

Efeito dos Diluentes e do Grau de Diluição na Porosidade de Polímeros Monolíticos de Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno

Victor Mendonça Cardoso¹ (IC)*, Rafael Bento de Sousa¹ (IC), Thalles André de Oliveira Paula¹ (IC), Maria Laura Rossi¹ (IC), Maísa Borges Costa¹ (PQ), Valmir Jacinto da Silva¹ (PQ), Denilson Rabelo² (PQ)

*victorcard014@gmail.com

¹Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (CCET-UEG), Anápolis-GO;

²Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG), Goiânia-GO.

Nas últimas décadas, os polímeros monolíticos porosos tem recebido bastante atenção por parte de um grande número de pesquisadores. Estes polímeros possuem uma ampla variedade de aplicações, que vão desde o tratamento de água até a separação de biomoléculas. Um fator de grande influência nas propriedades físico-química dos polímeros monolíticos, é o sistema diluente. A morfologia e a porosidade, são modificadas pela polimerização dos monômeros na presença de diluentes inertes. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito dos diluentes e do grau de diluição na porosidade de polímeros monolíticos de MMA-DVB. Nas sínteses, variou-se a razão monomérica (75 e 85%) e a diluição (100 e 150%), empregando etanol, ciclo-hexano e metil-vinil-cetona, como diluentes. As reações foram realizadas a 60 °C, por 24 horas, seguidas de caracterização por medidas de área superficial, FTIR/ATR e MEV. Como o etanol é um diluente não solvatante, os polímeros produzidos com etanol e maior grau de diluição, apresentaram maior área superficial, maior volume de poros que os sintetizados com ciclo-hexano e metil-vinil-cetona. Desse modo, observou-se que o tipo de diluente e o grau de diluição interferiram diretamente na porosidade dos polímeros monolíticos de MMA-DVB.

Palavras-chave: Polímeros monolíticos porosos. Porosidade. Diluentes. Grau de diluição.

Introdução

Nas últimas décadas uma nova classe de materiais porosos tem recebido bastante atenção por parte de um grande número de pesquisadores. Tais materiais são chamados de polímeros monolíticos e possuem uma ampla variedade de aplicações, que vão desde o tratamento de água até a separação de biomoléculas (NISCHANG; CAUSON, 2016). A utilização de polímeros monolíticos porosos vem despertando uma atenção considerável e suas aplicações vem aumentando gradativamente ao longo dos últimos anos. Estes materiais tiveram um desenvolvimento acelerado nos últimos 15 anos e atualmente, ocupam uma posição central, dentro das ciências de separação, bem como, em outras áreas da química (ARRUA et al., 2012; JANDERA, 2013).

Os polímeros monolíticos podem ser definidos como polímeros porosos contínuos, sintetizados por meio da mistura de um agente iniciador, com os monômeros específicos (inclusive o agente formador de ligações cruzadas) e os solventes apropriados (incluindo, neste caso, o agente formador de poros), seguido da polimerização *in situ* em um molde (*template*), como por exemplo, uma coluna capilar ou um dispositivo contendo canais microfluídicos (NORDBORG; HILDER, 2009) ou ainda um recipiente de vidro, que tem a função de conceder ao material polimérico, o seu formato desejado. Todavia, as características porosas desses materiais poderão ser influenciadas pela estequiometria da mistura polimerizada e pelas condições particulares da polimerização (SVEC; TENNIKOVA, 2003), tais como o tipo de solvente, o agente formador de ligações cruzadas, o agente formador de poros, a temperatura de polimerização, entre outros fatores. Assim, por meio do controle destes fatores é possível obter polímeros monolíticos com um conjunto de propriedades físico-químicas que os habilitam a ser utilizado para uma diversas aplicações.

Um fator de grande influência nas propriedades físico-química dos polímeros, de um modo geral, é o sistema diluente dos monômeros. A morfologia é modificada pela polimerização dos monômeros na presença de compostos inertes que são conhecidos como diluentes. Estes são classificados de acordo com a afinidade termodinâmica pelo copolímero como solvatantes e não solvatantes. Os solvatantes, geram polímeros do tipo gel ou com baixo volume de poros, os não solvatantes geram polímeros macroporosos. Assim, é de acordo com o tipo de diluente utilizado que acontece uma maior ou menor separação de fases, sendo que a quantidade do mesmo e de ligações cruzadas, também influenciam em tal característica (OKAY, 2000). Os diluentes inertes atuam como agentes formadores de poros e exercem grande importância na criação da estrutura porosa dos polímeros monolíticos reticulados.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito dos diluentes e do grau de diluição, na estrutura porosa de polímeros monolíticos à base de metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB).

