice de hidroxila dos polímeros sintetizados estão apresentados na Tabela 1. O valor de referência foi o  $I_{OH}$  determinado para o PVAI puro (861 $\text{mg}_{KOH}/\text{g}_{\text{polímero}}$ ).

Metodologia I: "One-pot"					
Tempo de reação (h)	6	14	24	48	96
$I_{OH}$ ( $\text{mg}_{KOH}/\text{g}_{\text{polímero}}$ )	580	487	395	284	284

Tabela 1: Valores de  $I_{OH}$  para os produtos da metodologia "One-Pot".

Os valores de  $I_{OH}$  mostraram uma tendência de diminuição deste valor com o aumento do tempo de reação, isto é, um aumento no grau de esterificação quanto maior o tempo de reação. Porém, estes dados não podem ser considerados isoladamente, visto que o erro associado ao método de determinação não permite uma relação quantitativa entre os resultados que possibilite a determinação da composição do éster polimérico. Estes valores puderam ser melhor explorados quando comparados aos demais métodos.

#### 4.2.2 Metodologia Aduto de Vilsmeier

O artigo de Higashi (1984) propõe uma metodologia utilizando a reação de Vilsmeier, formando um intermediário reativo, a partir da reação entre o TsCl e a dimetilformamida, para a esterificação dos grupamentos hidroxila, justificando sua utilização em relação aos métodos tradicionais de esterificação de álcoois. Este procedimento ocorre com tempos curtos (1-2h), mas utiliza altas temperaturas (120°C). A Figura 25 esquematiza os mecanismos propostos nesta metodologia.

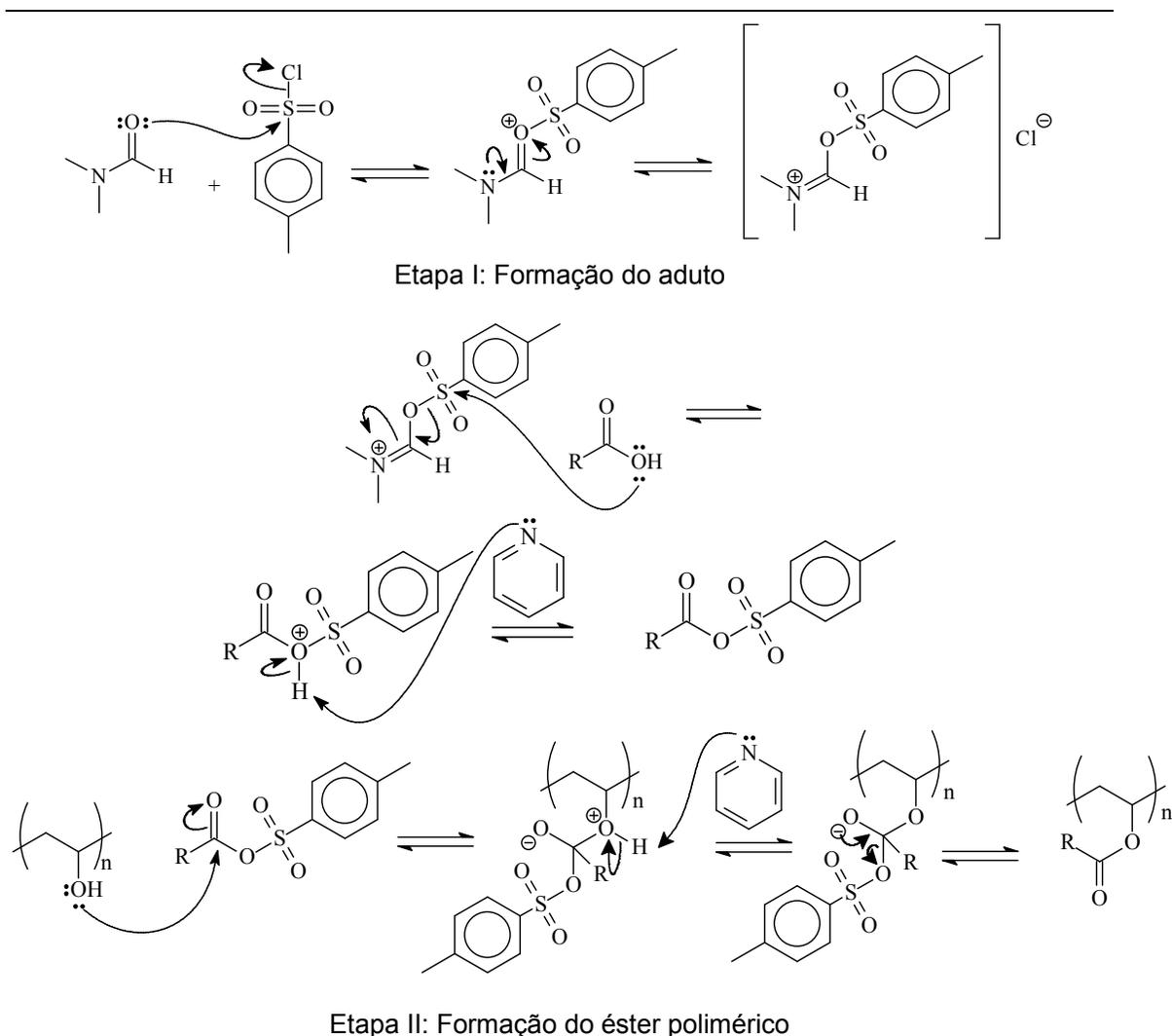


Figura 25: Mecanismo da reação de Vilsmeier: formação do aduto e esterificação do PVAI

Além dos diferentes tempos de reação propostos, foram realizadas alterações na proporção molar de ácido cinâmico:PVAI entre os valores: 3:4, 2:4 e 1:4. Tendo em vista o elevado custo dos ácidos estudados e o fato de que a presença de hidroxilas livres não prejudica a ação foto-protetora dos ésteres poliméricos, investigou-se a modificação parcial dos polímeros (diferentes teores de grupos éster) através do uso de menores teores de ácido carboxílico no meio reacional.

Os produtos obtidos apresentaram um aspecto de sólido aglomerado e poroso, além da coloração castanha. As reações foram realizadas em duplicata e apresentaram altos rendimentos médios (3h: 78%; 15h: 76%; 19h: 70%). Assim como observado na metodologia anterior, não houve diferença significativa nos rendimentos com o aumento dos tempos de reação. Quando os produtos foram sintetizados em 3h de reação e com diferentes proporções molares ácido:PVAI, foram observados rendimentos menores (60%; 64%; 55%, para as proporções 3:4, 2:4 e 1:4, respectivamente).

Como análise inicial dos produtos obtidos nos tempos de 3h, 15h e 19h, através da metodologia que envolve a formação do aduto de Vilsmeier, foram obtidos espectros de FTIR, denominados p\_aduto3, p\_aduto15 e p\_aduto19, respectivamente, apresentados na Figura 26.

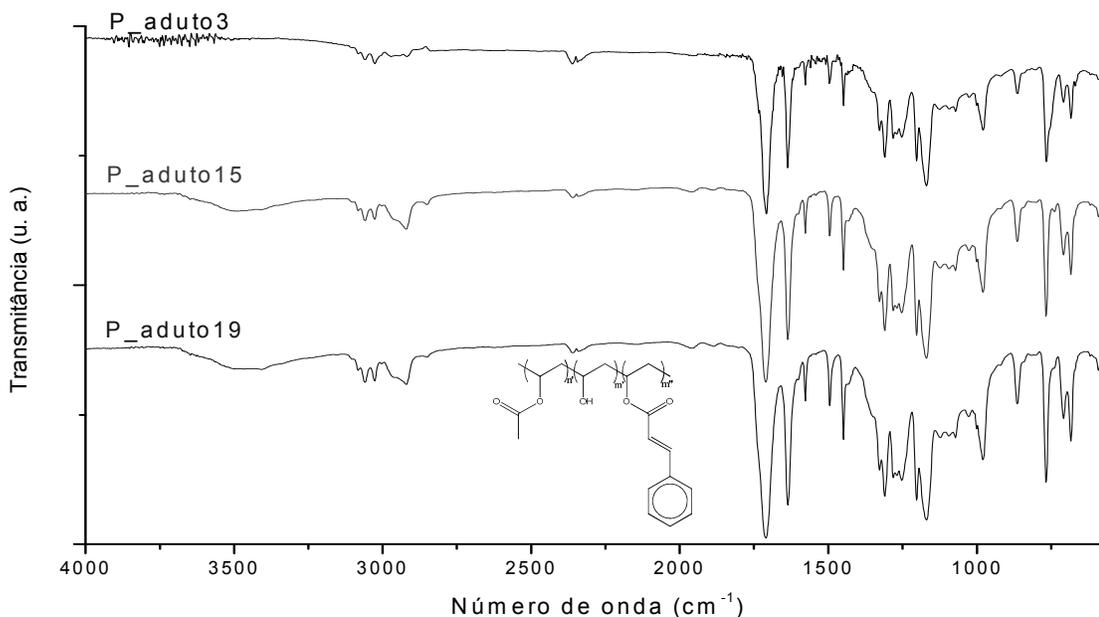


Figura 26: Espectros de FTIR dos produtos obtidos via aduto de Vilsmeier, com ácido cinâmico, nos tempos de 3h, 15h e 19h (espectros em filme líquido sobre célula de KBr).

Apesar desta metodologia apresentar bandas pouco intensas de  $\text{-OH}$ , em relação às bandas de carbonila, em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, apresentar elevados graus de esterificação, demandava um maior número de etapas e de solventes, além de exigir um tratamento rigoroso de solventes que aumentava, em muito, o custo do processo.

Este procedimento forneceu graus de esterificação muito elevados em baixos tempos de reação. Porém, este extremo só é necessário em alguns casos, visto que, a literatura consolidada da Química de Polímeros mostra que graus de esterificação pequenos já fornecem propriedades diferenciadas aos polímeros, como ilustrado por Aranha e Lucas (2001), e diferentes graus de esterificação também eram desejados para o estudo proposto neste trabalho.

Foram, então, testadas diferentes proporções molares ácido cinâmico:PVAI (3:4, 2:4 e 1:4), no tempo de reação de 3 horas, com o objetivo de analisar a possibilidade de controlar o grau de esterificação através da estequiometria do meio reacional. De acordo com a proporção molar ácido cinâmico:PVAI utilizada, ou seja 3:4, 2:4 e 1:4, os produtos

foram denominados, respectivamente, P\_aduto3\_3:4, P\_aduto3\_2:4 e P\_aduto3\_1:4. Os espectros de FTIR destes produtos são apresentados na Figura 27.

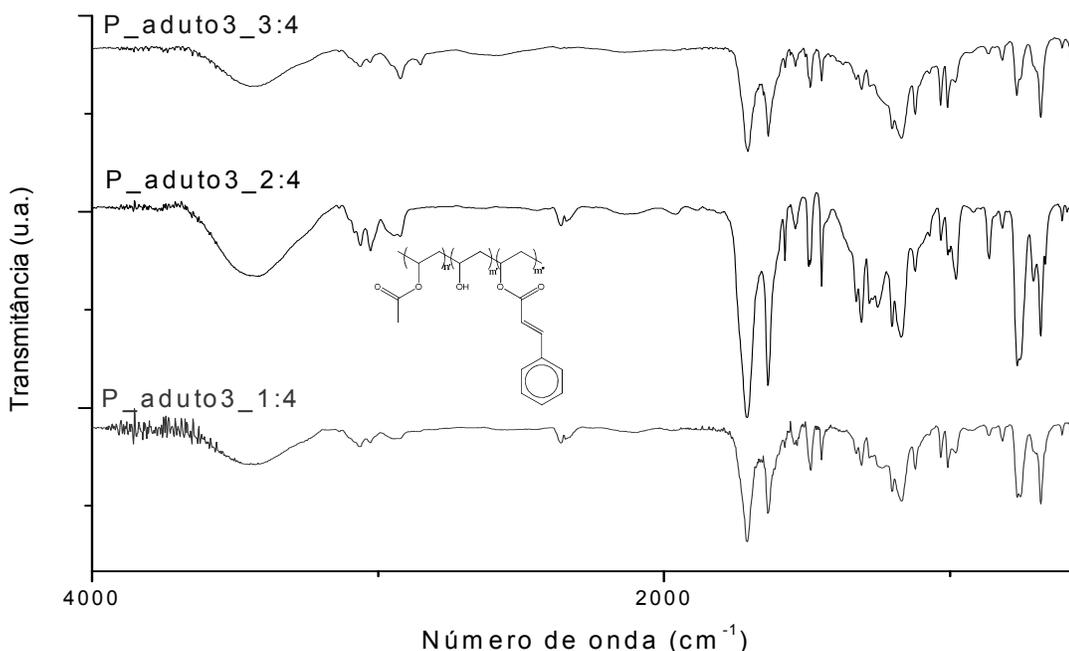


Figura 27: Espectros de FTIR dos produtos obtidos via Aduto de Vilsmeier com ácido cinâmico, nas diferentes proporções molares de ácido cinâmico:PVAI (espectros em filme líquido sobre célula de KBr)

Os espectros mostraram consideráveis intensidades referentes às hidroxilas, em relação às bandas do estiramento da carbonila, onde, o aumento da proporção molar de ácido mostra um menor grau de modificação.

Os produtos obtidos através da Metodologia do Aduto de Vilsmeier foram caracterizados, também, pela determinação do Índice de Hidroxila, cujas médias das duplicatas estão apresentadas na Tabela 2, usando, como referência, o I<sub>OH</sub> do PVAI puro (861mg<sub>KOH</sub>/g<sub>polímero</sub>).

Metodologia II: Aduto de Vilsmeier					
Tempo de reação (h)	3	6	10	15	19
$I_{OH}$ (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>polímero</sub> )	189	123	99	155	145

Tabela 2: Valores de  $I_{OH}$  para os produtos da metodologia aduto de Vilsmeier.

Através dos resultados, podemos avaliar que o grau de modificação dos polímeros foi alto. Porém, não é possível estabelecer uma linearidade, visto novamente as dificuldades que o método apresenta. Considerando as limitações na interpretação destes valores, optou-se por avaliar os resultados através dos espectros de FTIR que permitiram afirmar a eficiência do método.

Todos estes argumentos favoreceriam a manutenção desta metodologia como padrão para a etapa de modificação. Porém, através de experiências anteriores do grupo de pesquisa, no que se refere às reações de esterificação, optou-se por avaliar, ainda, uma terceira metodologia, resultante da combinação das duas anteriormente apresentadas, diminuindo as etapas presentes na formação do aduto, eliminando a utilização da DMF e mantendo o controle de reação com aquecimento. Essa nova metodologia foi denominada Metodologia Anidrido.

#### 4.2.3 Metodologia Anidrido

Este procedimento experimental foi baseado na metodologia proposta por Brewster (1955). Aqui há a formação de ésteres, a partir de álcoois, utilizando, além do ácido carboxílico, cloreto de p-toluenossulfonila e piridina como base e solvente. A proposta inicial contava com tempos de reação curtos (cerca de 1h) e reação em temperatura ambiente, porém, considerando as diferenças entre a Química de Polímeros e a Química Fina, esta metodologia foi alterada. O novo procedimento experimental, desenvolvido neste trabalho, envolve tempos maiores e temperaturas altas, devido aos produtos de partida serem cadeias poliméricas e, também, com o objetivo de favorecer tanto a formação do anidrido

quanto a esterificação das hidroxilas. A Figura 28 mostra o mecanismo proposto para esta reação, considerando a etapa de formação do anidrido e a reação deste na cadeia do PVAI.

