

# OBTENÇÃO DO REAGENTE POLIMÉRICO POLI(ACRILATO DE ETILA-CO-DIVINILBENZENO) MAGNETIZADO MODIFICADO POR HIDRAZINA

Obtaining of magnified polymeric reagent (ethyl acrylate-co-divinylbenzene) by hydrazine

Kaio Alves Brayner Pereira<sup>1\*</sup>, Kelly Lúcia Nazareth Pinho de Aguiar<sup>1</sup>, Marcelo Sierpe Pedrosa<sup>1</sup> e Márcia Angélica Fernandes e Silva Neves<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ, Nilópolis, RJ, Brasil

\*Autor para correspondência: kaio.brayner@gmail.com

Recebido em: 08/12/2017, Aceito em: 03/05/2018, Publicado em: 26/11/2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2018.v10.p.126-134>

## RESUMO

Polímeros reticulados podem sofrer modificações tornando-os capazes de capturar substâncias presentes em um meio reacional líquido. Neste trabalho, realizou-se uma polimerização em suspensão com os monômeros acrilato de etila e divinilbenzeno, magnetizado pela incorporação de maghemita *in situ*. O reagente polimérico acil-hidrazida magnetizado foi obtido pela reação com hidrato de hidrazina. A caracterização foi realizada por técnicas de espectroscopia no infravermelho, fluorescência de raios x, ensaios de força magnética e microscopia eletrônica de varredura.

**Palavras-chave:** reagente polimérico, polimerização em suspensão, acil-hidrazida.

## ABSTRACT

The cross-linked polymers can undergo modifications making them capable of capturing substances in a liquid reactive medium. In this work, was performed a suspension polymerization with the monomers ethyl acrylate and divinylbenzene, magnetized by the incorporation of maghemite *in situ*. The magnetized acyl hydrazide polymer reagent was obtained by reaction with hydrazine hydrate. The characterization was performed by techniques of infrared spectroscopy, x - ray fluorescence, magnetic force tests and scanning electron microscopy.

**Keywords:** polymer reagent, suspension polymerization, acyl hydrazide.

## INTRODUÇÃO

Reagentes poliméricos são citados na literatura como polímeros reativos, reagentes em fase sólida, reagentes polímeros suportados ou simplesmente resinas (CHEMINAT, 1980). Dentre as diversas aplicações relatadas na literatura, essas resinas podem ser classificadas como: catalisadores, reagentes estequiométricos, suportes para síntese em fase sólida e polímeros sorventes ou resinas sequestradoras (FERNANDES, 2007).

Devido a insolubilidade dos reagentes polímero-suportados, estes podem ser facilmente recuperados ao término de reações por uma simples operação de filtração. Com isso, o interesse por estes continua elevado ainda hoje, décadas após sua criação. Os reagentes estequiométricos e os catalisadores poliméricos, geralmente atuam diretamente em reações químicas de síntese. Já os sequestradores poliméricos são empregados após o término de reações, com objetivo de remover impurezas, excesso de reagentes ou subprodutos, conferindo-os utilidade na síntese de numerosos compostos (OLIVEIRA, 2015).

As resinas sequestradoras, por serem insolúveis, permitem realizar separações em fase sólida. Esta técnica apresenta como uma das suas principais vantagens a remoção de resíduos sem modificar quimicamente o produto de interesse em soluções aquosas ou orgânicas. Após sua funcionalização, atuam por meio da reação com o grupo funcional presente na resina, onde o contaminante pode ser separado do meio (COSTA & SOUZA JUNIOR, 2014). Inúmeras resinas sequestradoras são conhecidas e aplicadas distintivamente para diversos tipos de impurezas (KALDOR & SIEGEL, 1997).

Estas partículas poliméricas podem conter materiais magnético em sua composição, como  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ , ferritas de cobalto, ferritas de manganês e zinco, entre outros, conferindo-lhes propriedades magnéticas. Além de aplicações em áreas médicas, apresentam um elevado potencial para propósitos ambientais (CASTANHARO, 2011).

O método de separação em fase sólida permite a obtenção seletiva de substâncias isofuncionais, por meio de reagentes ligados a matriz polimérica. Além da insolubilidade, estas matrizes devem ser quimicamente inertes frente aos compostos contidos na mistura e morfologicamente adequadas ao melhor desempenho possível destes reagentes (PEDROSA, 1994).

