

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

INICIAÇÃO CIENTÍFICA - RELATÓRIO PARCIAL

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE RETICULAÇÃO NO
PROCESSO DE SULFONAÇÃO DE RESINAS
ESTIRÊNICAS**

Aluno: Lohan Dias Rosa

Orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar

Lorena, março de 2024

RESUMO

O trabalho a seguir tem como principal objetivo a caracterização e análise dos efeitos do grau de reticulação, rotação empregada na reação e da quantidade de PVA (Álcool Polivinílico) adicionado na produção de resinas de estireno-divinilbenzeno. Além disso, verificar quais efeitos influenciaram a partícula após a sulfonação das mesmas. A partir disso, pretende-se verificar quais mudanças relevantes, positivas e negativas, impactam a eficiência de cada conjunto de partículas no processo da catálise. A síntese do suporte polimérico foi realizada através de copolimerização por radicais livres de estireno e divinilbenzeno (DVB) em um reator controlado, utilizando-se o modo de operação batelada. As partículas com diferentes graus de reticulação, rotação e PVA adicionado obtidas na copolimerização passarão pelo processo de sulfonação (sendo este analisado de forma a encontrar o melhor perfil de sulfonação para cada variável empregada) para inserção de sítios catalíticos. Para complementar, uma das mudanças que o trabalho visa alcançar é o aumento da concentração de sítios na partícula em relação ao que já foi alcançado em projetos anteriores, buscando tornar as partículas mais efetivas durante as catálises. Uma vez que as partículas forem sulfonadas, elas funcionarão como catalisadores em reações orgânicas, cujo progresso será medido por meio da cromatografia. As influências das condições de síntese do polímero na estrutura polimérica serão destacadas em análises, tais como índice de intumescimento e volume fixo de poros. Tanto as condições de síntese da resina como suas propriedades serão correlacionadas com os resultados de atividade catalítica em uma reação orgânica modelo.

Palavras-chave: copolimerização, sulfonação, resina, estireno, catalisadores

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de Copolimerização do Estireno e o Divinilbenzeno (DVB)	9
Figura 2 - Exemplo de um catálise a partir de um diagrama de energia para uma reação de substituição nucleofílica do tipo SN2	11
Figura 3 - Exemplo de partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno)	12

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das polimerizações	15
Tabela 2 - Massas de polímero obtidas nas Polimerizações	19
Tabela 3 - Granulometria Experimento 1 DVB 6%	20
Tabela 4 - Granulometria Experimento 2 DVB 6%	20
Tabela 5 - Cálculo da Densidade Aparente para o Experimento 2	21
Tabela 6 - Cálculo da Densidade Real para o Experimento 2	21
Tabela 7 - Índice de Intumescimento para R1	22
Tabela 8 - Índice de Intumescimento para R2	22
Tabela 9 - Índice de Intumescimento para Amberlyst 36	23
Tabela 10 – Planejamento dos experimentos futuros.....	25

LISTA DE ABREVIACÕES

PVA	Álcool Polivinílico
DVB	Divinilbenzeno
DCE	Dicloroetano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. Resinas Estirênicas, suas funções e vantagens na indústria	8
1.2. Síntese e sulfonação	8
2. OBJETIVO GERAL	10
2.1. Objetivos específicos	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. Catálise.....	10
3.2. Catalisadores sintetizados com S-DVB em sua composição	11
3.3. Copolimerização de resinas com S-DVB.....	12
3.4. Modificação estrutural e química em resinas estirênicas	13
3.5. Processos de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado.....	14
3.6. Método Taguchi	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1. Copolimerização	15
4.2. Determinação da capacidade de troca iônica	15
4.3. Determinação da densidade relativa	16
4.4. Volume de poros	17
4.5. Determinação do índice de Intumescimento	17
4.6. Granulometria das partículas	17
4.7. Sulfonação das partículas.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
5.1. Resultado das polimerização (DVB 3% e 6%)	19
5.1.1. Granulometria	20
5.1.2. Densidade aparente e real	20
5.2. Índice de Intumescimento	22
6.0. CONCLUSÕES PARCIAIS	24
7.0. PRÓXIMOS PASSOS	25

8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26
--------------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

1.1. Resinas Estirênicas, suas funções e vantagens na indústria

Ao longo das últimas décadas, foram desenvolvidos diversos métodos para efetivar, ou aumentar o rendimento de reações orgânicas. Métodos como a catálise metálica (JUNGUES, 2011) em que se utilizam complexos metálicos para acelerar a reação, ou até mesmo a aplicação de bases orgânicas (FARIA *et al*, 2018) como as aminas ou piridinas para o mesmo propósito, têm sido aplicados em alguma porcentagem da indústria. Entretanto, a utilização de resinas estirênicas tem sido uma boa alternativa para esses processos também.

Além destes, a indústria tem procurado métodos ambientalmente aceitáveis para investir na separação de metais pesados, como principalmente chumbo (TEIXEIRA *et al*, 2004). A contaminação por metais pesados têm sido um problema constante, mas que têm sido estudado o auxílio que as resinas estirênicas podem trazer de vantagens para a resolução desse problema. Outro processo em que as resinas podem ser utilizadas para uma limpeza é na deionização da água, como descreve Abraams e colaboradores.

