INSTITUTO DE QUÍMICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DA INTERAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE COM DENDRÍMEROS DE POLIPROPILENOIMINA E POLIETILENOIMINA HIPER-RAMIFICADAS

JOHN ALEXANDER ALZATE CASTILLO.

Versão corrigida

DATA DE DEPÓSITO: 21 – 03 - 2019
São Paulo

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

A478e

Alzate, John Alexander
ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DA INTERAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE COM DENDRÍMEROS DE POLIPROPILENOIMINA E POLIETILENOIMINA HIPER-RAMIFICADAS / John Alexander Alzate. - São Paulo, 2019.
202 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Santos , Paulo Sergio

1. complexos poliamina-SO2. 2. absorventes SO2. 3. Espectroscopia Raman . I. T. II. Santos , Paulo Sergio , orientador.

JOHN ALEXANDER ALZATE CASTILLO

ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DA INTERAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE COM DENDRÍMEROS DE POLIPROPILENOIMINA E POLIETILENOIMINA HIPER-RAMIFICADAS

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em ciencias (Química)

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Santos

São Paulo

2019

A minha filha,

Porque só sua existência e o detonante de

minha felicidade, de meu esforço e de minha vontade de

procurar o melhor para ela.

Por ter aguentado todo esse tempo longe sem

deixar que meu sorriso acabasse

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Gianluca Camillo Azzellini e Paulo Sérgio Santos

Aos meus amigos e colegas Julie Gaitan, Adrian Kreuz, Jocasta Avila, Fernanda Carli, Fernando Lepre, Felipe Faria, Isabela Pires

Aos membros dos grupos de pesquisa: Laboratório de compostos porfirínicos e dendriméricos (LCPD), Laboratorio de espectroscopia molecular (LEM) e laboratorio de Química Inorgânica Sintética e Estrutural: Bioinorgânica e Metalofármacos (LAQISE-BIMET)

Aos funcionários do Instituto de quimica (IQ) e da central analítica

À minha família

Ao CAPES

À Universidade de São Paulo

Most people say that it is the intellect which makes a great scientist.

They are wrong: it is character.

Albert Einstein

I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.

Marie Curie

The most useful science is the one whose fruit is the most communicable.

Leonardo Da Vinci.

ÍNDICE

ÍNDICE 8
Índice de figuras 10
Índice de tabelas 12
Abreviações 14
Resumo 15
CAPÍTULO 1 17
INTRODUÇÃO 17
1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E COMPLEXOS MOLECULARES 17
Espectroscopia Raman e Infravermelho 18
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO 21
EFEITO RAMAN-ESPALHAMENTO INEÁSTICO DE LUZ 22
EFEITO RAMAN RESSONANTE 27
TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E EFEITO RAMAN RESSONANTE 28
PRÉ-RESSONÂNCIA 30
ESPECTROSCOPIA ELETRONICA E ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE COMPLEXOS MOLECULARES 31
DIÓXIDO DE ENXOFRE COMO ÁCIDO DE LEWIS 32
COMPLEXOS MOLECULARES DE SO_2 33
MOLÉCULAS COM VÁRIOS CENTROS ELÉTRON DOADORES 36
2. DENDRÍMEROS 36
Aspectos gerais: 38
Síntese Divergente e Convergente 41
Convergente - poli-ariléteres: 44
Relevância/Aplicações 46
Polietilenoiminas (PEI) 48
Relevância/Aplicações 50
Dióxido de carbono (CO_2) 51
Dendrímeros/PEI e Sistemas Gasosos (CO_2 e SO_2) 57
Dióxido de enxofre (SO_2) 58
3. Propriedades espectroscópicas 60
Dióxido de enxofre 60
Aminas alifáticas 60
Bibliografia 62
4. Objetivos 70
CAPÍTULO 2 71
5. Estudo da Interação entre Dióxido de Enxofre e Poliaminas 71
Considerações Gerais 71
Nomenclatura 74
PARTE EXPERIMENTAL 75
Equipamentos 75
Reagentes 76
Sínteses 77
Metilação das poliaminas [70],[71] 77
Estudo da Interação SO_2 – Poliaminas 78
i) Gotejamento de SO_2 líquido diretamente sobre a poliamina: 78
ii) Borbulhamento de SO_2 em uma solução da poliamina: 79
RESULTADOS E DISCUSSÃO 79

Metilação das poliaminas 79
Estudo da Interação SO_2 – Poliaminas 92
Caracterização do sólido obtido do borbulhamento de SO_2 em solução das poliaminas 93
Estudo da interação SO_2 com Poliaminas Metiladas (PPI_DendMe) 110
Interação de SO_2 com PEIb 116
Considerações Gerais da Interação de SO_2 com as Poliaminas 122
Quantificação da interação de SO_2 com as Poliaminas 125
Análises termogravimétricas (TGA- MS) 128
Análises termogravimétricas sistemas PPI_Dend 128
Análises termogravimétricas sistemas PEIb 135
Bibliografia: 138
CAPÍTULO 3 142
Estudo da Interação entre Dióxido de Enxofre e Poliaminas em Polímeros Mistos com Ácido Poliacrílico (PAA) 142
Considerações Gerais 142
Sistemas PAA - Poliaminas 143
Sistemas PAA - HMTA 145
Nomenclatura 146
Parte Experimental 147
Equipamentos 147
Reagentes 147
Sínteses 149
Sínteses de Polímeros de Ligação Cruzada entre PAA e Poliaminas 149
a) Sínteses com cloreto de tionila [111]. 149
Estudo das proporções entre PAA e PPI-G1 150
Sínteses do Polímero de Ligação Cruzada entre PAA e PPI-G3 152
Sínteses do Polímero de Ligação Cruzada entre PAA e PEIb 152
Sínteses de Polímeros entre PAA e HMTA 152
Estudo da Interação entre os Polímeros de Ligação Cruzada e SO_2 152
Resultados e Discussão 154
Sínteses de Polímeros de Ligação Cruzada entre PAA e PPI-G1 154
Formação do Poli-Cloreto de Ácido 154
Reação direta entre o ácido carboxílico e a amina primária 156
Sínteses de Polímeros Mistos entre PAA e PPI-G2 e PPI-G3 165
Sínteses de Polímeros de Ligação Cruzada entre PAA e PEIb 167
Sínteses de Polímeros Mistos entre PAA e HMTA 170
Interação de SO_2 com os polímeros de ligação cruzada PAA@PPI_Dend 174
Interação de SO_2 com polímero misto PAA@PEIb 178
Interação de SO_2 com polímero misto PAA@HMTA 182
Quantificação da Interação de SO_2 com os Polímeros Mistos 184
Interação com SO_2 Líquido 185
Interação com SO_2 Gasoso 186
Comparação da Interação de SO_2 com as Poliaminas e com os Polímeros Mistos 187
Testes de Reversibilidade de Incorporação de SO_2 188
Bibliografia: 190
6. Sumário/Conclusões capitulo 2 192
7. Sumário conclusões Capítulo 3 197

Índice de figuras

Figura 1 Espectro de absorção do iodo na região do visível **p.18**
Figura 2 Curvas de potencial de morse para o iodo **p.19**
Figura 3 Esquema de transições vibracionais (IR e Raman) e vibrônicas (UV-Vis) **p.24**
Figura 4 Espectro Raman ressonante vapor de iodo com excitação em 514nm **p.25**
Figura 5 Estrutura do complexo molecular da trimetil amina com SO_2 **p.34**
Figura 6 Representação esquemática de uma estrutura dendrimérica. **P. 38**
Figura 7 Gerações G1 →G5 de dendrímeros de polipropileno-imino **p.39**
Figura 8 Estrutura de um dendrímero poliamido-amina (PAMAM) **p.40**
Figura 9 Esquema representativo dos métodos divergente e convergente da síntese de dendrímeros. Figura da referência **p.43**
Figura 10 Esquema reacional da síntese divergente de PPI. Etapas A e B representam a obtenção do dendrímero; etapas C e D reações incompleta/competitiva **p.43**
Figura 11 Esquema de obtenção de G1-dendron haleto de ariléter (G1-Br). **P.45**
Figura 12 Elaboração de dendrons e dendrímero poli-benzil éter pelo método convergente **p.46**
Figura 13 Estrutura de PEIs: Ramificada (A); Linear (B) **p.48**
Figura 14 Esquema de polimerização PEIs ramificadas **p.49**
Figura 15 Esquema de polimerização por apertura de anel.1**p.49**
Figura 16 Esquema de polimerização por apertura de anel.2**p.50**
Figura 17 Esquema de reação válido para aminas primárias e secundárias com CO_2.**p.51**
Figura 18 Esquema de reação aminas terciarias com CO_2 **p.52**
Figura 19 Estrutura 3ª Geração poli-melamina dendrimérica funcionalizada em SAB-15 **p.55**
Figura 20 Estrutura nanoparticulas melanina-piperazina **p.56**
Figura 21 Polímero de ligação cruzada com dendrímero de PAMAM **p.57**
Figura 22 Estruturas dos dendrímeros de polietileno-imina com terminação amina primária **p.72**
Figura 23 Estrutura da polietileno-imina ramifica **p.73**
Figura 24 Estrutura do dendrímero de polietileno-imina alquilado com terminação dimetil-amina **p.74**
Figura 25 Imagem do dedo frio e tubo de Absorção **p.78**
Figura 26 Mecanismo da alquilação de aminas pelo método Escheweiler-Clarke (www.name-reaction.com/eschweiler-clarke-reaction) **p.80**
Figura 27 Espectros de RMN H^1 para PPI-G1 (vermelho) em D_2O e produto de metilação PPI-G1Me (azul) em $CDCl_3$. **P.81**
Figura 28 Espectros Raman para PPI-G1 (preto) e produto metilado, PPI-G1Me (vermelho). **P.83**
Figura 29 Espectros de RMN H^1 para PPI-G2 (vermelho) em D_2O e produto metilado PPI-G2Me (azul) em $CDCl_3$. **P.84**
Figura 30 Espectros Raman para PPI-G2 (preto) e produto metilado, PPI-G2Me (vermelho).**p.85**
Figura 31 Espectros de RMN H^1 para PPI-G3 (vermelho) em D_2O e produto metilado PPI-G3Me (azul) em $CDCl_3$ **p.86**
Figura 32 Representação esquemática de alquilação parcial na superfície de PPI-G3 **p.87**
Figura 33 Espectros de Raman para PPI-G3 (preto) e produto metilado, PPI-G3Me (vermelho). **P.88**
Figura 34 Espectros de RMN H^1 para PEIb (vermelho) em D_2O e produto metilado PEIbMe (azul) em $CDCl_3$.**p.91**
Figura 35 Espectro Raman para PPI-G2 com laser de 1064nm **p.94**
Figura 36 Espectro Raman de SO_2 líquido **p.96**
Figura 37 Espectros Raman dos PPI_Dend obtidos após tratamento com SO_2 (PPI-G_nSO_2) com laser de 1064mn **p.96**

Figura 38 Esquema da Interação de SO_2 com diaminas na presença de água. Formação de HSO_3^- (irreversível) e H_2SO_3 (reversível) **p.98**
Figura 39 Esquema da Interconversão entre espécies de S(IV) em solução aquosa **p.101**
Figura 40 Espectro Raman PPI-G2-SO_2 com laser de 1064nm **p.105**
Figura 41 Espectro Raman PPI-G1-SO_2 com laser de 1064nm **p.108**
Figura 42 Espectro Raman PPI-G2 (preto); PPI-G2Me (vermelho) **p.110**
Figura 43 Espectro Raman PPI-G2Me **p.112**
Figura 44 Espectros Raman PPI-G2Me e dos PPI_DendMe após reação com SO_2 **p.113**
Figura 45 Espectro Raman de PEIb laser 1064 nm **p.116**
Figura 46 Espectro Raman do PEIb.SO_2 com laser de 1064nm **p.118**
Figura 47 Espectros Raman de PEIbMe e PEIbMe-SO_2 Excitação com laser 1064nm **p.120**
Figura 48 TGA de PPI-G1 (preto) e PPI-G1-SO_2 (vermelho) **p.128**
Figura 49 Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z. PPI-G1 (preto); PPI-G1-SO_2 (vermelho) **p.129**
Figura 50 TGA de PPI-G2 (preto) e PPI-G2-SO_2 **p.130**
Figura 51 Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z. PPI-G2 (preto); PPI-G2-SO_2 (vermelho) **p.130**
Figura 52 TGA de PPI-G3 (preto) e PPI-G3-SO_2 **p.131**
Figura 53 Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z PPI-G3 (preto);PPI-G3-SO_2 (vermelho) **p.132**
Figura 54 TGA de PEIb (preto) PEIb-SO_2 (vermelho) **p.135**
Figura 55 Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z de PEIb (preto) e PEIb-SO_2 (vermelho) **p.136**
Figura 56 Esquema Formação de polímero de ligação cruzada entre dendrímero de primeira geração (PPI-G1) e poliácido acrílico (PAA). **p.143**
Figura 57 Esquema Formação de redes entre PAA e PPI-G1. **p.144**
Figura 58 Estrutura HMTA **p.145**
Figura 59 Esquema Estruturação supramolecular de PAA mediada por HMTA **p.145**
Figura 60 Esquema Abertura de anel de HMTA pela reação com ácido carboxílico **p.146**
Figura 61 Foto de Tubo de absorção em U **p.155**
Figura 62 Foto do Dedo frio e tubo de Absorção **p.154**
Figura 63 Espectro infravermelho do polímero PAA@PPI-G1 (vermelho) sintetizado segundo o procedimento geral e PAA (preto). **p.158**
Figura 64 Processo ácido-base de PPI-G1 ligado à PAA. Por simplificação apenas alguns grupos -COOH do PAA são representados **p.161**
Figura 65 Espectro infravermelho de PPI-G1 **p.162**
Figura 66 Espectro infravermelho dos polímeros PAA@PPI-G2 (preto) e PAA@PPI-G3 (vermelho) **p.165**
Figura 67 Espectro infravermelho dos polímeros PAA (preto) e PAA@PEIb (vermelho) **p.168**
Figura 68 Espectro infravermelho dos polímeros PAA (preto) e PAA@HMTA (vermelho) **p.170**
Figura 69 Estabilização de HMTA na cadeia de PAA pela formação de “sal” decorrente do processo ácido – base. **p.173**
Figura 70 Espectro Raman de PPA@PPI-G1 (preto) e PPA@PPI-G1/SO_2 (vermelho) **p.175**
Figura 71 Espectro Raman de PPA@PEIb (preto) e PPA@PEIb/SO_2 (vermelho) **p.178**
Figura 72 Espectro Raman de PPA@HMTA (preto) e PPA@HMTA/SO_2 (vermelho) **p.182**

Índice de tabelas

TABELA I DESLOCAMENTOS *QUÍMICOS PPI_DEND* (D_2O) E PPI_DENDME ($CDCL_3$) **P.89**

TABELA II COMPARAÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS PRÓTONS DO TIPO **A** E **B** NOS COMPOSTOS INVESTIGADOS PPI_DEND (D_2O), PEIB (D_2O), PPI_DENDME ($CDCL_3$) E PEIBME ($CDCL_3$) **P.92**

TABELA III FREQUÊNCIAS RAMAN COM AS INTENSIDADES RELATIVAS E ATRIBUIÇÕES PARA PPI-G2 **P.94**

TABELA IV FREQUÊNCIAS DAS NOVAS BANDAS DOS SÓLIDOS OBTIDOS APÓS PASSAGEM SO_2(G) EM SOLUÇÕES DOS PPI_DEND **P.97**

TABELA V DADOS DE $\nu_S(SO_2)$ EM ALGUNS COMPLEXOS COM AMINAS E DESLOCAMENTO $\Delta\nu_S$ EM RELAÇÃO À $\nu_S(SO_2)$ PARA SO_2 GASOSO (1150 CM^{-1}) **P.98**

TABELA VI MODOS DE VIBRAÇÃO E RESPECTIVAS FREQUÊNCIAS DE SO_2 E DO COMPLEXO SO_2•H_2O **P.102**

TABELA VII ATRIBUIÇÕES PARA ESPÉCIES DERIVADAS DA INTERAÇÃO DE SO_2 E ÁGUA. **P.103**

TABELA VIII ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS RAMAN (CM^{-1}) COM INTENSIDADES RELATIVAS EM PARÊNTESIS **P.109**

TABELA IX FREQUÊNCIAS E ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS IR E RAMAN PARA PPI-G2ME **P.112**

TABELA X ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS RAMAN (CM^{-1}) COM INTENSIDADES RELATIVAS EM PARÊNTESIS **P.115**

TABELA XI ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS (CM^{-1}) PARA PEIB **P.117**

TABELA XII ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS (CM^{-1}) COMPARATIVAS DE PEIB E DE PEIB-SO_2 **P.119**

TABELA XIII ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS PARA OS SISTEMAS PEIBME E PEIBME-SO_2 **P.122**

TABELA XIV VALORES DE PK_N PARA PPI-G1 μ= 0,5 M **P.124**

TABELA XV ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE POR GRAMA (G) DAS POLIAMINAS **P.125**

TABELA XVI DADOS DA COMPOSIÇÃO DOS PPI_DEND POR GRAMA DE POLIAMINA **P.126**

TABELA XVII RELAÇÃO DE MMOLS SO_2/G DE POLIAMINA **P.126**

TABELA XVIII DADOS DE DECOMPOSIÇÃO ACOPLADOS COM DETECÇÃO DE 64 M/Z **P.132**

TABELA XIX CONDIÇÕES DE REAÇÃO ENTRE PAA E PPI-G1 **P.150**

TABELA XX RELAÇÕES MOLARES E DE GRUPOS FUNCIONAIS ENTRE PPI-G1 E PAA **P.151**

TABELA XXI FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA@PPI-G1 E PAA **P.159**

TABELA XXII FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA@PPI-G2 E PAA@PPI-G3 **P.166**

TABELA XXIII FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA@PEIB E PAA@PPI-G3 **P.169**

TABELA XXIV FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA E PAA@HMTA **P.171**

TABELA XXV FREQUÊNCIAS RAMAN E ATRIBUIÇÕES PARA PPA@PPI-G1 E PPA@PPI-G1/SO_2 **P.176**

TABELA XXVI FREQUÊNCIAS E ATRIBUIÇÕES PARA PPA@PPI-G1 E PPA@PPI-G1/SO_2 **P.179**

TABELA XXVII FREQUÊNCIAS E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO RAMAN PARA PPA@HMTA E PPA@HMTA/SO_2 **P.183**

TABELA XXVIII ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE POR GRAMA (G) DAS POLIAMINAS **P.185**

TABELA XXIX ABSORÇÃO DE SO_2 GASOSO COM AS POLIAMINAS E COM OS POLÍMEROS MISTOS **P.187**

ABREVIAÇÕES

AcpFBz ácido *p*-fluoro benzoico

AcpNO2Bz ácido *p*-nitro benzoico

ADN ácido desoxirribonucleico

CT transferência de carga (charge transfer)

CTC complexo de transferência de carga

FT transformada de Fourier

FTIR infravermelho com transformada de Fourier

G1 geração 1

G2 geração 2

G3 geração 3

HMTA hexametilenotetramina

HOMO orbital molecular mais alto ocupado (high ocuped molecular orbital)

HQ hidroquinone

IR infravermelho

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada

LUMO orbital molecular mais baixo no-ocupado (low unocuped molecular orbital)

Me metil

PAA Poli ácido acrílico

PE ponto de ebulição

PEIb poli etileno imina ramificado (branched)

PPI poli propileno imina

PPI G1 poli propileno imina geração 1

PPI G2 poli propileno imina geração 2

PPI G3 poli propileno imina geração 3

ppm partes por milhão

UV-Vis ultravioleta-visível

RESUMO

Alzate, J. A. **ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DA INTERAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE COM DENDRÍMEROS DE POLIPROPILENOIMINA E POLIETILENOIMINA HIPER-RAMIFICADAS** 2019. 202p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Quimica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho investiga a interação de dióxido de enxofre com poliaminas dendriméricas de primeira, segunda e terceira geração, visando o uso desses sistemas na captação do SO_2. Dado que essas espécies são estruturalmente muito mais complexas que as aminas simples monoméricas cujos complexos moleculares com SO_2 foram detalhadamente investigados por várias décadas, não é possível fazer previsões simples do comportamento das mesmas. De fato, a enorme viscosidade e baixa solubilidade desses dendrímeros é uma dificuldade para a incorporação do SO_2 no meio de reação de onde se isolam os sólidos gelatinosos em cujo espectro Raman se detecta a presença de bandas características de espécies HSO_3^-/SO_3^{2-} e nenhuma evidência do complexo molecular. Para entender melhor os detalhes dessa interação diversas estratégias foram adotadas:

- A metilação completa das poliaminas que resultou na interação com SO_2 na presença do complexo molecular juntamente com HSO_3^-/SO_3^{2-}.
- A fixação das poliaminas na rede polimérica de PAA que resultou na formação de polímeros mistos de PAA-poliaminas.
- Uso de HMTA na forma do polímero PAA-HMTA pois a molécula de HMTA simula a microestrutura das poliaminas e a interação do HMTA com SO_2 é bem conhecida.

A análise dos dados de espectroscopia Raman e da análise térmica indica a importância da presença de agua na interação do SO_2 com as poliaminas e, a importância da fixação das mesmas em matrizes poliméricas para aumentar a eficiência de absorção do SO_2.

Palavras-chave: Complexos poliaminas-SO_2, absorventes de SO_2, espectroscopia Raman

ABSTRACT

Alzate, J. A. **RAMAN SPECTROSCOPIC STUDY OF THE INTERACTION OF SULFUR DIOXIDE WITH HYPER-BRANCHED POLYPROPYLENIMINE AND POLYETHYLENEIMINE DENDRIMERS.** 2019. 202p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Quimica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Polyamines of first, second and third generations, are supramolecular species much more complex than the simple amines whose molecular complexes with SO_2 were investigated in great detail. A straightforward prediction of their interaction with SO_2 can not be made. In fact, the very high viscosity and very low solubility of such species present one of the difficulties for the incorporation of SO_2. The obtained material is a gelatinous solid whose Raman spectrum shows the unequivocal presence of $HSO3^-/SO_3^{2-}$ and no evidence of the molecular complex. For better understand the details of the interaction several strategies were adopted:

- The complete methylation of the polyamines that results in the presence of the molecular complex, together with the HSO_3^-/SO_3^{2-} species.
- The fixation of the polyamines in a polymeric network of PAA that resulted in mixed polymers PAA-Polyamine.
- The use of PAA-HMTA polymer, since HMTA simulates the local microstructure of the polyamine dendrimers, and the HMTA interaction with SO_2 is well understood.

The analysis of the data from Raman spectroscopy and thermal analysis indicates the important role of the presence of water in the interaction of SO_2 with the dendrimeric polyamines. In addition the transformation of such species in mixed polymers with PAA leads to an increased efficiency in the fixation of SO_2

Keywords: Polyamines -SO2 complexes, SO2 absorbers, Raman spectroscopy

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E COMPLEXOS MOLECULARES

Diversas técnicas espectroscópicas tem sido utilizadas no estudo de complexos moleculares, tais como a espectroscopia eletrônica de absorção e emissão, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), e espectroscopia vibracional Raman e infravermelho, dentre outras. A espectroscopia vibracional tem sido, sem dúvida a técnica mais largamente utilizada pela universalidade de aplicações e pela relação direta entre os parâmetros espectrais e a natureza das ligações químicas envolvidas na formação dos complexos moleculares. No entanto, é muito importante entender de forma mais aprofundada os seus fundamentos, para que se possa interpretar corretamente os dados experimentais, e adicionalmente estender a sua utilidade pelo uso acertado de outras técnicas, em especial da espectroscopia eletrônica na região do visível e ultravioleta. De fato, a apresentação tradicional feita na maioria dos textos de espectroscopia molecular, onde espectroscopia eletrônica e espectroscopia vibracional aparecem como técnicas que envolvem fundamentos totalmente independentes é muito limitada, e até mesmo conceitualmente incorreta. Isso se torna crítico no caso da espectroscopia Raman ressonante, cuja essência envolve simultaneamente transições eletrônica e vibracionais, e que tem sido de enorme utilidade no estudo da natureza das ligações químicas em complexos moleculares [1]. Assim sendo, nos parece que uma apresentação mais aprofundada dos fundamentos das espectroscopias vibracional e eletrônica, bem como a relação desta última com o efeito Raman ressonante seria de grande utilidade no contexto do presente trabalho.

Espectroscopia Raman e Infravermelho

A origem do conceito de **estrutura molecular**, essencial para qualquer discussão a respeito da natureza das ligações químicas está no Princípio de Born-Oppenheimer, que na sua essência introduz a separação dos movimentos dos elétrons e núcleos numa molécula. Considerando por simplicidade uma molécula diatômica, como por exemplo I_2, observamos na região do espectro visível uma absorção intensa responsável pela sua cor, tanto no vapor como em solução. O espectro do vapor é mostrado na Fig.1. Para sua interpretação é essencial introduzir o conceito de estados moleculares, fundamental e excitado. Por sua vez, um **estado molecular** dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, é caracterizado por uma **curva potencial**, que nos mostra como a energia eletrônica da molécula depende da distância internuclear em cada estado molecular, como mostrado esquematicamente para uma molécula diatômica na Fig.2. É importante notar que aquilo que referimos como **distância de ligação** corresponde ao mínimo da curva potencial no estado fundamental, que só tem significado dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.

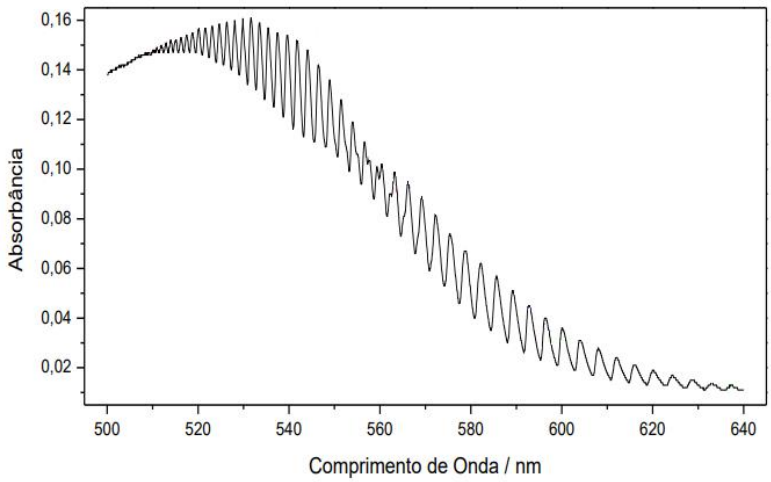


Fig1. Espectro de absorção do iodo na região do visível

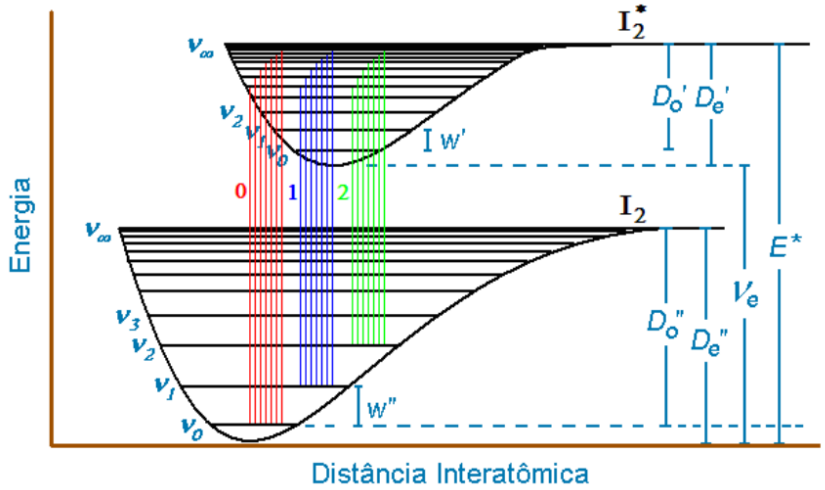


Fig2. Curvas de potencial de morse para o iodo

Outro ponto importante a ser observado na Fig.2 é que a mesma é uma representação para uma molécula diatômica, e portanto envolve apenas uma distância internuclear R. Ao considerarmos uma molécula triatômica, como por exemplo SO_2 teremos 2 distâncias internucleares, R_1 e R_2 e um ângulo SOS. Ou seja, neste caso a curva potencial se torna uma superfície em 3 dimensões. Contornamos isso representando 3 curvas potenciais como cortes ao longo de R_1, R_2 e do ângulo SOS. Fazemos isso tanto para o estado fundamental como para o estado excitado. No caso da molécula de SO_2, por uma questão da simetria molecular as curvas potenciais em função de R_1 e R_2 são idênticas. Outro ponto de suma importância diz respeito aos valores de R_{eq}, ou seja, os mínimos das curvas potenciais nos estados fundamental e excitado, que em geral serão diferentes e, em geral R_{eq} será maior no estado excitado. Considerando agora uma transição entre esses dois estados, vários pontos da maior importância se apresentam:

a) Devido a velocidade do elétron ser muito maior que a dos núcleos, durante o tempo necessário para o elétron sair do estado fundamental e chegar no estado excitado, os núcleos permanecem congelados nas suas posições, ou seja, as transições são verticais. Isso é o que nos diz essencialmente o princípio de FRANK-CONDON.

b) Para que uma transição eletrônica seja permitida, é necessário que o **momento de dipolo elétrico** da transição não seja nulo. Esta grandeza é dada pela equação abaixo

$$I_{ge} \propto \left|M_{ge}\right|^2 \qquad [1]$$

Onde

$$M_{ge} = \langle e|\mu_{ij}|g\rangle \qquad [2]$$

Onde

g e *e* são as funções de onda dos estados fundamental e excitado, respectivamente; μ_{ij} (i, j = x, y, z) é o operador do momento de dipoloeletrico.

A grandeza M_{ge} é chamada de momento de dipolo elétrico da transição eletrônica (vibrônica)

É importante notar que o momento de transição será elevado, dentre outros fatores quando a distribuição de carga nos dois estados forem bem diferentes. É o caso típico das transições de **transferência de carga,** presentes na maioria dos complexos moleculares e compostos de coordenação de metais de transição. Como o momento de transição está diretamente relacionado com a intensidade de transição, as transições de transferência de carga em geral dão origem a bandas de absorção bastante intensas na região do visível-UV do espectro eletrônico.

c) Se observarmos o espectro eletrônico do iodo na fase de vapor, vemos que a curva de absorção tem uma estrutura fina com vários sub-picos, que correspondem a transições vibracionais entre níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental para níveis vibracionais do estado eletrônico excitado, e as diferenças entre os

consecutivos sub-picos corresponde a frequência vibracional da molécula de iodo no estado excitado. Portanto, o espectro mostrado na fig.1 é na verdade um espectro **vibrônico**, ou seja, **eletrônico e vibracional** ao mesmo tempo. Isso ocorre na verdade em todos os espectros chamados de eletrônicos, com a exceção obvia de espectros atômicos. O fato dessa estrutura fina não ser observada nos espectros vis-UV da maioria das moléculas mais complicadas se deve a sobreposição de um grande número de modos vibracionais e outros mecanismos de alargamento que ocorrem em fase condensada, líquida ou sólida.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

O modelo utilizado para estudar as vibrações moleculares é o modelo do oscilador harmônico, ou seja no caso de uma molécula diatômica temos duas massas ligadas por uma mola, que faz o papel de uma ligação química. Retornando a Fig.2 podemos notar que associados a curva potencial existem vários níveis vibracionais (v=0,1,2,3...) que aparecem quando resolvemos a equação de Schrodinger para os núcleos, que numa primeira etapa estavam fixos. As transições entre esses níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental são observadas na região do infravermelho, e portanto envolvem energias muito menores que as necessárias para causar transições eletrônicas. Nesse sentido a espectroscopia no infravermelho é efetivamente uma espectroscopia vibracional, diferentemente da espectroscopia Raman que é na verdade uma espectroscopia vibrônica, e portanto conceitualmente mais complexa.

A absorção de um fóton no infravermelho vai ocorrer desde que:

a) A energia do fóton seja igual a diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição

b) Haja uma variação do momento dipolo elétrico causada pelo movimento vibracional em questão. No caso da molécula de I_2 e de quaisquer moléculas diatômicas homonucleares essa condição não pode ser satisfeita, razão pela qual não apresentam espectros vibracionais por absorção no infravermelho. Neste ponto é importante frisar que possuir um momento de dipolo elétrico nulo, como é o caso de moléculas apolares, não é impeditivo para ocorrer transições vibracionais e portanto absorção de infravermelho. É o caso por exemplo da molécula de CO_2, onde o modo vibracional que corresponde ao estiramento simétrico das duas ligações C=O não produz variação do momento de dipolo elétrico e portanto não leva a absorção de fótons no infravermelho. Por outro lado, o modo de estiramento assimétrico das ligações C=O, bem como o de deformação do ângulo O-C-O causam a variação do momento de dipolo elétrico e portanto levam a absorção no infravermelho.

EFEITO RAMAN-ESPALHAMENTO INEÁSTICO DE LUZ

Nos tratamentos mais elementares de espectroscopia vibracional as espectroscopias Raman e infravermelho são apresentadas como técnicas complementares no estudo de transições vibracionais, sendo que essa complementaridade advém do fato que as transições no infravermelho e no Raman envolvem regras de seleção diferentes, pois no caso do Raman a grandeza que deve flutuar durante a vibração é a polarizabilidade eletrônica da molécula [2]. Ainda no exemplo da molécula de CO_2, o estiramento simétrico não produz variação do momento de dipolo elétrico, mas produz variação da polarizabilidade, e portanto dá origem a uma banda Raman. Se considerássemos o modo de estiramento assimétrico ocorreria exatamente o inverso, mostrando assim o aspecto complementar. Uma visão mais

aprofundada do efeito Raman deve examinar com mais detalhe o seu mecanismo, mostrado esquematicamente na Fig.3. Experimentalmente na prática da espectroscopia Raman utiliza-se uma fonte de luz monocromática (na maioria das vezes na região do visível ou infravermelho próximo) que incide na amostra (gás ,líquido ou sólido) e como resultado da interação da radiação eletromagnética com as moléculas da amostra, a radiação resultante (radiação espalhada) mostra um deslocamento de frequência em relação a frequência da radiação antes da interação, fenômeno conhecido como espalhamento inelástico da luz, ou mais usualmente espalhamento Raman. Alguns pontos importantes a serem observados:

a) O primeiro ponto a ser levado em conta é que no espalhamento Raman **não** ocorre **absorção** do fóton, diferentemente da transição vibracional no infravermelho, que é um fenômeno de ressonância, ou seja, somente os fótons de infravermelho cujas frequências e portanto energias forem coincidentes com as diferenças de energia entre dois estados vibracionais serão absorvidos. Daí a necessidade de se utilizar uma fonte de radiação cujas frequências possam ser variadas continuamente ao incidirem na amostra, ou como se diz usualmente, faz-se uma varredura do espectro. No caso do espalhamento Raman utiliza-se como fonte de radiação uma fonte monocromática, portanto fótons de uma única frequência ou uma única energia. A probabilidade de ocorrência de espalhamento inelástico de luz é muito pequena apenas 1 fóton em ca.10^{10} fótons dá origem ao efeito Raman, o que explica a utilização hoje universal de lasers como fontes de luz na espectroscopia Raman, devido sobretudo a altíssima densidade de fótons incidindo numa área muito pequena da amostra.
b) Ainda dentro da simplicidade de uma molécula diatômica, a figura 4 mostra o espectro Raman do iodo, obtido quando a radiação em 514.5 nm atravessa tal.

Precisamos agora analisar simultaneamente as figuras 3 e 4 para correlacionar teoria e experimento. Observe-se que na Fig.4 a escala está em cm^{-1}, tal como num espectro no infravermelho. Mas a energia do fóton, é de ca.19436 cm^{-1}, portanto muito maior que a necessária para causar a transição vibracional da molécula de iodo, em ca.200 cm^{-1}, de acordo com a Fig.4. Ou seja, aquilo que normalmente registramos num espectro Raman são as diferenças de energia (ou de frequência) entre os fótons incidentes e espalhados, e esses valores correspondem as frequências vibracionais como obtidas diretamente pela absorção no infravermelho. No entanto, os mecanismos são diferentes, pois o efeito Raman é um fenômeno de **dois fótons**, onde o primeiro ao interagir com a molécula cria um **estado virtual** (não ressonante) do qual decai para um estado vibracional excitado. Ao se medir a energia do fóton espalhado obtém-se um valor menor do que a do fóton inicial, sendo que a diferença corresponde a um quantum vibracional da molécula.

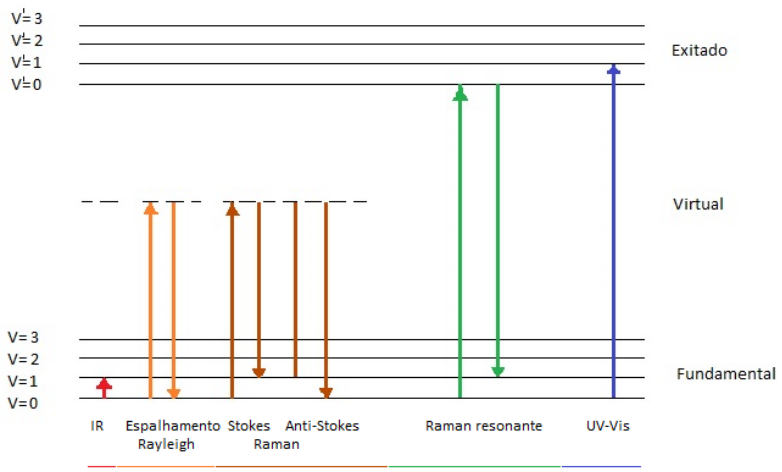


Fig3. Esquema de transições vibracionais (IR e Raman) e vibrônicas (UV-Vis)

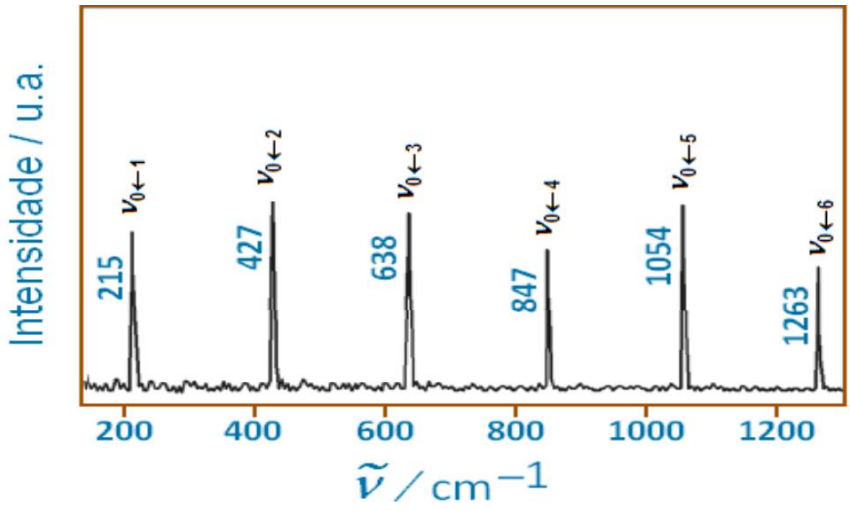


Fig4. Espectro Raman ressonante vapor de iodo com excitação em 514nm

c) Outra diferença da maior relevância diz respeito a regra de seleção para que um determinado modo vibracional seja ativo em termos de causar uma transição no espalhamento Raman: deve ocorrer uma mudança da polarizabilidade eletrônica causada pelo movimento nuclear associado ao modo em questão, ou seja, a variação da polarizabilidade eletrônica α: $\Delta\alpha$ / ΔQ deve ser não nula. Como a polarizabilidade eletrônica (Raman) e o momento de dipolo elétrico tem propriedades diferentes frente ao campo elétrico da radiação eletromagnética, as regras de seleção envolvidas são diferentes. Um outro ponto que merece a atenção no espalhamento Raman diz respeito a comparação de diversos espectros Raman de uma mesma molécula obtidos com excitações de diferentes energias. Por exemplo, ainda no caso do iodo, se obtivermos espectros excitados com a radiação em 1064nm (infravermelho próximo), e com as radiações em 514nm, 488nm e 457nm, teremos em todos os casos uma banda Raman em ca.200 cm^{-1}, pois a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado será sempre igual a frequência vibracional da molécula de iodo. Porém a intensidade dessa banda varia muito de acordo com a radiação incidente. Isso se deve a dois fatores:

a) Intensidade do espalhamento varia com a **quarta potência** da frequência da radiação espalhada, outros fatores sendo constantes, como mostrado na equação:

$$I_{Raman} \propto (v_{Raman})^4 c \qquad [3]$$

Onde C e a concentração das moléculas espalhadoras.

Ou seja, se comparamos os espectros obtidos com a radiações em 1064nm (ca.9.400 cm^{-1}) e 457nm (ca.22.000 cm^{-1}), a intensidade do último será da ordem de 30 vezes maior. Isso parece recomendar que os espectros Raman sejam obtidos com radiação do menor comprimento de onda possível, como por exemplo, usando lasers no ultravioleta. Na “prática, a teoria é outra” pois o uso de radiação UV acaba muitas vezes induzindo a emissão de fluorescência, que é ordens de grandeza mais intensa que o espalhamento Raman e acaba por encobri-lo. Além disso radiação de maior energia pode muitas vezes causar a fotólise da amostra.

b) Mesmo se descontarmos o fator de quarta potência, veremos que ainda assim a intensidade Raman continua tendo uma dependência com a energia do fóton incidente, e essa dependência pode se tornar muito significativa. Essa observação foi o ponto de partida para o estudo do fenômeno conhecido como efeito **Raman ressonante**, que ampliou consideravelmente as aplicações da espectroscopia Raman, sobretudo em sistemas moleculares envolvendo transições de transferência de carga, como e o caso de complexos moleculares **doador-aceptor**.

EFEITO RAMAN RESSONANTE

Como já foi mencionado anteriormente, a essência do espalhamento Raman é a polarizabilidade eletrônica da molécula, pois são as flutuações dessa propriedade induzidas pelas vibrações dos núcleos que dão origem ao efeito. A polarizabilidade eletrônica por sua vez depende da maior ou menor facilidade com que a densidade eletrônica das ligações químicas é alterada, e que por sua vez está associada à da maior ou menor facilidade para excitar esses elétrons. Isso implica que o efeito Raman é na verdade um efeito **vibrônico** e não apenas um efeito **vibracional**. A diferença entre o chamado efeito Raman normal (não ressonante) e o efeito Raman ressonante está na diferença em energia do fóton incidente até o primeiro estado eletrônico permitido da molécula. Ou seja, ainda usando o exemplo da molécula de iodo e voltando a Fig.1 vemos que existe uma transição eletrônica com máximo em ca.530nm, que é uma transição totalmente permitida entre o estado eletrônico fundamental para um estado excitado descrito por um orbital molecular de caráter anti-ligante, o que implica em um aumento da distância de ligação no estado excitado. Consequentemente, aqueles modos de vibração que no seu movimento fazem aumentar distância internuclear serão aqueles que no efeito Raman ressonante terão grande aumento de intensidade, como se verifica no espectro Raman ressonante do iodo, apresentado na fig.4. Apesar da molécula de iodo ser um bom exemplo para se entender alguns aspectos do efeito Raman ressonante, apresenta uma limitação intrínseca por possuir apenas um único modo vibracional. E a pergunta natural a ser feita e: no caso de moléculas mais complexas, com muitos modos vibracionais, quais serão aqueles que mostrarão maior intensificação no efeito Raman ressonante? a pergunta de 1 milhão de dólares! Para encaminhar essa questão devemos examinar com mais detalhes a relação entre as transições eletrônicas de uma molécula e a variação da polarizabilidade eletrônica molecular numa transição vibracional Raman.

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E EFEITO RAMAN RESSONANTE

Substâncias coloridas apresentam necessariamente bandas de absorção na região do visível ou UV próximo, devido a transições eletrônicas entre dois estados, sendo um deles o estado fundamental. Bandas de absorção intensas são devidas a transições totalmente permitidas.

Uma transição eletrônica entre dois estados moleculares será permitida se determinadas regras de seleção forem obedecidas. A mais rigorosa envolve o spin total dos estados eletrônicos envolvidos, ou seja, $\Delta S=0$, razão pela intensidade muito baixa de transições singlete-triplete, por exemplo. Por outro lado, o chamado **momento de dipolo elétrico de transição** deve ser não nulo, como mostra a equação 1.

A conexão entre transições eletrônicas permitidas e efeito Raman ressonante é dada pela equação 4.

$$\left[\alpha_{\rho\delta}\right]_{\kappa} = \frac{1}{h}\sum_{\nu}\frac{<j\left|(\mu_p)_e\right|\nu><\nu|(\mu_\delta)_e|i>}{\nu_{if}-\nu_0+i\tau_\nu} \qquad [4]$$

Onde

$(\mu_p)_e$ e $(\mu_\delta)_e$ são os momentos eletrônicos de transição nas direções de ρ e δ para o estado excitado ressonante (e), υ é um nível vibracional particular e ν_{if} é a frequência de transição entre os estados i e f, e ν_0 é a frequência da radiação exitante.

Baseando-se no que foi mencionado anteriormente, a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado de momento de transição do dipolo, transições eletrônicas

que obedecem a essas regras de seleção são ditas permitidas e suas intensidades vão depender das propriedades de simetria dos estados envolvidos e das diferenças de densidades de carga dos orbitais moleculares associados a esses estados. Mesmo em moléculas mais simples encontramos em geral diversas transições eletrônicas na região do visível e ultravioleta do espectro, sendo que algumas delas dão origem a bandas de absorção muito fracas e outras a bandas de absorção muito intensas. Experimentalmente se utiliza o parâmetro conhecido como absortividade molar para quantificar a intensidade associada a uma banda de absorção. Apenas a título de exemplo, uma transição eletrônica interna num íon de metal de transição (transição d-d) apresenta absortividade molar na faixa de 10-100 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, enquanto a transição de transferência de carga interna do íon MnO_4^{-1} tem um valor da ordem de 10^3, e para a transição envolvida na banda Soret de uma metaloporfirina o valor pode chegar a 10^5. São essas transições eletrônicas mais intensas que dão origem aos efeitos mais notáveis de enorme intensificação do efeito Raman, conhecido como intensificação Raman ressonante. Isso é muito importante por várias razões que discutimos a seguir. É fato muito conhecido que mesmo moléculas muito complexas apresentam espectros de absorção relativamente simples, pois a transição eletrônica mais intensa ocorre numa região espacialmente limitada, conhecida como **cromóforo** da molécula, e uma das aplicações mais importantes da espectroscopia Raman ressonante consiste em identificar o grupo cromofórico dentro de uma molécula complexa. Um caso típico é o de nitroalcanos, como por exemplo, nitrodecano $C_{10}H_{25}$-NO_2, uma molécula de 38 átomos, com 108 modos normais de vibração e portanto com um espectro Raman e infravermelho bastante complexos. O espectro vis-UV é dominado por uma banda de absorção muito intensa em ca.280 nm, que não está presente no espectro do decano, sendo portanto atribuída ao grupo NO_2, que neste caso é o cromóforo molecular. O espectro Raman deste nitro derivado obtido com diferentes linhas de excitação, por

exemplo desde 1064 nm(laser de Nd-YAG no infravermelho próximo) até ca.330 nm no UV mostra uma intensificação muito grande da banda em ca.1350 cm^{-1} em relação a todas outras bandas do espectro. A razão para isso e que o modo de vibração em ca.1350 cm^{-1} envolve quase que somente o grupo NO_2 da molécula, que é onde ocorre a transição eletrônica, que envolve a excitação de um elétron de um orbital ligante no estado fundamental para um de caráter antiligante no estado excitado, onde as distancias N-O aumentam e, consequentemente o modo vibracional que promove o aumento dessa distância será o que terá maior intensificação.

PRÉ-RESSONÂNCIA

No exemplo do nitroderivado, que mostra uma banda de absorção muito intensa em ca.280 nm, ao se comparar os espectros Raman obtidos com as excitações em 1064 nm e 457 nm, por exemplo, verificamos que a banda atribuída ao modo de estiramento simétrico do grupo NO_2, em ca.1350 cm^{-1} é muito mais intensa em 457 nm, apesar deste comprimento de onda ainda estar muito longe de 280 nm, que é o máximo de absorção, onde teríamos então uma situação de ressonância. Ocorre que na expressão da intensidade Raman existe um termo que entra no denominador, chamado de **denominador de ressonância** $\mathbf{1 / \nu_{if}-\nu_o}$, onde ν_o e a frequência da linha de excitação e ν_{if} corresponde a frequência da transição eletrônica do grupo cromofórico, no caso o grupo NO_2. É esse denominador que faz com que a intensidade aumente continuamente a medida que nos aproximamos do máximo de absorção. No caso de transições muito intensas a intensificação pode ser significativa mesmo longe do máximo de absorção, o que é conhecido como efeito PRÉ-RESSONANTE.