Para as resinas magnetizadas a separação se desenrola através da resposta ao campo magnético aplicado e, no momento em que o campo é retirado o magnetismo deve cessar (FORMIGA, 2012).

Este trabalho tem como objetivo desenvolver a resina polimérica magnetizada poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno), por meio da técnica de polimerização em suspensão e com teor de ligações cruzadas de 20%. Esta matriz, após a funcionalização com o reagente hidrato de hidrazina, originou a resina funcionalizada poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) modificada por hidrazinólise, que apresenta atividade de sequestrar compostos carbonilados e, por serem magnetizadas, podem ser removidas pela ação de um campo magnético externo.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Preparo do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) magnetizado

O poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) magnetizado foi obtido pela técnica de polimerização em suspensão, usandoo sistema Atlas Sodium da Syrris, com controle de temperatura e agitação.

Os monômeros utilizados neste trabalho foram o acrilato de etila (AcrEt) (Vetta Química LTDA), que é o monômero principal da cadeia polimérica, e o divinilbenzeno (DVB) (NITRIFLEX S/A), que é o agente de reticulação. Como iniciador, foi empregado peróxido de benzoíla (BPO) (VETEC Química Fina LTDA), como agente estabilizante o poli(álcool vinílico) (PVA) (Mowiol® 18-88 da Sigma-Aldrich) e como diluente o tolueno (VETEC Química Fina LTDA). Para esta matriz polimérica possuir propriedades magnéticas utilizou-se também a maghemita durante a polimerização.

Inicialmente foi adicionado ao balão de 250 mL a fase orgânica para que houvesse uma pré polimerização e, posteriormente, a fase aquosa, que foi preparada separadamente.

A fase orgânica foi preparada numa razão monomérica entre DVB/AcrEt de 20/80, com 1% molar do iniciador, peróxido de benzoíla. Sendo acrescentado o diluente, tolueno (mesmo volume do total de monômeros) e a maghemita (5% m/m do total de monômeros). Toda a mistura foi transferida para obalão e mantida a 50°C a 400 rpm durante 1h.

A fase aquosa foi preparada em um béquer dissolvendo 5 g de PVA em 100 mL de água destilada (5% m/v) em uma placa de agitação magnética e aquecimento. A temperatura da solução foi mantida em 70°C até que todo o PVA fosse dissolvido.

Após a etapa de pré-polimerização, foi adicionada a fase aquosa para a dispersão da fase orgânica. A temperatura do balão foi elevada para 70°C e agitação mecânica mantida a 400 rpm por 24 horas.

Ao término do processo, o poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) foi purificado a partir de lavagens sucessivas com água, etanol e metanol. Em seguida, foi levado à estufa para secagem, sob temperatura de 60°C.

O polímero seco foi transferido para um peneirador vibratório Retsch AS 2000 Basic, com o objetivo de separar as partículas, em faixas granulométricas pré-determinadas. Cinco peneiras granulométricas foram utilizadas com malhas de 42, 80, 100, 150 e 200 mesh. O material foi peneirado, por um período de 1 hora a 7 vibrações por minuto.

### **Obtenção do reagente hidrato de hidrazina**

Adicionou-se 100 g de sulfato de hidrazina ( $N_2H_4.H_2SO_4$ ) (VETEC Química LTDA), 100 g de hidróxido de potássio (NaOH) em pastilhas e 5 ml de água destilada em um balão de 500 mL com manta de aquecimento acoplado a um condensador onde ocorre um processo de destilação simples do produto formado. Com o interesse de obter o hidrato de hidrazina com maior pureza, realizou-se uma segunda destilação, desta vez fracionada, onde se recolheu o produto desejado na faixa de 117°C até 119°C.

### **Modificação do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) com hidrato de hidrazina**

Uma vez sintetizado o hidrato de hidrazina, este foi utilizado para modificação do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) magnetizado. Para a realização deste procedimento utilizou-se um banho termostático para o controle da temperatura, acoplado ao reator da marca Syrris. Foi adicionado ao reator 1g da resina com 15 mL de hidrato de hidrazina, o sistema foi mantido a 105 °C com agitação de 150 rpm, por um período de 144 horas.

O produto foi purificado através da filtração da resina, seguido de lavagens sucessivas com etanol e água destilada, para que todo o resíduo de hidrazina fosse removido, com secagem em estufa a 60°C por 24 horas.