Analizando morfologicamente também, as resinas estirênicas são por natureza, munidas de uma excelente resistência mecânica, à degradação oxidativa e hidrolítica e ao estresse térmico (CARPEGIANI, 2018). Durante sua síntese, é possível diversificar a utilização de variáveis como agente porogênico, temperatura, rotação das espátulas, porcentagem de DVB, entre outras variáveis. Cada uma destas afeta uma característica específica na resina final.

Outra vantagem advinda do uso de resinas, é a sua facilidade na separação de produtos da reação. Esse fator a torna economicamente ainda mais viável, além de ser ambientalmente favorável, já que a reutilização da mesma é extremamente aplicável na maioria das reações. Como descrito por Ramos (2008), resinas de trocas iônicas podem ser utilizadas na separação cromatográfica contínua de frutose e glicose no xarope de caju. A partir dessa utilização, as resinas podem ser reutilizadas para o mesmo propósito em uma nova separação.

Portanto fica evidenciado diversas vantagens e áreas em que as resinas estirênicas podem atuar, desde uma simples catálise até um processo de retirada de um elemento tão nocivo quanto o chumbo. Todos esses fatores apenas contribuem para a justificativa deste presente trabalho e da busca pelo método mais eficiente para a produção desse material.

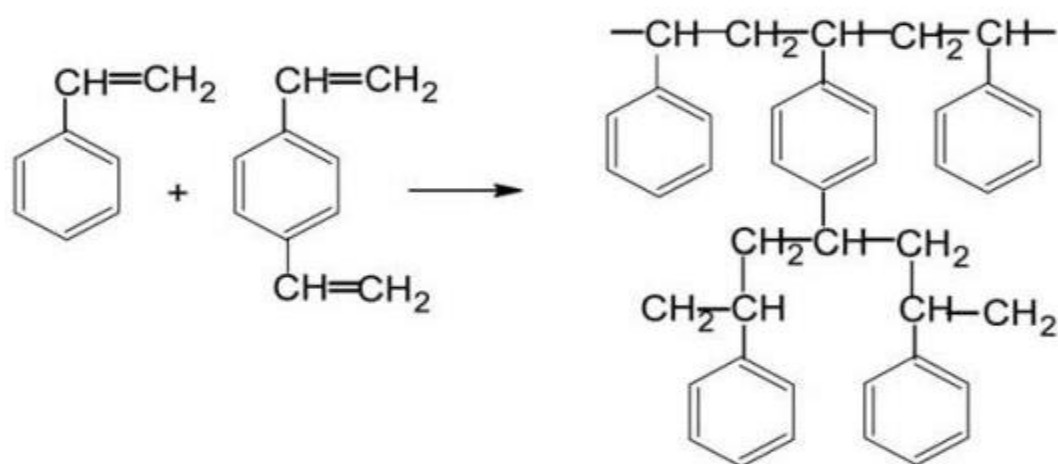
1.2. Síntese e sulfonação

Na atualidade, geralmente essas resinas consistem de um polímero de estireno que foi reticulado com o divinilbenzeno (DVB). Mas para atribuir a característica de troca iônica para

tal resina, é necessário mais um processo, a sulfonação (LEGRAMANTI, 2017). Após esse procedimento, vários grupos sulfônicos se anexam aos anéis aromáticos do estireno, conforme descrito no modelo de núcleo não reagido (TORO *et al.*, 2008).

A maneira mais frequente de síntese dessa resina é a copolimerização em suspensão aquosa, com a formação final de um produto sólido e poroso. A Figura 1 demonstra de forma simplificada a reação ocorrida dentro do reator e o seu produto final:

Figura 1- Reação de Copolimerização do Estireno e o Divinilbenzeno (DVB)



Fonte: LEGRAMANTI, 2017

Entretanto, para que a propriedade de troca iônica seja realmente efetivada, há outro processo que deve ser aplicado. Há diversos métodos para a inserção de grupos funcionais ativos como sítios catalíticos nessa estrutura, mas o mais usual e efetivo é a sulfonação. (COUTINHO *et al.*, 2004)

Essa sulfonação é feita utilizando-se o ácido sulfúrico concentrado, para obter um rendimento mais eficiente, esse método além de eficiente, é extremamente usual e importante no processo de produção de resinas com a capacidade de troca iônica. (THEODORO, 2018)

Tudo isso demonstra a importância da busca por melhores maneiras de produzir as resinas, buscando aproximar aos resultados que industrialmente são obtidos. Esse material é muito utilizado e cada vez com que for aprimorada a sua síntese, o processo de produção torna-se mais eficaz e menos nocivo ao ambiente.

2. OBJETIVO GERAL

O projeto tem como objetivo geral a análise dos efeitos da variação do grau de reticulação, da velocidade de agitação e da quantidade de PVA empregada na síntese de resinas estirênicas sobre os resultados obtidos após a sulfonação das mesmas.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar resinas estirênicas com diferentes graus de reticulação de DVB, rotação empregada e quantidade de PVA adicionada, através da técnica de copolimerização em suspensão aquosa;
- Aplicar o método de Taguchi no planejamento dos experimentos;
- Realizar a sulfonação das diferentes resinas sintetizadas utilizando ácido sulfúrico concentrado;
- Caracterizar as resinas sulfonadas quanto à capacidade de troca iônica, índice de intumescimento e porosidade;
- Caracterizar o perfil de sulfonação a partir das condições de copolimerização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

