

Síntese de resinas complexantes à base de copolímeros de estireno e divinilbenzeno via reação de Arbuzov.

Priscila Ferreira de Oliveira Bertolani¹ (IC), Viviane Gomes Teixeira^{1*} (PQ), João Batista Neves da Costa¹ (PQ)

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química – BR 465, km 7 Seropédica – RJ – CEP 23851-970 vgomes@ufrj.br

Resinas complexantes, Reação de Arbuzov, complexantes fosforados

Introdução

Dentre as técnicas mais utilizadas para a separação de espécies metálicas em solução, a cromatografia de extração se destaca devido à sua alta eficiência. Nesse método, são utilizados suportes poliméricos nos quais são impregnados agentes complexantes líquidos ou são imobilizados quimicamente grupos complexantes adequados para cada tipo de separação. Os grupos fosforados são alguns dos mais utilizados quando se almeja a separação de cátions considerados ácidos duros, como, por exemplo, os de terras raras¹. A imobilização de grupos fosforados em copolímeros de estireno e divinilbenzeno pode seguir uma rota de substituição nucleofílica quando esses materiais são previamente clorometilados. Entretanto, devido à insolubilidade do polímero reticulado, suas reações de modificação são, muitas vezes, restritas à superfície mais externa do material. O uso de solventes adequados facilita o acesso do meio reagente ao interior do polímero². O objetivo desse trabalho é avaliar a presença de solventes variados no rendimento da reação de Arbuzov entre o fosfito de trietila e um copolímero de estireno e divinilbenzeno clorometilado.

Resultados e Discussão

Para este estudo foi escolhido um terpolímero de estireno, divinilbenzeno e clorometilestireno contendo um teor de grupos clorometila igual a 1,483 mmol g⁻¹ e com boa capacidade de inchamento no solvente acetonitrila. Essa última característica favorece a acessibilidade do meio reagente ao substrato polimérico e, portanto, a ocorrência da reação. O polímero foi submetido à reação de Arbuzov com fosfito de trietila puro ou em soluções com acetonitrila (AN), tetrahydrofurano (THF) ou N,N-dimetilformamida (DMF). Para o acompanhamento da reação, foram realizadas titulações potenciométricas do íon cloreto derivado da reação de quaternização da piridina com os grupos clorometila residuais e análise por espectroscopia na região do infravermelho da resina modificada. Verificou-se que a reação apresentou um rendimento de 61,5% quando realizada em

presença do fosfito de trietila puro, por um período de 24 h a 75°C. Quando se utilizou a temperatura de refluxo do reagente puro, durante 1h30min, obteve-se um rendimento de 27,3% de substituição.

A introdução de acetonitrila como solvente na proporção de 10:1 em relação ao fosfito de trietila, desfavoreceu a reação, que não ocorreu mesmo após 24 h sob a temperatura de refluxo da acetonitrila. A proporção de solvente foi diminuída para 1,5:1 e mesmo assim não foi observado substituição dos átomos de cloro. Optou-se então pela troca do solvente para THF, já que seu parâmetro de solubilidade (δ), igual a 9,9 (cal cm⁻³)^{1,2}, se aproxima mais daquele do poliestireno, aproximadamente 9,1 (cal cm⁻³)^{1,2}, tendo esse solvente, portanto, maior afinidade termodinâmica pelo polímero. Dessa forma, esperava-se um melhor acesso da solução reagente à rede polimérica do que aquele alcançado pelo uso da acetonitrila, cujo δ é igual a 11,9 (cal cm⁻³)^{1,2}. Entretanto, não houve melhora do rendimento. Ao contrário do que se esperava, o uso de DMF, cujo δ (igual a 12,1 (cal cm⁻³)^{1,2}) se distancia mais daquele do polímero, parece ter favorecido mais a reação, de acordo com a espectroscopia de infravermelho. Portanto, parece que a participação do solvente influencia muito mais o mecanismo da reação, devido à sua polaridade, do que o acesso da solução reagente ao polímero. Porém, um estudo mais detalhado está sendo realizado.

Conclusões

O rendimento da reação de Arbuzov usando o fosfito de trietila foi influenciado pela temperatura, tempo de reação e, principalmente, pelo uso de solventes com diferentes afinidades pelo polímero. Os solventes mais polares parecem favorecer a reação de substituição, apesar do menor grau de inchamento do polímero nesses meios.

Agradecimentos

À Nitriflex S.A, Petroflex S.A. e FAPERJ

¹ Coutinho, F. M. B.; Teixeira, V. G.; Barbosa, C. C. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 67, 781.

² Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Petrócinio, F. R. M.; Gomes, A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 951.