Material e Métodos

Os polímeros monolíticos porosos de MMA-DVB foram sintetizados via polimerização em massa, empregando um template (molde) para obtenção do

formato desejado. Em todas as sínteses utilizou-se o Divinilbenzeno (DVB) como agente formador de ligações cruzadas e como agentes porogênicos foram empregados etanol P. A., ciclo-hexano e, por fim metil-vinil-cetona, como diluentes inertes, para obtenção da estrutura porosa e o grau de diluição teve as variações de 100 e 150%. Em cada uma das sínteses, foi utilizado o DVB como agente formador de ligações cruzadas e o peróxido de benzoíla (BPO), como agente iniciador, enquanto etanol, ciclo-hexano e metil-vinil-cetona foram empregados como agentes diluentes inertes para a obtenção dos polímeros monolíticos porosos. Nas reações de síntese, variou-se a proporção volumétrica entre os monômeros, em níveis de 75 e 85%, enquanto o grau de diluição teve uma variação de 100 e 150%. Cada mistura reacional, empregada na preparação dos polímeros, foi preparada adicionando-se 0,157 g de BPO em um erlenmeyer de 125 mL, seguido da adição de 0,75 mL de DVB e 0,25 mL de MMA e 0,85 mL de DVB e 0,15 mL de MMA para obter as proporções volumétricas de 75 e 85%, respectivamente. Para a obtenção de cada polímero monolítico, foram adicionados 1,0 e 1,5 mL de cada diluente: etanol P. A., ciclo-hexano e metil-vinil-cetona, para obter, respectivamente, os graus de diluição de 100 e 150%. Em seguida, cerca de 0,7 mL de cada uma das misturas reacionais foram transferidas para um molde cilíndrico de vidro, com uma capacidade volumétrica aproximada de 5,0 mL, que foi lacrado e aquecido em estufa, a uma temperatura de 70 ± 5 °C, por um período de 24 horas. Decorrido este período de tempo, os tarugos dos polímeros foram retirados do molde, purificados com lavagens sucessivas com uma mistura de água e etanol, na proporção de 1:1 (v/v) e posteriormente, deixados em repouso em etanol comercial por 24 horas. Este processo foi repetido até que a solução de purificação não apresentasse resíduos monoméricos. Após a etapa de purificação os polímeros monolíticos de MMA-DVB foram secos em estufa a uma temperatura de 70 °C durante um período de 24 horas.

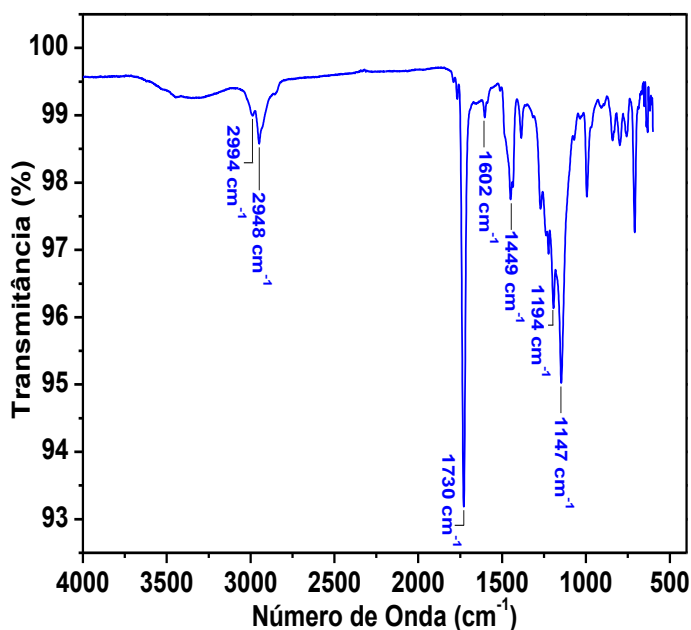
A Caracterização dos polímeros monolíticos foi realizada por meio de medidas de área superficial específica, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, com transformada de Fourier, acoplado a um equipamento de reflectância total atenuada (FTIR/ATR) e, por fim, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Resultados e Discussão

As condições de síntese empregadas produziram polímeros monolíticos porosos com um formato padronizado pelo molde (*template*), os quais possuíam formato de tarugos cilíndricos com 1,2 cm de altura em média e diâmetro médio de 0,7 cm. Aparentemente, os mesmos apresentam uma estrutura morfológica de material poroso no estado seco, pois eram opacos e não permitiam a passagem de luz, o que indica a presença de poros em sua superfície.