Uma outra situação muito interessante ocorre no caso de cromóforos mais estendidos, como no exemplo típico dá *p*-nitroanilina, onde temos dois substituintes,

NH_2 e NO_2 em posição *para* ligados num anel aromático, ou seja, um grupo elétron-doador (NH_2) e um grupo elétron aceitador(NO_2) ligados a um esqueleto molecular (anel aromático) com um sistema *pi* delocalizado. Ocorre então uma transição de transferência de carga muito intensa e num comprimento de onda bem maior que no caso anterior, envolvendo um nitroalcano. Além disso o grupo cromofórico e agora mais estendido, envolvendo as ligações C-N, N-O e as ligações C-C do anel. A comparação dos espectros Raman ressonante de *orto, meta* e *para* nitro-anilinas permite constatar os efeitos de extensão do grupo cromofórico nessas moléculas, e seus efeitos na eficiência da transferência de carga intramolecular.

ESPECTROSCOPIA ELETRONICA E ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE COMPLEXOS MOLECULARES

O interesse no estudo de espécies formadas a partir de interações bem mais fracas que aquelas que originam as ligações covalentes tem uma longa história. A observação de que soluções de iodo em diversos solventes apresentam cores diferentes foi um dos pontos de partida que culminou com as ideias de **Mulliken** de complexos **doador-aceptor** [3], formalizada em termos da teoria de orbitais moleculares. Em particular chama a atenção a grande mudança de cor quando comparamos uma solução de iodo em hexano, por exemplo, com a de uma solução em trietilamina, cujo espectro na região do visível –UV mostra um grande deslocamento da banda de absorção, além de uma grande intensificação. A racionalização feita a partir de um estudo sistemático dos espectros eletrônicos de diversos sistemas investigados levou a ideia de classificar as espécies envolvidas como **ácidos e bases de Lewis**, ou seja, aceitadores e doadores de par de elétrons e consequentemente de diferentes graus de **transferência de carga**. Outro pesquisador que muito contribuiu nesse contexto foi **Pearson** que

introduziu a ideia de **donor number e acceptor number** [4]. Na literatura encontramos alternativamente as denominações complexos moleculares, complexos doador-aceptor e adutos entre outras para designar as espécies formadas, desde as mais estáveis que podem ser facilmente isoladas, até aquelas resultantes de interações muito fracas, como e o caso de complexos de van der Waals. Dentre as inúmeras técnicas que tem sido empregadas no estudo de complexos moleculares, tais como cristalografia de raios X, nos casos em que o complexo possa ser isolado e cristalizado, espectroscopia de NMR, métodos calorimétricos, etc., destacam-se a espectroscopia eletrônica (vis-UV) e a espectroscopia vibracional Raman e infravermelho. A universalidade dessas últimas se deve a aplicabilidade das mesmas para complexos fracos e fortes, no estado sólido, gasoso ou líquido. No contexto da presente tese essas foram as técnicas empregadas na maior parte das vezes.

DIÓXIDO DE ENXOFRE COMO ÁCIDO DE LEWIS

A molécula de SO_2 é uma espécie molecular detalhadamente investigada por diversas técnicas espectroscópicas, tais como espectroscopia de micro-ondas, espectroscopia vibrônica e espectroscopia vibracional [5], daí resultando a determinação bastante precisa dos seus parâmetros moleculares como distâncias e ângulo de ligação e momento de dipolo elétrico. Métodos de química quântica molecular fornecem detalhes da distribuição de carga tanto no estado fundamental como em diversos estados excitados, o que possibilita a simulação espectral com bastante precisão [6]. Seu elevado momento de dipolo elétrico, de 1,62 debye, a facilidade de sua liquefação (ponto de ebulição de -10°C) tem levado a sua utilização como excelente solvente para sais, muitos dos quais muito pouco solúveis ou hidrolisáveis na água. A descrição de sua estrutura eletrônica através da teoria de orbitais moleculares nos mostra que SO_2 pode atuar tanto ácido ou como base de Lewis. Complexos de SO_2 com

metais de transição são exemplos do seu comportamento como base de Lewis, que tem interação com o metal via o átomo de oxigênio ou o de enxofre e como ligante monodentado ou bidentado, ou mesmo em ponte [7][8]. Alternativamente, o SO_2 pode se comportar como ácido de Lewis frente a bases orgânicas, principalmente aminas e N-heterocíclicos, formando complexos moleculares de variado grau de estabilidade. Foi esse comportamento que levou a um enorme interesse no estudo dessas espécies, tanto do ponto de vista de reatividade como estrutural [9][10][11]. Por outro lado a presença de SO_2 em concentrações crescentes na atmosfera de grandes centros urbanos tem despertado cada vez mais a motivação para o desenvolvimento de métodos para a sua detecção e quantificação, bem como para sua retirada da atmosfera de maneira eficiente e economicamente viável. De fato, concentrações muito acima daquelas recomendadas por organizações internacionais como OMS, se constitui num seríssimo problema de saúde pública, dado que muitos combustíveis fósseis tais como gasolina, diesel e carvão contem enxofre, sendo portanto fontes de SO_2 na atmosfera, e tratamento do petróleo visando a redução de teor de enxofre e uma operação de alto custo e portanto não acessível a muitos países [12].

COMPLEXOS MOLECULARES DE SO_2

Os mais detalhadamente investigados envolvem a interação de SO_2 com amina, tanto alifáticas com aromáticas. Alguns exemplos particulares merecem destaque, como e o caso do complexo Trimetilamina-SO_2, isolado como sólido branco bastante estável na ausência de umidade e que teve sua estrutura determinada por cristalografia de raios X [13]. Os parâmetros geométricos são mostrados abaixo:

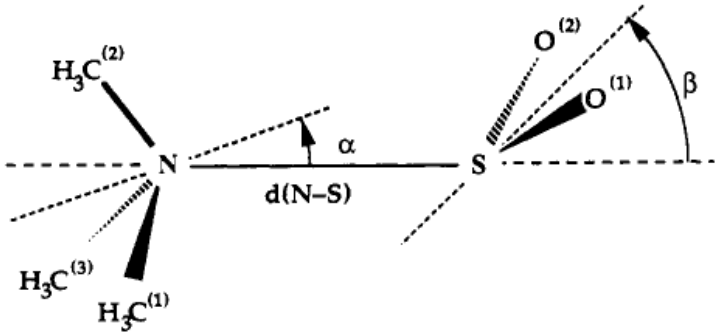


Fig5. Estrutura do complexo molecular da trimetil amina com SO_2 [13]

Outro exemplo paradigmático é o complexo de SO_2 com a N,N-Dimetilanilina, um solido laranja avermelhado, também estável na ausência da umidade. Aqui já temos um exemplo de um complexo molecular de SO_2 que apresenta cor, ou seja absorção na região do visível-UV. Tal característica abre um ponto muito importante no contexto do presente trabalho, por diversas razões. De fato, o aparecimento de cor se deve a presença de banda de absorção intensa na região do visível ou UV próximo e dessa maneira traz a oportunidade para a utilização do efeito Raman ressonante ou pré-ressonante para esclarecer a extensão do cromóforo no complexo, bem como a natureza da transferência de carga entre o SO_2 e a base de Lewis, ou seja a amina aromática, que por si já envolve uma questão de deslocalização eletrônica. Adicionalmente, devido a sua estabilidade e cor, o complexo apresenta grande interesse pela sua capacidade elevada de captação de SO_2, e possibilidade de sua quantificação [14]. E interessante neste contexto levantar a questão do grau de transferência de carga, o aparecimento de cor e a intensidade da banda de absorção a ela associada. E uma questão complexa pois, vários fatores estão envolvidos simultaneamente. De fato, mencionamos anteriormente que o complexo de SO_2 com trimetilamina, um sólido branco, e um exemplo de interação doador-aceptor muito forte com elevado grau de covalência. Vamos agora examinar um exemplo que se encontra no outro extremo, ou

seja, de interação muito fraca. Trata-se do CLATRATO de SO_2, que se forma quando SO_2 e borbulhado numa solução de hidroquinona, quando se forma um sólido amarelo, que pode ser isolado. A cristalografia de raios X mostrou que moléculas da hidroquinona através de ligações de hidrogênio formam uma estrutura tridimensional com um espaço interno vazio (gaiola), que é então ocupado pela molécula de SO_2. O trabalho de raios X mostrou que no clatrato a geometria do SO_2 não se altera quando comparada com a determinada em fase gasosa. Em um estudo posterior utilizando a espectroscopia Raman pré ressonante verificou-se que as frequências vibracionais do SO2 são muito próximas daquelas observadas em fase gasosa, mas que a intensidade do modo totalmente simétrico da molécula sofre intensificação quando a radiação excitante se aproxima da banda de absorção no UV próximo. Isto evidencia que o grau de transferência de carga no estado fundamental não é significativo ,mas ocorre no estado excitado [15]. Em resumo, os deslocamentos das frequências tanto da molécula doadora como da aceptora são evidências da transferência de carga, mas a ausência desses deslocamentos não implica a inexistência da transferência de carga no estado excitado. Um dos interesses de grande parte dos estudos de complexos moleculares de SO_2 reside na utilização de moléculas capazes da captação do mesmo na atmosfera. A concentração de dióxido de enxofre na atmosfera vem crescendo continuamente nos grandes centros urbanos e se tornou um sério problema de saúde pública. Somente nos Estados Unidos em 2016 a estimativa foi de ca.2.700.000 toneladas de SO_2 lançado na atmosfera[16]. No caso do Brasil, onde a concentração chegou a ser várias vezes maior que o valor máximo recomendado pela OMS, a Petrobras já investiu da ordem de R$20 bilhões para a redução do teor de enxofre no diesel, mas o problema está apenas parcialmente resolvido. Essas cifras explicam o enorme interesse para se desenvolver sistemas eficientes e economicamente viáveis para a captação do dióxido de enxofre e sua posterior transformação em produtos de valor econômico. Dentre esses sistemas a

utilização de bases orgânicas nitrogenadas tem recebido grande interesse, pelo elevado poder de captação, bem como pela seletividade em relação ao SO_2 comparativamente ao CO_2. No presente trabalho especial atenção foi dada ao estudo da interação de SO_2 com espécies contendo vários átomos de nitrogênio, potencialmente atuando como elétron doadores, e dessa maneira aumentando a capacidade de absorção de SO2 no ambiente[17].

MOLÉCULAS COM VÁRIOS CENTROS ELÉTRON DOADORES

O primeiro estudo explorando essa ideia envolveu a hexametilenotetramina (HMTA), cuja estrutura representada na fig. 58 mostra a presença de 4 átomos de nitrogênio equivalentes por simetria. E um sólido branco que em contato com SO_2 gasoso torna-se amarelado, cujo espectro Raman mostra a formação de um complexo molecular 1:2 ,onde as 2 moléculas de SO_2 não são equivalentes [18], uma mais fortemente ligada que a outra, o que levanta a questão da diminuição da basicidade dos diferentes sítios nitrogenados na interação com SO_2. Isto também e observado nos complexos (solvatos) de SO_2 com os íons iodeto e brometo, formando I.2SO2 e Br.2SO2 [19]. Essas observações nos leva a questão da interação do dióxido de enxofre com poliaminas espacialmente estendidas, como e o caso de **dendrímeros** nitrogenados, que e o objeto central do presente trabalho.

2. DENDRÍMEROS

Breve Histórico: Dendrímeros podem ser considerados compostos chave na evolução da química macromolecular. Desde a origem da química de polímeros até cerca

de 30 anos atrás, o foco principal da química macromolecular estava na síntese e caracterização de polímeros lineares. Embora as interações moleculares e as várias conformações dos polímeros lineares sejam tridimensionais, sua elaboração covalente é estritamente um processo de uma dimensão. As primeiras considerações teóricas sobre o potencial de unidades de ramificação na arquitetura molecular foram realizadas por Flory em 1952 [20][21]. Em 1978, F. Vögtle desenvolveu um método em “cascata” para a síntese de aminas ramificadas de baixa massa molecular [22]. Por sua vez Tomalia [23] utilizando condições que desfavoreciam reações de ciclização e consequentemente mais favoráveis para o crescimento consecutivo da estrutura, realizou a primeira síntese de uma família de dendrímeros em 1984-1985. Essencialmente, à partir de amônia como precursor, foram realizadas adições de Michael, sendo ligadas três moléculas de metil-acrilato, seguida de amidação usando excesso de etilenodiamina, em um processo que resultou em uma molécula com seis aminas terminais. Repetindo este processo de adição de Michael e amidação com quantidades convenientes dos reagentes permitiu a síntese de um dendrímero globular de poli-amidoamina (PAMAM, vide estrutura PAMAM, figura 8) em escala comercial com massa molecular acima de 25.000. Pouco tempo depois (1985) Newkome reportou a síntese de uma outra família de dendrímeros de poliamida tris-ramificados [24] e em 1993, Meijer e Mülhaupt, aprimorando a síntese original de Vögtle, obtiveram um dendrímero de poli-propileno imina (PPI, vide estrutura PPI, pex, Fig. 7) [25][26]. Em 1989-1990, Hawkner e Fréchet, introduziram a síntese de crescimento convergente para a elaboração de dendrímeros [27][28][29]. A partir do estabelecimento destes procedimentos de referência na elaboração de dendrímeros, um número extraordinário de novos dendrímeros contendo funcionalidades orgânicas, inorgânicas e organometálicas têm sido obtidos.

Aspectos gerais:

Dendrímeros representam uma classe de compostos cuja principal característica morfológica é a presença de uma série de ramificações que são geradas a partir de um centro comum [20]. Como estes compostos são formados pela repetição de várias unidades monoméricas originando moléculas de alta massa molecular, muitos derivados podem ser classificados como substâncias macromoleculares ou poliméricas [28]. A maioria dos dendrímeros é formada por ramificações que se propagam radialmente a partir do centro da molécula de forma simétrica, sendo que a propagação pode ser interrompida em vários estágios pela inserção de grupos específicos que constituirão a superfície do dendrímero. Portanto, os dendrímeros são constituídos essencialmente por três unidades estruturais: i) um centro ("core"), as vezes também denominado de "ponto focal", à partir do qual se iniciam as ramificações; ii) ramificações ("branches") que possuem pontos (branching points) dos quais surgem novas ramificações; iii) grupos terminais, que constituem a superfície do dendrímero [30].

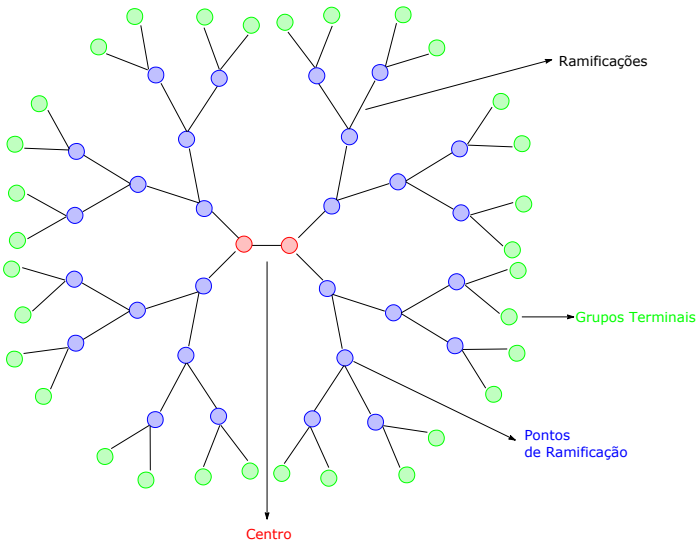


Fig6. Representação esquemática de uma estrutura dendrimérica.

Cada etapa de crescimento completa, ou seja, constituída de uma ramificação radial e de um ponto de terminação da expansão (superfície) é denominado de Geração. Portanto, um dendrímero de primeira geração ou G1 corresponde a uma molécula de pequena dimensão constituída de uma “camada” formada por uma etapa de propagação e terminação, enquanto dendrímeros de geração n (Gn) correspondem a moléculas de maior massa molar formadas por n “camadas” resultantes de n etapas de propagação e uma etapa de terminação. Abaixo são representadas as gerações 1 →5 (G1, G2, G3, G4, G5) de dendrímeros poli-propileno-imino (PPI).

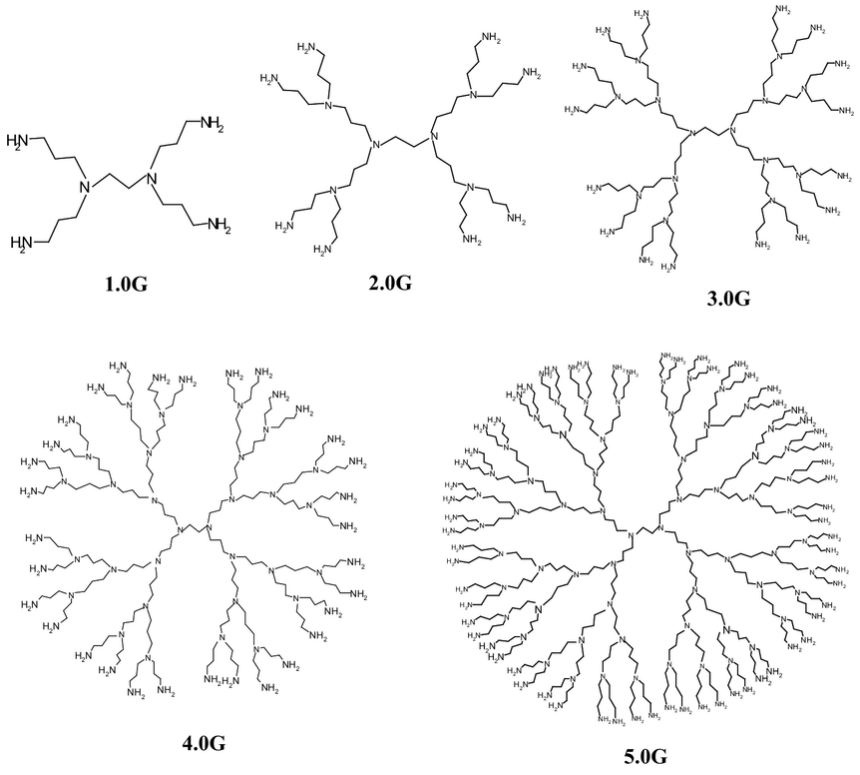


Fig7. Gerações G1 →G5 de dendrímeros de polipropileno-imino. Neste exemplo, o centro é formado por uma unidade etileno-diamina, as ramificações são constituídas por cadeias propil e as terminações por aminas primárias. À medida que aumenta a geração aumenta o número de aminas superficiais segundo 2^{n+1} onde n corresponde à geração do dendrímero.

O processo de crescimento de um dendrímero (G1 →Gn) resulta em duas consequências importantes: a) cavidades são formadas entre as ramificações; b) a

molécula assume cada vez mais uma forma globular, similarmente ao que ocorre com algumas proteínas. Cálculos de modelagem molecular aplicados a dendrímeros formados por poliamido-aminas (PAMAM) ligadas a um centro nitrogenado, indicam que existe uma alteração drástica na forma da molécula à medida que ocorre um aumento na dimensão do dendrímero. Estas alterações se manifestam tanto na superfície como nas cavidades internas que se constituem em importantes sítios para a formação de interações do tipo host-guest. Estes estudos de modelagem indicam que as primeiras gerações são quase planares com superfícies relativamente abertas, enquanto que as gerações superiores apresentam uma forma praticamente esférica.

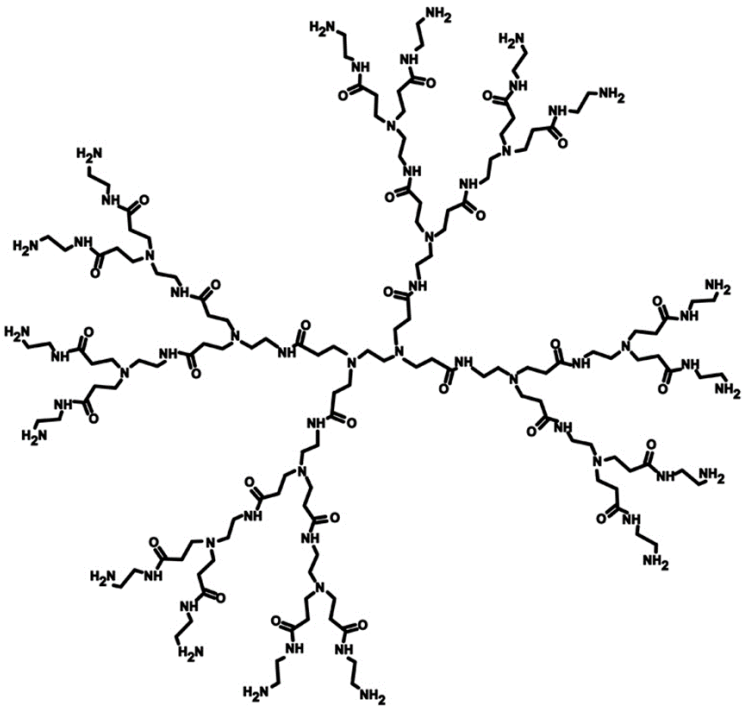


Fig8. Estrutura de um dendrímero poliamido-amina (PAMAM)

O grande diferencial dos dendrímeros em relação aos polímeros de cadeia linear ou mesmo ramificada reside no maior controle do crescimento e elaboração da estrutura que resultam em: i) obtenção de macroestruturas monodispersas; ii) maior possibilidade

de racionalização da relação estrutura-propriedade da molécula; iii) diversidade estrutural uma vez que são possíveis diversas maneiras de construção da molécula, levando em conta o centro, as ramificações e as terminações do dendrímero; iv) A medida em que aumenta a massa molar do dendrímero, suas propriedades (pex. solubilidade, reatividade química, temperatura de transição vítrea) são governadas pelas características dos grupos terminais. Diferenciadamente dos polímeros lineares em que estão presentes apenas dois grupos terminais, no caso dos dendrímeros o número de grupos terminais cresce exponencialmente com a geração, e portanto, os grupos terminais são a interface primária entre o dendrímero e o seu ambiente; v) O crescimento dos dendrímeros é matematicamente limitado, enquanto que os polímeros lineares o crescimento é teoricamente infinito, crescimento este, que é limitado pelas barreiras de solubilidade. Durante o crescimento do dendrímero, o aumento do número das unidades monoméricas aumenta exponencialmente com a geração, enquanto o volume disponível para o crescimento do dendrímero cresce proporcionalmente ao cubo do seu raio. Devido a esta limitação física, dendrímeros assumem uma conformação mais globular à medida em que aumenta a geração. Esta limitação física que regula o crescimento é denominada empacotamento denso de De Gennes [27]. O crescimento pode continuar acima do empacotamento denso de De Genne, porém leva a dendrímeros irregulares (perda da monodispersidade) incorporando falhas estruturais ao dendrímero resultante.

Síntese Divergente e Convergente

Como mencionado no início deste tópico, o grande avanço na química dos compostos dendriméricos ocorreu apenas após o estabelecimento dos métodos

fundamentais de obtenção destes compostos, que em linhas gerais correspondem aos métodos divergente proposto por Vögtle-Tomália e o convergente por Fréchet-Hawkner.

A diferença fundamental entre estes dois métodos reside na direção do crescimento do dendrímero. Na síntese divergente, a mais amplamente utilizada, o crescimento começa do centro (core) e procede radialmente para fora pelo aumento do número de ramificações de forma regular em cada ponto de ramificação. A adição em etapas de camadas sucessivas de unidades de ramificação resulta em uma nova geração. Este método permite a síntese de gerações maiores com um alto número de grupos periféricos, entretanto, é mais sujeito a produzir imperfeições no caso das gerações mais altas. Este enfoque tem sido bem-sucedido no caso de vários dendrímeros amplamente estudados, como por exemplo PAMAM e PPI.

O segundo método usado é o processo convergente, em que primeiro são sintetizadas as unidades periféricas individualmente, denominadas dendrons, que então são conjugadas ao centro em uma reação de acoplamento final. Comparado ao processo divergente este método apresenta a vantagem de produzir uma estrutura com um menor número de defeitos estruturais, resultando em produtos mais fáceis de isolar e purificar. Entretanto, apresenta a desvantagem de não produzir dendrímeros de gerações maiores, tipicamente 5ª geração (G5), devido ao impedimento estérico da junção de dendrons maiores ao centro.

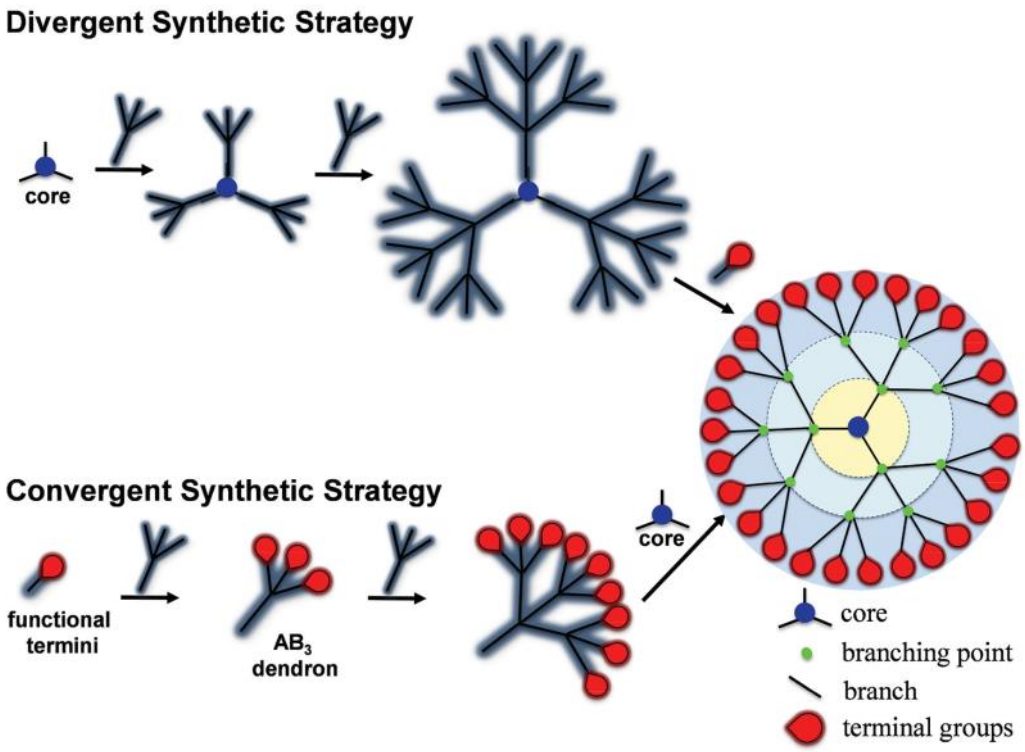


Fig9. Esquema representativo dos métodos divergente e convergente da síntese de dendrímeros. Figura da referência [31].

A título de exemplificação, são a seguir mostradas a obtenção de PPI pelo método divergente e de poli-ariléteres pelo método convergente.

Divergente – PPI:

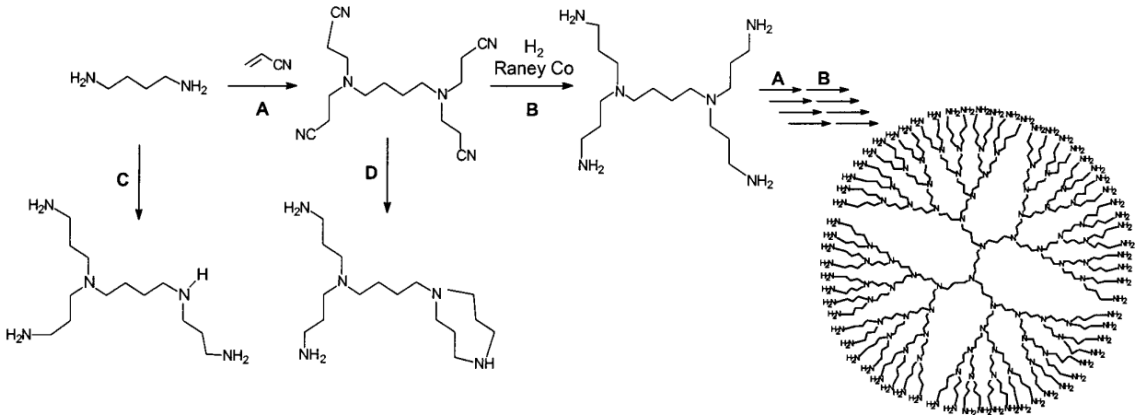


Fig10. Esquema reacional da síntese divergente de PPI. Etapas A e B representam a obtenção do dendrímero; etapas C e D reações incompleta/competitiva (vide texto).

Vemos na Fig.10 que a obtenção do dendrímero corresponde a uma sequência de adições de Michael de acrilonitrila às aminas primárias (etapa A), seguidas da hidrogenação catalisada da nitrila usando catalisador heterogêneo de Co-Raney (etapa B). Neste caso foi utilizado um “core” iniciador de 1,4-diamino-butano e por se usar acrilonitrila ramificações propil são obtidas após a etapa de hidrogenação. Portanto, a cada adição de Michael e posterior hidrogenação, resulta em uma superfície contendo aminas primárias que podem novamente ser submetidas a novas adições de Michael, expandindo assim a estrutura radialmente.

Como mencionado, gerações maiores podem estar sujeitas a imperfeições, estas imperfeições são devidas essencialmente à etapa C, que corresponde a uma etapa de adição de Michael incompleta (cianoetilação incompleta) que gera aminas secundárias, assim como retro-adição de Michael na etapa de hidrogenação. A etapa D corresponde a formação de diaminas cíclicas e amônia por adição intramolecular de aminas às iminas intermediárias durante a reação de hidrogenação [26].

Convergente - poli-ariléteres:

A Figura 11 mostra a reação de 3,5-dihidroxibenzil álcool com brometo de benzila (Etapa I) seguida de substituição nucleofílica do álcool benzílico usando CBr_4/PPh_3 (Etapa II). Nesta reação é obtida a primeira geração (G1-Br) do dendron que corresponde ao brometo de benzila (G1-Br).

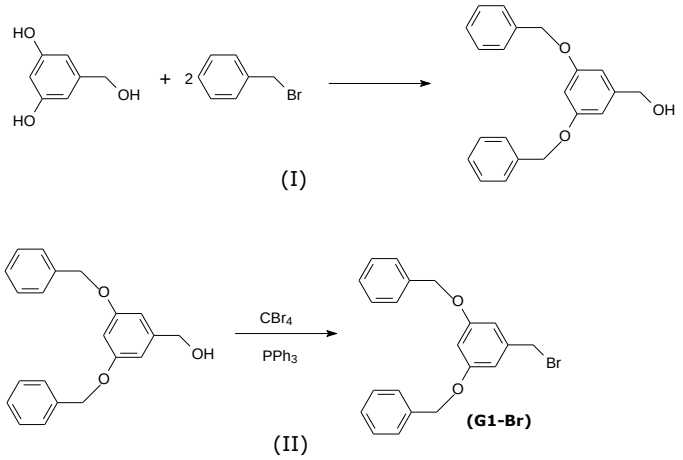


Fig11. Esquema de obtenção de G1-dendron haleto de ariléter (G1-Br).

Uma vez obtido G1 com a funcionalidade haleto de alquila (G1-Br) este reage novamente com 3,5-dihidroxibenzil álcool, aumentando o dendron em uma camada; posterior funcionalização do álcool alifático usando CBr_4/PPh_3 permite a formação de G2-Br e uma nova etapa de reação com 3,5-dihidroxibenzil álcool.

Finalmente, a obtenção do dendrímero ocorre pela reação dos dendrons com uma unidade central (“core”). Usando um “core” tris-fenol e G4-Br, por exemplo, temos a obtenção do dendrímero (Figura 12) [27].

A optimização dos métodos de síntese de dendrímeros é apresentada por Z. Urbanczyk-Lipkowska em uma revisão recente [32] que por uma questão de contexto e espaço não será aqui discutida.

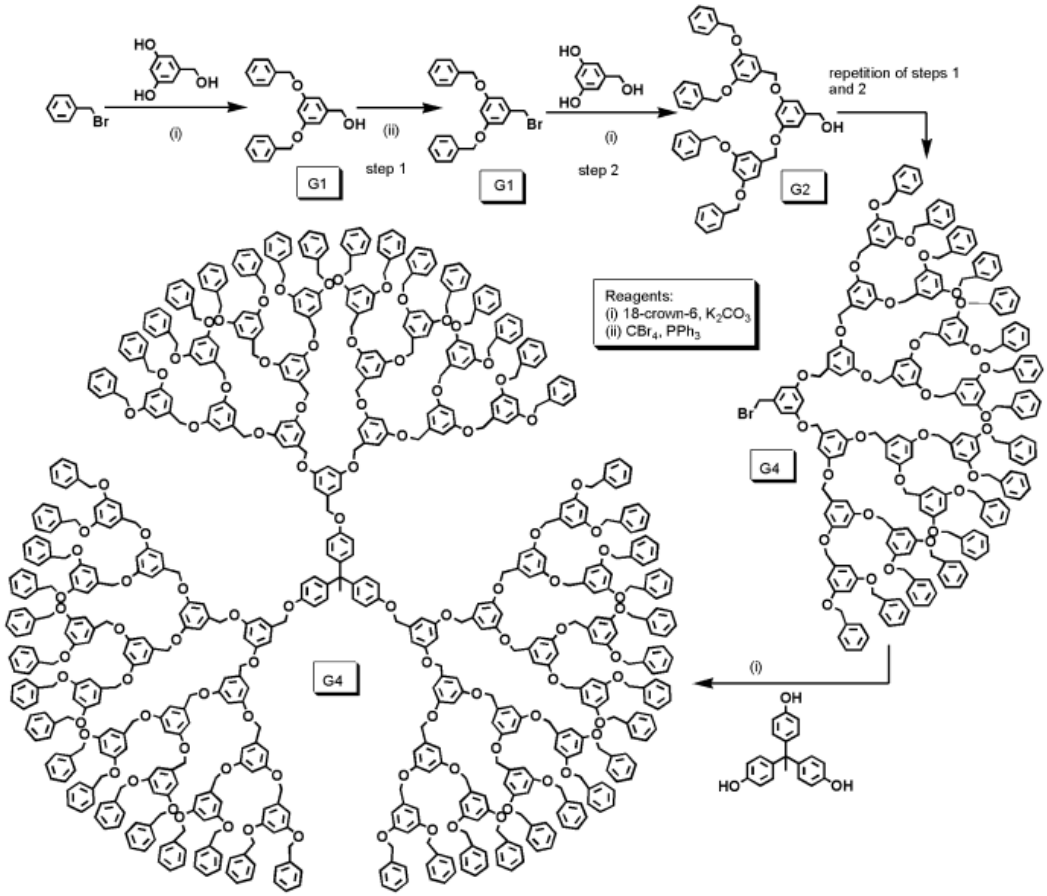


Fig12. Elaboração de dendrons e dendrímero poli-benzil éter pelo método convergente figura da referência [M. Sowinska, Z. Urbanczyk-Lipkowska, “New J. Chem.” 38, 2168 (2014).]

Relevância/Aplicações

Inicialmente os dendrímeros foram considerados apenas como uma curiosidade da química macromolecular, porém, hoje se constituem em uma das classes de compostos com maior potencialidade em várias áreas devido principalmente à “multiplicidade” inerente à elaboração de sua estrutura, que permite o design para a obtenção de uma série de funcionalidades. Alguns tópicos relevantes são indicados abaixo:

i) Dendrímeros elaborados com grupos redox apresentam propriedades como modelos de enzimas, baterias moleculares e como sensores [33].

ii) Metalo-Dendrímeros têm sido utilizados como catalisadores em uma ampla gama de tipos de reações tais como: a) reação de Suzuki-Myiaura; b) hidrogenação; c) carbonilação e hidroformilação; d) oxidação; e) cicloadição alcino-azida catalisada por cobre (reação “click” CuAAc); f) reações de oligomerização e polimerização; g) síntese assimétrica, entre outras [34].

iii) Agentes de solubilização, transporte e entrega controlada de fármacos. Esta é uma das áreas de maior investigação envolvendo a química de dendrímeros. A biocompatiblidade, o grande tipo de interações que podem ser estabelecidos com o fármaco, além da possibilidade de encapsulamento, entre outros fatores, tornam os dendrímeros nano-carreadores e liberadores controlados de fármacos. Estes têm sido testados em terapia do câncer, no transporte e liberação de genes e proteínas-enzimas, além do aumento da solubilidade de drogas muito pouco solúveis [35][36].

iv) Aplicação em diagnóstico: as propriedades acima mencionadas também têm sido importantes na elaboração de dendrímeros visando sua utilização em diagnóstico em exames de Imagem de Ressonância Magnética (MIR, magnetic ressonance imaging) com dendrímeros funcionalizados com Gd [37].

v) Em cosmética, a L’Oreal detém patentes de produtos contendo dendrímeros entre eles um cosmético de auto-bronzeamento [38].

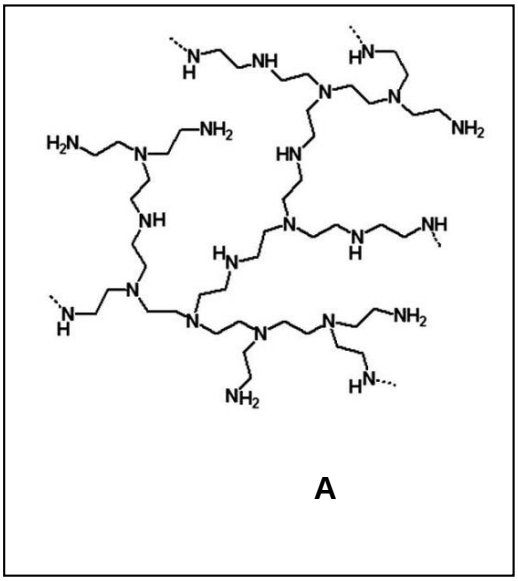
vi) Atividade anti-microbiana: Dendrímeros catiônicos anfifílicos têm apresentado bons resultados de atividade anti-microbiana seja para bactérias gram positivas como gram negativas e mais recentemente têm sido elaborados dendrímeros em que a ação bactericida é amplificada pela liberação de NO [39].

viii) Dendrímeros contendo grupos foto-ativos têm sido amplamente investigados: a) em sistemas host-guest em que o encapsulamento ou liberação da molécula guest é mediado por processos de fotoisomerização dos grupos que constituem a superfície do

dendrímero-host [40] b) Em sistemas de foto conversão de energia solar tanto na mimetização da fotossíntese, como na elaboração de componentes de células [41] [42] c) dendrímeros contendo múltiplos cromóforos emissivos são relevantes em diodos orgânicos emissores de luz (OLED), switches fotônicos, sensores e lasers [43].

Polietilenoiminas (PEI)

Polietilenoiminas, podem ser tanto poliaminas ramificadas, contendo aminas primárias, secundárias e terciárias como poliaminas lineares contendo aminas secundárias e aminas primárias terminais.



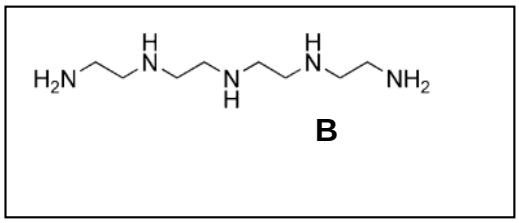


Fig13. Estrutura de PEIs: Ramificada (A); Linear (B)

Independentemente se a PEI é linear ou ramificada, estes possuem alta porcentagem de nitrogênio, sendo cerca de 33% de nitrogênio em massa.

Em PEIs ramificadas é assumido que a proporção de aminas primárias: secundárias: terciárias é de 1:1:1, entretanto esta proporção pode variar

consideravelmente dependendo da massa molar e das condições de reação de obtenção da poliamina. Exemplificando, para PEIs comerciais de baixa massa molar foi encontrada uma proporção de 44:33:23, revelando uma considerável diminuição das aminas terciárias, enquanto uma PEI sintetizada em um meio confinado apresentou uma proporção de 28:47:25, mostrando um aumento considerável na proporção das aminas secundárias [44].

PEIs ramificadas são obtidas da polimerização de abertura de anel de aziridinas [45].

Esquematicamente temos:

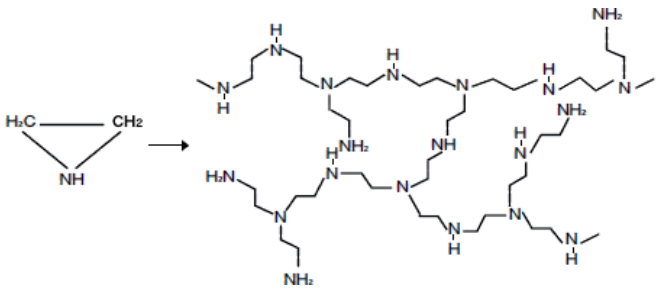


Fig14. Esquema de polimerização PEIs ramificadas

As PEIs lineares podem ser obtidas da pós-modificação de outros polímeros:

(i) polimerização de abertura de anel de 2-fenil-2-oxazolina, seguida de hidrólise (debenzoilação) da poli-(N-benzoiletilenimina) [46].

esquematicamente temos:

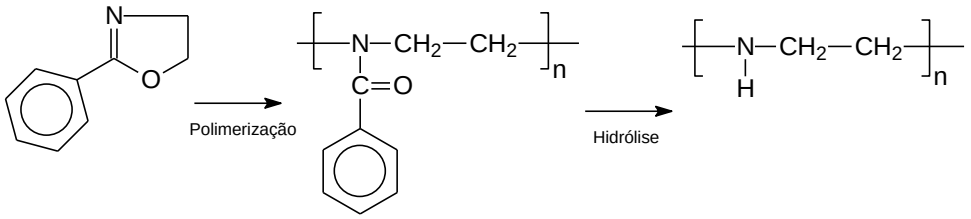


Fig15. Esquema de polimerização por apertura de anel.1

(ii) polimerização de N(2-tetra-hidropiranil)aziridine, seguida de hidrólise ácida e posterior neutralização [47]:

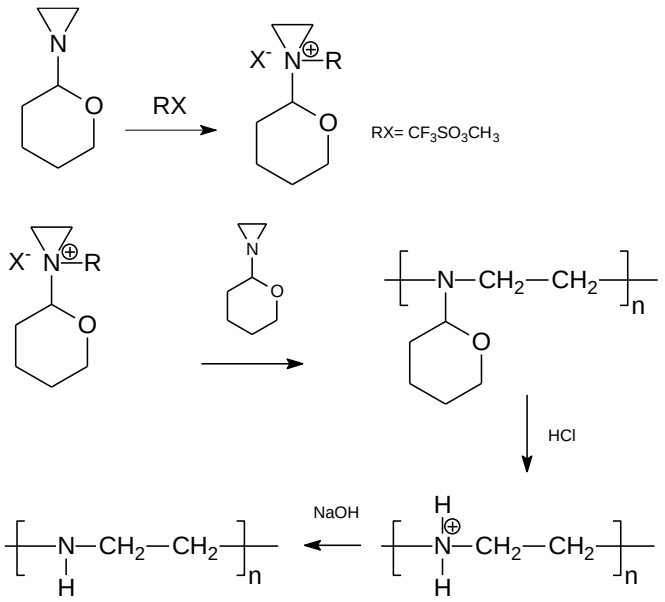


Fig16. Esquema de polimerização por apertura de anel 2

PEIs ramificadas ou lineares são disponíveis de fontes comerciais em amplas faixas de massas moleculares 700 DA – 1000 KDA.

Relevância/Aplicações

PEIs apresentam uma série de aplicações que são devidas essencialmente à sua alta solubilidade em água e caráter polieletrolítico tais como: i) na indústria têxtil como fixador de corantes (mordente), e de retardantes de fogo; ii) purificação de água na remoção de cloro e aldeídos; iii) coagulante, como removedor de impurezas anônicas, modificador de carga e anti-emulsificante; iv) remoção de metais como agente quelante; v) inibidor de corrosão de metais; vi) antibacteriano; vii) agente protetor para madeira [48].

Adicionalmente a essas aplicações em grande escala, PEIs são importantes na área de terapia gênica [49][50], e na absorção de gases, que será abordado no próximo tópico desta tese.

Dióxido de carbono (CO_2)

As emissões antropogênicas de CO_2 desde a Revolução Industrial aumentaram a concentração atmosférica de CO_2 em cerca de 35%, sendo os valores atuais de 383 ppm. O aumento da concentração de CO_2 na atmosfera tem sido atribuído como a principal causa da mudança climática global. Existe, portanto, a necessidade da diminuição das emissões antropogênicas de CO_2. Entretanto, esta é uma questão paradoxal, uma vez que a geração de energia através da combustão de combustíveis fósseis ainda é a principal forma de obtenção de energia. Uma vez que a curto prazo não existe perspectiva de mudanças drásticas na matriz energética que diminuam nossa dependência dos combustíveis fósseis, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias que realizem a separação e captura de CO_2. Existem várias possibilidades para a captura de CO_2 entre elas a utilização de zeólitas, carbono ativado, óxido de cálcio, hidrotalcitas, e compósitos metalo-orgânicos; adicionalmente uma das possibilidades mais interessantes é o desenvolvimento de sistemas baseados em aminas seja em solução ou no estado sólido [51][52].

A reação de aminas primárias e secundárias com CO_2 é representada abaixo:

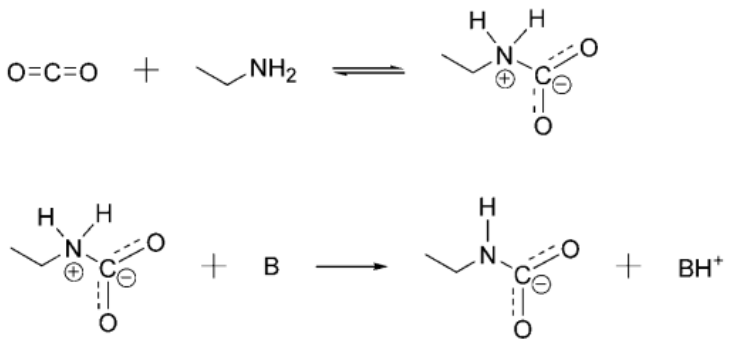


Fig17. Esquema de reação válido para aminas primárias e secundárias com CO_2.

A primeira etapa corresponde à formação do Zwitterion e na etapa seguinte ocorre abstração do próton da amina por uma base (B) que pode ser a própria amina, água ou bicarbonato, gerando o carbamato.

Por sua vez, aminas terciárias não reagem diretamente com CO_2, mas sim catalisam a formação de bicarbonato:

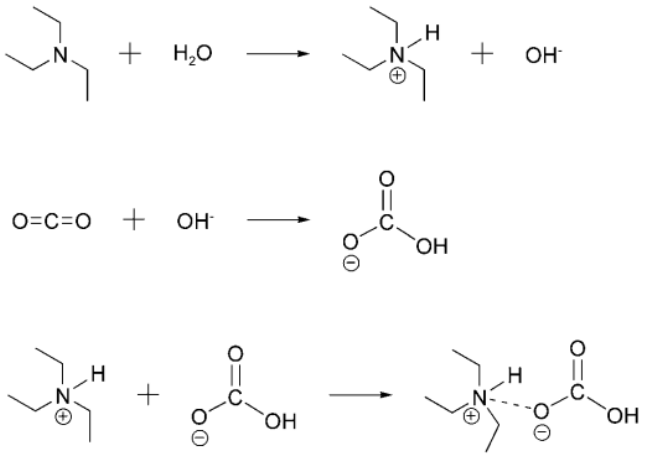


Fig18. Esquema de reação válido para aminas primárias e secundárias com CO_2.

Neste processo o deslocamento do equilíbrio iônico da água gera a amina quaternária e aumento da concentração de OH^-. O íon OH^- então reage com CO_2 formando HCO_3^- (etapa 2); a última etapa mostra a estabilização entre as espécies iônicas formadas.

Obviamente, dependendo do grau de umidade no material de adsorção ou no fluxo de CO_2, carbamatos são formados inicialmente e posteriormente são convertidos em bicarbonatos ou carbonatos, como observado para aminas impregnadas em sílica.

As aminas mais convenientes para captura de CO_2 são os polímeros e derivados de poli-etilenoiminas (PEI) lineares ou ramificadas devido à alta porcentagem de nitrogênio por massa (≈ 33% em massa), que se reflete na capacidade de captura de CO_2 como na cinética do processo [44]. A utilização de PEIs na captura de CO_2 é

normalmente feita pela impregnação em materiais porosos (geralmente sílicas mesoporosas), sendo que Jones apresenta uma revisão substancial dos estudos desta área, onde são indicados a influência do tipo de PEI, do tipo de material poroso e das temperaturas de trabalho/estabilidade [51].

