

POLÍMEROS HIPER RAMIFICADAS A PARTIR DE POLIMERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO.

Vivian A. Tomaz¹, Rafael Silva¹, Edvani C. Muniz¹, Adley F. Rubira^{1*}

¹ Universidade Estadual de Maringá – UEM - Av. Colombo, 5790 - 87020-900 - Maringá – PR - afrubira@uem.br

As propriedades macroscópicas dos polímeros estão diretamente relacionadas com as características químicas das unidades monoméricas e também com os arranjos geométricos das cadeias poliméricas. Dessa forma, foram sintetizados polímeros a partir de dois quelantes bem conhecidos, EDTA e EDA. Foram avaliadas as condições necessárias para a polimerização no estado sólido dos precursores. A polimerização foi realizada variando as proporções desses reagentes, resultando em polímeros com cadeia de diferentes graus de ramificação e estes materiais foram caracterizados por FTIR. Os materiais obtidos a partir da melhor condição de síntese foram purificados por cromatografia de exclusão de tamanho e foram submetidos à caracterização por FTIR e RMN de ¹H e ¹³C. O teor de grupos terminais nestas amostras foi determinado por titulação de retorno.

Palavras-chave: EDTA, EDA, hiper ramificação, quelante.

Hyperbranched polymers from polymerization in solid state.

The macroscopic properties of polymers are directly related to the chemical characteristics of the monomeric units and also with the geometric arrangement of polymer chains. Thus, polymers were synthesized from two well-known chelators EDTA and EDA. We evaluated the conditions for the polymerization of the precursors in the solid state. The polymerization was carried out varying the proportions of reagents, aiming the polymers with different degrees of chain branching and the materials were characterized by FTIR. The materials obtained from the best condition for synthesis were purified by size-exclusion chromatography of and were subjected to characterization by FTIR and NMR of ¹H and ¹³C. The content of end groups in these samples was determined by back titration.

Keywords: EDTA, EDA, hyperbranched, chelate.

Introdução

Macromoléculas altamente ramificadas tais como dendrímeros e polímeros hiper ramificados, têm atraído muita atenção do ponto de vista científico e industrial, uma vez que suas numerosas unidades terminais podem ser convertidas em vários grupos funcionais levando ao desenvolvimento de novos nanomateriais, que podem apresentar características químicas e físicas únicas. [1-3]

Os polímeros hiper ramificados e os dendrímeros apresentam características semelhantes, mas possuem estrutura irregular quando comparados com os dendrímeros, que apresentam ramificações e peso molecular perfeitamente definido [2-3]. No entanto, a síntese dos polímeros hiper ramificados é feita por meio de uma única reação de condensação, em contraste com a dos dendrímeros, os quais são produzidos por um processo mais complexo, baseado em ciclos de reações, não sendo muito atraente para o uso industrial [4-5]. Deste modo, o menor custo de síntese dos polímeros hiper ramificados, comparado com a síntese dos dendrímeros, tornam-nos mais viáveis para produção em grande escala. [6-7]

Por meio de uma reação de policondensação é possível sintetizar poliamidas hiper ramificadas tendo como precursores um ácido carboxílico e uma amina, ambos polifuncionais [8]. Dessa forma, um meio de se sintetizar poliamidas é a utilização de monômeros como o ácido etilenodiaminotetraacético (ETDA) e a etilenodiamina (EDA), visto que eles possuem sítios de coordenação, sendo o EDTA hexadentado e o EDA bidentado. [9]

O objetivo do presente trabalho é sintetizar polímeros com diferentes graus de ramificações, variando a estequiometria dos monômeros utilizados, EDTA e EDA. Os polímeros (poliamidas) serão obtidos por polimerização em estado sólido por tratamento térmico e serão avaliados os fatores tempo e temperatura de polimerização.

Experimental

Preparação do sal de EDTA/EDA

Foram preparadas soluções de EDTA (sal di-sódico) (1 mol/L) e EDA (1 mol/L). Foram misturadas quantidades adequadas para se obter soluções com diferentes proporções de EDTA : EDA (1:1, 1:1,5 e 1:2). O solvente foi removido por meio de evaporação possibilitando a formação de sais entre EDTA e EDA nas proporções desejadas.

Tratamento térmico

A reação de polimerização foi realizada por um tratamento térmico do sal de EDTA : EDA. As temperaturas para o tratamento térmico foram 120, 140 e 160 °C e o tempo de polimerização 2, 4, 8, 12 e 24 horas.

Separação via cromatografia de exclusão de tamanho

Para a cromatografia, foi utilizado como fase estacionária Sephadex LH-20, a qual possui tamanho de partículas entre 25 – 100 µm.