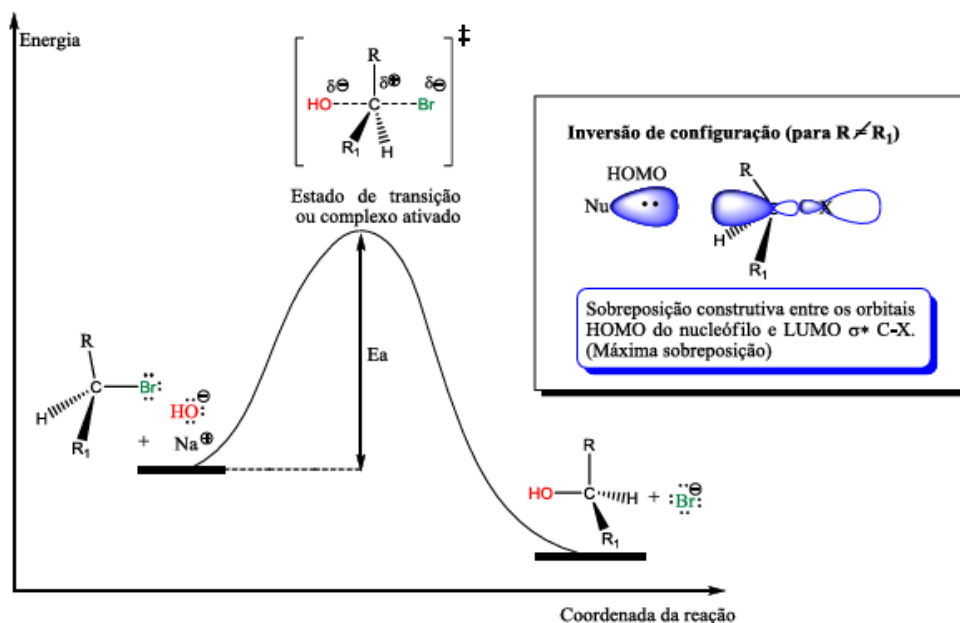
Para que seja iniciada toda a produção, caracterização e sulfonação das resinas é de extrema importância ter em mãos informações teóricas relevantes. Obtendo a explicação de cada etapa e a melhor maneira de concluí-la, toda a pesquisa se torna mais didática e verdadeiramente visual dentro do laboratório.

3.1. Catálise

Toda a área de estudo da catálise tem como pilar fundamental a química verde, a busca pela produção de produtos afetando menos possível o meio ambiente. Dentro dessa visão, há diversos processos industriais de catálise em que diversos catalisadores orgânicos e inorgânicos são implementados (THEODORO, 2018).

A catálise consiste na variação da velocidade de uma reação química devido a adição de uma substância química que diminui a barreira de ativação, ou Energia de ativação. Essa mudança afeta o mecanismo da reação, criando um caminho alternativo. Devido a isso, a temperatura em que a reação ocorre também é reduzida, sendo outro fator importantíssimo para sua aplicação na indústria. (DIAS *et al*, 2012)

Figura 2 - Exemplo de um catálise a partir de um diagrama de energia para uma reação de substituição nucleofílica do tipo SN2



Fonte: DIAS *et al* (2012)

Na catálise, há alguns tipos de reação que podem ser feitas, entretanto a que melhor faz uso das resinas é a catalítica heterogênea. Resumidamente, dentro de um sistema heterogêneo ocorre uma movimentação, do meio reacional até a superfície do catalisador, dos reagentes. Então, ocorre uma difusão desses reagentes para o interior das partículas atingindo os sítios ativos, que é onde exatamente a reação irá acontecer. Com a reação finalizada, os produtos são difundidos para o espaço superficial da partícula estando em contato com o meio reacional. (FOGLER, 2009)

O tipo de reação química catalítica heterogênea vem sendo mais utilizada na indústria, com o auxílio dos suporte, ou partículas onde os catalisadores podem ser imobilizados. Esse processo têm diversas vantagens que interferem economicamente, como a reutilização, filtração e remoção mais eficiente do catalisador utilizado no processo (THEODORO, 2018).

3.2. Catalisadores sintetizados com S-DVB em sua composição

Resinas criadas com estireno (S) e divinilbenzeno (DVB) foram produzidas inicialmente nas épocas dos anos 40 e 50, já desenvolvidas visando atender a parte industrial (SHERRINGTON, 2001). Entretanto, nessa época as resinas não tinham a propriedade de permanecer estável no estado seco, mas sim somente do tipo gel. A consequência disso, era

que deveriam ser intumescidas para que o seu uso fosse possível. Somente com Rohm and Haas e Purolite as resinas começaram a ser produzidas no tipo macroporosa, permitindo uma ampla utilização posterior. (SHERRINGTON, 2001)

Esse tipo de partícula têm, hoje em dia, um principal uso específico, a transesterificação de óleos vegetais para a produção do biodiesel. Uma das grandes vantagens é o uso dessas resinas na etapa da catálise ácida por meio de ácidos de Bronsted Lowry. Por serem capazes de suportar grupos sulfônicos, elas podem ser usadas como alternativa aos ácidos. Sendo assim, é possível uma reutilização das partículas, além de que elas são bem menos poluentes que os próprios ácidos, tornando o produto final mais puro, com maior rendimento e com menos efluentes no fim do processo. (CORDEIRO *et al*, 2001)

Figura 3 - Exemplo de partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno)



Fonte: THEODORO *et al*.

