

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

THIAGO ROMANELLI THEODORO

Modificação química de resinas à base de estireno através do processo de sulfonação: estudo experimental e modelagem matemática

**Lorena
2018**

THIAGO ROMANELLI THEODORO

Modificação química de resinas à base de estireno através do processo de sulfonação: estudo experimental e modelagem matemática

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Desenvolvimento de Processos e Produtos

Orientador: Leandro Gonçalves de Aguiar

Versão Original

**Lorena
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Theodoro, Thiago Romanelli

Modificação química de resinas à base de estireno através do processo de sulfonação: estudo experimental e modelagem matemática / Thiago Romanelli Theodoro; orientador Leandro Gonçalves de Aguiar - Versão Original. - Lorena, 2018.
76 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2018

1. Sulfonação. 2. Resina polimérica. 3. Catalisador. 4. Modelagem. I. Título. II. Gonçalves de Aguiar, Leandro, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Doutor Leandro Gonçalves de Aguiar pela dedicação em me orientar como aluno de mestrado.

À Capes pela bolsa de mestrado concedida.

Aos professores Dr. João Paulo e Dra. Inês Conceição Roberto por permitir a utilização do laboratório sob sua respectiva coordenação.

Agradeço aos meus pais que mesmo de longe me incentivaram e apoiaram nos meus sonhos.

Agradeço aos meus amigos João Vitor, Joslaine, Amanda, Daniel e Bruno que de perto me ajudaram nos momentos difíceis.

Aos colegas de laboratório Joslaine Dias, Juliana Vilhena e Júlia Penariol que me ajudaram na realização dos experimentos

A todas as pessoas que de uma forma ou outra me ajudaram

Sobretudo a Deus que me sustenta, me guarda e sempre está comigo.

“Sabemos que Deus age em todas as coisas para o bem daqueles que o amam, dos que foram chamados de acordo com o seu propósito.” Romanos: 8.28

RESUMO

THEODORO, R. T. **Modificação química de resinas à base de estireno através do processo de sulfonação**: estudo experimental e modelagem matemática. 2018 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018

A proposta deste trabalho consistiu em realizar o estudo experimental e matemático do processo de sulfonação de resinas estirênicas reticuladas com etileno-glicol dimetacrilato (PS-EGDMA) e trietileno-glicol dimetacrilato (PS-TEGDMA). O processo de sulfonação de resinas estirênicas é uma das modificações químicas mais utilizadas na indústria e permite conferir características como seletividade às resinas, favorecendo seu uso em diversos processos. Foi utilizado um planejamento de Taguchi L9 com os fatores: fração monomérica, fração de agentes reticulantes e fração de solventes inertes (tolueno e heptano), referentes ao processo de polimerização. As resinas produzidas foram utilizadas na sulfonação, na qual a temperatura foi variada para determinar o ponto ótimo em termos de capacidade de troca iônica e variação de massa. Por meio de balanços de massa e fazendo o uso do modelo do núcleo não reagido foi feita a modelagem matemática do processo. Os resultados obtidos mostram que as resinas reticuladas com etileno-glicol dimetacrilato (EGDMA) e trietileno-glicol dimetacrilato (TEGDMA) apresentam boa capacidade de troca iônica (CTI) quando comparadas às resinas comerciais de estireno-divinilbenzeno (S-DVB), como, por exemplo, a Amberlyst®. As partículas sulfonadas de PS-EGDMA apresentaram CTI de 3,988 meq/g com ganho de massa de 30% enquanto as de PS-TEGDMA apresentaram capacidade de 3,477 meq/g com ganho de massa de 47% no ponto ótimo tendo sido produzidas com temperaturas de sulfonação de 57,5°C e 65°C respectivamente. O modelo desenvolvido apresentou bom ajuste no intervalo entre o início da reação e o ponto máximo de capacidade de troca iônica, sendo capaz de prever as constantes cinéticas e de difusão da reação. Além disso, as partículas produzidas foram testadas na catálise heterogênea e conversões acima de 78% foram obtidas mostrando-se um eficiente catalisador.

Palavras-chave: Sulfonação. Resina polimérica. Catalisador. Modelagem

ABSTRACT

THEODORO, R. T. **Chemical modification of styrenic resins by sulfonation process: experimental and mathematical modelling.** 2018 76 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018

The purpose of this work was to carry out the experimental and mathematical study of the sulfonation process of styrenic resins cross-linked with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA). The sulfonation process of styrenic resins is very used in industry and allows particles to achieve characteristics like selectivity, favoring its use in several processes. It was used Taguchi L9 experimental design with the following factors: monomer molar fraction, fraction of crosslinking agents and fraction of inert solvents (toluene and heptane), referring to the polymerization process. The resins produced were used in the sulfonation process, in which the temperature was varied to determine the optimum point in terms of ion exchange capacity and mass variation. Mass balances and the unreacted core model were in order to develop the mathematical model. The results showed that PS-EGDMA and PS-TGDMA crosslinked resins exhibit good ion exchange capacity when compared to styrene-divinylbenzene (S-DVB) commercial resins, such as Amberlyst®. The sulfonated PS-EGDMA particles showed ion exchange capacity of 3,988 meq/g with a mass gain of 30% while those of PS-TEGDMA presented a capacity of 3,477 meq/g with mass gain of 47% at the optimum point and were produced with sulfonation temperatures of 55.7°C and 65°C respectively. The developed mathematical model showed a good fit in the interval between the beginning of the reaction and the maximum point of ion exchange capacity, being able to predict the kinetic and diffusion constants of the reaction. In addition, the produced particles were tested in the heterogeneous catalysis and conversions above 78% were obtained proving an efficient catalyst.

Keywords: Sulfonation. Polymer resin. Catalyst. Modeling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Partículas de Poli (estireno-co-divinilbenzeno) produzidas no laboratório de biocatálise na EEL-USP.....	24
Figura 2 - Representação das cadeias de PS-EGDMA e PS-TEGDMA.....	26
Figura 3 - Mecanismo de reação da sulfonação do benzeno.....	30
Figura 4 - Conversão da partícula no modelo de núcleo não reagido.....	33
Figura 5 - Gráfico do cálculo do índice de intumescimento.....	39
Figura 6 - Núcleo não reagido e o perfil de concentração assumido no modelo matemático.....	41
Figura 7 - Efeito dos fatores no índice de intumescimento.....	47
Figura 8 - Efeito dos fatores sobre as médias de volume fixo de poros.....	50
Figura 9 - Efeito dos fatores sobre a densidade aparente.....	51
Figura 10 - Efeito dos fatores sobre a média dos Δ_m (%).....	54
Figura 11 - Efeito dos fatores sobre a capacidade de troca iônica.....	57
Figura 12 - Comportamento da sulfonação ao longo do tempo para os experimentos com EGDMA.....	58
Figura 13 - Comportamento da sulfonação ao longo do tempo para os experimentos com TEGDMA.....	58
Figura 14 - Efeito das constantes sobre as predições do modelo para as partículas TEG3 onde o efeito do K é significativo.....	62
Figura 15 - Efeito das constantes sobre as predições do modelo para as partículas EG2 onde o efeito do D_A é mais significativo.....	63
Figura 16 - Gráfico do comportamento da equação 18 para o experimento EG1, tempo de 15 min.....	64
Figura 17 - Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,10; Temperatura: 80°C.....	68
Figura 18 - Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,10; Temperatura: 70°C.....	69
Figura 19 - Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,30; Temperatura: 80°C.....	69
Figura 20 - Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,30; Temperatura: 80°C.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais agentes reticulantes e suas propriedades em relação ao DVB.....	27
Tabela 2 - Agentes sulfonantes utilizados e polímero sulfonado por autor.....	29
Tabela 3 - Matriz experimental utilizada na polimerização e sulfonação de PS-EGDMA.....	35
Tabela 4 - Composição das sulfonações no ponto ótimo.....	36
Tabela 5 - Condições experimentais da esterificação.....	37
Tabela 6 - Resultados consolidados das caracterizações das partículas antes da sulfonação.....	45
Tabela 7 - Análise de variância para o índice de intumescimento.....	46
Tabela 8 - Análise de variância para o volume fixo de poros.....	49
Tabela 9 - Análise de variância para a densidade aparente.....	52
Tabela 10 - Resultados das sulfonações de EGDMA e TEGDMA, Δ_m (%) e capacidade de troca iônica máxima.....	53
Tabela 11 - Análise de variância para os Δ_m (%).....	55
Tabela 12 - Análise de Variância para os efeitos sobre a capacidade de troca iônica.....	56
Tabela 13 - Resultados dos ajustes de D_A e K	59
Tabela 14 - Constantes de velocidade média e energia de ativação calculados.....	61
Tabela 15 - Limites inferiores e superiores dentro dos quais as constantes K e D podem ser variadas individualmente sem que haja desajuste do modelo matemático.....	62
Tabela 16 - Raízes da equação do modelo matemático.....	64
Tabela 17 - Resultados da sulfonação do ponto ótimo.....	66
Tabela 18 - Resultados de conversão da reação de esterificação.....	68

LISTA DE ABREVIações

BPO	Peróxido de Benzoíla
CTI	Capacidade de troca iônica
DVB	Divinilbenzeno
EGDMA	Etilenoglicol Dimetacrilato
F	Fator de significância
GL	Graus de liberdade
HEMA	1,2 - Hidroxietil-metacrilato
PS-EGDMA	Poli[estireno-co-(etilenoglicol dimetacrilato)]
PS-TEGDMA	Poli[estireno-co-(trietilenoglicol dimetacrilato)]
S	Estireno
S-DVB	Poli(estireno-co-divinilbenzeno)
SMQ	Soma média quadrática
SQ	Soma quadrática
TEGDMA	Trietilenoglicol Dimetacrilato
THF	Tetraidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ácido sulfúrico concentrado
C_{A0}	concentração de ácido sulfúrico inicial (mol/L)
C_{Ac}	concentração de ácido sulfúrico na superfície do núcleo não reagido (mol/L)
D_A	Coefficiente de difusão de ácido sulfúrico na partícula (cm ² /min)
f	Fração mássica de sítios ativos
I	Índice de intumescimento
J_A	Fluxo difusivo de ácido sulfúrico (mol/cm ² min)
K	Constante de velocidade (cm/min)
k_m	Coefficiente de difusão convectiva
m_{int}	Massa de polímero intumescido (g)
m_p	Massa da partícula (g)
m_s	Massa de polímero seca (g)
m_ϕ	Massa do anel aromático (g)
M_ϕ	Massa molar do anel aromático (g/mol)
$m_{\phi i}$	Massa inicial de anéis aromáticos (g)
$m_{\phi f}$	Massa final de anéis aromáticos (g)
N_A	Número de mols de ácido sulfúrico
N_{HCl}	Normalidade no HCl (N)
N_ϕ	Número de mols de anéis aromáticos
Q	Capacidade de troca iônica (meq/g)
R	Raio da partícula (cm)
r_c	Raio do núcleo não reagido (cm)
t'	Tempo adimensional
V_f	Volume final da partícula (cm ³)
V_i	Volume inicial da partícula (cm ³)
V_{NaOH}	Volume de NaOH utilizado (mL)
V_t	Volume titulado de HCL
X_ϕ	Conversão de anéis aromáticos
W	Água
Y_1	Relação entre a resistência a difusão externa à partícula e difusão na camada de produto.

Y_2	Relação entre a difusão na camada de produto e na superfície reacional
Y_{dma}	Fração molar de agente reticulante na mistura monomérica
Y_m	Fração volumétrica de monômeros na mistura orgânica
Y_{tol}	Fração volumétrica de tolueno na mistura tolueno/heptano
ρ	Densidade da partícula (g/cm ³)
$\rho_{\phi i}$	Densidade inicial de anéis aromáticos (g/cm ³)
$\rho_{\phi f}$	Densidade final de anéis aromáticos (g/cm ³)
ϕ	Anel aromático
Δ_m	Variação de massa em relação a massa inicial de partículas no reator (%)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVO GERAL.....	19
2.1	Objetivos específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Catalisadores.....	20
3.2	Catalisadores orgânicos suportados por polímero.....	21
3.3	Catalisadores suportados por resinas de estireno-divinilbenzeno.....	22
3.4	Suportes poliméricos em potencial.....	25
3.5	Modificação química de resinas à base de estireno.....	28
3.6	Processos de sulfonação.....	28
3.7	Sulfonação por ácido sulfúrico concentrado.....	31
3.8	Modelagem matemática.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	Planejamento de experimentos.....	35
4.2	Produção das partículas poliméricas.....	36
4.3	Sulfonação das partículas poliméricas.....	36
4.4	Catálise heterogênea.....	37
4.5	Determinação da granulometria das partículas.....	38
4.6	Determinação da capacidade de troca iônica.....	38
4.7	Determinação do Índice de intumescimento.....	39
4.8	Determinação da densidade aparente.....	40
4.9	Determinação do volume fixo de poros.....	40
4.10	Determinação da variação de massa.....	40
4.11	Parte matemática.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1	Resultados das caracterizações do polímero.....	45
5.1.1	Índice de intumescimento.....	45
5.1.2	Volume fixo de poros.....	48
5.1.3	Densidade aparente.....	50
5.2	Resultados de variação de massa e capacidade de troca iônica.....	52
5.3	Resultados do ajuste do modelo matemático.....	59
5.4	Resultados do ponto ótimo.....	66
5.5	Aplicação na catálise de ésteres.....	67
6	CONCLUSÃO,,,,,,	71
	REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

Resinas de troca iônica são matrizes poliméricas insolúveis contendo grupos ionizáveis fixos em sua estrutura, que permitem a troca iônica. As cargas fixas no esqueleto polimérico podem ser positivas ou negativas, conferindo, assim, a capacidade de troca de ânions ou cátions (COUTINHO; REZENDE, 2001).

Entre as resinas mais utilizadas comercialmente estão as sintetizadas à base de estireno e reticuladas com divinilbenzeno. Para conferir grupos ionizáveis em sua estrutura, a resina deve passar por um processo de modificação, sendo que o mais utilizado é a sulfonação, na qual grupos sulfônicos são adicionados por substituição eletrofílica aos anéis aromáticos (COUTINHO; REZENDE, 2001).

Estas resinas são muito importantes como suportes em diversos campos da pesquisa acadêmica e em aplicações industriais (COUTINHO; REZENDE, 2001). Dentre as aplicações industriais mais comuns estão os suportes catalíticos para produção de biodiesel, ésteres, éteres, (CORDEIRO et al., 2011; REZENDE et al., 2005) remoção de metais pesados em processos de tratamento de água, (BEAUVAIS; ALEXANDRATOS, 1998) deionização, (ABRAMS; MILLAR, 1997) e, em alguns trabalhos mais recentes, no tratamento de águas oleosas (AVERSA et al., 2013).

Do ponto de vista cinético, a sulfonação de partículas esféricas de S-DVB pode ser abordada conforme o modelo de núcleo não reagido (TORO; RODRIGO; CUELLAR, 2008). Neste caso, o reagente em fase líquida se difunde através da partícula fazendo contato com uma frente não reagida no seu interior que é denominada núcleo não reagido. Este modelo é amplamente conhecido na literatura no que se diz respeito a difusão em partículas esféricas em geral. Porém, quando se trata especificamente da sulfonação em partículas poliméricas de Poli[estireno-co-(etilenoglicol dimetacrilato)] ou Poli[estireno-co-(trietilenoglicol dimetacrilato)] os trabalhos de modelagem e síntese da partícula sulfonada são escassos.

As resinas de S-DVB, mesmo sendo as mais utilizadas, ainda possuem certas limitações como por exemplo, alta densidade de cadeias reticuladas com divinilbenzeno, o que confere baixa flexibilidade e baixo grau de intumescimento. O desenvolvimento de partículas com cadeias longas de reticulante permite maior manipulação das propriedades do produto final, ampliando assim, sua gama de

aplicações. Neste âmbito, encontra-se a necessidade de explorar a produção destas partículas, oferecendo uma boa alternativa às atuais resinas de S-DVB.

Grande esforço vem sendo feito no desenvolvimento de materiais quimicamente sustentáveis. Neste ponto, as resinas poliméricas constituem uma alternativa interessante para serem aplicadas como suporte para catalisadores, pois podem ser regeneradas, permitem a fácil separação do produto produzido e evitam a lixiviação de materiais tóxicos no meio ambiente.

Do ponto de vista cinético e reacional, a compreensão do andamento das reações permite que decisões importantes sejam tomadas em relação aos processos produtivos. Assim, a modelagem matemática do processo de sulfonação se torna de extrema importância no processo, visto que estes dados são muito escassos na literatura.

Desta forma, este trabalho visa a sulfonação de partículas de estireno reticuladas com etileno-glicol dimetacrilato e trietileno-glicol dimetacrilato de modo a encontrar os pontos máximos de capacidade de troca iônica.

Pretende-se também realizar a modelagem matemática do processo de sulfonação de modo que seja possível entender o comportamento da reação.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral realizar o estudo experimental e a modelagem matemática da modificação química de resinas estirênicas reticuladas com etileno-glicol dimetacrilato e trietileno-glicol dimetacrilato através da sulfonação com ácido sulfúrico concentrado.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram trabalhados:

- a) verificar a influência da fração monomérica, do agente reticulante, dos solventes inertes (polimerização) e da temperatura de sulfonação nas características morfológicas e na funcionalidade das resinas produzidas;
- b) desenvolver um modelo matemático empregando balanços de massa para o processo de sulfonação, estimando os coeficientes de difusão e constantes cinéticas envolvidas na reação;
- c) testar a atividade catalítica das resinas sulfonadas como catalisadores na produção de acetato de isoamila comparando os resultados obtidos com a resina comercial Amberlyst.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Catalisadores

A área de catálise é, muitas vezes, referenciada como pilar fundamental da química verde. Reações catalisadas geralmente reduzem a quantidade de energia requerida e também a quantidade de reagentes necessários (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002), pois os catalisadores são capazes de alterar a velocidade da reação promovendo rotas alternativas. Desta forma, muitos processos industriais importantes são catalisados por catalisadores orgânicos ou inorgânicos. Métodos catalíticos de transformação de moléculas complexas são de extrema importância na área de química fina e desenvolvimento de novos materiais. O desenvolvimento destes compostos é vantajoso quando se deseja aumentar o rendimento e a seletividade de uma reação. Contudo, produzir catalisadores com controle da reatividade e alta durabilidade ainda é um grande desafio (FOGLER, 2009; KOMAROV; KHALATUR; KHOKHLOV, 2016).