A amostra foi devidamente macerada e solubilizada em água destilada através de um sonicador. Em seguida, o material foi filtrado com a utilização de um funil e algodão. Injetou-se na coluna de cromatografia de exclusão de tamanho cerca de 1 mL da amostra, utilizando a água destilada como eluente. A primeira fração eluída, contendo o material de interesse, foi submetida secagem em estufa para obtenção do sólido.

Titulação de retorno (determinação do teor dos grupos terminais)

Preparou-se soluções do material purificado por cromatografia de exclusão de tamanho utilizando aproximadamente 40 mg de amostra em 25 mL de água destilada recém fervida. A essa solução foi adicionado 10 mL de HCl 0,1 mol/L padronizado e iniciou o monitoramento do pH da solução. Titulou-se a solução formada usando como titulante NaOH 0,1 mol/L padronizado e mediu o pH da solução em função da adição do titulante, até atingir 15 mL de NaOH adicionado. O procedimento foi realizado em triplicata. A partir dos valores obtidos de pH em função do volume titulado foi traçado um gráfico para cada titulação. Os pontos de equivalência nas titulações foram determinados através da derivada da curva de titulação.

Técnicas de caracterização

O polímero foi caracterizado via espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) antes e depois de ser submetido á purificação por cromatografia. O polímero purificado por cromatografia de exclusão de tamanho foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C . Os espectros de RMN foram adquiridos em um espectrômetro Varian modelo Mercury Plus BB operando nas frequências de ressonância de 75 MHz para ^{13}C e 300 MHz para o ^1H . Para espectroscopia na região do infravermelho, foi utilizado um equipamento com transformada de Fourier FTIR Bomem, modelo MB-100, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Todas as análises foram feitas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

Resultados e Discussão

A reação de polimerização, formação da poliamida, que envolve um ácido carboxílico (EDTA) e uma amina (EDA), não ocorre em solução aquosa. Isto se deve à reação ácido-base, esquema apresentado na Figura 2 (a), a qual resulta na formação de sal de carboxilato de amínio. Uma alternativa é a polimerização térmica do sal em estado sólido por meio da formação de grupos amidas entre as moléculas de EDA e EDTA, como esquematizado na Figura 2 (b). Cada molécula de EDTA possui quatro sítios de reação possíveis enquanto as moléculas de EDA possuem dois sítios, o que induz a formação de polímeros ramificados.

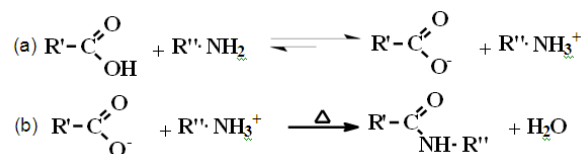


Figura 2: Reação ácido-base: (a) equilíbrio de um ácido carboxílico (EDTA) e uma amina (EDA), em solução aquosa, (b) Reação de policondensação entre derivados de ácido carboxílico (EDTA) e de amina (EDA) com tratamento térmico.

A partir dos espectros de FTIR dos sais tratados termicamente em diferentes temperatura e tempo (Figuras 5, 6 e 7), verifica-se a presença de um ombro na região de 1660 cm^{-1} que é característico de carbonila de amida. Este dado comprova a formação de grupos amida provenientes da reação

entre os íons amínio e os carboxilatos dos sais e as intensidades destes sinais dependem das razões entre EDTA e EDA, do tempo e da temperatura utilizada no tratamento térmico.

A Figura 5 apresenta espectros de FTIR referentes ao tratamento térmico de 120 °C por 2, 4, 8, 12 e 24 horas. Comparando os espectros (a) e (b) verifica-se que a variável tempo de tratamento térmico influencia na intensidade da banda de carbonila de amida. O aumento no tempo de tratamento térmico causa um aumento na intensidade do sinal da carbonila de amida, indicando que quanto maior for o tempo, maior será a quantidade de grupos amidas formada.