3.3. Copolimerização de resinas com S-DVB

Essa resina é produzida geralmente através da polimerização por suspensão, dando origem a pérolas esféricas. Nesse processo, o próprio monômero tem a função de solvente do polímero que será produzido. Resumidamente, ocorre uma mudança no estado das gotas de monômero durante o processo, desde o líquido passando por um aumento da viscosidade, até

a formação de uma pérola sólida. O tamanho final das pérolas sintetizadas dependem diretamente da distribuição do tamanho das gotas do monômero dispersados no início somado ao processo de aglomeração ocorrido no primeiro estágio de polimerização (MACHADO *et al.*, 2007). Este formato é o mais utilizado devido a facilidade no manuseio e evita qualquer desperdício da resina, principalmente para os estudos relacionados à troca iônica. (THEODORO, 2018)

Detalhando-se um pouco mais, a polimerização realmente acontece após a adição de monômeros de S e DVB, um iniciador e alguns compostos inertes. Durante a reação, gotas, contendo os monômeros, são formadas suspensas numa mistura de água e surfactantes.

Existe a possibilidade de controle dos poros formados é determinada pelos solventes inertes adicionados, possuindo eles uma boa ou má afinidade com o monômero em questão. Quando os solventes têm uma boa afinidade com o polímero, a cadeia se expande e ocorre a reticulação até o momento em que esse solvente não é mais capaz de solvatá-la. Nesse momento ocorre a separação de fases que ocasiona na formação dos poros, sendo eles micro ou mesoporos. Tendo o solvente baixa afinidade, essa separação geralmente ocorre no início e forma mesoporos. (COUTINHO; RABELO, 1987)

3.4. Modificação estrutural e química em resinas estirênicas

Para que as resinas contendo S-DVB sejam aplicadas nas funções devidas, existe uma necessidade de introduzir ou substituir estruturas presentes na cadeia polimérica. Geralmente esse processo envolve a adição de grupos funcionais, capazes de conferir características novas como seletividade ou a capacidade de troca iônica (THEODORO, 2018)

A modificação mais comumente utilizada é a adição de grupos sulfônicos nas estruturas. (COUTINHO *et al.*, 2001). Dessa maneira, a capacidade de troca iônica é concedida às partículas, expandindo as possibilidades de utilização em catálise e para outras finalidades como em produtos de cuidados pessoais, ou na medicina. (COUGLIN *et al.*, 2013)

Dentro do ambiente catalítico, a atividade e eficiência dessas resinas é diretamente influenciada pelas suas características principais e pela porcentagem de grupo sulfônicos que conseguem adentrar e serem adicionados na estrutura polimérica. Quanto maior for esse teor, maior será a possibilidade de essa troca iônica ocorrer nas catálises. (REZENDE *et al.*, 2005)

3.5. Processos de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado

O ácido sulfúrico concentrado tem sido muito utilizado no processo de sulfonação de resinas estirênicas, se tornando o método mais comercialmente relevante na produção dessas partículas com a capacidade de troca iônica. (KUCERA; JANCAR, 1998)

O método aplicado na sulfonação não é nada complexo. Geralmente são feitas a uma temperatura alta, em um reator simples ou em um balão ou frasco imerso em um banho maria. A proporção do ácido também não tem sido um fator relevante, por isso é mantido um excesso de ácido durante a sulfonação. O que se mostra relevante, que interfere diretamente na taxa da sulfonação é o tamanho da partícula, visto que quanto menor o tamanho da partícula, maior será essa taxa. Quando há a sulfonação de partículas de diferentes tamanho juntas, é observado uma sulfonação uniforme entre todas, confirmando que a sulfonação não é um processo que acontece somente na superfície da partícula.

Analisando a composição da partícula, a proporção de reticulante, quanto maior o grau de reticulante presente, menor é a capacidade de troca iônica daquela partícula. Isso se deve à dificuldade dos grupos sulfônicos atingirem a estrutura polimérica em que se ligam na sulfonação. (KUCERA; JANCAR, 1998)

3.6. Método Taguchi

Essa é uma das principais ferramentas usadas no planejamento de experimentos em que muitas variáveis são fatores importantes, e até complexos dentro da pesquisa que está sendo feita. A ideia principal é reduzir os possíveis problemas que podem surgir, fazendo uso de artifícios estatísticos. Há um grande apreço por esse método, que a indústria brasileira tem buscado implementar cada vez mais (PIMENTA *et al*, 2012)

A implementação pode ser feita na maneira mais tradicional, com matrizes completas de 2^k , sendo k, a quantidade de fatores investigados (PIMENTA *et al*, 2012). Na pesquisa presente, o método é condizente e não acarreta um grande desperdício. Assim, métodos mais complexos que envolvam outras variáveis não foram aplicados.

Além disso, o método Taguchi tem a função de reduzir as variações dos resultados finais comparados aos valores esperados. Tornando assim um método eficaz e que auxilia em todo o planejamento da pesquisa. (CORREIA, 2009)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Em alguns dos métodos a seguir, as resinas utilizadas já estavam sulfonadas anteriormente. Portanto foram realizados testes para a aferição dos métodos aplicados, sem que houvesse o uso das resinas produzidas pelo autor.