O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho com equipamento de reflectância total atenuada (FT-IR/ATR) para o polímero monolítico de MMA-DVB (Figura 1) apresentou as bandas características do referido material polimérico.

Figura 1. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do polímero monolítico de MMA-DVB.



De acordo com a Figura 1, tem-se que a banda que se encontra na região de 2948 cm^{-1} , é atribuída à deformação axial da ligação C-H, tanto para o anel aromático, quanto para os grupos metila do metacrilato de metila (MMA). Em 1730 cm^{-1} observa-se a banda característica de carbonila de éster do MMA. Já as bandas de absorção localizadas na região de 1449 cm^{-1} e 1435 cm^{-1} , podem ser atribuídas, tanto ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C=C, referente ao anel

aromático, quanto à deformação assimétrica das ligações C–H, do grupo metila, do éster. A banda em 1602 cm^{-1} é atribuída a deformação axial da ligação C=C do anel aromático. Já as bandas presentes em 1194 cm^{-1} e 1147 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C–O do éster. Finalmente, em 707 cm^{-1} alceno no plano e as bandas localizadas nas regiões de 904 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular fora do plano do grupo vinil, ou seja, de anel aromático mono-substituído do estireno (OKUBO; FUJII; MINANMI, 2001; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

A síntese dos polímeros monolíticos de MMA-DVB foi realizada empregando três tipos de diluentes ou agentes formadores de poros para obtenção da estrutura porosa. A primeira síntese foi realizada empregando etanol P. A., a segunda síntese empregou ciclo-hexano e a terceira e última síntese, utilizou a metil-vinil-cetona. O polímero monolítico sintetizado com etanol P. A. e um grau de diluição de 150%, apresentou uma área superficial específica de $554,95\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e um volume de poros de $0,35\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, maior que os demais diluentes, visto que, o mesmo atuou como um diluente não solvatante para as cadeias do polímero. No entanto, este polímero monolítico apresentou uma menor resistência mecânica que os demais, pois possui um aspecto quebradiço ao toque, devido, justamente à sua maior área superficial e volume de poros. O polímero monolítico sintetizado com etanol P. A. e grau de diluição de 100 %, apresentou uma área superficial de específica menor, de $423,5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e um volume de poros de $0,25\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, no entanto, apresentou uma maior resistência mecânica que o anterior (RABELO; COUTINHO, 1992; OKAY, 2000). Esses valores obtidos foram muito maiores que aqueles obtidos para os polímeros monolíticos preparados com os demais diluentes.

A síntese empregando o ciclo-hexano e grau de diluição 150%, produziu um polímero monolítico com área superficial específica e volume de poros com valores intermediários, com área superficial específica de $328,7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,22\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, pois o ciclo-hexano atua como um diluente solvatante para as cadeias do polímero. Já a síntese com este diluente e com um grau de diluição de 100% apresentou uma menor área superficial específica de $298,37\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e um volume de poros de $0,18\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, valores estes menores que a condição anterior. No entanto, estes polímeros apresentaram uma resistência mecânica maior que aqueles sintetizados com o etanol P.A., em ambos os graus de diluição (RABELO; COUTINHO, 1992; OKAY, 2000).

Já a metil-vinil-cetona, que atua como um bom solvente para as cadeias do polímero (diluyente solvatante), produziu um polímero monolítico com menor área superficial específica, com um valor de $202,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um baixo volume de poros, com valor de $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, para a diluição de 150% e para a diluição de 100%, os valores para a área superficial específica e volume de foram de $187,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. No entanto, estes polímeros monolíticos apresentaram uma maior resistência mecânica, que todos os demais (RABELO; COUTINHO, 1992; OKAY, 2000).

Estas características foram comprovadas pelas curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 2) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figuras 3, 4 e 5). A partir dos resultados obtidos, pode-se observar como a natureza do diluyente tem um fator decisivo na estrutura morfológica dos polímeros monolíticos como resumido na Tabela 1.