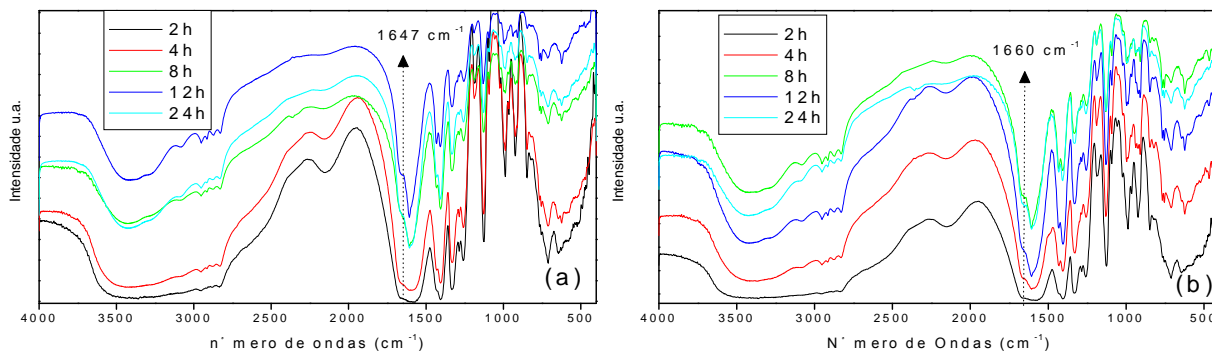


Figura 5: Espectros de FTIR para a poliamida a partir de EDTA ; EDA na proporções de (a) 1:1,5 e (b) 1:2, submetido a 120°C por 2, 4, 8, 12 e 24 horas.

Na Figura 6 é apresentado espectros de FTIR referentes ao tratamento térmico de 140 °C por 2, 4, 8, 12 e 24 horas. Comparando os espectros (a) e (b) pode verificar-se que a banda de carbonila de amida se intensifica com o aumento de EDA. Entretanto, a influência do fator tempo de tratamento térmico no espectro (b) é relevante, apresentando um comportamento semelhante ao observado para as amostras tratadas a 120 °C. Desta forma, para o tratamento térmico de 140°C, os fatores tempo e teor de EDA na amostra influenciam na intensidade da banda de carbonila de amida.

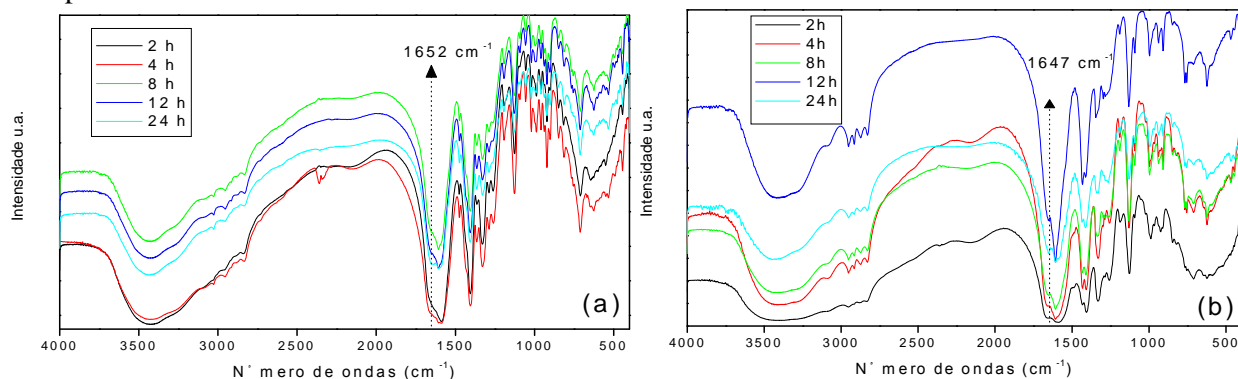


Figura 6: Espectros de FTIR para a poliamida a partir de EDTA ; EDA na proporções de (a) 1:1 e (c) 1:2, submetido a 140°C por 2, 4, 8, 12 e 24 horas.

Na Figura 7 são apresentados os espectros de FTIR referentes ao tratamento térmico de 160 °C por 2, 4, 8, 12 e 24 horas. A banda de carbonila de amida teve um aumento na sua intensidade quando comparada com os espectros das Figuras 5 e 6 evidenciando que o aumento da temperatura é o que mais intensifica a banda. Comparando os espectros (a) e (b) pode se verificar que com o aumento do teor de EDA, aumenta-se a intensidade do sinal de carbonila de amida. O mesmo não ocorre com o

aumento de tempo, portanto o fator tempo não foi relevante quando comparado ao efeito da relação de EDTA para EDA.

