

FUNCIONALIZAÇÃO DE UMA OLEFINA CÍCLICA COM ÁLCOOIS GRAXOS PROVENIENTES DO ÓLEO DE BABAÇU E SUA POLIMERIZAÇÃO VIA ROMP.

Pedro F. G. M. da Costa^{1*}, Henrique Fernandes², Nougá C. Batista³, Benedito S. Lima-Neto⁴

1. Estudante de IC do Instituto de Química de São Carlos da USP

2. Doutorando do Instituto de Química de São Carlos da USP

3. Professor da Universidade Estadual do Piauí - UESPI

4. Professor do Instituto de Química de São Carlos da USP / Orientador

Resumo:

Este trabalho tem como objetivo utilizar o óleo de babaçu, uma fonte renovável e abundante no Brasil, como material de partida para a produção de materiais poliméricos, a fim de agregar valor ao fruto e diminuir a dependência dos derivados de petróleo para a produção desses materiais.

Os triglicerídeos do óleo de babaçu foram reduzidos a álcoois graxos. Em seguida, funcionalizou-se uma olefina cíclica com os álcoois graxos, produzindo um monômero com ligação do tipo éster. A partir desse monômero, por meio de reações de ROMP, foram produzidos homopolímeros e copolímeros, utilizando-se norborneno como comonômero.

As reações foram acompanhadas por RMN-¹H e os materiais poliméricos obtidos apresentaram características diferentes em função da composição utilizada, como rigidez mecânica e inchamento em solventes distintos. Todos os polímeros foram insolúveis em clorofórmio, acetona e tolueno por até 48 horas.

Palavras-chave: Babaçu; Polímero; ROMP.

Apoio financeiro: Programa Unificado de Bolsas para Estudantes da Graduação - USP, CAPES, CNPq e FAPESP.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: USP.

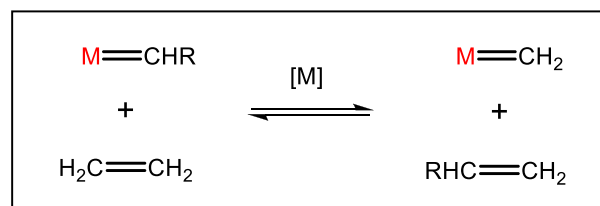
Introdução:

Em busca de alternativas ao uso de derivados do petróleo para a produção de bens para a sociedade, esforços têm sido concentrados no desenvolvimento de processos que explorem matérias-primas renováveis para a obtenção de novos compostos e materiais. Óleos vegetais já utilizados na produção de biocombustíveis, cosméticos e lubrificantes, recentemente têm sido utilizados como materiais de partida para a síntese de polímeros.¹ O óleo de babaçu, extraído das amêndoas do coco da palmeira *Orbignya phalerata*, comum na região norte e nordeste do Brasil, é pouco valorizado devido

às poucas aplicações já existentes. A exploração desse óleo para o desenvolvimento de polímeros visa, além de utilizar uma fonte renovável disponível no Brasil, agregar valor ao fruto e proporcionar melhores condições para as famílias coletoras.²

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por triglicerídeos que, por sua vez, normalmente são compostos por ácidos graxos com 16 a 22 carbonos em suas cadeias carbônicas, como no caso dos óleos de soja, mamona, algodão, milho, etc. Apesar disso, existem algumas exceções, como o óleo de coco e o óleo de babaçu, que contêm ácido láurico, constituído por 12 átomos de carbono.³

A exploração da química de óleos vegetais para síntese de polímeros consiste na transformação das principais funções orgânicas presentes nos ácidos graxos e triglicerídeos em outras que possibilitem uma reação de polimerização. Uma das rotas mais utilizadas fundamenta-se na exploração de insaturações nativas das cadeias graxas, porém no óleo de babaçu apenas cerca de 10% dos ácidos graxos são insaturados. Sendo assim, aplicou-se neste trabalho uma rota de obtenção de um monômero para polimerização via metátese que não utiliza as insaturações da cadeia graxa. O Esquema 1 ilustra uma típica reação de metátese de olefinas, na qual ocorre um rearranjo entre duas olefinas iniciais, obtendo-se duas novas olefinas. Essa reação é catalisada por complexos de metais de transição.⁴⁻⁵



Esquema 1. Exemplo de uma reação de metátese de olefinas.