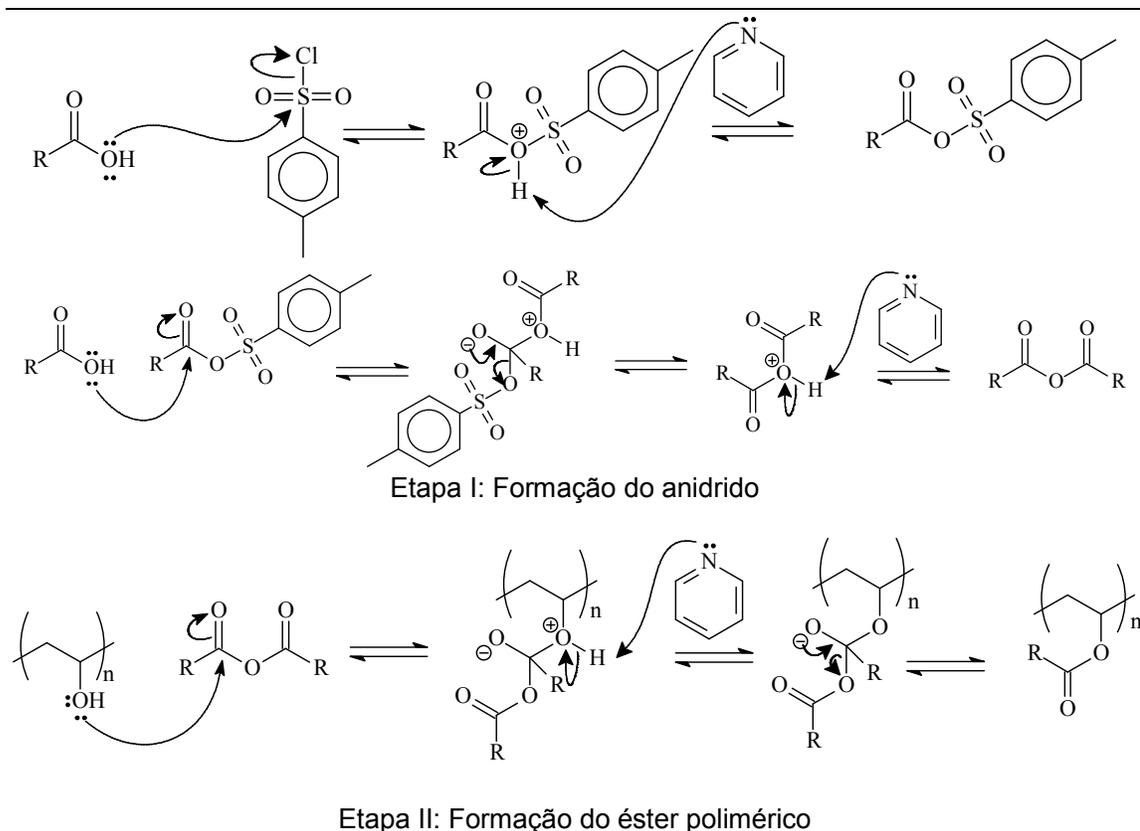


Figura 28: Mecanismo das reações presentes na Metodologia Anidrido

A piridina foi utilizada em excesso em todas as reações, pois além de atuar como base, é usada como solvente.

A modificação dos polímeros através da metodologia “One-pot”, que havia apresentado bons resultados, foi modificada a fim de utilizar a formação de um grupamento mais reativo na esterificação (anidrido) e estabelecer uma metodologia diferenciada para a esterificação do PVAI. Para isto, seria necessário que se formasse uma espécie reativa antes da esterificação que, quando reagisse com a cadeia do PVAI, formasse o éster polimérico, princípio observado na formação do Aduto de Vielsmeier. Tendo em vista que esta metodologia resultava de uma combinação de outras duas já testadas, os testes foram feitos com os ácidos cinâmico e anísico. O primeiro foi utilizado como fator de comparação

entre as metodologias, visto que vinha sendo utilizado nos demais testes. Já o ácido anísico tornou possível uma análise da relação estrutura-propriedade de fatores que influenciam a reação de esterificação, segundo o mecanismo sugerido.

Os produtos obtidos através desta metodologia apresentaram aspecto fibroso, com coloração variando de bege a marrom. Os rendimentos de todas as duplicatas permaneceram na faixa de 70 – 75%.

A partir destas premissas utilizou-se desta metodologia que forma, inicialmente, o anidrido do ácido em questão e, posteriormente, com o aumento da temperatura, ocorre a esterificação. As Figuras 29 e 30 mostram os espectros de FTIR dos produtos resultantes desta metodologia com ácido cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h, denominados CIN3H, CIN6H, CIN10H, CIN15H e CIN19H, respectivamente e anísico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h, denominados AN3H, AN6H, AN10H, AN15H e AN19H.

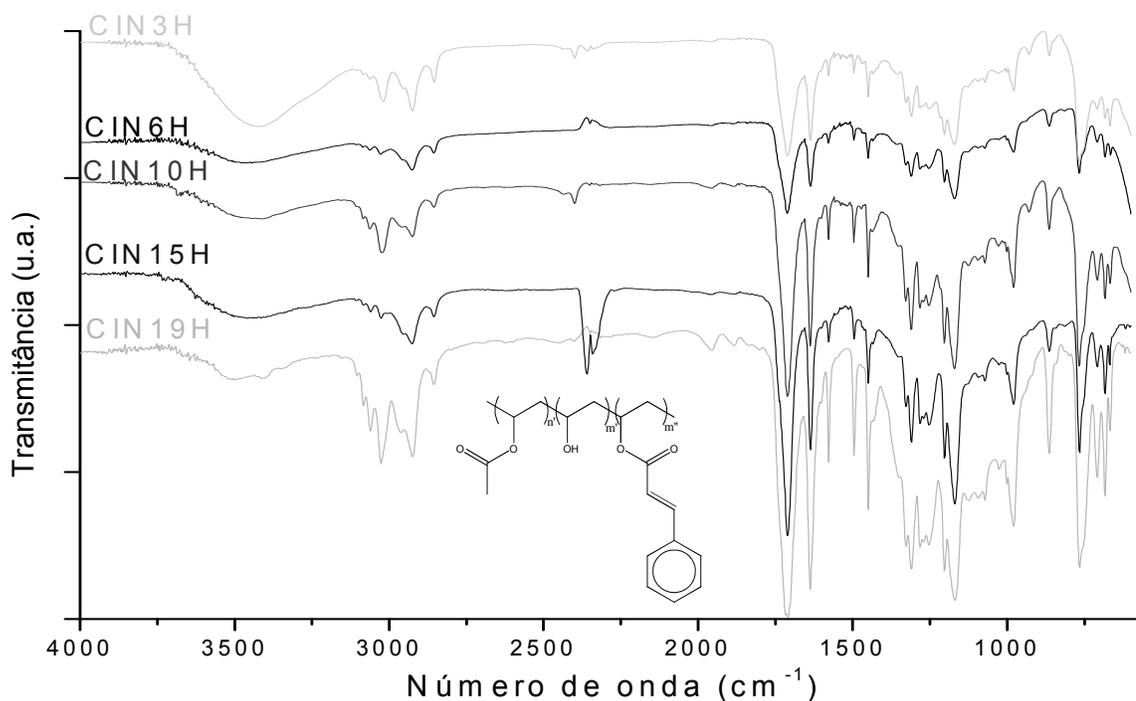


Figura 29: Espectros de FTIR dos produtos obtidos através da metodologia Anidrido, com ácido cinâmico, nos tempos de reação de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h (espectros em filme sólido sobre célula de KBr)

Os espectros de FTIR mostraram, através das intensidades relativas dos sinais de hidroxila e carbonila, que o aumento do tempo de reação ocasionou um aumento no grau de esterificação do PVAI com ácido cinâmico. Este fato é evidenciado ao observarmos a variação (diminuição) da banda de hidroxila ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ), comparada à intensidade da banda de carbonila ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ) [SILVERSTEIN, 2000].

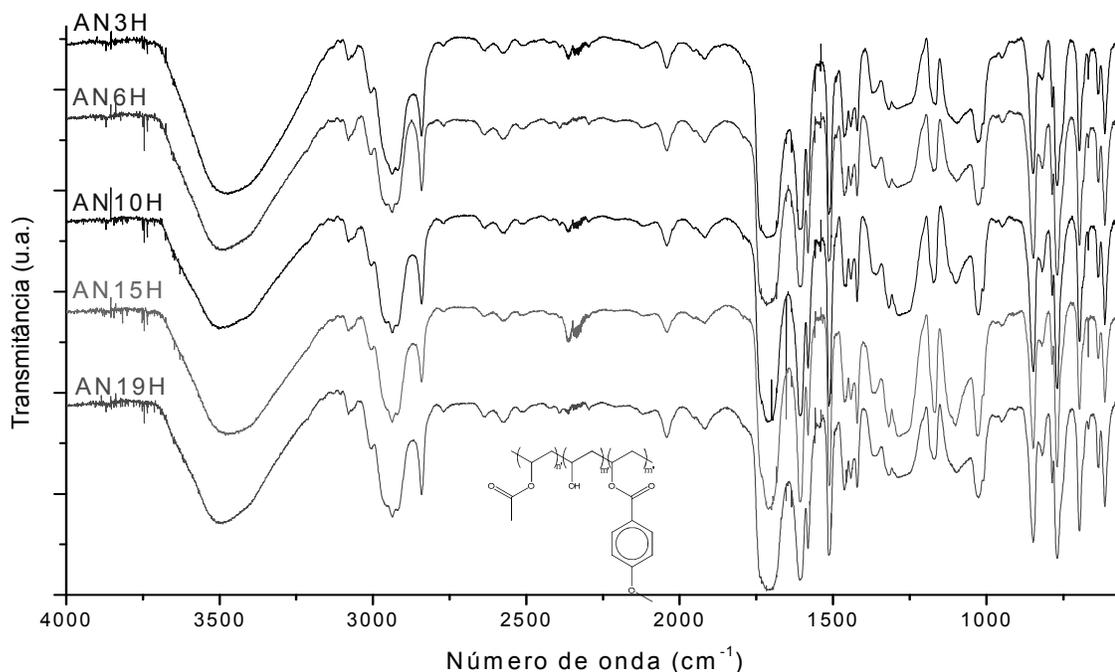


Figura 30: Espectros de FTIR dos produtos obtidos através da metodologia anidrido, com ácido anísico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h (espectros em filme sólido sobre célula de KBr)

Por outro lado, os espectros de FTIR dos polímeros derivados do ácido anísico mostraram baixo grau de esterificação para todos os produtos, o que pode ser observado pelas intensas bandas de estiramento OH (em relação à carbonila) em todos os tempos de reação. No entanto, é possível confirmar a esterificação parcial do PVAI com o ácido anísico, uma vez que a intensidade relativa das bandas de OH dos produtos esterificados é bem menor que a observada no espectro do produto de partida. O baixo grau de esterificação na reação com ácido anísico provavelmente deve-se ao maior impedimento estérico causado pela proximidade do anel aromático à cadeia do polímero. A Figura 31

mostra o efeito da rotação dos grupamentos éster, afetando o acesso às hidroxilas remanescentes.

A partir das intensidades das duas principais bandas analisadas nos espectros de FTIR, do estiramento OH e do estiramento C=O, pode-se calcular a razão entre as mesmas. Estes valores estão apresentados no gráfico da Figura 32.

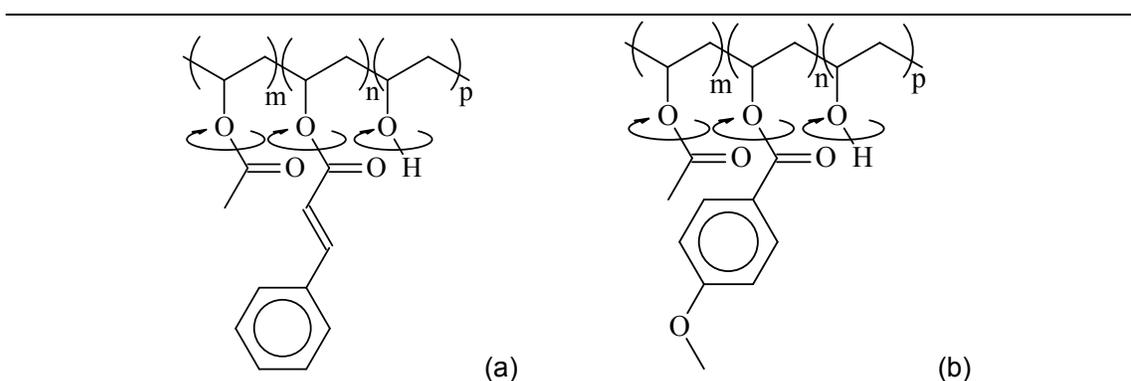


Figura 31: Representação do impedimento estérico causado pelo (a) ácido cinâmico e (b) ácido na[ísico, imobilizados na cadeia de PVAI

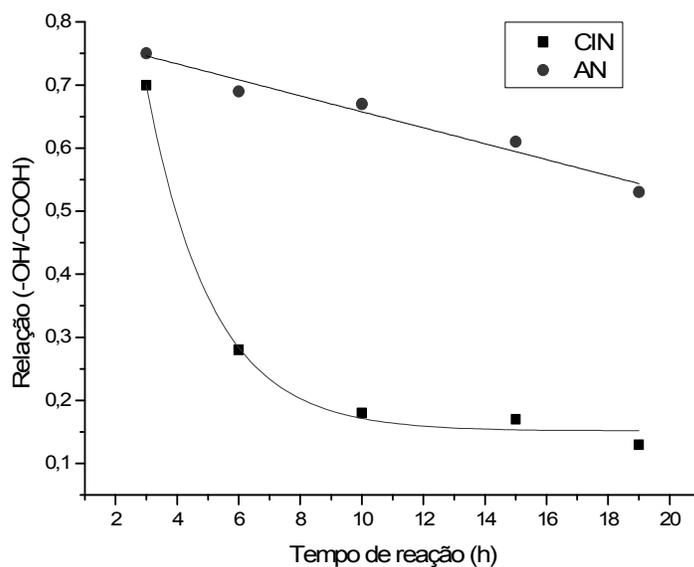


Figura 32: Gráfico da relação entre as bandas de estiramento (-OH) e (-C=O) dos espectros de FTIR dos produtos com ácido cinâmico e ácido anísico, através da metodologia via Anidrido.

Neste gráfico é possível notar que o grau de esterificação do PVAI com ácido cinâmico atinge taxas muito maiores se comparados com os valores referentes ao ácido anísico, conforme evidenciado e discutido na análise dos espectros de FTIR. A partir de 10h de reação houve, praticamente, uma estabilização no grau de esterificação, na reação com o ácido cinâmico. Com relação ao ácido anísico, o limite de esterificação não foi atingido.

A determinação do Índice de Hidroxila dos polímeros sintetizados mostrou os resultados que estão apresentados nas Tabelas 3 e 4. O valor de referência foi o  $I_{OH}$  determinado para o PVAI puro ( $861\text{mg}_{KOH}/\text{g}_{polímero}$ ).

Metodologia III: Anidrido (Ácido cinâmico)					
Tempo de reação (h)	3	6	10	15	19
$I_{OH}$ ( $\text{mg}_{KOH}/\text{g}_{polímero}$ )	215	96	131	109	124

Tabela 3: Valores de  $I_{OH}$  para a metodologia Anidrido (ácido cinâmico)

Metodologia III: Anidrido (Ácido anísico)					
Tempo de reação (h)	3	6	10	15	19
$I_{OH}$ ( $\text{mg}_{KOH}/\text{g}_{polímero}$ )	243	138	125	176	198

Tabela 4: Valores de  $I_{OH}$  para a metodologia Anidrido (ácido anísico)

Quanto maior o valor de  $I_{OH}$ , mais grupamentos hidroxila estão presentes no polímero, o que infere dizer que há um menor número de meros esterificados, isto é, houve uma menor taxa de esterificação. Há uma diminuição dos valores de  $I_{OH}$  após 3h de reação, porém nos demais tempos não é possível estabelecer uma relação destes valores com o tempo de reação.