Alguns pontos importantes dos sistemas de PEI em materiais porosos são:

i) PEI suportado em MCM-41 uma sílica hexagonal meso-estruturada (PEI-MCM41) mostrou maior capacidades de adsorção de CO_2 que PEI suportado em matrizes poliméricas, e maior que em PEI e MCM-41 individualmente, sendo atribuído esta melhora no desempenho a um efeito sinergístico [53].

ii) O comportamento destes materiais foi testado variando-se condições de "loading" de PEI e avaliadas as capacidades de adsorção de CO_2 assim como a seletividade de adsorção CO_2/O_2 e CO_2/N_2 e comparados com PEI impregnado em matrizes poliméricas [54].

iii) Para uma performance sob condições reais de captura de pós-combustão com temperaturas entre 45-75 °C e umidade necessitam o emprego de suportes térmica e hidrotérmicamente estáveis como a sílica mesoporosa SBA-15, que apresenta uma estrutura hexagonal tal como a MCM-41 [55].

iv) Comparativamente à outras aminas adsorvidas em sílicas mesoporosas, PEI mostrou melhor performance no número de ciclos de adsorção-desorção, além de mostrar pequenas variações na quantidade de absorção com o aumento da temperatura de 25 °C para 100°C, revelando contribuições de quimissorção para

a capacidade de adsorção destes sólidos. Também mostrou uma capacidade de até 90% de captura de CO_2 diluído em comparação com CO_2 puro [56].

v) Dupla funcionalização, ou seja, funcionalização com organosilanos como aminopropil-trimetóxi-silano e posterior impregnação com PEI, mostrou efeitos sinergísticos que se refletiram em altas absorções de CO_2 de até 5,34 mmol CO_2/g. Estudos cinéticos mostram que não existe diferença na cinética de absorção destes materiais obtidos por dupla funcionalização em relação aos materias em que PEI é simplesmente incorporado [57].

vi) Um dos graves problemas da utilização de PEI incorporado em sílica no processo de captura de CO_2 é a ausência de estabilidade física e química com o tempo de utilização. A falta de estabilidade física se reflete pela evaporação e lixiviação da amina e a química pela formação de uréia.

vii) Avanços recentes neste sentido foram obtidos empregando dupla funcionalização em que se utilizou a) uma PEI-epóxi modificada e b) uma diepóxi-PEI de ligação cruzada. Utilizando esta estratégia os autores atribuem um aumento significativo da estabilidade física em função da temperatura de trabalho assim como uma produção significativamente menor de uréia sob condições de regeneração de alta concentração de CO_2, além de alta capacidade de absorção de CO_2 [58].

Comparativamente às PEIs, dendrímeros foram menos empregados em suportes porosos para a captura de CO_2. A seguir os principais sistemas que foram reportados:

i) Chaffe funcionalizou SBA-15 com dendrons de poli-melamina para a coleta de CO_2, a estrutura da terceira geração do dendron é representada abaixo:

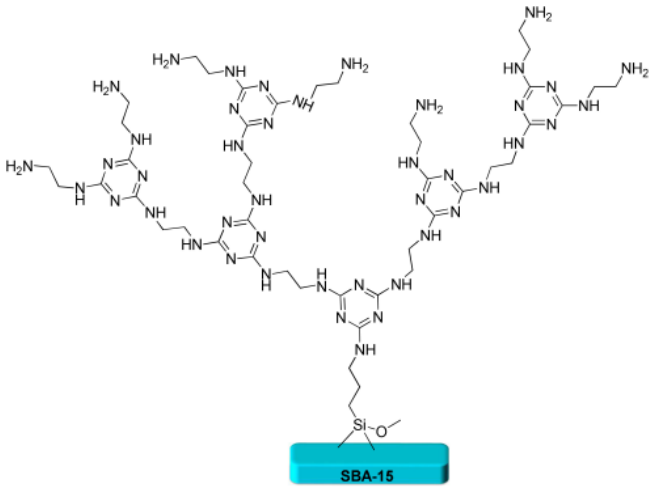


Fig19. Estrutura 3ª geração poli-melamina dendrimérica funcionalizada em SAB-15

Esta funcionalização resulta em “loading” de até 50% em massa do dendron no material de SAB-15 funcionalizada, o que representa um “loading” substancial da poliamina comparada a outros sistemas. As aminas primárias são as únicas responsáveis pela interação com o CO_2. A 4ª geração apresenta uma menor capacidade de captura de CO_2, sendo esta característica atribuída ao preenchimento total dos poros da mesoestrutura pelo dendron mais volumoso, que obstrui uma maior adsorção-difusão do gás. Medida dos calores de adsorção indicam contribuição de processo de quimissorção, e dessorção é obtida por aquecimento à 105°C [59].

ii) Chaffee também investigou as propriedades de adsorção de CO_2 de SAB-15 impregnada com dendrímeros de PAMAM de gerações 1 $\rightarrow$ 3. Tal qual nos

sistemas acima de SAB15-dendron poli-melaminas, foi obtido um “loading” de PAMAM alto de cerca de 50%. PAMAMs G1 → G3 mostraram baixa afinidade por CO_2, entretanto, nos materiais SAB15-PAMAM especialmente em temperaturas mais altas ocorre um aumento significativo da captura de CO_2. O aumento é atribuído à quebra das ligações de hidrogênio intramoleculares do PAMAM suportado que permite então interação com CO_2; as maiores temperaturas, por sua vez, permitem em princípio maior difusão do gás e mobilidade dos dendrímeros na mesoestrutura [60].

iii) Usando uma estratégia similar à desenvolvida por Chaffee, Cong funcionalizou nanopartículas de sílica (2, 10, 30 nm) dendrons de melanina-piperazina, cuja estrutura é representada abaixo:

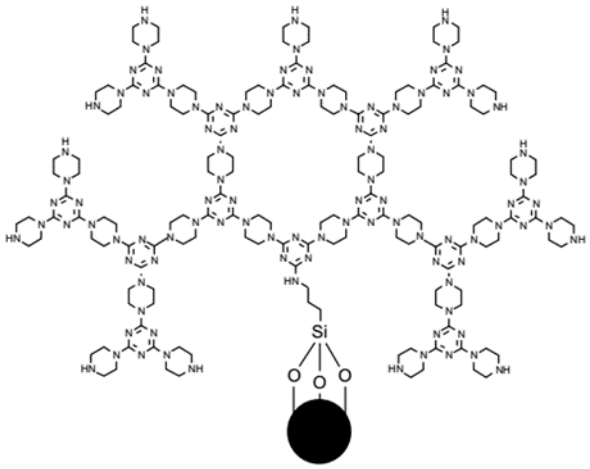


Fig20. Estrutura nanoparticulas melanina-piperazina

Após a funcionalização da superfície das nanopartículas de sílica a auto agregação das partículas diminui sensivelmente e ocorre um aumento significativo na capacidade de adsorção de CO_2 em função do aumento da área superficial dos materiais funcionalizados contendo grupos específicos para a adsorção de CO_2 [61].

iv) Uma membrana gás-permeável foi obtida pela impregnação de PAMAM em uma matriz de poli-(vinil-álcool) (PVA) de ligação cruzada. PVA de ligação cruzada foi

obtido utilizando como agente de cruzamento di-isopropoxy-bis(trietanolaminato) de titânio. A reação de cruzamento foi feita na presença de PAMAM, que fica incorporado na rede tridimensional do polímero de ligação cruzado que pode ser fabricado como membrana:

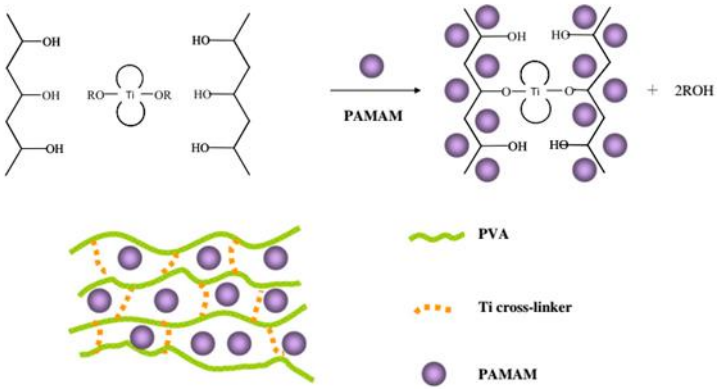


Fig21. Polímero de ligação cruzada com dendrímero de PAMAM

Membranas contendo 63% em massa do dendrímero apresentaram seletividade para CO_2 em misturas H_2/CO_2 em altas pressões de gás (pressão parcial de CO_2 de 560 kPA) e temperatura de 60°C. Estas membranas são promissoras na separação de CO_2 de H_2 sob condições de pressurização como as encontradas em ciclos de gaseificação de carvão [62].

Dendrímeros/PEI e Sistemas Gasosos (CO_2 e SO_2)

Embora esta tese trate da interação de poliaminas com SO_2, serão discutidos brevemente a interação de dendrímeros e principalmente PEIs com CO_2, uma vez que estes sistemas são similares aos empregados para SO_2 e porque nas emissões de gases de combustão estes dois gases são emitidos e SO_2 pode interferir significativamente nas propriedades do material adsorvente.

Dióxido de enxofre (SO_2)

A utilização de PEIs e dendrímeros na captura de SO_2 é consideravelmente menos investigada que nos respectivos sistemas para CO_2 e sua investigação é mais recente e até agora menos sistemática do que no caso do CO_2.

i) Sayari estudou dois tipos de sílica SBA-15PL (morfologia de plaquetas) e MCM-41 de poro expandido (PME-CTAB+) com poli-propilenoiminas (PPI G2 e G3) e PEI, ambos metilados (m-PPIG2, m-PPIG3 e m-PEI) de tal forma a ter as poliaminas ausentes de aminas primárias. A adsorção de SO_2 à partir de misturas 1 % SO_2/N_2 foi significativamente maior para as poliaminas metiladas em PME-CTAB+ que em SAB-15PL, sendo justificada pela menor acessibilidade das aminas terciárias na SAB-15PL. Para PME-CTAB+ as razões encontradas SO_2/N foram de 0,41 e 0,82 respectivamente para m-PPIG3 e m-PEI. Foi verificado que o aumento da temperatura resulta em menor adsorção de SO_2 enquanto aumento da umidade aumenta a incorporação de SO_2. Ciclos de adsorção-desorção foram realizados sendo constatado que a integridade química da matriz fica inalterada, porém com o aumento do número de ciclos a capacidade de fixação de SO_2 diminui, sendo atribuído à perda de amina do suporte por evaporação [63].

ii)Jones, realizou um interessante estudo do efeito de SO_2 e NO_x na captura de CO_2 por aminas suportadas em sílica. Foram comparadas a estrutura de aminas contendo exclusivamente aminas primárias secundárias e terciárias (neste caso ligadas covalentemente por silanização – *grafted*) com sílicas contendo PEI (impregnação à partir de sílica em soluções metanólicas de PEI, seguidas de eliminação do solvente e secagem).

De forma breve temos: a) materiais contendo aminas primárias apresentam maior adsorção de NO que os respectivos materiais com aminas secundárias e terciárias. Entretanto, a adsorção de NO é pequena, o que não influencia efetivamente na captura de CO_2; b) todos os materiais mostraram uma grande afinidade por NO_2. A interação com NO_2 é forte e irreversível, o que reduz drasticamente a captura de CO_2; c) resultados similares ao NO_2 são encontrados para a interação com SO_2, entretanto, a interação com SO_2 é consideravelmente mais forte que NO_2 e afeta mais drasticamente a captura de CO_2 d) A estrutura da amina é importante neste processo; apesar de aminas secundárias interagirem fortemente com SO_2 foi verificado que o processo apresenta reversibilidade, contrariamente ao que ocorre no caso das aminas primárias; e) os resultados indicam, portanto, que para a coleta de CO_2 em gases de pós-combustão NO não interfere de forma significativa, diferentemente de NO_2 e SO_2. Adicionalmente, mostra que estes materiais são efetivos na coleta de NO_2 e SO_2 indicando que podem ser elaborados para sistemas práticos de pós-combustão retirando NO_2 e SO_2 em uma primeira etapa (pré-purificação) e o CO_2 capturado em uma etapa posterior por estes mesmos tipos de aminas suportadas [64]

i) Recentemente (2019) Jones reporta um estudo similar ao descrito acima, porém agora utilizando sílica mesoporosa SAB-15 e verificando o efeito da temperatura na oxidação da amina na presença de SO_2, NO_2 e CO_2. A conclusão geral é a de que as aminas suportadas podem ser usadas como materiais de pré-purificação “não regeneráveis” para SO_2 e NO_2 uma vez que a oxidação inutiliza o suporte [65].

3. PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

Dióxido de enxofre

Como já foi dito o SO_2 é uma molécula triatômica angular de grupo de ponto C_{2v} com dupla ligação deslocalizada nos três átomos.

O espectro eletrônico (UV-Vis) do SO_2 em solução apresenta duas bandas a mais intensa em ca. 200nm ($\xi \sim 3000$ L mol^{-1} cm^{-1}) e outra em ca. 290nm ($\xi \sim 900$ L mol^{-1} cm^{-1}) que são transições desde um orbital π ligante para um orbital π^* antiligante e uma transição de pares de elétrones não ligados n para um orbital π^* antiligante [66].

Como já foi mencionado o SO_2 apresenta 3 modos normais de vibração o estiramento simétrico, a assimétrico e a deformação angular como todos os modos são ativos tanto no Raman, como no infravermelho (IR) os espectros de infravermelho e Raman vão apresentar três bandas onde a banda mais intensa no Raman será o estiramento totalmente simétrico (1145 cm^{-1}) por ter a maior mudança de polarizabilidade e a banda mais intensa no infravermelho (IR) será o estiramento anti-simétrico (1336 cm^{-1}) por ter a maior variação no momento dipolar.

Aminas alifáticas

As aminas alifáticas apresentam um espectro eletrônico simples com duas transições principais uma em ca. 190 ($\xi \sim 3000$ L mol^{-1} cm^{-1}) que envolve a excitação de um elétron em um orbital não-ligante a um orbital σ^* antiligante e a segunda ca. 290 ($\xi \sim 10$ L mol^{-1} cm^{-1}) que é uma transição de elétrons não ligantes para um orbital π^* antiligante [67].

Os espectros vibracionais das aminas primárias apresentam duas bandas de estiramento (simétrico e assimétrico) do grupo NH_2 na região de 3335 cm^{-1}, a deformação angular no plano na região de 1615 cm^{-1} e as deformações angulares fora do plano na faixa de 850-750 cm^{-1}. As aminas secundárias apresentam só uma banda de estiramento na região de 3335 cm^{-1}, a deformação angular no plano também está próxima de 1615 cm^{-1} mas a deformação angular fora do plano do grupo N-H se encontra próxima a frequência de 715 cm^{-1}. Todas as aminas (primárias, secundárias e terciárias) apresentam a banda de estiramento C-H na região de 2783 cm^{-1} e o estiramento C-N na faixa de 1220-1020 cm^{-1} [68].

Bibliografia

[1] D. A. (Derek A. Long, *The Raman effect : a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. Wiley, 2002.

[2] O. Sala, *Fundamentos da espectroscopia RAMAN e no infravermelho*. Unesp, 2008.

[3] R. S. Mulliken and W. B. Person, *Molecular complexes; a lecture and reprint volume*. Wiley-Interscience, 1969.

[4] R. G. Pearson, “Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles,” *J. Chem. Educ.*, vol. 45, no. 9, p. 581, Sep. 1968.

[5] F. A. (Frank A. Cotton and F. A. (Frank A. Cotton, *Advanced inorganic chemistry.* .

[6] F. Sokolic, Y. Guissani, and B. Guillot, “Computer simulation of liquid sulfur dioxide: comparison of model potentials,” *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 14, pp. 3023–3026, Jul. 1985.

[7] M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, J. Sanmartín, M. I. Fernández, and C. A. McAuliffe, “A study on the reactivity of cobalt, copper and zinc complexes of 2-methylpyridine-N-oxide towards sulfur dioxide,” *Polyhedron*, vol. 17, no. 4, pp. 413–420, Jan. 1998.

[8] X. Zhou, Q.-J. Pan, M.-X. Li, B.-H. Xia, and H.-X. Zhang, “Theoretical studies on square-planar pincer platinum(II) complex and its SO2 adducts: SO2 detector and potential luminescent probe,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 822, no. 1–3, pp. 65–73, Nov. 2007.

[9] H. Dehghani and F. Fathi, “Molecular complexation of meso-tetraphenylporphyrins with SO2,” *Dye. Pigment.*, vol. 77, no. 2, pp. 323–326, Jan. 2008.

[10] * Zhi-gang Tang, and Chang-cheng Zhou, and C. Chen, “Studies on Flue Gas Desulfurization by Chemical Absorption Using an Ethylenediamine−Phosphoric Acid Solution,” 2004.

[11] M. S. Shannon *et al.*, “Chemical and Physical Absorption of SO_2 by *N* -Functionalized Imidazoles: Experimental Results and Molecular-level Insight,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 1, pp. 462–471, Jan. 2015.

[12] O. US EPA, “Sulfur Dioxide (SO2) Pollution.”

[13] J. J. Oh, M. S. LaBarge, J. Matos, J. W. Kampf, K. W. Hillig, and R. L. Kuczkowski, “Structure of the trimethylamine-sulfur dioxide complex,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, no. 13, pp. 4732–4738, Jun. 1991.

[14] D. L. A. Faria and P. S. Santos, “Raman and infrared spectra of some aromatic amine-sulphur dioxide molecular complexes,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 19, no. 7, pp. 471–478, Nov. 1988.

[15] P. S. Santos and P. C. Isolani, “The pre-resonance Raman effect of the SO2 clathrate of hydroquinone,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 2–3, pp. 487–490, Nov. 1979.

[16] “• Sulfur dioxide emissions United States 2017 | Statistic,” 2016. [Online]. Available: https://www.statista.com/statistics/501303/volume-of-sulfur-dioxide-emissions-us/. [Accessed: 03-Jul-2019].

[17] “MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA-MME SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E CONSULTOR Yara Kulaif PROJETO ESTAL PROJETO DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA AO SETOR DE ENERGIA,” 2009.

[18] P. S. Santos and R. Lieder, “On the interaction of hexamethylenetetramine and sulfur dioxide,” *J. Mol. Struct.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 39–45, Apr. 1986.

[19] D. L. A. de Faria, N. S. Gonçalves, and P. S. Santos, “Vibrational spectra of iodine

and bromine thiourea complexes," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 45, no. 6, pp. 643–647, Jan. 1989.

[20] P. J. Flory, "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A—R—B $_{f-1}$ Type Units," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 11, pp. 2718–2723, Jun. 1952.

[21] P. J. Flory, "Principles of polymer chemistry," Cornell University Press, 1953, p. 672.

[22] E. BUHLEIER, W. WEHNER, and F. VÖGTLE, ""Cascade"- and "Nonskid-Chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies," *Synthesis (Stuttg).*, vol. 1978, no. 02, pp. 155–158, 1978.

[23] D. A. Tomalia *et al.*, "A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules," *Polym. J.*, vol. 17, no. 1, pp. 117–132, Jan. 1985.

[24] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, and V. K. Gupta, "Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol," *J. Org. Chem.*, vol. 50, no. 11, pp. 2003–2004, May 1985.

[25] C. Wörner and R. Mülhaupt, "Polynitrile- and Polyamine-Functional Poly(trimethylene imine) Dendrimers," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 32, no. 9, pp. 1306–1308, Sep. 1993.

[26] E. M. M. de Brabander-van den Berg and E. W. Meijer, "Poly(propylene imine) Dendrimers: Large-Scale Synthesis by Hetereogeneously Catalyzed Hydrogenations," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 32, no. 9, pp. 1308–1311, Sep. 1993.

[27] C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 21, pp. 7638–7647, Oct. 1990.

[28] R. Engel, “Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives By George R. Newkome and Charles N. Moorefield (University of South Florida) and Fritz Vögtle (Universität Bonn). VCH: Weinheim. 1996. vi + 261 pp. DM198. ISBN 3-527-29325-6.,” 1997.

[29] S. M. G. and and J. M. J. Fréchet*, “Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications,” 2001.

[30] T. A. Matias, G. C. Azzellini, L. Angnes, and K. Araki, “Supramolecular Hybrid Organic/Inorganic Nanomaterials Based on Metalloporphyrins and Phthalocyanines,” in *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 1–82.

[31] C. Ornelas, “Brief Timelapse on Dendrimer Chemistry: Advances, Limitations, and Expectations,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 217, no. 2, pp. 149–174, Jan. 2016.

[32] M. Sowinska and Z. Urbanczyk-Lipkowska, “Advances in the chemistry of dendrimers,” *New J. Chem.*, vol. 38, no. 6, p. 2168, May 2014.

[33] D. Astruc, “Electron-transfer processes in dendrimers and their implication in biology, catalysis, sensing and nanotechnology,” *Nat. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 255–267, Apr. 2012.

[34] D. Wang and D. Astruc, “Dendritic catalysis—Basic concepts and recent trends,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 15–16, pp. 2317–2334, Aug. 2013.

[35] A. P. Sherje, M. Jadhav, B. R. Dravyakar, and D. Kadam, “Dendrimers: A versatile nanocarrier for drug delivery and targeting,” *Int. J. Pharm.*, vol. 548, no. 1, pp. 707–720, Sep. 2018.

[36] R. V. de Araújo, S. da S. Santos, E. Igne Ferreira, and J. Giarolla, “New Advances in General Biomedical Applications of PAMAM Dendrimers.,” *Molecules*, vol. 23, no. 11,

Nov. 2018.

[37] M. Ye, Y. Qian, J. Tang, H. Hu, M. Sui, and Y. Shen, “Targeted biodegradable dendritic MRI contrast agent for enhanced tumor imaging,” *J. Control. Release*, vol. 169, no. 3, pp. 239–245, Aug. 2013.

[38] “048 B1 1 SELF-TANNING COSMETIC COMPOSITIONS.”

[39] B. V. Worley, D. L. Slomberg, and M. H. Schoenfisch, “Nitric Oxide-Releasing Quaternary Ammonium-Modified Poly(amidoamine) Dendrimers as Dual Action Antibacterial Agents,” *Bioconjug. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 918–927, May 2014.

[40] 1a Andreas Archut, 1b,c Gianluca Camillo Azzellini, *,1b Vincenzo Balzani, 1b and Luisa De Cola, and 1a Fritz Vögtle*, “Toward Photoswitchable Dendritic Hosts. Interaction between Azobenzene-Functionalized Dendrimers and Eosin,” 1998.

[41] X. Zhang, Y. Zeng, T. Yu, J. Chen, G. Yang, and Y. Li, “Advances in Photofunctional Dendrimers for Solar Energy Conversion,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 13, pp. 2340–2350, Jul. 2014.

[42] F. Puntoriero *et al.*, “Photo- and Redox-Active Metal Dendrimers: A Journey from Molecular Design to Applications and Self-Aggregated Systems,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 35, pp. 3887–3899, Sep. 2018.

[43] A. S. Abd-El-Aziz, A. A. Abdelghani, B. D. Wagner, and R. Bissessur, “Advances in Light-Emitting Dendrimers,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 40, no. 1, p. 1800711, Jan. 2019.

[44] † Jason C. Hicks, † Jeffrey H. Drese, ‡ Daniel J. Fauth, ‡ McMahan L. Gray, † and Genggeng Qi, and † Christopher W. Jones*, “Designing Adsorbents for CO2 Capture from Flue Gas-Hyperbranched Aminosilicas Capable of Capturing CO2 Reversibly,” 2008.

[45] D. S. Zhuk, P. A. Gembitskii, and V. A. Kargin, “ADVANCES IN THE CHEMISTRY OF POLYETHYLENEIMINE (POLYAZIRIDINE),” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 34, no. 7, pp. 515–527, Jul. 1965.

[46] R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Kataoka, and S. Saito, “High molecular weight linear polyethylenimine and poly(N-methylethylenimine),” *Macromolecules*, vol. 16, no. 6, pp. 849–853, Nov. 1983.

[47] K. F. Weyts and E. J. Goethals, “New synthesis of linear polyethyleneimine,” *Polym. Bull.*, vol. 19, no. 1, pp. 13–19, 1988.

[48] NIPPON SHOKUBAI, “Polyethyleneimine : EPOMIN.” [Online]. Available: https://www.shokubai.co.jp/en/products/functionality/epomin1.html. [Accessed: 05-Jul-2019].

[49] S. Patnaik and K. C. Gupta, “Novel polyethylenimine-derived nanoparticles for *in vivo* gene delivery,” *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 10, no. 2, pp. 215–228, Feb. 2013.

[50] H. L. Jiang *et al.*, “Degradable Polyethylenimine-Based Gene Carriers for Cancer Therapy,” *Top. Curr. Chem.*, vol. 375, no. 2, 2017.

[51] S. Choi, J. H. Drese, and C. W. Jones, “Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 9, pp. 796–854, 2009.

[52] H. Zhao, X. Luo, H. Zhang, N. Sun, W. Wei, and Y. Sun, “Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: a review,” *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 11–36, Feb. 2018.

[53] X. Xu, C. Song, B. G. Miller, and A. W. Scaroni, “Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous ‘molecular basket’ adsorbent,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 14–15, pp. 1457–1472, Oct.

2005.

[54] Xiaochun Xu, * Chunshan Song, and Bruce G. Miller, and A. W. Scaroni, “Influence of Moisture on CO2 Separation from Gas Mixture by a Nanoporous Adsorbent Based on Polyethylenimine-Modified Molecular Sieve MCM-41,” 2005.

[55] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, and E. S. Sanz-Pérez, “CO2 adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 17, pp. 5323–5328, Jun. 2010.

[56] E. S. Sanz-Pérez, M. Olivares-Marín, A. Arencibia, R. Sanz, G. Calleja, and M. M. Maroto-Valer, “CO2 adsorption performance of amino-functionalized SBA-15 under post-combustion conditions,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 17, pp. 366–375, Sep. 2013.

[57] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, and E. S. Sanz-Pérez, “Development of high efficiency adsorbents for CO2 capture based on a double-functionalization method of grafting and impregnation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 6, p. 1956, Jan. 2013.

[58] S. Jeon, H. Jung, S. H. Kim, and K. B. Lee, “Double-Layer Structured CO2 Adsorbent Functionalized with Modified Polyethyleneimine for High Physical and Chemical Stability,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 25, pp. 21213–21223, 2018.

[59] Z. Liang, B. Fadhel, C. J. Schneider, and A. L. Chaffee, “Stepwise growth of melamine-based dendrimers into mesopores and their CO2 adsorption properties,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 536–543, Apr. 2008.

[60] B. Fadhel, M. Hearn, and A. Chaffee, “CO2 adsorption by PAMAM dendrimers: Significant effect of impregnation into SBA-15,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009.

[61] B. Yu, H. Cong, X. S. Zhao, and Z. Chen, “Carbon Dioxide Capture by Dendrimer-

modified Silica Nanoparticles †."

[62] S. Duan, I. Taniguchi, T. Kai, and S. Kazama, "Poly(amidoamine) dendrimer/poly(vinyl alcohol) hybrid membranes for CO 2 capture," *J. Memb. Sci.*, vol. 423–424, pp. 107–112, 2012.

[63] R. Tailor, M. Abboud, and A. Sayari, "Supported Polytertiary Amines: Highly Efficient and Selective SO_2 Adsorbents," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 2025–2034, Feb. 2014.

[64] F. Rezaei and C. W. Jones, "Stability of Supported Amine Adsorbents to SO_2 and NO_x in Postcombustion CO_2 Capture. 1. Single-Component Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 34, pp. 12192–12201, Aug. 2013.

[65] M. E. Potter, K. M. Cho, J. J. Lee, and C. W. Jones, "Exploring the Acid Gas Sorption Properties of Oxidatively Degraded Supported Amine Sorbents," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 2, pp. 1372–1382, Feb. 2019.

[66] H. Hippler, D. Nahr, H. J. Plach, and J. Troe, "Excitation dependence of the ultraviolet absorption spectrum of sulfur dioxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 19, pp. 5503–5506, Sep. 1988.

[67] Germán Fernández, "Espectros vis-UV en compuestos orgánicos," 1990. [Online]. Available: http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-visible-ultraviolata/736-espectros-vis-uv-en-compuestos-organicos.html. [Accessed: 10-Jul-2019].

[68] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

.

4. OBJETIVOS

Os principais objetivos do presente trabalho são:

1. Determinar a eficiência da captação de dióxido de enxofre por poliaminas dendrimericas de primeira, segunda e terceira geração.
2. Investigar os efeitos da presença de agua na interação, com especial destaque para a presença de espécies como HSO_3^-/SO_3^{-2}.
3. Investigar os efeitos da metilação dos grupos amina, tanto na eficiência de captação, como na geração de espécies HSO_3^-/SO_3^{-2}.
4. Obter materiais poliméricos para a fixação das poliaminas, visando a estabilização do SO_2 na estrutura desses sólidos, para sua posterior transformação.
5. Utilizar a HMTA como molécula modelo para a microestrutura das poliaminas e estudar a interação do SO_2 com o polímero misto PAA-HMTA

CAPÍTULO 2

5. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE DIÓXIDO DE ENXOFRE E POLIAMINAS

Considerações Gerais

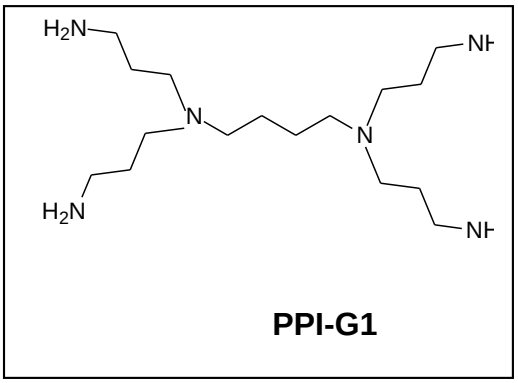
Como já descrito na Introdução existe um número consideravelmente menor de estudos da interação de SO_2 com PEIs e ainda menor com Dendrímeros comparativamente aos respectivos estudos da interação destas poliaminas com CO_2. Adicionalmente, estas poliaminas invariavelmente se encontram suportadas em algum tipo de matriz sólida. A ausência de estudos da interação de SO_2 diretamente com estas poliaminas se deve essencialmente: i) poliaminas dendriméricas (pex. PPI e PAMAM) geralmente são líquidos viscosos e são comercializados em soluções também viscosas; ii) PEIs também são comercializados em solução (geralmente aquosa) e também se constitui em um material viscoso; iii) o objetivo principal dos trabalhos descritos na literatura é o de verificar a retenção/adsorção e a dessorção de SO_2 nestas poliaminas *suportadas*.

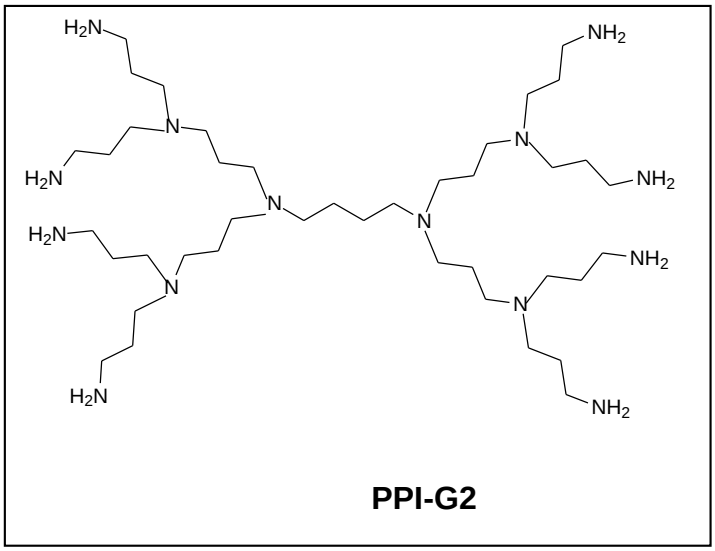
Devido à importância e a potencialidade destas poliaminas na interação com SO_2 se faz necessário um melhor entendimento do processo de interação que se estabelece entre estes compostos e SO_2 na ausência de suportes, que por sua vez, também interagem com as aminas e com SO_2.

Neste capítulo apresentamos o estudo da interação de SO_2 diretamente com estas poliaminas e das poliaminas em solução, sendo analisados os produtos formados e a reversibilidade do processo, assim como das respectivas poliaminas metiladas em que não existe contribuição das aminas primárias.

As poliaminas dendriméricas investigadas foram polipropileno-iminas (PPI) das gerações 1 (PPI-G1), 2 (PPI-G2) e 3 (PPI-G3), sendo o centro (“core”) de butil-diamina e as ramificações sendo constituídas de unidades propil-diamina. Os dendrímeros de polipropileno-imina apresentam dois tipos de aminas; as aminas internas (que constituem as ramificações e o core) que são terciárias e as aminas externas (que formam a superfície) que são aminas primárias.

As estruturas são representadas abaixo:





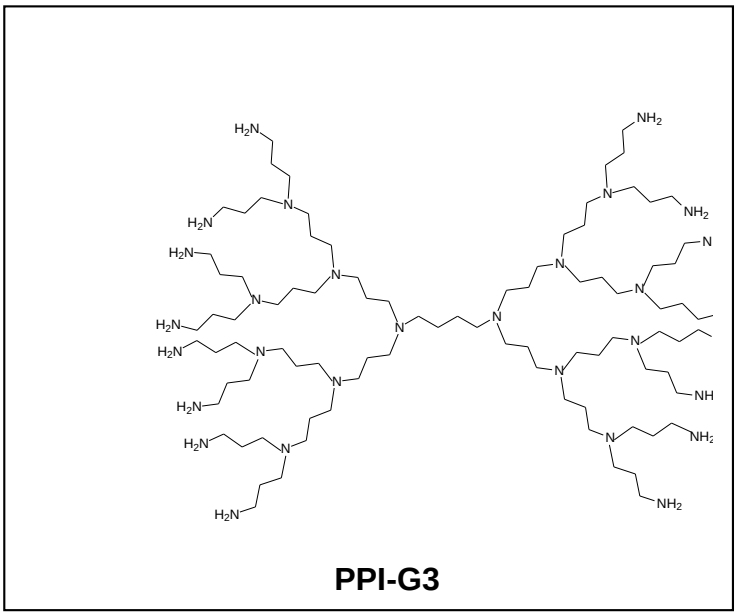


Fig22. Estruturas dos dendrímeros de polietileno-imina com terminação amina primária

Também foi investigado uma polietileno-imina hiper-ramificada sendo abaixo representada uma possível estrutura proveniente das ramificações da cadeia principal.

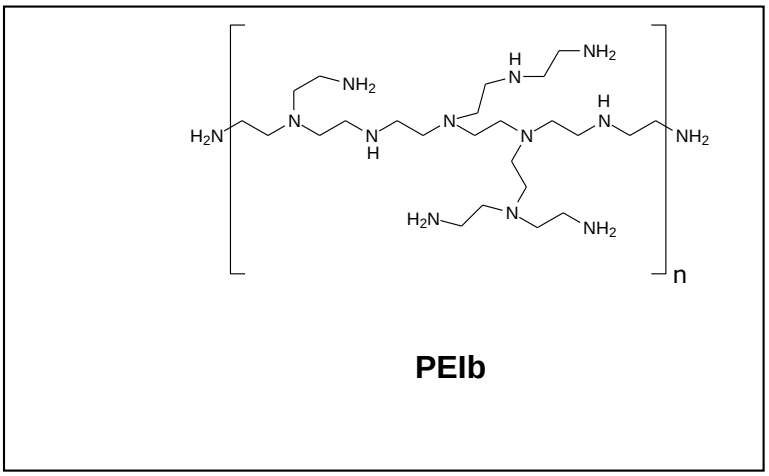


Fig23. Estrutura da polietileno-imina ramificada

Diferentemente dos dendrímeros as polietileno-iminas hiper ramificadas (PEIb) têm estruturas pouco homogêneas. Como consequência de uma ramificação mais aleatória o número de nitrogênios primário secundários e terciários, assim como o tipo de cavidade entre as ramificações é randômico. Portanto, estes polímeros hiper-ramificados são interessantes na comparação das características da formação dos complexos moleculares com os respectivos complexos com os dendrímeros. Adicionalmente, temos que o custo destes polímeros é menor se comparado ao dos dendrímeros, o que em uma eventual utilização prática é vantajoso.

Metilação das aminas primária/secundárias resulta nas respectivas poliaminas contendo apenas aminas terciárias; a estrutura de uma poliamina metilada é ilustrada para o dendrímero de segunda geração (PPI-G2), representado abaixo:

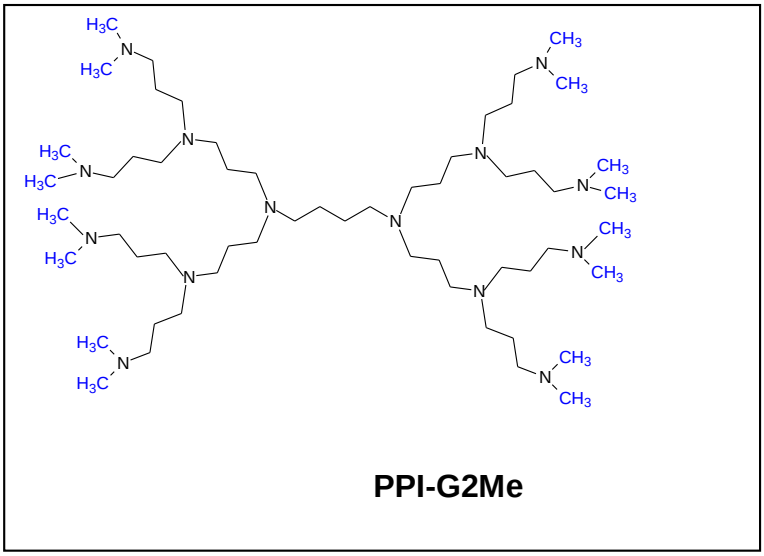


Fig24. Estrutura do dendrímero de polietileno-imina alquilado com terminação dimetil-amina

Nomenclatura

Foram utilizados neste estudo polipropileno-imino dendrímeros (PPI) de 1ª Geração (PPI-G1), 2ª Geração (PPI-G2) e 3ª geração (PPI-G3), assim como uma polietileno-imina ramificada (PEIb).

Ao longo do texto estas duas classes são genericamente denominadas de poliaminas.

Quanto aos dendrímeros, quando uma determinada geração for mencionada será utilizada a abreviação PPI-G*n*, onde *n* designa a respectiva geração, pex, PPI-G2, se refere ao polipropileno imino dendrímero de 2ª geração. Quando for feita referência aos dendrímeros de forma geral será utilizada a abreviação PPI_Dend.

As poliaminas metiladas serão designadas pela sua abreviação convencional acrescida da terminação “Me”; por exemplo o polipropileno imino dendrímero de 2ª geração metilado é designado por PPI-G2Me.

Quando da interação com SO_2 estas poliaminas serão designadas PPI-G*n*-SO_2.

Abaixo são listados os nomes usuais (comerciais) e IUPAC dos dendrímeros, conjuntamente com a abreviação utilizada nesta tese:

PPI-G1: DAB-Am-4, Polypropylenimine tetramine dendrimer, generation 1

Synonym: N,N,N′,N′-Tetrakis(3-aminopropyl)-1,4-butanediamine

PPI-G2: DAB-AM-8, Polypropylenimine octaamine Dendrimer, Generation 2.0 Synonym: 4,17-Bis(3-aminopropyl)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropyl)amino]propyl]-4,8,13,17-tetraazaeicosane-1,20-diamine, 4,17-Bis-(3-aminopropyl)-8,13-bis-[3-[bis-(3-aminopropyl)-amino]-propyl]-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin

PPI-G3: DAB-Am-16, Polypropylenimine hexadecaamine Dendrimer, Generation 3.0

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

➢ Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman T64000-Jobin Yvon no modo triplo monocromador com um estágio inicial de filtro e linha da radiação excitante de 467, 488 nm e 514 nm emitida por um laser misto Ar/Kr (Coherent Innova 70C Spectrum). No caso de amostras altamente fluorescentes a obtenção dos espectros Raman foi realizada utilizando um espectrômetro Raman FT BRUKER-120 com excitação em 1064 nm.

➢ Os espectros IV foram obtidos em um espectrômetro FTIR de alta performance Bruker/Alpha utilizando o equipamento de ATR ou mesmo utilizando metodologia convencional com celas de KRS5 (Thallium Bromoiodide) e CaF_2 com

espaçamento variável. No caso de amostras sólidas foram feitas pastilhas empregando KBr como suporte/dispersante da amostra.

➤➤ Os espectros de RMN H^1 foram obtidos em um equipamento Inova de 300 MHz com solventes deuterados (D_2O e $CDCl_3$ Aldrich).

➤➤As analises térmicos foram feitas num equipamento Netzsch-Gerätebau GmbH - STA 409 PC Luxx acoplado a detector de masas QMS 403 Aëolos® em atmosfera de nitrogênio com rampa de aquecimento de 10° C /min

Reagentes

Poliaminas:

Os dendrímeros (PPI-G1; PPI-G2; PPI-G3) e polietileno-imina (PEIb) foram obtidos da Sigma-Aldrich.

As características do PEIb utilizado são: **PEIb**: Branched Poly(ethyleneimine) solution, average Mn ~60,000 by GPC, average Mw ~750,000 by LS, 50% wt. in H_2O.

SO_2: Dioxido de enxofre 3.0 WHIT MARTINS PRAXAIR INC.

HMTA: hexametilenotetramina P. A. ACS 99.0% Vetec, SIGMA-ALDRICH

PAA: Poliacidoacrilico solution, average Mw ~90,000, 30 wt. % in H2O SIGMA-ALDRICH

N_2: Nitrogênio AIR Products Brasil

$SOCl_2$: Cloreto de tionilo

Todos os solventes foram obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich) e purificados pelas metodologias da literatura [69]

HCOOH: Acido fórmico 85%

HCHO: Formaldeído 30%

$CHCl_3$: Clorofórmio

CH_3OH: Metanol

C_2H_5OH: Etanol

CH_2Cl_2: Diclorometano

C_7H_8: Tolueno

C_6H_{14}: n-hexano

CH_3CN: Acetonitrila

Sínteses

Metilação das poliaminas [70],[71]

Foi feita uma mistura da amina, ácido fórmico 85% e o formaldeído 30% em uma proporção de equivalentes de 1: (2,2): (2,2). Esta mistura foi mantida em refluxo até o fim da formação de CO_2 em atmosfera de nitrogênio. Após cessar a evolução de CO_2 se basifica o meio até pH 9 e se extrai a amina com clorofórmio. O clorofórmio é retirado por rotoevaporação e o produto obtido é deixado em dessecador sob vácuo.

Estudo da Interação SO_2 – Poliaminas

Dois procedimentos foram utilizados na tentativa de preparação dos complexos moleculares poliamina – SO_2:

O sistema usado para controlar os gases são dois torpedos um de N_2 e u outro de SO_2 cada um com manômetros, unidos por mangueiras e uma chave em forma de T que regula o passagem de cada um dos gases com um manômetro de saída.

i) Gotejamento de SO_2 líquido diretamente sobre a poliamina:

Foram colocados aproximadamente 200mg de poliamina num tubo no qual foi adaptado um dedo frio com nitrogênio líquido como refrigerante (ver fig.25) pelo qual passou-se um fluxo de nitrogênio por 15 min depois um fluxo de dióxido de enxofre por 5 min, seguido por um fluxo de N_2 até todo sistema estar em temperatura ambiente.

Fig25. Imagem do dedo frio e tubo de Absorção

ii) Borbulhamento de SO_2 em uma solução da poliamina:

Os PPI_Dend são comercializados como soluções metanólicas e PEIb como solução aquosa. Antes da formação da respectiva solução de clorofórmio descrita abaixo, os solventes foram rotoevaporados sob pressão reduzida.

A poliamina (≈0,5 g após retirada do solvente) foi solubilizada em 10mL de clorofórmio seco e borbulhado dióxido de enxofre até precipitação do complexo (≈25min). O sólido obtido é decantado removendo-se a maior quantidade de solvente possível. O solvente residual é então removido submetendo o sólido a um fluxo tênue de nitrogênio a temperatura ambiente, sendo o sólido protegido da luz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Metilação das poliaminas

A alquilação das aminas primárias das poliaminas foi realizada pelo método de Escheweiler-Clarke que neste caso é mais conveniente do que a utilização de haletos de alquila (pex. Iodeto de metila), uma vez que a reatividade fica restrita às aminas primárias e secundárias, não havendo possibilidade de metilação dos nitrogênios terciários formando as respectivas aminas quaternárias. O mecanismo da reação de Escheweiler-Clarke é representado abaixo:

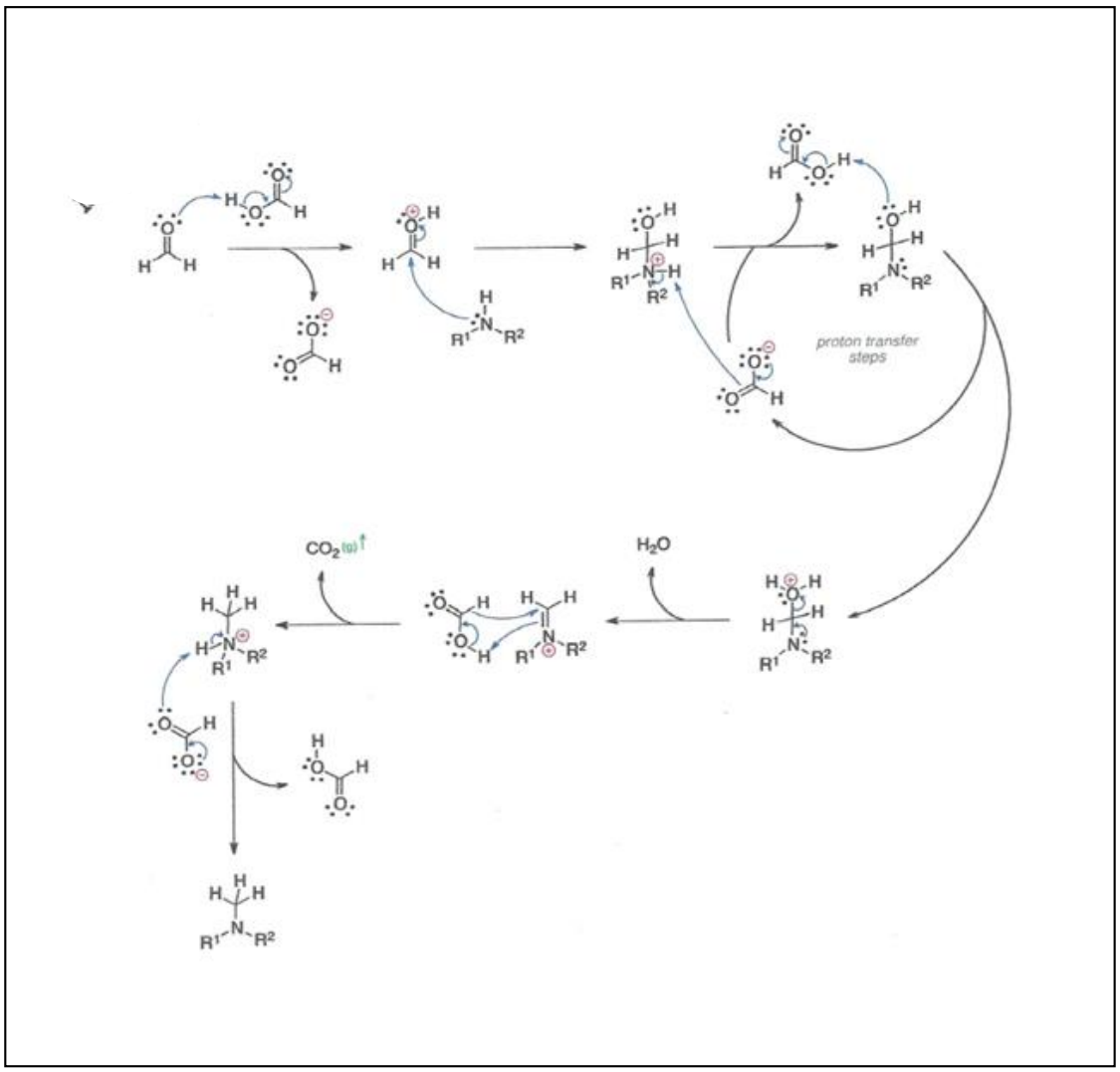


Fig26. Mecanismo da alquilação de aminas pelo método Escheweiler-Clarke (www.name-reaction.com/eschweiler-clarke-reaction)

Simplificadamente temos que a amina reage com o formaldeído protonado resultando em um íon de imina intermediário. O íon de imina então reage com ácido fórmico, formando um íon amônio metilado e liberação de dióxido de carbono. Desprotonação do íon amônio, resulta na amina metilada. O mecanismo acima foi exemplificado para uma amina secundária; para uma amina primária temos duas vezes este processo.

Os produtos de reação foram caracterizados por RMN H^1 e espectroscopia no Infravermelho, sendo a seguir discutidos os resultados obtidos.