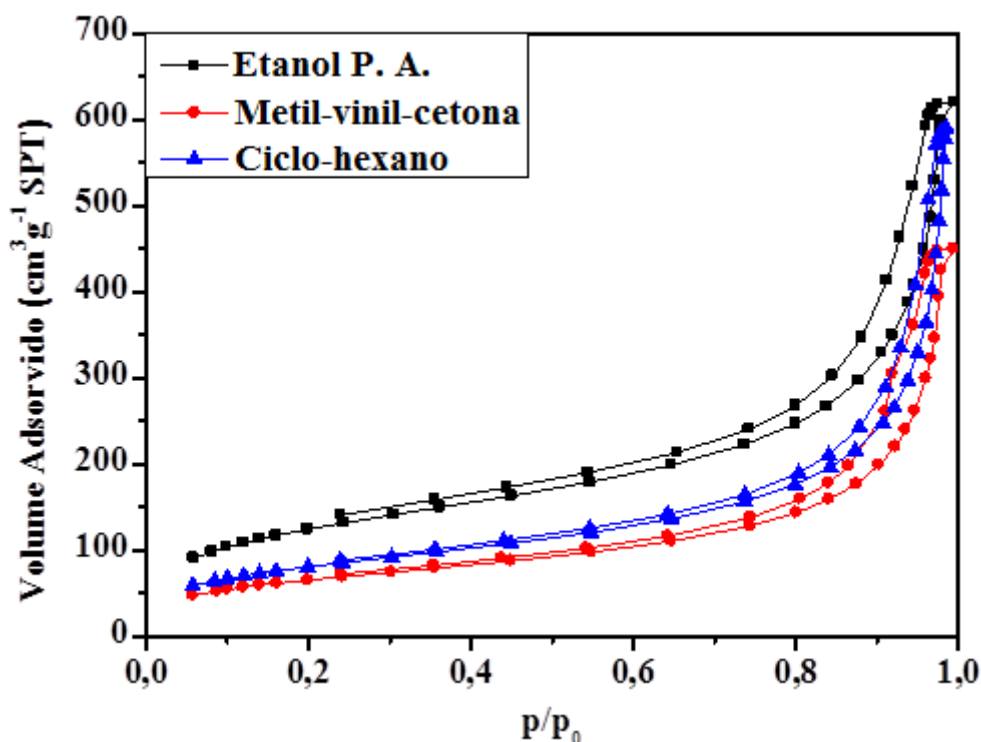
Tabela 1. Influência dos diluentes e do grau de diluição nas propriedades texturais dos polímeros monolíticos de MMA-DVB.

Diluentes	Grau de Diluição (%)	Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
Etanol P. A.	100	423,5	0,25
Etanol P. A.	150	554,95	0,35
Ciclo-hexano	100	298,37	0,18
Ciclo-hexano	150	328,7	0,22
Metil-vinil-cetona	100	187,18	0,10
Metil-vinil-cetona	150	202,6	0,13

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os polímeros monolíticos de MMA-DVB com os diferentes diluentes (Figura 2) apresentam um perfil bastante semelhante, visto que, as curvas indicam que os polímeros produzidos apresentam características de materiais meso e macroporosos (isotermas do tipo V), uma vez que, as três isotermas apresentam histerese típica desses materiais e que é associada ao preenchimento e ao esvaziamento dos poros por condensação capilar, os quais podem também indicar poros com formato do tipo “pote de tinta” (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Por meio dessas isotermas, foi possível

observar que a curva do polímero monolítico sintetizado com etanol P. A. e um maior grau de diluição apresentou um volume total adsorvido maior que os demais polímeros, o que indica uma maior área superficial e um maior volume de poros que os sintetizados com ciclo-hexano e metil-vinil-cetona e um menor grau de diluição (Tabela 1 e Figura 2).

Figura 2. Isotermas de Adsorção e dessorção de nitrogênio para os polímeros monolíticos Sty-DVB, sintetizados com diferentes diluentes.



As figuras 3, 4 e 5 apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos polímeros monolíticos sintetizados empregando os diferentes diluentes. Por meio delas é possível observar que o polímero monolíticos sintetizado com etanol P. A., que é um diluente não solvatante para as cadeias do polímero, apresentam aglomerados menos compactos e, por conseguinte poros maiores (Figura 3) que os polímeros monolíticos sintetizados com ciclo-hexano (figura 4) e com a metil-vinil-cetona (Figura 5).

Figura 3. Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com ampliação de 50 vezes, do polímero monolítico, sintetizado com Etanol P. A. como diluente e 100 % de diluição.

