

# POLIMERIZAÇÃO DE ÓLEO DE LINHAÇA VIA METÁTESE DE TRIENO ACÍCLICO (ATMET)

C. O. ROMERA<sup>1</sup>, P. B. CARDOSO<sup>1,2</sup>, M. A. R. MEIER<sup>2</sup>, C. SAYER<sup>1</sup>, P. H. H. de ARAÚJO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos.

<sup>2</sup> Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Organic Chemistry, Karlsruhe, Alemanha.  
E-mail para contato: o.romera.cristian@gmail.com

**RESUMO** – No presente trabalho, uma série de polimerizações utilizando o óleo de linhaça (constituído principalmente de ácido  $\alpha$ -linolênico, um ácido graxo insaturado) via ATMET foram conduzidas, utilizando as técnicas de massa e miniemulsão, com o objetivo de estudar a atividade dos catalisadores Grubbs 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> geração, Hoveyda-Grubbs 2<sup>a</sup> geração e Umicore M2 em ambos os sistemas. Os surfactantes CTAB, Tween 80 e Lutensol AT80 foram empregados nas miniemulsões. Para obter massas molares mais altas foram aplicadas condições como vácuo ou purga com nitrogênio. Os processos estudados resultaram em polímeros com massa molar numérica média (Mn) máxima de 6,3 kDa nas reações em massa e 5,8 kDa em miniemulsão. Os resultados de Mn em miniemulsão são comparáveis aos em massa quando o catalisador Umicore M2 e o surfactante Lutensol AT80 foram utilizados, indicando que esse catalisador é mais robusto para sistemas aquosos e o surfactante não iônico empregado não afeta a cinética das reações via ATMET.

Palavras-chave: Metátese; ATMET; Polimerização; Miniemulsão; Óleo de linhaça.

## 1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais geralmente precisam de poucas modificações químicas para sua utilização na síntese de novos polímeros, sendo alternativas versáteis e renováveis para substituir monômeros derivados de petróleo (Espinosa e Meier, 2011). Dentre os óleos vegetais mais utilizados, destaca-se o óleo de linhaça devido ao fato de ser principalmente constituído por ácido  $\alpha$ -linolênico, um ácido graxo com 18 carbonos e 3 duplas ligações cis em sua cadeia, fazendo com que o óleo de linhaça pertença ao grupo dos óleos secantes e podendo ser uma alternativa interessante para a síntese de poliésteres ramificados e funcionalizados via metátese de trieno acíclico (Akintayo *et al.*, 2012).

Nanopartículas poliméricas oriundas de monômeros com baixa solubilidade em água, como o óleo de linhaça, podem ser obtidas por polimerização em miniemulsão, com as nanogotas de monômero agindo como nanoreatores e a fase contínua podendo transportar os subprodutos (Antonietti e Landfester, 2002). Entretanto, a realização da metátese em meio aquoso é um desafio devido a dois efeitos importantes e negativos, que são a parcial decomposição em água do rutênio

metilideno e a possível redução da atividade catalítica dependendo do tipo de surfactante (Lynn *et al.*, 1996; Jordan *et al.*, 2005; Cardoso *et al.*, 2014).

Neste trabalho, uma série de polymerizações de óleo de linhaça via ATMET e via radicais livres foi realizada para verificar a atividade de diferentes tipos de catalisadores de metátese bem como a ação dos radicais livres em reações em massa e miniemulsão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Os catalisadores empregados para as reações foram o Grubbs 1ª Geração (G1) e 2ª Geração (G2), Hoveyda-Grubbs 2ª Geração (HG2) e o Umicore M2 (UM2). O iniciador utilizado para as reações via radicais livres foi o AIBN. O óleo de linhaça foi utilizado como monômero enquanto o etil vinil éter foi empregado como inibidor para interromper as reações de metátese.

Os surfactantes utilizados para estabilizar as miniemulsões foram o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), Tween 80 e Lutensol AT80. O clorofórmio foi utilizado como solvente do catalisador no caso das polymerizações em miniemulsão.