PPI-G1Me

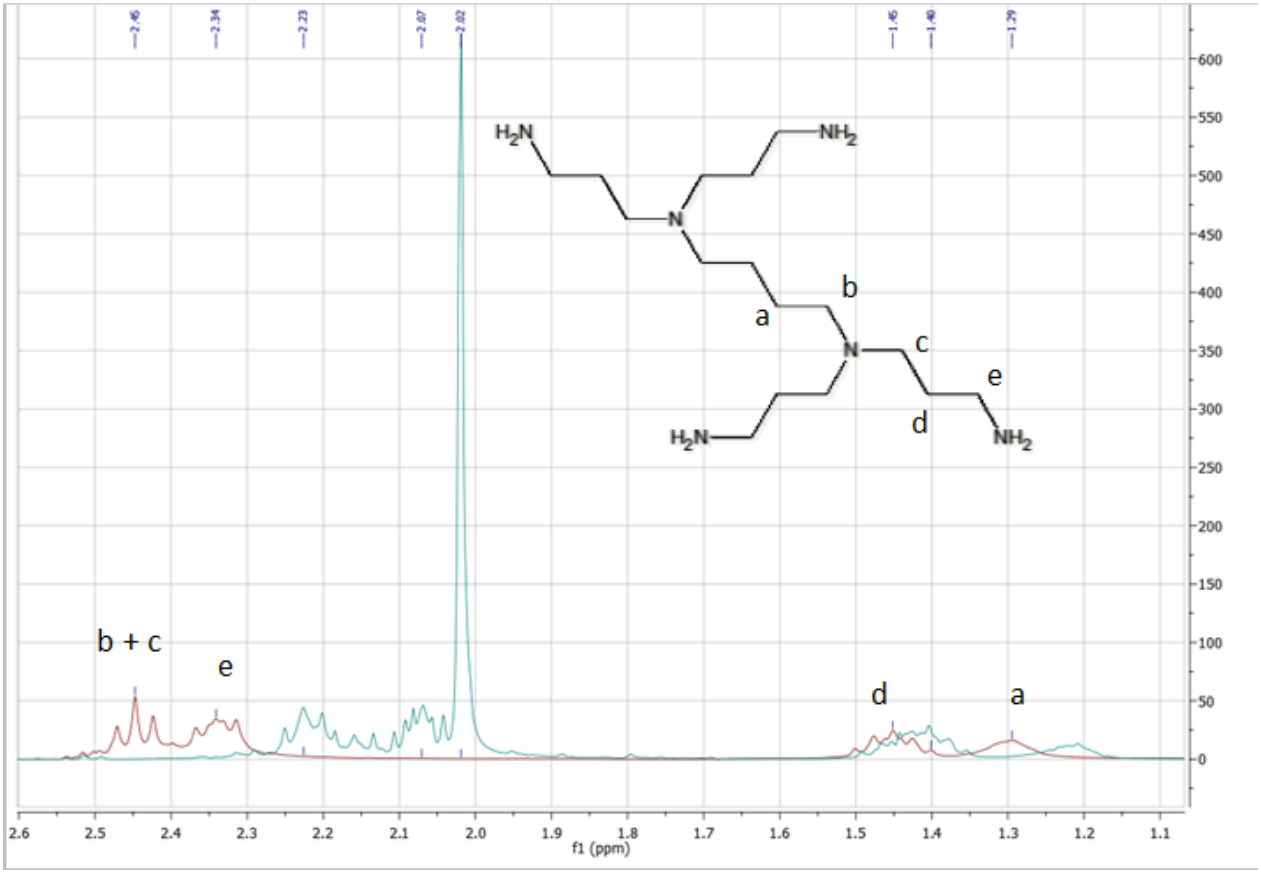


Fig27. Espectros de RMN H^1 para PPI-G1 (vermelho) em D_2O e produto de metilação PPI-G1Me (azul) em $CDCl_3$.

No espectro em vermelho da Fig.27 temos a atribuição dos sinais para os diferentes tipos de hidrogênio (a-e) presentes em PPI-G1 em água deuterada: 1,3ppm (**a**); 1,45ppm (**d**); 2,35ppm (**e**) e 2,45ppm (**b+c**). Os hidrogênios das aminas primárias, que são intercambiáveis, não estão presentes no espectro.

As integrais em oligômeros e polímeros são difíceis de calcular e normalmente levam erros altos na quantificação pela largura das sinais mas se dividimos o espectro do PPI-G1 em duas partes e tomamos as sinais a, d como uma sinal só e os sinais b, c, e como outra sinal a proporção nas integrais seria de 3:5 respetivamente onde o resultado experimental é (3):(4,78) sendo um resultado bem aproximado do teórico.

O produto metilado PPI-G1Me apresenta baixa solubilidade em água, porém apresenta boa solubilidade em clorofórmio, logo os espectros foram obtidos em $CDCl_3$.

No espectro azul (Fig.27) temos os sinais dos prótons de PPI-G1Me obtido em clorofórmio deuterado que apresenta os mesmos perfis do espectro vermelho só que apresentam um diferente deslocamento químico devido ao efeito do solvente; mas é possível observar os sinais para os hidrogênios (a-e) em *ca*.: 1,2ppm (**a**); 1,4ppm (**d**); 2,05ppm (**e**) e 2,2ppm (**b+c)**; adicionalmente existe um sinal muito intenso em *ca.* 2,02ppm que corresponde aos hidrogênios das metilas ($-CH_3$) presentes no produto de reação. Este sinal mais intenso corresponde aos 24 H metílicos em quanto as integrais já sabendo que é difícil e que o cálculo é aproximado em polímeros se fazemos o mesmo procedimento de dividir as sinais em dois tipos os primeiros sinais a, d e as segundas b, c, e + metilas teríamos uma razão de 3:11 onde o resultado experimental é (3):(11.38) confirmando o sucesso da reação de metilacão nos nitrogênios primários da molécula.

O produto também foi analisado por espectroscopia Raman observando-se a diminuição ou desaparecimento das bandas N-H no espectro.

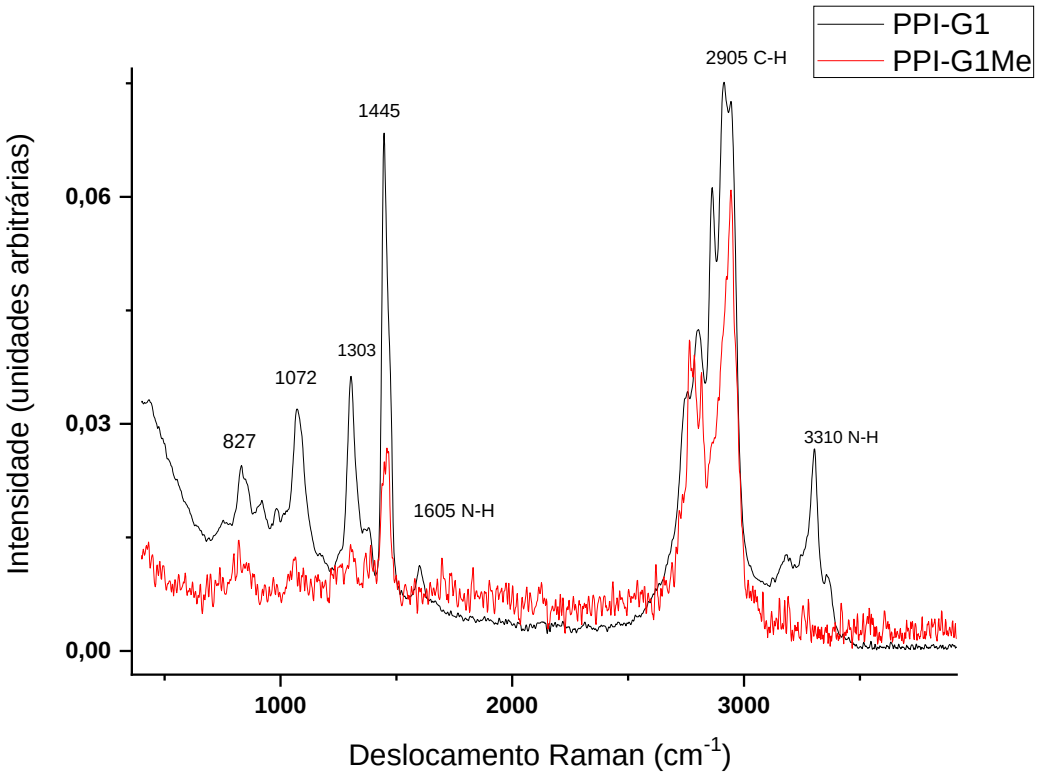


Fig28. Espectros Raman para PPI-G1 (preto) e produto metilado, PPI-G1Me (vermelho) excitação 1064nm.

No espectro Raman é possível observar como as bandas em ca. 3310 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo amina primária, assim como a banda de deformação angular em ca. de 1605 cm^{-1} não estão presentes no espectro do produto, confirmando ausência de aminas primárias decorrentes do processo de metilação do dendrímero[72]. Adicionalmente a região ca. 2850 – 3100 cm^{-1} característica dos estiramentos C–H se intensifica (particularmente para PPI-G2Me e PPI-G3Me, vide na sequência do texto) e fica diferente provavelmente à contribuição do grande número de H metílicos agora presentes na molécula.

Foi realizado o mesmo processo de análise para os dendrímeros PPI-G2 e PPI-G3 e o polímero ramificado PEIb.

PPI-G2Me

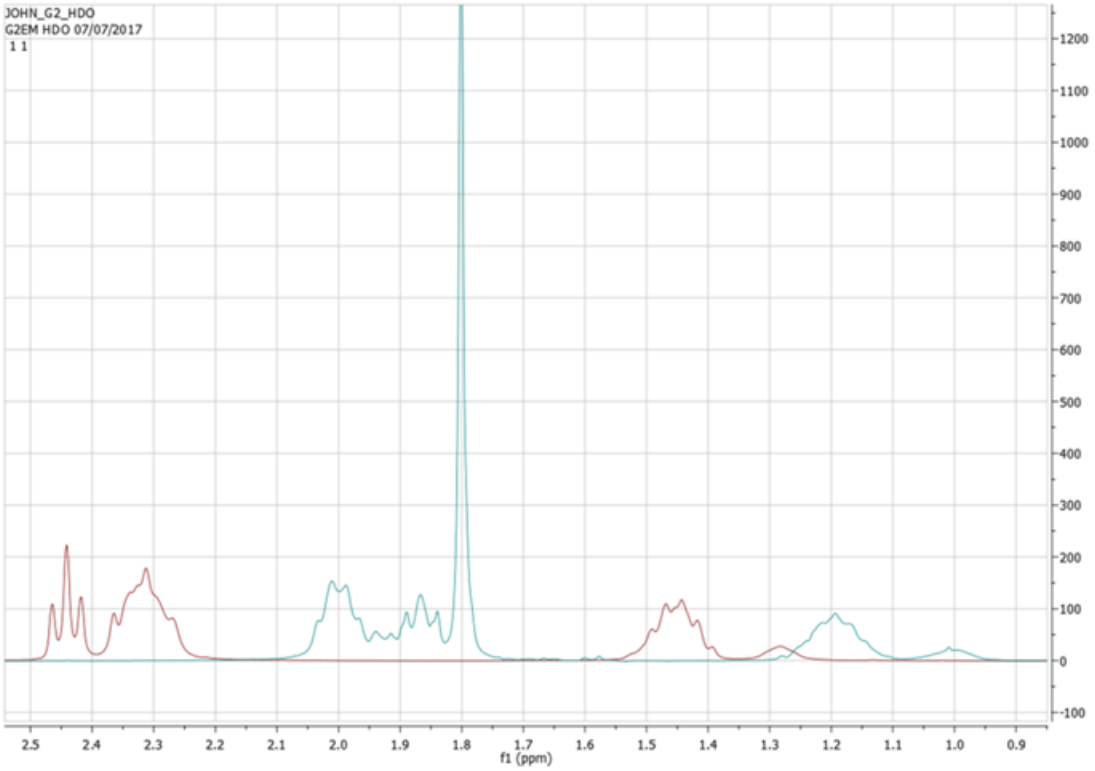


Fig29. Espectros de RMN H^1 para PPI-G2 (vermelho) em D_2O e produto metilado PPI-G2Me (azul) em $CDCl_3$.

No espectro vermelho (Fig.29) que corresponde à PPI-G2 temos um perfil similar ao obtido para PPI-G1 em água deuterada sendo observados também quatro tipos de sinais em ca: 1,3ppm (**a**); 1,45ppm (**d**); 2,3ppm (**e**) e 2,45ppm (**b+c**). as integrais para os dois grupos de sinais a+d, e b+c+e teoricamente é de 7:13 com um resultado experimental de (7):(13.05)

Como já apresentado nesta tese os dendrímeros aumentam exponencialmente a quantidade de átomos à medida que aumenta a geração, mas os grupos funcionais e os tipos de hidrogênio são os mesmos por tanto temos espectros similares. Podemos observar que a integral dos prótons do tipo **a** é substancialmente menor que a dos demais conjuntos de prótons no espectro de PPI-G2 (assim como para PPI-G3, vide na sequência do texto) uma vez que estes prótons são do “core” do dendrímero (-CH_2 da

cadeia butil diamina) que é o mesmo para todas as gerações, enquanto que os demais tipos de prótons aumentam em cada geração.

No espectro azul (Fig.29) temos o produto metilado PPI-G2Me obtido em clorofórmio deuterado que apresenta os mesmos padrões do espectro de PPI-G2 só que com diferentes deslocamentos químicos devido ao efeito do solvente mas é possível observar os sinais para os hidrogênios em ca.: 1,0ppm(a) 1,2ppm(d) 1,85ppm (e) e 2,0ppm (b+c), e assim como para PPI-G1Me um sinal muito intenso em ca. 1,8 ppm que pertence aos grupos metilas presentes no produto de reação. As integrais dos grupos de sinais a+d, e b+c+e teoricamente seriam 7:25 e obtivesse uma ração de (7):(26.58)

O espectro Raman (Fig.30) também confirma a metilação de PPI-G2 pelo desaparecimento das bandas referentes às aminas primárias: i) 3304 cm^{-1} correspondente aos estiramentos simétrico e assimétrico e ii) 1598 cm^{-1} correspondente à deformação angular.

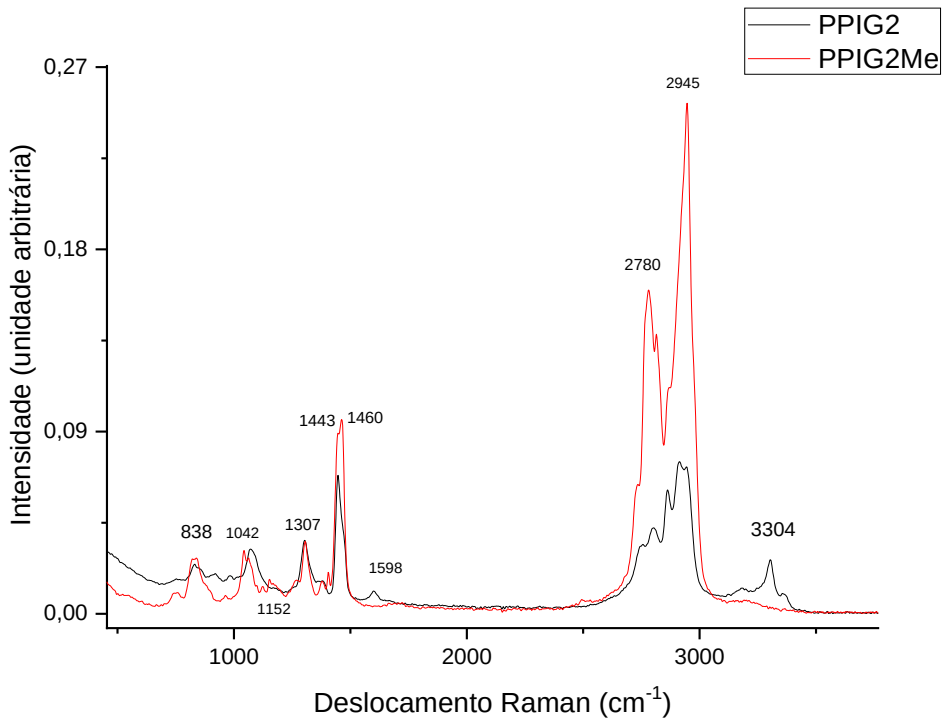


Fig30. Espectros Raman para PPI-G2 (preto) e produto metilado, PPI-G2Me (vermelho).

Também se percebe um aumento da intensidade das bandas correspondentes aos estiramentos C-H na região 2750 – 2950 cm^{-1} (espectro vermelho – Fig.30) comparativamente à intensidade das outras bandas corroborando a presença dos grupos $-CH_3$ no dendrímero metilado.

PPI-G3Me

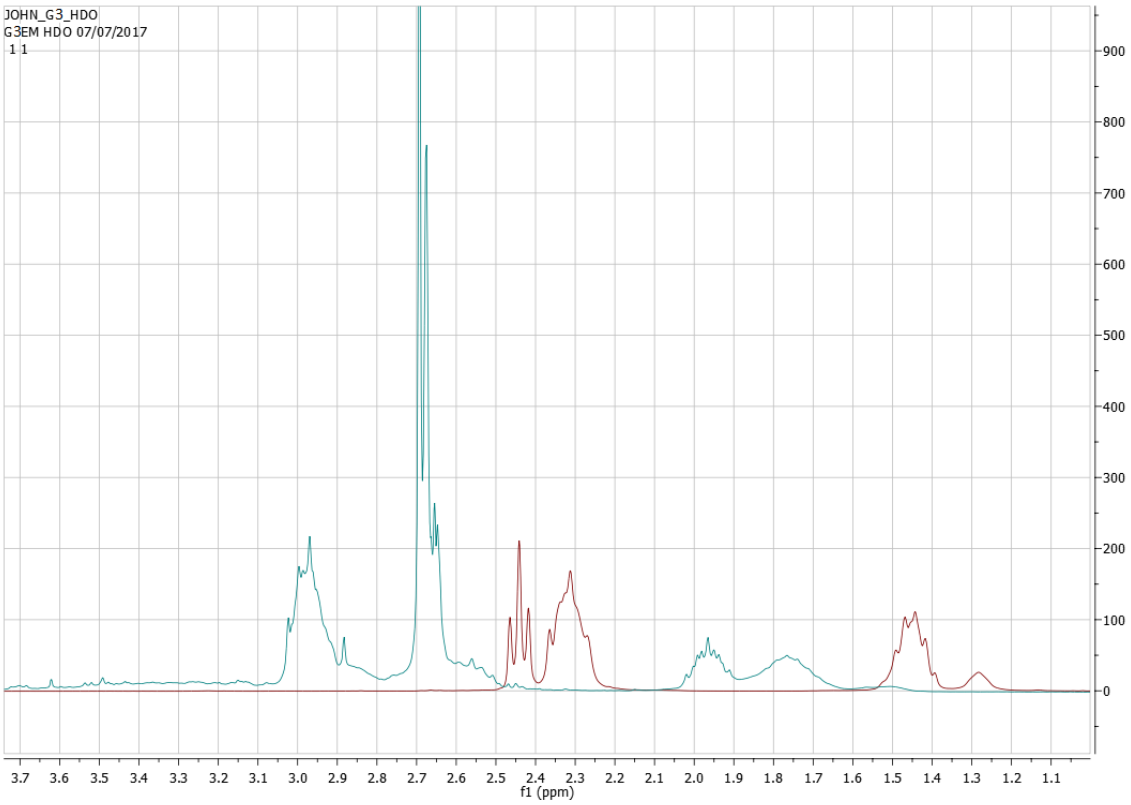


Fig31. Espectros de RMN H^1 para PPI-G3 (vermelho) em D_2O e produto metilado PPI-G3Me (azul) em $CDCl_3$.

No espectro vermelho (Fig.31) temos os mesmos resultados que para o dendrimero PPI-G1 e PPI-G2 em água deuterada, sendo observados quatro tipos de sinais ca.: 1,25ppm (a); 1,45ppm (d); 2,3ppm (e) e 2,45ppm (b+c).

No espectro azul temos o produto metilado PPI-G3Me obtido em clorofórmio deuterado sendo possível observar os sinais para os hidrogênios em ca.: 1,75ppm (a);

1,95ppm (d) 2,65ppm (e) e 3,5ppm (b+c). Diferentemente de PPI-G1Me e PPI-G2Me o pico mais intenso que corresponde às metilas *não aparece como um pico único*, mas sim como dois picos intensos com uma separação muito pequena entre sí (2,65ppm e 2,7ppm). As integrações para os dois grupos de sinais a+d e b+c+e+metilas teoricamente é 15:53 mas experimentalmente de (15):(59,76)

Analisando a intensidade destes picos e pelo fato de recorrerem praticamente com o mesmo deslocamento químico, é um indício de que para PPI-G3 a alquilação deve ter ocorrido de forma irregular, ou seja, na superfície foram formadas tanto aminas terciárias como secundárias, segundo esquematizado para uma porção do dendrímero (fig.32)

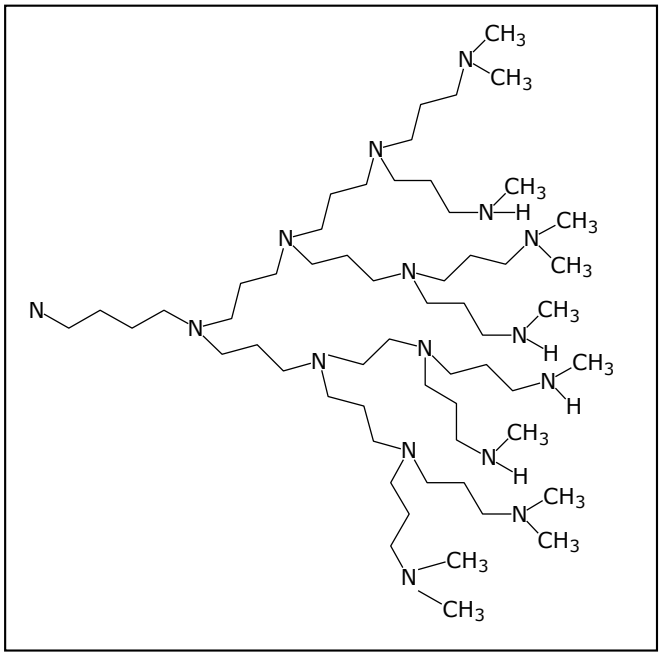


Fig32. Representação esquemática de alquilação parcial na superfície de PPI-G3

Vemos que à medida em que cresce a geração do dendrímero a superfície fica mais impedida o que pode resultar em maior dificuldade de acesso dificultando a inserção dos grupos metila.

No espectro Raman (Fig.33) é possível observar como as bandas de ca. 3306 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo amina primária estão ausentes assim como a banda de deformação angular ca. 1600 cm^{-1} confirmando a metilacão do dendrímero. A metilação irregular desta geração não pode ser inferida pelo espectro Raman já que neste caso não temos o surgimento de uma banda de estiramento simétrico de uma amina *secundária* já que a metilacão foi irregular mas não e possível observar nenhuma banda desse tipo.

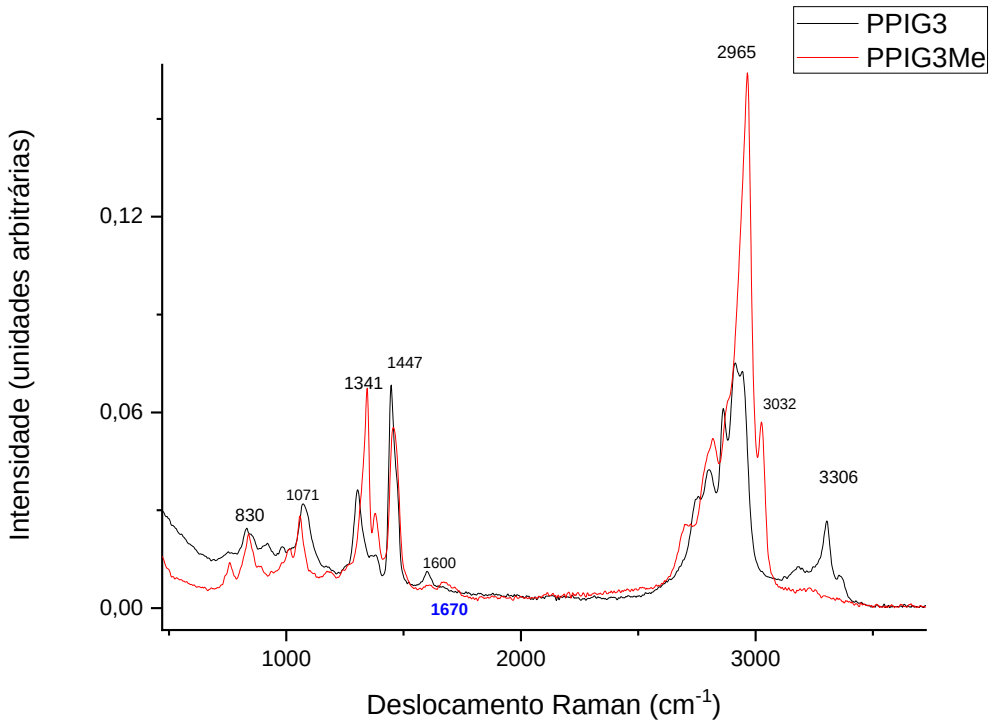


Fig33. Espectros Raman para PPI-G3 (preto) e produto metilado, PPI-G3Me (vermelho).

Uma evidência da alquilação irregular é o surgimento de uma banda de baixa intensidade em ca 1670 cm^{-1} no espectro do produto metilado que pode ser atribuído δ angular simétrica e δ angular assimétrica de amina 2ª.

Portanto, a análise dos espectros Raman permite inferir que apesar do menor grau de metilação obtido em PPI-G3Me não existem aminas primárias nesta geração, mas somente terciárias e secundárias.

Os resultados dos deslocamentos dos PPI_Dend e dos correspondentes produtos metilados se encontram na Tabela I

Tabela I. DESLOCAMENTOS *QUÍMICOS PPI_DEND* (D_2O) E PPI_DENDME ($CDCL_3$)

	a ppm	b + c ppm	d ppm	e ppm	$-CH_3$
PPI-G1	1,3	2,45	1,45	2,35	----
PPG1Me	1,2	2,2	1,4	2,05	2,02
PPI-G2	1,3	2,45	1,45	2,3	----
PPI-G2Me	1,0	2,0	1,2	1,85	1,8
PPI-G3	1,25	2,45	1,45	2,3	---
PPI-G3Me	1,75	3,5	1,95	2,65	2,65-2,7

Podemos observar que todos os tipos de prótons para os dendrímeros em água deuterada aparecem com os mesmos deslocamentos químicos independentemente da geração analisada, indicando que à medida que aumenta a geração não ocorre uma alteração significativa no ambiente químico destes prótons nem são geradas interações intra-moleculares significativas.

Com a ocorrência da metilação das aminas primárias superficiais os prótons “internos” (a – e) sofrem um deslocamento para campo mais baixo, sendo este deslocamento mais significativo para PPI-G2Me comparativamente à PPI-G1Me. Vemos também que este deslocamento para campo mais baixo é particularmente presente nos

prótons do tipo **e** que corresponde aos prótons que se encontram no grupo -CH_2 ligado ao nitrogênio terminal (superficial), que é transformado de uma amina primária para uma amina terciária.

O comportamento para PPI-G3Me, por outro lado, é o inverso, ocorrendo um deslocamento de todos os prótons para campo mais alto comparativamente ao precursor não alquilado. Este comportamento pode estar associado ao fato de: i) alquilação incompleta da superfície do dendrímero ii) Uma mudança de ambiente químico devido a uma maior torção do dendrímero devido a uma superfície mais congestionada.

Em relação aos prótons metílicos resultantes da alquilação das aminas superficiais, também existe um deslocamento para campo baixo das metilas de PPI-G2Me (1,8ppm) em relação às metilas de PPI-G1Me (2,02ppm), por outro lado as metilas de PPI-G3Me se encontram significativamente deslocadas para campo alto (2,65 – 2,7ppm) aparentemente pelo tamanho dessa geração e as torções internas os ambientes magneticos e químicos mudam.

PEIbMe

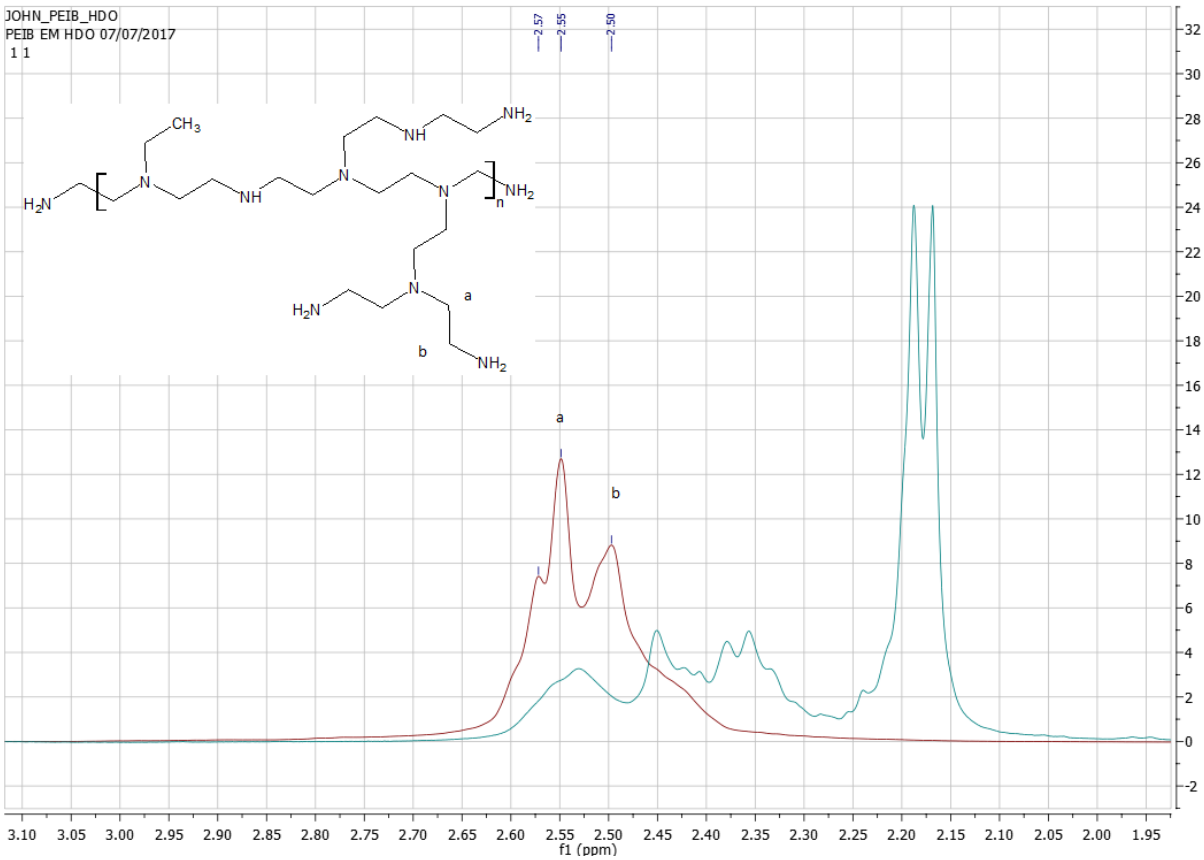


Fig34. Espectros de RMN H^1 para PEIb (vermelho) em D_2O e produto metilado PEIbMe (azul) em $CDCl_3$.

No espectro vermelho (Fig.34) temos só um grupo de sinais na região 2,6-2,4 ppm, que correspondem aos hidrogênios internos (**a**) em 2,55ppm e os externos (**b**) 2,50ppm. No espectro azul temos o produto metilado PEIbMe obtido em clorofórmio deuterado podendo ser observados diferentes deslocamentos químicos devido ao efeito do solvente, sendo os prótons **a** observados em ca 2,52ppm e os prótons **b** aparecem agora com um sinal desdobrado na região de 2,3-2,45ppm. Como é um polímero ramificado (não linear) tem diferentes ambientes em diferentes partes do polímero o que faz que os sinais não sejam singletos e sim sinais largos desdobrados.

No espectro de PEI, tal qual nos espectros dos PPI_DendMe podemos observar dois sinais intensos (ca 2,17ppm e 2,15ppm) que correspondem aos sinais dos grupos

metila, que por analogia ao que foi discutido para PPI-G3Me correspondem às metilas de aminas secundárias e terciárias, indicando que aqui também obtivemos uma alquilação irregular.

Tabela II. COMPARAÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS PRÓTONS DO TIPO **A** E **B** NOS COMPOSTOS INVESTIGADOS PPI_DEND (D_2O), PEIB (D_2O), PPI_DENDME ($CDCL_3$) E PEIBME ($CDCL_3$)

Composto	**a** ppm	**b** ppm	$-CH_3$
PEIb	2,55	2,50	----
PEIbMe	2,52	2,3-2,45	2,17-2,15
PPI-G2	1,3	2,45	----
PPI-G2Me	1,0	2,0	1,8
PPI-G3	1,25	2,45	---
PPI-G3Me	1,75	3,5	2,65-2,7

Estudo da Interação SO_2 – Poliaminas

Como descrito na parte experimental o estudo da interação entre SO_2 e as poliaminas foi realizado por gotejamento direto de SO_2 líquido sobre a poliamina ou pela passagem de SO_2 gasoso por uma solução da poliamina em clorofórmio. A ocorrência de uma interação efetiva entre SO_2 e aminas resulta na formação de um complexo molecular, sendo obtido na maioria dos casos um sólido de coloração amarelada decorrente de um processo de transferência de carga.

Passagem de um fluxo de SO_2 gasoso diretamente na poliamina não foi realizado, uma vez que as poliaminas se constituem em um material viscoso o que dificulta a passagem de gás pelo material. As poliaminas contidas em tubos, foram submetidas a

SO_2 deixadas sob atmosfera deste gás no tubo fechado. Este teste pretendia verificar se a difusão do gás na amostra resultaria na formação do complexo, entretanto, nenhuma alteração foi observada nas amostras.

Uma vez que a difusão do gás sobre as amostras não foi efetiva, realizamos o gotejamento de SO_2 líquido sobre a poliamina e subsequente evaporação do excesso de SO_2. Este procedimento também não resultou em precipitado característico de formação dos complexos moleculares. Já que formou algum produto na superfície mas depois de deixar evaporar o SO_2 em excesso o produto desaparece. Estes resultados indicam que a interação poliamina – poliamina deve ser muito mais forte que a interação com SO_2 e que a solubilidade de SO_2 nestas amostras é desprezível.

Foi realizado então o borbulhamento de SO_2 em solução da poliamina em clorofórmio, que resulta na formação de um precipitado. Após decantação, origina-se um material sólido pastoso de coloração amarela ou amarelo-esverdeada.

Caracterização do sólido obtido do borbulhamento de SO_2 em solução das poliaminas

Como mencionado na Introdução a espectroscopia Raman constitui uma técnica muito eficiente na caracterização da formação de complexos moleculares amina – SO_2.

Inicialmente foram obtidos espectros Raman de todas as três gerações que apresentaram perfis Raman praticamente idênticos. A título de descrição das características espectrais dos PPI_Dend foi escolhida a segunda geração (PPI-G2). A Fig.35 mostra o espectro Raman de PPI-G2 e a Tab.III as frequências Raman com as intensidades relativas

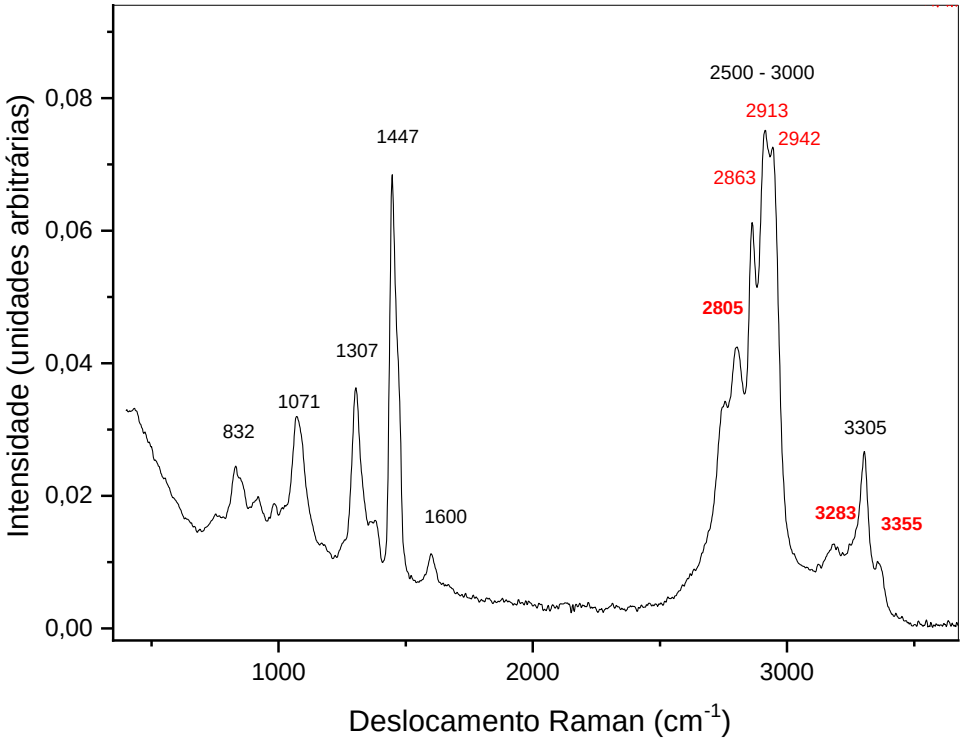


Fig35. Espectro Raman para PPI-G2 com laser de 1064nm

Tabela III. FREQUÊNCIAS RAMAN COM AS INTENSIDADES RELATIVAS E ATRIBUIÇÕES PARA PPI-G2

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
832 (1,5)	δ_{ang} out-of-plane (N-H)
1071 (2,9)	ν (C-N)
1307 (3.9)	δ (CNC)
1447 (8.5)	δ (C-C)
1600 (0,9)	δ_{ang} simétrica (N-H)
2500 – 3000 (10)	C-H
3305 (3,2) L	ν_s (N-H)

Não existem estudos sistemáticos de espectroscopia Raman de dendrímeros, excetuando-se estudos mais recentes envolvendo vários dendrímeros de fósforo [73],[74],[75].

Como pode ser observado na Fig.35 o perfil Raman de PPI-G2 é relativamente simples uma vez que nesta classe de dendrímeros temos apenas: i) aminas primárias (aminas superficiais/terminais); ii) aminas terciárias (core e ramificações) e iii) ramificações carbônicas do tipo $-CH_2$.

As maiores intensidades são observadas para as porções carbônicas da molécula (ν(C-H); 2500 – 3000 cm^{-1}; e δ(C-C), 1447 cm^{-1}) tanto por serem modos intensos, mas também por corresponderem à maior parte dos grupos presentes na molécula. A região 2500-3000 cm^{-1} é uma banda larga constituída por múltiplos picos.

O modo ν_s(N-H) correspondente das aminas primárias superficiais apresentam a frequência na região de 3300 cm^{-1}, característica de aminas líquidas (lembrar que estes PPI_Dend são líquidos viscosos). As aminas primárias ainda contribuem no espectro Raman com um pico em 832 cm^{-1} correspondente a uma banda relativamente larga referente a uma deformação angular simétrica out-of-plane (δ_s out-of-plane), que também é comumente observada em aminas líquidas e um modo δ_s(N-H) característico em 1600 cm^{-1}.

As aminas terciárias do core e ramificações são indicados no espectro Raman pelo modo δ(CNC) em 1307 cm^{-1} e ν(C-N) em 1071 cm^{-1}.

Todas as gerações dos PPI_Dend apresentam este mesmo perfil com diferenças pouco significativas no valor de algumas das frequências.

A Fig.36 apresenta o espectro Raman do SO_2 (líquido), sendo que a formação de complexos moleculares, como já mencionado na Introdução, pode ser monitorada pelas deslocamentos das frequências dos modos ν_s (1145 cm^{-1}) e/ou ν_{as} (1336 cm^{-1}).

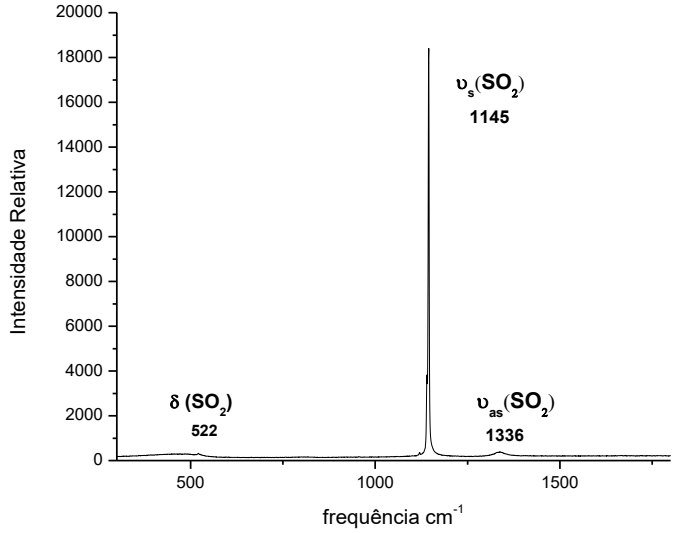


Fig36. Espectro Raman de SO_2 líquido

A Fig.37 mostra os espectros Raman dos sólidos obtidos na precipitação dos PPI_Dend após borbulhamento de SO_2 nas respectivas soluções em clorofórmio conjuntamente ao espectro de PPI-G2 para efeitos de comparação.

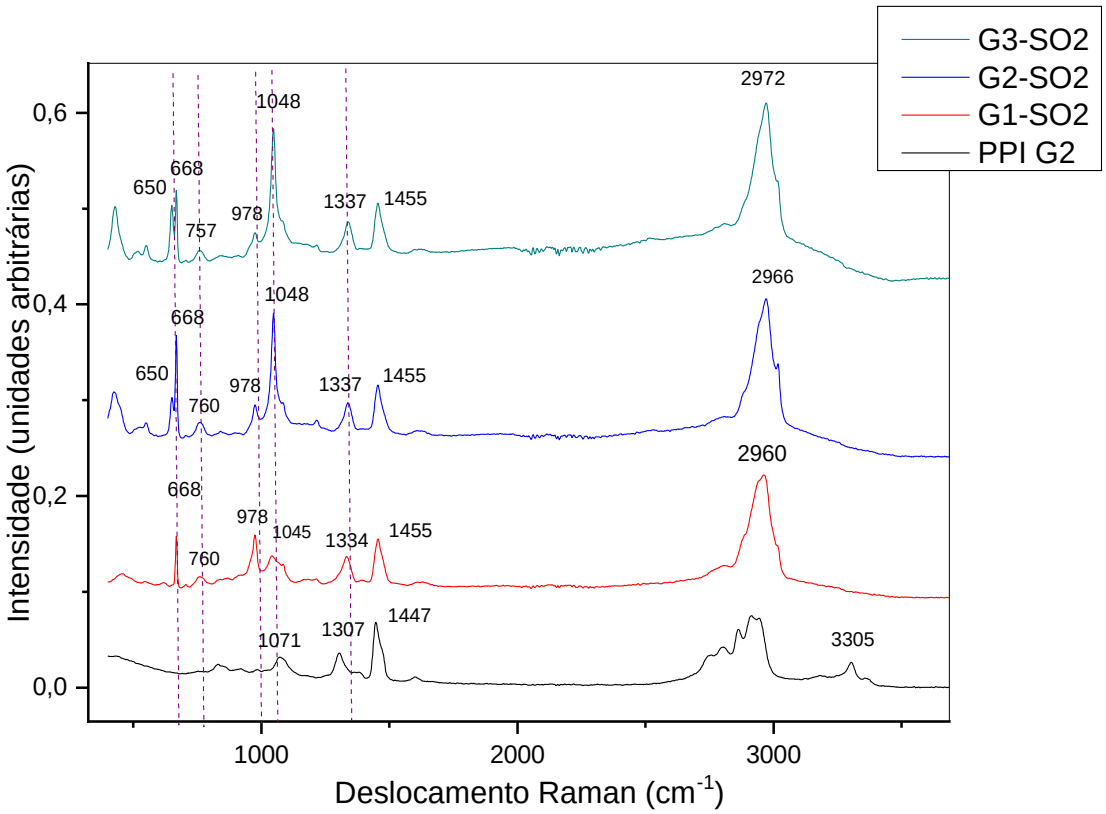


Fig37. Espectros Raman dos PPI_Dend obtidos após tratamento com SO_2 (PPI-G_nSO_2) com laser de 1064mn

Os espectros Raman dos sólidos obtidos após a precipitação pela passagem de SO_2 pela solução dos PPI_Dend apresentam um conjunto de novas bandas em relação ao espectro dos dendrímeros individualmente, sendo as novas bandas, indicadas por uma linha tracejada na Fig37, para facilitar a visualização das mesmas. A Tab.IV mostra em uma primeira análise as regiões em que aparecem estas novas bandas:

Tabela IV. FREQUÊNCIAS DAS NOVAS BANDAS DOS SÓLIDOS OBTIDOS APÓS PASSAGEM SO_2(G) EM SOLUÇÕES DOS PPI_DEND

650 – 670 cm^{-1}
760 cm^{-1}
978 cm^{-1}
1050 cm^{-1}
1340 cm^{-1}

Considerando a frequente ocorrência de complexos aminas-SO_2 poderíamos em princípio supor a formação destes complexos uma vez que podemos observar uma banda na região de 1050 cm^{-1} que poderia corresponder ao deslocamento da banda ν_s (1145 cm^{-1}) e que existe a banda em 1340 cm^{-1} que poderia indicar a existência de SO_2 adsorvido pois esta banda corresponde à frequência de ν_a (1336 cm^{-1}).

Entretanto, os deslocamentos observados em todos os PPI_Dend (≈**100 cm^{-1}** para $\nu_s(SO_2)$) não são condizentes com a formação de complexos moleculares amina – SO_2 pois em geral os deslocamentos são da ordem de **30 cm^{-1}** tanto em aminas alifáticas como aromáticas; a título de ilustração a TabV apresenta as frequências de $\nu_s(SO_2)$ em complexos amina – SO_2.

Tabela V. DADOS DE $\nu_s(SO_2)$ EM ALGUNS COMPLEXOS COM AMINAS E DESLOCAMENTO $\Delta\nu_s$ EM RELAÇÃO À $\nu_s(SO_2)$ PARA SO_2 GASOSO (1150 CM^{-1})

Complexo Amina – SO_2	**$\nu_s(SO_2)$ (cm^{-1})**	**$\Delta\nu_s(SO_2)$ (cm^{-1})**	**Referência**
Dimetil-amina – SO_2 $(CH_3)_2$-NH – SO_2	1121	29	[76]
Trietil-amina – SO_2 $(CH_3)_3$-N – SO_2	1120	30	[76]
Dimetil-anilina – SO_2 C_6H_6-N$(CH_3)_2$ – SO_2	1110	40	[77]

Estudos recentes têm mostrado a influência de água na interação entre aminas e SO_2, como por exemplo, o trabalho de Lee [78] que constatou a formação tanto de bissulfito* como de H_2SO_3*, na interação com diaminas de diferentes basicidades, verificando inclusive, a reversibilidade em função da espécie gerada conforme mostrado na Fig38:

(* Aqui estas espécies são designadas como descritas no artigo original; veja na sequência do texto definições mais rigorosas de cada entidade molecular).

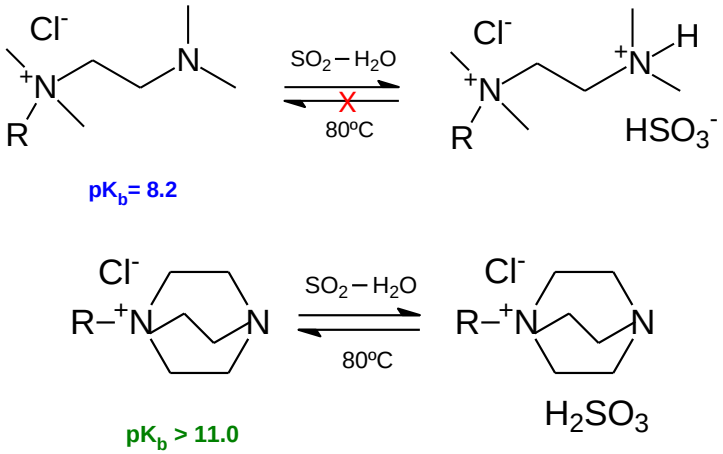


Fig38. Esquema da Interação de SO_2 com diaminas na presença de água. Formação de HSO_3^- (irreversível) e H_2SO_3 (reversível) [78]

Para viabilizar uma discussão mais detalhada dos espectros e correlacionar com as espécies obtidas nesta tese, a seguir será feita uma descrição das espécies envolvidas na interação de água com SO_2 e da caracterização espectroscópica das mesmas.

Townsend e colaboradores [79] revisaram e estudaram as propriedades de aerossóis formados de SO_2 e água e sua reação com amônia, investigando a influência do aumento da umidade e do tamanho das partículas de aerossol, mostrando inclusive uma série de controvérsias relativas à existência e caracterização das espécies envolvidas que não será aqui detalhada por questão de objetividade. Apresentaremos à seguir alguns pontos relevantes e de interesse para o nosso sistema.

É comumente difundido que na interação de água com SO_2 (pex.ao se borbulhar SO_2 em água) ocorre formação de H_2SO_3, entretanto por questões termodinâmicas, a existência desta espécie não é possível na Terra [80] e na verdade o que ocorre é a formação de SO_2 hidratado, ou mais propriamente do “complexo molecular” $SO_2{\bullet}H_2O$ [81],[82]:

i) $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_2{\bullet}H_2O$

A forma predominante de SO_2 em água, portanto, é a *molecular* pela geração do complexo $SO_2{\bullet}H_2O$, e não de H_2SO_3 como indicam estudos de absorção de infravermelho de MacLaren – Jones [83].