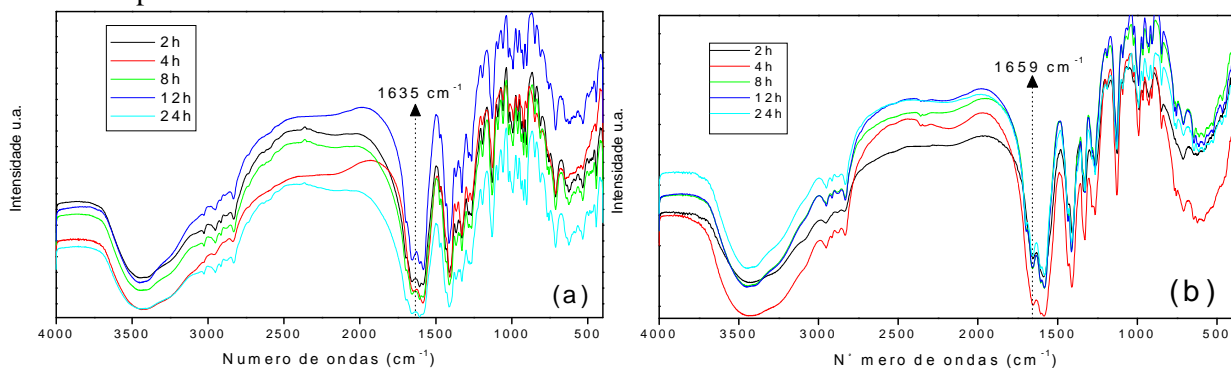


Figura 7: Espectros de FTIR para a poliamida a partir de EDTA : EDA na proporções de (a) 1:1 e (b) 1:1,5, submetido a 160°C por 2, 4, 8, 12 e 24 horas.

A tendência geral é o aumento do sinal referente à carbonila de amida na região de 1660 cm^{-1} , indicando a conversão do sal de carboxilato de amínio em amida. Esta banda é intensificada em função do aumento da temperatura e tempo de reação. O fator temperatura apresentou uma maior influência na intensidade deste sinal comparado ao fator tempo. Dessa forma, a melhor condição obtida foi de 2 horas a 160 °C. O material obtido na condição experimental de 2 horas a 160°C foi separado utilizando a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho.

Ao se realizar uma polimerização utilizando como monômeros EDA e EDTA se obtêm grupos amida pela reação dos derivados iônicos do EDA e do EDTA. Quanto maior for o grau de reações entre estes derivados, maior será a massa molar média, logo o teor de amida é um indicativo direto da massa molar média. Portanto, ao se injetar uma solução da amostra, a primeira fração a ser eluída da coluna é aquela com maior massa molar ou que apresenta maiores teores de grupos amida, e são solúveis em água (o eluente). Este dado pode ser verificado analisando os espectros de FTIR na Figura 9.

Comparando os espectros dos materiais purificados com os espectros dos materiais antes da purificação pode ser observado um aumento significativo na banda característica da carbonila de amida, em 1660 cm^{-1}

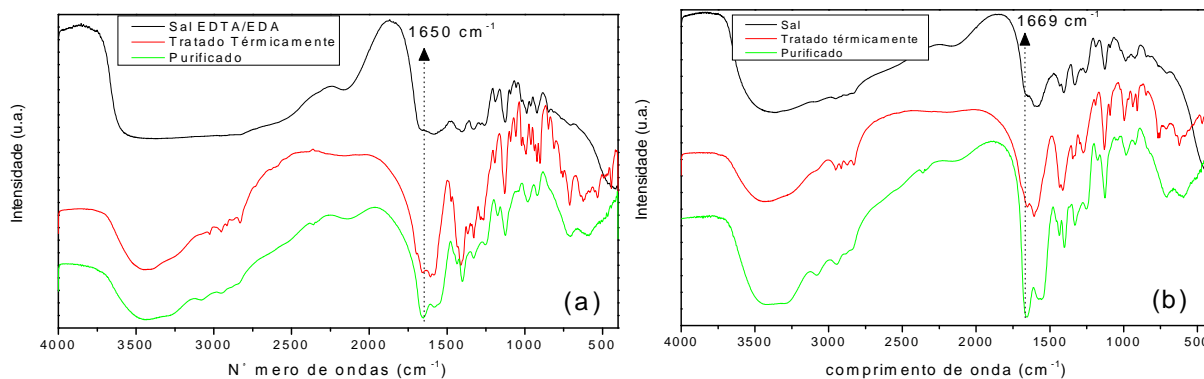


Figura 8 : Espectros de FTIR para a poliamida purificada, formada por aquecimento a 160°C por 2 horas a partir de diferentes proporções de EDTA ; EDA (a) 1:1 e (c) 1:2, comparando sal EDTA/EDA, o material submetido a 160°C por 2 horas e o material tratado termicamente e purificado.

Na Figura 9 estão dispostos os espectros de RMN de ^1H das amostras após o processo de purificação em função da massa molar. Na Tabela 1 são apresentadas as atribuições dos sinais principais dos espectros ^1H .