### **Caracterização**

Para análise estrutural dos polímeros, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o equipamento Nicolet iS5 da *ThermoFisherScientific*,

realizadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com 32 varreduras por amostra e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução. Visando verificar características morfológicas, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento *PhenomProX* com porta-amostra para partículas magnéticas, com tensão de aceleração de 5 kV. Para a análise elementar do ferro incorporado na matriz polimérica, utilizou-se o equipamento de fluorescência de raios x (FRX) REX CG, da marca Rigaku. Para determinar a força magnética utilizou-se um equipamento desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LaBioS/IMA-UFRJ, onde esta metodologia adquire a força magnética em função do campo magnético gerado sobre a amostra. Para isso, este sistema é formado por um eletroímã; um porta-amostra de teflon com volume de amostragem de  $1,76\text{ cm}^3$ , uma balança analítica SHIMADZU AY22; uma fonte de tensão ICEL PS4100; um gaussímetro TEMPTHALL-02 e um amperímetro ICEL MD-6450 (COSTA & SOUZA JUNIOR, 2014).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O produto da reação de polimerização em suspensão teve seu rendimento calculado através da soma das massas dos monômeros utilizados com a massa da maghemita, introduzida *in situ*, obtendo-se um valor teórico de 12,1 g. A massa do produto obtido na reação de polimerização foi de 9,88 g, gerando um rendimento de 81,4%.

O resultado do FTIR confirmou que a resina obtida foi o poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) conforme o espectro apresentado na figura 1. Tendo como referência as bandas características de absorção no infravermelho para os grupamentos presentes no poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno), pode-se analisar as principais bandas reproduzidas no espectro apresentado na figura 1 e caracterizar o produto obtido no processo de polimerização. Sendo em  $2980\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  as bandas de deformação axial de C-H de alifáticos; em  $2000\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  as bandas de overtone do anel aromático; em  $1734\text{ cm}^{-1}$  a banda de deformação axial de C=O de éster; em  $1604\text{ cm}^{-1}$ ,  $1508\text{ cm}^{-1}$ ,  $1473\text{ cm}^{-1}$ ,  $1457\text{ cm}^{-1}$  e  $1448\text{ cm}^{-1}$  são observadas as bandas de deformação axial de C=C de núcleos aromáticos e em  $1155\text{ cm}^{-1}$  a banda característica de deformação axial de C-O de éster (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

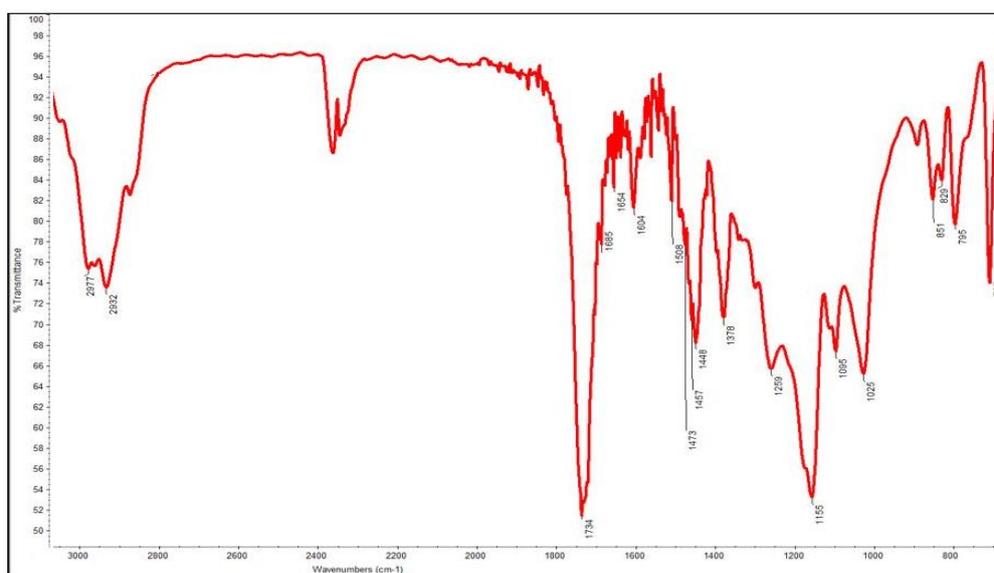
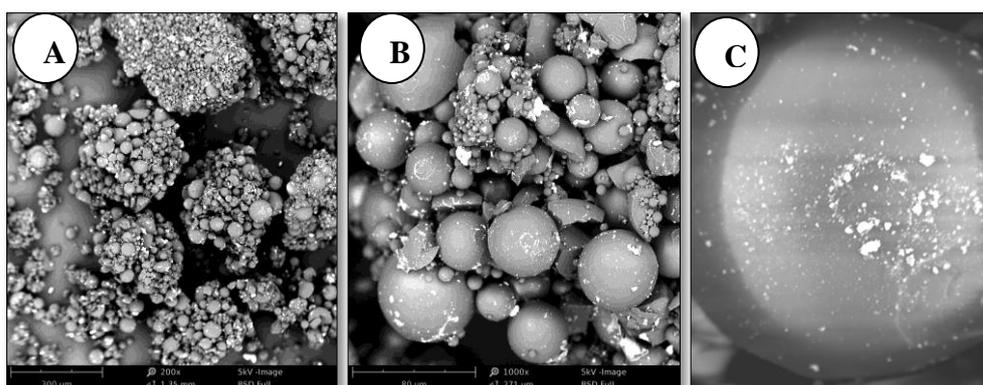