### 2.2. Preparo e Reação

O procedimento utilizado para a preparação das miniemulsões está apresentado na Figura 1.

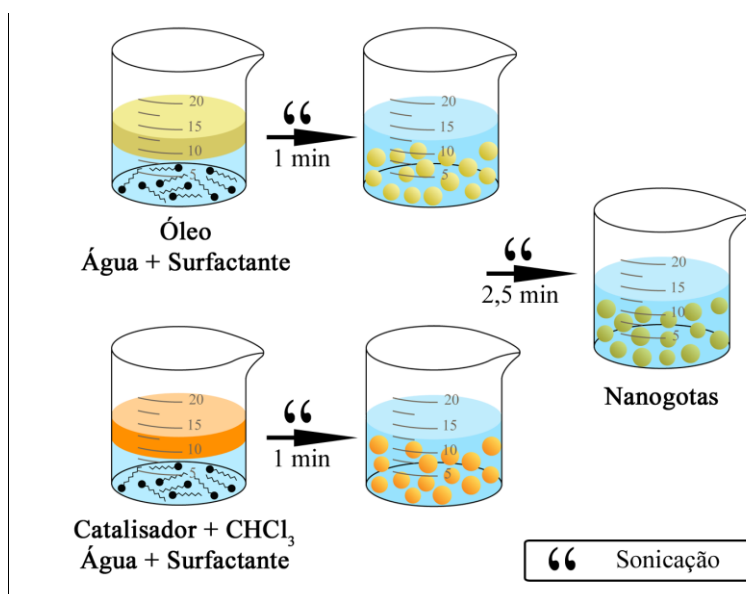


Figura 1 – Procedimentos de preparo das miniemulsões.

As reações foram realizadas em um tubo com fundo cônico, dotado de uma tampa com septo e agitação moderada, utilizando um aquecedor com controle de temperatura como fonte de

aquecimento. Com o objetivo de obter massas molares mais elevadas, procedimentos de vácuo e purga de nitrogênio foram utilizados.

### 2.3. Caracterizações

**GPC:** As distribuições de massas molares e as conversões foram obtidas por cromatografia de permeação em gel usando um cromatógrafo Shimadzu (detector RID) e três colunas Shim-Pack-GPC 800 Series (GPC 801, GPC 804 e GPC 807) também da Shimadzu. O tetrahydrofurano (THF) foi utilizado como eluente (vazão de 1 mL/min à 40 °C) e a calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno.

**DLS:** Os diâmetros de gotas foram obtidos por difração dinâmica de luz, utilizando o equipamento Zetasizer Nano S da Malvern. As amostras foram diluídas em água destilada.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