4.1. Copolimerização

As reações de polimerização foram manejadas em um reator encamisado de 1 L equipado com um agitador a 350 rpm e temperatura de 80°C. Um banho termostático foi acoplado ao reator para que a temperatura fosse atingida e mantida em 80°C. A polimerização em si foi realizada em suspensão aquosa contendo 15 ml de álcool polivinílico 0,001 g/cm³. Foi adicionado 1% em mol de iniciador peróxido de benzoíla (BPO) em relação à fase orgânica. A razão utilizada entre a fase aquosa e a fase orgânica foi de 13%. Além disso, foi adicionado 50% em mol de tolueno e heptano para auxiliar como solventes e no processo de formação de poros. O processo utilizado foi o de batelada e a reação foi manejada por 6h. Nessa fase inicial alguns testes foram feitos, seguindo as composições na Tabela 1.

Os experimentos 2 e 3 foram feitos como duplicatas, pois estava sendo testado as melhores condições de formação das partículas, e essa foi uma maneira de ter a confirmação desse fato.

Tabela 1 - Composição das polimerizações

	Y DVB	Y Tol
Exp 1 (DVB 3%)	0,03	0,50
Exp 2 (DVB 6%)	0,06	0,50
Exp 3 (DVB 6%)	0,06	0,50

OBS: Os experimentos 2 e 3 foram realizados nas mesmas condições, portanto são duplicatas

4.2. Determinação da capacidade de troca iônica

A determinação da capacidade de troca iônica foi feita de duas maneiras. Uma delas seguiu o método já aferido na literatura para caracterização de partículas S-DVB (COUTINHO *et al.*, 2001). Uma amostra de 0,5 g da resina já sulfonada foi separada e adicionada em 8ml de ácido nítrico 1M. Essa amostra permaneceu em repouso por 4 h. Após esse período, as partículas foram filtradas e secas em uma estufa até a massa permanecer constante. Após este procedimento a massa foi anotada novamente e adicionada a 25 ml de NaOH (0,1M). Nesse momento, essas partículas permaneceram em repouso por uma noite. Então, a solução foi

titulada com HCl (0,1 N) com o auxílio de fenolftaleína como indicador. Os volumes titulados foram utilizados para determinar a capacidade de troca iônica em meq/g conforme apresentado na Equação 1.

A outra maneira, foi uma breve adaptação do mesmo modelo. A única diferença foi a moagem das mesmas resinas utilizadas. Após isso, o procedimento foi exatamente o mesmo.

$$Q = N_{HCl} \frac{V_{NaOH} - V_t}{m_s}$$

Sendo:

Q Capacidade de troca iônica (meq/g)

N_{HCL} Normalidade da solução de HCl (N)

V_{NaOH} Volume de NaOH utilizado (ml)

V_t Volume titulado de HCl

m_s Massa das partículas secas (g)

4.3. Determinação da densidade relativa

Para o cálculo da densidade relativa das partículas, como foi descrito por Lenzi (2004), é necessário a obtenção de duas outras densidades, e compará-las usando a seguinte fórmula:

$$Densidade\ Relativa = \frac{Densidade\ Aparente}{Densidade\ Real}$$

A densidade aparente foi feita, de maneira adaptada, baseando-se no método do cilindro graduado adaptado (REZENDE, 2005). Cerca de 0,3g de polímero foram adicionados em uma proveta de 10ml com aproximadamente 5ml de água e compactados levemente. Foi feita a leitura da alteração da água com o auxílio de um paquímetro, obtendo uma altura. A densidade aparente foi calculada através da relação de massa por volume.

De maneira semelhante, adaptando o que foi descrito na literatura (LENZI *et al.*, 2004) a determinação da densidade real foi obtida. A partir do mesmo método anterior, 0,3g de resina foram separadas. Todavia, dessa vez com o auxílio de um pequeno pilão, essas partículas foram maceradas o quanto possível. Após esse processo, essas partículas foram adicionadas em uma proveta de 10 ml com aproximadamente 5ml de água e, novamente, levemente compactados.

A partir da subida do volume de água, uma altura pôde ser medida com o auxílio de um paquímetro. Novamente, a densidade real foi calculada através da relação de massa e volume.

4.4. Volume de poros

O volume fixo de poros foi determinado através do método de captação de água adaptado, descrito na literatura (COUTINHO, 1987). Amostras de aproximadamente 0,5g de polímero previamente secas foram lavadas com água destilada e colocadas em tubos plásticos do tipo falcon presas por um papel de filtro. Os tubos foram centrifugados por 7 minutos, obtendo uma boa eficiência. As massas então foram aferidas após essa centrifugação. Após esse processo, as partículas foram lavadas com metanol até sua eluição em 5 ml, lavadas com água e centrifugadas da mesma forma que descrito anteriormente. Então após a segunda centrifugação a massa das partículas foi aferida e o volume fixo de poros foi determinado pela diferença de retenção de água antes e depois do tratamento com metanol por grama de resina.