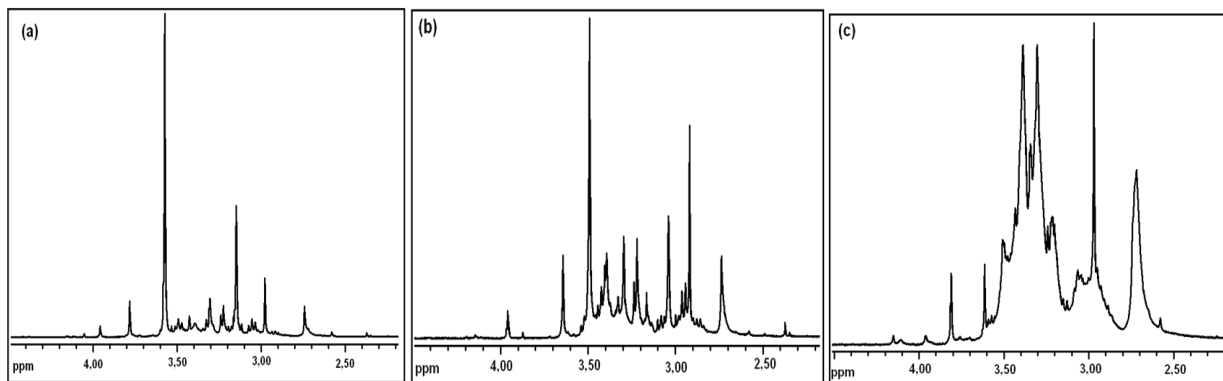


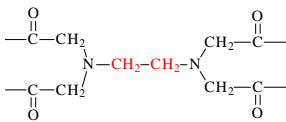
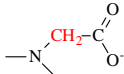
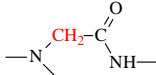
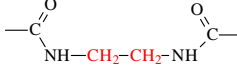
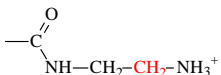
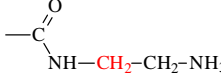
Figura 9: Espectros de RMN de ^1H para a poliamida purificada, formada por aquecimento a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas a partir de diferentes proporções de EDTA : EDA, (a) 1:1, (b) 1:1,5 e (c) 1:2.

De acordo com os espectros de ^1H , o sinal referente ao H do C ligado diretamente ao N amínico, item (a) da Tabela 1, apresenta deslocamento químico detectado em 3,56 ppm (1:1 EDTA/EDA), 3,48 ppm (1:5 EDTA/EDA) e 3,38 ppm (1:2 EDTA/EDA). Este sinal pode ser utilizado como referência para analisar as alterações nos demais picos, pois se refere ao EDTA nas diferentes formas químicas. O sinal referente ao H do C ligado ao carboxilato e a um N amínico, item (b) da Tabela 1, possui deslocamento químico de 3,13 ppm (1:1 EDTA/EDA), 3,03 ppm (1:1,5 EDTA/EDA) e 3,05 ppm (1:2 EDTA/EDA). Nota-se que a tendência verificada é a diminuição de sua intensidade com o aumento da proporção de EDA, pois ele indica que ao aumentar a concentração de EDA diminui o teor da terminação de cadeia com carboxilato. O sinal referente ao H do C ligado a um C amídico e um N amínico, item (c) da Tabela 1, apresenta deslocamento químico detectado em 2,97 ppm (1:1 EDTA/EDA), 2,91 ppm (1:1 EDTA/EDA) e 2,96 ppm (1:2 EDTA/EDA). Esse sinal expressa a formação do grupamento amida e sua intensidade aumenta gradativamente aumentando a relação de EDA para EDTA. O sinal do H dos C centrais ligados aos grupamentos amídicos, item (d) da Tabela 1, apresenta deslocamento químico em 3,29 ppm para os espectros dos três sais de EDTA e EDA da Figura 9. Conforme aumenta a quantidade de EDA no sal esse sinal vai se intensificando. O sinal de H do C ligado à amina terminal, item (e) da Tabela 1, possui deslocamento químico em 3,38 ppm (1:1 EDTA/EDA), 3,38 ppm (1:1,5 EDTA/EDA) e 3,33 ppm (1:2 EDTA/EDA). Esse sinal aumenta a intensidade com o aumento de EDA, pois ao se aumentar a concentração EDA a tendência é formar mais terminações de cadeia com grupamentos de sais de amina. O sinal de H do C ligado a um N amídico e próximo a uma terminação de amina protonada, item (f) da Tabela 1, é observado em 2,73 ppm (1:1 EDTA/EDA), 2,72 ppm (1:1,5

EDTA/EDA) e 2,71 ppm (1:2 EDTA/EDA). A intensidade do sinal, que corresponde à terminação de cadeia amínica, é proporcional ao aumento de EDA no sal.