O complexo molecular por sua vez pode se dissociar gerando **bissulfito** ($HOSO_2^-$):

ii) $SO_2{\bullet}H_2O \rightleftharpoons HOSO_2^- + H^+$

O bissulfito pode tautomerizar formando o íon sulfonato (hidrogenossulfonato) (HSO_3^-) que difere do bissulfito pois o hidrogênio se encontra ligado ao enxofre ao invés do oxigênio [84]:

iii) $HOSO_2^- \rightleftharpoons HSO_3^-$

A formação de sulfonato (HSO_3^-) diretamente a partir do complexo $SO_2 \cdot H_2O$ não é possível, sendo necessária a formação prévia de $HOSO_2^-$ [85]. Estes dois tautômeros correspondem à espécie genérica hidrogeno-sulfito, representada por SHO_3^-.

Também ocorre dimerização gerando dissulfito (pirossulfito) ($S_2O_5^{2-}$) [86]:

iv) $2\ HOSO_2^- \rightleftharpoons S_2O_5^{2-} + H_2O$

ou

$HOSO_2^- + HSO_3^- \rightleftharpoons S_2O_5^{2-} + H_2O$

Os dois tautômeros também podem dissociar resultando na formação de sulfito (SO_3^{2-}) [87]

v) $HOSO_2^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$

vi) $HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$

Uma representação global das transformações destas espécies é esquematizada abaixo:

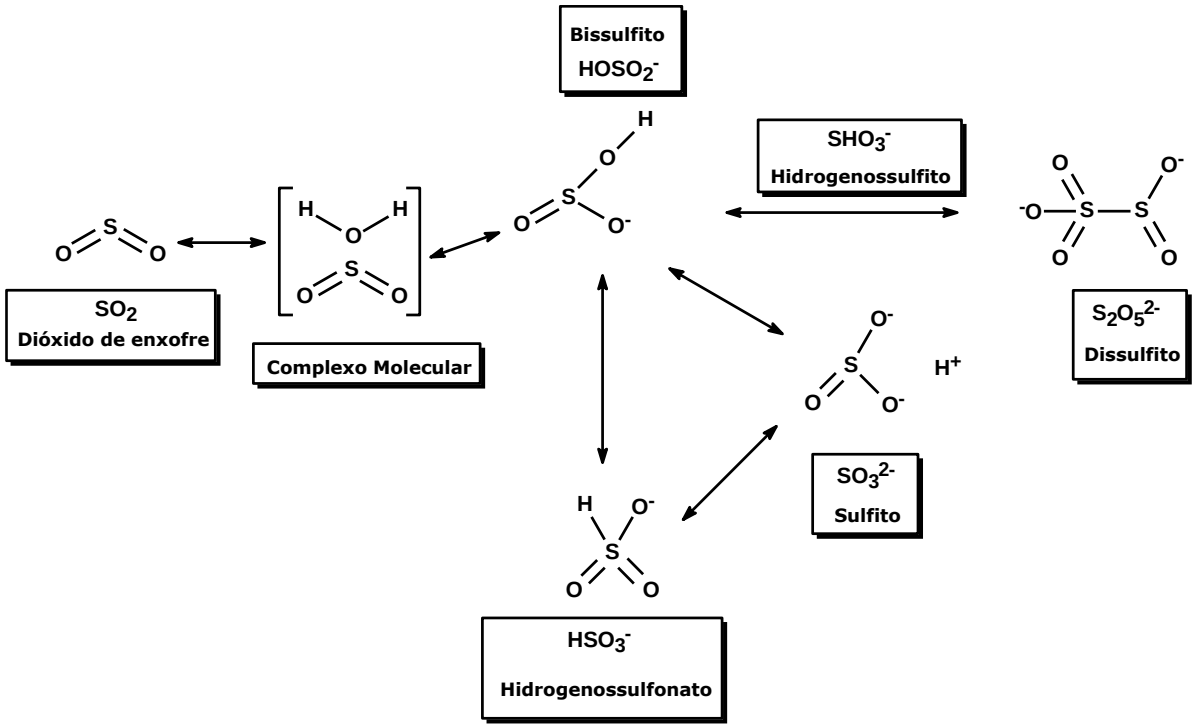


Fig39. Esquema da Interconversão entre espécies de S(IV) em solução aquosa [79]

Em relação as reações indicadas acima em i – vi temos que:

I) Existe uma interdependência grande entre as espécies, e o pH do meio exerce uma forte influência na composição do sistema.

II) Existe grande controvérsia de qual dos tautômeros HSO_3^- é mais estável [88],[89]. Cálculos ab initio indicam que $HOSO_2^-$ é a forma mais estável [90] e estudos de espectroscopia Raman analisando o estiramento S-O indicam a existência das duas formas em solução [86].

III) Os estados de equilíbrio em água são atingidos rapidamente. Por exemplo, o tempo de meio vida de dissociação do complexo $SO_2 \cdot H_2O$ é de 0,2 μs; e a segunda ionização que leva a sulfito recai na escala de milissegundos [91].

Em relação à caracterização espectroscópica destas espécies na região das ligações S-O, também existe grande controvérsia, porém, dos estudos de Risberg [92] e Townsend [79] existe grande aceitação de que a banda observada em 1052 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico (ν_s SO_2) da espécie $HOSO_2^-$ (bissulfito) e que a banda de frequência 1021 cm^{-1}, corresponde ao estiramento simétrico (ν_s SO_3) da espécie HSO_3^- (hidrogenossulfonato).

Outra caracterização importante é a do complexo $SO_2 \cdot H_2O$, sendo atribuídos os modos a 1150 cm^{-1} ao estiramento simétrico (ν_s SO_2) e 1350 cm^{-1} ao estiramento assimétrico (ν_a SO_2) [92],[93]. Interessante notar que as bandas ν_s de $SO_2 \cdot H_2O$ são praticamente idênticas aos encontrados para SO_2 tanto gasoso (ν_s= 1151 cm^{-1}) como líquido (ν_s= 1145 cm^{-1}). Pequenos deslocamentos são observados para ν_a, porém em sentidos opostos (maior e menor frequências respectivamente), comparativamente a ν_a de SO_2 gasoso (ν_a= 1361 cm^{-1}) e líquido (ν_a= 1338 cm^{-1}). A Tab.VI sumariza a comparação entre SO_2 (g/liq.) com o complexo ($SO_2 \cdot H_2O$):

Tabela VI. MODOS DE VIBRAÇÃO E RESPECTIVAS FREQUÊNCIAS DE SO_2 E DO COMPLEXO $SO_2 \cdot H_2O$

Modo vibração SO_2	SO_2 (gás)	SO_2 (líquido)	$SO_2 \cdot H_2O$
estiramento simétrico ν_s	1151	1145	1150
estiramento assimétrico ν_{as}	1361	1338	1350

Em outro estudo Grassian e Al-Hosney investigaram a adsorção de SO_2 em aerossóis de $CaCO_3$ na região do infravermelho [94], sendo possível observar e caracterizar por FTIR a formação de SO_3^{2-}, como $CaSO_3$. Partículas de $CaCO_3$ expostas a condições ambiente possuem uma superfície que contem $Ca(OH)(CO_3H)$, resultante

de uma primeira etapa de reação com água. Esta superfície propicia uma maior adsorção de água. Esta água adsorvida, por sua vez, facilita a maior mobilidade de íons na superfície que aumenta a posterior adsorção de SO_2, assim como de CO_2 e HNO_3. A adsorção de SO_2 conduz então a formação de $CaSO_3$ como representado abaixo:

vii) $Ca(OH)(CO_3H) + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2CO_3$

Para orientar a discussão é apresentada a seguir uma tabela de atribuições extraída dos artigos de Townsend [79] e de Grassian [94] que traz os dados mais relevantes no contexto de nosso sistema:

Tabela VII. ATRIBUIÇÕES PARA ESPÉCIES DERIVADAS DA INTERAÇÃO DE SO_2 E ÁGUA.

Banda (cm^{-1})	**Espécie**	**Atribuição**
650 e 668 (#)	SO_3^{2-}	(δ) out-of-plane
978 (#)	SO_3^{2-}	ν_{as}
1048 (*)	$HOSO_2^-$	ν_s (SO_2)
1150 (*)	$SO_2 \bullet H_2O$	ν_s (SO_2)
1200 (*)	$HOSO_2^-$	ν (S-O)
1350 (*)	$SO_2 \bullet H_2O$	ν_a (SO_2)
1455 (*&)	C-C ou NH_4^+	C-C def δN-H
3247 (*)	$HOSO_2^-$	νO-H

***** Dados obtidos da ref. [79] ; # Dados obtidos ref. [94]; & não é de produto direto SO_2/H_2O

Comparando os dados da análise preliminar da Tab V. com os dados das atribuições da TabVII. fica evidenciado que a interação de SO_2 com os PPI_Dend G1 $\rightarrow$ G3 resulta na formação de um sistema constituído pelas espécies de interação de SO_2 com água e participação das aminas em um processo ácido-base:

i) Bissulfito ($HOSO_2^-$): banda 1048 cm^{-1} (ν_s SO_2) e banda 1200 cm^{-1} que é atribuída à ν(S-O).

ii) Sulfito (SO_3^{2-}): bandas 650 – 670 cm^{-1} (δ out-of-plane) e 978 cm^{-1} (ν_a)

Em linhas gerais ao se borbulhar SO_2 na solução contendo os PPI_Dend na presença de traços de umidade (solvente, atmosfera, resíduo do próprio dendrímero) geram o complexo molecular $SO_2 \cdot H_2O$.

(1) $SO_2 + H_2O \rightarrow SO_2 \cdot H_2O$

O complexo se dissocia em um processo ácido-base formando $HOSO_2^-$ devido à existência das aminas do dendrímero.

(2) $SO_2 \cdot H_2O + NH_2\text{-}R \rightarrow HOSO_2^- + {}^+NH_3\text{-}R$

Parte do bissulfito participa de uma segunda reação de ionização mediada também pelas aminas do dendrímero formando o íon sulfito; ou o complexo molecular participa de um processo simultâneo de ionização de dois H^+:

(3) $HOSO_2^- + NH_2\text{-}R \rightarrow SO_3^{2-} + {}^+NH_3\text{-}R$ ou

(4) $SO_2{\cdot}H_2O + (NH_2\text{-}R)_2 \rightarrow SO_3^{2-} + ({}^+NH_3\text{-}R)_2$

Por simplificação as reações acima foram representadas como reações diretas e não como reações em equilíbrio e mostramos as reações apenas com as aminas primárias do dendrímero (vide discussão posterior ao longo do Capítulo).

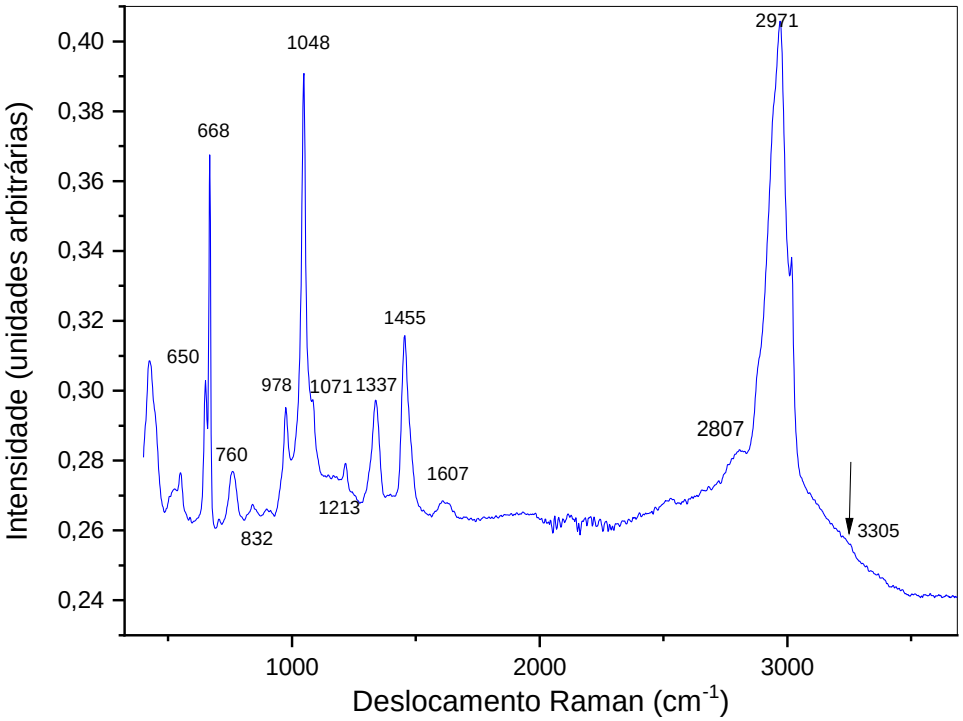


Fig40. Espectro Raman PPI-G2-SO_2 com laser de 1064nm

A Fig40 mostra o espectro Raman do produto PPI-G2-SO_2 em escala ampliada de forma a visualizar com maior detalhamento todas as bandas. Vemos as bandas referente ao SO_3^{2-} 650 – 670 cm^{-1} (δ out-of-plane) e 978 cm^{-1} (ν_a); a banda característica de $HOSO_2^-$ 1048 cm^{-1} (ν_s SO_2) aparece bem definida sendo a existência desta espécie

corroborada pela banda em 1213 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento S-O (ν S-O) de $HOSO_2^-$.

A banda em 1337 cm^{-1} pode ser atribuída à CH_2 twist que é particularmente notada no espectro Raman em sistemas no estado sólido ou mais constrito [18],[95]. Esta banda recai na mesma região de $\nu_a SO_2$, que poderia levar à conclusão de que existe o complexo $SO_2 \bullet H_2O$; entretanto, esta banda apresenta intensidade baixíssima no espectro Raman, e adicionalmente não observamos a respectiva banda 1150 cm^{-1} de ν_a $SO_2 \bullet H_2O$ que é muito intensa.

Em relação as bandas do dendrímero vemos que a banda em 832 cm^{-1} referente a deformação out-of-plane se mantém, porém com uma intensidade relativa menor. A banda em 1071 cm^{-1} referente ν C-N aparece praticamente como um ombro sobreposta pela banda em 1048 cm^{-1} (ν_s $HOSO_2^-$).

A banda em 1307 cm^{-1} (δ CNC) não é mais observada. Este dado é interessante uma vez que esta banda correspondia no espectro do dendrímero a uma das bandas mais intensas e bem definidas (vide Fig35). Também não parece que se encontra sobreposta pela banda em 1337 cm^{-1}. Uma possibilidade é que em função da protonação dos nitrogênios terciários este modo de vibração seja desativado ou deslocado para uma outra região de frequência. Este modo (δ CNC) também não está presente no espectro dos correspondentes produtos da interação dos PPI_Dend metilados(PPIMe) e SO_2 (vide discussão posterior neste capítulo). Nos PPI_DendMe os produtos da transferência de prótons também estão presentes, porém neste caso não existem aminas primárias apenas terciárias. Portanto, em uma primeira assunção parece que a protonação é a responsável pelo desaparecimento desta banda.

A banda em 1447 cm^{-1} correspondente à δ (C-C) aparece agora ligeiramente deslocada para 1455 cm^{-1}. Outra possibilidade seria que esta banda estivesse

correlacionada à deformação angular N-H (δ N-H) de amina primária *protonada* (vide TabVII). Entretanto, esta banda também é encontrada na interação de SO_2 com o respectivo produto metilado (PPI-G2Me) em que *não ocorrem* mais as aminas primárias, portanto corresponde a um deslocamento de δ (C-C).

A banda na região correspondente 1600 cm^{-1} (δ_s N-H) se mantém como uma banda de baixa intensidade. A menor intensidade deve ser decorrente da diminuição do número de aminas primárias em função da protonação destas aminas.

Observa-se uma mudança significativa no perfil espectral na região 2500 – 3500 cm^{-1}. Parte desta região corresponde à estrutura carbônica C-H do dendrímero, sendo no dendrímero puro uma banda larga com múltiplos picos e intensa. Esta região agora aparece como uma banda muito mais fina sem a existência de picos múltiplos sendo o centro da banda deslocado de $\approx$ 2920 cm^{-1} para 2970 cm^{-1} o que implica em um deslocamento de 50 cm^{-1}. A banda relativamente intensa no espectro do dendrímero em 3305 cm^{-1} referente ao ν_s (N-H) também não é mais observada. Estas alterações nesta região também podem ser inferidas pelo fato de agora a amostra se encontrar no estado sólido.

Curioso notar também que entre 2000 – 2500 cm^{-1}, apesar de aparecer como um vale de baixa intensidade, existe uma série de ruídos que poderiam ser interpretados como um conjunto de picos de intensidade muito baixa, em uma região em que tanto aminas primárias como aminas terciárias protonadas apresentam modos ν_s e ν_a [72].

Portanto, o desaparecimento da banda em 1307 cm^{-1} e 3305 cm^{-1} assim como a banda intensa em 2970 cm^{-1} são evidências de que ocorre protonação das aminas primárias e terciárias do dendrímero no processo de interação com $SO_2 \cdot H_2O$.

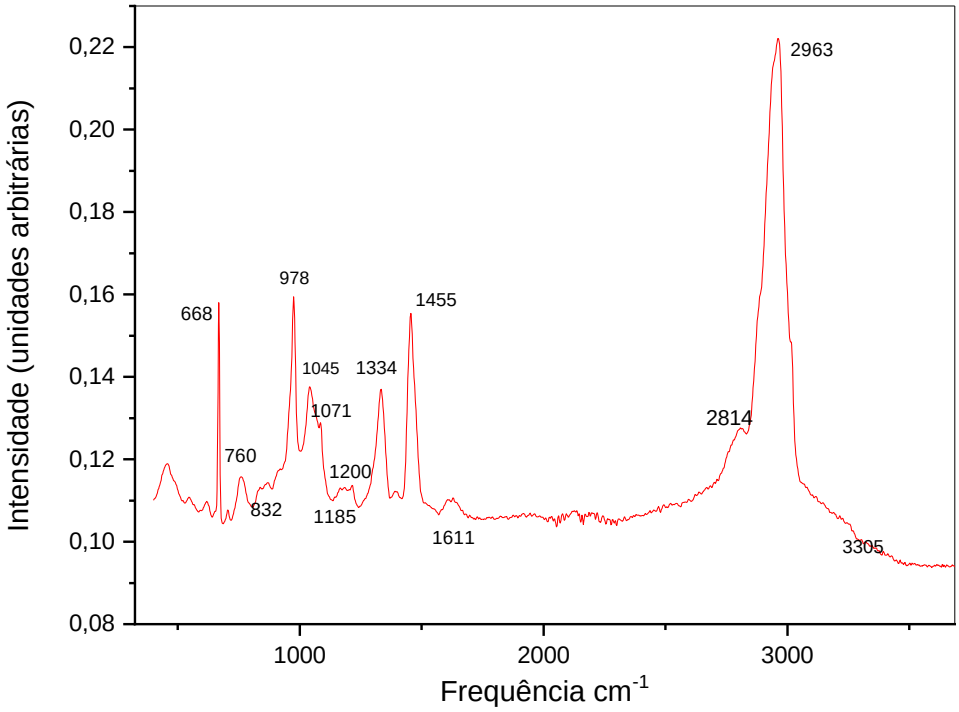


Fig41. Espectro Raman PPI-G1-SO_2 com laser de 1064nm

Todos os PPI_Dend apresentam as mesmas características espectrais após interação com SO_2. No caso de PPI-G1-SO_2, entretanto, é interessante notar que diferentemente do observado em PPI-G2-SO_2 e PPI-G3-SO_2 a banda em 1048 cm^{-1} é significativamente menos intensa do que a banda em 978 cm^{-1} sugerindo uma maior formação de SO_3^{2-} em relação à $HOSO_2^-$ (Fig41). Outra característica, é que agora, pelo fato da banda em 1048 cm^{-1} ser menos intensa, a banda em 1071 cm^{-1} (ν C-N) fica mais evidenciada como um ombro, diferentemente das outras gerações em que as bandas se encontram sobrepostas.

Deve ser mencionado também, que em todos os PPI_Dend-SO_2 também surge uma banda de intensidade fraca-moderada em 760 cm^{-1}, entretanto, não conseguimos correlacionar/atribuir a proveniência desta contribuição espectral em nosso sistema. Um possibilidade é que esta banda seja devida a um modo ρCH_2 (deformação angular), pelo fato também da amostra agora se encontrar no estado sólido.

Tabela VIII. ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS RAMAN (CM^{-1}) COM INTENSIDADES RELATIVAS EM PARÊNTESIS

Espécie/Atribuição	**PPI-G2**	**PPI-G1-SO_2**	**PPI-G2-SO_2**	**PPI-G3-SO_2**
SO_3^{2-} (δ) out-of-plane	------	650 (4,46) 668 (4,45)	650 (7,53) 668 (7,03)	650 (2,86) 668 (4,55)
	------	760 (0,99)	760 (1,08)	760 (0,77)
(N-H) δ out-of-plane	832 (1,5)	832 (0,78)	832 (0,4)	834 (0,51)
SO_3^{2-} ν_{as}	------	978 (4,54)	978 (2,16)	978 (1,64)
$HOSO_2^-$ ν_s (SO_2)	------	1045 (2,58)	1048 (8,50)	1048 (6,39)
ν(N-C)	1071 (2,9)	1071 (sh)	1071 (sh)	1071 (sh)
$HOSO_2^-$ ν (S-O)	------	1200 (0,82)	1213 (0,91)	1202 (0,51)
δ (CNC)	1307 (3,9)	------	------	------
CH_2 twist	------	1334 (2,45)	1334 (1.84)	1334 (0,91)
δ (C-C)	1447 (8,5)	1455 (3,87)	1455 (3,5)	1455 (3,76)
δ_a (N-H)	1600 (0,9)	1611	1607	1604
$-NH_3^+$ / $-NR_3^+$ ν_a e ν_s	------	2000-2700 Aumento Linha Base	2000-2700 Aumento Linha Base	2000-2700 Aumento Linha Base
C-H e $-NH_3^+$ ν_a e ν_s	2500-3000 Picos múltiplos Centro Banda 2920 (10)	2963 (10)	2971 (10)	2972 (10)
ν_s (N-H)	3305 (3,2)	------	------	------

Estudo da interação SO_2 com Poliaminas Metiladas (PPI_DendMe)

Também foi investigada a interação de SO_2 com os respectivos PPI_Dend em que as aminas superficiais foram metiladas de forma a obter uma estrutura dendrimérica na qual agora não ocorrem aminas primárias, mas sim apenas aminas terciárias. Este enfoque foi utilizado pois, em princípio, aminas terciárias interagem mais fortemente com SO_2, apesar de, por outro lado, aumentar o efeito estérico. Sob o ponto de vista tecnológico/industrial de captura de SO_2, a utilização de aminas primárias/secundárias é menos eficiente quando existe CO_2 conjuntamente ao SO_2, devido à reação das aminas com CO_2 originando carbamatos, enquanto esta reação não ocorre com as respectivas aminas terciárias, adicionalmente, CO_2 também interfere na captura de SO_2 [96],[51],[65].

O espectro Raman de PPI-G2-Me já foi apresentado na caracterização deste composto, sendo discutidas apenas as evidências espectroscópicas que confirmam a metilação total da superfície da molécula.

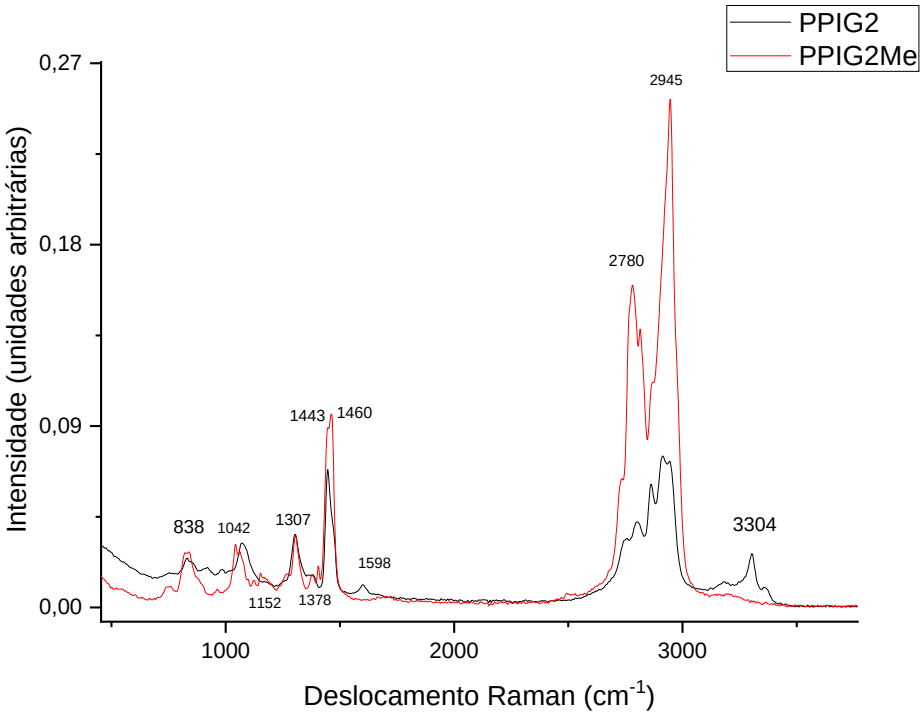


Fig42. Espectro Raman PPI-G2 (preto); PPI-G2Me (vermelho)

Uma análise mais detalhada deste espectro mostra uma série de atribuições que já foram discutidas para os dendrímeros não-metilados, assim como algumas novas atribuições:

i) 830 cm^{-1} $\delta_{out\text{-}plane}$ (N-H);

ii) a banda em 1071cm^{-1} ν (CN) agora se encontra deslocada para 1042 cm^{-1} (vide discussão posterior espectro Raman) uma vez que agora também temos contribuições do tipo H_2C-N-CH_3;

iii) aparece uma banda de baixa intensidade em 1152 cm^{-1} (vide discussão posterior espectro Raman)

iv) a banda característica em 1307 cm^{-1} δ (C-N-C);

v) 1378 cm^{-1} banda característica de δ_s CH_3

vi) 1443 cm^{-1} δ (C-C);

vii) a banda característica de δ_a CH_3 em 1460 cm^{-1}

viii) duas bandas muito intensas ν_s CH_3 e ν_a CH_3 respectivamente em 2780 e 2945 cm^{-1}; entretanto, a banda ν_s CH_3 em 2780 cm^{-1} se encontra deslocada aproximadamente 90 cm^{-1} pois normalmente aparece em 2870 cm^{-1}.

Abaixo é representado o espectro Raman de PPI-G2Me.

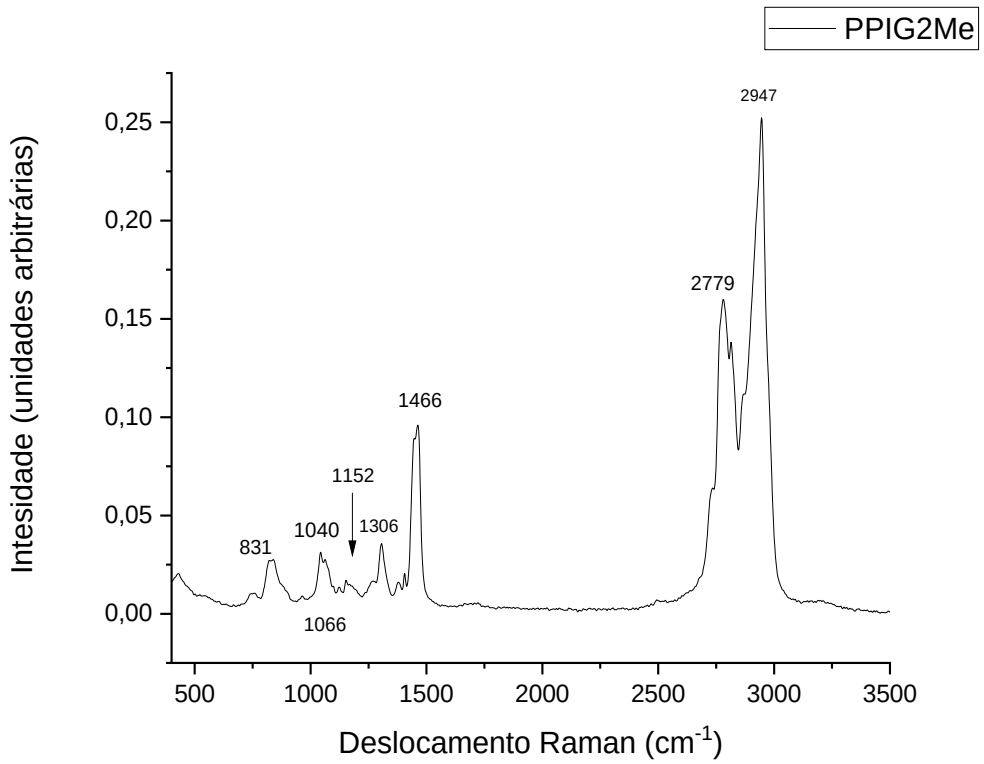


Fig43. Espectro Raman PPI-G2Me

A Tabela IX sumariza as atribuições frequências dos espectros Raman de PPI-G2Me.

Tabela IX. FREQUÊNCIAS E ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS IR E RAMAN PARA PPI-G2ME

Atribuição	**(cm^{-1})**
$\delta_{out\text{-}plane}$ (N-H)	822
ν(N-C)	1042/1065/1152
δ(CNC)	1306
$\delta_s CH_3$	1378
δ(C-C)	1447
$\delta_a CH_3$	1462
$\nu_s CH_3$	2780
$\nu_a CH_3$	2945

A Fig44 mostra os espectros Raman de PPI-G2Me e dos PPI_DendMe após interação com SO_2.

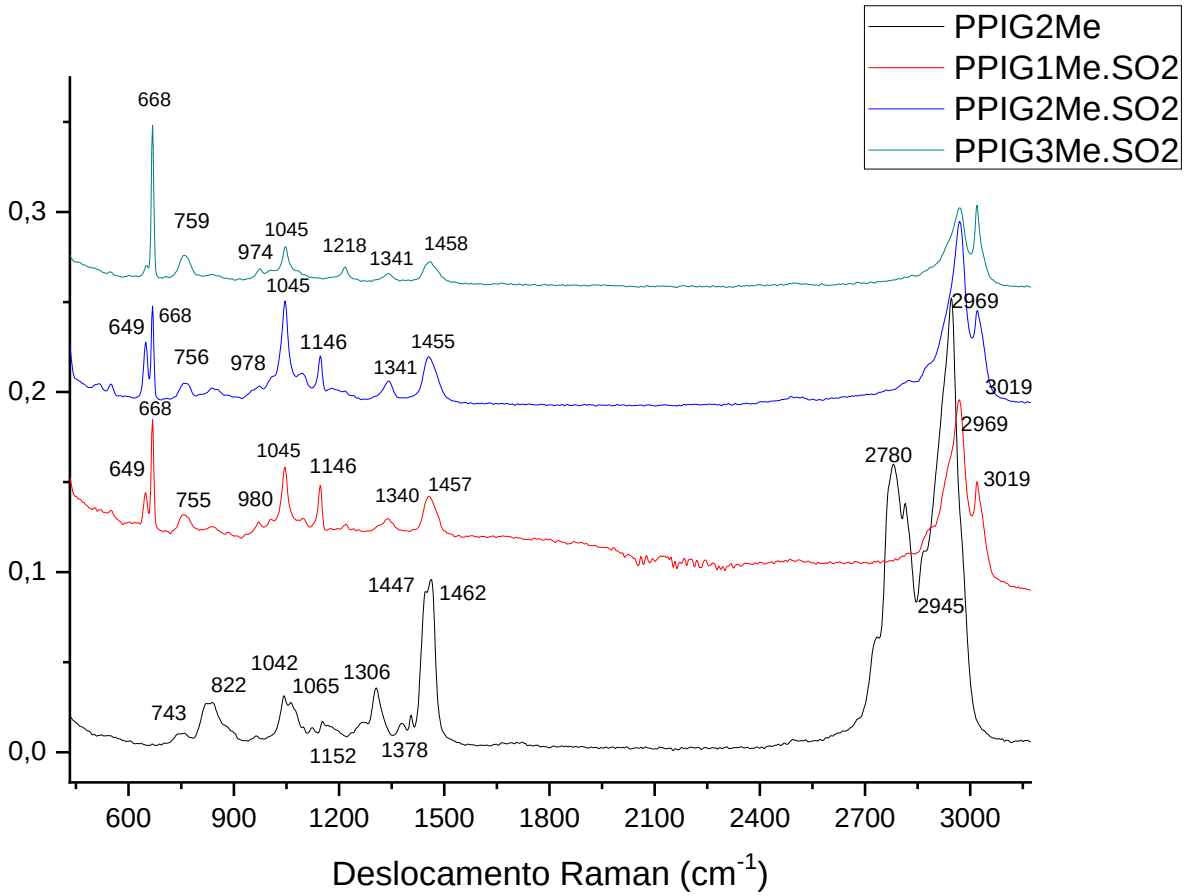


Fig44. Espectros Raman PPI-G2Me e dos PPI_DendMe após reação com SO_2

Fica evidenciado pelos espectros Raman que os dendrímeros metilados, assim como os não-metilados, geram as espécies, $HOSO_2^-$ e SO_3^{2-}.

Interessante notar o aparecimento de uma banda intensa e fina em 1146 cm^{-1} para os dendrímeros PPI-G1Me.SO_2 e PPI-G2Me.SO_2 que pode ser atribuída ao modo $\nu_s(SO_2)$ em $SO_2 \cdot H_2O$ (vide TabVII), ou aqui *mais provavelmente à SO_2 adsorvido* (que apresenta os mesmas frequências de $SO_2 \bullet H_2O$) e que no caso dos dendrímeros não-metilados não é observada.

A banda característica $\nu_s(SO_2)$ de $HOSO_2^-$ (1048 cm^{-1}) também é presente em todos os PPI_DendMe, sendo a existência de $HOSO_2^-$ reforçada pelo aparecimento da banda em 1218 cm^{-1} ν(SO); embora apareça sobreposta em PPI-G2Me.

As bandas em 1146 e 1048 cm^{-1} surgem em uma região espectral dos PPI_DendMe que corresponde também às bandas do dendrímero dos modos ν(CN), existindo uma grande proximidade por exemplo, entre as frequências 1152 cm^{-1} ν(CN) e 1146 cm^{-1} $\nu_s(SO_2)$ e 1042 cm^{-1} ν(CN) e 1048 cm^{-1} $\nu_s(SO_2)$ de $HOSO_2^-$. Entretanto, fica claro pelo perfil espectral que são bandas mais finas e mais intensas que as respectivas bandas nesta região de ν(CN).

Foi mencionado acima que PPI-G1Me e PPI-G2Me apresentam a contribuição em 1148 cm^{-1} de ν_s de SO_2 adsorvido. O fato de se encontrar agora SO_2 adsorvido em PPI-G1Me e PPI-G2Me é atribuído ao fato de um ambiente mais hidrofóbico que tanto estabiliza SO_2 como principalmente não estabiliza as ligações de hidrogênio de água residual no dendrímero evitando a formação do complexo molecular $SO_2 \bullet H_2O$ ou a estabilização deste complexo. Adicionalmente, o ambiente mais hidrofóbico gera uma quantidade menor de bissulfito/sulfito pela menor disponibilidade/estabilização da água na estrutura destes dendrímeros. PPI-G3Me se encontra parcialmente alquilado e ainda apresentam aminas secundárias que estabilizam água, logo não se observa SO_2 adsorvido, apenas bissulfito/silfito.

As bandas de SO_3^{2-} (650 e 668 cm^{-1} $\delta_{out\text{-}plane}$) também estão presentes nas três gerações de dendrímeros metilados, embora com intensidades relativas diferentes em cada dendrímero. A banda desta espécie na região de 980 cm^{-1} ($\nu_a SO_3^{2-}$) se encontra parcialmente sobreposta pela banda 1042 cm^{-1} por ser intensa e porque também existe a contribuição das bandas ν(CN) nesta região que alargam a linha base.

Evidência de protonação das aminas se dá pelo desaparecimento do modo δ(CNC) (1307 cm^{-1}), como discutido também para os dendrímeros não-metilados.

As bandas dos estiramentos simétrico e assimétrico de CH_3 ($\approx$2780 e 2960 cm^{-1}) são consideravelmente deslocadas para 2969 e 3019 cm^{-1} respectivamente que pode

indicar mudança conformacional devido à protonação dos nitrogênio ou como parece, que SO_2 é consideravelmente contido na superfície destas espécies.

A TabX reúne as atribuições e frequências dos espectros Raman de PPI-G2Me e dos PPI_Dend_SO_2

Tabela X. ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS RAMAN (CM^{-1}) COM INTENSIDADES RELATIVAS EM PARÊNTESIS

Espécie/Atribuição	**PPI-G2Me**	**PPI-G1Me-SO_2**	**PPI-G2Me-SO_2**	**PPI-G3Me-SO_2**
SO_3^{2-} (δ) out-of-plane	------	649(2,27) 668 (5,79)	649 (3,22) 668 (5,13)	647 (1) 668 (10)
	------	755 (1,20)	756 (0,96)	759 (1,62)
SO_3^{2-} ν_{as}	------	973 (0,79)	978 (0,79)	978 (1,62)
$HOSO_2^-$ ν_s (SO_2)	------	1045 (3,5)	1045 (5,42)	1045 (2,25)
ν(N-C)	1042/1065/1152	encoberto	encoberto	encoberto
$SO_2 \cdot H_2O/SO_2$ adsorvido ν_s (SO_2)	------	1146 (2,69)	1146 (2,41)	------
$HOSO_2^-$ ν (S-O)	------	1218	1218 sh	1218 (0,89)
δ (CNC)	1307 (1,3)	------	------	------
CH_2 twist	------	1340 (1,13)	1341 (1,23)	1341 (0,68)
$\delta_s CH_3$	1378 (0,49)	encoberto?	encoberto?	encoberto?
δ (C-C)	1447 (3,43)	1457 (2,30)	1455 (2,53)	1458 (1,45)
$\delta_a CH_3$	1462 (3,67)	encoberto?	encoberto?	encoberto?
$-NR_3^+$ ν_a e ν_s	------	2000-2700	2000-2700	2000-2700
$\nu_s CH_3$	2780	2969	2969	2969
$\nu_a CH_3$	2945	3019	3019	3019
C-H	2500-3000 Picos múltiplos Centro Banda 2920	2963	2971	2972

Interação de SO_2 com PEIb

Como já mencionado no início deste Capítulo também foi utilizada uma poliamina hiperramificada (hyperbranched) (PEIb) de alta massa molar media ($M_w \approx$ 750.000; $M_n \approx$ 60.000).

Abaixo é representado o espectro Raman da PEIb.

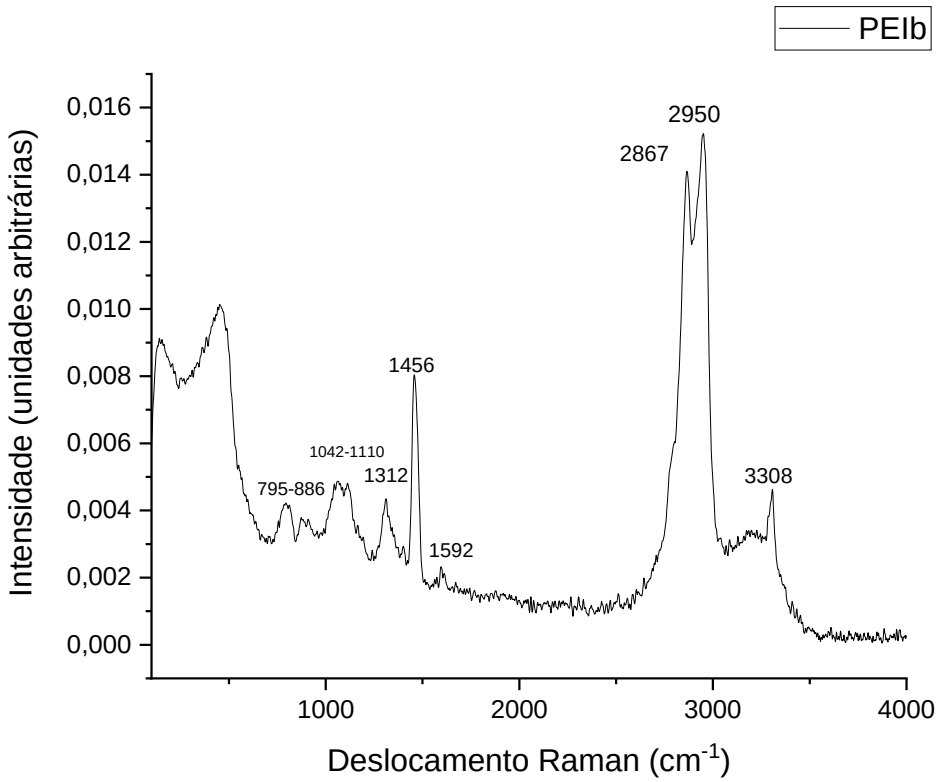


Fig45. Espectro Raman de PEIb laser 1064 nm

Uma análise do perfil espectral de PEIb revela que algumas regiões apresentam bandas largas constituídas por uma série de picos, como esperado em função da estrutura do PEIb. A região correspondente ao modo δ_{ang} out-of-plane (N-H) apresenta três picos 795, 886 e 1042 cm^{-1}, uma vez que este modo, dependendo da estrutura da amina, apresenta vibrações na faixa de frequências $\approx$ 650 – 1000 cm^{-1}. No caso dos

dendrímeros que têm uma estrutura mais regular existe uma banda também alargada porém com um máximo mais definido em ≈ 830 cm^{-1}. Outra região que apresenta esta característica é a correspondente a ν(CN) que se apresenta larga (≈1040 – 1120 cm^{-1}) com picos relativamente definidos em 1067, 1075 e 1109 cm^{-1}; esta região já foi discutida no caso dos dendrímero metilados (PPIG's-Me) e vimos que uma maior contribuição estrutural resultou em maior número de bandas.

Adicionalmente temos as bandas 1312 cm^{-1} (δCNC), 1456 cm^{-1} (δC-C) e 1592 cm^{-1} (δ_s N-H), sendo que estes picos têm praticamente os mesmos máximos dos observados nos dendrímeros.

Na região de frequências mais altas temos a banda larga (CH) com dois picos definidos (2867 e 2950 cm^{-1}) e a banda característica do estiramento simétrico N-H (ν_sN-H)

em 3308 cm^{-1}. A Tab. XI sumariza os resultados.

Tabela XI. ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS (CM^{-1}) PARA PEIB

Atribuição	**Frequência (cm^{-1})**
δ_{ang} out-of-plane (N-H)	795/886/1042
ν (C-N)	1067/1075/1109
δ (CNC)	1312 (3)
δ (C-C)	1456 (8)
δ_{ang} simétrica (N-H)	1592 (1600)
C-H	2500 – 3000 2867/2950
ν_s (N-H)	3308 (3,2)

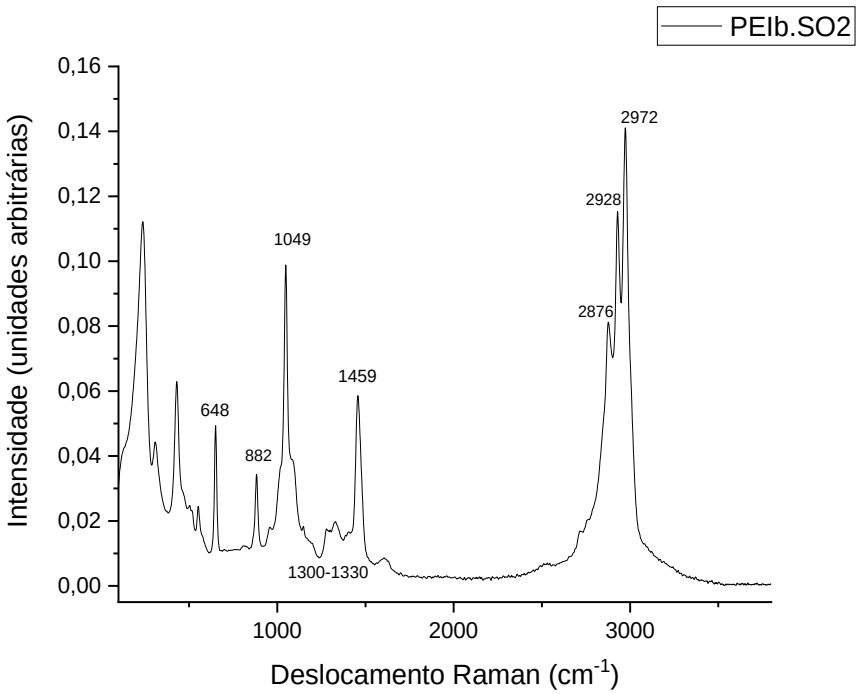


Fig46. Espectro Raman do PEIb.SO_2 com laser de 1064nm

A interação de PEIb com SO_2 revela características similares às encontradas na interação com os dendrímeros (PPI_Dend) e dendrímeros metilados (PPI_DendMe), sendo encontradas mais uma vez as espécies SO_3^{2-} ($\delta_{out\text{-}plane}$ 650 cm^{-1} e ν_a 882 cm^{-1}, que neste caso aparece *cerca de 100 cm^{-1} deslocada para região de menor frequência*; note que esta banda é bem fina e definida logo não está relacionada com a banda 886 cm^{-1} ($\delta_{out\text{-}plane}$ NH) e $HOSO_2^-$ (banda característica 1048 cm^{-1}; ν_s SO_2).

As bandas das espécies de enxofre são muito intensas, e não se observam claramente as bandas relacionadas aos modos de PEIb que recaem nas regiões coincidentes. A banda da estrutura de PEIb 1459 cm^{-1} (δ(C-C) se encontra ligeiramente deslocada, porém aparece como uma banda intensa, e contígua à esta banda temos δ_sNH ($\approx$1600 cm^{-1}) que aparece pouco intensa.

A região (C-H) aparece deslocada, como nos casos anteriores, sendo observados três picos intensos: 2876, 2928 e 2972 cm^{-1}.

A banda em 3308 cm^{-1} (ν_s N-H), desaparece, indicando protonação das aminas primárias. Não é conclusivo se as aminas terciárias são efetivamente protonadas pois a banda δ(CNC), aparece em 1300 cm^{-1}, sendo que a baixa intensidade pode ser devida à protonação parcial destas aminas e/ou as maiores intensidades das espécies de enxofre dificultando uma melhor visualização desta banda. A Tab. XII sumariza os resultados.

Tabela XII. ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS (CM^{-1}) COMPARATIVAS DE PEIB E DE PEIB-SO_2

Espécie/Atribuição	**PEIb**	**PEIb-SO_2**
SO_3^{2-} (δ) out-of-plane	------	650 (2,86)
(N-H) δ out-of-plane	795/886/1042	encoberta
SO_3^{2-} ν_{as}	------	882 (1,96)
$HOSO_2^-$ ν_s (SO_2)	------	1049 (639)
ν(N-C)	1067/1075/1109	encoberta
δ (CNC)	1312 (0,95)	1300
CH_2 twist	------	1330 (0,91)
δ (C-C)	1456 (2,87)	1459 (3,76)
δ_a (N-H)	1600	1600 sh
C-H	2500 – 3000 2867/2950	2876/2928/2972
ν_s (N-H)	3308	------

Interação de SO_2 com PEIbMe

A Fig47. apresenta comparativamente os espectros de PEIbMe e PEIb-Me após tratamento com SO_2 (PEIbMe-SO_2).

Apesar de várias tentativas não foi possível obter um espectro Raman de PEIb-Me com suficiente resolução, como nos casos anteriores. O espectro mostra ao longo de todo seu perfil um ruído que segue a linha espectral mesmo nas regiões de maior intensidade. Essa relação sinal/ruído baixa pode ser devido a uma fluorescência intrínseca da mostra que cobrem as sinais Raman e estas se apresentam com baixa intensidade.