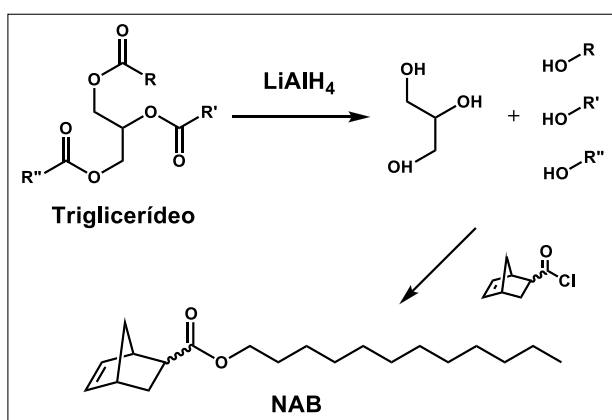
Um tipo específico de metátese de olefinas ocorre quando a reação é feita com olefinas cíclicas, dando origem a uma cadeia polimérica. A esse tipo de reação dá-se o nome

de ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*).⁶

O objetivo deste trabalho foi utilizar óleo de babaçu como matéria-prima para síntese de monômeros que contenham olefinas cíclicas e, com esses monômeros, sintetizar materiais poliméricos via ROMP.

Metodologia:

Os triglicerídeos do óleo de babaçu foram reduzidos a álcoois graxos. Em seguida, por meio de uma reação de esterificação, funcionalizou-se uma olefina cíclica com esses álcoois, produzindo um monômero com ligação do tipo éster denominado NAB (Norbonenil Álcool de Babaçu). A rota de síntese está representada a seguir no Esquema 2:



Esquema 2. Rota de síntese simplificada do monômero NAB a partir de um triglicerídeo.

A redução do óleo de babaçu foi feita utilizando-se o agente redutor hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) em tetrahydrofurano seco e atmosfera inerte de argônio seco. Devido à reação ser altamente exotérmica, foi necessário fazê-la em banho de gelo. A solução resultante foi acidificada com ácido clorídrico e, em seguida, extraiu-se a fase orgânica com acetato de etila, a qual foi lavada com água destilada e, em seguida, teve os solventes removidos por evaporação. Ao composto obtido, deu-se o nome AGB (Álcool Graxo de Babaçu).

Para a síntese do monômero NAB, foram utilizados os compostos AGB, cloreto de ácido 2-carboxílico-5-norborneno e trietilamina, em diclorometano. O cloreto de ácido, Figura 1 a), foi previamente sintetizado a partir da reação de acilação entre o norborneno carboxílico, Figura 1 b), cloreto de tionila e dimetilformamida, em diclorometano. Ambas as reações foram feitas com solventes secos, sob atmosfera inerte e banho de gelo.

A mistura que continha o monômero foi lavada com solução de carbonato de sódio para converter o excesso de cloreto de norborneno

em seu correspondente sal carboxilato hidrossolúvel. Posteriormente, adicionou-se diclorometano para auxiliar a extração da fase orgânica. Os solventes foram separados do NAB com um rotoevaporador.

As polimerizações foram realizadas em banho termostatizado a 30 °C sob atmosfera aberta utilizando-se catalisador de Grubbs de 2ª geração. Além do homopolímero, foram sintetizados copolímeros entre NAB e NBE (norborneno), variando-se o teor de NAB de 30% a 80% em massa.