4.5. Determinação do índice de Intumescimento

As resinas foram intumescidas nos seguintes solventes: tolueno, dicloroetano, água e heptano. Posteriormente, procedeu-se à filtração a vácuo da resina, seguida da medição de sua massa (resina intumescida) e colocação em estufa a 50 °C até alcançar uma massa constante. Após a completa secagem da resina, efetuou-se uma nova medição de sua massa, e o índice de intumescimento foi calculado dividindo a massa da resina intumescida pela massa da resina seca. A equação utilizada é a seguinte:

$$I = \frac{m_{int}}{m_s}$$

Sendo:

I Índice de intumescimento

m_{int} Massa da resina intumescida (g)

m_s Massa da resina seca (g)

4.6. Granulometria das partículas

As partículas que foram produzidas até o momento foram peneiradas com o objetivo de determinar o diâmetro médio do polímero produzido, antes de fazer a sulfonação do mesmo.

Com o auxílio de um sistema vibratório da marca Sp Spencer Scientific, utilizando peneiras metálicas com meshes entre 5 até 115. A agitação permaneceu no nível 8,5 do equipamento por 10 minutos. Após esse período, as massas em cada prato foram contabilizadas para determinar a distribuição do tamanho das partículas, e encontrar o diâmetro médio para cada polimerização.

4.7. Sulfonação das partículas

A sulfonação ainda não foi feita com as partículas produzidas para esse projeto, entretanto alguns testes foram feitos para outras partículas em que era necessário a sulfonação. O método foi adaptado do que foi descrito na literatura (COUTINHO *et al.*, 2004). Entretanto, para iniciar o processo de sulfonação, as partículas foram inicialmente preparadas em contato direto com o dicloroetano. Por 24h elas ficaram submersas antes de ocorrer a sulfonação.

Após esse processo, as resinas foram filtradas à vácuo e colocadas na estufa a 50°C para secá-las. Depois de secas, foi separado com o auxílio de uma proveta 15 ml de ácido sulfúrico para cada grama de resina em um frasco. Então, toda a resina é colocada em contato com esse ácido, e o frasco é colocado em banho maria a 80°C por 4 horas.

Para finalizar, foi retirado o frasco do banho maria e colocado em banho de gelo por volta de 10 minutos para que a reação fosse paralisada. Por fim, todo o conteúdo é diluído em um recipiente com água, aos poucos para que o ácido seja devidamente neutralizado. Então essas resinas são filtradas em água corrente constante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para conseguir atingir os resultados obtidos, algumas resinas de S-DVB já sulfonadas de experimentos anteriores foram utilizadas. As resinas produzidas até o momento não foram sulfuradas, apenas sintetizadas e caracterizadas.

5.1. Resultado das polimerização (DVB 3% e 6%)

As partículas de S-DVB foram produzidas conforme os dados relacionados acima, na Tabela 1. Além disso, estão descritas, na Tabela 2, o rendimento dessas polimerizações, sendo que a de DVB 6% foi feita em duplicata.

Tabela 2 - Massas de polímero obtidas nas Polimerizações

	Cadinho (g)	Pol. Úmd (g)	Pol. Seco (g)	Pol. Seco (sem Cad.) (g)	Rendimento %
DVB 3%	114,95	121,71	115,92	0,97	0,04
DVB 6% (1)	118,09	153,10	137,19	19,10	76,09
DVB 6% (2)	127,76	168,33	143,16	15,41	61,36

Pela análise objetificada, fica evidente a não obtenção de um rendimento favorável para a polimerização do polímero com apenas 3% de reticulante. Para esse processo o rendimento foi de 0,04%, tornando totalmente inviável a produção. Sendo assim, pode-se descartar para análises futuras novas polimerizações com essa quantidade de reticulante para essas condições específicas.

Esse rendimento extremamente baixo pode ser explicado pela não ocorrência de gelificação do polímero nessas condições aplicadas. Por isso, a porcentagem insolúvel retida no filtro foi muito baixa.

Entretanto para o DVB 6%, o rendimento atingido foi bem favorável, sendo eles de 76,09% e 61,36%, respectivamente. Uma boa quantidade de material foi sintetizado, permitindo análises e caracterizações posteriores.

5.1.1. Granulometria

Os experimentos 1 e 2 de DVB 6% apresentaram uma massa significativa, que pôde ser colocada na mesa vibratória, e assim encontrar os devidos diâmetros. Segue na Tabela 3 os valores encontrados, sendo a média ponderada do diâmetro das partículas o último valor da tabela, em negrito:

Tabela 3 - Granulometria Experimento 1 DVB 6%

	Mesh 5	Mesh 9	Mesh 16	Mesh 28	Mesh 42	Mesh 65	Mesh 115	Total
Massa	1,44	4,55	8,845	3,205	0,676	0,101	0,011	18,826
% massa	7,62%	24,18%	46,98%	17,02%	3,59%	0,54%	0,06%	100,0%
Diâmetro (mm)	4,00	2,00	1,00	0,60	0,36	0,21	0,13	1,37 *

* Valor da média ponderada do diâmetro encontrado

Tabela 4 - Granulometria Experimento 2 DVB 6%

	Mesh 5	Mesh 9	Mesh 16	Mesh 28	Mesh 42	Mesh 65	Mesh 115	Total
Massa	0,06	3,13	7,995	2,978	0,829	0,198	0,034	15,223
% massa	0,41%	20,54%	52,52%	19,56%	5,45%	1,30%	0,22%	100,0%
Diâmetro (mm)	4,00	2,00	1,00	0,60	0,36	0,21	0,13	1,09 *

* Valor da média ponderada do diâmetro encontrado

Para as duas resinas sintetizadas, temos valores semelhantes de diâmetro médio, sendo 1,37 mm para o experimento 1 e 1,09 mm para o experimento 2. Em ambos os casos, a maior porcentagem da massa total ficou concentrada no Mesh 16 sendo 46,98% e 52,52% para, respectivamente o Experimento 1 e Experimento 2. Essa aproximação reforça o diâmetro médio esperado para essa quantidade de reticulante.