Apesar das diferenças entre os valores dos  $I_{OH}$  dos produtos, pode-se afirmar a esterificação do PVAI, visto a diminuição do valor de  $I_{OH}$  em relação ao polímero puro. A dificuldade em se apontar uma condição limite de esterificação dos produtos da metodologia Anidrido pode estar no erro associado a estas determinações, que é muito grande, devido ao processo envolver uma reação em fase heterogênea e apresentar dificuldades na visualização do ponto final da reação.

Os produtos desta metodologia foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . As Figuras 33, 34, 35 e 36 mostram os espectros dos produtos obtidos com 19h de reação, visto que os espectros dos demais tempos foram semelhantes, apenas destacando-se a diferença de áreas entre os sinais, devido às diferentes proporções molares.

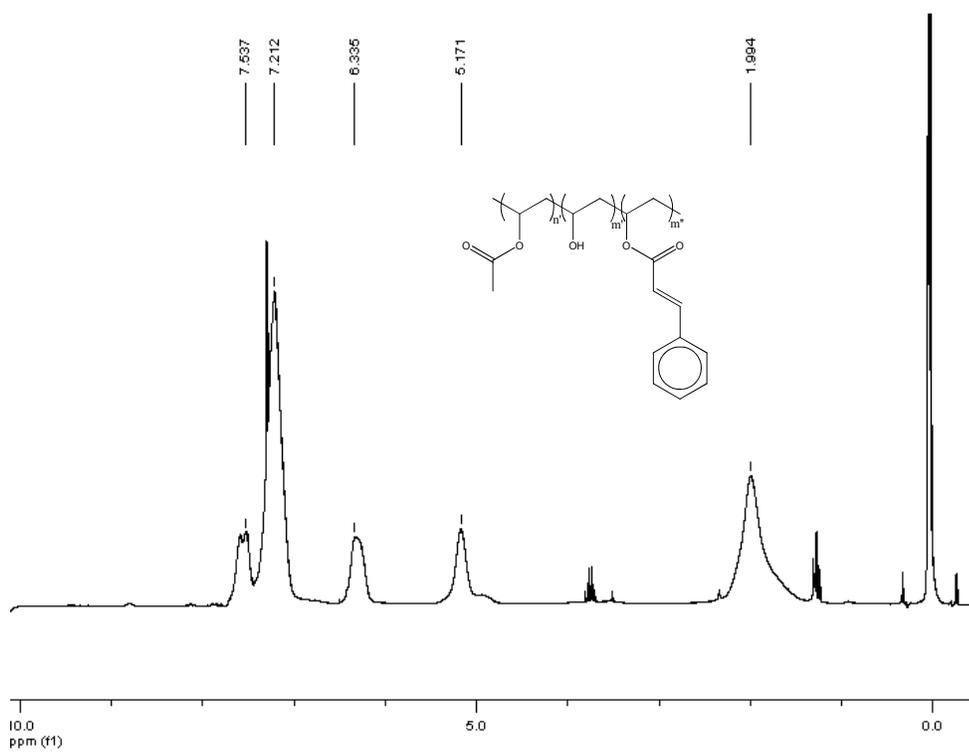


Figura 33: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto modificado com ácido cinâmico, no tempo de 19h (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS).

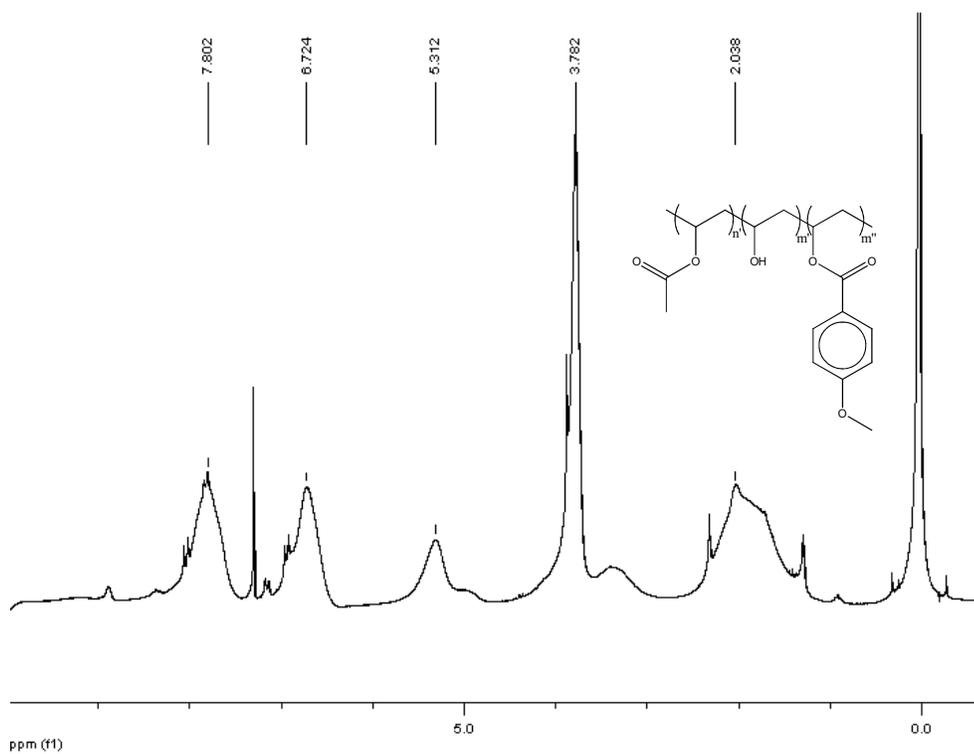


Figura 34: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto modificado com ácido anísico, no tempo de 19h (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS).



Analisando os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos produtos modificados com ácido cinâmico e anísico podemos observar, além dos sinais referentes aos hidrogênios da insaturação  $\alpha,\beta$ -carbonila do éster cinâmico (6,30 ppm (Hp) e 7,60 ppm (Hq)) e dos hidrogênios da metoxila do éster anísico (Hy) (3,70 ppm), sinais referentes à cadeia polimérica. Os hidrogênios Ha, Hb e Hc, apresentados na Figura 37, estão sobrepostos na região de 5,00-5,20 ppm e os demais hidrogênios metilênicos, da cadeia polimérica, aparecem sobrepostos entre 1,00 e 2,50 ppm. Na região de hidrogênios aromáticos (7,00 a 8,00 ppm) aparecem os hidrogênios ligados aos carbonos dos anéis benzenóides (Hr, Hs, Ht, Hi e Hk), estruturas presentes em ambos os ésteres poliméricos.

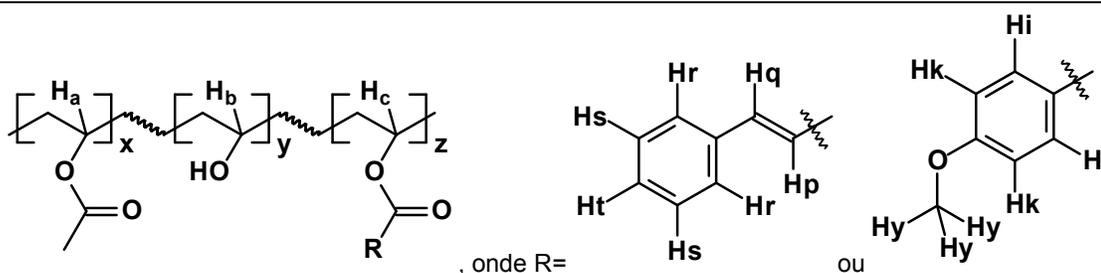


Figura 37: Estrutura do terpolímero, evidenciando os hidrogênios indicados no RMN.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ambos os produtos mostram picos característicos das moléculas imobilizadas na cadeia polimérica. Para o éster anísico o espectro mostra os sinais de carbonila (165 ppm) e metoxila (55 ppm), diferenciando o produto sintetizado com o ácido cinâmico que, além da carbonila (166 ppm), mostra sinais referentes aos carbonos da ligação C=C (146 e 116 ppm).

Quantitativamente, podemos analisar as integrações dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . Buscando um sinal que estivesse presente em todos os espectros, isto é, uma região que permitisse a integração, independente do ácido utilizado na esterificação, foi usado o sinal na região de 1,00-2,50 ppm, correspondente aos hidrogênios ligados aos carbonos metilênicos da cadeia polimérica. Utilizando os valores das integrais absolutas, calculadas automaticamente pelo programa utilizado, dos espectros, podemos calcular os percentuais

de substituição, considerando as integrais correspondentes a um grupamento característico de cada ácido: hidrogênio da ligação dupla (éster derivado do ácido cinâmico) e hidrogênio da metoxila (éster derivado do ácido anísico), como também os hidrogênios dos anéis aromáticos, possibilitando uma análise comparativa entre os percentuais de substituição e, conseqüente determinação da composição do copolímero, de acordo com o apresentado por Sangngern (2011), que quantifica os meros esterificados através dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , utilizando como referência os sinais dos hidrogênios metilênicos (1,00-2,50 ppm) e os sinais característicos de hidrogênios de anel aromático, para todos os produtos, e sinais de insaturação e/ou metoxila, conforme cada substituinte. A partir das integrais absolutas e normalizadas foi estabelecida uma relação molar percentual dos meros esterificados (%M), mostrada na Equação 2:

$$\%M = \frac{I_{a,h} \cdot I_{n,r}}{(I_{a,r} \cdot I_{n,h}) + (I_{a,h} \cdot I_{n,r})} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

$I_{a,h}$  = Integral Absoluta dos Hidrogênios utilizados na quantificação (conjugação, metoxila ou anel aromático)

$I_{n,r}$  = Integral Absoluta dos Hidrogênios utilizados como referência (metilênicos)

$I_{n,h}$  = Integral Normalizada dos Hidrogênios utilizados na quantificação (conjugação, metoxila ou anel aromático)

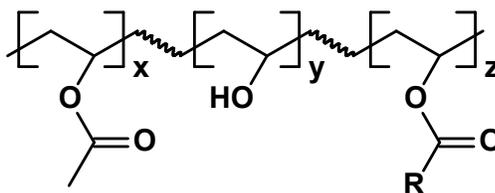
$I_{a,r}$  = Integral Normalizada dos Hidrogênios utilizados como referência (metilênicos)

A partir desta equação, os valores de teor de meros do tipo éster aromático (em mol%) obtidos, mostrados na Tabela 5, puderam ser comparados, tanto através de um elemento comum para todos os substituintes (anel aromático) quanto pelos elementos característicos (insaturação e/ou metoxila).

Teor das frações esterificadas dos polímeros modificados										
Tempo de reação	Cinâmico					Anísico				
	3h	6h	10h	15h	19h	3h	6h	10h	15h	19h
Ligação dupla	34%	30%	39%	40%	39%	-	-	-	-	-
Anel aromático	31%	35%	34%	39%	38%	31%	30%	32%	34%	33%
Metoxila	-	-	-	-	-	29%	37%	35%	41%	41%

Tabela 5: Composição das frações esterificadas, dos polímeros modificados com os ácidos cinâmico e anísico, através de RMN de  $^1\text{H}$ .

A partir das composições molares apresentadas na Tabela 5, pode-se estabelecer a composição química dos ésteres sintetizados. Estes resultados são apresentados na Tabela 6.



	Referência	Ligação Dupla*			Anel Aromático*			Metoxila*		
	Tempo de reação	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Cinâmico	3h	12	54	34	12	57	31	-	-	-
	6h	12	58	30	12	53	35	-	-	-
	10h	12	49	39	12	54	34	-	-	-
	15h	12	48	40	12	49	39	-	-	-
	19h	12	49	39	12	50	38	-	-	-
Anísico	3h	-	-	-	12	57	31	12	59	29
	6h	-	-	-	12	58	30	12	51	37
	10h	-	-	-	12	56	32	12	53	35
	15h	-	-	-	12	54	34	12	47	41
	19h	-	-	-	12	55	33	12	47	41

\*valores em mol%

Tabela 6: Composição química dos copolímeros modificados com ácido cinâmico e anísico.

Através da análise dos dados, podemos observar que, numa visão geral, a composição média dos copolímeros abrange uma faixa referente a 30-40% de substituição.

Para a substituição com o ácido cinâmico, após 10h de reação há um aumento no percentual de modificação, mostrando a influência do tempo de reação no processo, observado através da análise de FTIR. Porém, o aumento de tempo nos dá um aumento de 5-7% no grau de esterificação, o que, se considerarmos a ação fotoprotetora com pequenos graus de incorporação [ARANHA, 2001] da espécie cinâmica, não justificaria o maior gasto de energia.

Já para a modificação química com o ácido anísico o aumento é gradual quanto maior o tempo de reação. Novamente a variação atinge uma faixa de percentual pequena (4-7%), possibilitando-se estabelecer os tempos menores a 10h como suficientes para o máximo de substituição, visto que estas variações são ocasionadas devido a erros advindos do arranjo atático do PVAI, ocasionando diferenças no impedimento estérico do polímero e consequente disponibilidade dos sítios reativos à esterificação (-OH).

Os graus de substituição são semelhantes para ambos os ácidos, mostrando que a técnica de FTIR, para este caso, é suficiente apenas para mostrar a presença de frações hidroxiladas e da ocorrência da modificação. Apesar do impedimento estérico maior para o ácido anísico, devido à proximidade do anel, e do menor caráter parcial positivo ( $\delta^+$ ) do carbono da carbonila, há em ambos os casos um pequeno aumento no grau de substituição com o aumento do tempo de reação, evidência corroborada nos espectros de FTIR. As composições obtidas através da técnica de RMN nos mostram que o arranjo molecular de um anidrido ocasiona impedimentos comuns a ambas moléculas, gerando graus de substituição semelhantes.

Tendo em vista que a metodologia Anidrido foi utilizada para a etapa de modificação, foi feita a avaliação do comportamento térmico, através das técnicas de TGA e DSC, além de um estudo morfológico, através das análises por MEV.

As Figuras 38 e 39 mostram os gráficos resultantes das análises de TGA do PVAI puro, comparativamente a dos polímeros modificados com ácido cinâmico e anísico, respectivamente.

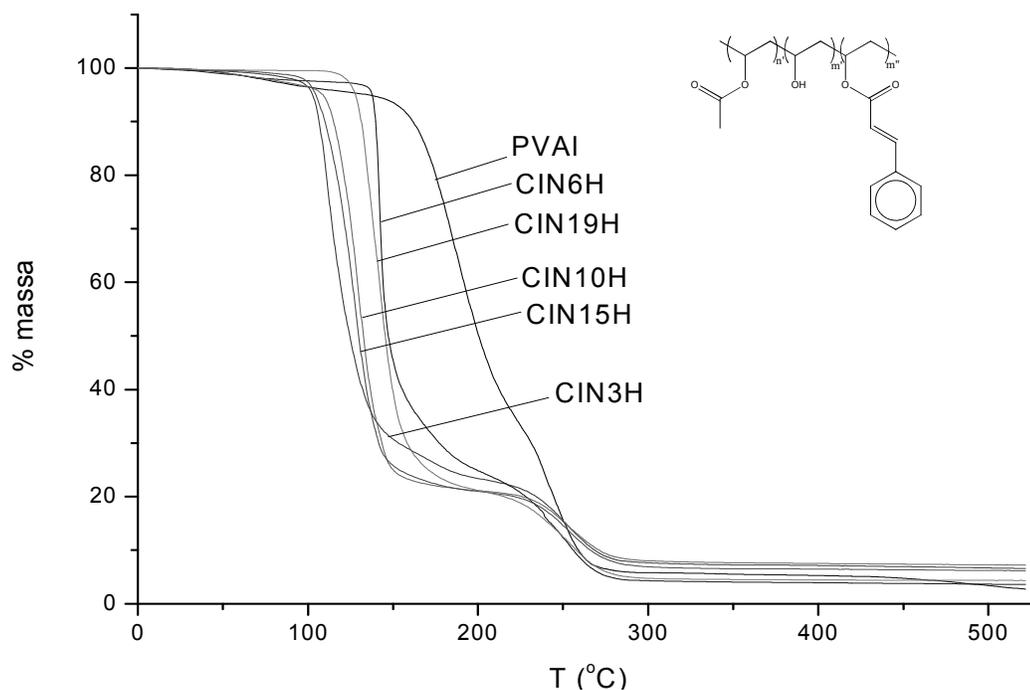


Figura 38: Curvas de TGA do PVAI e dos produtos modificados com ácido cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h.