Foram feitos testes de solubilidade em clorofórmio, acetona e tolueno à temperatura ambiente e todos os polímeros foram insolúveis em até 48 horas. Também foram feitos testes de inchamento com copolímeros em clorofórmio a 30 °C por 48 horas.

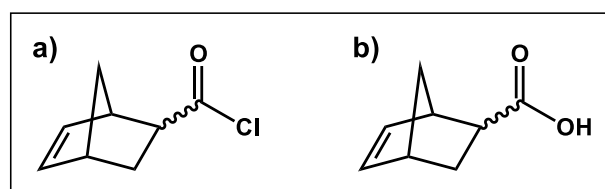


Figura 1. Estruturas moleculares dos compostos a) "cloreto de ácido" (cloreto de ácido 2-carboxílico-5-norborneno) e b) "norborneno carboxílico" (ácido 2-carboxílico-5-norborneno).

Resultados e Discussão:

As reações, até a obtenção do NAB, foram acompanhadas por RMN-¹H. Os espectros obtidos estão representados na Figura 2:

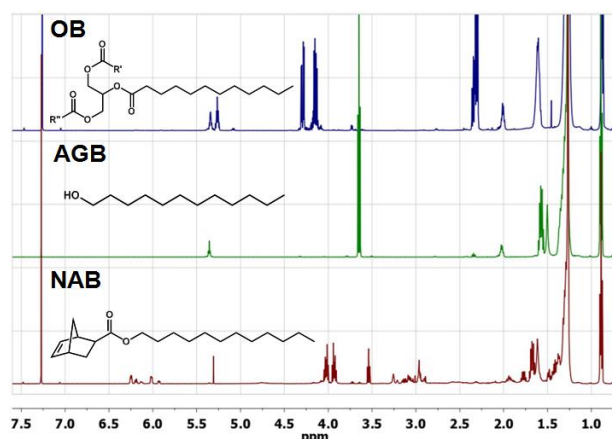


Figura 2. Espectros de RMN-¹H em CDCl_3 : Óleo de Babaçu (OB), Álcool Graxo de Babaçu (AGB) e Norbornenil Álcool de Babaçu (NAB).

Comparando-se os espectros do OB (azul) e do AGB (verde), produto da redução, observou-se o desaparecimento dos picos na região 4,10-4,40 ppm e 5,25 ppm referentes aos hidrogênios do glicerol, para o primeiro e, a formação de um tripeto em 3,64 ppm, associado ao hidrogênio da função álcool, para

o segundo.

Na reação entre o cloreto de ácido e o álcool graxo para a formação NAB foi observado o desaparecimento do pico referente ao hidrogênio da função álcool, indicando o consumo do reagente graxo, assim como o surgimento dos picos na região 5,85-6,30 ppm, referentes aos hidrogênios da olefina cíclica.

Os copolímeros obtidos apresentam comportamento borrachoso com rigidez variável conforme a concentração de catalisador e porcentagem de norborneno utilizada como comonômero. Quanto maior a porcentagem de norborneno, mais rígidos foram os materiais. O mesmo foi observado para os homopolímeros, porém não houve adição de norborneno. Para estes materiais a rigidez era maior conforme se aumentava a quantidade de catalisador. A Figura 3 apresenta alguns dos materiais sinterizados:

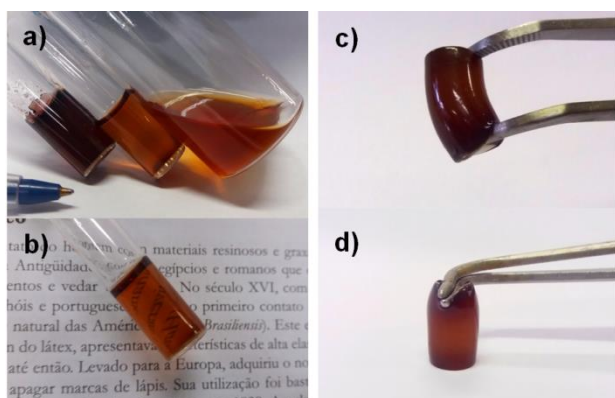


Figura 3. a) Comparação entre as viscosidades de um homopolímero, de um copolímero e do monômero (NAB), da esquerda para a direita; b) um copolímero transparente; c) e d) copolímeros borrachosos.