A reação catalisada pode ocorrer em apenas uma fase ou mais de uma fase no meio reacional. No último caso, ela é denominada catálise heterogênea e a reação ocorre ao longo da interface entre as fases. Assim, alguns catalisadores apresentam poros com o objetivo de aumentar sua área superficial, tornando esta característica importante dentro da catálise heterogênea. Este tipo de catalisador é chamado de catalisador poroso (LEVENSPIEL, 1999).

A reação catalítica heterogênea ocorre em áreas específicas do catalisador denominadas sítios catalíticos ou sítios ativos. Em um sistema heterogêneo, primeiramente ocorre a difusão do reagente do meio reacional até a superfície do catalisador, onde os reagentes se difundem pelos poros para serem adsorvidos pelos sítios ativos situados no interior do catalisador. A reação ocorre e os produtos são liberados, difundindo-se do interior do catalisador até a superfície de volta ao meio reacional (FOGLER, 2009). Este processo pode ser simplificado quando uma ou mais etapas se tornam irrelevante para o processo.

Dentro da catálise heterogênea, os suportes, que são partículas onde os catalisadores são imobilizados, vêm sendo muito utilizados e podem ser poliméricos ou metálicos. Este processo apresenta vantagens em relação à catálise homogênea pois permite fácil remoção, filtração e reaproveitamento do catalisador.

3.2 Catalisadores orgânicos suportados por polímero

Em 1963, Merrifield publicou o primeiro trabalho fazendo uso de polímeros como suportes catalíticos para a síntese de polipeptídios. O seu método inovador permitia de forma simples e rápida a remoção dos reagentes por filtração (MERRIFIELD, 1963). Os avanços promovidos na área através de seu método renderam a Merrifield o prêmio Nobel em Química (HODGE, 1997).

A expressão “catalisador orgânico”, apesar de não haver uma definição amplamente aceita na literatura (COZZI, 2006), foi definida por Benaglia, Puglisi e Cozzi (2003, p. 3401, tradução nossa) como: “[...] *um composto orgânico de baixo peso molecular e estrutura simples, capaz de promover transformações de quantidades subestequiométricas.*” Esta definição consegue englobar as diversas formas estruturais dos catalisadores orgânicos, porém tem limitações no que se refere a necessidade de definir um peso molecular (COZZI, 2006).

Os catalisadores orgânicos podem ser considerados como enzimas artificiais devido às suas características análogas, como por exemplo a seletividade e a aceleração da reação. Quando são imobilizados em um suporte polimérico, recebem o nome de catalisadores suportados e mesmo não possuindo a mesma seletividade e aceleração reacional das enzimas sua facilidade em ser imobilizado em suportes poliméricos, quando comparado às enzimas, permite sua fácil reciclagem e recuperação. O fato de serem menos seletivos faz com que pequenas alterações na estrutura dos reagentes sejam toleradas, que em alguns casos pode ser bom (BENAGLIA; PUGLISI; COZZI, 2003; BRESLOW, 1982; COZZI, 2006; RAJ; SINGH, 2009). Os catalisadores orgânicos suportados por polímero são considerados ambientalmente seguros, se comparado aos catalisadores mais tradicionais suportados por metais, que apesar de terem um amplo escopo de substratos, possuem um custo de produção elevado, sofrem lixiviação durante a catálise, podendo contaminar os produtos da reação além de dificultar a reciclagem do catalisador (BENAGLIA; PUGLISI; COZZI, 2003; COZZI, 2006; RAJ; SINGH, 2009).

Com o advento da química verde e com a sustentabilidade em alta, catalisadores orgânicos imobilizados em polímeros se diferenciaram das enzimas e dos catalisadores clássicos tradicionais (BENAGLIA; PUGLISI; COZZI, 2003), apresentando um crescimento nos últimos tempos por oferecer uma alternativa aos

métodos tradicionais de catálise. Seu reconhecimento como material reciclável e não tóxico (PASCUAL et al., 2014) oferece uma abordagem mais adequada com a consciência ambiental.

Estes tipos de catalisadores são mais robustos em situações extremas e dispensam custo com remoção de impurezas metálicas tóxicas do produto sintetizado, diminuem os desperdícios, por serem imobilizados, permitindo que sua aplicação seja expandida para outros processos mais sensíveis sem agredir o meio ambiente (BENAGLIA; PUGLISI; COZZI, 2003; MULVIHILL et al., 2011; NACHTERGAEL et al., 2015).

Segundo Cozzi (2006) deve-se avaliar se a imobilização do catalisador orgânico é viável, seguindo algumas diretrizes como:

- a) promover mais de um tipo de reação, garantindo a versatilidade do catalisador;
- b) permitir maior acessibilidade dos sítios ativos quando comparado com a versão não suportada;
- c) melhor estabilidade térmica ou mecânica;
- d) parâmetros de solubilidade que permitem o intumescimento adequado para as necessidades reacionais.

Além disso, a seleção adequada do suporte é de extrema importância. Porém, devido à grande variedade de suportes deve-se atentar para quais reações serão catalisadas, as características físicas e estruturais dos produtos, a presença de subprodutos e o modo como será feita a recuperação do catalisador.

3.3 Catalisadores suportados por resinas de estireno-divinilbenzeno

As resinas sintetizadas com estireno (S) e divinilbenzeno (DVB) foram primeiramente produzidas para colunas de troca iônica nas décadas de 40 e 50, sendo desenvolvidas principalmente no setor industrial (SHERRINGTON, 2001). As propriedades da copolimerização do Estireno com Divinilbenzeno formando um produto que intumescer em solventes com boa afinidade, mas não dissolve, já haviam sido observadas por Staudinger e Huseman em 1935 (OKAY, 2000). As primeiras resinas eram limitadas por serem do tipo gel e não terem porosidade no

estado seco. Assim, era necessário que elas fossem intumescidas para uso apropriado. Os cientistas da Rohm and Haas e Purolite foram os primeiros a desenvolverem estas resinas do tipo macroporosa, permitindo o avanço de sua utilização em diversas aplicações (SHERRINGTON, 2001). Hoje, as resinas de S-DVB macroporosas estão entre os suportes poliméricos mais utilizados. Suas aplicações podem ser vistas nas áreas de cromatografia de exclusão, separação e síntese orgânica (COUTINHO; RABELO, 1992; COUTINHO; REZENDE, 2001), como por exemplo: reações de hidratação e esterificação.

Em se tratando de catálise de reações, uma aplicação significativa se dá pela transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. Estes catalisadores apresentam vantagens, pois um dos processos de produção é através da catálise ácida por meio de ácidos de Brønsted Lowry. Assim, as resinas poliméricas podem ser modificadas para suportarem grupos sulfônicos, e, por serem menos poluentes que os compostos ácidos geralmente utilizados, terem maiores rendimentos e apresentarem produtos mais puros, são uma excelente alternativa neste processo (CORDEIRO et al., 2011; REZENDE et al., 2005).

Em geral, resinas de S-DVB são sintetizadas através de polimerização em suspensão dando origem a pérolas esféricas, conforme Figura 1. Este formato evita desperdício da resina e permite melhor manuseio da mesma, o que é valorizado nos estudos de troca iônica (SHERRINGTON, 2001).

A polimerização é realizada com a adição dos monômeros S e DVB, iniciador e compostos inertes (diluentes) que, ao longo da polimerização, formam gotículas e uma fase contínua formada por água e surfactantes (BEAUVAIS; ALEXANDRATOS, 1998; COUTINHO; RABELO, 1992; COUTINHO; REZENDE; SOARES, 2006; GOKMEN; DU PREZ, 2012; RABELO; COUTINHO, 1994). A formação de poros é controlada, principalmente, pelos compostos inertes que podem ser solventes de alta ou baixa afinidade com o polímero. Em geral, quando os solventes possuem boa afinidade com o polímero, a cadeia polimérica cresce e reticula até o momento em que o solvente não consegue mais solvatá-la. Neste ponto, ocorre a separação de fase que leva à formação dos poros que podem ser micro ou mesoporos. Se o solvente possuir baixa afinidade com o polímero, esta separação ocorre no início da polimerização e tende a formar os mesoporos (COUTINHO; RABELO, 1992; GOKMEN; DU PREZ, 2012; OKAY, 2000). Assim, os ajustes destes componentes permitem o controle dos tamanhos dos poros.

Figura 1 - Partículas de Poli (estireno-co-divinilbenzeno) produzidas no laboratório de biocatálise na EEL-USP.



Fonte: Própria do autor.

Nota: Micrografia obtida na Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP).

Segundo Kun e Kunin (1968) a formação das macroporosidades se dá em três etapas, sendo o resultado de um aglomerado de microesferas formadas na polimerização. A estrutura porosa pode ser bastante diferente e poros de diversos tamanhos podem ser formados.

O agente reticulante ou crosslinker tem influência nas propriedades de intumescimento das moléculas, formando moléculas mais flexíveis quando a reticulação é pequena. Quanto mais reticulado, mais rígido é o material e com menos capacidade de intumescimento. Outro ponto é que o crosslinker influencia na acessibilidade dos sítios ativos do estireno, podendo dificultar o processo de catálise.

Há muitas limitações com as cadeias de S-DVB pois algumas de suas propriedades são inversamente pareadas. Por exemplo, a redução do grau de reticulação, visando aumentar a porosidade molecular, resulta em um considerável aumento de volume no copolímero, além de acelerar a degradação química. Além do mais, uma vez que a porosidade molecular é resultado do intumescimento das pérolas, estas exibem estrutura porosa negligenciável em não-solventes, o que

restringe o uso destes materiais (OKAY, 2000).

Dificuldades na síntese do S-DVB são encontradas devido ao seu caráter altamente hidrofóbico, pequena e rígida estrutura do DVB que se conecta ao polímero e a presença de locais altamente reticulados devido à alta reatividade do divinilbenzeno com o estireno na copolimerização.

A permeabilidade da resina é limitada pelo tamanho molecular e a acessibilidade dos sítios catalíticos depende da estrutura porosa e da capacidade de intumescimento do copolímero. Por isso, o tipo de aplicação da resina depende da estrutura e das características do material. Desta forma, o controle dos vários fatores na polimerização é importante na síntese das resinas de S-DVB (COUTINHO; RABELO, 1992; RABELO; COUTINHO, 1994).

3.4 Suportes poliméricos em potencial

Desde os primeiros trabalhos na área de suportes poliméricos, vários polímeros vêm sendo estudados como alternativas. É esperado que a estrutura de um polímero e suas características afetem as reações envolvidas na utilização do suporte de diversas maneiras diferentes. Desta forma, dificilmente uma única resina seria ótima para todas as aplicações, abrindo assim o caminho para o desenvolvimento de diversos suportes poliméricos em potencial (LU; TOY, 2009).

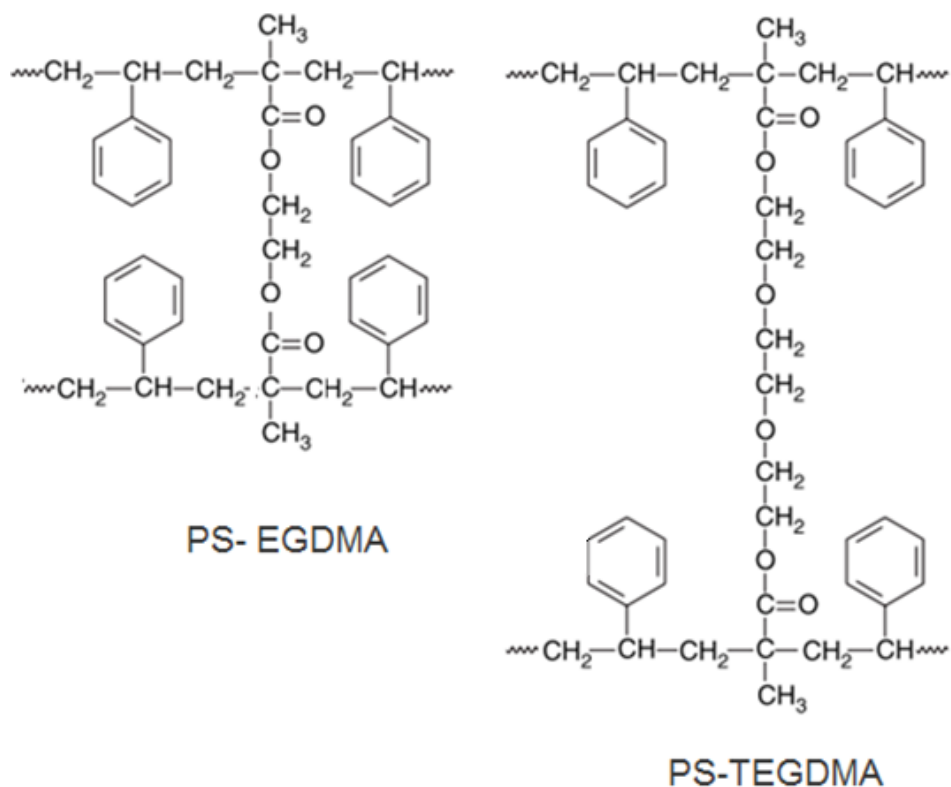
Em 1975, Bob Sheppard e seus colaboradores desenvolveram uma resina a base de dimetilacrilamida com características de solvatação mais próximas dos oligopeptídeos do que as resinas de poliestireno. Estes suportes, contudo, eram menos rígidos e mais compressíveis (SHERRINGTON, 2001). Segundo este autor, no mesmo ano, resinas à base de poli(acrilamidas) foram desenvolvidas. Porém, o estudo mais relevante diz respeito às resinas à base de poli(etileno-glicol) desenvolvidas em 1986 por Wolfgang Rapp que ofereceram uma grande versatilidade em termos de características de solvatação. Esta resina foi muito explorada na síntese de peptídeos, mas seu uso nas diversas frentes da síntese orgânica não apresentou muito valor. Mesmo assim, trabalhos na área de alquilação e etilação destes suportes poliméricos ainda são bastante estudados nas indústrias farmacêuticas devido as suas características de solvatação e recuperação na organocatálise (XIA et al., 2015; ZENG et al., 2013).

Quando se altera o reticulante da resina de poliestireno de uma molécula

rígida e pequena como o divinilbenzeno para moléculas maiores é possível formar compostos mecanicamente mais estáveis e que permitem absorver mais solvente. Neste sentido, diversos reticulantes vêm sendo estudados para compor as resinas estirênicas (LU; TOY, 2009).

Resinas estirênicas reticuladas com tetraidrofurano (THF) foram sintetizadas por Janda e colaboradores (CLAPHAM; REGER; JANDA, 2001) para o uso geral na síntese orgânica. Esta ideia surgiu da tentativa de aumentar o intumescimento das resinas em THF. Este polímero ficou conhecido como JandaJel e foi muito utilizado na síntese de peptídeos, moléculas orgânicas pequenas do tipo *drug-like* e na preparação de microgéis de poliestireno.

Figura 2 - Representação das cadeias de PS-EGDMA e PS-TEGDMA.



Fonte: Adaptado de WANG (2006)

Kobayashi desenvolveu uma técnica chamada de encarceramento usando oligo(etileno glicol) como reticulante. Neste caso um metal é aprisionado na cadeia polimérica. Estes polímeros apresentaram excelentes resultados em várias reações de hidrogenação de alquenos, aminocarbonilação, dentre outras reações

Quando o agente reticulante possui cadeias baseadas em etileno glicol ele

se torna mais compatível com solventes polares e pode funcionar melhor na síntese de polipeptídios. Desta forma outras moléculas foram apresentadas como reticulantes como o etileno-glicol dimetacrilato (EGDMA), dietileno-glicol dimetacrilato (DEGDMA) e o trietileno-glicol dimetacrilato (TEGDMA) que possuem uma cadeia reticulante longa. A Figura 2 exemplifica polímeros de estireno com os dois reticulantes estudados, que podem contornar alguns problemas associados com as resinas S-DVB, aumentando a flexibilidade da cadeia e permitindo melhor difusão através da matriz polimérica, além de conferir algumas características de solvatação às resinas. Apesar dos trabalhos relacionados à síntese de peptídeos, dados sobre o uso de estireno reticulado com EGDMA ou TEGDMA são escassos na literatura (WANG et al., 2006).

Pesquisadores da área de síntese de peptídeos já tentaram empregar agentes reticulantes tais como: tetraetilenoglicol diacrilato, 1,6-hexanodiol diacrilato, 1,4-butanodiol dimetacrilato, éteres de mono-, di, tetra, ou hexa(etileno glicol), éteres de 1,4-butanodiol ou poli(tetrahidrofurano), e tri(propileno glicol) glicerolato diacrilato copolimerizados com estireno na preparação dos suportes catalíticos, a Tabela 1 mostra alguns dos agentes reticulantes mais utilizados e suas propriedades segundo alguns autores.

Tabela 1 - Principais agentes reticulantes e suas propriedades em relação ao DVB

Agente Reticulante	Propriedades	Referências
	Índice de intumescimento maior que o DVB	
DEGDMA e TEGDMA	Melhor intumescimento em solventes polares	(Wang et al, 2006)
Oligo(Etileno Glicol)	Maior índice de intumescimento e maior facilidade de difusão para o interior da partícula quando comparado ao DVB	(WILSON et al., 1998)
Tetra(etilenoglicol diacrilato)	Melhor índice de intumescimento que DVB Partículas funcionalizadas com capacidade de até 3,5 meq/g	(RENIL; NAGARAJ; RAJASEKHARAN PILLAI, 1994)
Orgânico-Inorgânico (Poli(Arileno Éter) com SiO ₂)	Boas características mecânicas Captação de água	(REN et al., 2013)

Fonte: Próprio do autor

Extensa pesquisa na área vem desenvolvendo diversas alternativas aos principais agentes reticulantes. No entanto, ainda há um longo caminho pela frente até que os suportes poliméricos se tornem uma ferramenta comum de trabalho, devido ao seu custo elevado (WANG et al., 2006; ZHANG; RIDUAN, 2012).