Analisando os espectros de RMN pode ser verificado que com o aumento na quantidade de EDA na mistura do sal aumenta os sinais relativos ao grupo amida, indicando um aumento no teor de ramificações do polímero formado.

Tabela 1: Atribuições dos sinais de RMN de ^1H para o tratamento térmico de 2 horas por 160 °C com diferentes proporções de EDTA para EDA, (a) 1:1, (b) 1:1,5 e (c) 1:2.

Item	Estrutura	Amostras (EDTA:EDA)		
		1:1	1:1,5	1:2
		ppm	ppm	ppm
(a)		3,56	3,48	3,38
(b)		3,13	3,03	3,05
(c)		2,97	2,91	2,96
(d)		3,29	3,29	3,29
(e)		3,38	3,38	3,33
(f)		2,73	2,72	2,71

Nas Figuras 10,11 e 12 estão dispostos os espectros de RMN de ^{13}C das amostras obtidas e submetidas ao processo de purificação.

O sinal referente à carbonila de ácido carboxílico (EDTA) é observado em 180 ppm. Pode se observar uma diminuição de intensidade ao se aumentar a proporção de amina (EDA) na amostra, evidenciando assim que houve a formação de amida. O sinal da carbonila de amida, em torno de 176 ppm, aumenta gradativamente a sua intensidade com o aumento de EDA na amostra, fato evidenciado quando comparamos este sinal nos espectros. Os sinais que caem na região de 60 e 55 ppm são referentes ao EDTA, sendo que a sua intensidade diminui de modo significativo conforme se aumenta o teor de EDA na mistura. Em torno de 42 ppm, o sinal referente à C ligado a N

amínico, é nitidamente intensificado quando se aumenta a quantidade de EDA no material, como pode ser observado nos espectros das Figuras 10, 11 e 12.

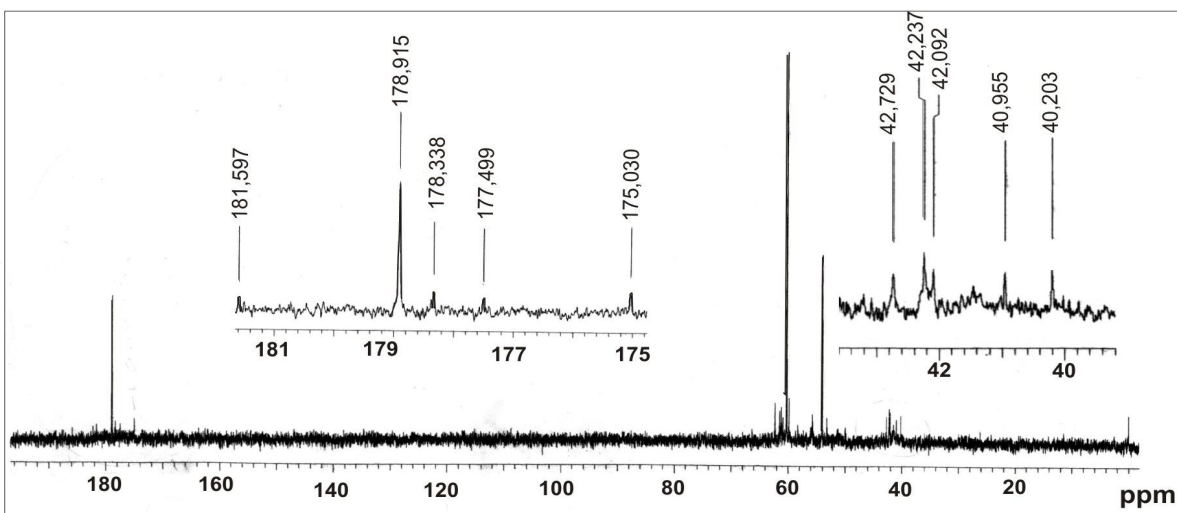


Figura 10: Espectros de RMN de ^{13}C para a poliamida purificada, formada por aquecimento a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas na proporção 1:1 (EDTA/EDA).