5.1.2. Densidade aparente e real

Para testar o método de cálculo das densidades foram utilizados os polímeros sintetizados a partir do experimento 2. Seguindo os métodos foi possível encontrar os seguintes dados

Tabela 5 - Cálculo da Densidade Aparente para o Experimento 2

Massa	Volume (cm³)	Densidade Aparente (g/cm³)
0,302	0,333	0,907
0,424	0,416	1,019
0,516	0,569	0,907
0,731	0,736	0,993
	Densidade Aparente (g/cm ³): (média)	0,9560

Tabela 6 - Cálculo da Densidade Real para o Experimento 2

Massa	Volume (cm³)	Densidade Real (g/cm³)
0,145	0,133	1,090
0,249	0,208	1,197
0,400	0,305	1,311
0,502	0,411	1,221
	Densidade Real: (média) (g/cm ³)	1,2050

Para definir a densidade relativa para esse polímero, foi feita uma comparação simples entre os dois resultados encontrados usando a equação descrita nos métodos

E com esse cálculo, foi possível chegar na densidade relativa das partículas como 0,793. Esse valor é importante para entender a porosidade ou compactação de um certo material. À medida que o valor da fração aumenta, a proporção do volume ocupado pelas partículas sólidas em relação ao volume total da amostra também aumenta, denotando menor porosidade ou maior compactação. Em contrapartida, um valor menor sugere uma maior porosidade ou uma menor compactação do material (LENZI *et al*, 2004).

5.2. Índice de Intumescimento

Para os testes do índice de intumescimento, foram usadas resinas já sulfonadas (R1, R2) em momentos anteriores, para confirmar a eficácia do método com novas substâncias usadas para intumescer. Além dessas, foi utilizada a resina industrial Amberlyst 36 como para comparações. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Índice de Intumescimento para R1

	Tolueno	Heptano	Água	DCE
Massa Recipiente (g)	114,94	68,02	57,03	58,61
Massa Rec.+Part. Intumescida (g)	119,34	72,77	59,33	62,02
Massa Rec.+Part. Seca (g)	116,09	69,22	57,51	59,08
Massa Retida (g)	3,25	3,55	1,82	2,94
Índ. Intumescimento	282,93%	296,24%	378,91%	627,51%

Tabela 8 - Índice de Intumescimento para R2

	Tolueno	Heptano	Água	DCE
Massa Recipiente (g)	122,20	50,49	55,08	56,66
Massa Rec.+Part. Intumescida (g)	127,61	54,06	56,27	58,92
Massa Rec.+Part. Seca (g)	123,24	51,79	55,56	57,12
Massa Retida (g)	4,37	2,27	0,71	1,80
Índ. Intumescimento	421,79%	174,83%	147,08%	389,80%

Tabela 9 - Índice de Intumescimento para Amberlyst 36

	Tolueno	Heptano	Água	DCE
Massa Recipiente (g)	117,72	118,10	52,63	57,10
Massa Rec.+Part. Intumescida (g)	126,03	124,68	53,63	57,97
Massa Rec.+Part. Seca (g)	121,66	122,09	53,10	57,56
Massa Retida (g)	4,38	2,60	0,53	0,41
Índ. Intumescimento	111,21%	65,04%	112,50%	88,91%

A partir da análise dos dados, podemos observar um índice de intumescimento bem maior das resinas sulfuradas comparadas aos índices observados para a Amberlyst 36. Para a resina R1, o maior índice pôde ser observado quando ela esteve em contato com o DCE, obtendo um índice de 627,51%. Já para a resina R2, o maior índice foi observado quando ela esteve em contato com o Tolueno, obtendo um índice de 421,79%. Essa análise poderia ser feita no meio reacional da catálise também, já que se esse índice se manter, seria excelente.

Ademais, observando e comparando cada um dos índices, ambas as resinas têm a capacidade de intumescer de forma mais eficaz e quantitativa que a resina industrial, tornando as resinas sulfonadas eficientes nessa área.

6.0. CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir das polimerizações iniciais, já fica evidente a grande alteração que a porcentagem de reticulante ocasiona ao processo. Para o experimento de DVB 3%, o rendimento foi extremamente baixo (<1%), enquanto que para o DVB 6%, os experimentos alcançaram rendimentos acima de 60%. Esse é o ponto inicial da justificativa de toda essa análise. Muitas caracterizações feitas foram adaptadas, e ainda necessitam de mais testes para sua comprovação, apesar dos resultados serem favoráveis. Infelizmente ainda não houve tempo para usar as resinas produzidas nos experimentos 1 e 2 na sulfonação e caracterizá-las em vez de usar resinas já sulfonadas.

Entretanto, os testes foram válidos, e resultaram numa busca mais precisa nas condições de polimerização usadas. Devido aos processos realizados, um planejamento mais detalhado pôde ser desenvolvido, utilizando o método Taguchi. A justificativa para tal, é uma nova busca para novas variáveis de processo, analisando o que elas podem interferir na polimerização e consequentemente na sulfonação posterior.