3.5 Modificação química de resinas à base de estireno

A modificação química de resinas poliméricas envolve a introdução de grupos funcionais na matriz polimérica conferindo características especiais como, seletividade e capacidade de troca iônica (JAGUR-GRODZINSKI, 1997). As primeiras resinas modificadas foram as de fenol-formaldeído através da introdução de grupos ácidos. Porém, suas capacidades de troca e afinidade necessária na seletividade não eram boas devido a multifuncionalização da resina (PEPPER, 1951).

Entre as modificações químicas mais utilizadas estão as funcionalizações através da adição de grupos sulfônicos (COUTINHO; REZENDE, 2001). Desta forma, as resinas à base de estireno sulfonadas ocupam um papel fundamental na ciência e possuem aplicação em diversas áreas, sendo extremamente usadas como aditivos para concretos, resinas de troca iônica, membranas, na medicina e em produtos de cuidados pessoais (COUGHLIN et al., 2013).

A seletividade das resinas de troca iônica para os íons alvos, aqueles que se deseja separar, é de suma importância nos processos de separação. Algumas vezes, pode ser até um problema, visto que, a maioria dos íons metálicos apresentam pequenas diferenças de energia livre resultando em uma saturação da resina com íons inócuos, que estão em grande concentração na solução, antes que os íons alvos pudessem ser removidos de forma significativa. Para resolver este problema, ligantes que coordenam a seletividade com os íons alvos podem ser utilizados na modificação (BEAUVAIS; ALEXANDRATOS, 1998).

Na área catalítica a atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados na estrutura (REZENDE et al., 2005).

3.6 Processos de sulfonação

A primeira informação sobre a sulfonação de um polímero, como o

poliestireno foi publicada depois da segunda grande guerra. A utilização de polímeros sulfonados apresentou elevado crescimento desde então (KUCERA; JANCAR, 1998).

A sulfonação é a adição por substituição de um grupo SO_3H em uma molécula orgânica, pela ligação química com um carbono ou, menos frequentemente, com um nitrogênio. Compostos como H_2SO_4 , SO_3 e seus complexos, como acil e alquil sulfatos ou ácido cloro sulfônico são comumente utilizados como agentes sulfonantes. Outros compostos como ácido fluor sulfônico, dióxido de enxofre, sulfitos e ácidos também são utilizados, mas menos frequentemente conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Agentes sulfonantes utilizados e polímero sulfonado por autor

Agente Sulfonante	Polímero Sulfonado	Referência
Alquil sulfato preparado com SO_3 e Dicloroetano	Poliestireno e poli(vinil 1-tolueno)	(TURBAK, 1962)
HSO_3Cl (Ácido Clorosulfônico)	Nanofibras de celulose	(LUO et al., 2018)
Acetil Sulfato preparado com dicloroetano	Poli(Estireno-etileno/butileno-estireno)	(WEISS et al., 1991)
Acetil Sulfato preparado com diclorometano	Poli(Estireno-isobutileno-estireno)	(AVILÉS-BARRETO; SULEIMAN, 2013)
Ácido sulfúrico concentrado	Poli(Estireno-Divinilbenzeno)	(COUTINHO; REZENDE, 2001)
Sulfito de sódio em etanol	Poli(glicidil methacrilato)	(MOHY ELDIN et al., 2017)
3,30-Disulfonated-4,40-difluorodiphenyl preparado com ácido sulfúrico fulmegante	Poli(arileno-éter sulfônico)	(PIRALI-HAMEDANI; MEHDIPOUR-ATAEI, 2017)

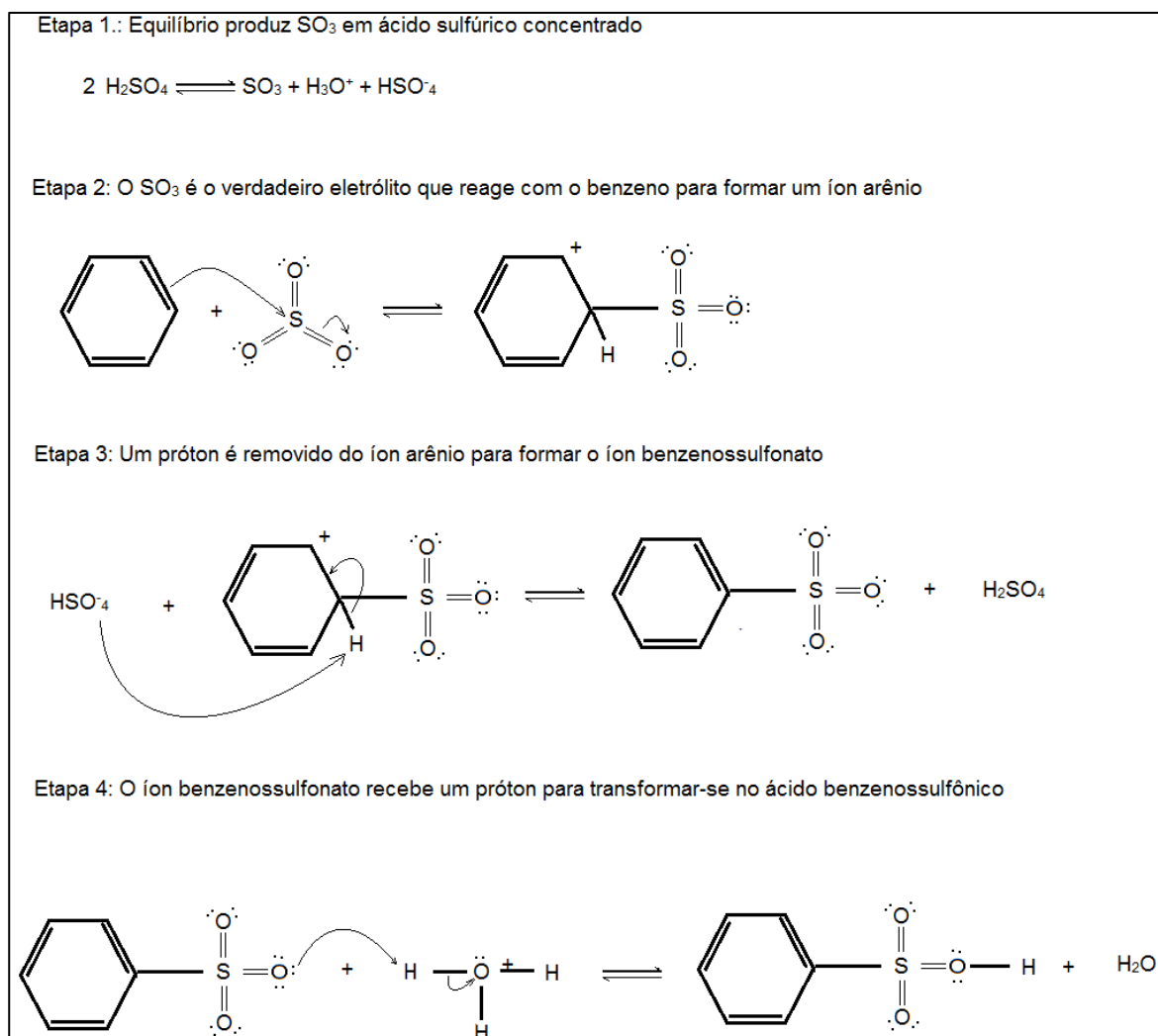
Fonte: Próprio do autor

Reações de sulfonação são tipicamente substituições eletrofilicas nas quais átomos mais eletronegativos de oxigênio atraem a densidade eletrônica dos átomos de enxofre, que se tornam centros eletrofilicos reagindo com os anéis aromáticos (BRESLOW, 1965; KUCERA; JANCAR, 1998).

As sulfonações ocorrem preferencialmente em altas concentrações de agentes sulfonantes e em uma faixa muito abrangente de temperatura (-20 até

300°C), porém as melhores taxas de rendimento são obtidas em temperaturas mais elevadas (KUCERA; JANCAR, 1998).

Figura 3 - Mecanismo de reação da sulfonação do benzeno.



Fonte: Adaptado de FRYHLE (2009)

Os agentes sulfonantes podem ser divididos em três grupos: os derivados de trióxido de enxofre, que são designados como reagentes eletrofílicos, como por exemplo, ácido sulfúrico, oleum (ácido sulfúrico fumegante), ácido clorosulfônico e o próprio trióxido de enxofre livre, os agentes nucleofílicos como sulfitos e dióxido de enxofre e por último os agentes de reações radiculares formados por algumas misturas gasosas (SO₂ + Cl₂, SO₂ + O₂) ou cloro sulfúricos. Dentre estes três grupos, o primeiro é o mais utilizado na sulfonação de compostos aromáticos. A qual também pode ser realizada sulfonando os monômeros antes da polimerização. A

reação de sulfonação é reversível e, em determinadas condições, o equilíbrio pode ser deslocado para a dessulfonação, que ocorre por hidrólise (BRESLOW, 1965; KUCERA; JANCAR, 1998). O mecanismo de sulfonação do anel aromático ocorre conforme Figura 3 (FRYHLE; SOLOMONS; B., 2009).

Algumas diferenças substanciais são observadas nos mecanismos de sulfonação de cadeias aromáticas e alifáticas. Os compostos aromáticos apresentam maior facilidade de adicionar grupos sulfônicos que os alifáticos.

A funcionalização das resinas através da polimerização utilizando monômeros já contendo grupos funcionais também é possível, embora sua metodologia não esteja tão bem definida (BEAUVAIS; ALEXANDRATOS, 1998).

As propriedades catalíticas de grupos ácidos sulfônicos imobilizados em copolímeros reticulados de S-DVB são dependentes de diferentes parâmetros que estão interligados de maneira complexa: estrutura e densidade de ligações cruzadas da rede polimérica, distribuição e concentração local dos grupos ácido sulfônico ($-SO_3H$) na rede macromolecular (COUTINHO; REZENDE, 2001).

3.7 Sulfonação por ácido sulfúrico concentrado

A sulfonação de partículas poliméricas em ácido sulfúrico concentrado é um dos métodos mais típicos e comercialmente importantes na produção de resinas de troca iônica funcionalizadas com grupos SO_3H (KUCERA; JANCAR, 1998; WANG et al., 2006).

O processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado não é complexo, as sulfonações são geralmente realizadas em temperaturas elevadas, em reatores aquecidos ou balões em banho maria. A maioria dos estudos utiliza a temperatura de $100^\circ C$ com excesso de ácido sulfúrico concentrado. Em geral a proporção não é importante, o que se mostra importante é a agitação. O tamanho das partículas também influencia no resultado da sulfonação, visto que um decréscimo no tamanho das partículas causa um aumento na taxa de sulfonação. Quando partículas de diferentes tamanhos são sulfonadas, é possível observar que todas as partículas são sulfonadas uniformemente alcançando as mesmas capacidades de troca iônica, sugerindo que a sulfonação não é um fenômeno superficial. Em relação a composição das partículas, na sulfonação do estireno-co-divinilbenzeno, quanto maior o grau de reticulação menor a capacidade de troca

iônica obtida (COUGHLIN et al., 2013; KUCERA; JANCAR, 1998; PEPPER, 1951).

Recentemente, foi reportado que reações paralelas de carboxilação podem ocorrer no processo de sulfonação de resinas de S-DVB e que a capacidade de troca iônica está relacionada com o volume de poros do polímero (MALIK; ALI; AHMED, 2010).

3.8 Modelagem matemática

Na modelagem matemática de partículas esféricas de copolímero, a reação ocorre inicialmente na superfície da partícula, avançando para o seu interior através da difusão pelos poros. Este processo pode ser governado por diferentes mecanismos de difusão, devido à existência de nanopartículas do tipo gel e uma variedade grande de tamanhos de poros. Uma modelagem detalhada do processo se torna impraticável dada a complexidade do mesmo. Assim, a literatura abrange principalmente os fenômenos difusivos e convectivos em partículas esféricas, de maneira simplificada e fornece soluções analíticas para os problemas (TORO; R.; CUELLAR, 2009). Estes fenômenos são descritos pelas equações da continuidade, neste caso, em coordenadas esféricas, conforme mostrado na Equação (1). Tal equação pode ser simplificada em relação aos termos difusivos, convectivos ou reacionais de acordo com as hipóteses assumidas (CREMASCO, 1998).

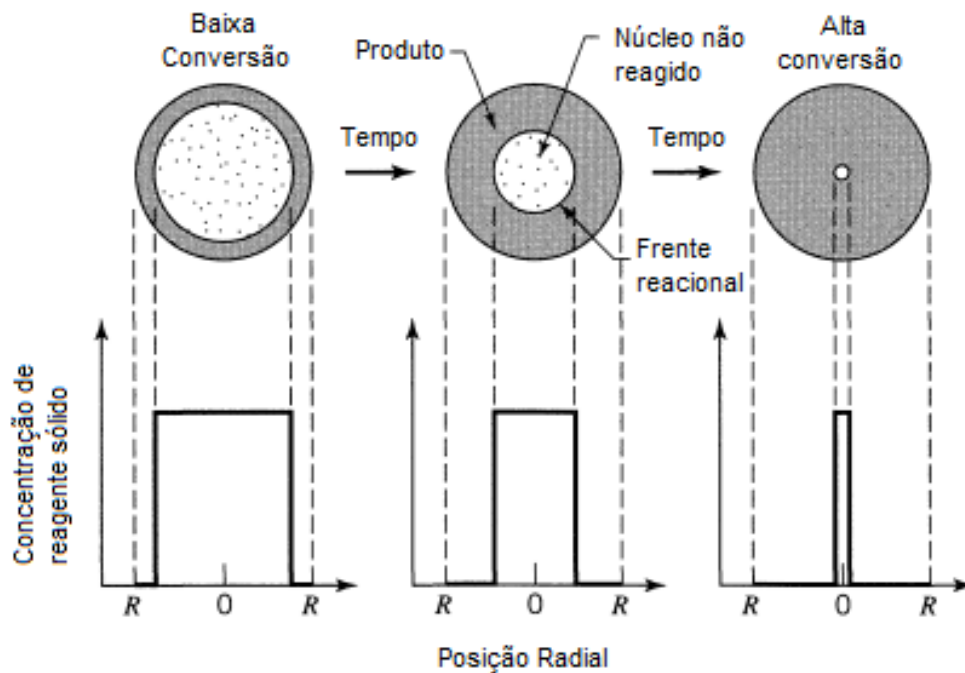
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(u_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + \frac{u_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \phi} \right) = D_A \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right] + R_A''' \quad (1)$$

Segundo Crank (1975) o meio no qual as partículas estão inseridas pode ser definido como infinito ou finito. No primeiro caso o volume do meio reacional é muito grande se comparado à redução da concentração do soluto. Assim, o efeito do fenômeno convectivo poderia ser desprezado. No segundo caso, a variação da concentração do soluto no meio é relevante, e deve ser considerada na modelagem.

As partículas do copolímero no meio reacional podem apresentar dois comportamentos: redução no tamanho da partícula conforme a camada superior de produto é formada e liberada no meio ou tamanho constante ao longo da reação.

No primeiro caso, a difusão e a reação ocorre de forma progressiva em toda a superfície interna da partícula. No segundo caso, difunde-se, formando um núcleo não reagido. No geral, todas essas hipóteses podem acontecer simultaneamente, porém sempre há uma que é predominante e então assumida como controladora do processo (LEVENSPIEL, 1999).

Figura 4 - Conversão da partícula no modelo de núcleo não reagido.



Fonte: Adaptado de LEVENSPIEL (1999).

Segundo Toro e Rodrigo (2009), as partículas de S-DVB, durante o processo de sulfonação, seguem o comportamento chamado de reação com formação de núcleo não reagido. Neste caso as partículas não diminuem de tamanho, a reação inicia na superfície da partícula, a difusão ocorre e a frente reacional se move ao longo do raio da partícula formando uma camada de produto inerte. Ao mesmo tempo, a camada de núcleo não reagido diminui com o andamento da reação, o processo é exemplificado na Figura 4 (LEVENSPIEL, 1999).

O modelo do núcleo não reagido sugere que existem três formas que podem governar a evolução da reação e determinar sua taxa. A difusão do meio reacional para a superfície da partícula (fenômeno convectivo), a difusão através da camada de produto formada ou a reação na superfície do núcleo não reagido

(CRANK, 1975; LEVENSPIEL, 1999; TORO; R.; CUELLAR, 2009).

Com base no modelo do núcleo não reagido, Smith desenvolveu um modelo que leva em consideração todos os fenômenos que podem governar a reação, de acordo com a Equação (2). Para os casos em que um ou outro fenômeno é desprezível pode-se desconsiderar a respectiva parcela na equação (SMITH, 1970).

$$t' = \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \left\{ 1 + \frac{Y_1 Y_2}{3} \left[\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + r_c + 1 \right] + \frac{Y_2}{6} \left[\left(\frac{r_c}{R} + 1\right) - 2 \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \right] \right\} \quad (2)$$

$$Y_1 = \frac{D_A}{k_m R}$$

$$Y_2 = \frac{KR}{D_A}$$

R = Raio da partícula (cm)

t' = Tempo adimensional

Weaver e Carta (1996) estudaram o comportamento de adsorção de proteína em resinas catiônicas de estireno-divinilbenzeno e chegaram à conclusão que a difusão externa no filme que reveste a partícula tem um papel importante, e com isso desenvolveram seus modelos baseados no estado pseudo-estacionário e considerando o meio como finito.

Crank (1975) desenvolveu os modelos para difusão em partículas esféricas em regime transiente. Helffrich e Plesset (1958) adicionaram um coeficiente de interdifusão ao modelo, visto que, no caso das sulfonações, a água pode exercer um papel significativo no coeficiente de difusão.

