

Avaliação da Porosidade em Polímeros Monolíticos de Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno (MMA-DVB)

Victor M. Cardoso, Thales André O. Paula, Rafael B. de Sousa, Maria L. Rossi, Maísa B. Costa, Valmir J. da Silva & Denilson Rabelo

Os polímeros monolíticos são uma classe de materiais que tiveram um crescimento acelerados nos últimos anos. A porosidade desses materiais é determinada pelo tipo de diluente inerte pelo grau de diluição utilizado em sua preparação. Neste contexto, o presente trabalho utilizou diluentes solvatantes e não solvatantes para as cadeias do polímero, bem como dois graus de diluição, para produzir polímeros monolíticos de MMA-DVB, com diferentes áreas superficiais, características morfológicas e porosidades. Os diluentes não solvatantes e um elevado grau de diluição, produziram polímeros com elevada área superficial e maior volume de poros. Os diluentes não solvantes e com menor grau de diluição, produziram polímeros com menor área superficial e menor volume de poros, mostrando que, tanto o tipo de diluente, quanto o grau de diluição são parâmetros que influenciam a porosidade desses materiais.

Palavras-chave: *Polímeros Monolíticos; Porosidade; Diluentes Inertes; Grau de Diluição.*

Monolithic polymers are a class of materials that has grown rapidly in recent years. Porosity these materials is determined by type of inert diluent and degree of dilution. Thus, the present work used solvating and non-solvating diluents for the polymer chains, as well as two degrees of dilution, to produce monolithic polymers of MMA-DVB, with different surface areas, morphological characteristics and porosities. The non-solvating diluent and higher degree of dilution, yielded polymers with higher surface area and higher volume of pores. The solvating diluent and less degree of dilution, yielded polymers with lower surface area and lower pore volume, showing that both the type of diluent and the degree of dilution are parameters that influence the porosity of these materials.

Keywords: *Monolithic Polymers, Porosity, Inert Diluents, Degree of Dilution.*

Introdução

Nas últimas décadas, a classe dos polímeros monolíticos tem recebido bastante atenção de um grande número de pesquisadores, visto que, possuem ampla variedade de aplicações, que vão desde o tratamento de água até a separação de biomoléculas (NISCHANG; CAUSON, 2016).

Os polímeros monolíticos podem ser sintetizados com pela mistura do agente iniciador, com monômeros específicos e diluentes apropriados, seguido da polimerização *in situ*, em molde fechado (template), como por exemplo, uma coluna capilar ou um dispositivo com canais microfluídicos (ARRUA et al., 2012) ou ainda um recipiente de vidro, que tem a função de conceder ao polímero, o formato desejado.

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 teve por objetivo a avaliação da porosidade de polímeros monolíticos porosos, sintetizados a partir de metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB).

Metodologia

As sínteses dos polímeros monolíticos à base de metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB) foram feitas por meio de polimerização em massa, utilizando um molde (template) cilíndrico de vidro. Em cada uma das

sínteses, foi utilizado o peróxido de benzoíla (BPO), como agente iniciador, enquanto etanol, ciclo-hexano e metilvinil-cetona foram empregados como agentes porogênicos.

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, ciclo-hexano e metilvinil-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 343 K, por um período de 24 horas. Após este tempo, os tarugos dos polímeros foram retirados do molde, purificados com água e etanol, deixados em repouso em etanol comercial por 3 horas e secos em estufa a 323 K por 24 horas. Os polímeros monolíticos obtidos foram caracterizados por medidas de área superficial, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR/ATR) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Resultados e Discussão

As condições de síntese utilizadas produziram polímeros monolíticos de MMA-DVB porosos com formato padronizado pelo molde, na forma de tarugos cilíndricos, com altura média de 1,1 cm e diâmetro médio de 0,7 cm, bem como estruturas morfológicas características de materiais porosos, pois são opacos e não permitem passagem de luz visível, o que indica a presença de macroporos nestes polímeros (OKAY, 2000). Isto foi possível, devido à ação dos agentes porogênicos, que atuaram como diluentes inertes na síntese dos polímeros.

As diferentes condições de sínteses produziram polímeros monolíticos com resistência mecânica variável, sendo o produzido com etanol e grau de diluição de 100%, o que apresentou uma maior resistência mecânica, ao passo que o sintetizado com ciclo-hexano e metil-vinil-cetona e com grau de diluição de 150%, resistência mecânica menor. Por outro lado, a análise das propriedades texturais e de MEV, mostraram que o polímero monolítico sintetizado com etanol e com grau de diluição de 150%, apresentou maior área superficial específica e maior volume de poros, que aqueles sintetizados com ciclo-hexano e metil-vinil-cetona, indicando que, o fato do etanol ser um diluente não solvantes para as cadeias do polímero, permitiu uma maior separação de fase e foi capaz de formar estruturas porosas com maior área superficial e maior volume de poros, enquanto que, o ciclo-hexano e a metil-vinil-cetona são diluentes com características intermediárias para as cadeias do polímero e formaram estruturas com menor área superficial e menor volume de poros.

Estas características foram comprovadas pelas curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 1) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir dos resultados obtidos, pode-se observar como o tipo de diluente e o grau de diluição interferiram diretamente na morfologia, na resistência mecânica e na porosidade dos polímeros monolíticos de MMA-DVB, como encontra-se 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 (m ² g ⁻¹) | Volume de Poros (cm ³ 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 1) apresentaram 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.

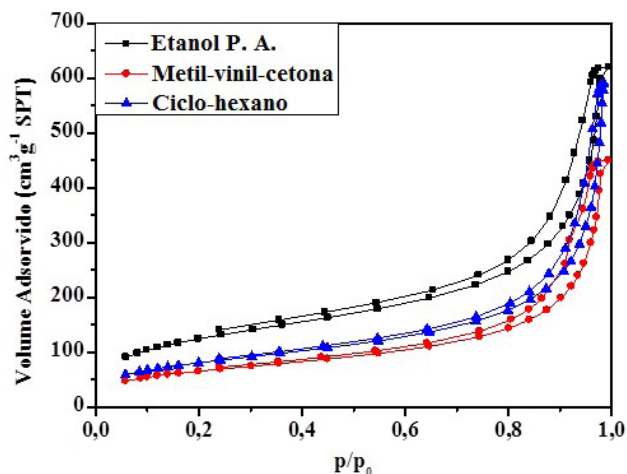


Figura 1. Isotermas de Adsorção e dessorção de nitrogênio para os polímeros monolíticos MMA-DVB, sintetizados com diferentes diluentes.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que os polímeros monolíticos de MMA-DVB, apresentaram formato definido pelo molde e com resistência mecânica variável, conforme o diluente e o grau de diluição empregados. Os polímeros preparados com etanol apresentaram menor resistência mecânica, mas maior área superficial e maior volume de poros. Já o ciclo-hexano e a metil-vinil-cetona, produziram polímeros com menor área superficial e menor volume de poros, confirmando que o diluente e o grau de diluição empregados, interferiram na resistência mecânica e na porosidade dos polímeros sintetizados.

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 Bibliográficas

1. Arruda, 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**.
2. 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**.
3. Okay, O. Macroporous copolymer networks. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 711-779, **2000**.

Victor M. Cardoso¹, Thalles
André O. Paula¹, Rafael B. de
Sousa¹, Maria L. Rossi¹, Maísa
B. Costa¹, Valmir J. da Silva^{1*}
& Denilson Rabelo²

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.

*E-mail: valmir.silva@ueg.br.