Para a análise do CTI, um resultado diferente do esperado ocorreu, que foi a variação do CTI das resinas. É importante manter uma verificação da repetição dos testes. Assim, para verificar e explicar, na continuidade deste trabalho serão feitos diversos outros testes, com replicatas e calculando os desvios para os experimentos. Dessa maneira, uma verdadeira conclusão poderá ser tirada dos resultados encontrados.

7.0. PRÓXIMOS PASSOS

- Colocar em prática o planejamento de polimerizações desenvolvido a partir das realizações concebidas até o presente momento, segue na Tabela 12:

Tabela 10 – Planejamento dos experimentos futuros

	% DVB	RPM	PVA (ml)
Experimento 1	12%	250	5
Experimento 2	6%	250	5
Experimento 3	12%	450	5
Experimento 4	6%	450	5
Experimento 5	12%	250	30
Experimento 6	6%	250	30
Experimento 7	12%	450	30
Experimento 8	6%	450	30

Possíveis alterações ainda podem ser feitas, visando uma melhor obtenção de dados, e um melhor aproveitamento dos experimentos.

- Realizar as sulfonações necessárias para as resinas sintetizadas no planejamento colocado;
- Realizar todas as caracterizações para os polímeros desenvolvidos, sulfonados e não sulfonados;
- Realizar o processo de catálise para cada resina desenvolvida e fazer a comparação com as resinas industriais e definir as melhores condições para o seu desenvolvimento;
- Analisar o quanto as mudanças de variáveis afetaram de forma geral a sulfonação.

8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARPEGIANI, Juliana Adasz. **Matemática da catálise heterogênea da esterificação do ácido acético com álcool isoamílico em resinas poliméricas**. 2018. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena - Sp, 2018.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORREIA, Edvaldo Amaro Santos; CARDOZA, Jorge Alexander Sosa. Planejamento de experimentos no processo produtivo utilizando o método Taguchi. **Gepros. Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, Manaus, v. 6, n. 1, p. 55-66, set. 2009.

COUGLIN, J. E. et al. Sulfonation of Polystyrene: Toward the “Ideal” Polyelectrolyte. p. 2416-2424, 2013.

COUTINHO, Fernanda M. B.; CUNHA, Luciana da; GOMES, Ailton S.. Suportes poliméricos para catalisadores sulfônicos: síntese e caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo - Sp, v. 10, n. 1, p. 31-37, jan. 2004.

COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Porous volume determination of styrene-divinylbenzene copolymers by water uptake measurements. **Polymer Bulletin**, v. 29, n. 3, o. 119-126, 1987.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 222-233, 2001.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 4, n. 6, p. 840-871, dez. 2012.

LENZI, Ervim.; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti.; TANAKA, Aloisio Sueo.; FILHO, Evilásio de Almeida Vianna.; SILVA, Mauro Baldez De.; GIMENES, Manoel Jacó Garcia. **Química Geral Experimental**, Rio de Janeiro; Freitas Bastos, 2004.

FARIA, Vinicius W.; ALMEIDA, Guilherme C.; MOTA, Cláudio J. A.. Condensação aldólica de furfural e acetona catalisada por bases orgânicas nitrogenadas: um estudo preliminar de desempenho catalítico visando a produção de bioquerosene de aviação. **Química Nova**, [S.L.], v. 41, n. 6, p. 601-606, 4 abr. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170225>.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009

GODOY, William Mendes. **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos à base de estireno, e aplicação na acetilação do glicerol**. 2021. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

JUNGES, Alexander. **Estudo da síntese de nanopartículas metálicas de paládio para uso em catálise heterogênea**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rs, 2011.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymer: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 3, n. 5, p. 783-792, 1998.

LEGRAMANTI, Cíntia. **Avaliação das etapas prévias de modificação de copolímeros de estireno e divinilbenzeno clorometilados para introdução do grupo bis (4H-1,2,4-Triazol-3-Tiol)-5-IL**. 2017. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Químico, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 2, p. 166-179, mar. 2007.

PIMENTA, C. D.; SILVA, M. B.; RIBEIRO, R. B.; CLARO, F. A. E. **Método Taguchi aplicado na identificação dos fatores causadores da descarbonetação do arame de aço SAE 51B35, durante tratamento térmico de esferoidização**. GEPROS. Gestão da Produção, Operações e Sistemas, Ano 7, nº 2, abr-jun/2012, p. 97-108.

RAMOS, Jozy Eliziane Torres. **Estudo de equilíbrio e cinética de adsorção em resinas de troca iônica aplicado à separação cromatográfica contínua de frutose e glicose do xarope de caju**. 2008. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2008.

REZENDE, S. M. DE et al. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisador de reações de transesterificação de óleos vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005

SHERRINGTON, D. C. Polymer-supported reagents, catalysts, and sorbents: Evolution and exploitation - A personalized view. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, n. 14, p. 2364-2377, 2001.

TEIXEIRA, Viviane G.; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S.. Resinas Poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 5, p. 754-762, fev. 2004.

THEODORO, Thiago Romanelli. **Modificação química de resinas à base de estireno através do processo de sulfonação: estudo experimental e modelagem matemática**. 2018. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena - Sp, 2018.

TORO, C. A.; RODRIGO, R.; CUELLAR, J. Sulfonation of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads: Effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity. **Reactive and Functional Polymers**, v.68, p. 1325-1336, 2008.