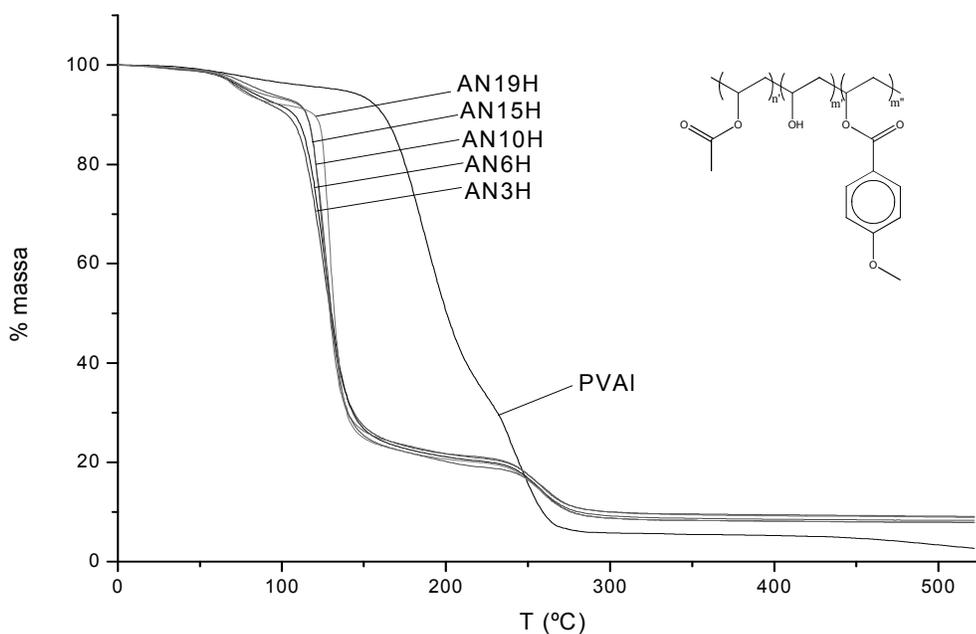


Figura 39: Curvas de TGA do PVAI e dos produtos modificados com ácido anísico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h.

A curva que representa o PVAI possui três inflexões. A primeira (90-100°C) representa a perda de umidade da amostra, seguida de uma perda característica da eliminação de água através da eliminação dos grupamentos hidroxila (140-160°C) e da perda da fração acetilada, na mesma faixa de temperatura. As inflexões em temperaturas maiores (240-250°C) se devem às quebras das ligações que ocorrem na cadeia principal [MARANCHO, 2011].

As curvas referentes à modificação com ácido cinâmico apresentaram perfis distintos entre si. Essa característica se deve ao percentual de substituição do polímero, tornando possível concluir que a fração esterificada também é decomposta termicamente nesta região, tornando a queda no percentual mássico anterior à do polímero não modificado. Esta hipótese se confirma ao observarmos que as curvas coincidem na faixa de 200-250°C, região correspondente às quebras de ligação da cadeia principal. O polímero modificado possui estabilidade térmica menor que o PVAI, indicando a susceptibilidade das frações esterificadas a um aumento de temperatura, por exemplo, num processo de extrusão.

Já o perfil correspondente à modificação com ácido anísico, nos diferentes tempos, apresenta semelhança em todos os casos, confirmando a interpretação do FTIR, indicando a semelhança no grau de substituição dos cinco polímeros, justificados pelo impedimento estérico. As perdas de massa aparecem na mesma região do polímero substituído com ácido cinâmico.

Os polímeros foram submetidos à análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com o intuito de verificar o comportamento intermolecular com a variação de temperatura, através de transições exo- ou endotérmicas. Como referência foi feita a análise do PVAI, conforme apresentado na Figura 40.

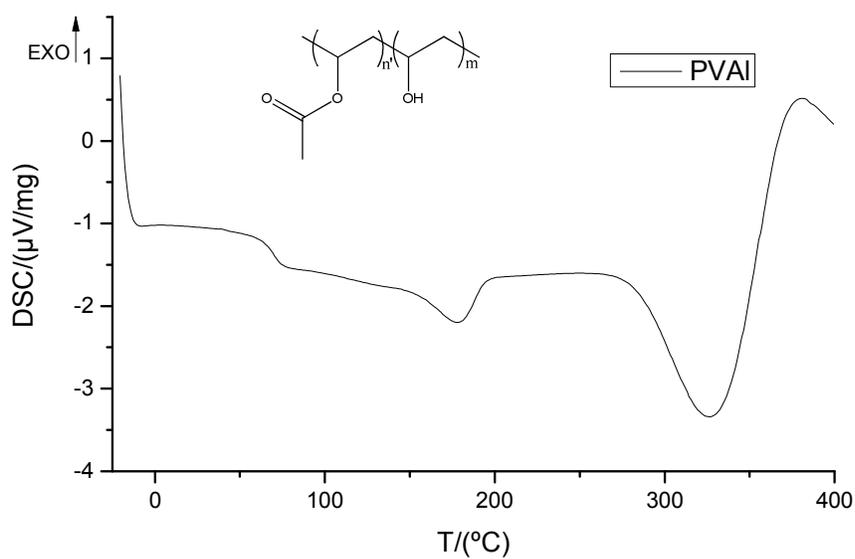


Figura 40: DSC do PVAI.

O desnível da linha base, característico da troca de calor decorrente da transição vítrea ( $T_g$ ), ocorre em  $70,3^{\circ}\text{C}$ . As demais transições ocorrem em  $178^{\circ}\text{C}$  e  $326^{\circ}\text{C}$ , ambas endotérmicas, sendo que a primeira temperatura refere-se à fusão do material e a segunda é característica da decomposição do PVAI [YANG, 2009].

Partindo das análises do PVAI, como referência, foi possível avaliar o comportamento térmico dos polímeros modificados com ácido cinâmico e anísico, através das análises por DSC, conforme mostrado nas Figuras 41 e 42, respectivamente.

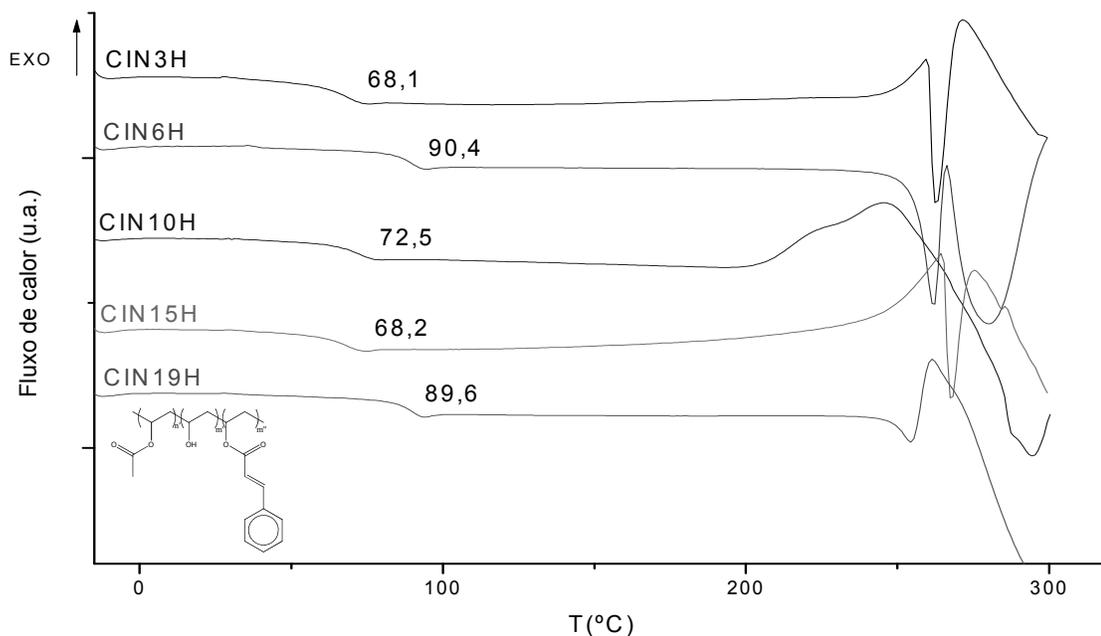


Figura 41: DSC do PVAI modificado com ácido cinâmico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h.

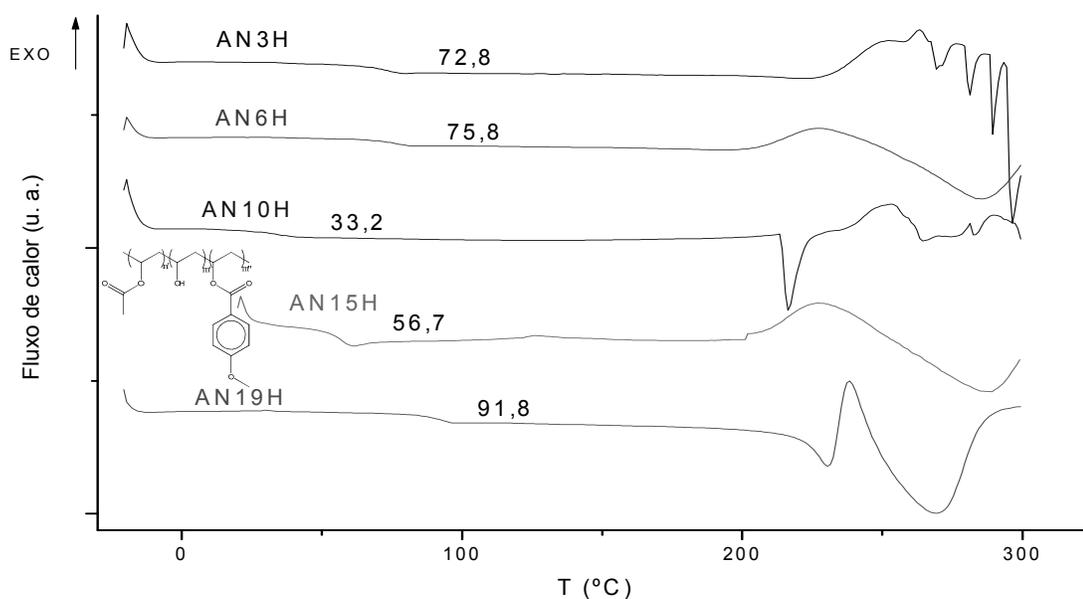


Figura 42: DSC Do PVAI modificado com ácido anísico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h.

As curvas referentes aos produtos modificados com ácido cinâmico apresentaram valores de T<sub>g</sub> próximos ao do PVAI para os tempos de 3h, 10h e 15h. O comportamento diferenciado dos produtos obtidos em outros tempos de reação sugere que maiores graus de substituição alteram a conformação da cadeia polimérica, dificultando a mobilidade e,

consequentemente, aumentando a quantidade de energia necessária para a transição. Como pequenos valores de substituição do PVAI já fornecem propriedades distintas aos polímeros modificados, é possível que pequenas diferenciações nos graus de esterificação gerem as interações responsáveis pelo aumento da Tg.

É possível evidenciar uma queda do valor de Tg no tempo de 10h para os ésteres formados com ambos os ácidos, sugerindo que o máximo de esterificação ocorre em 6h de reação, visto que há possibilidade de hidrólise dos produtos formados, devido ao aquecimento e à possível presença de ácido remanescente, favorecendo o sentido inverso do equilíbrio. Após 10 h de reação há, novamente, um aumento no valor de Tg dos produtos, podendo ser atribuído à formação de reticulações conforme sugerido para a dimerização dos produtos da metodologia “One-pot”, devido ao alto tempo de aquecimento.

Em temperaturas mais elevadas foi possível verificar que todos os produtos apresentaram uma região exotérmica e uma endotérmica, sobrepostas em alguns casos. A região exotérmica está associada ao processo de decomposição do material, e a endotérmica é característica da fusão. Quando há sobreposição dos picos, sugere-se que ambos os eventos ocorram em temperaturas próximas. Eventos com as mesmas características foram observados nos polímeros modificados com ácido anísico.

Como análise complementar foram feitas imagens através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos polímeros modificados com os ácidos cinâmico e anísico, mostradas nas Figuras 43 e 44, com aumentos de 500x e 3000x, comparativamente às imagens do PVAI, Figura 45, com os mesmos aumentos.

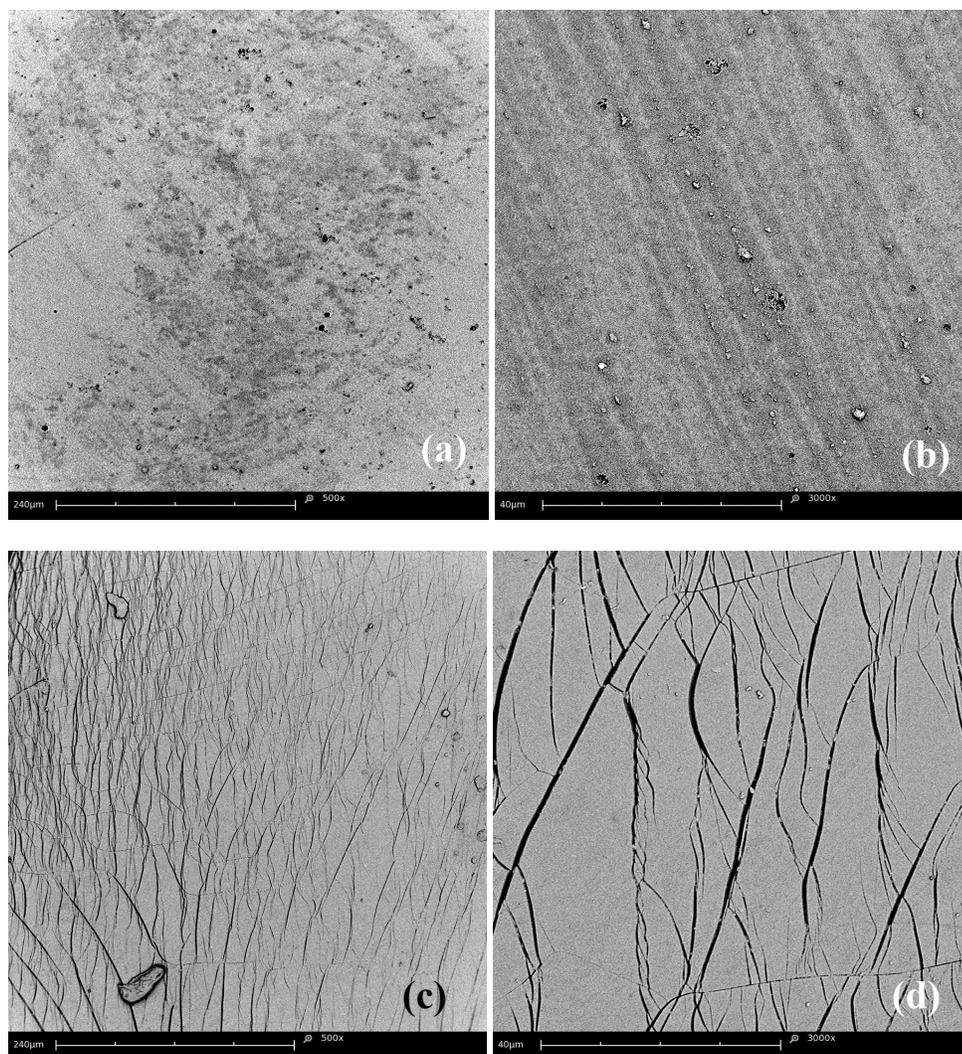


Figura 43: Imagens de MEV dos produtos modificados com ácido cinâmico nos tempos de 3h, com ampliação de 500x(a) e 3000x(b), e 19h com ampliação de 500x(c) e 3000x(d).