Neste trabalho o modelo apresentado como núcleo não reagido por Smith, 1970 foi reformulado e adaptado para a reação de sulfonação de partículas estirênicas (conforme descrito no item 4.10) de forma que fosse possível prever esta reação em específico e seus devidos coeficientes cinéticos, difusionais e energia de ativação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planejamento de experimentos

Os experimentos seguiram o planejamento Taguchi L9 (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010) com o objetivo de encontrar as composições e temperaturas que oferecem uma menor perda de massa do suporte polimérico e maior capacidade de troca iônica. A matriz experimental utilizada para as partículas de EGDMA é exibida na Tabela 3, a mesma matriz experimental foi utilizada para o TEGDMA e os experimentos foram nomeados de TEG1 até TEG9. Os fatores variáveis foram as composições na síntese do polímero, além da temperatura na sulfonação.

Tabela 3 - Matriz experimental utilizada na polimerização e sulfonação de PS-EGDMA

Experimento	Etapa de polimerização ^a			Etapa de Sulfonação
	Y _m	Y _{dma}	Y _{tol}	Temperatura (°C)
EG1	0,3	0,1	0,4	50
EG2	0,3	0,3	0,5	65
EG3	0,3	0,5	0,6	80
EG4	0,4	0,1	0,5	80
EG5	0,4	0,3	0,6	50
EG6	0,4	0,5	0,4	65
EG7	0,5	0,1	0,6	65
EG8	0,5	0,3	0,4	80
EG9	0,5	0,5	0,5	50

Fonte: Próprio do autor.

Nota: ^a Composição na fase orgânica.

Y_m: Fração monomérica na fase orgânica.

Y_{dma}: Fração de agente reticulante na mistura monomérica.

Y_{tol}: Fração de tolueno na mistura de solventes.

Experimentos realizados com agitação de 355 rpm.

Os experimentos foram analisados seguindo o método de Taguchi e também através da superfície de resposta com o auxílio software Minitab 17[®]. Os resultados do plano experimental foram discutidos na seção Resultados e discussões e conduziram a condições ótimas de operação, as quais foram testadas experimentalmente. A Tabela 4 apresenta estas condições. Neste caso o

experimento EG10 refere-se a resposta conforme análise de Taguchi e EG11 ao modelo da superfície de resposta sugerido pelo software Minitab 17®.

Tabela 4 - Composição das sulfonações no ponto ótimo.

Experimento	Y_m	Y_{dma}	Y_{tol}	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)
EG10	0,4	0,3	0,5	57,5	355
EG10.1	0,4	0,3	0,5	57,5	175
EG11	0,4	0,4	0,5	57,5	175
TEG10	0,3	0,3	0,5	65	175
TEG11	0,3	0,3	0,5	70	175

Fonte: Próprio do autor.

Nota: Y_m : Fração monomérica.

Y_{dma} : Fração de agente reticulante na mistura monomérica.

Y_{tol} : Fração de tolueno na mistura de solventes.

As temperaturas e composições foram escolhidas conforme literatura e baseado em experimentos preliminares realizados em banho termostatizado.

4.2 Produção das partículas poliméricas

As reações de polimerização foram conduzidas em reator encamisado de 1 L equipado com agitador a temperatura de 80°C e agitação de 350 rpm. A polimerização foi feita em suspensão aquosa contendo 1% de álcool polivinílico com 15% (volume) de fase orgânica (Estireno, reticulante, tolueno e heptano). Foi adicionado 1% de iniciador peróxido de benzoíla (BPO) em relação à fase orgânica e a reação foi conduzida por 6 h. As composições utilizadas de monômero e solventes foram planejadas segundo experimento de Taguchi L9 e foram exibidas na Tabela 3.

4.3 Sulfonação das partículas poliméricas

A sulfonação seguiu o procedimento amplamente descrito na literatura para partículas de S-DVB (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2004; HOLBOKE; PINNELL, 1989; TORO; RODRIGO; CUELLAR, 2008). Em um reator de 1 L encamisado mantido sob agitação constante foram colocados 200 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%). A temperatura foi ajustada conforme as Tabelas 3 e 4 de

acordo com a composição do polímero a ser sulfonado. Assim que a temperatura do ácido atingiu o valor planejado, 5 g de resina polimérica, previamente seca em estufa à 50°C foi adicionada no reator iniciando a reação. Amostras de 30 mL foram retiradas nos tempos de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos e foram colocadas imediatamente em banho de gelo com o objetivo de parar a reação. Todas as amostras foram diluídas lentamente em água destilada mantidas em banho de gelo. A diluição foi feita até completar aproximadamente 1 L. A solução foi filtrada com o auxílio de uma bomba de vácuo e as partículas sulfonadas foram encaminhadas para estufa onde foram secas à 50°C até massa constante.

4.4 Catálise heterogênea

As partículas sulfonadas de PS-EGDMA e PS-TEGDMA foram utilizadas como catalisador na catálise heterogênea para produção de Éster e comparadas com os resultados de catálise utilizando a resina comercial de DVB Amberlyst 36, cujos experimentos foram realizados sob as mesmas condições. As reações foram conduzidas em reator encamisado de 1L com agitação de 355 rpm no qual foi adicionado ácido acético e álcool isoamílico na razão 1,5. Temperatura e quantidade de catalisador foram variadas conforme a Tabela 5. A reação foi conduzida por 2 horas e alíquotas foram coletadas nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. As alíquotas foram filtradas para separação do catalisador, a solução filtrada foi titulada com NaOH 2M para determinar a conversão na esterificação.

Tabela 5 - Condições experimentais da esterificação.

Experimento	Tipo de resina	Catalisador (%)	Temperatura (°C)
CEG1	PSEGDMA	0,10	80,00
CEG2	PSEGDMA	0,10	70,00
CEG3	PSEGDMA	0,30	70,00
CEG4	PSEGDMA	0,30	80,00
CTEG1	PSTEGDMA	0,10	80,00
CTEG2	PSTEGDMA	0,10	70,00
CTEG3	PSTEGDMA	0,30	70,00
CTEG4	PSTEGDMA	0,30	80,00

Continua

Conclusão

Experimento	Tipo de resina	Catalisador (%)	Temperatura (°C)
A1	Amberlyst 36	0,10	80,00
A2	Amberlyst 36	0,10	70,00
A3	Amberlyst 36	0,30	70,00
A4	Amberlyst 36	0,30	80,00

Fonte: Próprio do autor.

4.5 Determinação da granulometria das partículas

As partículas poliméricas foram peneiradas com o auxílio de um sistema vibratório da marca Spencer Scientific®, utilizando peneiras metálicas com mesh de 28, 65 e 80 Tyler. A amostra de polímero foi depositada no prato de menor mesh (maior diâmetro) e peneirada sob agitação no nível 8,5 do equipamento por 5 min. Após este tempo as massas em cada prato foram aferidas para determinar a distribuição de tamanho de partículas das amostras a serem sulfonadas.

4.6 Determinação da capacidade de troca iônica

A determinação da capacidade de troca iônica seguiu o método descrito na literatura para caracterização de partículas de resinas S-DVB (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2004). Em uma amostra de 0,5 g de polímero sulfonado e seco foram adicionados 8 mL de ácido nítrico 1 M. A amostra foi mantida em repouso por 4 h. Então, as partículas foram filtradas e secas em estufa até massa constante. Após este procedimento a massa foi aferida novamente e 25 mL de NaOH (0,1 M) foram adicionados. Novamente as partículas foram deixadas em descanso, desta vez, por uma noite. 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 das partículas em meq/g conforme a Equação (3).

$$Q = N_{HCl} \frac{V_{NaOH} - V_t}{m_s} \quad (3)$$

Sendo:

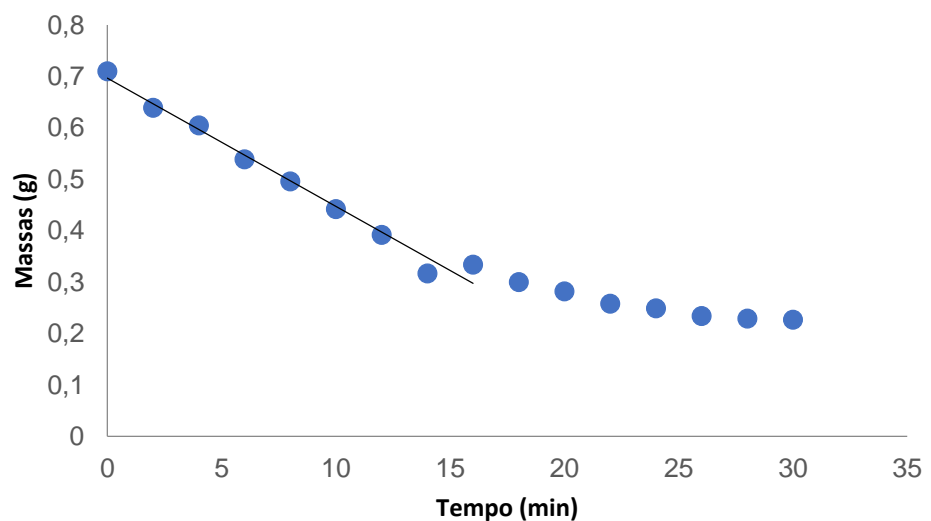
Q Capacidade de troca iônica (meq/g)

- N_{HCl} Normalidade da solução de HCl (N)
 V_{NaOH} Volume de NaOH utilizado (mL)
 V_t Volume titulado de HCl
 m_s Massa de polímero seco (g)

4.7 Determinação do Índice de intumescimento

O índice de intumescimento determina a quantidade de vezes que a massa de gel intumescido é maior que a massa de gel seco. Nesta caracterização 0,2 g de polímero seco foi intumescido com 10 mL de THF. Após 24 h, o polímero intumescido foi colocado sobre a superfície de uma folha de papel alumínio e sua massa foi medida ao longo do tempo. Quando a massa do excesso de solvente evapora obtém-se a massa de polímero intumescido através da regressão linear dos pontos massa por tempo conforme Figura 5. Assumiu-se um perfil linear do tempo zero até o ponto em que se obtém um R^2 menor que 0,99. A partir daí considera-se que o perfil deixa de ser linear, e, portanto, este é o ponto de equilíbrio que fornece o valor da massa intumescida (m_{int}). A amostra é levada para secar em estufa à 50°C até massa constante e o cálculo do índice de intumescimento é realizado conforme Equação (4).

Figura 5 - Gráfico do cálculo do índice de intumescimento



Fonte: Próprio do autor

$$I = \frac{m_{int}}{m_s} \quad (4)$$

Sendo:

I Índice de intumescimento

m_{int} Massa de polímero intumescido (g)

m_s Massa de polímero seco (g)

4.8 Determinação da densidade aparente.

A densidade aparente foi aferida pelo método do cilindro graduado adaptado (ASTM D1895-96, 2010; COUTINHO; REZENDE; SOARES, 2006). Cerca de 0,3 g de polímero foram colocados em uma proveta de 10 mL e compactados levemente com um bastão de vidro. Foi feita a leitura do volume e a aferição da massa do polímero. A densidade aparente foi calculada através da relação massa por volume.

4.9 Determinação do volume fixo de poros

O volume fixo de poros foi determinado através do método de captação de água adaptado, descrito na literatura (COUTINHO; RABELO, 1987). Amostras de aproximadamente 0,5 g de polímero previamente secas foram lavadas com água destilada e colocadas em tubos plásticos presas por um papel de filtro. Os tubos foram centrifugados na velocidade 5 da centrífuga da marca QUIMIS® por 40min. As massas foram aferidas após a centrifugação. As partículas foram lavadas com metanol até a eluição de 5 mL, lavadas com água e centrifugadas da mesma forma que descrito anteriormente. 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.

4.10 Determinação da variação de massa

A variação de massa das partículas ao término da reação de sulfonação foi calculada dividindo-se a massa de polímero sulfonado pela massa inicial de

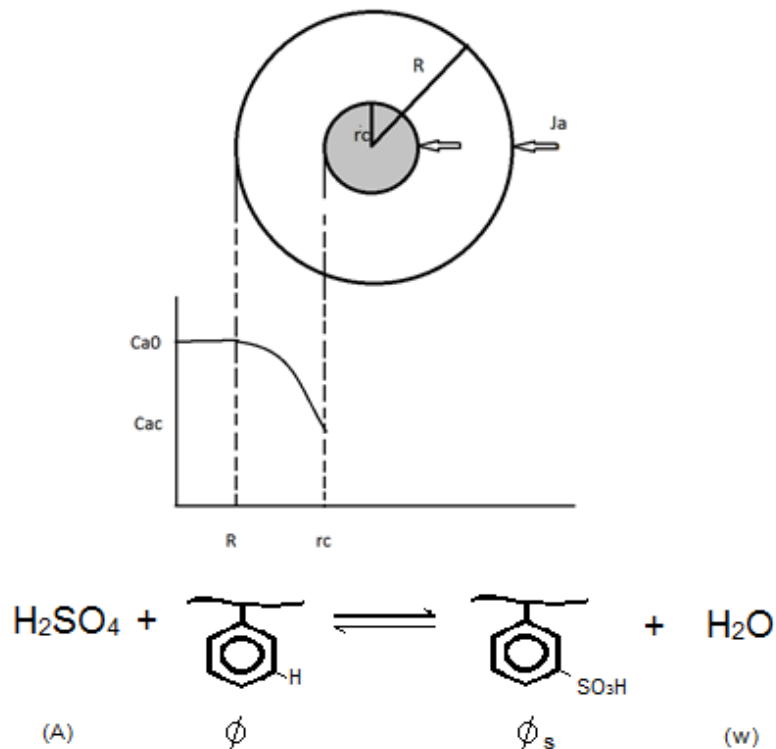
polímero alimentada no processo de sulfonação, ambas após as respectivas etapas de secagem.

4.11 Parte matemática

A modelagem matemática foi realizada através do balanço material diferencial das espécies envolvidas aplicado a coordenadas esféricas.

Pode ser considerado que, para a reação de sulfonação, há a formação de um núcleo não reagido na partícula. A concentração de ácido sulfúrico no meio, C_{A0} , é igual à concentração na superfície da partícula. A concentração na superfície do núcleo não reagido, C_{Ac} , decai à medida que seu raio diminui, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Núcleo não reagido e o perfil de concentração assumido no modelo matemático



Fonte: Próprio do autor

Além disso, as seguintes hipóteses foram assumidas:

- a) partículas esféricas;
- b) fluxo difusivo apenas na direção radial;
- c) regime permanente é atingido a cada instante do processo;
- d) fluxo convectivo desprezível;

- e) reação irreversível e de primeira ordem em relação ao ácido sulfúrico;
- f) coeficiente de partição sólido/líquido igual à 1 para todos os componentes;
- g) fase líquida homogênea.

Com estas hipóteses simplificadoras, a equação da continuidade para coordenadas esféricas pode ser simplificada conforme mostrado na Equação (5).

$$D_A \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (5)$$

A Equação (5) foi integrada duas vezes e, através das hipóteses adotadas, a Equação (6) e suas condições de contorno, mostradas na Figura 6, foram obtidas.

$$C_A = \frac{-c_1}{r} + c_2 \quad (6)$$

Sendo:

$$\text{C. C. 1 } r = r_c; C_A = C_{Ac}$$

$$\text{C. C. 2 } r = R; C_A = C_{A0}$$

Aplicando as condições de contorno na Equação (6), encontram-se os valores das constantes c_1 e c_2 . Então, a equação que descreve a variação da concentração de A com o raio da partícula é mostrada a seguir.

$$C_A = (C_{A0} - C_{Ac}) \frac{\left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right]}{\left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right]} + C_{Ac} \quad (7)$$

Considerando-se que, na superfície do núcleo não reagido, o fluxo de A, definido pela lei de Fick, Equação (8), é igual ao consumo de A, obtém-se a equação 9, como segue.

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=r_c} \quad (8)$$

$$J_A = -KC_{Ac} = -D_A \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=r_c} \quad (9)$$

Tomando-se a derivada da Equação (7) com $r \rightarrow r_c$, obtém-se:

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \left((C_{A0} - C_{Ac}) \left[\frac{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}} \right] + C_{Ac} \right) \quad (10)$$

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=r_c} = \frac{C_A - C_{A0}}{r_c \left(1 - \frac{r_c}{R} \right)} \quad (11)$$

Substituindo a Equação (11) na Equação (9) e realizando alguns rearranjos obtém-se a Equação (12).

$$C_{Ac} = \frac{D_A C_{A0}}{D_A + K r_c \left[1 - \frac{r_c}{R} \right]} \quad (12)$$

Sendo a quantidade de ácido consumida na mesma proporção que a quantidade de anéis aromáticos, o balanço molar do ácido sulfúrico e dos sítios podem ser igualados Equações (14) e (15). Considera-se que f representa a fração mássica de anéis por massa de partícula, conforme descrito na Equação (13).

$$f = \frac{m_\phi}{m_p} = \frac{N_\phi M_\phi}{m_p} \quad (13)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_\phi}{dt} = \frac{1}{M_\phi} \frac{dm_\phi}{dt} = \frac{1}{M_\phi} f \frac{dm_p}{dt} = \frac{f \rho d (4/3 \pi r_c^3)}{M_\phi dt} \quad (14)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_\phi}{dt} = \frac{f \rho (4 \pi r_c^2)}{M_\phi} \frac{dr_c}{dt} \quad (15)$$

Fazendo-se o balanço molar:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4 \pi r_c^2 K C_{Ac} \quad (16)$$

Substituindo-se (12) e (15) em (16):

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{M_\phi}{f\rho} \frac{KD_A C_{A0}}{D_A - Kr_c \left[1 - \frac{r_c}{R}\right]} \quad (17)$$

Após os devidos rearranjos, a Equação (17) pode ser integrada de forma simples obtendo-se a equação final do modelo matemático (18), que fornece o raio do núcleo em função do tempo.

$$\frac{-K}{2D_A}(r_c^2 - R^2) + \frac{K}{3RD_A}(r_c^3 - R^3) - (r_c - R) = \frac{KC_{A0}M_\phi}{fp}t \quad (18)$$

É possível relacionar a conversão experimental de anéis aromáticos com os raios inicial e do núcleo não reagido conforme as equações a seguir.

$$X_\phi = \frac{(V_{NaOH} - V_t)N_{HCl}}{\frac{m_{pf}}{M_\phi}} \quad (19)$$

$$X_\phi = \frac{m_{\phi i} - m_{\phi f}}{m_{\phi i}} = \frac{\rho_{\phi i}V_i - \rho_{\phi f}V_f}{\rho_{\phi i}V_i} = \frac{R^3 - r_{cexp}^3}{R^3} \quad (20)$$

Isolando r_{cexp} :

$$r_{cexp} = R(1 - X_\phi)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

Através das Equações (18) e (21), é possível ajustar o modelo (r_c) aos dados experimentais (r_{cexp}). A conversão foi relacionada com os valores titulados para obtenção da capacidade de troca iônica conforme Equação (19) para que o r_{cexp} (raio do núcleo não reagido calculado experimentalmente) fosse encontrado. Assim, a constante de velocidade de reação (K) e o coeficiente de difusão do ácido sulfúrico na partícula (D_A) foram os parâmetros ajustáveis do presente modelo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados das caracterizações do polímero

As partículas de Poli(estireno-co-EGDMA) e Poli(estireno-co-TEGDMA) foram caracterizadas conforme descrito na seção materiais e métodos e os resultados para o índice de intumescimento, densidade aparente, raio médio das partículas e volume fixo de poros foram consolidados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados consolidados das caracterizações das partículas antes da sulfonação.