Figura 1. Espectro de FTIR do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno)

A morfologia do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) magnetizado foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo utilizada a faixa granulométrica de 42-80 mesh. Esta técnica permite observar se houve incorporação da maghemita durante a polimerização e a integridade das esferas obtidas. Na figura 2 é possível analisar as micrografias na ampliação de 200 vezes (A) e 1000 vezes (B) e (C) 5000 vezes do MEV.



**Figura 2.** Micrografias do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) magnetizado em ampliações de (A) 200, (B) 1000 e (C) 5000 vezes.

Foi observado a presença de esferas devido a técnica de polimerização em suspensão empregada, além de uma boa integridade nestas partículas, que pode ser justificado pela presença do agente de reticulação e do diluente, conferindo-as resistência. Além disso, é possível constatar que há ferro incorporado na resina, evidenciado pelos locais que apresentam tonalidade branca.

As resinas obtidas nas faixas de 42-80 e 100-150 foram analisadas por fluorescência de raio X, onde cada amostra foi analisada em triplicata, obtendo a média desses três valores para determinação do teor de ferro. Os resultados são expressos em porcentagem em massa e podem ser observados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados em porcentagem de  $Fe_2O_3$  (maghemita) da fluorescência de raio x

Amostragem	42 – 80 Mesh	100 – 150 Mesh
1x	1,11 %	1,12 %
2x	1,12 %	1,12 %
3x	1,12 %	1,11 %
<b>Média</b>	<b>1,12 %</b>	<b>1,12 %</b>

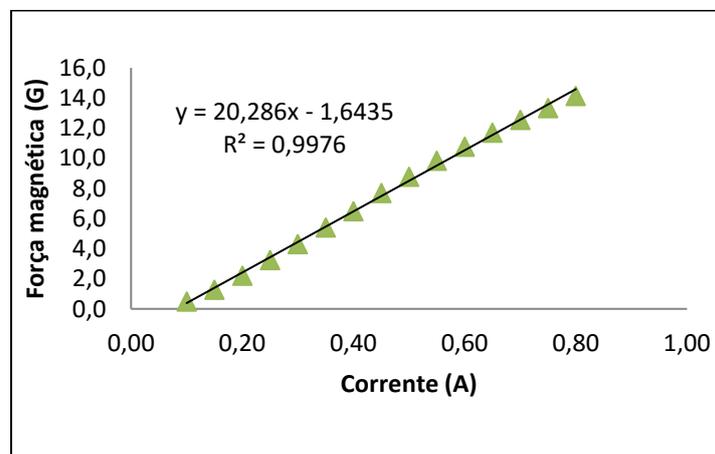
Os resultados obtidos mostraram não haver diferença no teor de ferro pela variação da granulometria, indicando que cerca de 22,4% da maghemita adicionada durante a polimerização, inicialmente na fase orgânica, foi incorporada pela resina em ambas as faixas analisadas. Considerando que foram empregados 5% de maghemita em relação a massa dos monômeros e que se manteve 1,12%, tem-se então a incorporação 22,4%.