Os testes de inchamento foram realizados com amostras de copolímeros. Os dados obtidos estão representados no gráfico a seguir, Figura 4. Observa-se que os copolímeros com maior concentração de norborneno incham mais e que os de menor concentração perderam massa a partir de 3 horas, aproximadamente. O mesmo comportamento é observado em um trabalho similar, que utiliza copolímeros à base de óleo de palma e norborneno, por FERNANDES.⁷

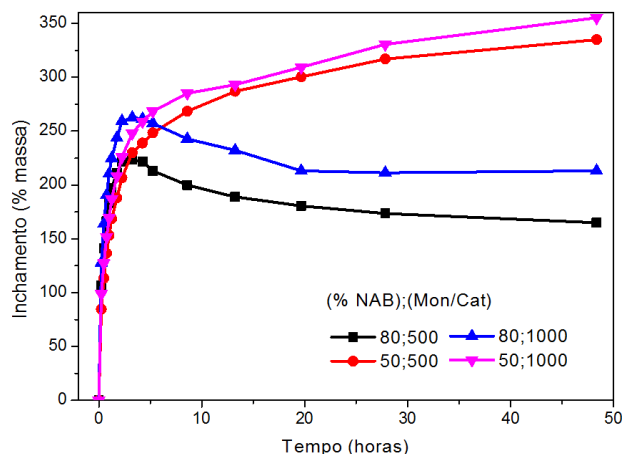


Figura 4. Inchamento dos copolímeros em clorofórmio a 30°C.

Conclusões:

Os dados de RMN-¹H mostraram um rendimento quantitativo na redução do triglicerídeo, assim como caracterizaram a funcionalização do derivado de norborneno.

Os polímeros obtidos apresentaram comportamento borrachoso com rigidez variável em função da composição utilizada e foram insolúveis em clorofórmio, acetona e tolueno por até 48 horas. Obteve-se um homopolímero rígido, utilizando-se o monômero NAB, comprovando que a rigidez dos copolímeros não depende somente da polimerização do comonômero norborneno.

A partir dos dados do teste de inchamento em clorofórmio, constatou-se que os copolímeros com menor porcentagem de NAB sofreram maior inchamento em clorofórmio.

Referências bibliográficas:

1. FERREIRA, B. S.; FAZA, L. P.; LE HYARIC, M. A comparison of the physicochemical properties and fatty acid composition of indaiá (*Attalea dubia*) and Babassu (*Orbignya phalerata*) oils. **The Scientific World Journal**, p. 1–4, 2012.
2. JÚNIOR, M. E. A.; DMITRUK, E. J.; MOURA, J. C. C. A lei do babaçu livre: uma estratégia para a regulamentação e a proteção da atividade das quebradeiras de coco no estado do Maranhão. **Sequência (Florianópolis)**, n. 98, 2014.
3. CASTRO, M. P. Desenvolvimento de novas combinações monômero-catalisador para a produção de polímeros via ROMP. **Universidade de São Paulo - USP**, 2016.

4. IVIN, K.; MOL, J. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. 2nd. ed. **New York: Academic Press**, 1997.
5. MATOS, J. M. E. et al. Metátese de Olefinas no Brasil: -“Brazil is Romping it!” **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 431–435, 2007.
6. XIA, Y.; LAROCK, R. C. Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP). **Polymer**, v. 51, n. 12, p. 2508–2514, 2010.
7. FERNANDES, H. et al. Bio-based plant oil polymers from ROMP of norbornene modified with triglyceride from crude red palm olein. **RSC Advances**, v. 6, p. 75104–75110, 2016.