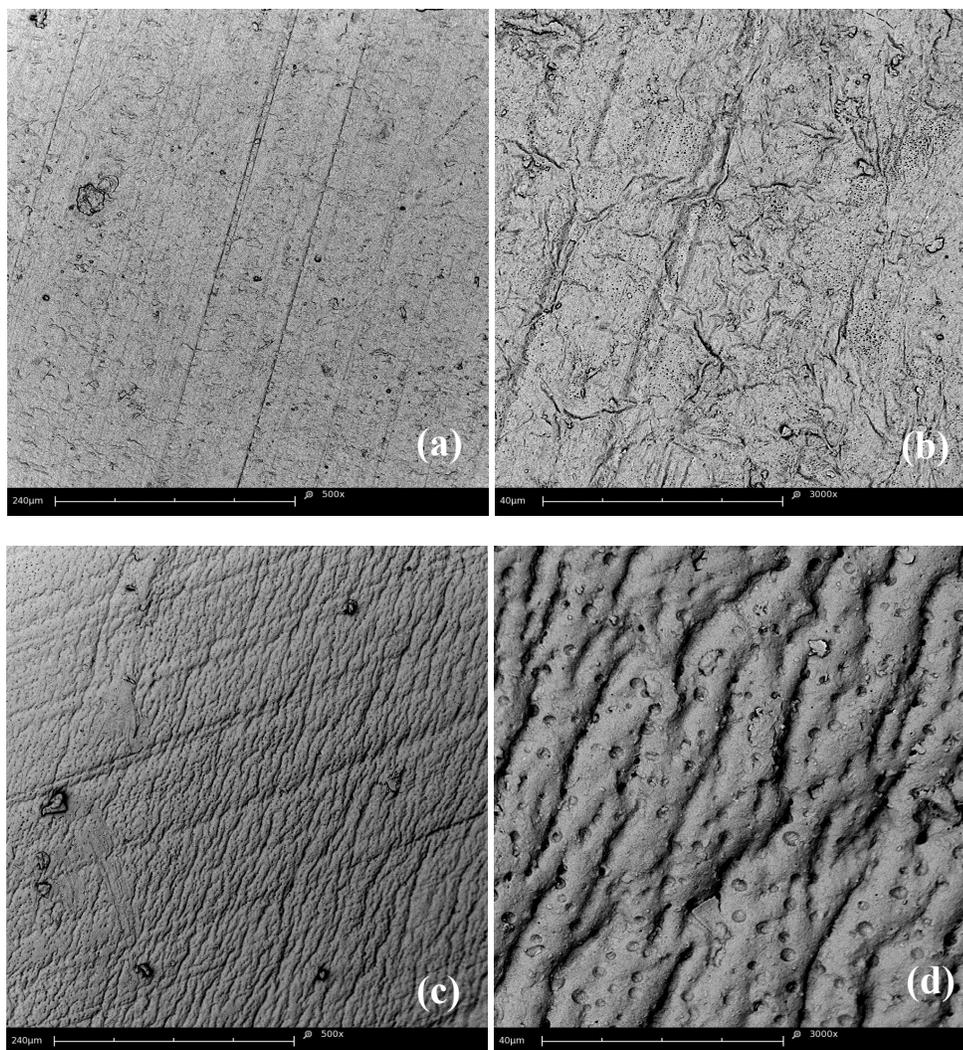


Figura 44: Imagens de MEV dos produtos modificados com ácido anísico nos tempos de 3h, com ampliação de 500x(a) e 3000x(b), e 19h com ampliação de 500x(c) e 3000x(d).

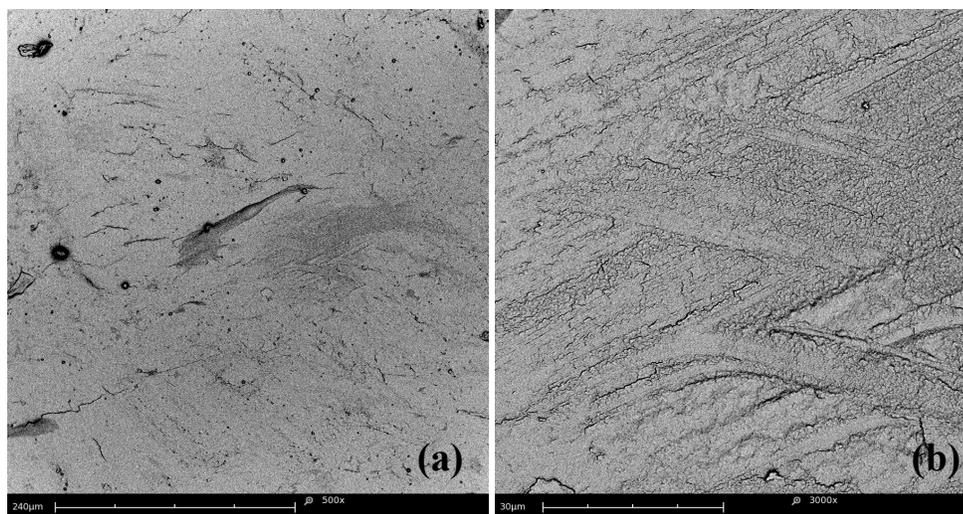


Figura 45: Imagens de MEV do PVAI com ampliação de 500x(a) e 3000x(b).

As imagens não permitem estabelecer relações com a composição do material, mas possibilitam fazer uma varredura das características estruturais no que se refere, por exemplo, à possibilidade de verificar irregularidades provenientes de resquícios de impurezas ou até mesmo de material aglomerado.

#### **4.3 Síntese e Caracterização dos Ésteres do Ácido p-metoxi-cinâmico**

Estabelecida a metodologia, partiu-se para a modificação do PVAI com o ácido p-metoxi-cinâmico, que contém características dos dois ácidos utilizados anteriormente, a conjugação do ácido cinâmico e o grupamento metoxila, injetor de elétrons, do ácido anísico. Ambas as características estão presentes na estrutura de um foto-protetor, fazendo com que a investigação do sinergismo destas características possa ser feita na utilização destes materiais poliméricos.

Para que esta etapa ocorresse foi utilizado o ácido sintetizado para realizar a modificação química e a caracterização dos produtos obtidos.

Após esta etapa, o PVAI foi modificado com o ácido p-metoxi-cinâmico através da metodologia anidrido, variando o tempo de reação e a quantidade relativa de ácido carboxílico.

Os produtos obtidos mostraram aparência fibrosa e apresentaram coloração castanha, sendo que os de maior tempo de reação se mostraram mais escuros. Todas as reações tiveram rendimentos altos (3h: 72%; 6h: 78%; 10h: 73%; 15h: 60%; 19h: 68%), não apresentando dependência com o aumento do tempo de reação.

Foram registrados espectros de FTIR para os produtos obtidos através da esterificação do PVAI com o ácido p-metoxi-cinâmico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h, denominados APMC3H, APMC6H, APMC10H, APMC15H e APMC19H, respectivamente, e proporções molares de 3:4, 2:4 e 1:4 de ácido, no tempo de reação de 6h, denominados APMC6H\_3:4, APMC6H\_2:4 e APMC6H\_1:4, respectivamente, apresentados nas Figuras 46 e 47.

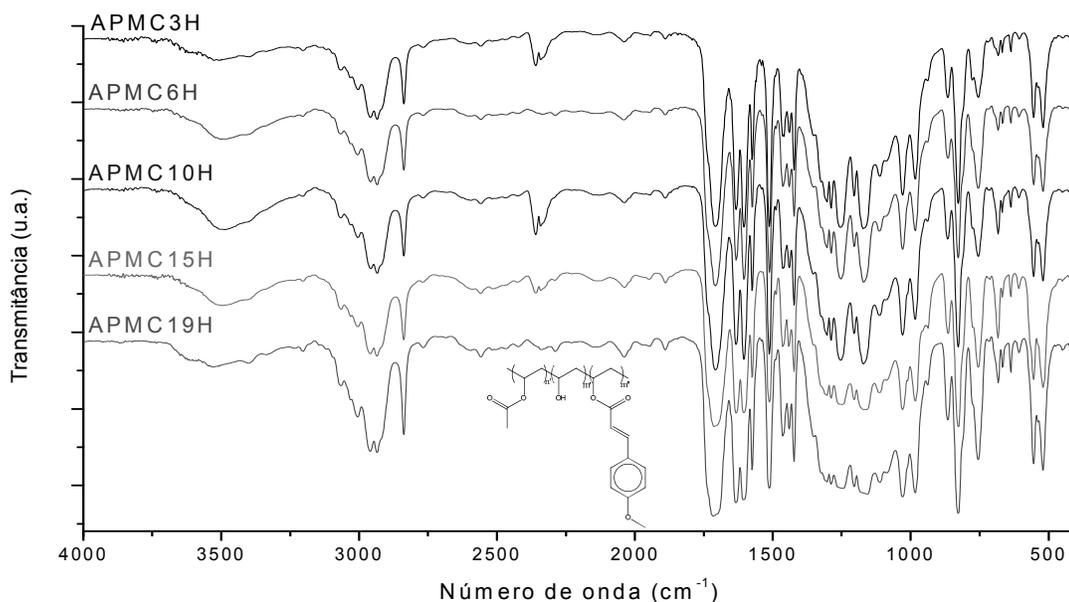


Figura 46: Espectros de FTIR dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h (espectros em filme sólido sobre célula de KBr)

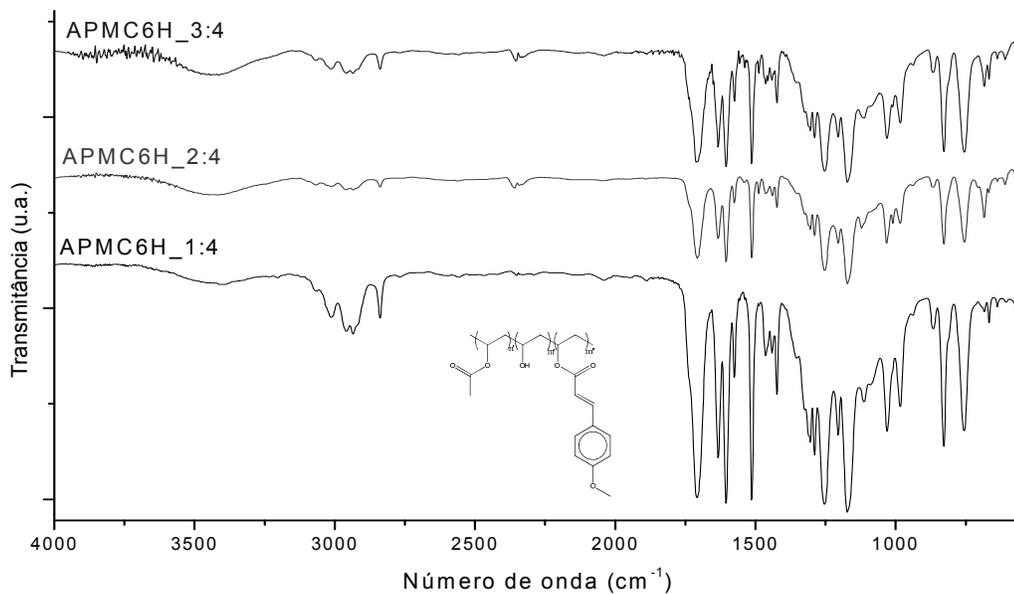


Figura 47: Espectros de FTIR dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nas proporções molares de 3:4, 2:4 e 1:4 de ácido, no tempo de reação de 6h (espectros em filme sólido sobre célula de KBr)

Os espectros de FTIR dos produtos sintetizados em diferentes tempos apresentaram pequena diferença na intensidade relativa das bandas referentes às hidroxilas ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ). Esse resultado já era esperado, visto que este ácido apresenta características de ambos os ácidos carboxílicos utilizados na escolha da metodologia.

Nas reações em que houve variação da proporção de ácido p-metoxi-cinâmico, as bandas de OH apresentaram pequena intensidade, comparadas à banda de carbonila, indicando que houve alta taxa de substituição das hidroxilas. As relações entre as intensidades (-OH/-C=O) apresentaram valores semelhantes para 3:4 e 2:4 de ácido carboxílico (0,19 e 0,21, respectivamente) e um valor menor para 1:4 (0,05). Isso provavelmente se deve ao fato dos anidridos formados terem maior liberdade no meio reacional mais diluído.

Os produtos foram caracterizados por  $I_{\text{OH}}$  e as médias das duplicatas são apresentadas na Tabela 7 para comparação com o valor de  $I_{\text{OH}}$  do produto de partida - PVAI puro ( $861\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{polímero}}$ ).

Metodologia III: Anidrido (ácido p-metoxi-cinâmico)					
Tempo de reação (h)	3	6	10	15	19
$I_{\text{OH}}$ ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{polímero}}$ )	250	230	230	199	176

Tabela 7: Valores  $I_{\text{OH}}$  para produtos da metodologia anidrido modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico.

Os valores obtidos na determinação do  $I_{\text{OH}}$  apresentaram decaimento com o aumento do tempo de reação, indicando que a substituição foi maior em 19h. Porém, as determinações apresentaram limitações na visualização da viragem do indicador, como descrito anteriormente, caracterizando dificuldades em determinar os pontos de viragem e tornando a precisão do método menor. Assim, podemos admitir, pelos dados de  $I_{\text{OH}}$ , que houve esterificação do PVAI, devido à grande redução do valor de  $I_{\text{OH}}$ , mas não é possível determinar a composição do copolímero por esta técnica.

Para que fosse feita uma completa caracterização estrutural, foi feito o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos polímeros modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico, apresentados nas Figuras 48 e 49.