Experimento	Y_m	Y_{dma}	Y_{tol}	Índice de Intumescimento	Densidade aparente (g/cm ³)	Volume Fixo de Poros (cm ³ /g)	Raio médio (cm)
EG1	0,3	0,1	0,4	1,944	0,440	-	0,0260
EG2	0,3	0,3	0,5	1,549	0,282	0,712	0,0150
EG3	0,3	0,5	0,6	1,659	0,221	0,891	0,0200
EG4	0,4	0,1	0,5	1,409	0,413	-	0,0180
EG5	0,4	0,3	0,6	2,067	0,339	0,342	0,0240
EG6	0,4	0,5	0,4	3,037	0,258	0,894	0,0120
EG7	0,5	0,1	0,6	1,720	0,546	-	0,0120
EG8	0,5	0,3	0,4	1,283	0,405	-	0,0100
EG9	0,5	0,5	0,5	1,146	0,267	0,279	0,0280
TEG1	0,3	0,1	0,4	1,895	0,470	0,432	0,0099
TEG2	0,3	0,3	0,5	2,251	0,212	0,845	0,0129
TEG3	0,3	0,5	0,6	1,635	0,220	0,887	0,0158
TEG4	0,4	0,1	0,5	2,830	0,266	0,692	0,0144
TEG5	0,4	0,3	0,6	1,285	0,467	0,584	0,0135
TEG6	0,4	0,5	0,4	1,517	0,247	0,637	0,0116
TEG7	0,5	0,1	0,6	1,517	0,484	0,590	0,0117
TEG8	0,5	0,3	0,4	1,311	0,407	0,526	0,0091
TEG9	0,5	0,5	0,5	1,267	0,443	0,458	0,0279

Fonte: Próprio do autor.

5.1.1 Índice de Intumescimento

Os índices de intumescimento das partículas de PS-EGDMA variaram entre 1,146 para o experimento EG9 até 3,037 para o experimento EG6, enquanto para as partículas de PS-TEGDMA variaram entre 1,267 para o experimento TEG9 e

2,830 para o experimento TEG4. O intumescimento médio foi de $1,750 \pm 0,564$ e $1,723 \pm 0,524$, para EG e TEG respectivamente evidenciando que a mudança do agente reticulante não alterou significativamente a capacidade de intumescimento das partículas, sendo a partícula de PS-EGDMA ligeiramente mais intumescida pelo solvente.

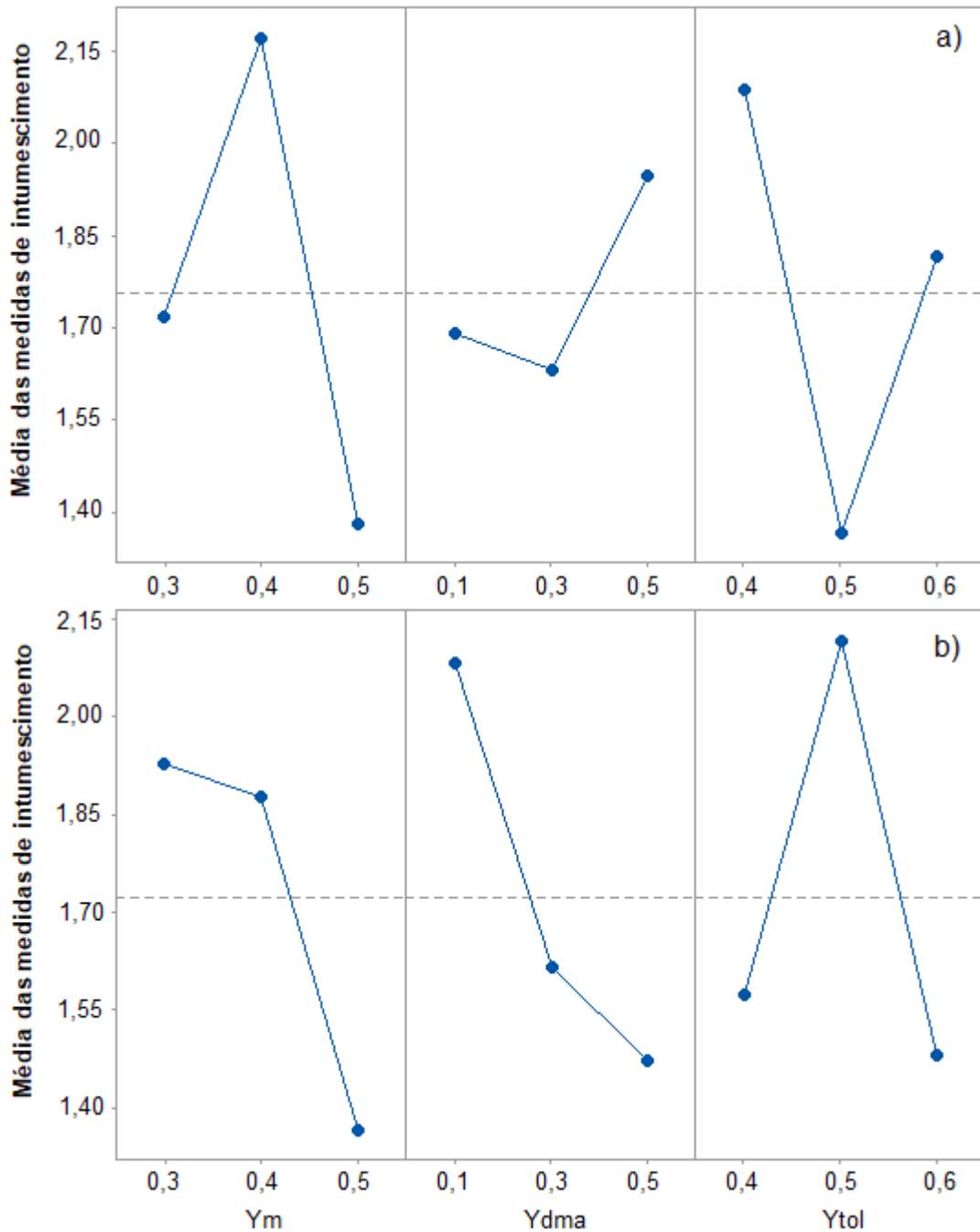
Os efeitos dos fatores da composição do polímero no resultado do intumescimento foram avaliados através da análise de variância (Tabela 7). Verificou-se que os fatores mais relevantes no resultado do índice de intumescimento para as partículas de PS-EGDMA são a fração monomérica e a fração de solvente, enquanto para a PS-TEGDMA são fração de agente reticulante e fração de solvente. Porém, apenas para as TEGs, os fatores mostram-se significativos ($F > 2$). Este resultado mostra que é possível variar as composições de EGDMA sem alterar significativamente o índice de intumescimento das partículas. Assim, o controle do processo de produção destas partículas se torna mais fácil nos casos em que os índices de intumescimento desejados estão dentro da faixa obtida.

Tabela 7 - Análise de variância para o índice de intumescimento

Reticulante	Fonte de Variação	SQ	GL	SMQ	F
EG	Y_m	0,9386	2	0,47	1,46
	Y_{dma}	0,1676	2	0,08	0,26
	Y_{tol}	0,7941	2	0,40	1,23
	Erro	0,6439	2	0,32	-
TEG	Y_m	0,5808	2	0,29	1,93
	Y_{dma}	0,6058	2	0,30	2,01
	Y_{tol}	0,7085	2	0,35	2,35
	Erro	0,3008	2	0,15	-

Fonte: Próprio do autor

Figura 7 - Efeito dos fatores no índice de intumescimento.



Fonte: Próprio do autor

Nota: a) Partículas de PS-EGDMA

b) Partículas de PS-TEGDMA

Através do gráfico dos efeitos principais em relação à média (Figura 7) é possível notar o comportamento do índice de intumescimento com a variação dos fatores da composição. Um aumento na fração de agente reticulante tende a tornar as estruturas mais rígidas e menos inchadas em solvente. Porém, para as partículas de PS-EGDMA observa-se que, a partir de $Y_{dma} = 0,3$ houve um aumento

no índice de intumescimento das partículas, enquanto que, para as partículas de PS-TEGDMA, este ponto de mínimo não foi observado na faixa de valores estudada. No entanto, a curva de Y_{dma} na Figura 7b ficou menos acentuada entre 0,3 e 0,5, sugerindo uma possível estabilização ou aumento à partir de valores mais altos. Estes comportamentos mostram que, provavelmente há uma competição de efeitos, pois o aumento do reticulante aumenta a rigidez até certo ponto. A partir deste ponto, mais reticulante pode estar aumentando a heterogeneidade no processo de polimerização, aumentando o volume de poros, e, conseqüentemente, retendo mais solvente.

Segundo Okay (2000) e Coutinho (1994), o volume fixo de poros influencia na capacidade de intumescimento do polímero pois os poros são preenchidos pelo solvente em questão. Assim, mesmo nas partículas de TEGDMA que não apresentaram aumento do intumescimento acima de 30%, o efeito pode vir a acontecer para dosagens maiores, visto que áluns copolímeros como o S-DVB apresentam aumento do volume de poros somente a partir de 60% de agente reticulante em sua composição (OKAY, 2000).

É possível observar que a fração de tolueno teve comportamento inverso para cada partícula, não havendo uma tendência definida. O mesmo fato foi observado por Rabelo e Coutinho (1994) para as partículas de DVB. Segundo a autora, é possível notar uma tendência de aumento no índice de intumescimento com o aumento da fração de tolueno apenas para frações de solvente acima de 75%. Abaixo disso as partículas não apresentam uma tendência clara no comportamento, o que corrobora os resultados deste estudo.

5.1.2 Volume Fixo de Poros

Os experimentos EG1, EG4, EG7 e EG8 apresentaram um volume de poros insignificante, sendo que a média do volume de poros das partículas reticuladas com EGDMA ficou em torno de $0,3463 \pm 0,3896 \text{ g/cm}^3$. Nas partículas de PS-TEGDMA, o valor médio de volume de poros foi de $0,6279 \pm 0,1494 \text{ g/cm}^3$. Volumes de poros desta ordem para partículas de S-DVB são encontrados na literatura quando a síntese do polímero é feita na presença de solventes como tolueno (OKAY, 2000; TORO; CUELLAR, 2011).

Através da análise de variância foi possível observar que, apenas nos

experimentos com partículas reticuladas com EGDMA, os fatores apresentaram significância na variação do volume de poros, sendo o único fator significativo o Y_{dma} , conforme mostra a Tabela 8. No caso do TEGDMA, a variação dos fatores não alterou significativamente o volume de poros da partícula ocasionando baixa dispersividade de volume de poros.

Tabela 8 - Análise de variância para o volume fixo de poros

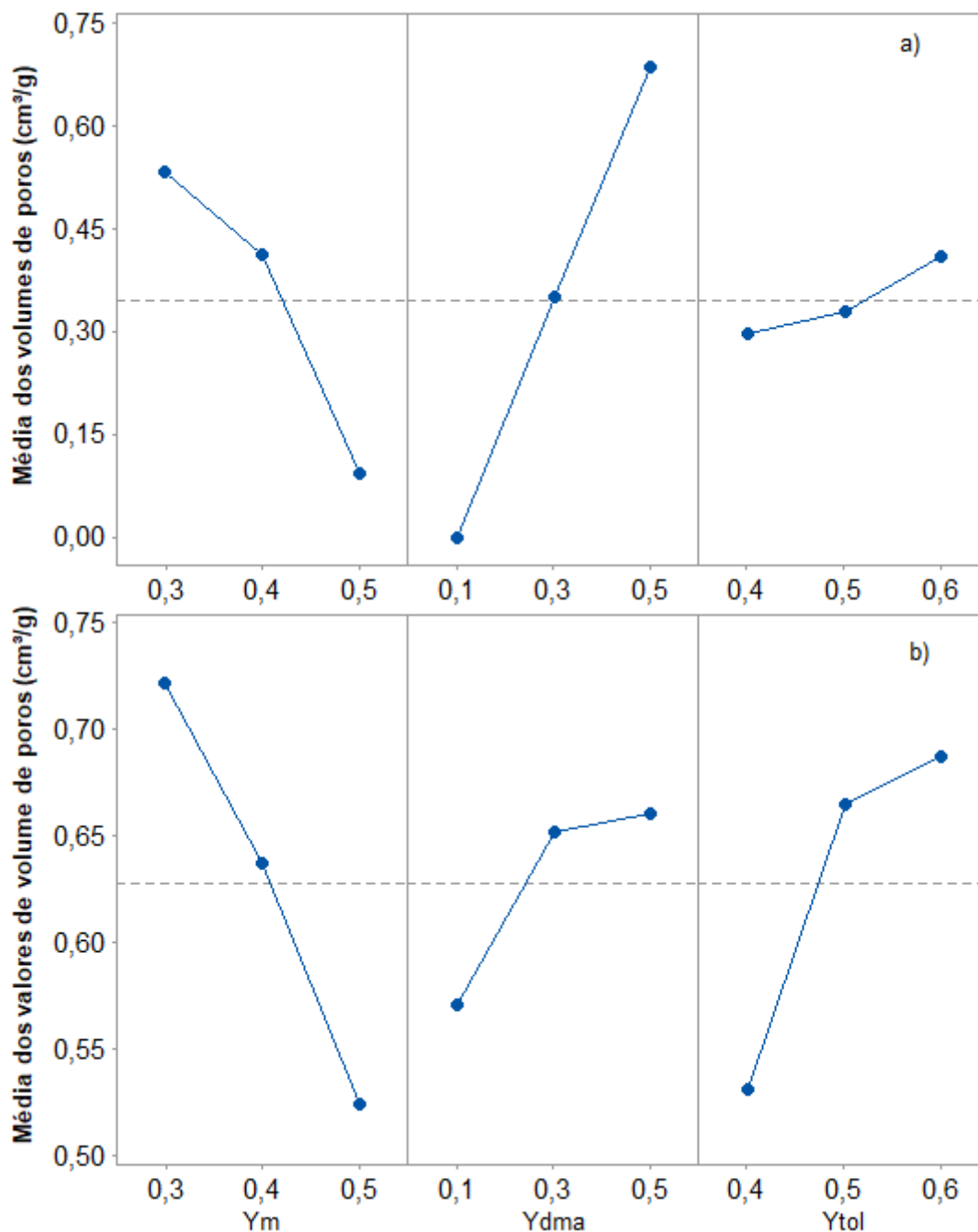
Reticulante	Fonte de Variação	SQ	GL	SMQ	F
EG	Y_m	0,3114	2	0,16	1,80
	Y_{dma}	0,7100	2	0,36	4,11
	Y_{tol}	0,0202	2	0,01	0,12
	Erro	0,1729	2	0,09	-
TEG	Y_m	0,0584	2	0,03	0,08
	Y_{dma}	0,0145	2	0,01	0,02
	Y_{tol}	0,0424	2	0,02	0,06
	Erro	0,7435	2	0,37	-

Fonte: Próprio do autor

O volume de poros aumentou com o aumento de Y_{dma} em ambos os agentes reticulantes. Segundo Okay (2000), este comportamento pode variar conforme o tipo do copolímero sintetizado e a quantidade de monômero utilizado e está relacionado com a diferença de solubilidade entre monômero, reticulante e solvente. Por exemplo, o S-DVB tem comportamento crescente de volume de poros até 60% de reticulante enquanto para copolímeros de 1,2 - Hidroxietil-metacrilato-etileno-glicol dimetacrilato (HEMA-EGDMA) é crescente até 20%. Como os parâmetros de solubilidades do EGDMA, TEGDMA, poliestireno e tolueno são próximos, o comportamento esperado deve ser parecido com o do S-DVB, o que explica o comportamento observado no gráfico da Figura 8.

Além disso, é interessante notar que este aumento no volume de poros com o aumento do agente reticulante sustenta a competição de efeitos que gera o aumento do índice de intumescimento a partir de 30% de EG ou TEG

Figura 8 - Efeito dos fatores sobre as médias de volume fixo de poros



Fonte: Próprio autor

Nota: a) Partículas de PS-EGDMA.