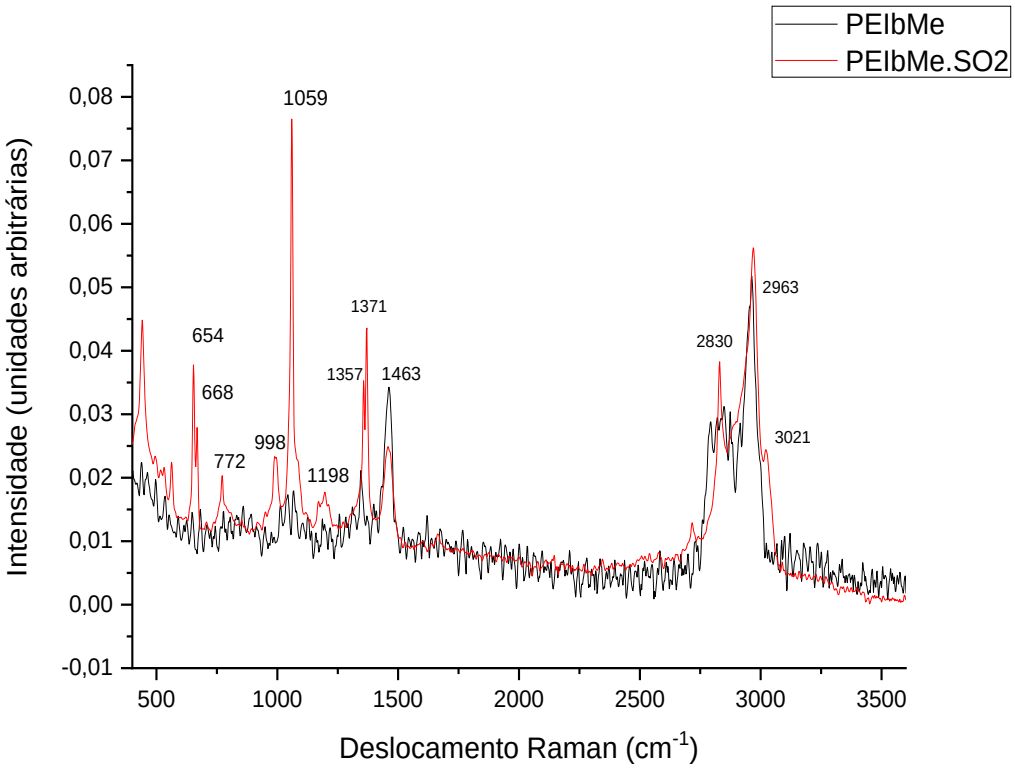


Fig47. Espectros Raman de PEIbMe e PEIbMe-SO_2 Excitação com laser 1064nm

Apenas nas regiões de 1460 e 2800-3100 cm^{-1} temos picos realmente definidos. O pico em 1463 cm^{-1} que pode corresponder à δ(C-C), que aqui se apresenta ligeiramente deslocado em relação ao PEIb, ou mais provavelmente à $\delta_a CH_3$. A região

2800-3100 cm^{-1} corresponde tanto às vibrações C-H como $\nu_s CH_3$ e $\nu_a CH_3$. São observados nesta região os picos C-H 2793, 2820 e 2847 cm^{-1} e os picos característicos de $\nu_s CH_3$ 2874 cm^{-1} e $\nu_a CH_3$ 2963 cm^{-1}.

O espectro de PEIbMe após interação com SO_2, por sua vez, apresenta picos de alta intensidade e bem resolvidos. Como no caso da interação de PEIb-SO_2 as intensidades das espécies de enxofre encobrem as do PEIbMe quando as bandas se apresentam em regiões coincidentes.

O modo de $HOSO_2^-$ ($\nu_s SO_2$) que surge em ≈ 1050 cm^{-1}, se encontra deslocado para 1059 cm^{-1} e neste sistema é extremamente intenso, sendo inclusive mais intenso que os picos da região C-H (2500 – 3100 cm^{-1}).

Após interação com SO_2 o modo $\delta_s CH_3$ se apresenta bem definido no espectro surgindo na frequência característica 1371 cm^1. Um pico também intenso e bem definido aparece em 1357 cm^{-1}, que também deve corresponder a $\delta_s CH_3$.

Também se forma SO_3^{2-} que fica evidenciado tanto pelos modos $\delta_{out\text{-}plane}$ como ν_a.

Tal qual nos demais sistemas de poliaminas já discutidos a região C-H e dos estiramentos CH_3 sofre alterações no perfil. Agora na banda relativamente larga são observados apenas um pico em 2830 cm^{-1} (C-H) e o pico 2963 cm^{-1} ($\nu_a CH_3$) se mantem. Adicionalmente, aparece um ombro em 3021 cm^{-1}, similarmente ao comportamento observado nos PPI_Dend-Me.

Abaixo são reunidas as bandas que aparecem de forma consistente no espectro Raman de PEIbMe e PEIbMe-SO_2

Tabela XIII. ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS PARA OS SISTEMAS PEIBME E PEIBME-SO_2

Espécie/Atribuição	**PEIbMe**	**PEIbMe-SO_2**
SO_3^{2-} (δ) out-of-plane	------	650
(N-H) δ out-of-plane	795/886/1042	encoberta
SO_3^{2-} ν_{as}	------	882
$HOSO_2^-$ ν_s (SO_2)	------	1049
ν(N-C)	1067/1075/1109	encoberta
δ (CNC)	1312	1300
CH_2 twist	------	1330
δ (C-C)	1456	1459
δ_a (N-H)	1600	1600 sh
C-H	2500 – 3000 2867/2950	2876/2928/2972
ν_s (N-H)	3308	------

Considerações Gerais da Interação de SO_2 com as Poliaminas

Como mostrado acima existem fortes evidências de que ao se borbulhar SO_2 em soluções das poliaminas ocorre a formação/estabilização mediada pelas poliaminas de sulfito (SO_3^{2-}), e bissulfito ($HOSO_2^-$).

Também como já mencionado, a existência destas espécies está relacionada com a presença de traços de água e de processos ácido base entre $SO_2 \cdot H_2O$ e as aminas.

Embora tenham sido tomados cuidados na purificação do clorofórmio e na hora de formar o aduto passando nitrogênio no sistema, o sistema não é hermético e fica exposto ao ar sabendo que o SO_2 forma aerossóis muito facilmente mesmo em humidades relativas muito baixas [79] e pelo fato dos dendrímeros serem provenientes de soluções metanólicas e PEIb de solução aquosa, após eliminação dos respectivos solventes e secagem sempre devem permanecer quantidades pequenas de água que poderiam em contato com o SO_2 formar o complexo.

Em relação a natureza ácido-base das aminas, temos um sistema que envolve equilíbrios do tipo poliprótico uma vez que existem diferentes aminas na estrutura do dendrímero. Adicionalmente, interações entre os centros protonáveis vizinhos resulta em valores de *p*K microscópicos. Koper e colaboradores [97],[98] estudaram em detalhe a natureza ácido base de poli-propilene-imino-dendrímeros (PPI) em água, determinando os pK's macroscópicos e microscópicos das aminas desta classe de dendrímeros. Em linhas gerais temos:

- as aminas primárias são mais básicas que as terciárias independentemente da geração do dendrímero

- para cada geração temos em função do pH graus de protonação diferentes para cada camada do dendrímero.

- Uma ampla faixa de pK's é encontrado considerando a camada a qual cada N pertence e seu respectivo microestado, esta característica é exemplificada para PPI-G1 que possui apenas 6 nitrogênios:

Tabela XIV. VALORES DE PK_N PARA PPI-G1 μ= 0,5 M [98]

n	Fit	Ising
1	11,02	10,78
2	10,40	10,33
3	10,00	9.96
4	9,41	9,52
5	7,65	7,62
6	6,51	6,46

Fit: obtido da deconvolução dos dados experimentais; Ising: obtido pelo modelo de Ising de microestados

Vemos que os pK's podem variar de aproximadamente 6,5 para um dos N do core (n=6) até ≈ 10,8 para N da superfície (n=1). À medida que a geração aumenta a diferença core → superfície aumenta.

Logo, o fato de termos espécies derivadas de equilíbrios ácido-base diferentes da interação de SO_2•H_2O com o dendrímero é plausível. Obviamente, os valores exemplificados acima (TabXIV) são resultados obtidos para o comportamento ácido-base dos PPI_Dend em água. Em nosso caso devemos lembrar que os sólidos foram obtidos à partir de soluções de clorofórmio.

A formação do sólido após o borbulhamento de SO_2 na solução das poliaminas é devida à protonação das aminas nos processos ácido-base com SO_2•H_2O, que tornam a poliamamina parcialmente iônica ocasionando menor solubilidade no solvente orgânico.

Quantificação da interação de SO_2 com as Poliaminas

Em uma tentativa de estimar a quantidade de SO_2 fixado pelas poliaminas, foi feita uma estimativa gravimétrica, pesando-se as amostras antes e após a passagem de SO_2 pelas soluções contendo as poliaminas e subsequente recuperação do sólido.

Por uma questão de *simplificação*, a variação de massa foi considerada como sendo de um incremento de SO_2, apesar de serem formados os produtos de reação de $SO_2 \bullet H_2O$ com as poliaminas; portanto quando se mencionar "fixação" de SO_2 subentende-se de forma indireta a sua transformação.

Tabela XV. ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE POR GRAMA (G) DAS POLIAMINAS

Poliamina	Absorção SO_2 gás (mmol/g)
PPI-G1	3,35
PPI-G2	4,55
PPI-G3	4,82
PPI-G1Me	1,35
PPI-G2Me	1,98
PPI-G3Me	1,44
PEIb	6,12
PEIbMe	5,52

A TabXV, mostra alguns dados interessantes da captura de SO_2 em função da estrutura da poliamina:

i) O aumento de geração do dendrímero resulta em maior fixação de SO_2 por grama de dendrímero:

Este resultado é interessante uma vez que em função do aumento da massa molar dos dendrímeros o número de mols de cada dendrímero por grama diminui com o

aumento da geração. A massa de N totais (N_T) e N primários (N-1ª) por grama de PPI_Dend também diminui com o aumento da geração do dendrímero (apesar do número de nitrogênios aumentar de geração para geração sua porcentagem em relação a massa molar total é pequena). Vemos na TabXVI que a variação de massa de N_T não é tão acentuada e que a variação de massa de N-1ª também é pequena, porém mais significativa.

Tabela XVI. DADOS DA COMPOSIÇÃO DOS PPI_DEND POR GRAMA DE POLIAMINA

PPI_Dend	MM ($g.mol^{-1}$)	nº mols/g PPI	N-1ª	N-3ª	MM (N_T) ($g.mol^{-1}$)	gN/gPPI	gN1ª/gPPI
PPI_G1	316,5	$3,16 \times 10^{-3}$	4	2	84	0,265	0,179
PPI_G2	777,3	$1,28 \times 10^{-3}$	8	6	196	0,251	0,144
PPI_G3	1686,8	$5,93 \times 10^{-4}$	16	14	420	0,249	0,123

A menor e maior fixação de PPI-G1 e PPI-G3 respectivamente, indicam a relevância da estrutura radial na interação com SO_2. PPI-G1 apresenta uma estrutura ainda pouco ramificada e aberta enquanto PPI-G3 apresenta vários pontos de interação próximos que permitem a fixação e posterior modificação e estabilização das espécies geradas ($HOSO_2^-/SO_3^{2-}$) da interação do SO_2 com as aminas

iii) A metilação dos dendrímeros reduz significativamente a “fixação” de SO_2:

Tabela XVII. RELAÇÃO DE MMOLS SO_2/G DE POLIAMINA

PPI-G*n*/PPI-G*n*Me	
n= 1	2,5
n= 2	2,3
n= 3	3,3

Vemos que as gerações 1 e 2 dos dendrímeros fixam cerca de 2,5 vezes mais SO_2 que as respectivas gerações metiladas; e G3 cerca de 3 vezes mais SO_2. Isto é um reflexo da participação das aminas superficiais que são mais básicas e que adicionalmente devem conter os resíduos de água preferencialmente devido à estabilização pelas ligações de hidrogênio; a metilação torna também o ambiente mais hidrofóbico e impedido.

iii) PEIb e PEIbMe apresentam as maiores “fixações” de SO_2 comparativamente aos PPI_Dend:

PEIb é um polímero de alta massa molar que apresenta vários domínios de interação com o SO_2. A metilação que neste caso não foi total, influência pouco ($\approx$ 20%) na quantidade de SO_2 fixada.

Análises termogravimétricas (TGA- MS)

Análises termogravimétricas sistemas PPI_Dend

Foram realizadas análises de TGA para as diferentes poliamina utilizadas e seus produtos após interação com SO_2.

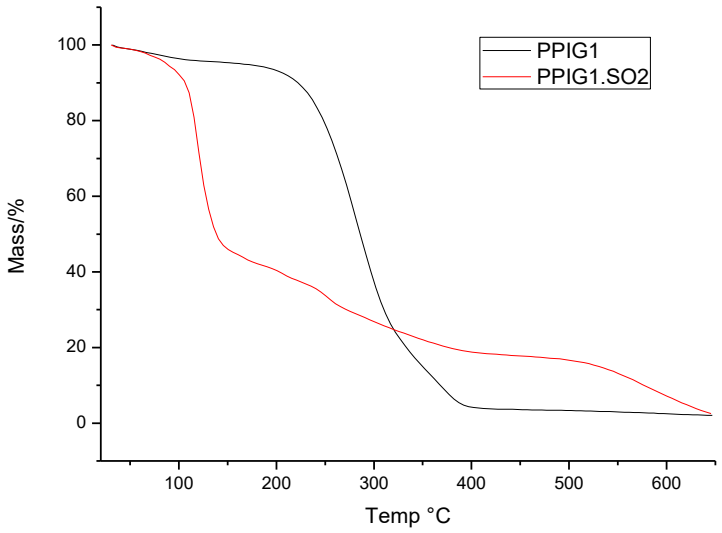


Fig48. TGA de PPI-G1 (preto) e PPI-G1-SO_2 (vermelho)

A curva TGA de PPI-G1 mostra uma pequena perda de massa até ca. 100 °C que é decorrente da perda de solvente (solução ≈2% MeOH + H_2O adsorvida) e que a degradação efetiva ocorre acima ≈ 210 °C; e decomposição total à partir de ≈ 400ºC.

PPI-G1-SO_2 mostra uma perda acentuada de massa no intervalo ≈ 100 – 150ºC, seguida de uma perda mais constante de massa à partir desta temperatura até o fim do termograma e decomposição total à partir de 500ºC.

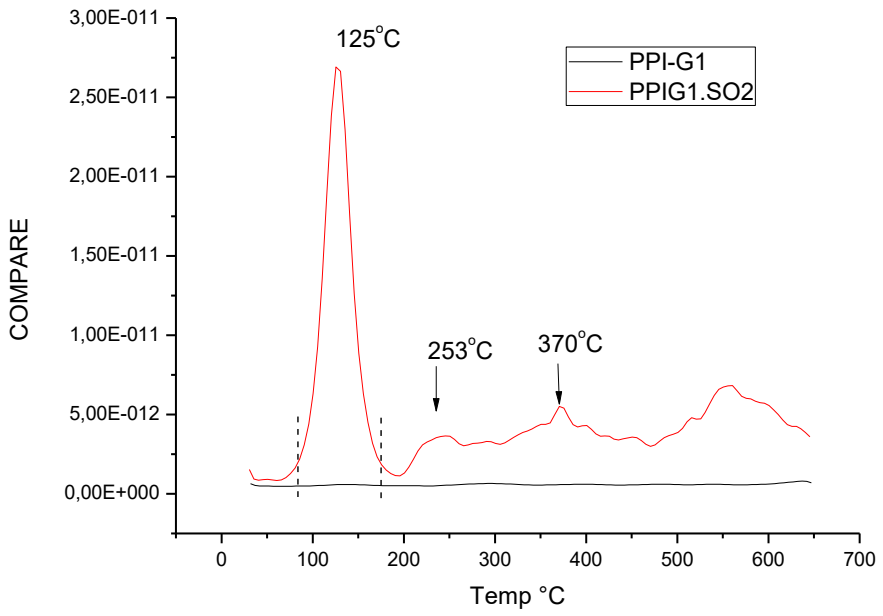


Fig49. Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z. PPI-G1 (preto); PPI-G1-SO_2 (vermelho)

Para identificar a saída de SO_2 (MM= 64) nas amostras foram feitos experimentos de decomposição térmica acoplado a um espectrômetro de massa sendo o detector ajustado para os íons 64 m/z (figura 49).

Ao longo da faixa de aquecimento o dendrímero PPI-G1 não evidencia formação de íons 64 m/z, indicando em princípio nenhum íon de sua decomposição com essa relação m/z.

Ao se aquecer PPi-G1-SO_2 começam a ser detectados íons 64 m/z à partir de ≈80ºC sendo formado um primeiro pico em 125ºC que decai até a temperatura de 170ºC. À partir da temperatura ≈200ºC novamente são observados íons 64 m/z, e encontrados mais dois picos em 253ºC e 370º (existe um pico adicional (4º pico), vide discussão na sequência do texto).

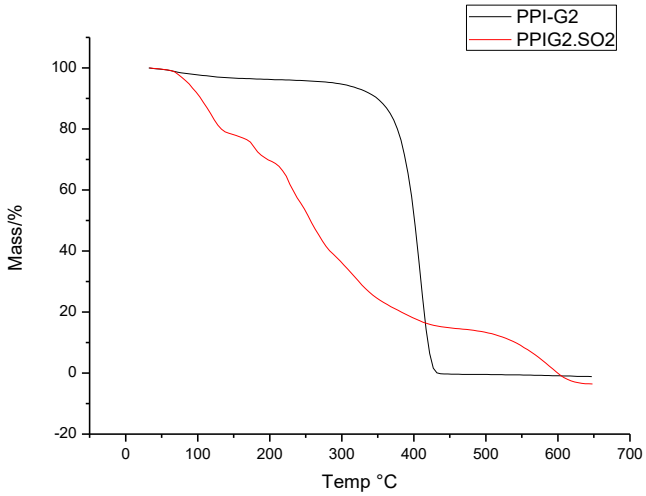


Fig50. TGA de PPI-G2 (preto) e PPI-G2-SO_2

O PPI-G2 apresenta um comportamento similiar ao dendrímero de geração 1 na etapa inicial de aquecimento com uma perda de solvente até 100 °C; porém o início da posterior decomposição ocorre à partir de ≈330 °C, ou seja uma temperatura bem mais elevada.

PPI-G2-SO_2 apresenta diferenças significativas pois parece ter perdas de massa contínuas desde 60 °C até o final do experimento, enquanto PPI-G1-SO_2 apresentava uma perda significativa entre 100 – 150ºC e depois uma perda contínua.

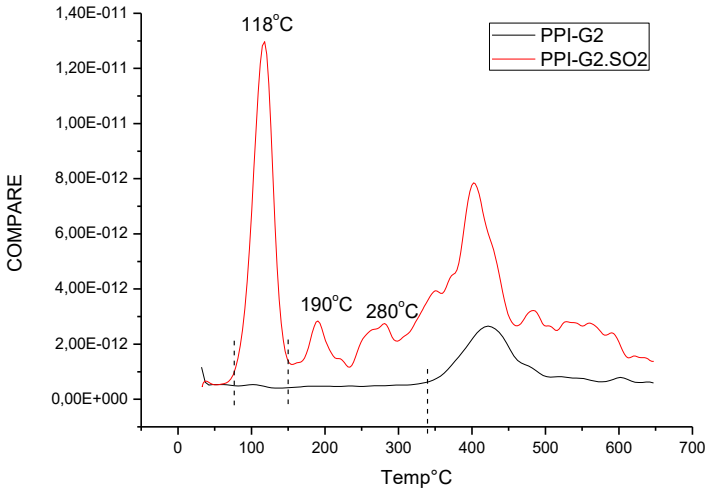


Fig51. Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z. PPI-G2 (preto); PPI-G2-SO_2 (vermelho)

Podemos observar na Figura 51 que são observados íons 64 m/z ao se se aquecer PPI-G2 à partir de ≈ 330ºC que corresponde ao início de sua decomposição, indicando que a decomposição do dendrímero gera íons com a mesma razão 64 m/z que SO_2.

Para PPI-G2-SO_2, tal qual o dendrímero de geração 1, também são observados 3 picos, início de surgimento de sinal em aproximadamente 80ºC.

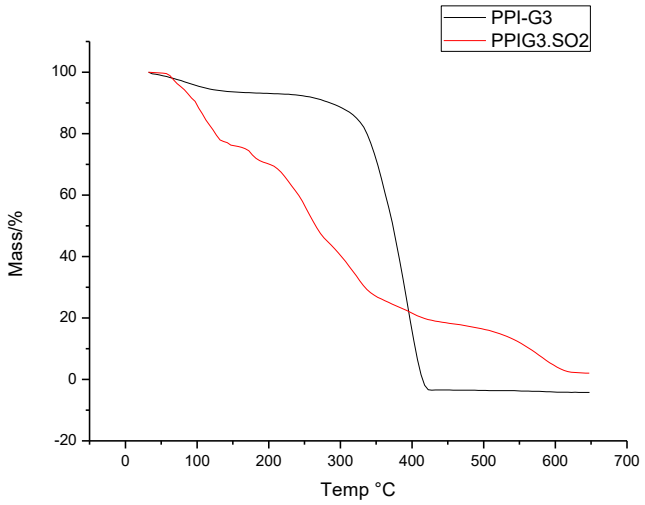


Fig52. TGA de PPI-G3 (preto) e PPI-G3-SO_2

PPI-G3 apresenta o mesmo perfil termogravimétrico que PPI-G2 com início de decomposição em ≈330ºC e temperatura de decomposição total ≈400ºC

PPI-G3-SO_2 também apresenta o mesmo perfil termogravimétrico que PPI-G2-SO_2 com perda praticamente constante de massa ao longo da faixa de aquecimento e decomposição total à partir de ≈500ºC.

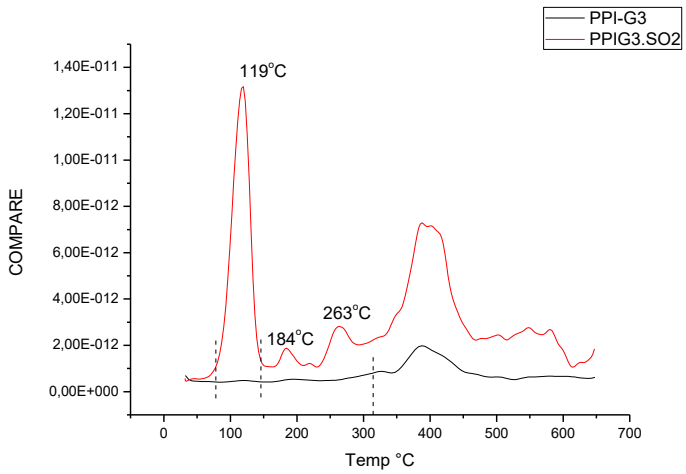


Fig53. Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z PPI-G3 (preto);PPI-G3-SO_2 (vermelho)

De forma similar à PPI-G2, o aquecimento de PPI-G3 evidencia surgimento de sinais 64 m/z à partir de aproximadamente 300ºC, que corresponde à temperatura do início de sua decomposição.

Para PPI-G3-SO_2 também são observados 3 picos, início de surgimento de sinal 64 m/z em aproximadamente 80ºC.

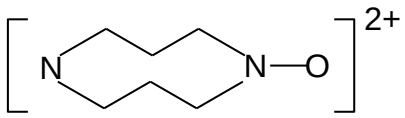
A tabela sumariza os dados de decomposição acoplados com detecção de 64 m/z

Tabela XVIII. DADOS DE DECOMPOSIÇÃO ACOPLADOS COM DETECÇÃO DE 64 M/Z

	Temp. ºC	Temp. ºC	Temp. ºC	Início Decomposição.
PPIG1SO_2	125	253	370	PPIG1≈ 200 ºC
PPI-G2-SO_2	118	190	280	PPIG2≈ 300 ºC
PPI-G3-SO_2	119	184	263	PPIG3≈ 300 ºC

Os experimentos de decomposição térmica com detecção de 64 m/z mostram que os dendrímeros puros PPI-G2 e PPI-G3 começam a apresentar sinais próximos ao início

de sua temperatura de decomposição (≈ 330ºC) e evidenciam picos em 400 – 420 ºC. Uma possível justificativa é a que se formem aminóxidos cíclicos como os encontrados na decomposição de poliaminas em atmosfera de ar [99].



O aminóxido cíclico representado acima $C_6H_{12}N_2O^{2+}$ apresenta MM= 128,17 e com Z= 2 corresponde à m/z= 64.

Observamos na Tab. XVIII que os PPI_Dend-**SO_2** seguem um padrão com início de um sinal 64 m/z em ≈ 80ºC com um primeiro pico ao redor de 120ºC. Vemos que PPI-G2-SO_2 e PPI-G3-SO_2 apresentam o 2º e 3º picos em temperaturas também próximas (190 e 184ºC e 280 e 263ºC respectivamente).

PPI-G1-SO_2 tem comportamento diferenciado para o 2º e 3º picos sendo suas temperaturas maiores comparativamente (250 e 370ºC). Entretanto, os 2º e 3º picos de PPI-G1-SO_2 se encontram em temperaturas acima do início da temperatura de decomposição de PPI-G1 que é de 200 ºC. Logo podemos ter contribuição/interferência dos produtos de decomposição do dendrímero na faixa encontrada para estes picos em PPI-G1-SO_2.

Outra característica para os três PPI_Dend-SO_2 é que a perda significativa de SO_2 ocorre no intervalo ≈ 80 – 160ºC na faixa de temperatura do 1º pico (120º) uma vez que a intensidade deste pico nos três compostos é significativamente maior que os 2º e 3º picos, sendo o pico subsequente observado no termograma-MS, correspondente à decomposição do dendrímero em temperaturas mais altas. O fato da maior parte do SO_2 ser liberada no processo à 120ºC, confirma o relato de Sayari [100] que reporta

regeneração à 115ºC de sílicas mesoporosas contendo aminas terciárias que foram submetidas tanto à SO_2 como à SO_2 + água, logo formando os produtos aqui descritos.

Uma análise das temperaturas em que são encontrados os picos para estes PPI_Dend_SO_2 pode realmente indicar a existência das espécies de SO_2 que foram atribuídas no estudo espectroscópico. Essencialmente existe evidências da formação de bissulfito ($HOSO_2^-$) e sulfito (SO_3^{2-}). A temperatura de saída de SO_2 para o primeiro pico (120ºC), em uma primeira análise, parece baixa se considerarmos a decomposição de sulfito ou bissulfito gerando SO_2. Entretanto, a decomposição de sulfito e bissulfito são extremamente dependentes do contra-íon. Exemplificando, $CaSO_3$ apresenta temperatura de decomposição gerando SO_2 em 600ºC [101], enquanto a temperatura de decomposição de $MgSO_3$ é substancialmente menor (210-250 ºC) [102] Para bissulfito, a temperatura de decomposição de NH_4HSO_3 é de apenas 75ºC [103].

Como já discutido neste Capítulo a geração das espécies bissulfito/sulfito se dá com a formação das respectivas aminas primárias e terciárias protonadas, logo teríamos como contra-íons, espécies do dendrímero de forma geral:

i) $[H_3N^+\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)\text{-}]^+$ (propil-amônio) e ii) $[HN^+\text{-}[(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)]_3$ (tri-propil-amônio). Logo, tanto a liberação de SO_2 na temperatura mais baixa de 80ºC como nos picos de temperatura mais alta (280ºC) é factível levando em consideração a formação destas espécies iônicas.

O fato das temperaturas dos 2º e 3º picos PPI-G1-SO_2 que aparecem em temperaturas maiores que os respectivos picos de PPI-G2-SO_2 e PPI-G3-SO_2, também pode estar relacionado ao fato de que foi o único dendrímero na série investigada em que o pico do espectro Raman 1048 cm^{-1} apresentou menor intensidade que o pico 650 cm^{-1} após interação com SO_2. Esta é uma evidência indireta de que se forma mais sulfito na

interação de SO_2 com este dendrímero uma vez que o pico 1048 cm^{-1} é proporcionalmente menos intenso.

Análises termogravimétricas sistemas PEIb

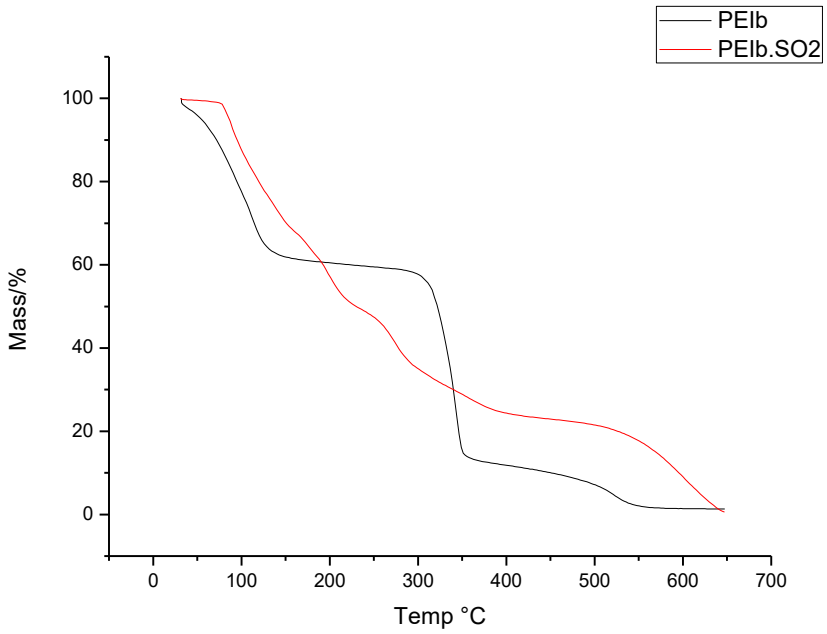


Fig54. TGA de PEIb (preto) PEIb-SO_2 (vermelho)

O polímero ramificado PEIb apresenta uma perda acentuada de massa até cerca de 110ºC, seguido de um platô de perda mais gradual de massa em função da temperatura até ≈300ºC quando pode ser observada uma variação de cerca de 50% de massa. Esta perda de massa corresponde à perda de água e água mais fortemente ligada ao polímero uma vez que se trata de uma solução de PEIb com cerca de 50% em peso de água. Observa-se que à partir ≈ 300 ºC se inicia a decomposição de PEIb ocorrendo uma decomposição brusca em um intervalo pequeno de temperatura (300 – 350ºC) seguida de uma decomposição mais gradual até a temperatura de decomposição total (≈ 520ºC).

Portanto, exceto à perda de água, vemos que a temperatura de início de decomposição de PEIb é muito próxima da temperatura encontrada para PPI-G2 e PPI-G3.

PEIb-SO_2 apresenta perda gradual de massa ao longo da faixa de temperaturas do termograma, similar ao observado para os PPI-G2/G3-SO_2.

de quase 70% de massa antes dessa temperatura de decomposição (300 °C).

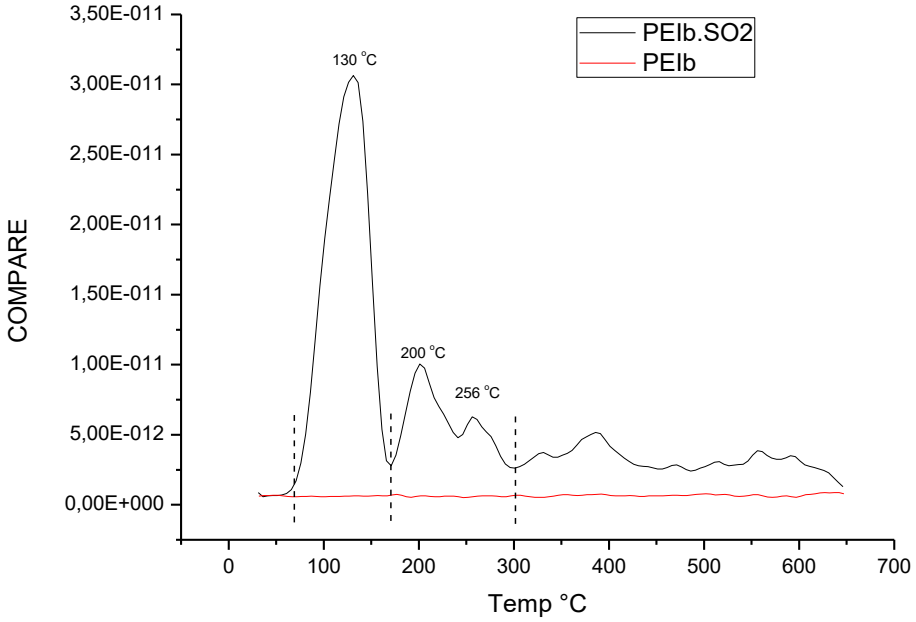


Fig55. Perfil de saída detector de massa pico 64 m/z de PEIb (preto) e PEIb-SO_2 (vermelho)

A decomposição térmica de PEIb-SO_2 segue o mesmo padrão reportado anteriormente para os dendrímeros com presença de sinal 64 m/z à partir de ≈80ºC e três picos com temperaturas ligeiramente superiores, ao observado na decomposição dos PPI_Dend-SO_2. O primeiro pico à 130ºC é o mais intenso, seguido de dois picos (200 e 256ºC) de menor intensidade.

Apesar de PEIb não apresentar sinais 64 m/z ao longo de toda faixa de aquecimento (linha vermelha Fig55), acima de 300ºC até o fim do termograma podem ser observados

vários picos. Estes picos devem estar associados à produtos de decomposição de PEIb e/ou provenientes da interação com produtos decomposição PEIb-SO_2, uma vez que à partir de 300ºC se inicia a decomposição de PEIb.

Bibliografia:

[69] W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*. Elsevier/BH, 2009.

[70] M. Ciampolini and N. Nardi, “Five-Coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2-dimethylaminoethyl)amine,” *Inorg. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 41–44, 1966.

[71] E. Murugan, R. L. Sherman, H. O. Spivey, and W. T. Ford, “Catalysis by hydrophobically modified poly(propylenimine) dendrimers having quaternary ammonium and tertiary amine functionality,” *Langmuir*, vol. 20, no. 19, pp. 8307–8312, 2004.

[72] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, “Espectroscopia no Infravermelho,” in *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, 3ª Edição., Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois/Copyright John Wiley and Sons, 1979.

[73] V. L. Furer, A. E. Vandyukov, J. P. Majoral, A. M. Caminade, and V. I. Kovalenko, “DFT study of IR and Raman spectra of phosphotrihydrazone dendrimer with terminal phenolic groups,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1144, pp. 466–472, 2017.

[74] V. L. Furer, A. E. Vandyukov, J. P. Majoral, A. M. Caminade, and V. I. Kovalenko, “Structure, IR and Raman spectra of phosphotrihydrazide studied by DFT,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 166, pp. 19–24, 2016.

[75] V. L. Furer, A. E. Vandyukov, V. Tripathi, J. P. Majoral, A. M. Caminade, and V. I. Kovalenko, “Synthesis and study of the vibrational spectra of a first generation phosphorus-containing dendrimer with pyridyl functional groups,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1162, pp. 1–9, 2018.

[76] C. S. Sass and B. S. Ault, “Matrix isolation infrared spectroscopic study of sulfur dioxide-amine complexes,” *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 3, pp. 432–440, 1984.

[77] R. Ando, D. R. C. Matazo, and P. S. Santos, “Detailed analysis of the charge transfer

complex N,N-dimethylaniline-SO2 by Raman spectroscopy and density functional theory calculations," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 7, pp. 771–775, 2010.

[78] S. R. Lim *et al.*, "Absorption and desorption of SO 2 in aqueous solutions of diamine-based molten salts," *J. Hazard. Mater.*, vol. 289, pp. 63–71, 2015.

[79] T. M. Townsend, A. Allanic, C. Noonan, and J. R. Sodeau, "Characterization of sulfurous acid, sulfite, and bisulfite aerosol systems," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 16, pp. 4035–4046, 2012.

[80] A. F. Voegele, T. Loerting, C. S. Tautermann, A. Hallbrucker, E. Mayer, and K. R. Liedl, "Sulfurous acid (H2SO3) on Io?," *Icarus*, vol. 169, no. 1, pp. 242–249, 2004.

[81] A. R. Davis and R. M. Chatterjee, "A vibrational-spectroscopic study of the SO2-H2O system," *J. Solution Chem.*, vol. 4, no. 5, pp. 399–412, 1975.

[82] M. Falk and P. A. Giguère, "on the Nature of Sulphurous Acid," *Can. J. Chem.*, vol. 36, no. 7, pp. 1121–1125, 2006.

[83] L. H. Jones and E. McLaren, "Infrared Absorption Spectra of SO 2 and CO 2 in Aqueous Solution," *J. Chem. Phys.*, vol. 28, no. 5, pp. 995–995, May 1958.

[84] D. A. Horner and R. E. Connick, "Equilibrium Quotient for the Isomerization of Bisulfite Ion from HSO3- to SO3H," *Inorg. Chem.*, vol. 25, no. 14, pp. 2414–2417, 1986.

[85] A. F. Voegele, C. S. Tautermann, C. Rauch, T. Loerting, and K. R. Liedl, "On the formation of the sulfonate ion from hydrated sulfur dioxide," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 17, pp. 3859–3864, 2004.

[86] R. E. Connick, T. M. Tam, and E. von Deuster, "Equilibrium Constant for the Dimerization of Bisulfite Ion To Form S2O52−," *Inorg. Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 103–107, 1982.

[87] D. A. Horner and R. E. Connick, "Kinetics of oxygen exchange between the two isomers of bisulfite ion, disulfite ion (S2O52-), and water as studied by oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy," *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 1884–

1894, 2003.

[88] J. C. Evans and H. J. Bernstein, “THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF THE SULPHITE ION IN SODIUM SULPHITE,” *Can. J. Chem.*, vol. 33, no. 7, pp. 1270–1272, Jul. 1955.

[89] R. E. Brown and F. Barber, “Ab initio studies of the thermochemistry of the bisulfite and the sulfonate ions and related compounds,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 20, pp. 8071–8075, 1995.

[90] N. C. Baird and K. F. Taylor, “Ab initioMO calculations for the oxides, oxyacids, and oxyanions of S(IV) and S(VI),” *J. Comput. Chem.*, vol. 2, no. 3, pp. 225–230, 1981.

[91] S. E. Schwartz and J. E. Freiberg, “Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to oxidation of so2 in aqueous solutions,” *Atmos. Environ.*, 2007.

[92] E. D. Risberg, L. Eriksson, J. Mink, L. G. M. Pettersson, M. Y. Skripkin, and M. Sandström, “Sulfur X-ray absorption and vibrational spectroscopic study of sulfur dioxide, sulfite, and sulfonate solutions and of the substituted sulfonate ions X 3 CSO 3- (X = H, Cl, F),” *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 20, pp. 8332–8348, 2007.

[93] Z. Zhang and G. E. Ewing, “Infrared spectroscopy of SO2 aqueous solutions,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 58, no. 10, pp. 2105–2113, 2002.

[94] H. A. Al-Hosney and V. H. Grassian, “Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 6, pp. 1266–1276, 2005.

[95] J. Dong, Y. Ozaki, and K. Nakashima, “Infrared, Raman, and near-infrared spectroscopic evidence for the coexistence of various hydrogen-bond forms in poly(acrylic acid),” *Macromolecules*, vol. 30, no. 4, pp. 1111–1117, 1997.

[96] R. Tailor and A. Sayari, “Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO2

in the presence of CO2," *Chem. Eng. J.*, vol. 289, pp. 142–149, 2016.

[97] G. J. M. Koper, M. H. P. Van Genderen, C. Elissen-Román, M. W. P. L. Baars, E. W. Meijer, and M. Borkovec, "Protonation mechanism of poly(propylene imine) dendrimers and some associated oligo amines," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 28, pp. 6512–6521, 1997.

[98] R. C. Van Duijvenbode, M. Borkovec, and G. J. M. Koper, "Acid-base properties of poly(propylene imine) dendrimers," *Polymer (Guildf).*, vol. 39, no. 12, pp. 2657–2664, 1998.

[99] † O. Ozturk *et al.*, "Thermal Decomposition of Generation-4 Polyamidoamine Dendrimer Films: Decomposition Catalyzed by Dendrimer-Encapsulated Pt Particles," 2005.

[100] R. Tailor, A. Ahmadalinezhad, and A. Sayari, "Selective removal of SO2 over tertiary amine-containing materials," *Chem. Eng. J.*, vol. 240, pp. 462–468, 2014.

[101] R. Matsuzaki, H. Masumizu, N. Murakami, and Y. Saeki, "The Thermal Decomposition Process of Calcium Sulfite," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 51, no. 1. pp. 121–122, 1978.

[102] M. Lshihara, H. Matsui, and G. Hashizume, "THERMAL BEHAVIOUR AND S-O BONDING STATE OF ALKALINE-EARTH METAL SULFITES," 1992.

[103] A. Zamorategui, J. M. Martínez, and S. Sugita, "Ammonium Bisulfite as a Precipitant Agent to Synthesize Pseudoboehmite (-AlOOH)." 2013.

.

CAPÍTULO 3

Estudo da Interação entre Dióxido de Enxofre e Poliaminas em Polímeros Mistos com Ácido Poliacrílico (PAA)

Considerações Gerais

As poliaminas estudadas no capítulo anterior são líquidos viscosos de difícil manuseio que foram empregadas na interação direta com SO_2 com o objetivo de entender sob o ponto de vista molecular a real interação com SO_2 sem interferência de um material suporte. Entretanto, para a utilização destas poliaminas na captura/transformação e ou detecção de SO_2 se faz necessária a preparação de um material preferencialmente sólido que contenha estas poliaminas.

Uma possível estratégia é a formação de polímeros de ligação cruzada, pois de forma geral as ligações cruzadas dão ao material estabilidade química, térmica e mecânica além de uma estrutura tridimensional importante quanto à porosidade e área superficial.

Adicionalmente, polímeros de ligação cruzada têm sido utilizados como materiais na adsorção de gases [104],[105],[106], inclusive usados para absorção de SO_2 [107].

O poliácido acrílico (**PAA**) reage facilmente com aminas primárias formando amidas estáveis e com diaminas ou poliaminas formam polímeros de ligação cruzada geralmente sólidos e insolúveis [108],[109]. Portanto, por suas características de reatividade com aminas e por ser facilmente encontrado a partir de fontes comerciais, PAA se constitui em uma escolha conveniente para obter polímeros de ligação cruzada com os PPI_Dend e PEIb.

Sistemas PAA - Poliaminas

As polipropileniminas pelo fato de formarem ligações covalentes com a matriz de PAA devem resultar em mais de um tipo de microambiente (cavidade) tanto em dimensão como em natureza química, ou seja, tipo de grupos presentes no referido microambiente. A rigor o agente de formação das ligações cruzadas (PPI) também é um polímero o que deve originar uma alta porosidade.

A diversidade estrutural destes polímeros de ligações cruzadas, mencionada acima, pode ser melhor entendida analisando o Esquema a seguir :

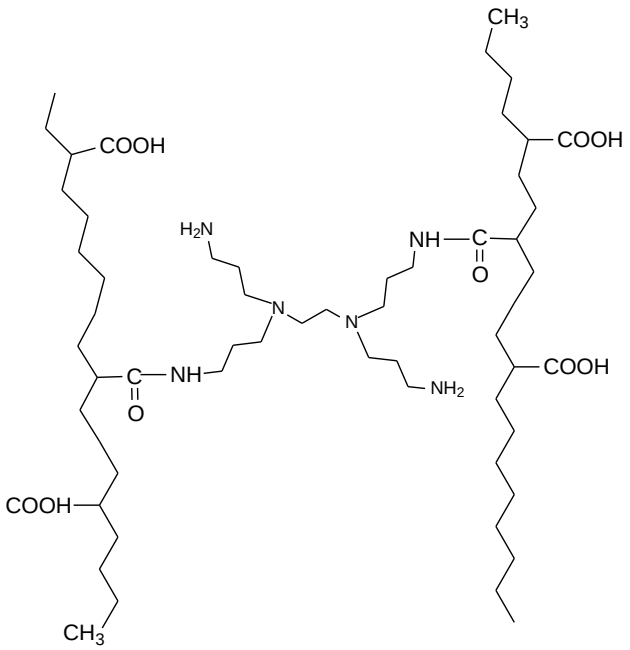


Fig56. Esquema Formação de polímero de ligação cruzada entre dendrímero de primeira geração (PPI-G1) e poliácido acrílico (PAA). Por simplificação apenas alguns grupos -COOH do PAA são representados.

Na fig. 56 a formação das ligações cruzadas ocorre utilizando uma amina de cada ramificação oposta do dendrímero. Porém também existem outras possibilidades de formação de ligações cruzadas como a da participação de duas aminas de um mesmo lado do dendrímero e uma amina do lado oposto, por exemplo. No exemplo da fig 56 é

usado um dendrímero de primeira geração (PPI-G1) que apresenta 4 aminas superficiais, se considerarmos um dendrímero de segunda geração (PPI-G2) que possui oito aminas superficiais, as possibilidades de formação de polímeros de ligações cruzadas com PAA são ainda maiores, assim como o tipo de microambiente/cavidade resultante.

Nesta estratégia de formar polímeros de ligações cruzadas entre poliaminas e PAA também existe a possibilidade de formação de redes se ocorrer a interconexão de cadeias de PAA mediadas pelas poliaminas, um exemplo é apresentado na fig 57:

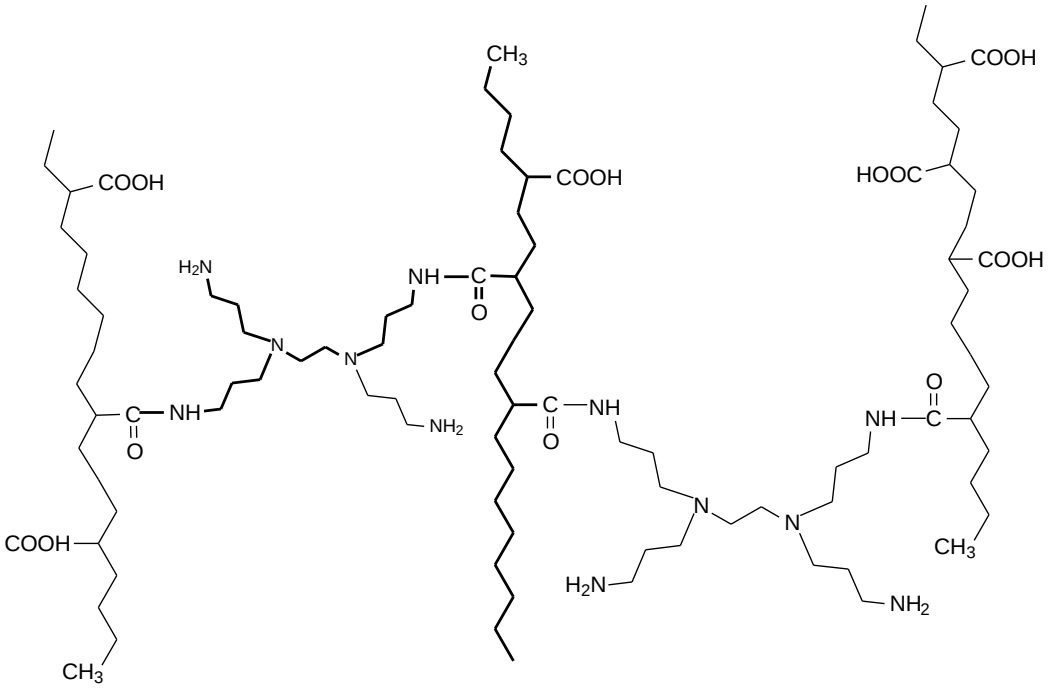


Fig57. Esquema Formação de redes entre PAA e PPI-G1. Por simplificação apenas alguns grupos -COOH do PAA são representados.

Deve ser mencionado que obviamente, ao se ligar as poliaminas (PPI_Dend e PEIb), ocorre uma diminuição do número de aminas disponíveis para a interação com o SO_2, uma vez que as aminas primárias são utilizadas para a ligação com PAA. Entretanto, as aminas terciárias permanecem inalteradas e devem ocorrer ainda aminas primárias que não reagem com PAA.

Sistemas PAA - HMTA

HMTA (hexametileno-tetraamina) se constitui em uma molécula cíclica que forma complexos moleculares com SO_2 [18].

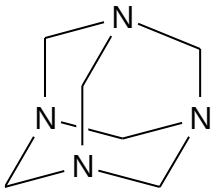


Fig58. Estrutura HMTA

Adicionalmente, sob o ponto de vista estrutural temos:

i) a posição dos nitrogênios reproduz em parte uma cavidade de dendrímero PPI, logo se constituí em um modelo da estrutura terciária dos dendrímeros.

ii) HMTA forma ligações de hidrogênio com ácidos carboxílicos gerando vários tipos de arranjos tridimensionais [110]. Portanto, existe a possibilidade de formação de estruturação supramolecular de PAA mediada pelo HMTA:

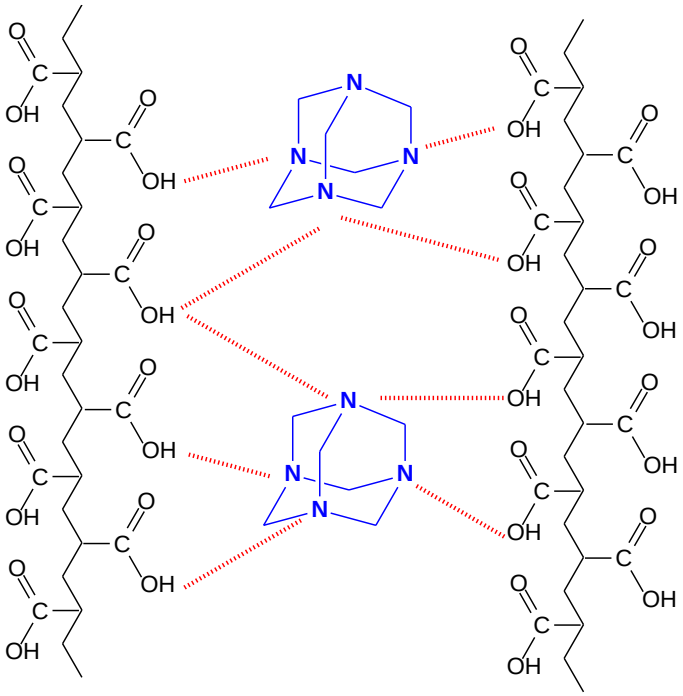


Fig59. Esquema Estruturação supramolecular de PAA mediada por HMTA

iii) Como será posteriormente discutido a incorporação de HMTA em PAA pode não resultar necessariamente/unicamente na formação de ligações de hidrogênio entre HMTA e PAA. Dependendo das condições reacionais pode ocorrer abertura parcial ou total do anel de HMTA resultando em HMTA-não cíclico ligado ao PAA:

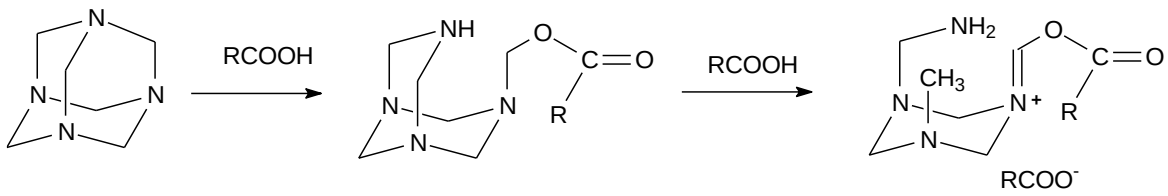


Fig60. Esquema Abertura de anel de HMTA pela reação com ácido carboxílico

Neste capítulo estudamos as condições de reação entre PAA e as poliaminas (PPI_Dend e PEIb), assim como com HMTA na tentativa de obtenção de materiais de ligação cruzada. Estes materiais foram parcialmente caracterizados e posteriormente foram investigadas as características de sua interação com SO_2.