Para avaliar a força magnética foi realizado ensaios em duplicata, na faixa granulométrica de 42-80 mesh. Os valores das forças magnéticas obtidos podem ser visto na tabela 2.

As médias obtidas para cada corrente aplicada foram relacionadas à força magnética, conforme a figura 3, onde o coeficiente angular representa a força magnética real exercida pela resina, sendo este valor de 20,28 G/A.

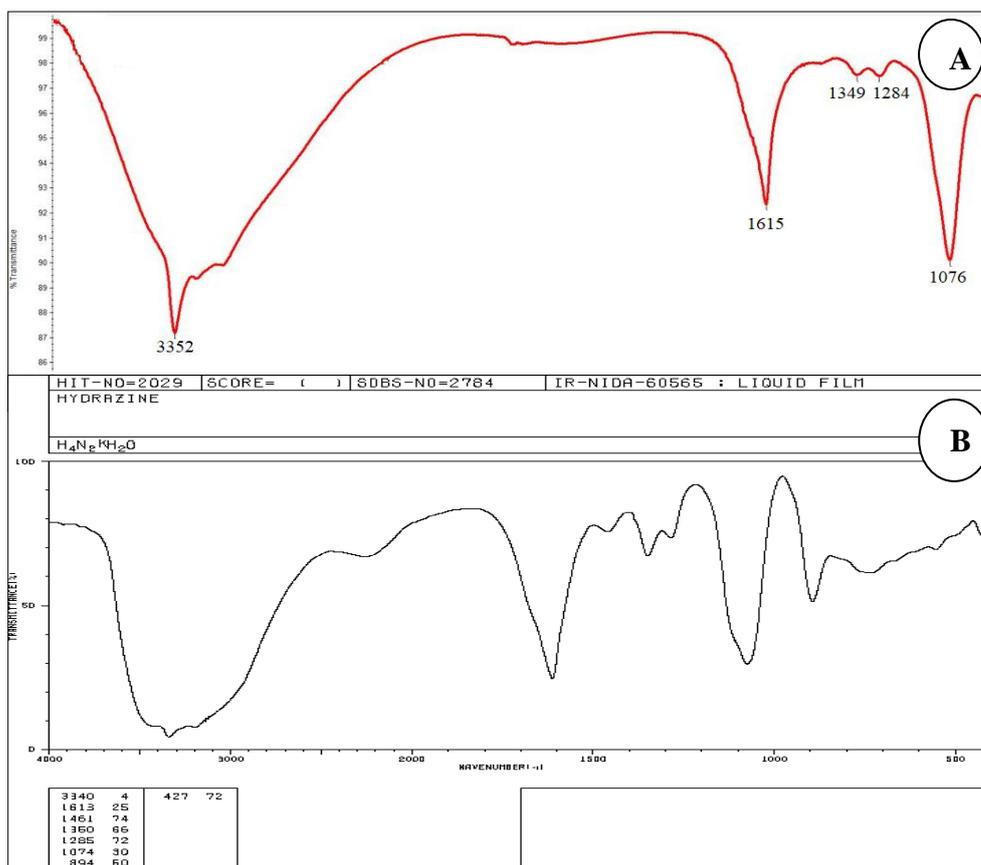
**Tabela 2.** Força magnética do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) magnetizado

Corrente (A)	Massa Inicial (g) =		0,0371	0,0371	42-80 MESH	
	Massa 1	Massa 2	FM1	FM2	média FM	Desvio Padrão
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,05	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,10	0,0018	0,0018	0,4852	0,4852	0,4852	0,0000
0,15	0,0045	0,0050	1,2129	1,3477	1,2803	0,0953
0,20	0,0078	0,0086	2,1024	2,3181	2,2102	0,1525
0,25	0,0114	0,0127	3,0728	3,4232	3,2480	0,2478
0,30	0,0152	0,0168	4,0970	4,5283	4,3127	0,3050
0,35	0,0192	0,0210	5,1752	5,6604	5,4178	0,3431
0,40	0,0231	0,0251	6,2264	6,7655	6,4960	0,3812
0,45	0,0273	0,0298	7,3585	8,0323	7,6954	0,4765
0,50	0,0311	0,0340	8,3827	9,1644	8,7736	0,5527
0,55	0,0352	0,0378	9,4879	10,1887	9,8383	0,4955
0,60	0,0387	0,0413	10,4313	11,1321	10,7817	0,4955
0,65	0,0417	0,0452	11,2399	12,1833	11,7116	0,6671
0,70	0,0449	0,0482	12,1024	12,9919	12,5472	0,6290
0,75	0,0476	0,0514	12,8302	13,8544	13,3423	0,7243
0,80	0,0504	0,0545	13,5849	14,6900	14,1375	0,7814