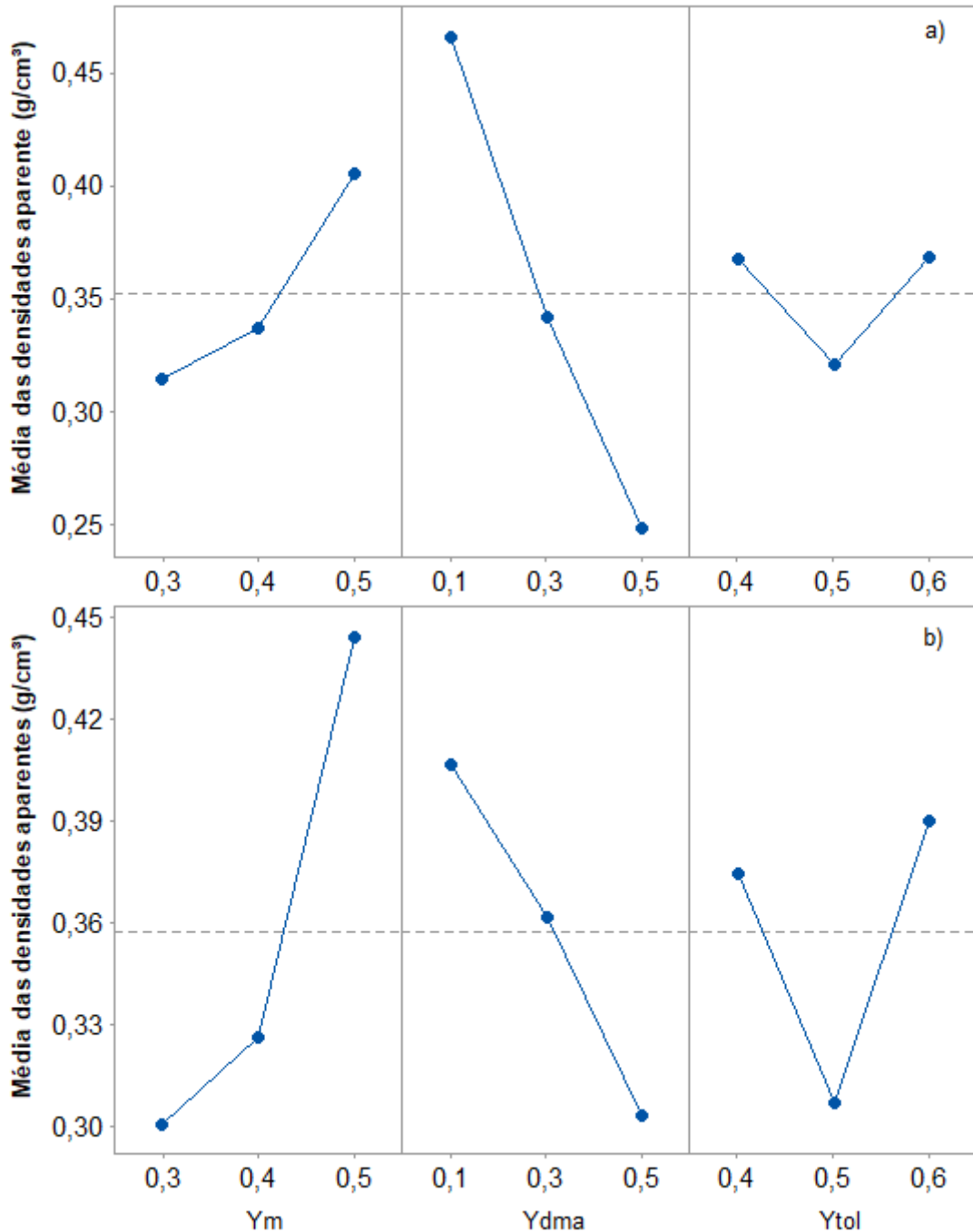
b) Partículas de PS-TEGDMA.

5.1.3 Densidade aparente

A densidade aparente média das partículas foi de $0,35237 \pm 0,10618 \text{ g/cm}^3$ e $0,35721 \pm 0,11783 \text{ g/cm}^3$ para os experimentos com PS-EGDMA e PS-TEGDMA respectivamente. Avaliando-se os efeitos dos fatores sobre a densidade aparente,

todos se mostram significativos no caso da EG e nenhum foi significativo no caso da TEG, Tabela 9. Os fatores mais relevantes, nestes casos, foram o Y_{dma} e Y_m .

Figura 9 - Efeito dos fatores sobre a densidade aparente



Fonte: Próprio autor

Nota: a) Experimentos com PS-EGDMA

b) experimentos com PS-TEGDMA

Observando-se a Figura 9, à medida que se aumenta a fração monomérica aumenta-se também a densidade aparente e à medida que se aumenta a

quantidade de reticulante diminui-se a densidade aparente. Este comportamento é observado para os dois agentes reticulantes utilizados nos experimentos.

O Aumento da fração monomérica (Y_m) gera cadeias principais maiores e, conseqüentemente, partículas mais densas enquanto que o aumento do Y_{dma} pode gerar partículas mais porosas e, conseqüentemente, com menor densidade, justificando os dados obtidos (COUTINHO; RABELO, 1987; OKAY, 2000).

Tabela 9 - Análise de variância para a densidade aparente

Reticulante	Fonte de Variação	SQ	GL	SMQ	F
EG	Y_m	0,0136	2	0,01	31,88
	Y_{dma}	0,0717	2	0,04	167,71
	Y_{tol}	0,0045	2	0,01	10,50
	Erro	0,0004	2	0,01	-
TEG	Y_m	0,0353	2	0,02	0,74
	Y_{dma}	0,0161	2	0,01	0,34
	Y_{tol}	0,0117	2	0,01	0,25
	Erro	0,0478	2	0,02	-

Fonte: Próprio do autor

É interessante observar que o decréscimo na densidade aparente com o aumento da fração de Y_{dma} sustenta os dados obtidos em relação ao volume de poros e índice de intumescimento, visto que, partículas menos densas provavelmente são mais porosas. Conforme discutido anteriormente, este fator também afeta o índice de intumescimento da partícula.

5.2 Resultados de variação de massa e capacidade de troca iônica

Os experimentos do presente trabalho foram conduzidos seguindo o planejamento de Taguchi com uma matriz L9, conforme descrito na seção anterior. Os resultados experimentais de capacidade máxima de troca iônica após a sulfonação das partículas de Poli(estireno-co-EGDMA) e Poli(estireno-co-TEGDMA) estão apresentados na Tabela 10.

Nota-se que a melhor variação de massa alcançada neste grupo de experimentos foi um aumento de 78,8% na massa do experimento TEG5, mostrando que, possivelmente, uma quantidade considerável de grupos sulfônicos

foi adicionada às cadeias poliméricas. Os piores resultados foram a degradação total dos experimentos EG3, EG4, EG8, TEG1 e TEG2, que não apresentaram massa suficiente para caracterização após a sulfonação, indicando que estas condições de reação podem estar causando a cisão das cadeias poliméricas.

Tabela 10 - Resultados das sulfonações de EGDMA e TEGDMA, Δ_m (%) e capacidade de troca iônica máxima.

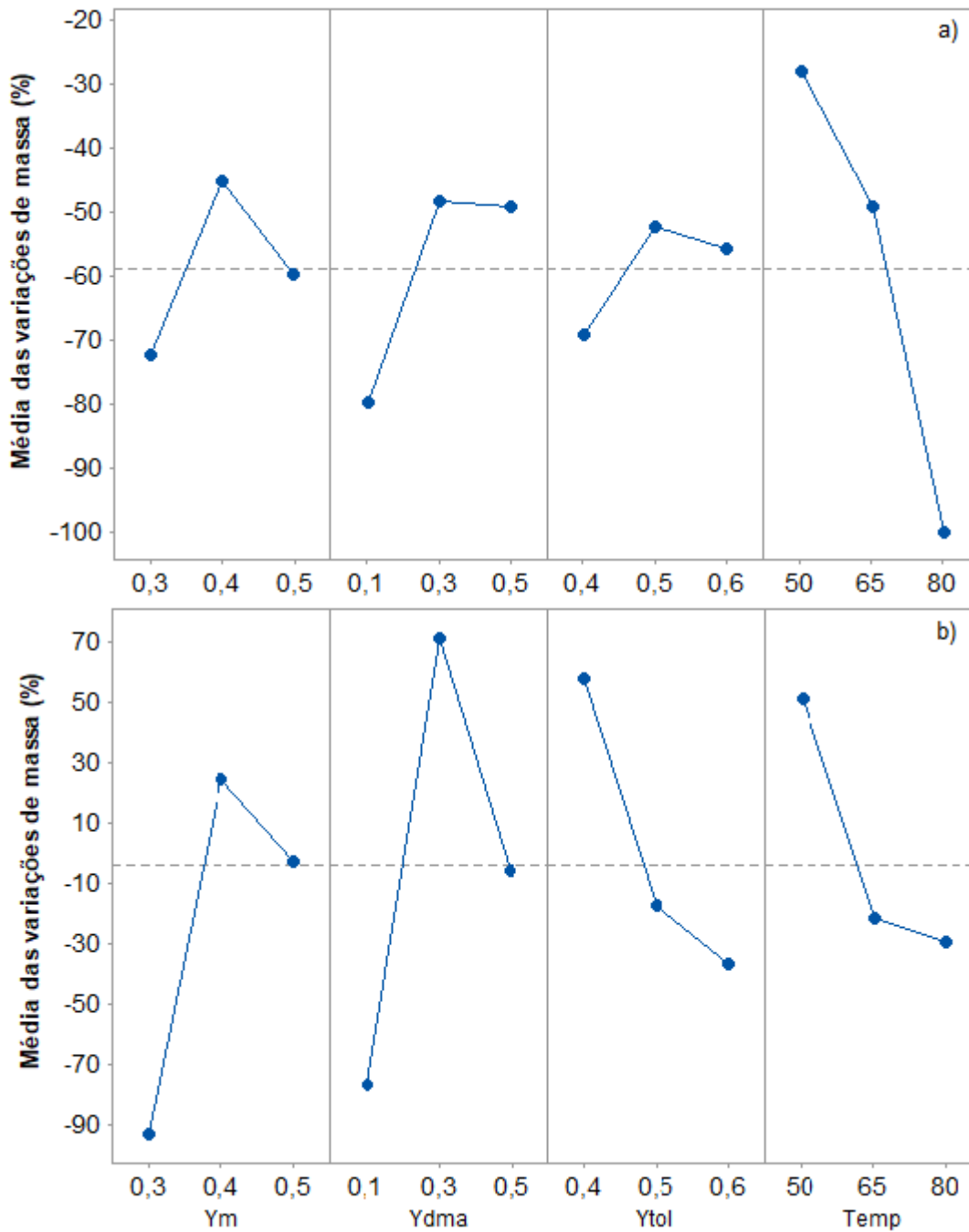
Experimento	Y_m	Y_{dma}	Y_{tol}	Temperatura (°C)	Δ_m (%)	CTI_{max} (meq/g)
EG1	0,3	0,1	0,4	50	- 71,96	0,824
EG2	0,3	0,3	0,5	65	- 44,96	4,000
EG3	0,3	0,5	0,6	80	-100,00	-
EG4	0,4	0,1	0,5	80	-100,00	-
EG5	0,4	0,3	0,6	50	+0,08	3,484
EG6	0,4	0,5	0,4	65	-35,36	3,800
EG7	0,5	0,1	0,6	65	-67,51	0,465
EG8	0,5	0,3	0,4	80	-100,00	-
EG9	0,5	0,5	0,5	50	-11,80	3,409
TEG1	0,3	0,1	0,4	50	-100,00	-
TEG2	0,3	0,3	0,5	65	-100,00	-
TEG3	0,3	0,5	0,6	80	-93,00	3,965
TEG4	0,4	0,1	0,5	80	-58,20	3,852
TEG5	0,4	0,3	0,6	50	+78,80	3,297
TEG6	0,4	0,5	0,4	65	+52,70	2,612
TEG7	0,5	0,1	0,6	65	-95,80	2,392
TEG8	0,5	0,3	0,4	80	+63,28	4,052
TEG9	0,5	0,5	0,5	50	+23,30	3,028

Fonte: Próprio do autor

Nota: Δ_m (%) variação e massa

CTI_{max} Capacidade de troca iônica máxima alcançada

As análises de variância (Tabela 11) para os resultados de variação de massa revelaram que a temperatura é o fator mais significativo no processo, apresentando uma grande variação na média para ambas as partículas avaliadas. O PS-EGDMA apresenta acentuada degradação após os 65°C chegando à degradação total das partículas nas temperaturas de 80°C enquanto o PS-TEGDMA apresenta uma tendência à estabilização, não chegando à degradação total em temperaturas altas. Mesmo assim, a variação de massa foi extremamente expressiva em relação à temperatura (Figura 10).

Figura 10 - Efeito dos fatores sobre a média dos Δ_m (%).

Fonte: Próprio do autor

Nota: a) Experimentos com EGDMA

b) Experimentos com TEGDMA

Dentre os fatores da composição do copolímero, o Y_{dma} se mostrou significativo na variação de massa das partículas de TEGDMA, conforme exibido na Tabela 11. Este resultado pode mostrar que as cadeias de reticulantes podem estar sendo atacadas e quebradas pelo ácido sulfúrico.

Tabela 11 - Análise de variância para os Δ_m (%)

Reticulante	Fonte de Variação	SQ	GL	SMQ	F
EG	Y_m	0,1112	2	0,06	2,30
	Y_{dma}	0,1956	2	0,10	4,05
	Y_{tol}	0,0483	2	0,02	1,00
	Temp	0,8274	2	0,41	17,12
	Erro	0,0000	0	-	-
TEG	Y_m	0,1559	2	0,08	0,35
	Y_{dma}	5,3132	2	2,66	11,83
	Y_{tol}	0,4491	2	0,22	1,00
	Temp	0,6814	2	0,34	1,52
	Erro	0,0000	0	-	-

Fonte: Próprio do autor

O gráfico dos fatores principais (Figura 10) mostra também que as menores perdas de massa são obtidas quando os fatores da composição estão ajustados em seus níveis intermediários, com temperatura em 50°C para o PS-EGDMA. Já para o PS-TGDMA observou-se ganho de massa com o ajuste de Y_m e Y_{dma} nos níveis intermediários, Y_{tol} no nível mais baixo, e temperatura a 50°C. Através do gráfico também fica evidente o comportamento drástico de degradação das partículas com o aumento da temperatura, evidenciando que temperaturas mais brandas são melhores para a sulfonação dos copolímeros estudados.

Os resultados para a capacidade de troca iônica máxima, também exibidos na Tabela 10, mostram que as maiores capacidades de troca iônica foram identificadas nos experimentos EG2 (4,000 meq/g) e TEG8 (4,052 meq/g), sendo que a menor capacidade possível de se medir foi para o experimento EG7 (0,465 meq/g). Segundo as análises estatísticas dos experimentos (Tabela 12), os fatores mais relevantes para a capacidade de troca iônica foram a Temperatura e o Y_{dma} .

Em relação a fração de agente reticulante, os valores de troca iônica são afetados positivamente até o ponto intermediário de ajuste do fator. Após este intervalo, existe uma queda nos valores de capacidade de troca iônica para ambas as partículas. Observa-se um aumento na capacidade de troca até a temperatura de 65°C. Como após esta temperatura todas as partículas de PS-EGDMA apresentaram degradação total, não foi possível medir a capacidade de troca iônica. Já as partículas de TEGDMA apresentaram boas capacidades de troca iônica em

temperaturas altas, mostrando que um aumento na temperatura pode influenciar positivamente. Ambos os comportamentos são mostrados nos gráficos da Figura 11.

Tabela 12 - Análise de Variância para os efeitos sobre a capacidade de troca iônica

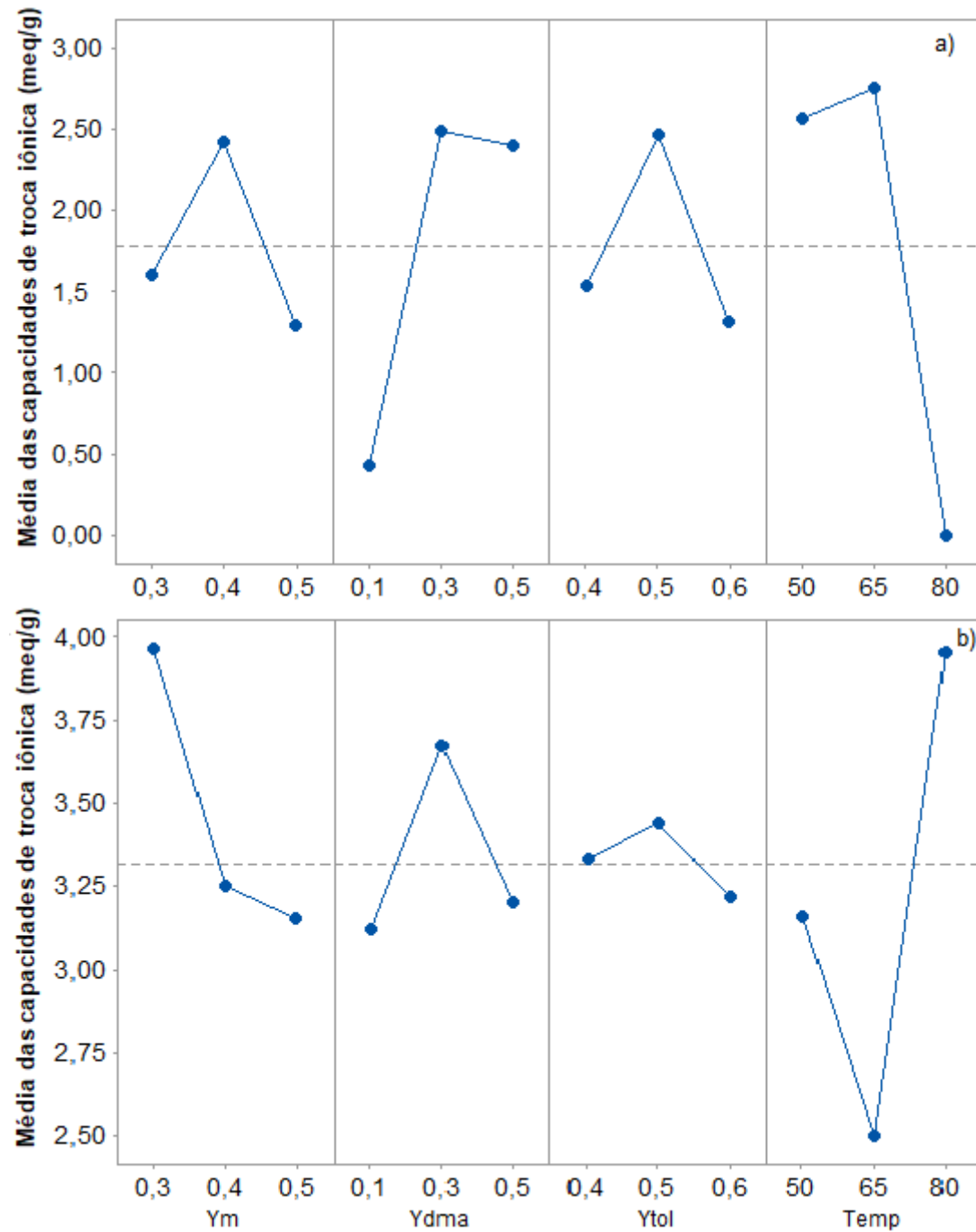
Reticulante	Fonte de Variação	SQ	GL	SMQ	F
EG	Y_m	2,0000	2	1,0322	1,00
	Y_{dma}	8,1676	2	4,0838	3,96
	Y_{tol}	2,2430	2	1,1215	1,09
	Temp	14,2397	2	7,1199	6,90
	Erro	18,2338	0	-	-
TEG	Y_m	6,4502	2	3,2251	1,00
	Y_{dma}	9,2934	2	4,6467	1,44
	Y_{tol}	6,5577	2	3,2789	1,02
	Temp	5,9111	2	2,9555	0,92
	Erro	63,6809	2	-	-

Fonte: Próprio do autor

O comportamento da capacidade de troca iônica pode estar relacionado com a porosidade da partícula, visto que, nas caracterizações anteriores, as partículas com maior Y_{dma} apresentaram maior volume de poros. Para estes casos, a difusão do ácido pode ter ocorrido de forma mais eficiente, promovendo maior acessibilidade aos pontos de sulfonação.