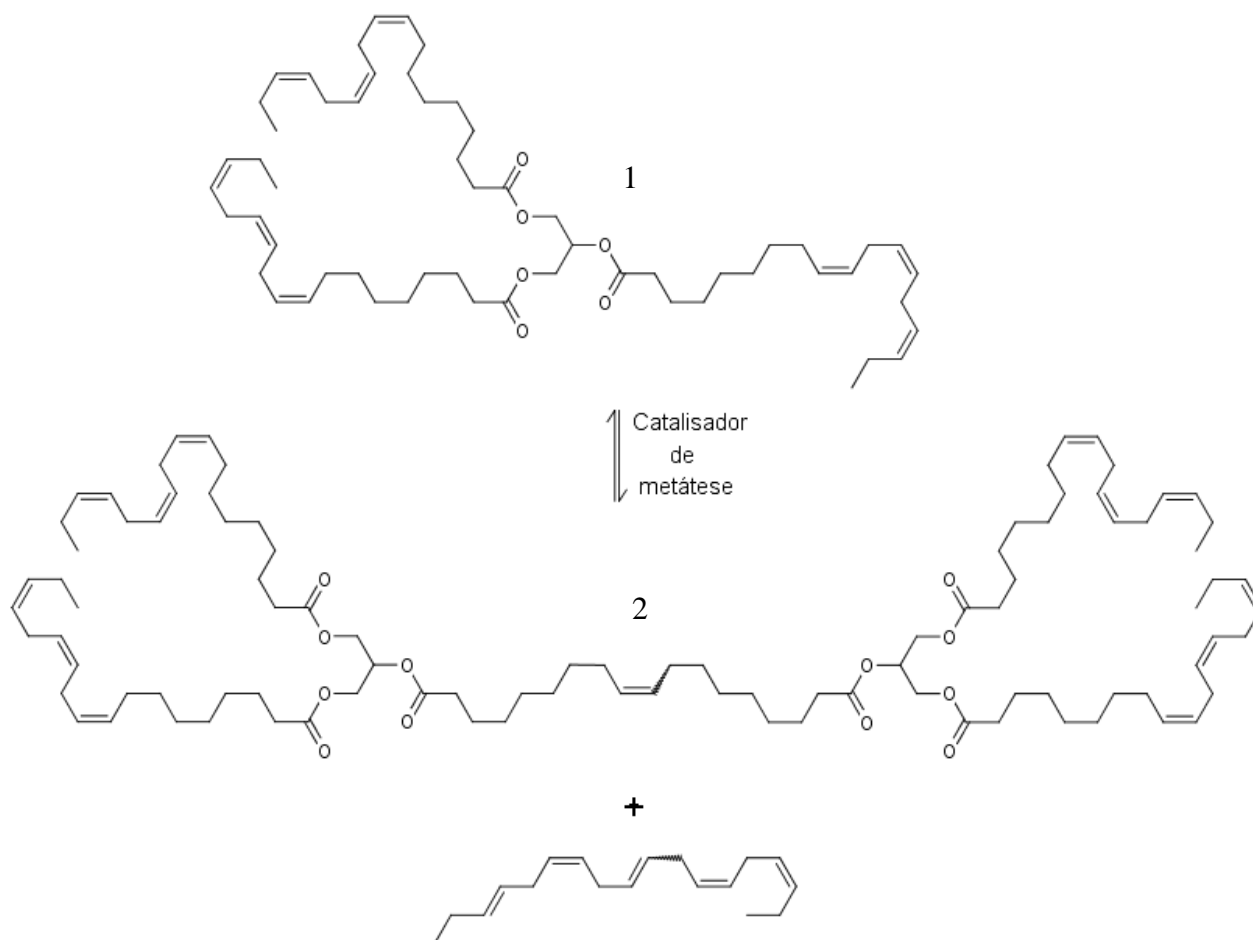


Figura 2 – Mecanismo de reação de metátese de um triglicerídeo baseado em ácido  $\alpha$ -linolênico.

A metátese de trieno acíclico (ATMET) é uma reação de equilíbrio, cuja primeira etapa do mecanismo é a formação do dímero 2, apresentado na Figura 2. Neste caso, a ligação mais reativa é a dupla mais interna, porém a metátese pode ocorrer em quaisquer das outras duplas, de modo a obter cinco diferentes dímeros e cinco diferentes produtos de condensação (Akintayo *et al.*, 2012). O aumento da cadeia se dá pela posterior reação do dímero com outras moléculas de monômero.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se verificar que o catalisador mais eficiente, o UM2, proporcionou valores comparáveis de conversão e de massa molar numérica média ( $M_n$ ) para as reações em massa e em miniemulsão. Entretanto, sabemos que no caso de catalisadores rutênio benzelidenos (como o HG2, G2 e G1), há degradação parcial devido à presença de água (Jordan *et al.*, 2005; Cardoso *et al.*, 2014), isso explica o melhor desempenho desses complexos nas reações em massa em comparação com as reações em miniemulsão. Além disso, a purga utilizando  $N_2$  foi eficiente, contribuindo para o aumento das massas molares, uma vez que o oxigênio pode interferir na atividade do catalisador (Matos *et al.*, 2007).

Tabela 1 – Massas molares dos polímeros obtidos por diferentes condições de reação utilizando o óleo de linhaça como monômero. T = 85 °C e t = 6 h.