Nomenclatura

Os produtos das reações entre as poliaminas e HMTA com PAA serão designados por PAA@X onde X corresponde à amina; por exemplo o produto da reação entre PAA e PPI-G1 é designado por PPA@PPI-G1; da reação com HMTA: PPA@HMTA.

Os produtos da interação com SO_2 serão designados pelo polímero seguido de /SO_2: por exemplo para o produto da interação de PPA@PEIb com SO_2, temos: PPA@PEIb/SO_2.

Parte Experimental

Equipamentos

➢ Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman T64000-Jobin Yvon no modo triplo monocromador com um estágio inicial de filtro e linha da radiação excitante de 467, 488 nm e 514 nm emitida por um laser misto Ar/Kr (Coherent Innova 70C Spectrum). No caso de amostras altamente fluorescentes a obtenção dos espectros Raman foirealizada utilizando um espectrômetro Raman FT BRUKER-120 com excitação em 1064 nm.

➢ Os espectros IV foram obtidos em um espectrômetro FTIR de alta performance Bruker/Alpha utilizando o equipamento de ATR ou mesmo utilizando metodologia convencional com celas de KRS5 e CaF_2 com espaçamento variável. No caso de amostras sólidas foram feitas pastilhas empregando KBr como suporte/dispersante da amostra.

Reagentes

➢**Poliaminas:**

Os dendrímeros (PPI-G1; PPI-G2; PPI-G3) e polietileno-imina (PEIb) foram obtidos da Sigma-Aldrich.

As características do PEIb utilizado são: **PEIb**: Branched Poly(ethyleneimine) solution average Mn ~60,000 by GPC, average Mw ~750,000 by LS, 50% wt. in H_2O.

SO_2: Dioxido de enxofre 3.0 WHIT MARTINS PRAXAIR INC.

HMTA: hexametilenotetramina P. A. ACS 99.0% Vetec, SIGMA-ALDRICH

PAA: Poliacidoacrilico solution average Mw ~90,000, 30 wt. % in H2O SIGMA-ALDRICH

N_2: Nitrogênio AIR Products Brasil

$SOCl_2$: Cloreto de tionilo

Todos os solventes foram obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich) e purificados pelas metodologias da literatura [69]

HCOOH: Acido fórmico 85%

HCHO: Formaldeído 30%

$CHCl_3$: Clorofórmio

CH_3OH: Metanol

C_2H_5OH: Etanol

CH_2Cl_2: Diclorometano

C_7H_8: Tolueno

C_6H_{14}: n-hexano

CH_3CN: Acetonitrila

Sínteses

Sínteses de Polímeros de Ligação Cruzada entre PAA e Poliaminas

Os testes das condições de reação entre PAA e os PPI_DEnd foi conduzida utilizando PPI-G1 por ser o dendrímero de que dispúnhamos em maior quantidade. Após uma avaliação destas condições com PPI-G1, a condição mais adequada foi empregada para PPI-G2 e PPI-G3.

a) Sínteses com cloreto de tionila [111]**.**

0,1833g (1,54 mmol) de cloreto de tionila foram adicionados gota a gota a 0,1325g (após eliminação água) (1,47E-6 mol o que corresponde a 1,84 mmol de grupos ácidos) de PAA dissolvido em 15mL de diclorometano, a mistura foi agitada por 1h a 60°C, depois foi esfriada a temperatura ambiente e colocada num banho de gelo e foi adicionada uma solução de 0,3070g (após eliminação MeOH) (0,97 mmol o que corresponde a 3,76 mmol de grupos amina primaria) de PPI-G1 em 5mL de diclorometano e agitado por mais 30 min.

b) Sínteses diretas

Reagiram-se 0,46 mmol (1,84 mmol de grupos amina primaria) de PPI-G1 com aproximadamente 1,47E-6 moles (1,84 mmol de grupos ácidos) de PAA sob agitação por 45 min segundo as condições de reação descritas na TabXIX. Nos testes feitos em suspenção e solução o volume final de solvente corresponde à 30mL. Os produtos resultantes foram filtrados por gravidade, lavados com etanol e secos a 60° por 12h.

Tabela XIX. CONDIÇÕES DE REAÇÃO ENTRE PAA E PPI-G1

TÉCNICA	MEIO	TEMPERATURA (°C)	ORDEM DE ADIÇÃO
Suspensão	Tolueno	Ambiente	Ao mesmo tempo
		Refluxo	
	Hexano	Ambiente	
		Refluxo	
Solução	Água	Ambiente	
		Refluxo	
	Clorofórmio	Ambiente	
		Refluxo	
	Acetonitrila	Ambiente	
		Refluxo	
	Metanol	Ambiente	Ao mesmo tempo
			Gotejando uma solução de PAA sobre uma solução de PPI-G1
		Refluxo	Ao mesmo tempo
	Etanol	Ambiente	Ao mesmo tempo
			Gotejando uma solução de PAA sobre uma solução de PPI-G1
		Refluxo	Ao mesmo tempo

Estudo das proporções entre PAA e PPI-G1

Neste caso foi utilizada apenas uma condição baseada nos resultados das sínteses descritas na TabXIX

A uma solução de PPI-G1 em 15 mL de etanol se gotejou por 25 min uma solução de PAA em 15 mL de etanol e foi agitado por mais 20 minutos o produto resultante foi filtrado por gravidade, lavado com etanol e seco a 60° por 12h na estufa, as proporções usadas se apresentam na TabXX

Tabela XX. RELAÇÕES MOLARES E DE GRUPOS FUNCIONAIS ENTRE PPI-G1 E PAA

Mols de PPI-G1	Mols de PAA	Relação aprox. em grupos funcionais* (PPI-G1:PAA)
4,60E-4	1,47E-6	1:1
9,67E-4	1,47E-6	2:1
1,40E-3	1,47E-6	3:1

*os grupos funcionas são aminas primarias (grupos externos do dendrímero) e grupos ácido carboxílico

Sínteses do Polímero de Ligação Cruzada entre PAA e PPI-G2

A uma solução de 0,3650g (4,72E-4 mol o que corresponde a 3,78 mmol de grupos amina primaria) de PPI-G2 em 15 mL de etanol se adicionou, gotejando por 25 min, uma solução de 0,1350g (1,50E-6 mol o que corresponde a 1,88 mmol de grupos ácidos) de PAA em 15 mL de etanol e foi agitado por mais 20 minutos a temperatura ambiente o produto resultante foi filtrado por gravidade, lavado com etanol e seco a 60° por 12h na estufa.

Sínteses do Polímero de Ligação Cruzada entre PAA e PPI-G3

A uma solução de 0,4116g (2,44E-4 mol o que corresponde a 3,90 mmol de grupos amina primaria) PPI-G3 em 15 mL de etanol se adicionou gotejando por 25 min uma solução de 0,1287g (1,43E-6 mol o que corresponde a 1,79 mmol de grupos ácidos) de PAA em 15 mL de etanol e foi agitado por 45 min a temperatura ambiente o produto resultante foi filtrado por gravidade, lavado com etanol e seco a 60° por 12h na estufa

Sínteses do Polímero de Ligação Cruzada entre PAA e PEIb

A uma solução de 1,1264g (1,50E-6 mol aprox. 2,68E-2 mol de grupos amina) de PEIb em 15 mL de etanol se adicionou gotejando por 25 min uma solução de 0,5365g (5,96E-6 mol) de PAA em 15 mL de etanol e foi agitado por 45 min a temperatura ambiente o produto resultante foi filtrado por gravidade, lavado com etanol e seco a 60° por 12h na estufa

Sínteses de Polímeros entre PAA e HMTA

A uma solução de 0,1548g (1,11 mmol ↔ 4,44 mmol amina) de HMTA em 15 mL de etanol se adicionou gotejando, por 25 min, uma solução de 0,5263g (5,85E-6 mol o que corresponde a 7,31 mmol de grupos ácidos) de PAA em 15 mL de etanol e foi agitado por 45 min a temperatura ambiente o produto resultante foi filtrado por gravidade, lavado com etanol e seco a 60° por 12h na estufa

Estudo da Interação entre os Polímeros de Ligação Cruzada e SO_2

Foram utilizados dois métodos para realizar a interação de SO_2 com os polímeros:

a) Absorção de SO_2 gasoso com tubo em U

Foram colocados aproximadamente 200mg de polímero num tubo em U (ver imagem 1) pelo qual se passou um fluxo de nitrogênio por 15 min depois um fluxo de dióxido de enxofre até masa constante seguido por um fluxo de 1 min de N_2.

Fig61. Foto de Tubo de absorção em U

Com alguns polímeros foram feitos testes de captação- liberação – e captação

Para a liberação o material contendo o SO_2 foi aquecido à 60 ºC por 2h sob fluxo de N_2.

b) Absorção de SO_2 líquido com dedo frio

Foram colocados aproximadamente 200mg de polímero num tubo no qual foi adaptado um dedo frio com nitrogênio líquido (ver imagem 2) pelo qual se passou um fluxo de nitrogênio por 15 min depois um fluxo de dióxido de enxofre até o SO_2 líquido

recobrir o sólido; seguido por um fluxo de N_2 até todo sistema estar em temperatura ambiente.

Fig62. Foto do Dedo frio e tubo de Absorção

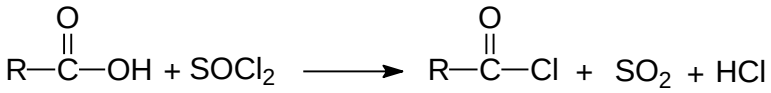
Resultados e Discussão

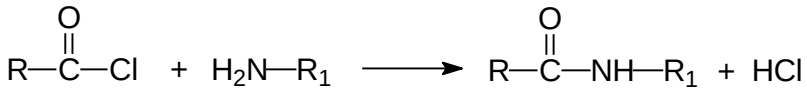
Sínteses de Polímeros de Ligação Cruzada entre PAA e PPI-G1

Formação do Poli-Cloreto de Ácido

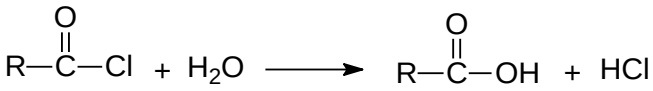
A primeira tentativa de obtenção dos polímeros de ligação cruzada foi pela reação de PAA com cloreto de tionila, uma vez que o estabelecimento de ligações amida entre ácidos carboxílicos e aminas primárias é obtido de forma conveniente pela transformação prévia do ácido carboxílico no respectivo cloreto de ácido utilizando, por

exemplo, cloreto de tionila, e posterior reação com a amina, preferencialmente na presença de uma base terciária; esquematicamente temos:





Portanto, o primeiro teste de reatividade para a obtenção dos polímeros de ligação cruzada foi a conversão do poliácido ácido acrílico no respectivo poli-cloreto de ácido, e posterior reação em *situ* com as aminas primárias do dendrímero. Normalmente esta segunda etapa é realizada sem o isolamento do cloreto de ácido pois o cloreto de ácido é muito reativo, por exemplo, com traços de água, regenerando o ácido e liberando HCl:



Este procedimento clássico, entretanto, não resultou na formação de um sólido isolável, mas sim de um material altamente viscoso de difícil manuseio.

Estas características devem estar associadas ao fato de que apesar de utilizarmos como solvente diclorometano seco, o PAA é proveniente de uma solução aquosa deste ácido, sendo que a retirada de água não deve ter ocorrido de forma total devido à forte interação com os grupos carboxílicos. Desta forma o cloreto de tionila reagiu parcialmente com água gerando, SO_2 e HCl.

$$SOCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_2 + 2HCl$$

Na presença do dendrímero, como vimos no capítulo anterior, formam as espécies $HOSO_2^-$, SO_3^{2-} e protonação do dendrímero que levam à precipitação de um material "pastoso".

Portanto, não foi possível isolar de forma conveniente o sólido formado, que provavelmente deve ser uma mistura de material de ligação cruzada em pequena proporção conjuntamente com os dendrímeros protonados contendo os produtos de SO_2.

Reação direta entre o ácido carboxílico e a amina primária

Uma vez que a reação direta entre os grupos ácido carboxílico e as aminas é possível, foram sintetizados polímeros através dos métodos de polimerização em massa, em suspenção e em solução. onde os resultados obtidos foram muito similares sob o ponto de vista do aspecto físico e por serem sólidos insolúveis e estáveis em condição ambiente. A seguir são comentados alguns parâmetros utilizados na obtenção dos polímeros em solução que se mostrou mais conveniente.

I. Solvente

Os diferentes solventes resultaram em materiais com diferentes propriedades físicas. Em água formou-se um gel difícil de separar e secar, em clorofórmio e acetonitrila formou-se um material viscoso difícil de isolar e nos álcoois formaram materiais sólidos brancos de fácil isolamento. Etanol foi o solvente em que se obteve o maior rendimento e maior facilidade de recuperação do sólido.

II. Temperatura

Para todos os solventes empregados a reação foi conduzida na ou próximo a temperatura de refluxo, não sendo observada uma diferença significativa nas características do produto formado.

III. Mistura dos reagentes

Também foi investigada a forma de adição dos reagentes comparando uma mistura inicial de PAA com o PPI-G1 com o gotejamento de PAA em solução sobre uma solução de PPI-G1. Foi possível perceber que quando o PAA é adicionado com gotejamento lento sobre o PPI-G1 o precipitado é formado mais rapidamente e o produto final é um sólido mais fino. Estas características podem ser devidas ao fato de que ocorrendo uma adição de PAA em excesso de amina (PPI-G1) o ácido reage mais eficientemente com a amina e não formam redes ou redes muito extensas (vide Esq2). Desta forma deve estar se formando um material mais homogêneo e não tão reticulado (vide discussão na caracterização espectroscópica).

Em função dos testes acima descritos foi estabelecida uma *condição geral* de preparação que consiste em utilizar soluções em etanol de PAA e da poliamina, à temperatura ambiente e adição lenta de PAA sobre a poliamina.

Os sólidos obtidos por esta metodologia foram caracterizados inicialmente por espectroscopia na região do infravermelho, comparativamente ao espectro de PAA.

A Fig63 e a TabXXI, apresentam os dados do sólido obtido da reação de PAA com PPI-G1.

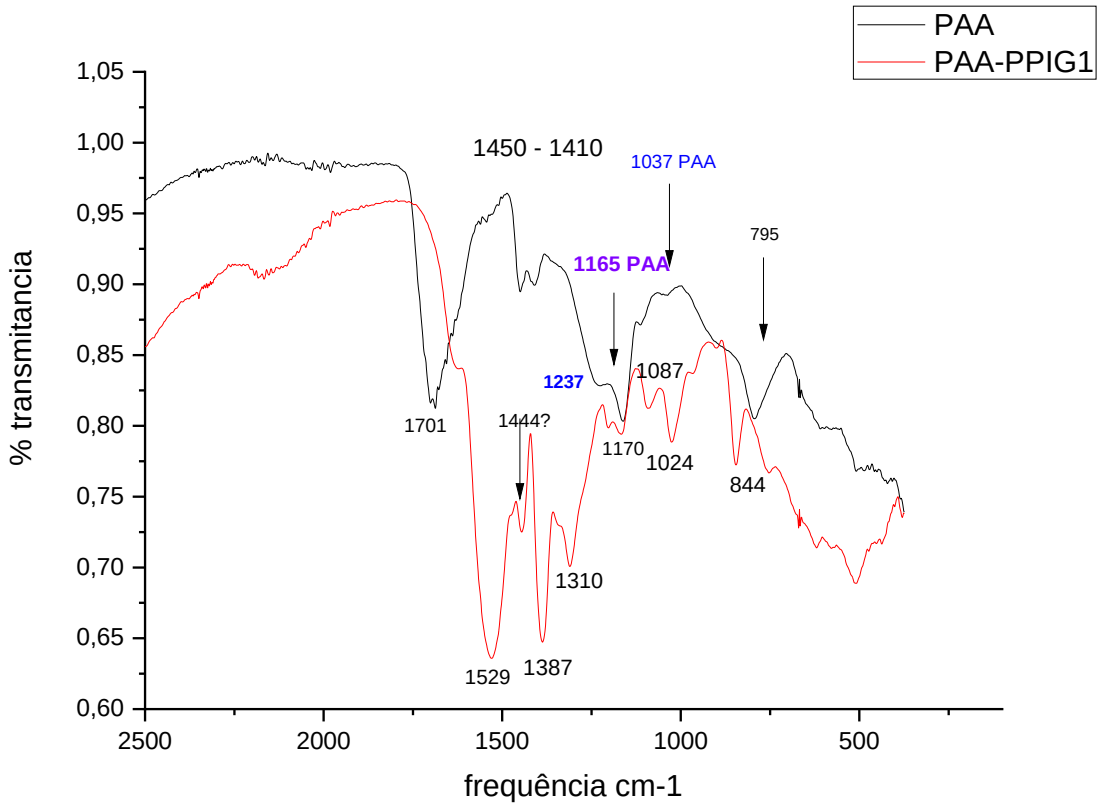


Fig63. Espectro infravermelho do polímero PAA@PPI-G1 (vermelho) sintetizado segundo o procedimento geral e PAA (preto).

Podemos observar no espectro de PAA a banda em 1700 cm^{-1} característica dos ácidos carboxílicos que corresponde ao estiramento da carbonila (νC=O). Esta banda intensa e característica não é encontrada no espectro de PPA@PPI-G1 indicando a transformação do ácido carboxílico.

Tabela XXI. FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA@PPI-G1 E PAA

Atribuição/espécie	PAA (cm)$^{-1}$	PAA@PPI-G1 (cm)$^{-1}$
ν(C=O) / ácido carboxílico	1701	---
ν_a (O–C–O$^-$) / carboxilato	----	1529
Interação: δ(N–H) - ν (CN) / amida		
δ(CH_2)	---	1444
δ(C-O-H)/ ácido carboxílico	1450	---
$\delta_{in\ plane}$(C-O-H)	1410	---
ν_s(O–C–O$^-$) / carboxilato	---	1387
ν(C-O)	1237 (sh)	1310
δ(CNC)		
ν(C-O) acoplado O-H bending	1165	1170 ↓
ν(C-CH_2)	---	1087
ν(C-N)		
CH_2 rocking	1037 broad ↓	1024
CH_2 twist ν(C-COO$^-$)	---	844
δ_s(C–N)/ amida		
CH_2 twist /ν(C-COOH)	795	---

No espectro de PPA@PPI-G1 pode ser observada uma banda intensa em aproximadamente 1530 cm^{-1} que pode ser atribuída:

i) formação de uma amida, uma vez que esta banda corresponde a uma deformação angular δ(N–H), também denominada de banda de amida II [72]. Esta banda em amidas secundárias ocorre em uma faixa relativamente ampla (1580 – 1510 cm^{-1}) e

na verdade resulta da interação entre a deformação angular N–H da amida e o estiramento C–N do grupo C–N–H [72]. Essa mesma interação entre a deformação angular N–H da amida e o estiramento C–N também resulta em uma banda mais fraca na região de 1250 cm^{-1}; entretanto em nosso caso não observamos esta banda de menor intensidade.

ii) formação do ânion carboxilato, uma vez que o estiramento assimétrico (ν_aO–C–O^-) ocorre frequentemente com uma banda de intensidade alta na região 1650 – 1550 cm^{-1} podendo ser deslocada em função das interações intermoleculares [72].

No espectro de PPA@PPI-G1 também existe uma banda intensa em 1387 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento simétrico do ânion carboxilato (ν_sO–C–O^-).

A existência do ânion pode ser inferida por um processo ácido base entre as aminas primárias do dendrímero que não reagiram e as carboxilas do PAA. Apesar da estequiometria amina-carboxila ser de (1:1) a disposição das aminas no dendrímero que constituem as extremidades das ramificações não correspondem estericamente à posição das carboxilas no PAA que são contíguas com separação de apenas um metileno (CH_2) entre si. Esta disposição das aminas não viabiliza a reação de formação de amida com todos os grupos, porém viabiliza a interação ácido base, como representado no esquema abaixo:

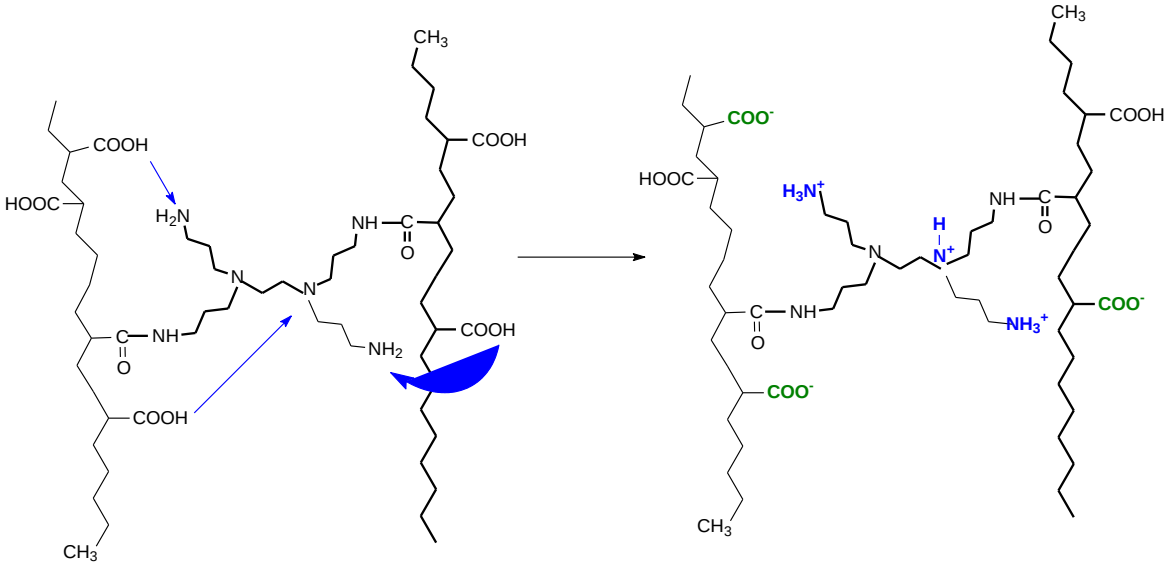


Fig64. Processo ácido-base de PPI-G1 ligado à PAA. Por simplificação apenas alguns grupos -COOH do PAA são representados.

Em PAA@PPI-G1 se observa o δ (C-C) em 1444cm^{-1} que pode ser atribuído tanto à composição de PAA como do dendrímero. Não se observa esta banda em PAA pois ela se encontra encoberta pela banda larga 1700 cm^{-1} e 1450 cm^{-1}.

No produto se observa uma banda relativamente intensa em 1170 cm^{-1} que é praticamente coincidente com a banda observada no espectro de PAA em 1165 cm^{-1}, sendo essa banda característica do ácido poliacrílico sendo atribuída à ν(C-O) acoplado O-H bending [95].

Existem duas bandas no produto que podem em princípio serem provenientes tanto da estrutura do dendrímero como do PAA:

i) a banda 1310 cm^{-1} que pode ser atribuída à δ(CNC) das ligações do core do dendrímero, como já atribuído no capítulo anterior, ou à (νC–O) [72]. No espectro de PAA esta banda não aparece bem definida talvez devido ao fato de estar contida parcialmente na banda larga vicinal, adicionalmente, no estudo detalhado de Osaki [95] sobre PAA, este modo não é reportado e por outro lado, esta banda aparece de forma clara no espectro IR de PPI-G1 (Fig.65) portanto deve ser uma contribuição espectral do dendrímero δ(CNC), contido em PPA@PPI-G1.

ii) a banda 1087 cm^{-1} que no espectro Raman dos dendrímeros foi atribuída à ν(CN) e que dependendo do espectro e geração aparece geralmente em ≈ 1070-1090 cm^{-1} no espectro Raman. Esta banda também é atribuída em PAA à $\nu(C\text{-}CH_2)$ (≈1100 cm^{-1}) [95], assim como nos sais de PAA (1095 cm^{-1} frequência do espectro Raman) [112]. Entretanto, como podemos observar no espectro de PAA, nesta região (1070 – 1100 cm^{-1}) não temos essa banda, pois sua intensidade só é significativa no espectro Raman. Adicionalmente, vemos no espectro IR de PPI-G1 que esta banda se apresenta bem definida, portanto, deve corresponder à ν(CN).

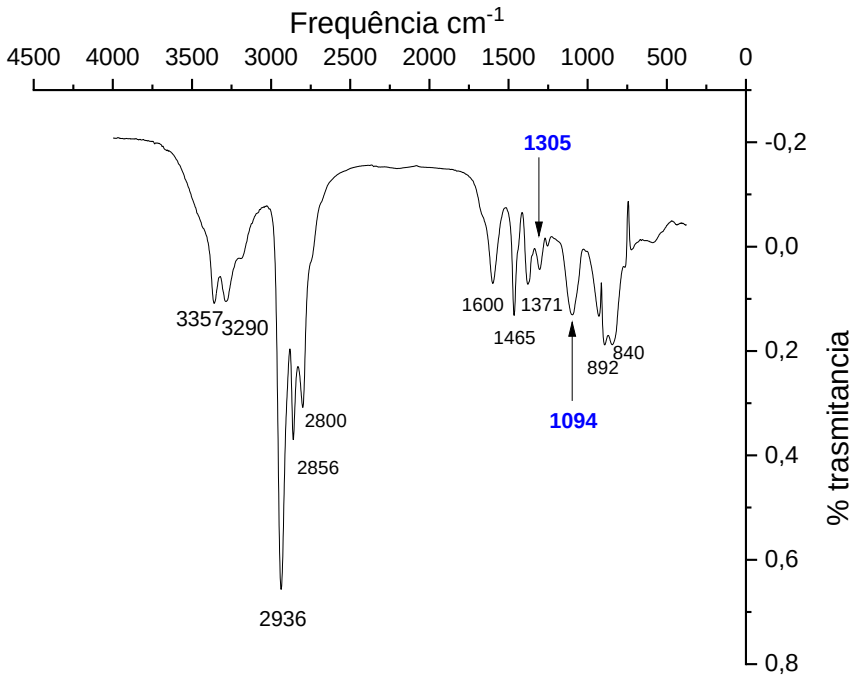


Fig65. Espectro infravermelho de PPI-G1

A banda em 1024 cm^{-1} pode ser atribuída a um CH_2 rocking/twisting que normalmente é encontrado em sais de ácidos de ácidos carboxílicos como propionato de sódio [113]. Vemos que em PAA temos apenas uma região ligeiramente alargada de intensidade muita baixa nesta região.

A banda em 844 cm^{-1} pode ser atribuída tanto à δ_s(C–N) de amida; como à ν(C-COOH). Vemos que no espectro de PAA esta banda é encontrada em ≈ 800 cm^{-1} (795 cm^{-1}) que corresponde ao valor reportado para PAA [95]; nos sais de PAA esta banda é descrita como sendo mais deslocada (≈ 860 cm^{-1}, frequência Raman) e no espectro de sais de ácidos carboxílicos em ≈ 820 cm^{-1} porém atribuída à CH_2 rocking [113].

Portanto, os dados acima são indicativos de que a reação entre PAA e PPI-G1 pode resultar essencialmente em dois processos: i) formação de ligações amida e ii) um processo ácido-base entre as aminas de PPI-G1 e as carboxilas de PAA que se encontram livres.

A formação de ligações amida é muito menos evidente uma vez que a região de δ(N–H) de amidas coincide com o estiramento assimétrico do ânion carboxilato (ν_aO–C–O^-), entretanto podemos ter sobreposição das bandas. A região δ(C–N) de amida também corresponde ν(C-COOH) de PAA e sais de PAA, portanto, sob o ponto de vista espectroscópico as evidências apontam para a ocorrência do processo ácido – base como predominante.

Uma evidência indireta da formação de ligações amida que conduzem ligações cruzadas é o da insolubilidade dos sólidos obtidos. Os sólidos são insolúveis em solventes orgânicos polares (etanol, metanol, propanol, THF, DMF, DMSO, entre outros) assim como em solventes apolares (benzeno, hexano, tetra-cloreto de carbono) e em solventes halogenados de polaridade intermediária como clorofórmio e diclorometano. Em água forma-se uma “partícula – gel”, ou seja, a partícula sólida ao ser adicionada em água incha e gradativamente assume aspecto de gel, porém a partícula não se fragmenta em um gel disperso. Esta característica em água confirma em princípio a existência de

um sólido de ligações cruzadas, assim como, da natureza iônica dos grupos formados no processo ácido – base.

Uma análise global destes sistemas (vide ao longo do capítulo) indica que é mais provável que tenha sido obtido um *polímero misto* de PAA e poliamina (PPI-G1) resultante da neutralização dos polímeros e pelo fato da reação ter ocorrido em etanol forma-se o sólido.

PAA em função do estabelecimento de ligações de hidrogênio inter ou intra moleculares pode assumir diversas conformações, assim como em função do grau de neutralização dos grupos ácido da cadeia e do grau de hidratação pode resultar na forma espiralada, em interação entre dois carboxilatos de cadeias opostas ou mesmo assumir forma reticulada [114]. É plausível, que neste processo de neutralização deste poliácido com esta poliamina tenha se originado um poli-sal com vários sítios da poliamina ao longo das cadeias de PAA, e que por serem múltiplas geram a insolubilidade nos solventes orgânicos e uma partícula-gel em água.

Tentamos caracterizar o sólido por espectrometria de massa usando várias matrizes (acido4-hydroxy-R-cyanocinnamico (HCCA), ácido 2,5-dihydroxy-benzoico(DHB), 3-aminoquinolina, Ácido 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic e dithranol)[115] entretanto nenhuma foi adequada para obtenção do espectro.

Material foi enviado à UNICAMP que possui probe para a obtenção de espectro RMN de sólidos, mas apesar de nossa constante insistência não foram obtidos os espectros.

Em uma tentativa de aumentar o número de ligações amida e/ou eventualmente assegurar uma maior disponibilidade de aminas não protonadas para ligação com SO_2 foram repetidas as sínteses com proporções molares de amina:carboxila: i) 2:1 e ii) 3:1.

Os espectros IR, entretanto, não apresentaram alterações significativas a não ser uma intensificação de todas as bandas descritas na síntese do produto 1:1.

Adicionalmente i) foi observado que na síntese usando proporções 2:1 se obtém um sólido mais homogêneo; ii) Testes preliminares mostraram que o produto 2:1 resultou em maior captação de SO_2 por grama de material sólido. Portanto, apesar de não termos evidências do eventual aumento da reatividade na formação das ligações amídicas, as sínteses dos polímeros com PPI-G2 e PPI-G3 foram realizados na proporção 2:1, sendo obtidos também sólidos mais homogêneos tal qual para PPI-G1.

Sínteses de Polímeros Mistos entre PAA e PPI-G2 e PPI-G3

As Fig66 e TabXXII apresentam respectivamente os espectros infravermelho e as frequências/atribuições de PAA@PPI-G2 e PAA@PPI-G3, obtidos pela proporção 2:1 (amina:carboxilato).

Fig66. Espectro infravermelho dos polímeros PAA@PPI-G2 (preto) e PAA@PPI-G3 (vermelho)

Tabela XXII. FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA@PPI-G2 E PAA@PPI-G3

Atribuição/espécie	PAA@PPI-G2 (cm^{-1})	PAA@PPi-G3 (cm^{-1})
ν_a (O–C–O$^-$) / carboxilato Interação: δ (N–H) - ν (CN) / amida	1542	1542
δ (C-C) / dendrímero - PAA	1444	1466
ν_s (O–C–O$^-$) / carboxilato	1387	1387
δ(CNC)	1312	1312
ν(C-O) acoplado O-H bending	1180	1177
ν(CN)	----	1075
δ_s (C–N) / amida ou CH_2 twist /ν(C-COO$^-$)	844	840 - 803

O espectro IR de PPA@PPI-G2 e PPA@PPI@PPI-G3 apresenta o mesmo padrão do espectro obtido para PPA@PPI-G1.

A *possível* formação de ligações amídicas é evidenciada pela banda em ≈ 1540 cm^{-1} correspondente a δ(N–H) de amida e pela banda larga em ≈ 845 cm^{-1} que corresponde à δ_s(C–N) de amida, obviamente levando em consideração as observações feitas no caso de PPI-G1. Igualmente à PAA@PPI-G1 estes polímeros também são insolúveis e formam os géis com a mesma características, o que de forma indireta pressupõe um grau de ligações cruzadas.

A ocorrência do processo ácido – base é evidenciada pela banda de estiramento assimétrico de carboxilato (ν_aO–C–O$^-$) em 1542 cm^{-1} e simétrico (ν_sO–C–O$^-$; 1387 cm^{-1}).

Agora as bandas na região 1440 – 1460 referentes à δ (C-C) do dendrímero e PAA se encontram mais definidas.

As bandas na região 1180 cm^{-1} (ν(C-O) acoplado O-H bending) indicam a existência de grupos -COOH não ionizados, porém comparativamente à síntese de 1:1 estas bandas são menos intensas, ou seja, neste caso uma maior quantidade de dendrímero empregada resultou em maior efetividade no processo ácido – base.

Na Fig66 também é incluída a região 3000 – 2000 cm^{-1} mostrando a região típica νCH_2 e νCH, podendo ser observadas as mesmas bandas em PAA@PPI-G2 e PAA@PPI-G3, assim como PAA (não incluído). Também é possível observar o alargamento na região de 3100 cm^{-1}, característica de νO-H, indicativo da existência de -COOH não-ionizado.

Sínteses de Polímeros de Ligação Cruzada entre PAA e PEIb

A reação entre PEIb e PAA foi realizada de forma similar à empregada com os dendrímeros, embora neste caso não seja possível uma estimativa precisa da proporção das aminas primárias em PEIb.

A Fig67 e Tab.XXIII apresentam o espectro e as frequências/atribuições para PEIb respectivamente, sendo incluídos os dados de PAA e PAA@PPI-G3 para comparação.

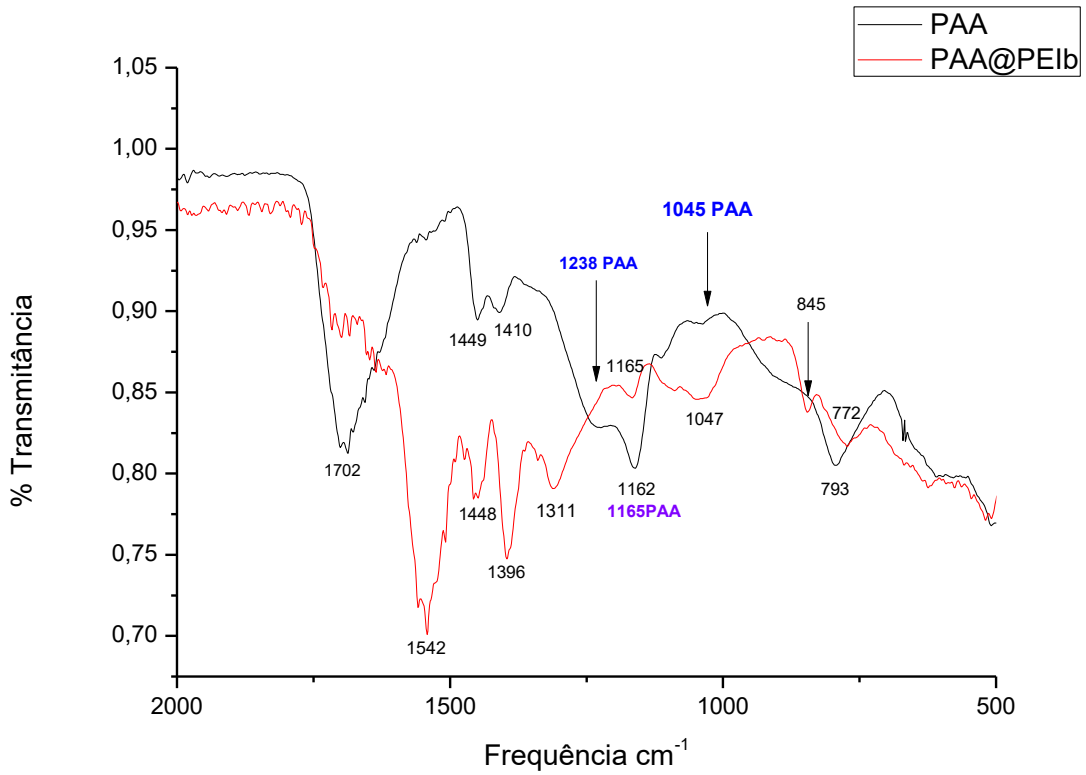


Fig67. Espectro infravermelho dos polímeros PAA (preto) e PAA@PEIb (vermelho)

Como podemos observar na TabXXIII o espectro de PAA@PEIb é praticamente idêntico ao de PPA@PPI-G3, portanto todas as observações feitas nos casos anteriores quanto às espécies formadas na reação de PEIb com PAA se aplicam. Como particularidade em PAA@PEIb temos a região correspondente à ν(CN) deslocada para 1045 cm^{-1}, que pode ser devido à estrutura de PEIb que agora possui aminas secundárias e uma estrutura mais complexa (maior irregularidade). Podemos observar também uma diminuição da intensidade da banda 1165 cm^{-1}, como indicativo de um processo ácido – base mais efetivo.

Tabela XXIII. FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA@PEIB E PAA@PPI-G3

Atribuição/espécie	PAA (cm^{-1})	PAA@PEIb (cm^{-1})	PAA@PPI-G3 (cm^{-1})
ν (C=O) / ácido carboxílico	1702	----	-----
ν_a (O–C–O$^-$) / carboxilato	----		
Interação: δ (N–H) - ν (CN) / amida	----	1542	1542
δ(C-O-H)	1448	---	---
δ(C-C)	1448	1448	1466
$\delta_{in\ plane}$(C-O-H)	1410	---	---
ν_s (O–C–O$^-$) carboxilato	---	1396	1387
δ(CNC)	-----	1312	1312
ν(C-O) acoplado O-H bending	1165	1165	1177
CH_2 rocking	1045 larga	---	---
ν(CN)	---	1047	1075
CH_2 twist /ν(C-COOH)	793	772	803
δ_s (C–N)/amida	-----	845	840
CH_2 twist /ν(C-COOH)			

Sínteses de Polímeros Mistos entre PAA e HMTA

Adotando metodologia similar à empregada na reação entre PAA e os dendrímeros obtivemos um sólido homogêneo na reação entre PAA e HMTA.

A Fig68 e Tab.XXIV apresentam o espectro e as frequências/atribuições para PAA@HMTA respectivamente, comparando com PAA.

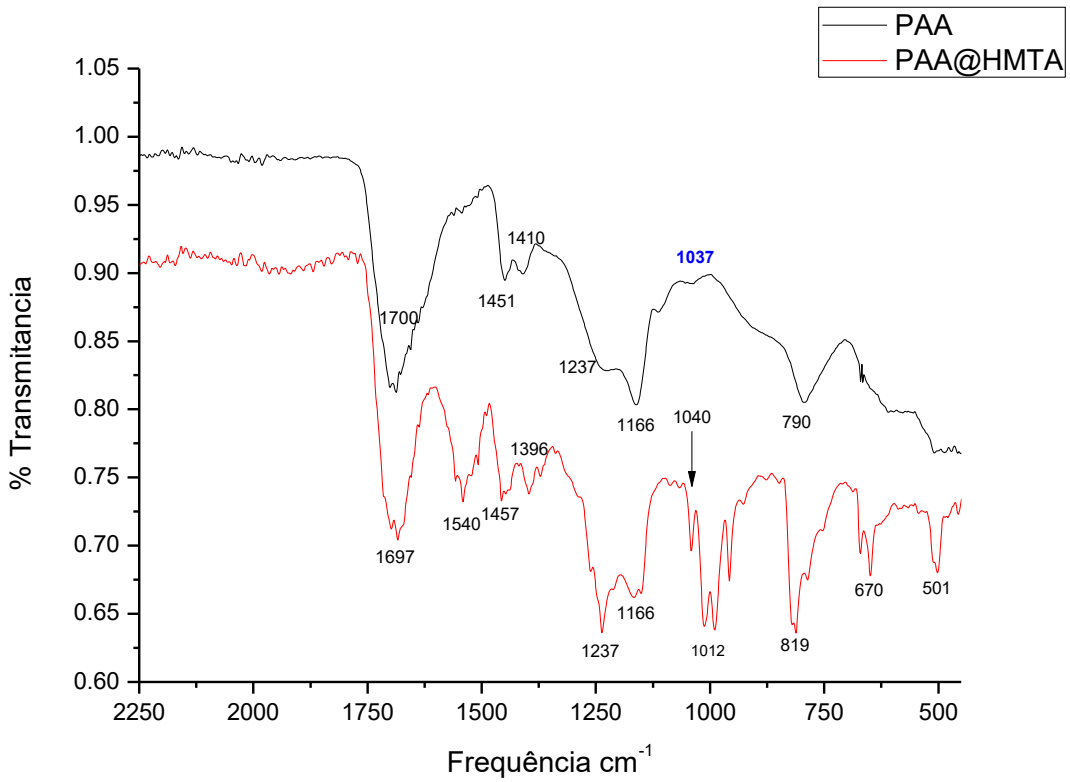


Fig68. Espectro infravermelho dos polímeros PAA (preto) e PAA@HMTA (vermelho)

Tabela XXIV. FREQUÊNCIA E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE PAA E PAA@HMTA

Atribuição/Espécie	PAA@HMTA (cm^{-1})	PAA (cm^{-1})
ν (C=O) / ácido carboxílico	1697	1700
ν_a(O–C–O^-) carboxilato	1540	-------
δ(C-O-H)/ ácido carboxílico	----	1451
δ (CH_2) *E* /HMTA	1457	---
ν_s(O–C–O^-) carboxilato	1396	-------
ν (CN)/HMTA	1237	1237
ν(C-O) acoplado O-H bending	1166	1166
δCNC def A_1	1040	-------
ν (CN)/HMTA	1012	-------
CH_2 rock/HMTA	819	-------
δCNC def	670	-------
δCNC def	501	-------

Comparando o espectro de PAA e PAA@HMTA verificamos que a banda típica de ácido carboxílico ν (C=O) em 1700 cm^{-1} se encontra nos dois espectros, diferentemente do que foi observado nos produtos das reações entre PAA e as Poliaminas.

HMTA se constitui em uma amina terciária cíclica que não viabiliza a formação de ligações do tipo amida com PAA, portanto não se espera este tipo de reação. Como

mencionado no início deste capítulo pode ocorrer reação entre HMTA e grupos ácidos carboxílicos com ativação por ácidos fortes e aquecimento, o que não é o caso das nossas condições de reação.

Entretanto, podemos observar as bandas típicas do ânion carboxilato em 1540 cm^{-1} (ν_a O–C–O^-) e 1396 cm^{-1} (ν_s O–C–O^-), indicando a ocorrência do processo ácido – base discutido acima para a reação entre PAA e as poliaminas. Neste caso, as aminas terciárias participam como bases de Lewis neste tipo de interação, e a presença de banda intensa em 1700 cm^{-1} é evidência de que parte das carboxilas não participa da reação ácido - base permanecendo na forma não-ionizada. Uma análise da proporção de aminas contidas no HMTA em relação aos grupos carboxilatos de PAA mostra que temos uma menor proporção de aminas em relação ao total de grupos ácido-carboxílico (amina $\approx$ 0,5:1 ácido), o que pode justificar o fato dos grupos ácidos não terem sido completamente envolvidos no processo ácido – base.

Uma análise da TabXXIV, mostra que as demais bandas do espectro IR são devidas ao HMTA e outras bandas de PAA, logo o espectro é essencialmente uma somatória das bandas de PAA e HMTA.

Entretanto, chama a atenção o fato de que as bandas de HMTA, que estão associadas aos modos de vibração *envolvendo os átomos de N*, apresentam as mesmas posições e intensidades relativas que na molécula de HMTA “puro” [18], ou seja, sem estar envolvido no processo ácido-base em que ocorre protonação dos nitrogênios.

Espera-se, em princípio, que as bandas dos modos envolvendo o nitrogênio *protonado* de HMTA sofressem deslocamentos e/ou alteração nas suas intensidades relativas, entretanto isso não ocorre. Exemplificando, temos que a deformação angular C–N–C (δCNC) aparece em PAA@HMTA em 672 cm^{-1} na mesma frequência e com a mesma intensidade relativa comparada às outras bandas do HMTA “puro” [18]. Comportamento similar pode ser observado para ν(CN) (1012 cm^{-1}), ν(CN) (1237 cm^{-1})

(obs: esta banda apresenta uma pequena contribuição de PAA, porém após reação se intensifica consideravelmente uma vez que em HMTA é uma banda muito intensa). A exceção fica por conta de δCNC(A_1) em 1040 cm^{-1}, que mantem sua posição, porém sua intensidade decai apreciavelmente[18].

Quanto à interação/estabilização de HMTA em PAA temos uma situação ambígua:

i) A análise das bandas relativas à porção das carboxilas de PAA e

m PAA@HMTA indicam que existe um processo ácido – base e que a porção HMTA estaria "estabilizada" na forma de sal com a cadeia de PAA:

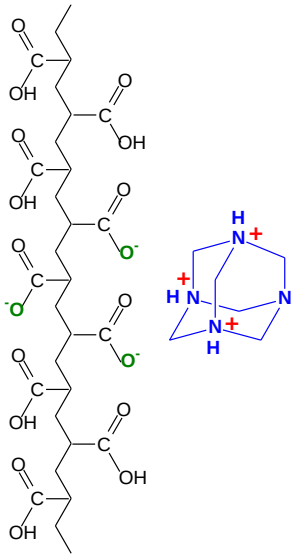


Fig69. Estabilização de HMTA na cadeia de PAA pela formação de "sal" decorrente do processo ácido – base.

ii) Por outro lado, a análise das bandas de HMTA em PAA@HMTA não indica a ocorrência de protonação parcial ou total dos nitrogênios de HMTA, e que portanto, estaria estabilizado à PAA através de interações supramoleculares (vide Esq.4 início do Capítulo e ref. [110]).

Diferentemente dos polímeros obtidos entre PAA e as Poliaminas que eram insolúveis, PAA@HMTA se mostrou solúvel em água sem ocorrência de formação de gel. Adicionalmente, mostrou-se parcialmente solúvel em etanol. Em acetonitrila e clorofórmio é insolúvel.

Interação de SO_2 com os polímeros de ligação cruzada PAA@PPI_Dend

Todos os materiais foram testados para absorção de SO_2 pelas metodologias descritas na parte experimental, sendo registrados os espectros Raman das amostras antes e após a interação com SO_2.

Inicialmente foi testada a interação entre SO_2 e PPA@PPI-G1 (1:1) e PAA@PPI-G1 (1:2). Testes quantitativos de captação de SO_2 indicaram uma maior captação de SO_2 para PAA@PPI-G1 (1:2); assim como os espectros obtidos se apresentaram mais resolvidos. Os estudos de interação entre SO_2 e PAA@PPI-G2 e PAA@PPI-G3 foram realizados somente com os polímeros na proporção 1:2 (ácido:amina).

A Fig70 e a TabXXV mostram o espectro Raman e as frequências/atribuições para PPA@PPI-G1 e PPA@PPI-G1/SO_2 dos polímeros da síntese 1:2.

Podemos observar que o espectro Raman de PAA@PPI-G1 é consideravelmente mais simples, ou seja, apresenta um menor número de bandas que o respectivo espectro IR. As bandas 853 e 897 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento ν(C-COO^-) [112]. Como discutido na caracterização dos PAA@Dend no IR, esta região também corresponde à δ_s(C–N) de amida.

A região de 1070 cm^{-1} aqui se apresenta alargada uma vez que como discutido anteriormente esta região corresponde tanto à ν(CN) do dendrímero como à ν(C-CH_2) que é reportada tanto para PAA como para sais de PAA. Diferentemente do espectro IR, o modo ν(C-CH_2) tem intensidade apreciável no espectro Raman, longo este deve ser o

motivo do alargamento. Uma análise mais detalhada revela que existem dois máximos nos extremos desta banda relativamente larga um à ≈1040 cm^{-1} e outro à ≈1000 cm^{-1}. No capítulo anterior observamos a banda referente à ν(CN) para PPI-G2Me em 1042 cm^{-1} e a banda Raman para PPA referente à $\nu(C\text{-}CH_2)$ é encontrada em 1005 cm^{-1} [95] e para os sais de PAA em 1097 cm^{-1} [112]. Portanto temos as duas contribuições nesta região.