O comportamento da sulfonação ao longo do tempo de reação é exibido na Figura 12. Fica evidente que, após 1,5 h de reação, as partículas de PS-EGDMA apresentam grande degradação e os valores de capacidade de troca iônica começam a cair drasticamente. Este comportamento se repetiu para os demais experimentos com exceção do EG7, que apresentou a degradação a partir dos 60 min de reação. Este comportamento também é observado nas partículas de TEGDMA (Figura 13). Porém, o tempo de ótimo varia com cada composição sendo que, em alguns casos, a degradação inicia-se logo após os 30min de reação. Também é evidente que a taxa de reação é maior nos primeiros 30 min de reação.

Figura 11 - Efeito dos fatores sobre a capacidade de troca iônica.

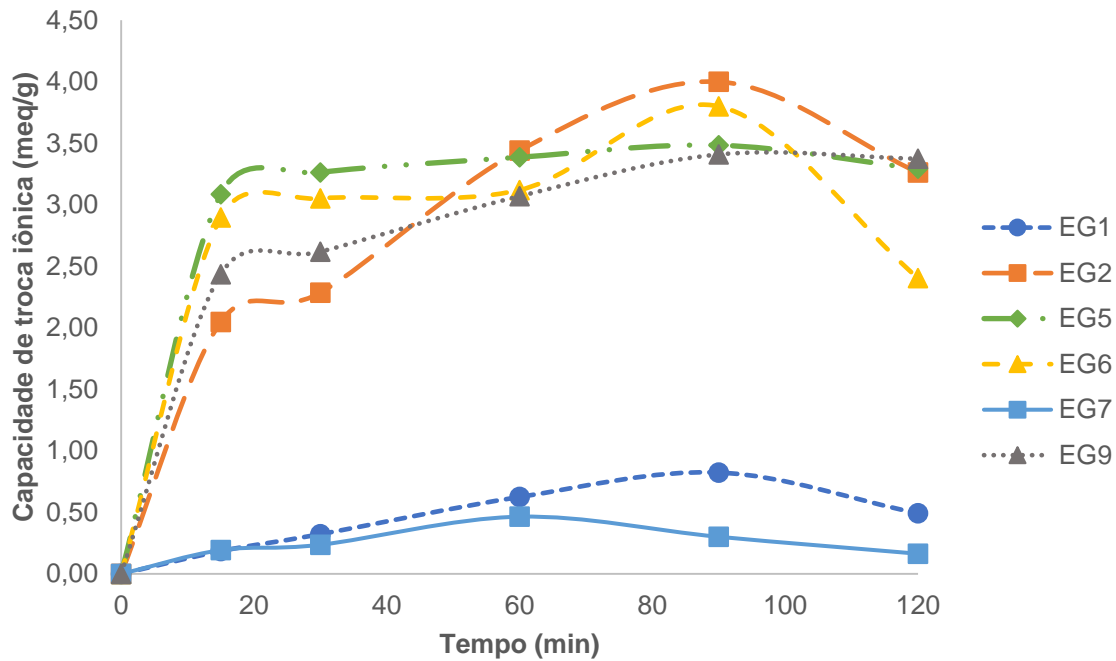


Fonte: Próprio do autor

Nota: a) Experimentos com EGDMA

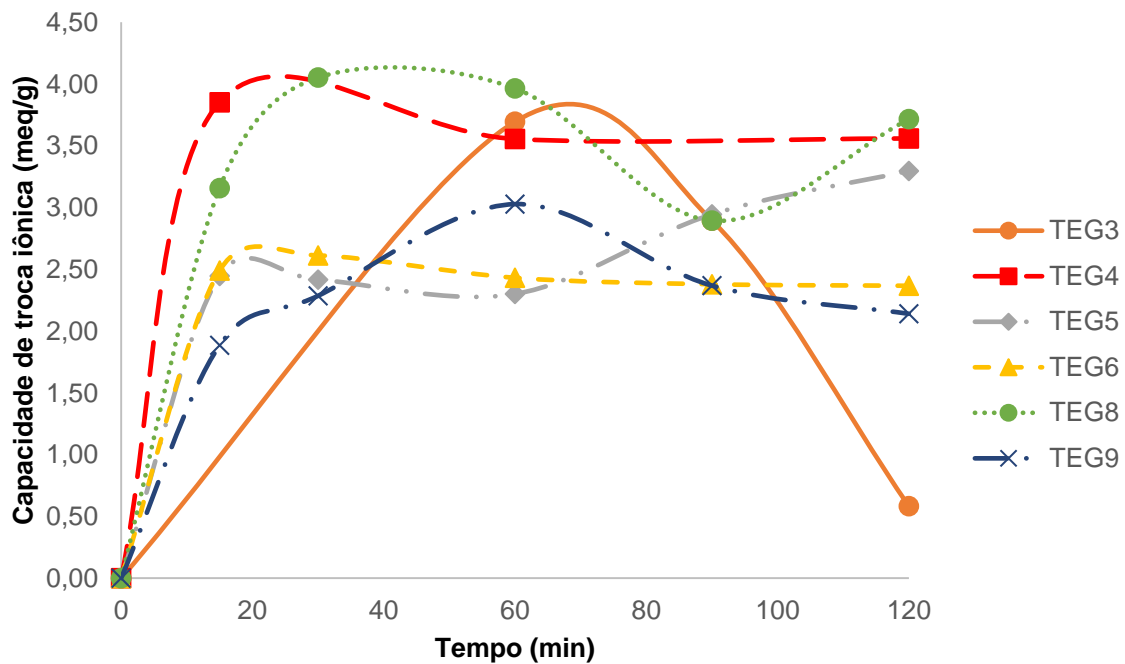
b) Experimentos com TEGDMA

Figura 12 - Comportamento da sulfonação ao longo do tempo para os experimentos com EGDMA.



Fonte: Próprio do autor

Figura 13 - Comportamento da sulfonação ao longo do tempo para os experimentos com TEGDMA



Fonte: Próprio do autor

5.3 Resultados do ajuste do modelo matemático

Os resultados experimentais foram utilizados para validar o modelo matemático obtido conforme equação desenvolvida na seção anterior. Através da ferramenta solver no Microsoft Excel foi possível encontrar os valores de K e D_{AB} para a reação de sulfonação referente a cada experimento realizado, utilizando o método dos mínimos quadrados. Estes valores foram consolidados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados dos ajustes de D_A e K.

Experimento	Temperatura (°C)	Δ_m (%)	CTI Máx ^a (meq/g)	D_{AB} (cm ² /min)	K (cm/min)
EG1	50	+71,96	0,82	$1,78 \times 10^{-9}$	$1,87 \times 10^{-4}$
EG2	65	+44,96	4,00	$3,51 \times 10^{-8}$	$2,34 \times 10^{-3}$
EG3	80	-100,00	-	-	-
EG4	80	-100,00	-	-	-
EG5	50	+0,08	3,48	$1,40 \times 10^{-7}$	$1,12 \times 10^{-4}$
EG6	65	-35,36	3,80	$6,87 \times 10^{-8}$	$3,64 \times 10^{-3}$
EG7	65	-67,51	0,46	$1,40 \times 10^{-10}$	$2,31 \times 10^{-3}$
EG8	80	-100,00	-	-	-
EG9	50	-11,08	3,41	$3,82 \times 10^{-7}$	$1,40 \times 10^{-4}$
TEG1	50	-100,00	-	-	-
TEG2	65	-100,00	-	-	-
TEG3	80	-93,04	3,97	$2,10 \times 10^{-3}$	$4,99 \times 10^{-5}$
TEG4	80	-58,24	3,85	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-4}$
TEG5	50	+78,82	3,30	$1,47 \times 10^{-6}$	$1,93 \times 10^{-5}$
TEG6	65	+52,74	2,61	$5,24 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$
TEG7	65	-95,78	2,39	-	-
TEG8	80	+63,17	4,05	$5,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-4}$
TEG9	50	+23,34	3,03	$1,46 \times 10^{-5}$	$7,76 \times 10^{-5}$

Fonte: Próprio do autor

Nota: ^a Capacidade de troca iônica máxima.

Os resultados para o coeficiente de difusão variaram de $1,40 \times 10^{-10}$ cm²/min até $3,82 \times 10^{-7}$ cm²/min para os experimentos EG e entre $7,85 \times 10^{-8}$ e $1,00 \times 10^{-6}$ para os experimentos TEG. Foi possível observar que os valores dos coeficientes de difusão para as partículas reticuladas com TEGDMA, no geral, foram maiores levando a uma maior velocidade de difusão do ácido para o interior da partícula. Este reticulante também apresentou uma faixa de D_{AB} com menos variabilidade

quando comparado ao EGDMA. Estes resultados mostram-se coerentes visto que, cadeias maiores de agentes reticulantes facilitam a difusão do ácido para o interior da partícula levando a coeficientes de difusão maiores. As TEGs também apresentaram uma menor variabilidade em seu resultado de volume de poros quando comparadas com as EGs, o que pode estar levando à menor variabilidade no coeficiente de difusão. Além disso, experimentos como o EG7 e o EG1 apresentaram os menores coeficientes de difusão e suas porosidades foram praticamente nulas.

Os valores obtidos são coerentes com os valores encontrados por Toro (2009) para a difusão do ácido sulfúrico concentrado em partículas de S-DVB (ordem de 10^{-6} cm²/min até 10^{-9} cm²/min). Toro encontrou valores que mostram uma difusão levemente mais rápida quando comparada às partículas deste estudo, mesmo utilizando partículas com cadeias mais curtas de reticulante e de mais difícil acesso ao interior da partícula. Como os volumes de poros das partículas estudadas neste trabalho estão no mesmo intervalo de porosidade que o S-DVB da literatura, a pequena diferença nos coeficientes de difusão pode estar relacionada ao fato que as sulfonações de S-DVB foram feitas a uma temperatura maior do que as de PS-EDGMA e PS-TEGDMA do presente trabalho. Segundo Cremasco (1998), temperaturas maiores facilitam a difusão.

Em relação às constantes de velocidade obtidas percebe-se que os valores variaram entre $4,91 \times 10^{-5}$ cm/min e $2,31 \times 10^{-3}$ cm/min. Nota-se que os valores das constantes de velocidade aumentaram com o aumento da temperatura nas reações com PS-EGDMA, sendo coerente com o esperado segundo a Lei de Arrhenius. As reações com PS-TEGDMA apresentaram menor variação no valor de K, sem que fosse possível perceber a mesma tendência. Este comportamento pode estar relacionado à degradação das partículas, reações paralelas e o fato da reação ser reversível, que podem estar ocorrendo e que não são previstas no modelo matemático.

A energia de ativação da reação também foi estimada através da equação de Arrhenius. Os valores obtidos (Tabela 14) mostram que as sulfonações com EGs e TEGs possuem energias de ativação da mesma ordem de grandeza, o que é coerente visto que se trata da mesma reação entre o grupo sulfônico e o anel aromático do estireno em ambos os casos. Estes valores não foram encontrados na literatura para essas reações especificamente, mas reações de sulfonação de

partículas de poli[etileno-glicol-co-(dimetacrilato-1-vinil-1,2,4-triazol)] (EGDMA-VTAZ-SO₃H) apresentam energia de ativação aparente de $4,16 \times 10^4$ J/mol. (ERDEM; KARA, 2011)

Tabela 14 – Constantes de velocidade média e energia de ativação calculados.

Temperatura (°C)	K (cm/min)	K _{médio} (cm/min)	Desvio	E (J/mol)
50	$1,12 \times 10^{-4}$			
50	$1,40 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-5}$	
50	$1,87 \times 10^{-4}$			$9,06 \times 10^4$
65	$2,31 \times 10^{-3}$			
65	$2,31 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$6,29 \times 10^{-4}$	
65	$3,64 \times 10^{-3}$			
50	$1,00 \times 10^{-5}$			
50	$3,76 \times 10^{-4}$	$1,93 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$	
80	$5,00 \times 10^{-5}$			$3,09 \times 10^4$
80	$4,91 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-4}$	
80	$3,78 \times 10^{-4}$			

Fonte: Próprio do autor

Nota: E - Energia de ativação

Como o modelo foi desenvolvido segundo o método do núcleo não reagido é interessante tentar identificar qual foi a possível etapa controladora do processo. Para isso os valores das constantes foram variados verificando se o modelo perde o ajuste. A Tabela 15 apresenta os limites inferiores e superiores nos quais as constantes foram variadas sem que o modelo deixasse de prever os resultados.

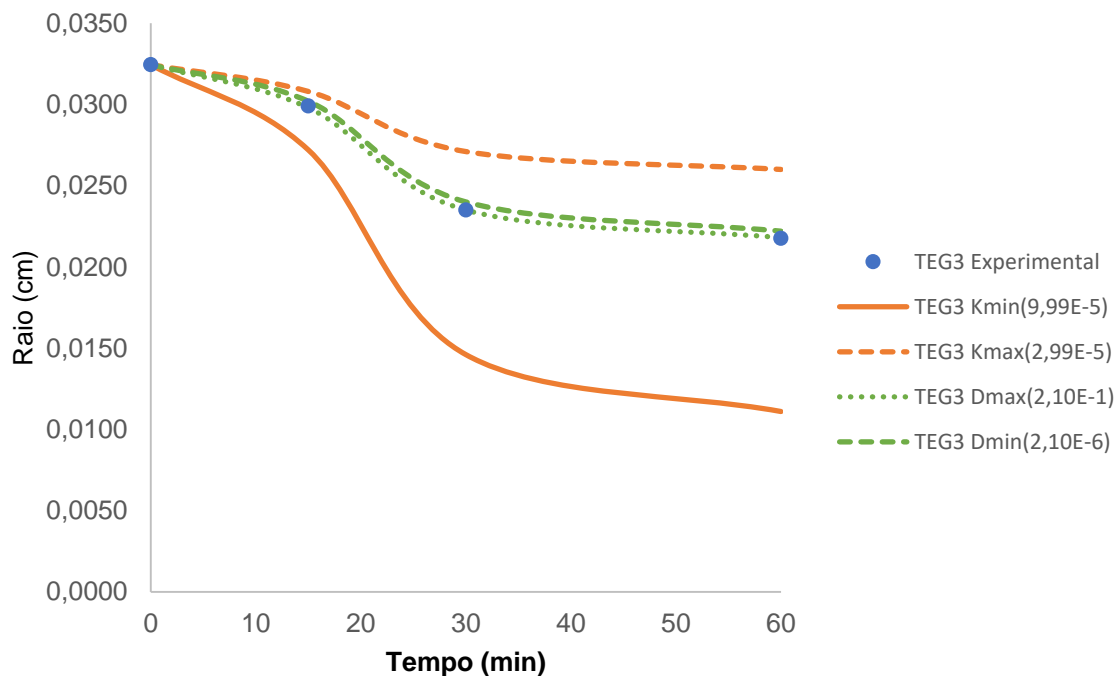
Os resultados mostram que para metade dos casos de EG (EG2, EG5 e EG9) a constante cinética (K) permitiu maior variação no seu valor sem que o modelo fosse significativamente desajustado. Por exemplo, variações da ordem de 10^{-1} até 10^{-5} foram possíveis sem afetar o modelo. Na outra metade dos casos, a variação do coeficiente de difusão não afetou significativamente as previsões do modelo. Os experimentos com TEGDMA mostraram que o coeficiente de difusão permite variação da ordem de 10^{-1} até 10^{-7} sem afetar o ajuste do modelo. Este comportamento foi observado em todas os casos deste reticulante. As Figuras 14 e 15 exibem um exemplo do ajuste obtido, quando uma das constantes é variada e a outra é mantida constante, deixando evidente que em algumas faixas elas não afetam o modelo.