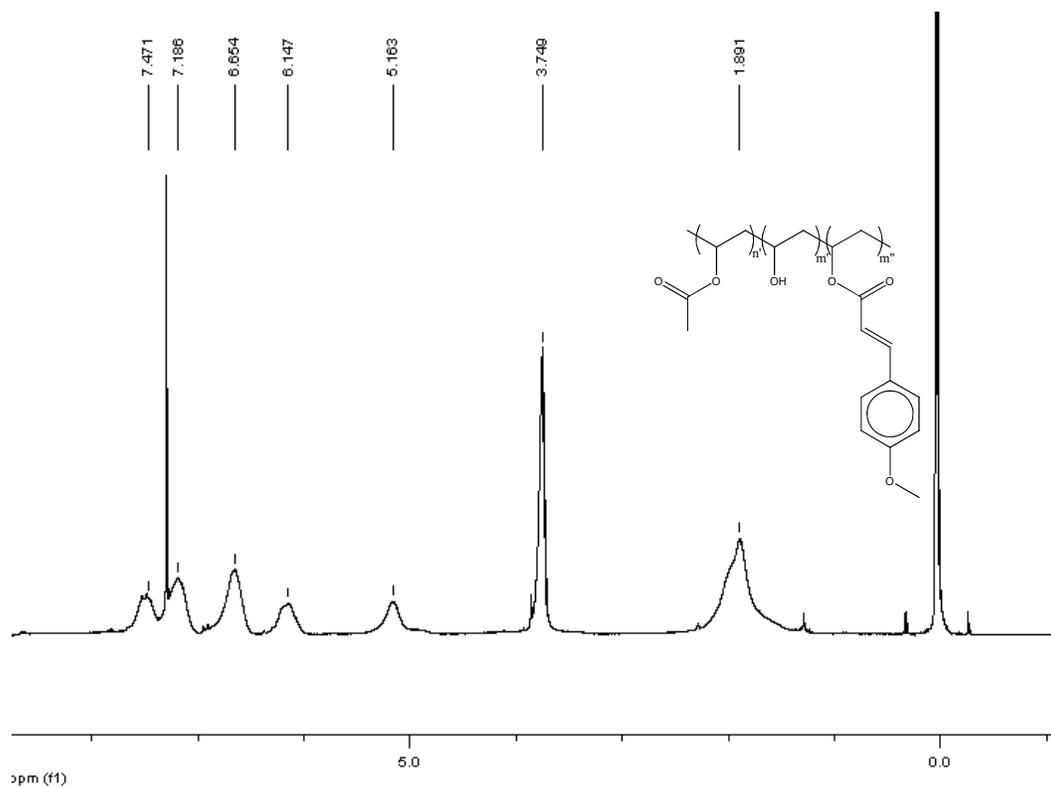


Figura 48: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto modificado com ácido p-metoxi-cinâmico, no tempo de 19h (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS).

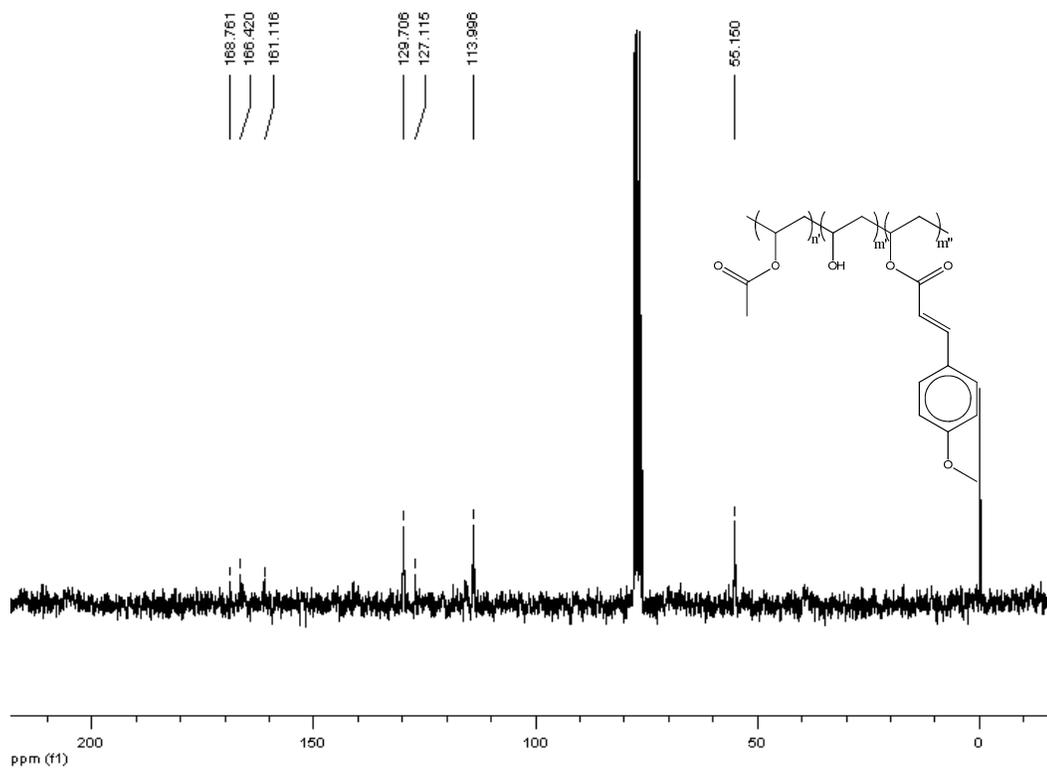


Figura 49: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto modificado com ácido p-metoxi-cinâmico, no tempo de 19h (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1%TMS).

Através dos valores integrados e partindo do mesmo raciocínio utilizado na interpretação dos espectros de RMN para os outros ácidos, foi calculada a taxa de substituição do ácido p-metoxi-cinâmico considerando tanto os deslocamentos correspondentes aos hidrogênios da conjugação alfa-carbonila (6,16-7,52 ppm), dos hidrogênios da metoxila (3,75 ppm) e dos anéis aromáticos, em relação aos hidrogênios metilênicos. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Teor de Frações Esterificadas dos Polímeros Modificados com Ácido p-metoxi-cinâmico, através de RMN de $^1\text{H}$					
Tempo de reação	p-metoxi-cinâmico				
	3h	6h	10h	15h	19h
Ligação Dupla	43%	38%	39%	41%	30%
Anel Aromático	40%	36%	37%	40%	30%
Metoxila	40%	37%	34%	47%	30%

Tabela 8: Composição das frações esterificadas, dos polímeros modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico, através de RMN de  $^1\text{H}$ .

Neste caso, há contribuição do efeito estérico e do caráter eletrofílico da carbonila, em que a facilidade na esterificação ocasionado pela ligação dupla (distanciamento da cadeia polimérica em relação ao anel aromático) é contrabalanceado pela injeção de elétrons da metoxila (diminuição do caráter parcial positivo ( $\delta^+$ ) do átomo de carbono da C=O). Assim, os graus de substituição se assemelham aos polímeros modificados com o ácido cinâmico e anísico, numa faixa de 30-40%. Novamente, tempos menores que 10h de reação são suficientes para graus de modificação máximos, empregando esta metodologia.

Estes valores nos permitem afirmar que a quantificação das frações esterificadas do polímero é possível através dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e, também, que os graus de substituição para os três ácidos foi semelhante, indicando que nos casos aqui estudados a estequiometria é quem limita a reação.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrou picos característicos da espécie cinâmica imobilizada na cadeia polimérica, apresentando deslocamentos característicos tanto do éster cinâmico como do éster anísico. Além dos sinais referentes aos carbonos aromáticos

(113, 127, 129 e 160 ppm), cabe destacar um pico em 55 ppm, referente à metoxila, e dois sinais atribuídos à conjugação alfa-carbonila (115 e 144 ppm). O sinal referente ao carbono da carbonila do éster polimérico, e dos grupamentos acetato, aparece em 166 ppm.

Os produtos foram caracterizados pela análise de TGA, cujas curvas são mostradas na Figura 50.

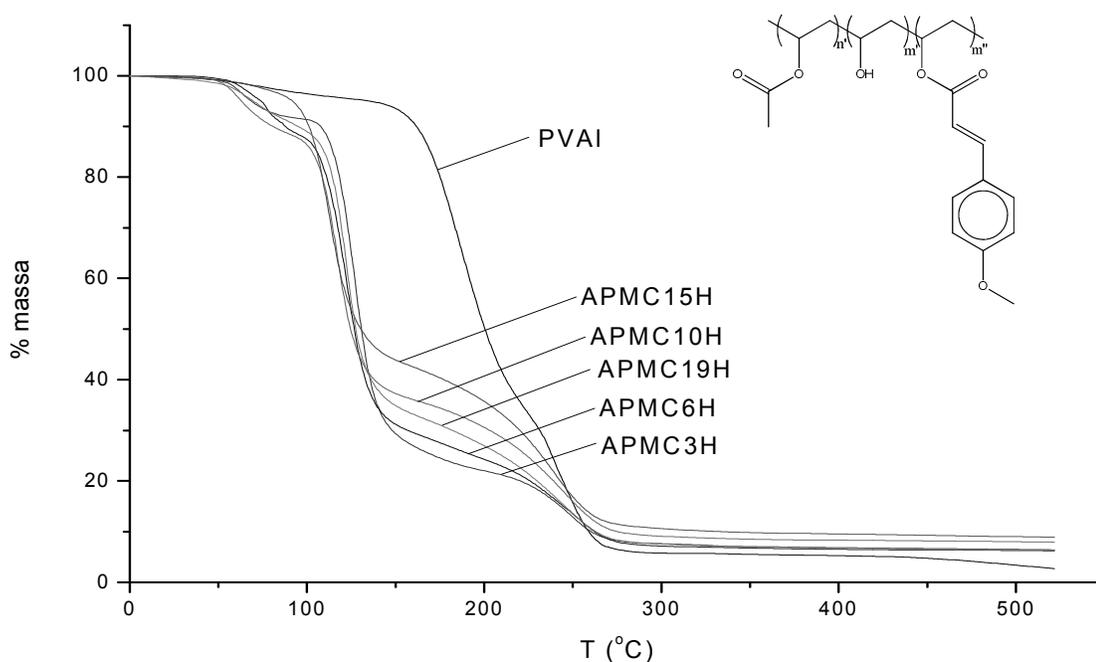


Figura 50: Curvas de TGA do PVAI e dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h.

As características mais evidentes, apresentadas nas curvas de TGA dos produtos modificados, aparecem na região de 120-230°C, temperatura de decomposição das hidroxilas e dos ésteres cinâmicos. As curvas se tornam semelhantes na região de decomposição da cadeia principal (230-260°C). Através das taxas de perda de massa, características dos p-metoxi-cinamatos, observa-se que o polímero de 15h de reação não apresenta perdas em temperaturas inferiores a 100°C, ao contrário do que ocorre com os demais produtos. Essa característica pode ser decorrente da perda de solvente remanescente nos demais produtos. Assim, se descontarmos essas perdas dos demais polímeros, referente a 6% da massa total, as perdas da fração esterificada torna-se

semelhante para todos os polímeros, corroborando os dados observados nas análises de RMN. Os produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico foram caracterizados, também, por DSC, conforme mostrado na Figura 51.

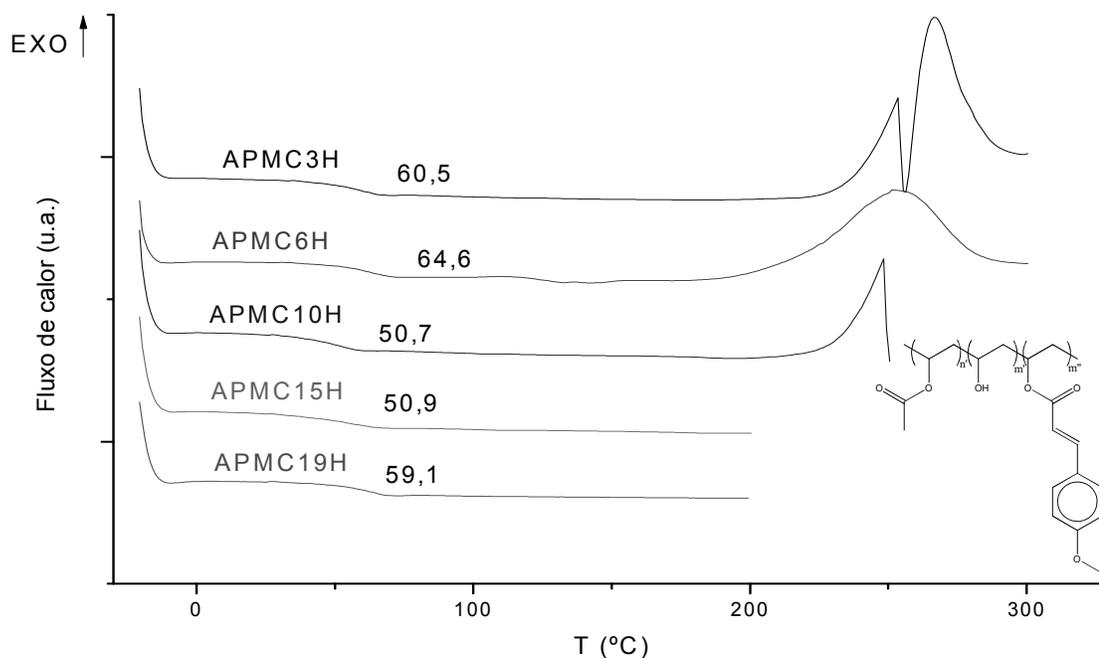


Figura 51: DSC dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h.

Todos os produtos apresentaram valores de T<sub>g</sub> menores que a do PVAI, indicando que a substituição faz com que a interação entre as cadeias diminua. Isso era esperado, afinal as ligações de hidrogênio ocorrem com a participação dos grupamentos hidroxilados. Outro fator que interfere neste aspecto é o tamanho dos substituintes, maior que os utilizados na modelagem das metodologias, apresentando fatores que distanciam mais as cadeias poliméricas.

Novamente observa-se uma queda no valor de T<sub>g</sub> quando atingimos 10h de reação e um aumento nos maiores tempos de reação. Aqui cabe, também, a possibilidade de hidrólise do material a partir de 10h e possível formação de reticulação com maiores tempos de aquecimento. Assim, para todos os ácidos, é importante ressaltar que o máximo de substituição se dá em 6h de reação, quando o equilíbrio da esterificação é favorecido na formação dos ésteres poliméricos.

Com o aumento da temperatura, os produtos de 3h e 6h de reação apresentaram as mesmas características de decomposição e fusão apresentadas para os produtos modificados com os demais ácidos carboxílicos. Porém, é evidente que as curvas dos produtos de 10h, 15h e 19h foram interrompidas antes destes eventos. Isso ocorreu devido ao experimento ter apontado decomposição do material no primeiro aquecimento, necessário para eliminar o histórico térmico do material. Assim, o experimento teve que ocorrer até uma temperatura menor, não permitindo análises nas temperaturas nos quais os eventos endo- e exotérmicos estavam ocorrendo.

Para que fosse possível caracterizar estruturalmente os polímeros modificados, foram feitas imagens por MEV, apresentadas na Figura 52.

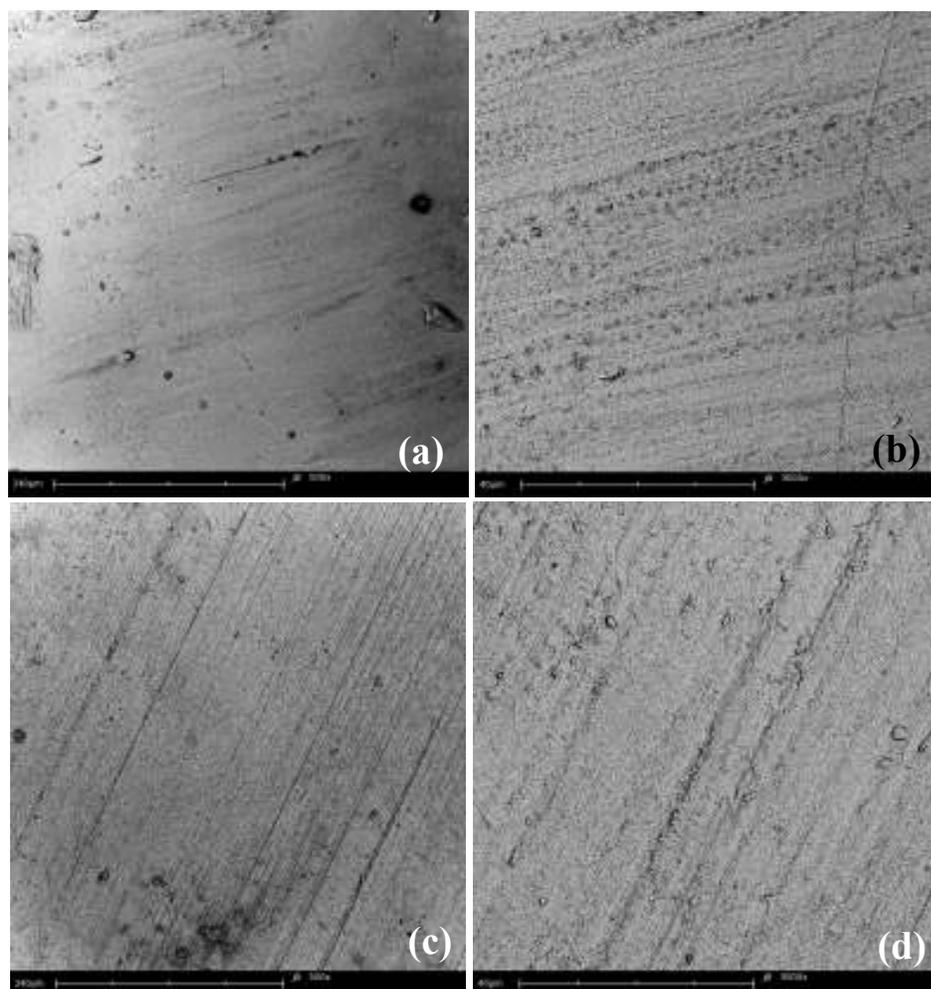


Figura 52: Imagens de MEV dos produtos modificados com ácido p-metoxi-cinâmico nos tempos de 3h, com Ampliação de 500x(a) e 3000x(b), e 19h com Ampliação de 500x(c) e 3000x(d).