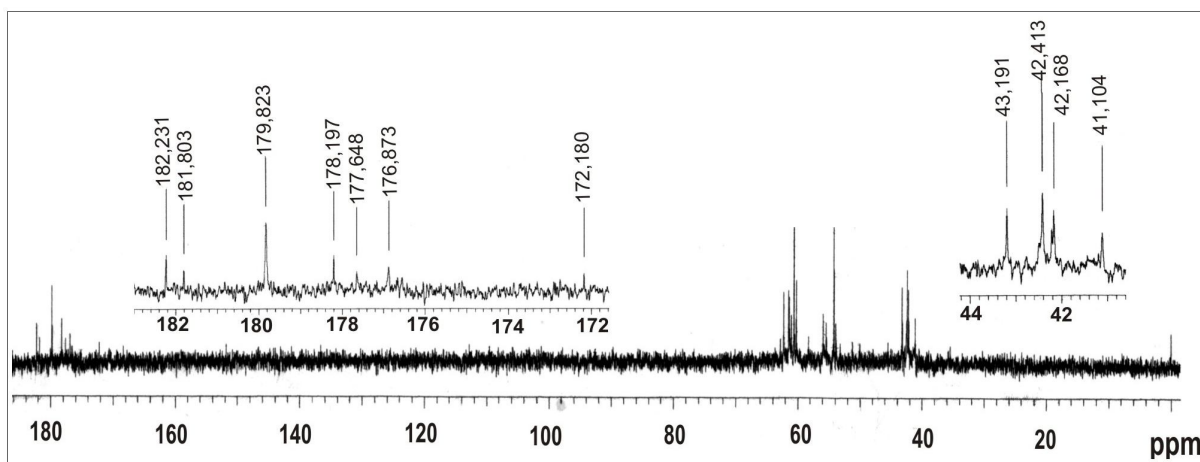


Figura 11: Espectros de RMN de ^{13}C para a poliamida purificada, formada por aquecimento a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas na proporção 1:1,5 (EDTA/EDA).

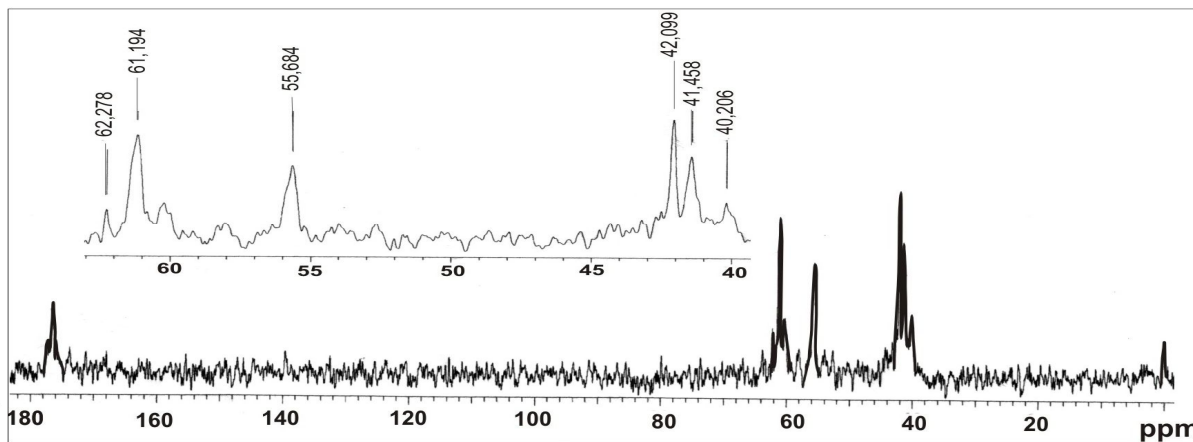


Figura 12: Espectros de RMN de ^{13}C para a poliamida purificada, formada por aquecimento a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas na proporção 1:2 (EDTA/EDA).

Na Tabela 2 podem ser verificados os valores do teor das terminações ácida (R-COOH) e básica (R-NH₂), em mmol de terminações por grama de composto (mmol/g), obtidos por meio de curva de titulação dos polímeros preparados a partir de diferentes proporções EDTA e EDA (1:1, 1:1,5 e 1:2). O teor de terminações esta relacionado a dois fatores: massa molar média e grau de ramificação do polímero. À medida que se aumenta a massa molar diminui-se o teor de grupos terminais, porém, ao aumentar o grau de ramificações aumenta-se o teor de grupos terminais do polímero. Comparando os itens (a) e (b) da Tabela 2, é possível verificar que ao se aumentar o EDA na amostra observa-se uma leve diminuição do teor de terminações, tanto ácidas como básicas, da amostra, ou seja, houve um aumento mais significativo da massa molar do que do grau de ramificações. Entretanto, quando se compara o item (c) da Tabela 2 com as demais, temos um aumento acentuado do teor de terminações básicas e as terminações ácidas se mantiveram constantes. Dessa forma, é possível postular que para a relação 1:2 (EDTA/EDA) obtemos um polímeros com mais ramificações, pois possui teor de grupos terminais elevado em relação aos polímeros obtidos com as relações 1:1 e 1:1,5 (EDTA/EDA).