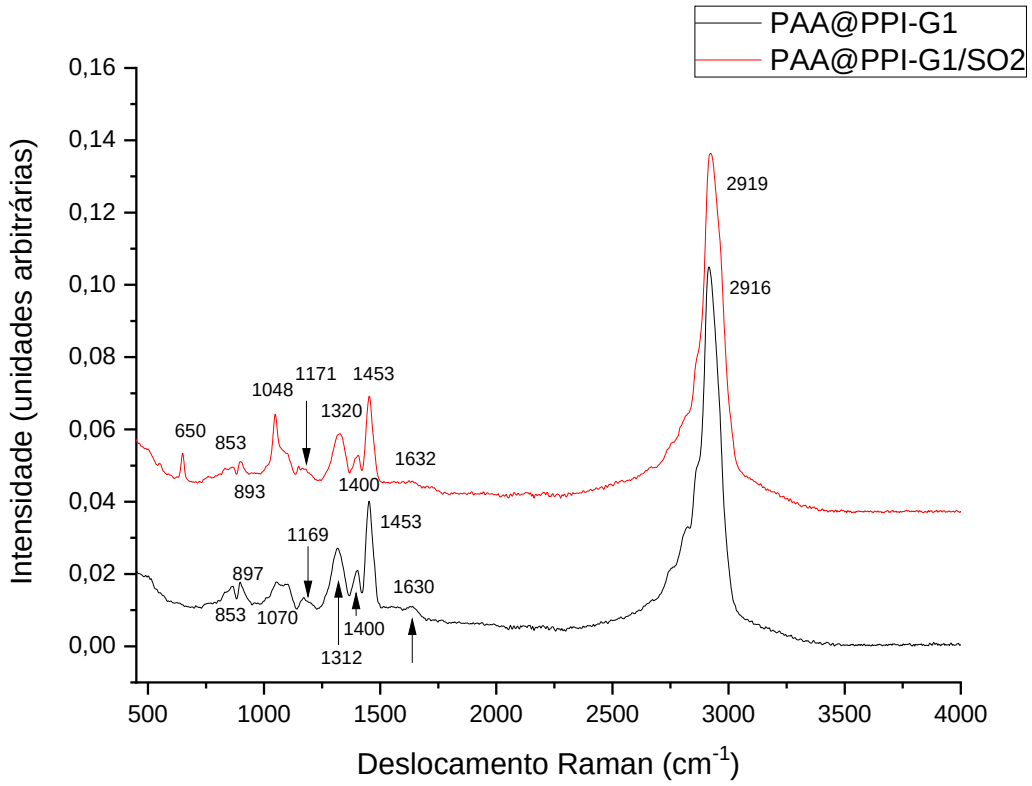


Fig70. Espectro Raman de PPA@PPI-G1 (preto) e PPA@PPI-G1/SO_2 (vermelho)

Tabela XXV. FREQUÊNCIAS RAMAN E ATRIBUIÇÕES PARA PPA@PPI-G1 E PPA@PPI-G1/SO_2

Atribuição/Espécie	PAA@PPI-G1 (cm^{-1})	PAA@PPI-G1/SO_2 (cm^{-1})
(δ) out-of-plane SO_3^{2-}	---	650
ν(C-COO^-)	853/897	853/893
δ_s(C–N)/ amida	853	853
ν_s (SO_2) $HOSO_2^-$	---	1048
ν(CN) + ν(C-CH_2)	1070 larga	---
ν(C-O) acoplado O-H bending	1169	1171
δ(CNC)	1312	1320
ν_s(O–C–O^-)	1400	1400
δ(CH_2)	1453	1453
ν_a(O–C–O^-)	1630	1632
ν(CH_2) - ν(CH)	2916	2919

Em 1169 cm^{-1} temos a banda típica ν(C-O) acoplado O-H bending que se apresenta com baixa intensidade [95] no espectro Raman diferentemente do espectro IR em que é muito intensa para PAA. Vimos que nos espectros IR essa banda se apresenta proporcionalmente menos intensa para os PAA@Dend/PAA@PEIb o que pode ser atribuído à reação ácido – base que gera os respectivos carboxilatos e que a banda observada corresponderia aos grupos carboxila remanescentes que não participaram do processo ácido – base, logo a baixa intensidade. Entretanto, uma análise dos espectros Raman dos sais de PAA, investigados por Young [112], mostra que os sais de PAA também apresentam esta banda de intensidade Raman baixa. No trabalho de Young não existe atribuição para esta banda mas uma análise da Figura 3 deste trabalho mostra esta banda de baixa intensidade no espectro Raman para os sais de Na^+/Ca^{+2}/Al^{3+} de PAA em $\approx$1170 cm^{-1}. Esta banda também pode ser observada como uma banda de baixa

intensidade no espectro ATR-FTIR de sais de Zn^{2+} de PAA [116]. Portanto, uma banda (IR/Raman) de baixa intensidade ≈1170 cm^{-1} não deve ser tomada como indicativa simplesmente da existência de um menor número de grupos carboxila, uma vez que os carboxilatos também apresentam esta banda. Adicionalmente a banda Raman significativamente mais intensa referente ao modo ν(C=O) não é observada, logo todos os grupos devem se encontrar na forma ionizada.

A banda 1400 cm^{-1}, no contexto da discussão acima é atribuída ao estiramento simétrico de carboxilato ν_s(O–C–O^-), sendo encontrada para sais de PAA em 1415 cm^{-1} (Na-PAA); 1427cm^{-1} (Ca-PAA); e 1450 cm^{-1} (Al-PAA). Mesmo a banda ν_a(O–C–O^-) de baixa intensidade no espectro Raman pode ser observada em 1632 cm^{-1}, deslocada em relação à posição encontrada no espectro IR (≈1550 cm^{-1}) porém compatível com sais de PAA, como Al-PAA que aparece em 1620 cm^{-1} no espectro Raman [112]. Esta banda ν_a(O–C–O^-) nos sais de PAA ocorre em ampla faixa de frequências dependendo do sal (vide discussão em PAA@PEIb na sequência do capítulo).

Em 1453 cm^{-1} e região 2900 cm^{-1} temos as bandas intensas referentes respectivamente à $\delta(CH_2)$ e $\nu(CH_2)/\nu(CH)$.

Após interação com SO_2, similarmente ao que foi observado na interação com os dendrímeros, surgem as bandas caraterísticas das espécies envolvidas na interação ácido-base de SO_2 e água. Podemos observar a banda muito fina e pouco intensa em 650 cm^{-1} atribuída à formação de SO_3^{2-} ($\delta_{out\text{-}of\text{-}plane}$) [94] e a banda característica de HO-SO_2^- em 1048 cm^{-1} (ν_s SO_2 em HO-SO_2^-) [79].

Todas as demais bandas ficam praticamente inalteradas com exceção da banda 1070 cm^{-1} que agora aparece como ombro da banda 1048 cm^{-1}.

Não ocorre evidência espectroscópica de incorporação/existência de SO_2, uma vez que a banda intensa e característica de $\nu_s SO_2$ em ≈1150 cm^{-1} não é observada.

Estas mesmas características espectrais foram observadas na interação de SO_2 com PAA@PPI-G2 e PAA@PPI-G3 excetuando-se algumas intensidades relativas, porém diferenças que não são significativas.

Portanto, da mesma forma que ocorre no caso dos dendrímeros, apesar dos sólidos terem sido submetidos à aquecimento e vácuo, existem indícios de que água residual viabiliza a formação de bissulfito e sulfito.

Interação de SO_2 com polímero misto PAA@PEIb

A Fig71 e a TabXXVI mostram o espectro Raman e as frequências/atribuições para PPA@PEIb e PPA@PEIb/SO_2.

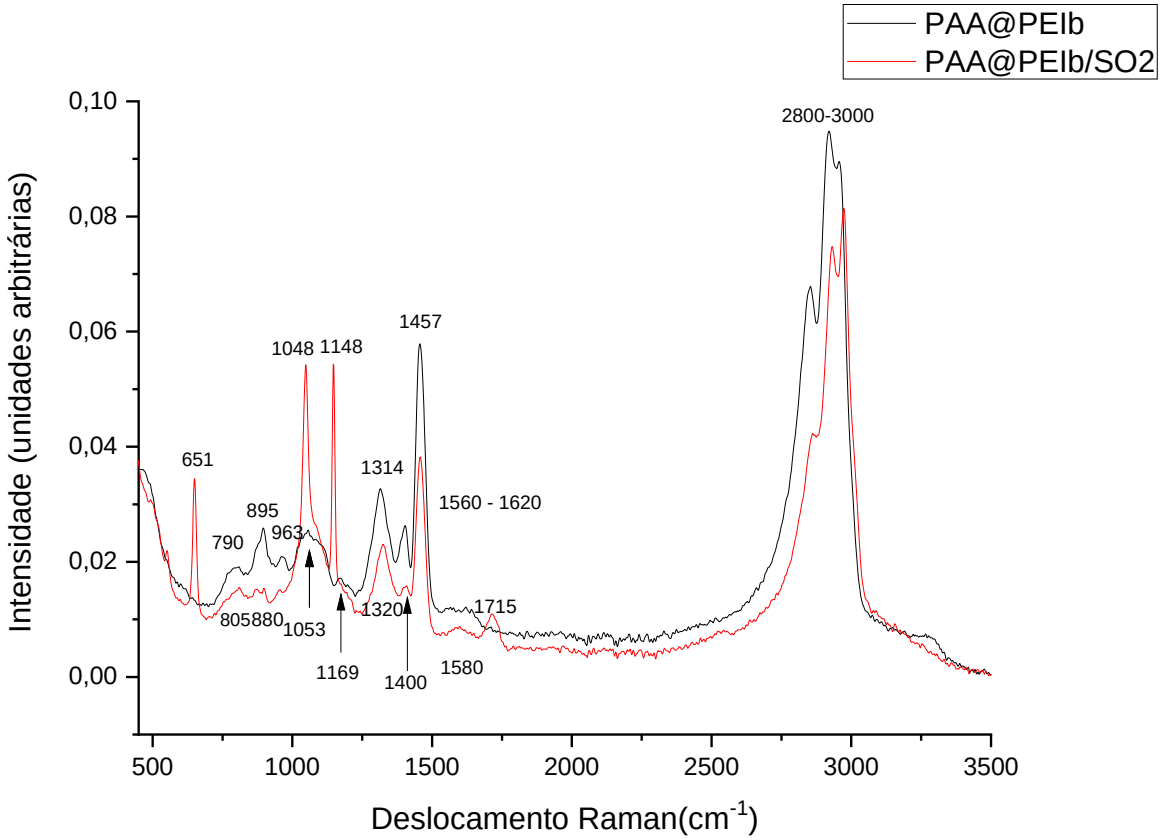


Fig71. Espectro Raman de PPA@PEIb (preto) e PPA@PEIb/SO_2 (vermelho)

Tabela XXVI. FREQUÊNCIAS E ATRIBUIÇÕES PARA PPA@PPI-G1 E PPA@PPI-G1/SO_2

Atribuição/Espécie	PAA@PEIb (cm^{-1})	PAA@PEIb/SO_2 (cm^{-1})
(δ) out-of-plane SO_3^{2-}	---	651
$\delta_{\text{out-of-plane}}$ (N-H)	790/890/960	----
CH_2 twisting/ν(C-COO^-)	----	805/880
ν(CN)/ν(C-CH_2)	1053 largo/ombro 1070	---
ν_s (SO_2) ($SO_2.H_2O$)	---	1148 intensa
ν_s (SO_2) $HOSO_2^-$	---	1048
ν(CN) + ν(C-CH_2)	1070 larga	---
ν(C-O) acoplado O-H bending	1169	1170 ombro
δ(CNC)	1314	1320
ν_s(O–C–O^-)	1400	1400
δ(CH_2)	1457	1455
ν_a(O–C–O^-)	1560 e 1620	1580
ν(C=O)	---	1715
ν(CH_2) - ν(CH)	2800 - 3000	2800 - 3000

O espectro Raman de PAA@PEIb apesenta um conjunto de bandas (790 /890 /960 cm^{-1}) praticamente coincidentes com as obtidas para o espectro Raman de PEIb (não ligado) do capítulo anterior e atribuídas à $\delta_{out\text{-}of\text{-}plane}$(N-H). Como PEIb é um polímero com grande número de aminas primárias e secundárias, mesmo após interação com PAA devem existir ainda estes grupos no polímero conjugado com PAA. A atribuição também pode incluir contribuições da estrutura de PAA, uma vez que também existem modos CH_2 twist /ν(C-COOH) nesta região [113],[95].

A região correspondente à ν(CN)/ν(C-CH_2), que traz contribuições tanto do PEIb como de PAA agora tem o centro da banda deslocado de 1070 pata 1053 cm^{-1}; já discutimos que esta banda apresenta deslocamento significativos.

A banda 1169 cm^{-1} (ν(C-O) acoplado O-H bending) é de baixa intensidade no espectro Raman, e como já discutido acima para PAA@PPI-G1 sais de PAA também apresentam esta banda tanto no espectro IR como Raman de baixa intensidade.

Em 1314 cm^{-1} temos a banda referente à δ(CNC) e em 1400 cm^{-1} a banda Raman ν_s(O–C–O^-) que é proporcionalmente mais intensa no espectro Raman em relação ao modo parente ν_a do IR.

Em 1560 – 1620 cm^{-1} temos duas bandas de baixa intensidade, como esperado, para o modo ν_a(O–C–O^-) no Raman. O máximo desta banda aparece em sais de PAA em uma faixa relativamente ampla de frequências e deslocadas em relação ao espectro IR. Exemplificando, temos as frequências Raman para os sais de PAA: Ca-PAA (1580 cm^{-1}); Na-PAA (1600 cm^{-1}); e Al-PAA (1620 cm^{-1}). Estes dois máximos encontrados para PAA@PEIb nesta região de baixa intensidade pode refletir, como esperado, a existência de ânions COO^- em diferentes vizinhanças/estabilizações pelas aminas de PEIb. Em PAA@PPI-G1, apesar da banda relativamente larga se observa apenas um máximo em 1630 cm^{-1}.

Em 1457 cm^{-1} (δCH_2) e região 2800 – 3000 cm^{-1} (νCH_2 - νCH) temos as contribuições dos modos das porções hidrocarbônicas.

Após interação com SO_2, podemos observar alterações importantes no espectro de PAA@PEIb/SO_2.

Temos os picos característicos das espécies de interação de SO_2 com água e as aminas do dendrímero as espécies SO_3^{2-} ($\delta_{out\text{-}of\text{-}plane}$ SO_3^{2-}; 651 cm^{-1}) e $HOSO_2$ ($\nu_s(SO_2)$ de $HOSO_2^-$, 1048 cm^{-1}). Diferentemente de PAA@PPI-G1/SO_2, em que também temos estas espécies, aqui os picos são extremamente bem definidos e de alta intensidade.

Outra característica importante é o surgimento de um pico também bem definido e intenso em 1148 cm^{-1} característico do espectro Raman de SO_2. Este pico indica claramente que o SO_2 se encontra provavelmente na forma do complexo $SO_2.H_2O$ [79] e não está interagindo com as aminas do polímero pois caso da formação dos complexos de transferência de carga com as aminas esta banda seria observada em 1100 – 1130 cm^{-1} com alta intensidade [76],[77].

Outra evidência dos processos ácido – base que ocorrem em PAA@PEIb/SO_2 é o surgimento da banda característica de $\nu(C{=}O)$ em 1715 cm^{-1} que é ausente em sais de ácidos carboxílicos, porém intensa nos espectros IR e Raman.

O surgimento desta banda pode ser inferido pela reação do complexo $SO_2.H_2O$ em um sítio do polímero com um carboxilato de PAA@PEIb:

$$SO_2.H_2O \quad + \quad -COO^- \quad \rightarrow \quad HOSO_2^- \quad + \quad -COOH$$

A baixa intensidade aqui observada é deve ser ocasionada pelo número reduzido de carboxilatos que participam desta reação.

Portanto, o maior número de sítios ou sítios com diferentes arquiteturas em PAA@PEIb permite a estabilização/adsorção de SO_2 além da formação das espécies sulfito e bissufito.

Interação de SO_2 com polímero misto PAA@HMTA

A Fig72 e a TabXXVII mostram o espectro Raman e as frequências/atribuições para PPA@HMTA e PPA@HMTA/SO_2.

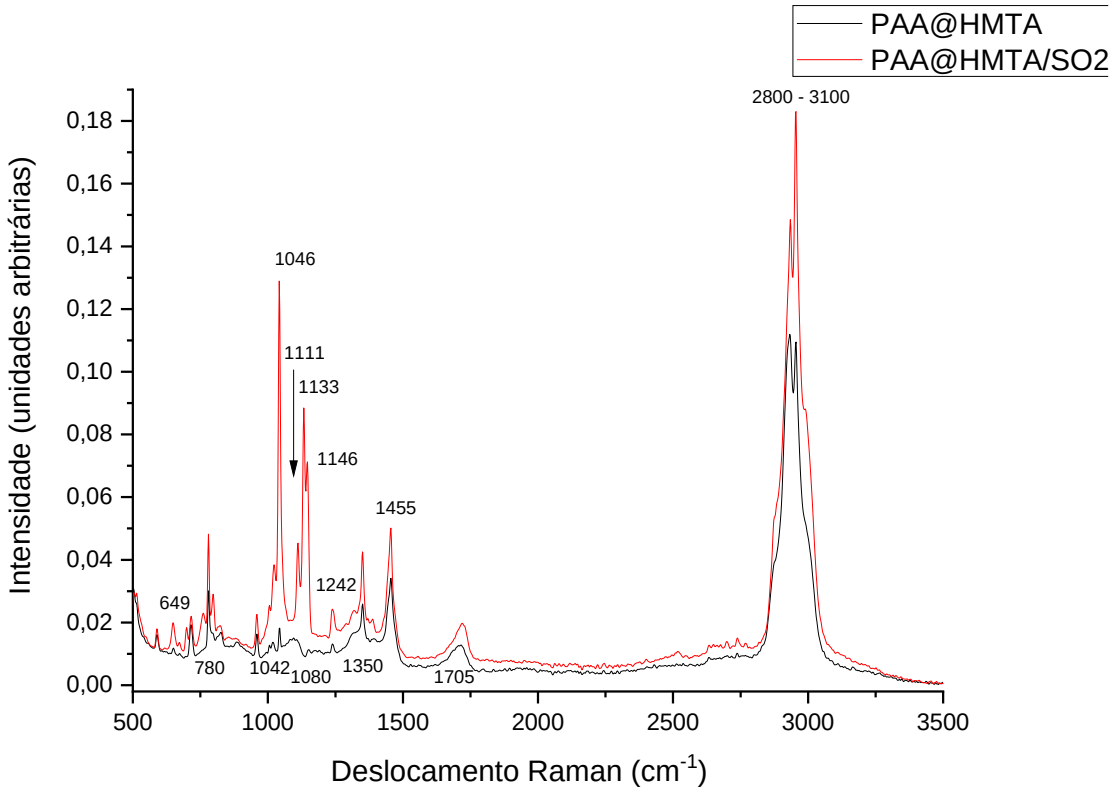


Fig72. Espectro Raman de PPA@HMTA (preto) e PPA@HMTA/SO_2 (vermelho)

Tabela XXVII. FREQUÊNCIAS E ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO RAMAN PARA PPA@HMTA E PPA@HMTA/SO_2

Atribuição/Espécie	PAA@HMTA (cm^{-1})	PAA@HMTA/SO_2 (cm^{-1})
	---	650
ν(CN)	780	784
CH_2 rock	824	826
δCNC	1042	---
$\nu_s(SO_2)$ $HOSO_2^-$	1042	1046
$\nu(C\text{-}CH_2)$	1080	encoberta?
$\nu_s SO_2$ – complexo amina	---	1111
$\nu_s SO_2$ – complexo amina	---	1133
$\nu_s SO_2$	---	1146
νCN	1248	1242
CH_2 twist HMTA	1350	1352
δCH_2	1448	1455
ν(C=O)	1705	1705
$\nu(CH_2)$ - ν(CH)	2800 - 3100	

O espectro Raman de PAA@HMTA essencialmente apresenta modos relativos ao HMTA sendo as atribuições baseadas no trabalho de Santos [18].

Segundo análise do espectro IR de PAA@HMTA fica evidenciada a existência de PAA parcialmente desprotonado na interação com HMTA e que ainda existem grupos protonados; de forma breve as bandas de carboxilato ν_a e ν_s se encontram bem definidas, assim como a banda característica de ν(C=O), logo existem tanto carboxilas como carboxilatos. Entretanto, chama a atenção o fato das bandas de HMTA se apresentarem sem deslocamentos e/ou variações significativas de intensidade, supondo um processo de protonação.

Diferentemente do encontrado no espectro IR, o espectro Raman não apresenta evidências de desprotonação de PAA no polímero resultante. Não existem as bandas mais evidentes como a $\nu_s COO^-$ em 1400 cm^{-1} e $\nu_a COO^-$ em 1580 – 1620 cm^{-1} como observado para os PAA@Dend e PAA@PEIb. Entretanto, se observa a banda ν(C=O).

O espectro de PAA@HMTA/SO_2 revela a possível formação de SO_3^{2-} uma vez que é observada a banda em 649 cm^{-1} e de $HOSO_2^-$ (1048 cm^{-1}). Neste caso a formação de bissulfito que é atribuída principalmente à banda 1048 cm^{-1}, ocorre na mesma região em que existe a intensificação da banda de HMTA referente ao modo δCNC em 1042 cm^{-1} após interação com SO_2. Portanto, uma análise mais cuidadosa precisa ser ainda realizada, embora a intensificação observada, aparentemente é maior do que a esperada devida apenas pela intensificação do modo δCNC, logo tendo uma contribuição de bissulfito.

Adicionalmente, se observa SO_2 adsorvido, devido à banda característica em 1146 cm^{-1}, e SO_2 complexado com HMTA. A existência de SO_2 formando complexos moleculares com HMTA é evidenciada pelas bandas 1111 e 1133 cm^{-1} ($\nu_s SO_2$) sendo as frequências distintas atribuídas à existência de SO_2 formando adutos não-equivalentes com HMTA [18].

Quantificação da Interação de SO_2 com os Polímeros Mistos

Diferentemente do caso das poliaminas (PPI_Dend e PEIb) em que a incorporação de SO_2 foi estimada à partir do precipitado obtido do borbulhamento de SO_2 em soluções das poliaminas, os polímeros mistos pelo fato de serem sólidos estáveis

permite a interação direta com SO_2 líquido e gasoso, sendo a incorporação de SO_2 mais facilmente medida simplesmente pela variação de massa.

A incorporação de SO_2 gasoso foi realizado em tubo em U e de SO_2 líquido usando o tubo acoplado a um “dedo frio”, ambos descritos na parte experimental.

A TabXXVIII, apresenta os resultados, considerando a variação de massa como sendo de SO_2, mesma observação feita no Capítulo anterior para a captação de SO_2.

Tabela XXVIII. ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE POR GRAMA DAS POLIAMINAS

Polímero	Absorção SO_2 líquido (mmol/g)	Absorção SO_2 gás (mmol/g)
PAA@PPI-G1 (1:1)	3,64	---
PAA@PPI-G1 (1:2)	8,17	6,54
PAA@PPI-G1 (1:3)	7,73	---
PAA@PPI-G2 (1:2)	9,45	7,54
PAA@PPI-G3 (1:2)	9,31	---
PAA@PEIb	10,7	8,53
PAA@HMTA	9,51	7,65

Interação com SO_2 Líquido

A interação de SO_2 líquido com PAA@PPI-G1 é distinta em relação à proporção PAA:PPI-G1 no polímero misto; podemos observar que existe uma incorporação significativamente maior de ≈2,2 vezes de SO_2 em PAA@PPI-G1 (1:2) em

relação à PAA@PPI-G1 (1:1), enquanto comparativamente à PPA@PPI-G3 o aumento é pouco significativo (≈1,05). Como já mencionado neste Capítulo, estes testes preliminares direcionaram a síntese dos polímeros mistos de PPI-G2 e PPI-G3 com PAA na proporção 1:2.

Os polímeros mistos PAA@PPI-G2 e PAA@PPI-G3 apresentam uma maior incorporação de SO_2 de ≈15%, comparativamente à PAA@PPI-G1, portanto o aumento da geração do dendrímero no polímero misto 1:2, resulta em um aumento na incorporação de SO_2, embora modesto. O mesmo aumento de ≈15% na captação de SO_2 é observado para PAA@HMTA.

PAA@PEIb apresenta a maior captação de SO_2 por grama de polímero misto desta série, 10,7 mmol/g, que equivale à um aumento de ≈24% em relação à PAA@PPI-G1.

Interação com SO_2 Gasoso

Comparativamente à interação dos polímeros mistos com SO_2 líquido, a interação com SO_2 gasoso é menos efetiva ao logo da série investigada. A interação é cerca de 20% menor para todos os polímeros mistos.

São encontradas as mesmas tendências da incorporação de SO_2 gasoso na série de polímeros mistos que as descritas para a interação com SO_2 líquido, inclusive nas porcentagens de incorporação de cada polímero misto.

PAA@PEIb, da mesma forma que ocorre com SO_2 líquido, é o polímero misto que apresenta a maior captação de SO_2 gasoso, mantendo a captação de SO_2(g) ≈24% maior que PAA@PPI-G1.}

Comparação da Interação de SO_2 com as Poliaminas e com os Polímeros Mistos

A TabXX.IX apresenta os dados de captação de SO_2 das poliaminas apresentados no Capítulo anterior, sendo aqui incluído os dados de captação de HMTA sólido, conjuntamente com os dados relativos aos polímeros mistos.

Tabela XXIX. ABSORÇÃO DE SO_2 GASOSO COM AS POLIAMINAS E COM OS POLÍMEROS MISTOS

Poliamina /Polímero	Absorção SO_2 gás (mmol/g)	Polímero	Absorção SO_2 gás (mmol/g)	R*
PPI-G1	3,35	PAA@PPI-G1 (1:2)	6,54	1,9
PPI-G2	4,55	PAA@PPI-G2 (1:2)	7,54	1,7
PPI-G3	4,82	PAA@PPI-G3** (1:2)	---**	---
PEIb	6,12	PAA@PEIb	8,53	1,4
HMTA	5,07	PAA@HMTA	7,65	1,5

*R= Razão entre SO_2-Polímero/SO_2-Poliamina
**PAA@PPI-G3 só foi testado na captação de SO_2 líquido

Percebe-se claramente que a incorporação da poliamina no polímero misto aumenta de forma significativa a incorporação de SO_2, principalmente nos polímeros mistos contendo os dendrímeros (PAA@PPI-G1 / PAA@PPI-G2). Nestes casos temos um aumento de 1,9 e 1,7 vezes respectivamente para PAA@PPI-G1 e PAA@PPI-G2.

No caso de PAA@PEIb e PAA@HMTA o aumento é comparativamente menor porém ainda assim significativo com incrementos de 40% e 50% respectivamente.

Estes resultados sugerem que:

i) a estruturação da poliamina no polímero misto cria uma condição favorável para a difusão do SO_2(g) e sua interação com os sítios do polímero

ii) ao longo da estruturação do polímero existe água que interage com SO_2 resultando nos produtos

iii) no caso de PEIb e HMTA, que existem sítios em que não existe interação com água, uma vez que é observado SO_2 molecular (adsorvido) ou que estabilizam o complexo $SO_2.H_2O$.

Os dados de incorporação da TabXX.IX comparados com outros materiais reportados recentemente como dendrímeros suportados em sílica [63] polímeros de poliestireno com diaminas [117] ou polímeros de ligação cruzada de tetrametilguanidina acrilato [118] reportam máximos de absorção de 4,68, 3,40 e 4,06 mmol/g de material absorvente respectivamente com experimentos similares de absorção de gás SO_2, portanto os polímeros mistos apresentam uma maior incorporação.

Testes de Reversibilidade de Incorporação de SO_2

A reversibilidade de incorporação de SO_2 foi verificada aquecendo-se amostras de PAA@PPI-G2/SO_2 e PAA@PEIb/SO_2 à 70ºC sob fluxo de nitrogênio.

Foi verificado que em ambas as amostras ocorre uma redução de 80% da massa de SO_2 que havia sido incorporada.

Submetendo estas amostras novamente à um fluxo de SO_2 ocorre regeneração desta massa perdida no processo de aquecimento relativamente brando.

Ciclos subsequentes de dessorção-recaptação se situam neste valor de 80% da massa inicial de SO_2 incorporada.

Uma análise mais detalhada do comportamento térmico dos polímeros mistos ainda não foi realizada. A perda de massa de SO_2 à 70º e fluxo de nitrogênio de certa forma se correlaciona com os dados de TGA-MS do capítulo anterior em que pode ser observado sinal 64 m/z à partir de ≈70-80ºC. A diferença de 20%, deve corresponder aos produtos com maior temperatura de dessorção (picos 2 e 3) encontrados nos produtos da interação das poliaminas com SO_2.

Bibliografia:

[104] R. T. Woodward *et al.*, “Swellable, water- and acid-tolerant polymer sponges for chemoselective carbon dioxide capture,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2014.

[105] M. Liu, L. Shao, J. Huang, and Y. N. Liu, “O-containing hyper-cross-linked polymers and porous carbons for CO2 capture,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018.

[106] S. Fu, J. Yao, Z. Yang, H. Sun, and W. Liu, “Silane-based hyper-cross-linked porous polymers and their applications in gas storage and water treatment,” *J. Mater. Sci.*, 2018.

[107] L. Wu, D. An, J. Dong, Z. Zhang, B. G. Li, and S. Zhu, “Preparation and SO2 absorption/desorption properties of crosslinked poly (1,1,3,3-tetramethylguanidine acrylate) porous particles,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 22, pp. 1949–1954, 2006.

[108] D. L. Dermody, R. F. Peez, D. E. Bergbreiter, and R. M. Crooks, “Chemically Grafted Polymeric Filters for Chemical Sensors: Hyperbranched Poly(acrylic acid) Films Incorporating-Cyclodextrin Receptors and Amine-Functionalized Filter Layers,” 1999.

[109] J. L. Lutkenhaus, K. Mcennis, and P. T. Hammond, “Nano-and Microporous Layer-by-Layer Assemblies Containing Linear Poly(ethylenimine) and Poly(acrylic acid).”

[110] A. Lemmerer, “Seven hexamethylenetetramine (HMTA) complexes with mono- and dicarboxylic acids: Analysis of packing modes of HMTA complexes in the literature,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 67, no. 2, pp. 177–192, 2011.

[111] A. Leggio *et al.*, “One-pot synthesis of amides from carboxylic acids activated using thionyl chloride,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 41, pp. 34468–34475, Apr. 2016.

[112] A. M. Young, A. Sherpa, G. Pearson, B. Schottlander, and D. N. Waters, “Use of Raman spectroscopy in the characterisation of the acid-base reaction in glass-ionomer cements,” *Biomaterials*, vol. 21, no. 19, pp. 1971–1979, 2000.

[113] M. Kakihana and T. Nagumo, “Assignment for the Infrared Spectrum of Solid Sodium Propionate from Low-Temperature Measurements in Combination with 13C Isotopic Shifts,” *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 42, no. 5, pp. 477–484, 1987.

[114] M. Todica, R. Stefan, C. V. Pop, and L. Olar, “IR and Raman investigation of some poly(acrylic) acid gels in aqueous and neutralized state,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 128, no. 1, pp. 128–135, 2015.

[115] † Randall Skelton, Frédéric Dubois, and and Renato Zenobi*, “A MALDI Sample Preparation Method Suitable for Insoluble Polymers,” *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 7, pp. 1707–1710, 2000.

[116] E. M. Valliant, B. T. Dickey, R. Price, D. Boyd, and M. J. Filiaggi, “Fourier transform infrared spectroscopy as a tool to study the setting reaction in glass-ionomer cements,” *Mater. Lett.*, vol. 185, pp. 256–259, 2016.

[117] H. J. Lee, K. I. Lee, M. Kim, Y. W. Suh, H. S. Kim, and H. Lee, “Diamine-Anchored Polystyrene Resins for Reversible SO_2 Adsorption,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 4, pp. 2012–2019, Apr. 2016.

[118] D. An, L. Wu, B.-G. Li, and S. Zhu, “Synthesis and SO_2 Absorption/Desorption Properties of Poly(1,1,3,3-tetramethylguanidine acrylate),” *Macromolecules*, vol. 40, no. 9, pp. 3388–3393, May 2007.

6. SUMÁRIO/CONCLUSÕES CAPITULO 2

❑ A interação direta de SO_2 tanto líquido como gasoso com as poliaminas (PPI_Dend e PEIb) não resultou nos complexos moleculares característicos entre aminas e SO_2. As altas forças intermoleculares nestas poliaminas que se constituem líquidos viscosos e a ausências de solubilidade aparente de SO_2 nestes líquidos impede uma interação efetiva não sendo observado o complexo molecular.

❑ Foram obtidos sólidos pastosos ao se borbulhar SO_2 em soluções das poliaminas em clorofórmio.

❑ Foi utilizada espectroscopia Raman para caracterizar os sólidos obtidos. Uma comparação detalhada do espectro Raman das poliaminas e dos sólidos obtidos após borbulhamento das soluções com SO_2 mostra o aparecimento de novas bandas que não são características dos complexos amina-SO_2 ou de SO_2 adsorvido, mas sim, de produtos de interação de SO_2 com água e que envolvem reações ácido-base com participação das aminas.

❑ Nestes sólidos surge a banda característica de bissulfito ($HO\text{-}SO_2^-$) em 1048 cm^{-1} que é atribuída ao modo $\nu_s(SO_2)$ desta espécie, que surge como uma banda intensa e bem definida. Corroborando a formação de bissulfito temos o surgimento de uma banda em 1200 cm^{-1} que é atribuída à ν(S-O) de $HO\text{-}SO_2^-$. Também são observadas bandas características de sulfito (SO_3^{2-}): 650 – 670 cm^{-1} (δ out-of-plane) e 978 cm^{-1} (ν_a).

❑ A participação das aminas tanto primárias como terciárias na formação destas espécies fica indicada pelo desaparecimento/diminuição de bandas características tais como ν_s (N-H) em 3305 cm^{-1}; ν(N-C) 1070 cm^{-1}; e δ(CNC) em 1305 cm^{-1}.

❑ O desaparecimento destes modos das aminas se deve à protonação que pode ser representada pelos processos que levam à formação de bissulfito e sulfito à partir do complexo molecular $SO_2 \bullet H_2O$:

i) $SO_2 \bullet H_2O + NH_2\text{-}R \rightarrow HOSO_2^- + {}^+NH_3\text{-}R$

ii) $HOSO_2^- + NH_2\text{-}R \rightarrow SO_3^{2-} + {}^+NH_3\text{-}R$

iii) $SO_2 \bullet H_2O + (NH_2\text{-}R)_2 \rightarrow SO_3^{2-} + ({}^+NH_3\text{-}R)_2$

❑ As características espectrais mencionadas acima são observadas para todos os dendrímeros investigados (PPI-G1, PPI-G2, PPI-G3) assim como PEIb, que neste caso torna algumas atribuições um pouco mais difíceis devido à existência de algumas bandas de PEIb que recaem em regiões mais próximas das espécies de SO_2.

❑ Adicionalmente foram investigadas as respectivas poliaminas metiladas. Desta forma se pode verificar o efeito da ausência das aminas primárias na interação destas poliaminas com SO_2.

❑ Os produtos de metilação foram obtidos utilizando o método de Escheweiler-Clarke que é exclusivo para aminas primárias/secundárias. Análise dos produtos por NMR e espectroscopia Raman, mostraram que

PPI-G1 e PPI-G2 foram completamente metilados enquanto PPI-G3 e PEIb foram parcialmente metilados.

❑ Interação destas poliaminas metiladas revelam dados interessantes: PPI-G1Me e PPI-G2Me além dos produtos bissulfito/sulfito (que são gerados em menor quantidade que nos dendrímeros não-metilados, dadas as intensidades comparativas com outras bandas do dendrímero) também apresenta SO_2 adsorvido, que fica evidenciado pela banda $\nu_s(SO_2)$ em $\approx$1150 cm^{-1}. PPI-G3Me, por sua vez, apenas as espécies bissulfito e sulfito. Comportamento similar é observado para PEIb-Me.

❑ O fato de se encontrar agora SO_2 adsorvido em PPI-G1Me e PPI-G2Me é atribuído ao fato de um ambiente mais hidrofóbico que tanto estabiliza SO_2 como principalmente não estabiliza as ligações de hidrogênio de água residual no dendrímero evitando a formação do complexo molecular $SO_2 \bullet H_2O$ ou a estabilização deste complexo. Adicionalmente, o ambiente mais hidrofóbico gera uma quantidade menor de bissulfito/sulfito tanto pela menor disponibilidade/estabilização da água na estrutura destes dendrímeros. As poliaminas PPI-G3Me e PEIb-Me que estão parcialmente alquiladas ainda apresentam aminas primárias que estabilizam água, logo não se observa SO_2 adsorvido, apenas bissulfito/silfito.

❑ Em uma tentativa de estimar a quantidade de SO_2 fixado pelas poliaminas, foi feita uma estimativa gravimétrica, pesando-se as amostras

antes e após a passagem de SO_2 pelas soluções contendo as poliaminas e subsequente recuperação do sólido.

❑ Por uma questão de *simplificação*, a variação de massa foi considerada como sendo de um incremento de SO_2, apesar de serem formados os produtos de reação de $SO_2 \bullet H_2O$ com as poliaminas; portanto quando se mencionar "fixação" de SO_2 subentende-se de forma indireta a sua transformação.

❑ O aumento de geração do dendrímero resulta em maior fixação de SO_2 por grama de dendrímero. Este dado é interessante uma vez que: i) em função do aumento da massa molar dos dendrímeros o número de mols de cada dendrímero por grama diminui com o aumento da geração. ii) a massa de N totais (N_T) e N primários (N-1ª) por grama de PPI_Dend também diminui com o aumento da geração do dendrímero (apesar do número de nitrogênios aumentar de geração para geração sua porcentagem em relação a massa molar total é menor).

❑ A menor e maior fixação de PPI-G1 e PPI-G3 respectivamente, indicam a relevância da estrutura radial na interação com SO_2. PPI-G1 apresenta uma estrutura ainda pouco ramificada e aberta enquanto PPI-G3 apresenta vários pontos de interação próximos que permitem a fixação e posterior modificação e estabilização das espécies geradas ($HOSO_2^-/SO_3^{2-}$) da interação do SO_2 com as aminas.

❑ As poliaminas metiladas apresentam uma menor fixação de SO_2 de cerca de 2,5 vezes. Exemplificando, enquanto PPI-G2 apresenta fixação de 4,5 mmol/g e PPI-G2Me de 2 mmol/g. Como um indicativo da menor viabilidade de formar as espécies de SO_2 e água.

❑ A maior incorporação de SO_2 na série de poliaminas investigadas, entretanto, é observada para PEIb, que um valor de 6,1 mmol/g, provavelmente devido ao grande número de sítios favoráveis em PEIb.

❑ Foi realizado um estudo termogravimétrico – MS das poliaminas e dos produtos de interação com SO_2. Todas as poliaminas apresentam uma perda de massa pequena inicial correspondente solvente-água incorporada (exceção PEIb que in natura é solução 50% em massa), porém todos apresentam início de decomposição à ≈300ºC exceto PPI-G1 apresenta temperatura inicial de decomposição de ≈200ºC.

❑ Os produtos de interação com SO_2 de todos as poliaminas de forma geral apresentam uma perda gradual de massa ao longo do intervalo de aquecimento.

❑ Estudos termogravimétricos – MS com detector selecionado para 64 m/z mostram que os produtos de interação das poliaminas com SO_2 resultam em liberação de SO_2 em temperaturas à partir de 80ºC, sendo obtidos três picos em aproximadamente: i) 120ºC; ii) 190ºC e iii) 260ºC. A maior parte do SO_2 é liberada no processo à 120ºC, o que confirma o relato de Sayari [100]

que reporta regeneração à 115ºC de sílicas mesoporosas contendo aminas terciárias que foram submetidas tanto à SO_2 como à SO_2 + água, logo formando os produtos aqui descritos.

7. SUMÁRIO CONCLUSÕES CAPÍTULO 3

❑ Na tentativa de obtenção de materiais sólidos estáveis para a fixação/transformação de SO_2 foram investigadas a formação de polímeros de ligação cruzada entre ácido poliacrílico PAA e as Poliaminas (PPI_Dend e PEIb).

❑ Transformação de PAA no respectivo cloreto de ácido e reação com as poliaminas não resultaram em um sólido, mas sim em um gel evidenciando reação do cloreto de ácido com resíduos de água.

❑ A reação de PAA e as poliaminas em etanol resultou em um sólido insolúvel em solventes orgânicos polares e apolares e formação de gel não disperso em água evidenciando, em princípio, a formação de polímero de ligação cruzada.

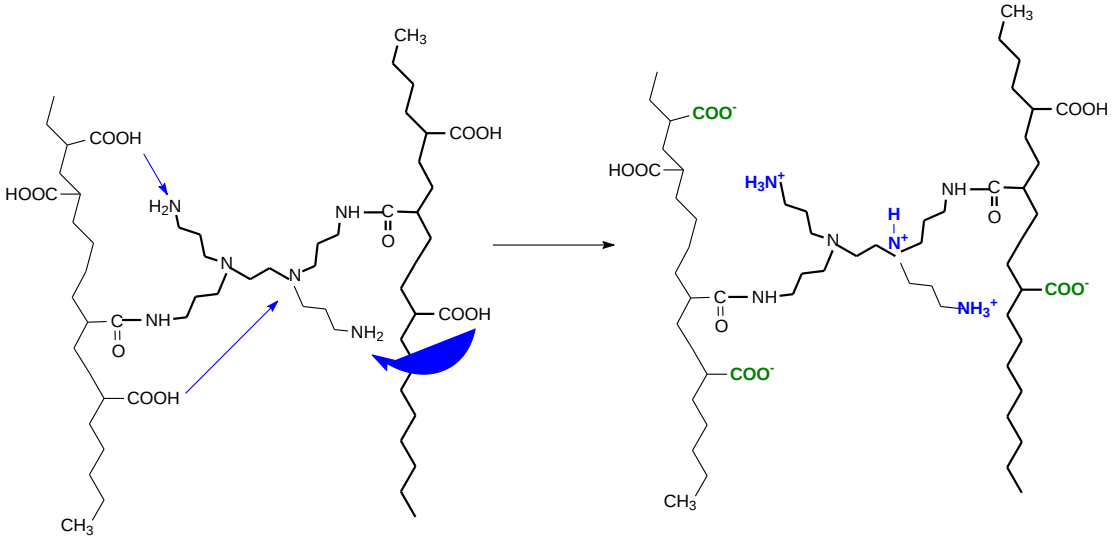
❑ Foram testadas uma série de condições para a formação deste sólido utilizando PPI-G1 como amina na reação com PAA, que se encontram descritas na parte experimental sendo escolhido etanol como solvente,

temperatura ambiente e proporção PAA:PPI-G1 de 2:1 em funções dos testes realizados.

❑ Usando metodologia similar foi obtido um sólido da reação entre PAA e HMTA, neste caso a estrutura de HMTA (que possui apenas aminas terciárias) não deve resultar em polímeros de ligação cruzada mas sim um polímero supramolecular, tal qual encontrado na organização de estado sólido entre HMTA e ácidos carboxílicos simples.

❑ Análise IR do sólido obtido da reação entre PAA e PPI-G1 não evidencia de forma conclusiva a formação de ligações amidas, mas sim de um processo principal que se refere a uma reação ácido base entre o poliácido e a poliamina. Este processo fica indicado pelas bandas ν_a e ν_s de carboxilato (COO^-) respectivamente em 1530 e 1387 cm^{-1}. Adicionalmente a banda característica de ν(C=O) de carboxila em 1700 cm^{-1} não se encontra presente assim como existe uma diminuição significativa da banda ν(C-O) acoplado O-H bending (1170 cm^{-1}).

❑ A formação de amida concomitante com o sal é possível segundo o esquema:



Entretanto, a banda característica de amida II, recai na mesma região da banda ν_a de carboxilato e a existência da banda em 845 cm^{-1} que pode ser atribuída à δ_s (C–N) de amida não é conclusiva, pois recai na mesma região de ν(C-COO^-) e eventualmente de CH_2 twist.

❑ Portanto, em uma análise mais direta o que é mais provável é que tenha sido obtido um *polímero misto* de PAA e poliamina (PPI-G1) resultante da neutralização dos polímeros e pelo fato da reação ter ocorrido em etanol forma-se o sólido.

❑ PAA em função do estabelecimento de ligações de hidrogênio inter ou intra moleculares pode assumir diversas conformações, assim como em função do grau de neutralização dos grupos ácido da cadeia e do grau de hidratação tal como espiralada, interação entre dois carboxilatos de cadeias opostas, reticulada, etc. [114]. É plausível, que neste processo de neutralização deste poliácido com esta poliamina tenha se originado um poli-sal com vários sítios da poliamina ao longo das cadeias de PAA, e que

por serem múltiplas geram a insolubilidade nos solventes orgânicos e uma partícula-gel em água.

❑ Adicionalmente foram obtidos os respectivos polímeros mistos de PAA com PPI-G2 e PPI-G3, na proporção 2:1, sendo observadas as mesmas características de solubilidade e evidências de um processo de neutralização que as descritas para o sólido obtido com PPI-G1. O mesmo com PEIb, porém sem uma estimativa exata da proporção de aminas, devido a irregularidade de PEIb.

❑ Foi realizada a interação entre estes polímeros mistos e SO_2 sendo utilizada espectroscopia Raman para análise.

❑ Similarmente aos dados de IR, espectros Raman dos polímeros mistos evidenciam o processo ácido base em PAA, sendo observadas as bandas ν_s(O–C–O$^-$) em 1400 cm^{-1}; ν_a(O–C–O$^-$) em 1630 cm^{-1} e ν(C-COO$^-$) de sais de PAA em 853 e 897 cm^{-1}.

❑ Após interação com SO_2 são observadas as bandas características das espécies bissulfito e sulfito, descritas no capítulo anterior em $\approx$ 1048 e 650 cm^{-1}. Não existe evidencia de protonação das aminas, talvez pelo fato destas estarem em excesso estequiométrico no sólido.

❑ A interação de PEIb com SO_2 gera bissulfito e sulfito, como nos casos descritos anteriormente, porém também existe SO_2 adsorvido, o que fica evidenciado pelo pico característico e intenso em 1148 cm^{-1}.

❑ A existência dos processos ácido base descritos anteriormente na formação das espécies bissulfito/sulfito se evidencia aqui em PEIb pela protonação de parte dos carboxilatos de PAA neste poli-sal, pois após interação com SO_2 e formação desta espécies pode ser observada no espectro Raman a banda 1700 cm^{-1} de ν(C=O). Uma das possibilidades é o processo: $SO_2.H_2O$ + $-COO^-$ $\rightarrow$ $HOSO_2^-$ + -COOH.

❑ Interação de SO_2 com o polímero misto PAA:HMTA indica a existência das espécies: i) sulfito ($\delta_{out\text{-}of\text{-}plane}$ SO_3^{2-}; 650 cm^{-1}); ii) bissulfito ($\nu_s SO_2$ de $HOSO_2^-$, 1048 cm^{-1}); iii) complexos amina-SO_2 com SO_2 não-equivalentes ($\nu_s SO_2$;1133 e 1111 cm^{-1}) e iv) SO_2 adsorvido ($\nu_s SO_2$; 1148 cm^{-1}).

❑ Neste caso a formação de bissulfito que é atribuída principalmente à banda 1048 cm^{-1}, que ocorre na mesma região em que existe a intensificação da banda de HMTA referente ao modo δCNC em 1042 cm^{-1} após interação com SO_2. Portanto, uma análise mais cuidadosa precisa ser ainda realizada, embora a intensificação observada, aparentemente é maior do que a esperada do que a devida apenas à intensificação do modo δCNC, logo tendo uma contribuição de bissulfito.

❑ Os polímeros mistos feitos na proporção 1:2 captam $\approx$2,2 vezes mais SO_2 (líquido) que os respectivos polímeros mistos da proporção 1:1. PAA@PEIb apresenta a maior captação de SO_2 por grama de polímero misto desta

série, 10,7 mmol/g, que equivale à um aumento de ≈24% em relação à PAA@PPI-G1.

❑ A interação dos polímeros mistos com SO_2 apresenta uma redução de ≈20% para todos os polímeros investigados em relação à captação utilizando SO_2 líquido.

❑ Percebe-se claramente que a incorporação da poliamina no polímero misto aumenta de forma significativa a incorporação de SO_2 gasoso principalmente nos polímeros mistos contendo os *dendrímeros* (PAA@PPI-G1 / PAA@PPI-G2). Nestes casos temos um aumento de 1,9 e 1,7 vezes respectivamente para PAA@PPI-G1 e PAA@PPI-G2, em relação aos dendrímeros puros PPI-G1 e PPI-G2 descritos no capítulo anterior.