**Figura 3.** Gráfico de força magnética do polímero magnetizado

Para caracterizar o reagente hidrato de hidrazina produzido, realizou-se uma análise de FTIR e comparou o espectro obtido com o banco de dados da plataforma SDBS (SDBS, 2017), conforme o espectro apresentado na figura 4.



**Figura 4.** FTIR do hidrato de hidrazina sintetizado (A) e da literatura (B)

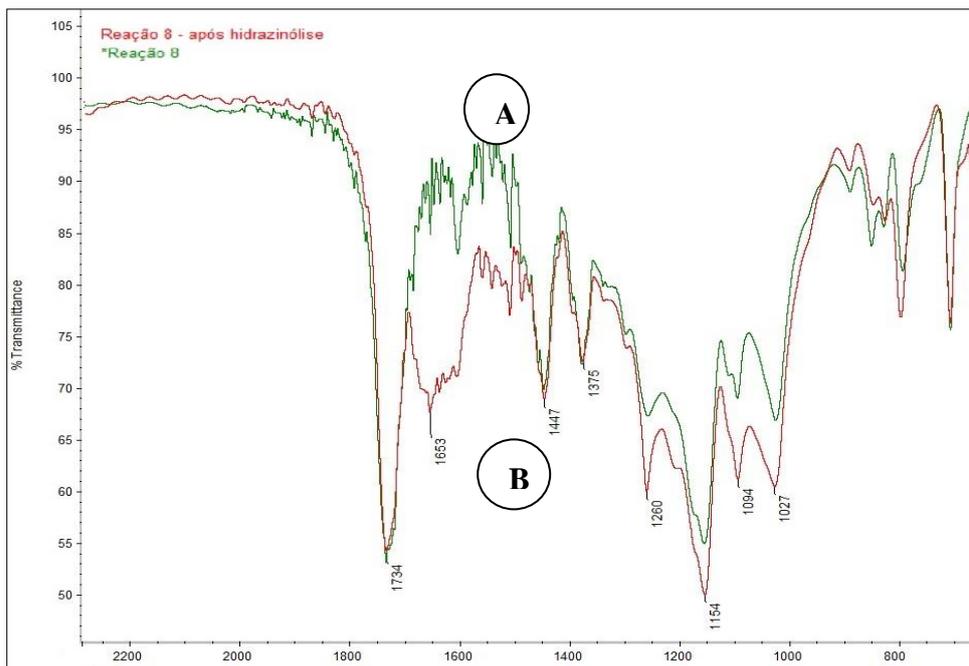
A comparação entre as bandas do padrão e do hidrato de hidrazina sintetizado podem ser observadas na tabela 3.

**Tabela 3.** Comparação das bandas do hidrato de hidrazina obtido com o banco de dados

Espectro do produto	Banco de dados
1076 cm <sup>-1</sup>	1074 cm <sup>-1</sup>
1284 cm <sup>-1</sup>	1285 cm <sup>-1</sup>
1349 cm <sup>-1</sup>	1360 cm <sup>-1</sup>
1455 cm <sup>-1</sup>	1461 cm <sup>-1</sup>
1615 cm <sup>-1</sup>	1613 cm <sup>-1</sup>
3352 cm <sup>-1</sup>	3340 cm <sup>-1</sup>