Reação	Descrição		Polímeros			Conversão (%)
	Surfactante <sup>d</sup>	Catalisador/ Iniciador	$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	PDI	
Miniemulsão	CTAB 5%	0,5 mol% G1	7,0	5,3	1,3	24,2
Miniemulsão	Tween 80 15%	0,5 mol% G1	8,7	5,8	1,5	32,7
Miniemulsão	Lutensol AT80 30%	0,5 mol% G1	8,4	5,6	1,5	27,4
Miniemulsão	Lutensol AT80 30%	1,0 mol% UM2	7,1	2,7	2,7	76,9
Miniemulsão <sup>a</sup>	Lutensol AT80 30%	1,0 mol% UM2	10,9	5,8	1,9	80,3
Miniemulsão <sup>c</sup>	Lutensol AT80 30%	1,0 mol% HG2	9,3	3,5	2,6	74,0
Miniemulsão	Lutensol AT80 30%	1,0 mol% AIBN	7,9	5,6	1,4	14,3
Massa	-	0,5 mol% G1	10,6	5,6	1,9	51,9
Massa	-	1,0 mol% UM2	9,6	3,9	2,5	79,0
Massa <sup>a</sup>	-	1,0 mol% UM2	11,9	4,7	2,5	76,3
Massa <sup>b</sup>	-	1,0 mol% UM2	13,4	5,7	2,3	76,3
Massa <sup>b</sup>	-	1,5 mol% UM2	13,5	6,3	2,1	77,5
Massa <sup>b</sup>	-	1,0 mol% HG2	13,2	5,5	2,4	76,7
Massa <sup>b</sup>	-	1,0 mol% G2	13,2	5,3	2,5	76,5
Massa	-	1,0 mol% AIBN	6,3	5,0	1,3	11,6

<sup>a</sup> Purga de  $N_2$  por 5 min no início da reação; <sup>b</sup> Purga de  $N_2$  por 5 min durante a reação (0, 2 e 5 horas);

<sup>c</sup> Vácuo durante a reação; <sup>d</sup> % mássica em relação ao óleo.

O mecanismo radicalar começa com a decomposição térmica do iniciador, produzindo radicais livres que irão reagir com as duplas ligações do monômero, formando um radical responsável por propagar a cadeia polimérica até encontrar outro radical, etapa que caracteriza a terminação (Schork *et al.*, 2005).

Observa-se que os catalisadores de metátese conferiram um efeito mais acentuado no incremento da massa molar e na conversão do que as reações via radicais livres. Essa observação é coerente já que, no caso do triglicerídeo 1 (Figura 2), quando os radicais reagem com as insaturações do monômero (que não são terminais), ocorre impedimento estérico para que a propagação ocorra. Em contrapartida, os catalisadores de metátese rompem a molécula e proporcionam um sítio de crescimento mais desimpedido, e como não são consumidos, podem repetir o processo nos demais ácidos graxos constituintes da cadeia.

A limitação no aumento da massa molar pode ser explicada devido à concentração de ácidos graxos saturados (cerca de 10 % do total de ácidos graxos) uma vez que esses compostos não são sítios de crescimento da cadeia polimérica. Outro fator importante a ser analisado é a quantidade considerável de ácido oleico (aproximadamente 20%), que produz o 9-octadeceno, um subproduto com alto ponto de ebulição que não pode ser retirado durante a reação (Akintayo *et al.*, 2012) impedindo o deslocamento de equilíbrio no sentido de formação do polímero.

Embora o efeito do surfactante tenha sido discreto, nota-se que os surfactantes não iônicos proporcionaram maior conversão e maiores massas molares que o catiônico, sendo um resultado esperado, uma vez que sua carga interfere na atividade dos catalisadores (Lynn *et al.*, 1996; Cardoso *et al.*, 2014).

O diâmetro das gotas em uma miniemulsão é função de diversos parâmetros como a potência e o tempo de sonicação, a quantidade de surfactante e a razão entre a fase orgânica e a aquosa (Asua, 2000). Além disso, durante a reação podem ocorrer fenômenos como a coalescência e a degradação difusional, que ocasionam aumento do diâmetro das partículas e perda de estabilidade (Asua, 2000; Schork *et al.*, 2005). Sendo assim, é importante acompanhar a distribuição de tamanho das partículas durante a reação.