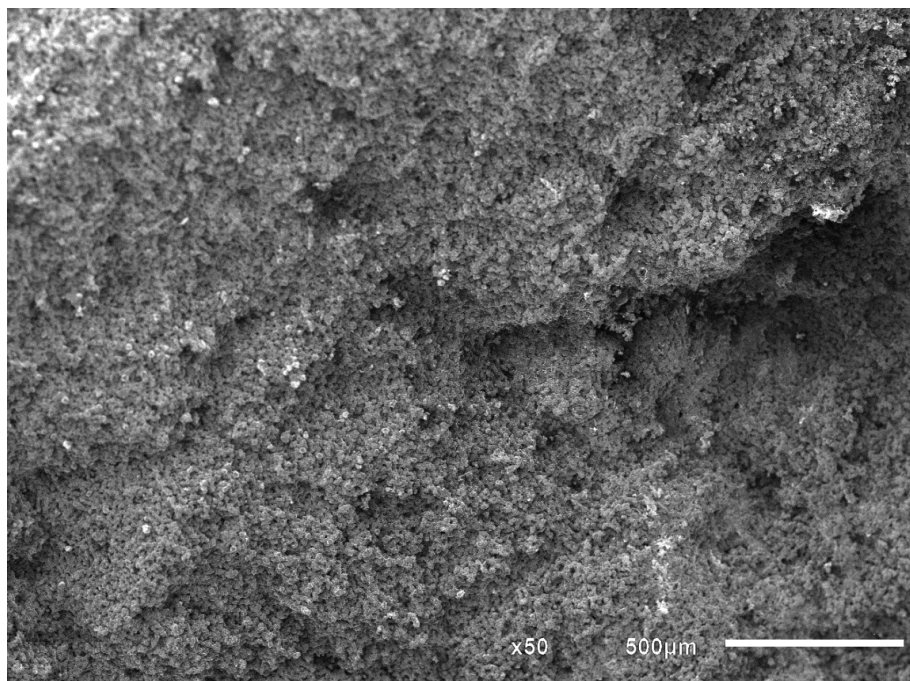


Figura 4. Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com ampliação de 50 vezes, do polímero monolítico, sintetizado com Ciclo-hexano como diluente e 100 % de diluição.

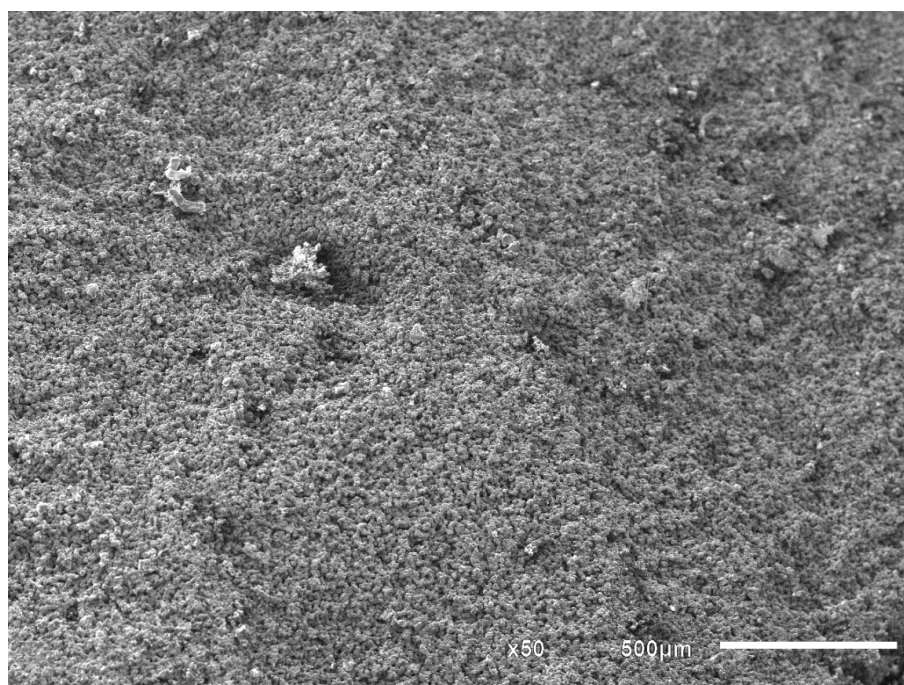
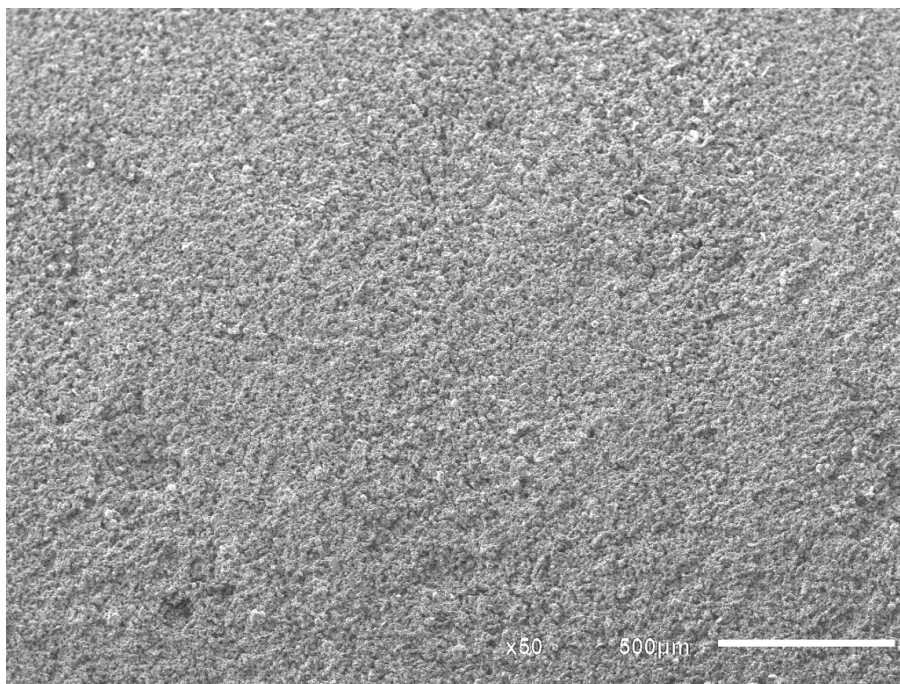