Tabela 2: Teor das terminações ácidas e básicas das poliamidas purificadas em diferentes proporções de EDTA e EDA: (a) 1:1, (b) 1:1,5 e (c) 1:2.

Item	Amostra (EDTA/EDA)	Terminação R-COOH (mmol/g)	Terminação R-NH ₂ (mmol/g)	Teor de grupos terminais (mmol/g)
(a)	1:1	2,52	2,88	5,40
(b)	1:1,5	2,42	2,75	5,17
(c)	1:2	2,42	3,54	5,96

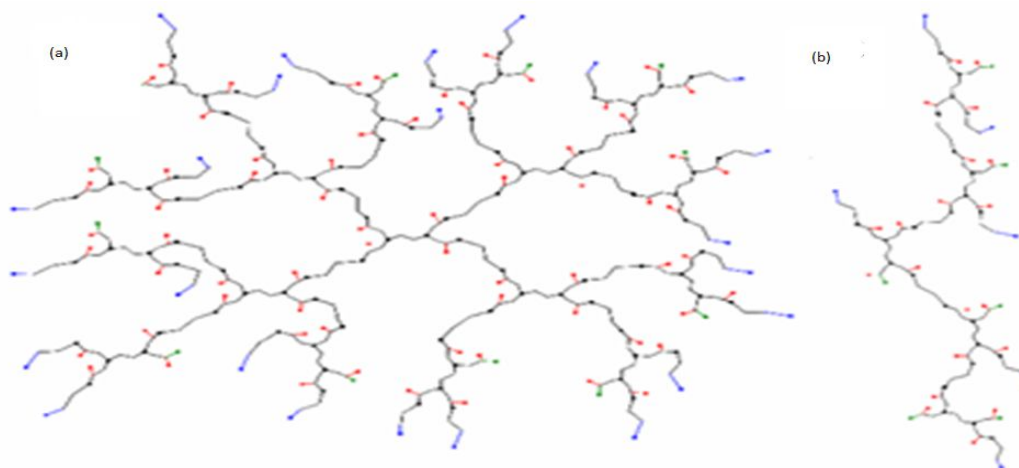


Figura 11: Estrutura do polímero (a) hiper ramificado e do (b) linear com pequenas ramificações. Os grupos em vermelho representam as carbonilas, em preto os átomos de nitrogênio, verde os átomos de oxigênios negativamente carregados de grupos carboxilatos e em azul os grupos amíniio.

A variação da relação entre os compostos ETDA e EDA possibilita a formação de polímeros com diferente grau de ramificações, podendo variar de estruturas hiper ramificadas a polímeros com pequeno teor de ramificações (lineares), como apresentado na Figura 11.

Conclusões

Os dados de FTIR e RMN confirmam a obtenção de poliamida, por meio de polimerização no estado sólido, utilizando EDTA e EDA como monômeros. A melhor condição para esta reação de polimerização em estado sólido foi de 160°C por 2 horas, e os polímeros formados foram separados por cromatografia de exclusão por tamanho com sucesso. Foi comprovado que com a relação 1:2 de EDTA/EDA foi obtido um polímero com maior teor de grupos terminais em sua estrutura, caracterizando maior grau de ramificação.

Agradecimentos

V. A. Tomaz agradece a Prati, Donaduzzi pela bolsa de ICe ao grupo GMPC.

Referências Bibliográficas

1. B. I. Voit, *C. R. Chimie*, 6, 2003, 821–832.
2. J. Choi, Seung-Yeop Kwak, *Macromolecules*, 2003, 36, 8630-8637.
3. M. Jikei, Masa-aki Kakimoto, *Prog. Polym. Sci*, 26, 2001, 1233-1285.
4. Suneel, D. M. A. Buzza, D. J. Groves, T. C. B. McLeish, *Macromolecules* 2002, 35, 9605-9612.
5. M. Sun, J. Li, B. Li, Yaqin Fu, Z. Bo, *Macromolecules*, 2005, 38, 2651-2658.
6. T. Satoh, Y. Kinugawa, M. Tamaki, Y. Kitajyo, R. Sakai, T. Kakuchi, *Macromolecules*, 2008, 41, 5265-5271.
7. E. T. F. Gelade', B. Goderis, C. G. de Koster, N. Meijerink, R. A. T. M. van Benthem, *Macromolecules*, 2001, 34, 3552-3558.
8. E. F. Lucas; E. F. Soares, B. G. Monteiro, *Caracterização de Polímeros*, Ed.; E-Papers, Rio de Janeiro, 2001.
9. L. Zheng, L. Xiong, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 289, 2006, 179–184.