A Figura 3 apresenta a distribuição de tamanho de partículas ao final da polimerização em miniemulsão com o surfactante Lutensol AT80 e catalisador UM2. As distribuições obtidas nas demais reações em miniemulsão foram semelhantes para todos os surfactantes, independentemente do catalisador, apresentando diâmetros médios de partícula de 170 a 210 nm, com distribuições unimodais e estreitas ( $P_{di} < 0,2$ ) mesmo ao final da reação, indicando boa estabilidade.

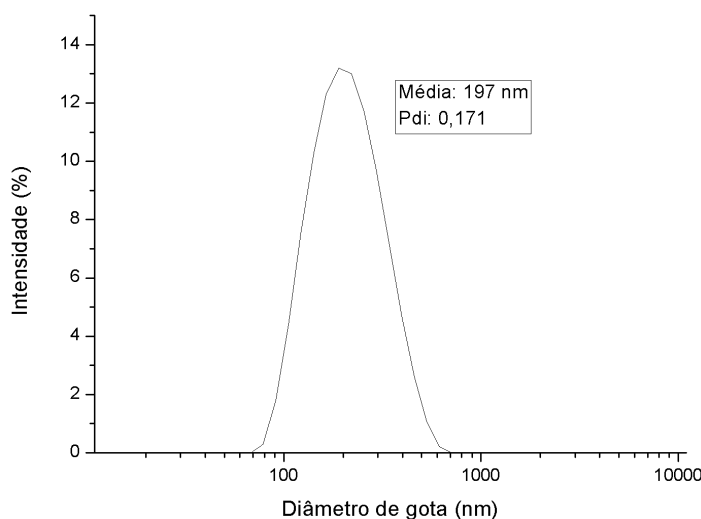


Figura 3 – Distribuição de tamanhos de partículas no final de uma reação de metátese utilizando o surfactante Lutensol AT80 e catalisador UM2.

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados de conversão e massa molar numérica média em miniemulsão foram comparáveis aos em massa quando o catalisador Umicore M2 e o surfactante Lutensol AT80 foram utilizados. Entretanto, para os outros catalisadores avaliados, as massas molares das reações em massa foram maiores. Esse efeito pode ser explicado pela parcial degradação em água dos catalisadores rutênio benzelidenos.

O aumento da massa molar é limitado devido à concentração de ácidos graxos saturados e de ácido oleico, que conferem uma característica de terminador de cadeia a esse óleo.

## 5. REFERÊNCIAS

- AKINTAYO, C. O.; MUTLU, H.; KEMPF, M.; WILHELM, M.; MEIER, M. A. R. Acyclic Triene Metathesis Polymerization of Plukenetia Conophora Oil: Branched Polymers by Direct Polymerization of Renewable Resources. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 213, p. 87-96, 2012.
- ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 689-757, 2002.
- ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 1283-1346, 2002.

CARDOSO, P. B.; MUSYANOVYCH, A.; LANDFESTER, K.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. MEIER, M. A. R. ADMET reactions in miniemulsion. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 52, p. 1300-1305, 2014.

ESPINOSA, L. M.; MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science. *Eur. Polym. J.*, v. 47, p. 837-852, 2011.

JORDAN, J. P.; HONG, S. H.; GRUBBS, R. H. Towards a second-generation aqueous Grubbs metathesis catalyst: Understanding ruthenium methylidene decomposition in the presence of water. *229th ACS National Meeting: Paper INOR-619*, San Diego, 2005.

LYNN, D. M.; KANAOKA, S.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization in aqueous media catalyzed by well-defined ruthenium carbene complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 118, p. 784-790, 1996.

MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A; PUZZI, P. N.; SANCHES; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: "BRAZIL IS ROMPING IT". *Quím. Nova*, v. 2, p. 431-435, 2007.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, v. 175, p. 129-255, 2005.