Figura 5. Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com ampliação de 50 vezes, do polímero monolítico, sintetizado com metil-vinil-cetona como diluente e 100 % de diluição.



Considerações Finais

Os resultados mostraram que os polímeros monolíticos porosos produzidos apresentaram um formato consistente com o molde empregado e também uma boa resistência mecânica, que depende do grau de diluição e do diluente empregado. Os polímeros monolíticos sintetizados empregando um diluente que era mau solvente para a cadeia do polímero e maior grau de diluição, apresentou uma maior área superficial e um maior volume de poros, mas com menor resistência mecânica, enquanto que os diluentes que eram bons solventes para a cadeia do polímero produziram polímeros monolíticos com menores áreas superficiais e menores volumes de poros. No entanto, apresentaram uma maior resistência mecânica. Estes resultados confirmam que os diluentes e o grau de diluição interferiram diretamente na porosidade do polímero monolítico de MMA-DVB produzidos.

Agradecimentos

Os Autores agradecem ao BIT/UEG, EDITAL CCB 002/2016, o IQ da UFG pelas análises de área superficial, ao LabMic pelas análises de MEV e a Coremal pela doação dos monômeros.

Referências

- ARRUA, R. Dario; TALEBI, Mohammad; CAUSON, Tim J.; HILDER, Emily F. Review of recent advances in the preparation of organic polymer monoliths for liquid chromatography of large molecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 738, p. 01-12, 2012.
- JANDERA, P. Advances in the development of organic polymer monolithic columns and their applications in food analysis-A review. **Journal of Chromatography A**, v. 1313, p. 37-53, 2013.
- NISCHANG, Ivo; CAUSON, Tim J. Porous polymer monoliths: From their fundamental structure to analytical engineering applications. **TrAC – Trends in Analytical Chemistry**, v. 75, p. 108-117, 2016.
- NORDBORG, A., HILDER, E. F. Recent Advances in Polymer Monoliths for Ion-exchange Chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 394, n. 01, p. 71-84, 2009.
- OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 711-779, 2000.
- OKUBO, M.; FUJII S.; MINANMI, H. Production of Electrically Conductive, Core/Shell Polystyrene/Polyaniline Composite Particles by Chemical Oxidative Seeded Dispersion Polymerization. **Colloid Polymer Science**, v. 279, p. 139-145, 2001.
- RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Influência do Sistema Diluente dos Monômeros nas Propriedades dos Copolímeros à Base de Estireno e Divinilbenzeno Obtidos Através de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 02, n. 04, p. 34-37, 1992.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª. ed., São Paulo: Editora LTC, 2006.
- SVEC, F.; TENNIKOVA, T. B.; DEYL, Z. **Monolithic Materials: Preparation, Properties, and Applications**, Amsterdam: Elsevier, 2003, 779 p.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 06, pp. 808-818, 2001.