As quatro imagens apresentaram semelhança evidente, com linhas paralelas e aparente homogeneidade.

Para que a elucidação estrutural fosse enriquecida, foram feitas as análises de DRX do PVAI e das amostras em seus tempos de 3h e 19h.

A análise por difração de raios-X do PVAI foi feita visando evidenciar a cristalinidade do PVAI, conforme apresentado na Figura 53.

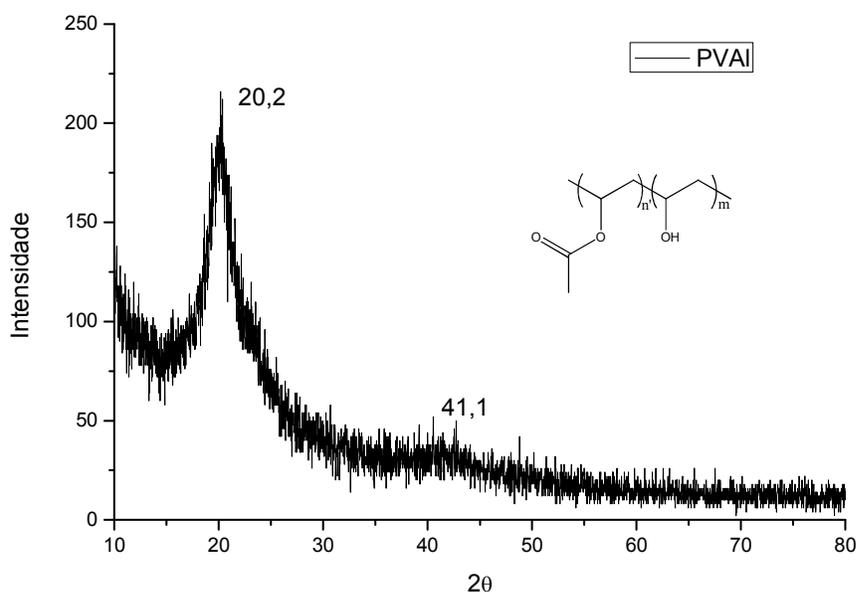


Figura 53: Difratogramas de raios-X do PVAI

As posições dos picos de difração no difratograma do PVAI, em  $2\theta = 20,2$  e  $2\theta = 41,1$ , são características, indicando que a estrutura cristalina do PVAI é monoclinica [GUERRINI, 2006].

O grau de cristalinidade dos produtos obtidos é um importante parâmetro que define suas aplicações. O PVAI com alta cristalinidade é muito usado para filmes e fibras. Já o PVAI com baixa cristalinidade é utilizado para adesivos. A cristalinidade do PVAI depende da estrutura molecular, como por exemplo, a quantidade de grupamentos hidroxilados, ramificações e grupos acetil da cadeia [TOYOSHIMA, 1978].

A Figura 54 mostra os espectros obtidos para os polímeros modificados nos tempos de 3h e 19h.

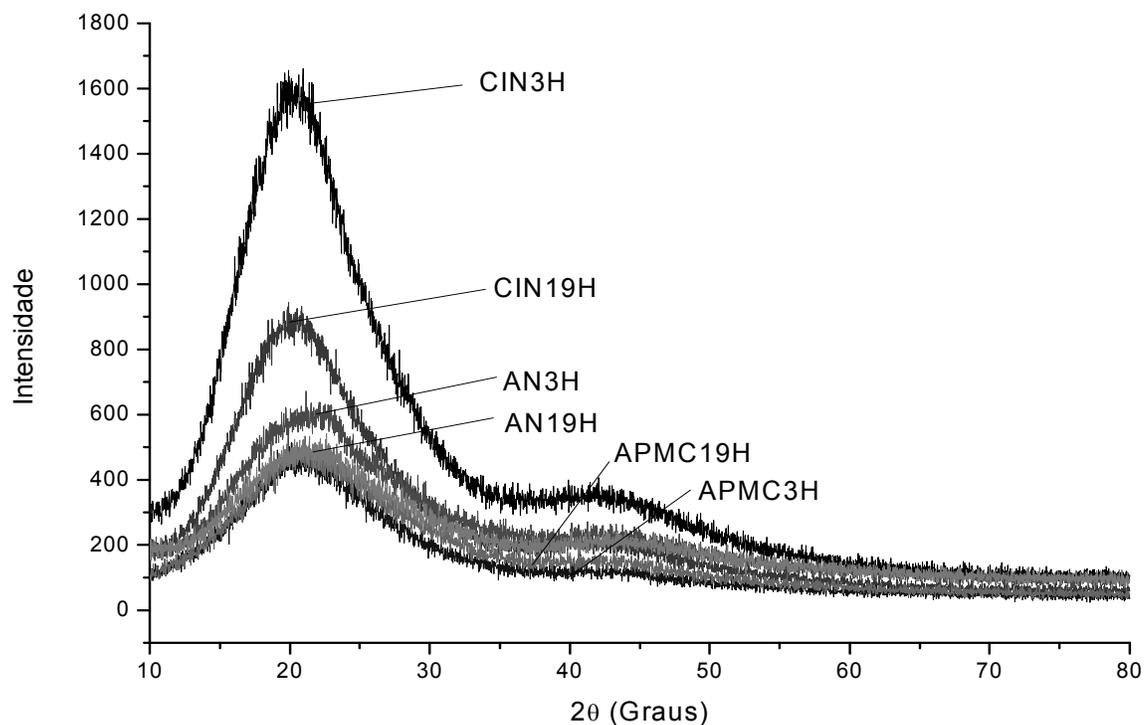


Figura 54: Difractogramas de Raio-X dos polímeros modificados com os ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h e 19h.

Nos mesmos ângulos de difração apresentados no PVAI ( $2\theta = 20,2^\circ$  e  $2\theta = 41,1^\circ$ ) evidenciamos regiões nas quais são apresentadas curvas alargadas de alta intensidade, características de halo de amorficidade, diferentemente do pico apresentado para a difração do PVAI. Assim, podemos observar evidências da modificação (amorficidade), inerentes da dificuldade de arranjo regular das unidades presentes no polímero.

Após a obtenção dos produtos e caracterização estrutural, possibilitando a determinação das relações estrutura-propriedade propostas, partiu-se para a caracterização dos polímeros pela técnica de UV-Vis, visto o objetivo da utilização deste material em composições fotoprotetoras. Inicialmente foi feita a análise dos polímeros sintetizados no maior tempo (19 horas) para os três ácidos. O espectro obtido é mostrado na Figura 55.

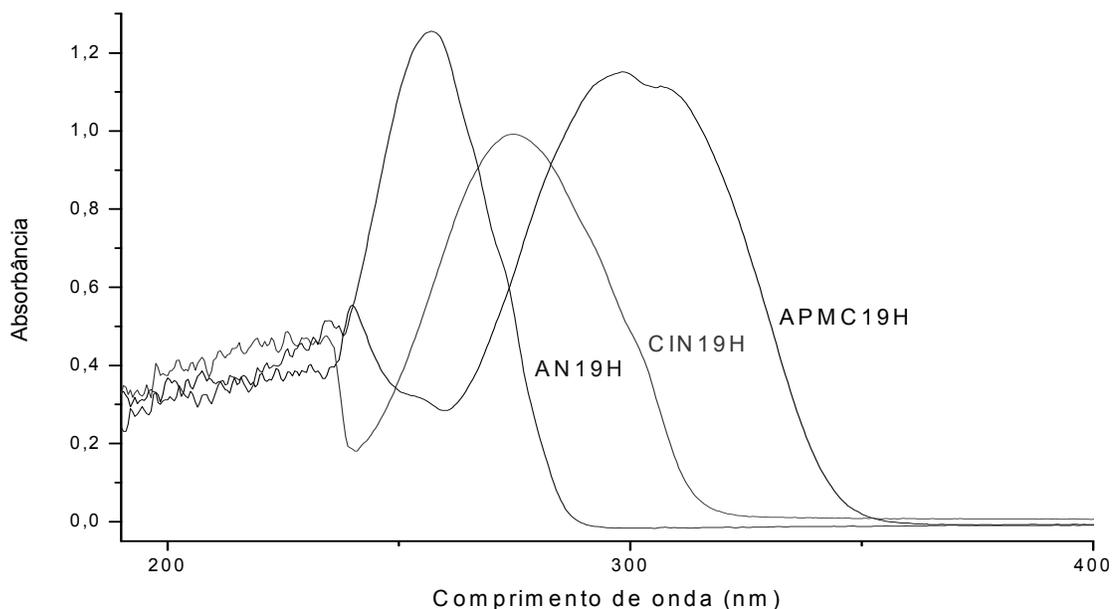


Figura 55: Espectros de UV-Vis dos polímeros modificados pela Metodologia Anidrido, com os ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico (espectros em solução de  $\text{CHCl}_3$ )

Os espectros de absorção dos polímeros modificados com os ácidos cinâmico e anísico apresentam um valor de máximo de absorção, em 275 nm e 256 nm, respectivamente. Quando analisamos o espectro gerado pelo polímero modificado com o ácido p-metoxi-cinâmico, observamos dois máximos de absorção, sugerindo duas bandas sobrepostas, em 299 nm e 307 nm. Estas bandas ilustram o deslocamento e a sobreposição dos espectros dos outros dois polímeros, visto que o último possui característica de ambos, isto é, a conjugação e a injeção de elétrons pela metoxila fazem com que a absorção do polímero APMC19 ocorra em maiores comprimentos de onda, na região do UVB.

Foram feitos também espectros de absorção na região do UV dos produtos obtidos nos diferentes tempos de reação e com diferentes proporções estequiométricas de ácido, no tempo de 6h, apresentados nas Figuras 56 e 57.

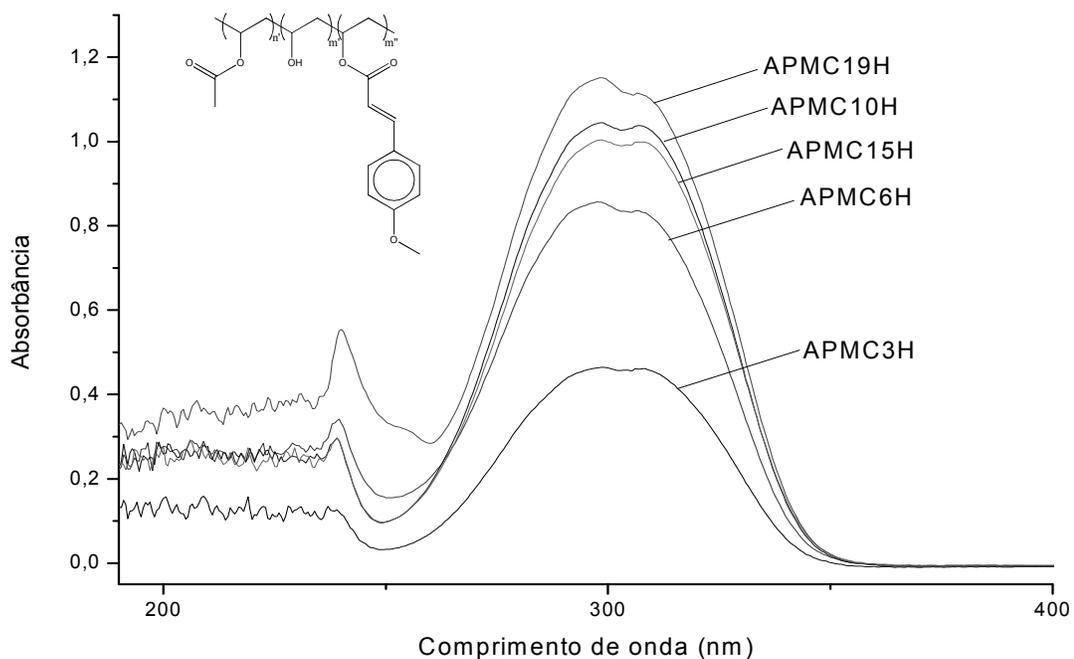


Figura 56: Espectros de UV-Vis dos polímeros modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h. (espectros em solução de  $\text{CHCl}_3$ ).

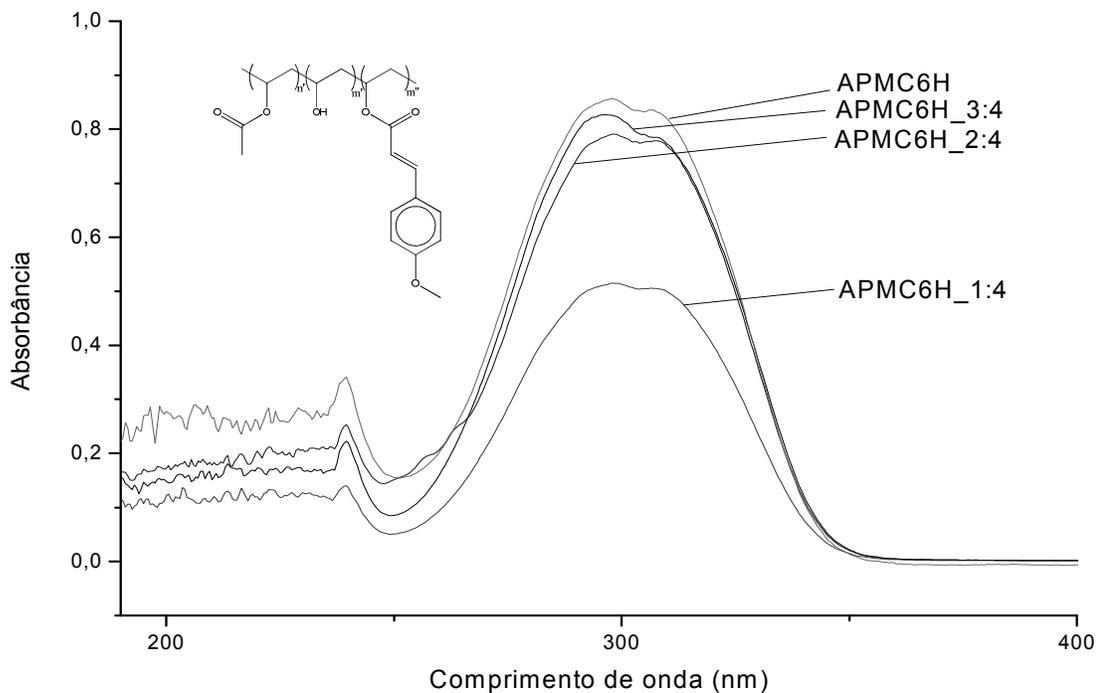


Figura 57: Espectros de UV-Vis dos polímeros modificados com o ácido p-metoxi-cinâmico, nas proporções de 1:1, 3:4, 2:4 e 1:4 de ácido, no tempo de 6h. (espectros em solução de  $\text{CHCl}_3$ ).