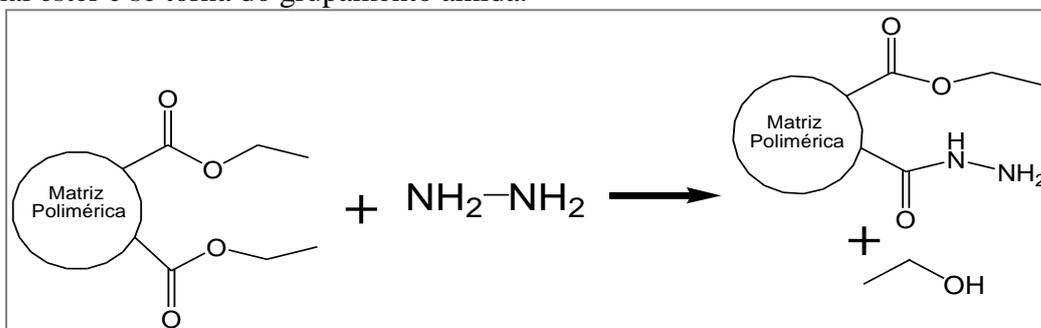
Ao relacionar a posição das bandas descritas anteriormente, foi constatado que os espectros referem-se a mesma substância, que corresponde ao hidrato de hidrazina.

Para determinar a eficiência do processo de modificação química do poli(acrilato-co-divinilbenzeno) pelo hidrato de hidrazina, confrontou-se o espectro de FTIR anterior e sucessor ao processo. Na Figura 5, o espectro constata o surgimento de uma nova banda em  $1653\text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença de carbonila do grupamento funcional amida. O não desaparecimento da banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$  aponta para uma conversão incompleta dos grupamentos ésteres, pertencentes ao acrilato.



**Figura 5.** Comparação entre os espectros (A) poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) e (B) do poli(acrilato de etila-co-divinilbenzeno) após modificação química com hidrato de hidrazina.

A figura 6 representa o esquema reacional do processo de modificação química da matriz polimérica com o hidrato de hidrazina, mostrando que a carbonila deixa de ser do grupamento funcional éster e se torna do grupamento amida.



**Figura 6.** Reação do processo de modificação da matriz polimérica com a hidrazina, onde a carbonila deixa de ser do grupamento funcional éster e se torna do grupamento amida.

## CONCLUSÃO

O processo de polimerização em suspensão com a fixação de maghemita *in situ* demonstrou-se viável, devido ao alto rendimento obtido, além das propriedades magnéticas caracterizadas pelo teor de ferro e força magnética.

O perfil morfológico observado pelo MEV deste copolímero apresentou resultados satisfatórios, devido a integridade das esferas e a presença de material magnético.

O processo de síntese do reagente para a hidrazinólise mostrou ser eficaz, visto que o hidrato de hidrazina obtido, após as etapas de destilação apresentou pureza suficiente para que a modificação ocorresse.

Por fim, a modificação da matriz pelo hidrato de hidrazina foi efetiva. No entanto foi necessário um longo tempo de reação (144 horas) para que esta conversão ocorresse de forma incompleta.

## AGRADECIMENTOS

Ao IFRJ, *campus* Nilópolis e ao CNPq pelo financiamento. Ao Laboratório de Microscopia pelo uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com EDS acoplado.

## REFERÊNCIAS

- CASTANHARO, J. A.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S.; COSTA, M. A. S.; SILVA, M. R.; OLIVEIRA, M. G. Preparação e caracterização de microsferas poliméricas à base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 22(3), 303-309, 2012.
- CHEMINAT, A. *et al.* Use of polymeric nucleophiles for the selective binding and removal of methylene-butyrolactone allergens from complex mixtures. **Tetrahedron Letters**, 21(7), 617,1980.
- COSTA, R. C.; SOUZA JÚNIOR, F. G. Preparo de nanocompósitos de maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 24(2), 243-249, 2014.
- FERNANDES, J. L. **Reduções utilizando boroidreto suportado em polímero**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2007.
- FORMIGA, W. J. F.; SILVA, M. R.; OLIVEIRA, M. G. Microsferas poliméricas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno com morfologia casca e núcleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 23(2), 262-269, 2012.
- KALDOR, W. S.; SIEGEL, M. G. Combinatorial chemistry using polymer-supported reagents. **Current Opinion in Chemical Biology**, 1(1), 101-106, 1997.
- OLIVEIRA, A.V.B. **Síntese e aplicação de resina sequestradora de aldeídos e cetonas em soluções**. 2015. 125f. Dissertação (mestrado em ciências). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- PEDROSA, M. S. **Desenvolvimento de reagentes para extração por fase sólida influência de espaçadores em matriz macroporosa**. 1994. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.
- SDBS, Spectral Database for Organic Compounds. Disponível em:<[http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdfsno=2784](http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdfsno=2784)>. Acessado em: 26 jun. 2017.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2000, 496 p.