Os cinco tempos de reação apresentaram espectros que nos permitem analisar efeitos de cadeia. Apesar de poder ser feito um estudo de quantificação do grau de esterificação, os valores máximos de absorbância também são afetados pelas interações de cadeia e seus substituintes. Após comparação dos espectros de UV com as aferições relacionadas aos espectros de FTIR percebemos que, mesmo com graus de substituição muito próximos, os  $\epsilon_{\max}$  são distintos, nos mostrando que o tempo de reação afetou a estrutura do polímero de forma ao arranjo polimérico afetar a intensidade de absorção. Os espectros com a proporcionalidade estequiométrica dos ácidos, para um dado tempo de reação, foram feitos na tentativa de se fazer uma análise quantitativa do grau de substituição que permitisse obter um valor mais confiável, por exemplo, que a técnica de determinação de  $I_{OH}$ , devido às limitações já citadas desta técnica para este caso.

Os espectros apresentados na Figura 48 ressaltam a diferença entre o polímero sintetizado com 25% de ácido (proporção molar ácido:PVAI = 1:4) dos demais. Essa caracterização permite quantificar os polímeros de forma a sugerir que um valor entre as proporções de 1:4 e 2:4 de ácido carboxílico, corresponde ao máximo de esterificação, visto que, dentre as quantidades testadas, todos os valores de absorbância máxima ficam próximas ao máximo da reação com 50% de ácido carboxílico (1:2 ácido:PVAI).

Tendo observado a ampla caracterização estrutural realizada, a fim de poder relacionar as propriedades do material e sua aplicabilidade, foi feito um estudo da solubilidade dos produtos, visando a utilização dos polímeros em blendas e/ou veículos de proteção solar. A Tabela 9 apresenta o resultado dos ensaios de solubilidade dos produtos modificados com ácido cinâmico e ácido anísico, pesando-se cerca de 30mg de amostra e utilizando 1mL do solvente, e os valores encontrados para o polímero modificado com ácido p-metoxi-cinâmico, utilizando-se uma massa de 100mg de amostra e adição de 0,2mL até o volume de 2mL de solvente.

Solvente (Índice de polaridade)	Solubilidade														
	Cinâmico					Anísico					p-metoxi-cinâmico(g.L <sup>-1</sup> )				
	3h	6h	10h	15h	19h	3h	6h	10h	15h	19h	3h	6h	10h	15h	19h
Metanol (6,6)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	X
DMF (6,4)	Solúvel					Solúvel					11	10	10	10	10
Acetona (5,4)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	X
Etanol (5,2)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	X
MEK (4,5)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	X
Clorofórmio (4,3)	Solúvel					Solúvel					26	21	20	21	21
THF (4,2)	Solúvel					Solúvel					9,2	9,7	9,6	11	9,2
Tolueno (2,3)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	X
Hexano (0,0)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	X

Tabela 9 – Solubilidade qualitativa e quantitativa dos polímeros obtidos através da metodologia anidrido, com os ácidos cinâmico, anísico e p-metoxi-cinâmico, nos tempos de 3h, 6h, 10h, 15h e 19h.

A partir dos resultados obtidos foi possível notar que não houve regularidade na solubilidade, se considerarmos o aumento da polaridade dos solventes.

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES**

---

Numa visão ampla, foi possível analisar diferentes metodologias no que se refere à eficiência do método, às características estruturais dos produtos obtidos e à adaptação destes métodos para a síntese de ésteres poliméricos. O estudo permitiu também avaliar a reatividade do PVAI frente a essas metodologias de síntese de ésteres, para a produção de ésteres poliméricos.

Foram sintetizados produtos inéditos, cujas propriedades podem ser, ainda, amplamente investigadas, além das amplas possibilidades de aplicação. A partir da metodologia aqui desenvolvida, novos materiais podem ser desenvolvidos, tanto com a ação fotoprotetora como inúmeras utilizações biomédicas.

A Metodologia “One-pot” gerou produtos que apresentaram absorções nas regiões do UVB e UVC. Apesar dos produtos não serem solúveis na gama de solventes testados, a metodologia pode ser empregada quando os produtos puderem ser utilizados no estado sólido ou em emulsões e/ou suspensões.

A Metodologia Aduto de Vielsmeier permitiu sintetizar polímeros com alto grau de modificação química, segundo as análises dos espectros de FTIR. Foi possível, também, adaptá-la para o caso específico deste trabalho, permitindo a criação de nova metodologia, adequando o solvente ao material de partida – o PVAI, diminuindo o número de etapas da rota sintética e efetuando o controle da esterificação através do tempo de reação.

A Metodologia Anidrido mostrou-se útil para a modificação do PVAI com os três ácidos, apresentando bons graus de substituição, observados através das análises de FTIR. Os valores de  $I_{OH}$  indicaram altos graus de substituição, comparados ao valor de  $I_{OH}$  do PVAI.

A utilização da piridina justifica-se por esta ter se mostrado o melhor solvente para a síntese dos produtos propostos. Contudo, é interessante a busca por algum solvente menos tóxico que, ao menos, minimize seu uso, através de mistura de solventes.

Os produtos obtidos através da Metodologia Anidrido foram avaliados frente à absorção na região do UV-Vis. Estes polímeros apresentaram máximos de absorção na região do UVB e UVC.

Através das análises de TGA foi possível verificar a diminuição na estabilidade térmica, em relação ao polímero de origem (PVAI), devido às frações esterificadas. Os polímeros modificados com o mesmo ácido tiveram comportamentos térmicos semelhantes, mostrando que o tempo de reação não exerce grande influência no grau de modificação e, conseqüentemente, no comportamento do material frente ao aumento de temperatura.

As análises por RMN permitiram observar que os graus de substituição dos polímeros tem relação direta com a estequiometria do ácido em questão. A técnica permitiu determinar a composição do copolímero através da relação entre integrais no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

Através dos resultados obtidos pelas técnicas de determinação estrutural, pode-se estabelecer que após 6h de reação não há aumento significativo de substituição, sendo este o tempo ótimo para a Metodologia Anidrido.

Diferentes condições experimentais para a modificação química do PVAI foram estudadas, viabilizando a formação de produtos com variados graus de esterificação.

O PVAI modificado foi avaliado, quanto ao seu desempenho, frente à absorção na região do ultravioleta.

A relação estrutura/propriedades dos derivados sintetizados pode ser estabelecida e amplamente investigada.

Todos os polímeros obtidos através da Metodologia Anidrido foram solúveis em  $\text{CHCl}_3$ , possibilitando a formação de filme destes materiais.

A síntese do ácido p-metoxi-cinâmico teve um custo menor que o ácido comercial, além de utilizar a trietilamina em substituição à piridina, como solvente da reação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALMEIDA, T. L. de, Desenvolvimento de Membrana composta de PVAI e Quitosana compatível com o Sistema Dermo – Epidérmico, **Dissertação de Mestrado**, IPEN-USP, 2009.

AMANDA A., et al., Semicrystalline poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membranes for bioseparations. **Journal of Membrane Science**, v.176, p. 87-95, 2000.

ANVISA: < <http://www.anvisa.gov.br>>, Acesso em janeiro de 2011.

ARANHA, I. B., LUCAS, E. F., Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, p. 174-181, 2001.

AZAMBUJA, W. Óleos Essenciais, o Início da sua história no Brasil, 2009

BAHIA, M. F. C. G., **Protecção Solar – Actualização**, Ed. da Universidade do Porto, 1ª ed., 2003.

BISWAS, M., KABIR, G. M. A., Stereospecific poly(isobutyl vinyl ether): use of phosphoryl chloride, thionyl chloride and vanadium pentoxide as catalysts, **Polymer**, v.19, p.357-358, 2003.

BREWSTER, J. H., CIOTTI JR., C. J., Dehydrations with Aromatic Sulfonyl Halides in Pyridine. A Convenient Method for the Preparations of Esters, **Journal of American Chemical Society**, v.77, p.6214-6215, 1955.

BURFIELD, D. R., SMITHERS, R. H., Desiccant Efficiency in Solvent Drying. **Journal of Organic Chemistry**, v.43, p.3966-3968, 1978.

CALVERT, J. M., et al., Doping of poly(acetylene) to the metallic state using thionyl chloride. **Synthetic Metals**, v.95, p.197-202, 2003.

CHATELAIN,E.;GABARD,B; SURBER,C. Skin Penetration and Sun Protection Factor of Five UV Filters: Effect of the Vehicle. *Skin. Pharmacology and Applied Skin Physiology*, v.16, p.28-35, 2003.

CHIELLINI, E. et al., Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.963-1014, 2003.

COSTA, J. E., LACAZ, E., Fotoprotetores (Sunscreens). **Med Cutáneo Latino Americana**, v.29(3), p. 145-152, 2001.

D'AURIA M., et al., The photochemical dimerization of 3-heteroaryl-acrylates, **ARKIVOC**, v.11, p.65-78, 2002.

FELDMAN, S. R., et al. A review of targeted ultraviolet B phototherapy for psoriasis. **Journal of the American Academy of Dermatology**, p.1-9, 2011.

FLOR,J. et al. Protetores Solares, **Química Nova**, v.30, p 153-158, 2007.

GRIFFITH, L. G., Emerging Design Principles in Biomaterials and Scaffolds for Tissue Engineering. **Annals New York Academy of Sciences**, v.961, p. 83-95, 2002.

GUERRINI, L. M. et al. Eletrofição do poli(álcool vinílico) via solução aquosa, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº 4, p. 286-293 , 2006

HERRANZ, J. M., VALDIVIELSO-RAMOS, M. Actualización en fotoprotección infantil, **Anales de Pediatría**, 2010.

HIGA, M., et al. Characterization of cation-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol-b-styrene sulfonic acid). **International Journal of Hydrogen Energy**, 2011.

HIGASHI, F., et al., Direct Polycondensation of Aromatic Dicarboxylic Acids and Bisphenols with Tosyl Chloride and N,N-Dimethylformamide in Pyridine. **Journal of Polymer Science**, v.22, p. 1653-1660, 1984.

HUONG, S.P. The photoisomerization of the sunscreen ethylhexyl p-methoxycinnamate and its influence on the sun protection factor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry**, v.186, n.1, p.65-70, 2007.

JUDEK, M. W., Synthesis of poly(1,4-phenylene sulphide) by oxidation of thiophenol with thionyl chloride in the presence of superacid. **Polymer Degradation and Stability**, v.37, p. 7-10, 2003.

KATSAMBAS, A. D. et al. Sunscreens – What’s important to know? **JEADV**, v22, 1110-1119, 2008.

KOO,J. et al., 2,3-DIMETHOXYCINNAMIC ACID, **Organic Syntheses**, Coll. Vol. 4, p.327, 1963.

KULLAVANIJAYA, P.; LIM, H.W. Photoprotection. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v.52, p.937-958, 2005.

LAUTENSCHLAGER, S., et al., Photoprotection, **Lancet**, v.370, p.528-537, 2007.

LIZ, F. H. de, Revisão Bibliográfica sobre Filtros Solares, **Monografia do Curso de Especialização em Ciências Farmacêuticas**, UFPR, 2004.

LOWE, N. J.; SHAATH, M. A.; PATHAK, M. A. Sunscreens Development, Evaluation, and Regulatory Aspects. **New York: Marcel Dekker**, p. 589-600, 1997.

MARANCHO J. M., *et al.*, Kinetic studies of the degradation of poly(vinyl alcohol)- based proton-conducting membranes of low temperature, **Termochimica Acta**, 2011.

MASSON, P., SCOTTI, L. Fotoproteção: um desafio para a cosmetologia. **Cosmetics & Toiletries**. v. 15, 2003.

MUSTAFA, A. Dimerization reactions in sunlight, **Chemical Reviews**, v.51, p.1-23, 1952.

NOGUEIRA, A. C. S. Efeito da Radiação Ultravioleta na Cor, na Perda Protéica e nas Propriedades Mecânicas do Cabelo, **Dissertação de Mestrado**, 2003.

OJOE, E. Inovação em Fotoproteção II, **Pharmaceutical Compounding**, v.6, 6, 2004.

OLIVEIRA, F. C., et al. A radiação ultravioleta e as lentes fotocromicas. **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, 64, 2001.

QUIRINO, R. L., Estudo do efeito da presença de aluminadopada com TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> no craqueamento do óleo de soja, **Dissertação de Mestrado**, UnB, 2006.

PERRIN, D. D. & ARMAREGO, W. L. F. **Purification of laboratory chemicals**. 3<sup>a</sup>ed. Pergamon Press, New York, 1988.

RAMOS, L.F.F, et al. Espectrofotometria de lentes oftálmicas filtrantes coloridas sob radiação ultravioleta e luz visível, **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, 66, 2003.

RANGARAJAN, M.; ZATS,J. Effect of formulation on the topical delivery of  $\alpha$ -tocopherol. **Journal of Cosmetic Science**, v.54, p.161-174, 2003.

RIBEIRO, E. B., Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*ricinus communis*) na presença de diversos catalisadores, **Dissertação de Mestrado**, UnB, 2006.

RIBEIRO, R. P., Desenvolvimento e validação da metodologia de análise do teor de filtros solares e determinação do fps *in vitro* em formulações fotoprotetoras comerciais, **Dissertação de Mestrado**, UFRJ, 2004.

SANGNERN, S., et al. Preparation of chemical vapor sensing materials from composites of esterified poly(vinyl alcohol) and carbon black. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.156, p. 961-968, 2011.

SANTOS, V. M., Preparação de filtros solares em nanosistema visando a maior ação protetora, **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, UFRJ, 2007.

SASSON, C. S. Influência dos Veículos Cosméticos na Permeação Cutânea da Associação de Filtros Solares e Acetato de Tocoferol , **Dissertação de Mestrado**, UFPR, 2006.

SIGRIST, S. R., Anis, **Plantas Mediciniais**, 2003.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro : Editora Livros Técnicos e Científicos, 6.ed, 2000.

SOUZA, M. H. L., ELIAS, D. O., **Fundamentos da Circulação Extracorpórea**, Centro Editora Alfa Rio, 2ª Edição, 2006.

SOUZA, V. M. de. **Ativos Dermatológicos**. São Paulo, Tecnopress, 2003.

SUAREZ, P. A. Z., Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los, **Química Nova**, v.32, p.768-775 , 2009

THYSSEN, M. et al. The combined effect of ultraviolet B radiation and temperature increase on phytoplankton dynamics and cell using pulse recording flow cytometry. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v.406, p.95-107, 2011.

TOYOSHIMA, K., et al., Properties and Applications of Poli(vinyl alcohol), in: **Characteristics of the Aqueous Solution and Solid Properties of Poly(vinyl alcohol) and their Applications**, Finch, C. A.(ed.), Staples Printers Limited, London, 1978.

TSENG, C-Y, et al., Interpenetrating network-forming sulfonated poly(vinyl alcohol) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2011.

VOGEL, A. I., **Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa.**, 3ª Ed, Rio de Janeiro, 1981.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Ultraviolet Radiation, **Environmental Health Criteria**, 1994.

YANG, J. M., et al., Two step modification of poly(vinyl alcohol) by UV radiation with 2-hydroxyethyl methacrylate and sol-gel process for the application of polymer electrolyte membrane. **Journal of Membrane Science**, v.341, p. 186-194, 2009.