Tabela 15 - Limites inferiores e superiores dentro dos quais as constantes K e D podem ser variadas individualmente sem que haja desajuste do modelo matemático

Experimento	Kmax	Kmin	Dmax	Dmin
EG1	$9,87 \times 10^{-6}$	$2,87 \times 10^{-6}$	$6,78 \times 10^{-8}$	$1,78 \times 10^{-9}$
EG2	$1,34 \times 10^{-1}$	$6,35 \times 10^{-5}$	$9,31 \times 10^{-8}$	$3,31 \times 10^{-8}$
EG5	$8,92 \times 10^{-1}$	$9,92 \times 10^{-5}$	$9,99 \times 10^{-8}$	$6,99 \times 10^{-8}$
EG6	$9,53 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$7,23 \times 10^{-1}$	$1,23 \times 10^{-7}$
EG7	$2,31 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$5,14 \times 10^{-1}$	$2,14 \times 10^{-10}$
EG9	$1,40 \times 10^{-1}$	$8,04 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-6}$	$2,82 \times 10^{-7}$
TEG3	$2,99 \times 10^{-5}$	$9,99 \times 10^{-5}$	$2,10 \times 10^{-1}$	$2,10 \times 10^{-6}$
TEG4	$1,69 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-5}$
TEG5	$1,23 \times 10^{-5}$	$3,93 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-1}$	$1,47 \times 10^{-7}$
TEG6	$2,39 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^{-1}$	$5,24 \times 10^{-7}$
TEG8	$1,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-8}$
TEG9	$4,76 \times 10^{-5}$	$7,76 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-1}$	$1,46 \times 10^{-6}$

Fonte: Próprio do autor

Figura 14 – Efeito das constantes sobre as predições do modelo para as partículas TEG3 onde o efeito do K é significativo.



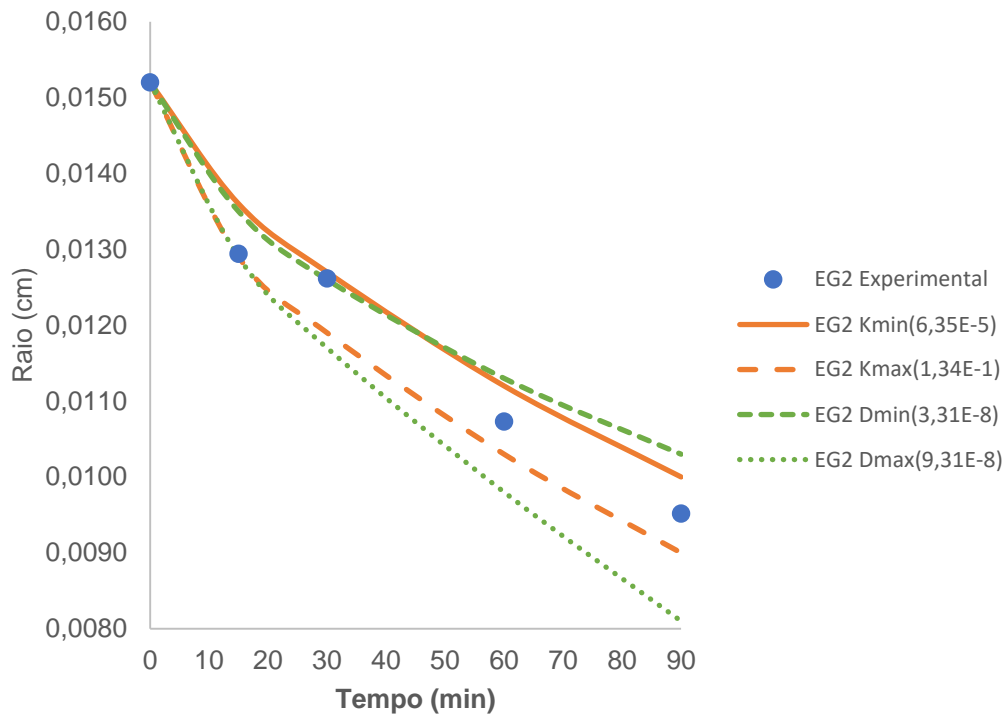
Fonte: Próprio autor

Nota: E (notação científica, por exemplo: 10^{-5})

K (cm/min)

D_A (cm²/min)

Figura 15 - Efeito das constantes sobre as predições do modelo para as partículas EG2 onde o efeito do D_A é mais significativo.



Fonte: Próprio autor

Nota: E (notação científica, por exemplo: 10^{-5})

K (cm/min)

D_A (cm²/min)

Variar as constantes (K ou D_A) ajudou a sugerir qual a etapa controladora do processo. Por exemplo, quando o ácido difunde muito rápido para o interior da partícula, diz-se que a etapa de difusão não é controladora e sim a frente reacional.

Assim, o modelo sugere que, para as partículas de PS-TEGDMA, a etapa controladora deve ser a frente reacional, visto que o D_{ab} não tem grande importância no processo. Esta diferença entre os resultados pode estar relacionada ao tamanho das cadeias, que é maior para a TEGDMA, permitindo que o ácido difunda rapidamente para o interior da partícula.

Fixando-se os tempos experimentais na equação cúbica obtida na modelagem matemática é possível encontrar suas raízes, os raios do núcleo previstos pelo modelo ajustado. A Equação (18) foi reescrita na forma da Equação (22).

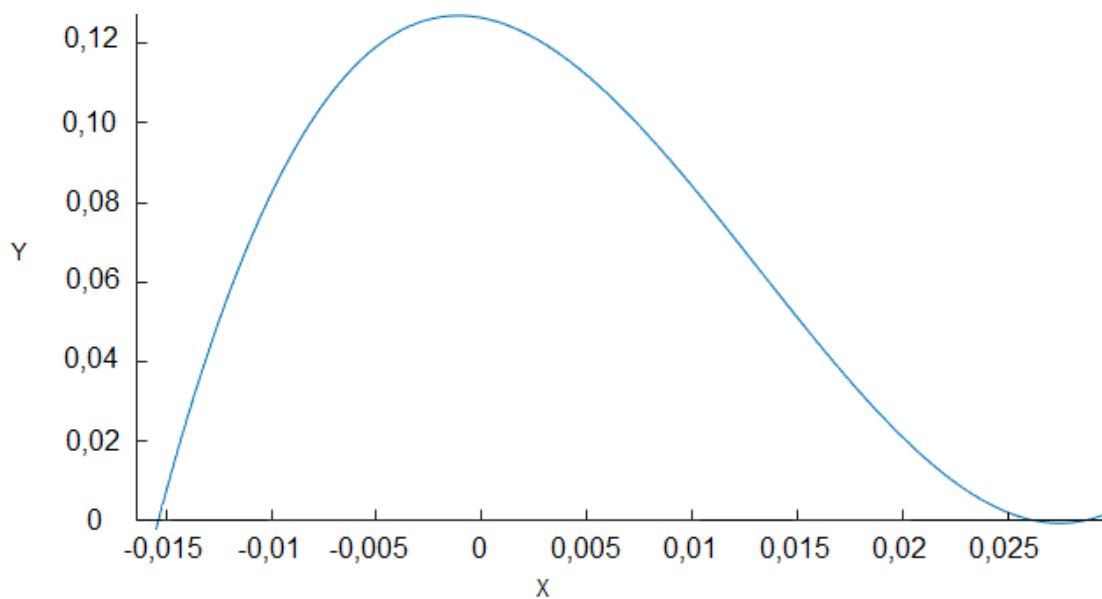
$$\frac{K}{3RD_A} r_c^3 - \frac{K}{2D_A} r_c^2 - r_c + R - \frac{KC_{A0}M\phi}{fp} t + \frac{KR^2}{6D_A} = 0 \quad (22)$$

Sendo a equação acima da forma da Equação (23), do terceiro grau, onde $a = \frac{K}{3RD_A}$, $b = -\frac{K}{2D_A}$, $c = -1$, e $d = R - \frac{KC_{A_0}M\phi}{fp}t + \frac{KR^2}{6D_A}$, as suas raízes foram encontradas com o auxílio do software Matlab e o gráfico da Figura 16 foi plotado.

$$ax^3 - bx^2 - cx + d = Y \quad (23)$$

As raízes (rc_1 , rc_2 e rc_3) estão consolidadas na Tabela 16. Todos os experimentos tiveram o mesmo comportamento com uma raiz negativa e duas positivas. Foram descartadas as raízes negativas e maiores que os raios da partícula restando apenas uma raiz fisicamente possível.

Figura 16 – Gráfico do comportamento da equação 23 para o experimento EG1, tempo de 15 min



Fonte: Próprio do autor

Tabela 16 - Raízes da equação do modelo matemático

Experimento	Raízes	15 min	30 min	60 min	90 min
EG1	rc_1	0,15400	0,15400	-0,15400	-0,15400
	rc_2	0,02620	0,02610	0,02600	0,02600
	rc_3	0,02880	0,02880	0,02870	0,02870
EG2	rc_1	-0,00810	-0,00790	-0,00740	-0,00700
	rc_2	0,01330	0,01230	0,01080	0,00950
	rc_3	0,01770	0,01850	0,01950	0,02030

Continua

Experimento	Raízes	Conclusão			
		15 min	30 min	60 min	90 min
EG5	rc1	-0,01180	-0,01150	-0,01080	-0,01010
	rc2	0,02070	0,01920	0,01680	0,01480
	rc3	0,0274	0,02860	0,03030	0,03160
EG6	rc1	-0,02430	0,02310	-0,02000	-0,01460
	rc2	0,00890	0,00620	0,00080	-0,00660
	rc3	0,03310	0,03450	0,03680	0,03880
EG7	rc1	-0,00630	-0,00630	-0,00630	-0,06200
	rc2	0,01160	0,01150	0,01140	0,01130
	rc3	0,01210	0,01230	0,01230	0,01230
EG9	rc1	-0,01770	-0,01630	-0,01700	-0,00730
	rc2	0,02180	0,01790	0,00910	0,00270
	rc3	0,03770	0,04030	0,04460	0,04630
TEG3	rc1	-0,65130	-0,64830	-	-
	rc2	0,62550	0,62890	-	-
	rc3	0,02990	0,02350	-	-
TEG4	rc1	0,83090	0,84170	0,86220	-
	rc2	-0,79400	-0,78250	-0,75750	-
	rc3	0,00740	-0,01480	-0,06040	-
TEG5	rc1	-0,07450	-0,07420	-0,07370	-0,07310
	rc2	0,08900	0,08950	0,09030	0,09120
	rc3	0,02670	0,02590	0,02450	0,02310
TEG6	rc1	0,23460	0,23770	-	-
	rc2	-0,21690	-0,21390	-	-
	rc3	0,01770	0,01160	-	-
TEG7	rc1	-0,01770	-0,01630	-0,01700	-0,00730
	rc2	0,02180	0,01790	0,00910	0,00270
	rc3	0,03770	0,04030	0,04460	0,04630
TEG8	rc1	-0,05120	0,06950	0,07390	0,07750
	rc2	0,06680	-0,04890	-0,04340	-0,03460
	rc3	0,01600	0,01110	0,00120	-0,01120
TEG9	rc1	-0,16710	-0,17760	0,22380	-
	rc2	0,19920	0,17860	-0,14280	-
	rc3	0,05180	0,08280	0,00220	-

Fonte: Próprio do autor

5.4 Resultados do ponto ótimo

Considerando-se as melhores condições para obter uma variação de massa positiva e alta capacidade de troca iônica e observando-se os gráficos das Figuras 10 e 11, nota-se que, para as partículas de PS-EGDMA, os fatores de composição ajustados em seus níveis intermediários ($Y_m= 0,4$; $Y_{dma}= 0,3$; $Y_{tol}= 0,5$) oferecem as melhores condições de sulfonação, e, portanto, foram utilizados como ponto ótimo na sulfonação (EG10). Como a perda de massa desta sulfonação foi alta (-54,5%) um segundo experimento (EG10.1) foi realizado reduzindo-se a agitação para 175 rpm, com o intuito de reduzir a ação mecânica do agitador sobre a estrutura das partículas. Através do software Minitab 17[®] foi realizado um estudo pelo método da superfície de resposta obtendo uma segunda condição ótima para o PS-EGDMA, experimento EG11, que foi sulfonado também com agitação a 175 rpm.

O ponto ótimo para as partículas de TEGDMA também foi encontrado com o auxílio do Minitab. Para estas partículas, o ponto ótimo de composição foi ($Y_m= 0,4$; $Y_{dma}= 0,3$; $Y_{tol}= 0,5$) com temperatura de 65°C. Como para este ponto a variação de massa positiva foi de apenas 10%, um segundo experimento foi sugerido a 70°C, visto que, as partículas de TEGDMA se mostraram mais estáveis termicamente. Os resultados de capacidade de troca iônica e variação de massa das sulfonações na condição ótima para as partículas de PS-EGDMA e PS-TEGDMA são exibidos na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados da sulfonação do ponto ótimo.

Experimento	Y_m	Y_{dma}	Y_{tol}	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Δ_m (%)	CTI Máx (meq/g)
EG10	0,4	0,3	0,5	57,5	355	54,50	5,889
EG10.1	0,4	0,3	0,5	57,5	355	-15,68	3,400
EG11	0,4	0,4	0,5	57,5	175	30,44	3,988
TEG10	0,4	0,4	0,5	65,0	175	10,79	3,478
TEG11	0,4	0,4	0,4	70,0	175	47,55	3,342

Fonte: Próprio do autor

A maior capacidade de troca iônica encontrada correspondeu à reação EG10, cujo valor foi de 5,889 meq/g. Este é um resultado relevante, visto que

resinas comerciais reticuladas com DVB como a Amberlite® XN1010 apresentam capacidade de 5,4 meq/g. Além disso, a temperatura e o tempo ótimo de sulfonação das partículas EG10 e EG11 foram de 57,5°C e 1h, menores do que os 100°C (AVERSA et al., 2013) e 4h de preparação da reação utilizados na sulfonação de S-DVB. Além disso os processos apresentados na literatura também utilizam mais reagentes como o dicloroetano para intumescer as partículas e sulfato de prata como catalisador da reação (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2004).

As partículas da EG11 também tiveram boa capacidade de troca iônica se comparadas com as resinas de S-DVB sulfonadas da literatura. Além disso, mantiveram o formato esférico e ganho de massa de 30%.

Os experimentos de TEG10 e TEG11 apresentaram capacidades de troca iônica parecidas e tempo de sulfonação ótimo em 60 min, permitindo as mesmas comparações feitas anteriormente entre EGDMA e DVB. Porém, neste caso a variação de massa positiva chegou a 47,55%. Uma variação de massa tão positiva evidencia que a agitação pode estar influenciando na degradação das partículas também. Levando em conta que as partículas de PS-TEGDMA possuem maior flexibilidade a nível molecular devido ao maior tamanho da molécula de reticulante, estas podem ter, por consequência, uma maior estabilidade mecânica em relação ao PS-EGDMA.

5.5 Aplicação na catálise de ésteres

As resinas sulfonadas foram testadas na catálise heterogênea da produção do éster acetato de isoamila e os resultados da conversão ao longo do tempo de reação são exibidos na Tabela 18 e Figuras 18-20. Nota-se que as partículas sulfonadas de PS-EGDMA e PS-TEGDMA apresentaram conversões superiores às apresentadas pela resina comercial Amberlyst 36. A conversão máxima obtida pela Amberlyst 36 foi de 24,44% enquanto ambas as resinas sulfonadas produzidas neste estudo apresentaram conversão máxima acima de 74%.

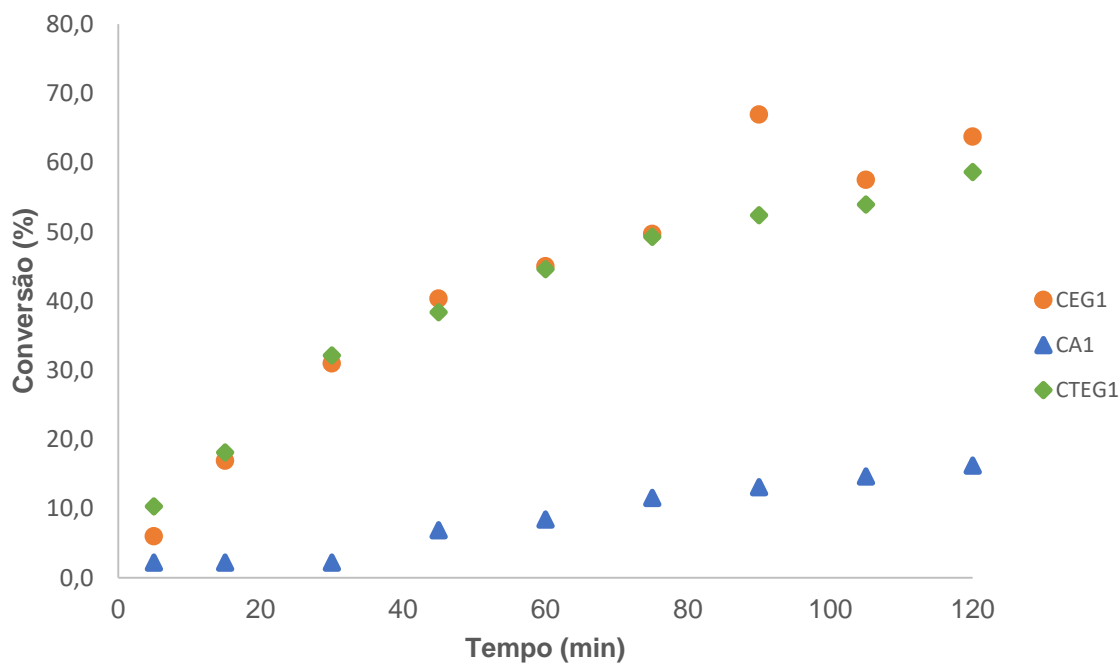
Este resultado pode estar ligado a acessibilidade dos sítios nas partículas que, para a Amberlyst 36, pode estar sendo dificultada devido ao reticulante utilizado (DVB).

Tabela 18 – Resultados de conversão da reação de esterificação

Experimento	Tipo de resina	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Conversão máxima (%)
CEG1	PSEGDMA	0,10	80,00	63,72
CEG2	PSEGDMA	0,10	70,00	50,11
CEG3	PSEGDMA	0,30	70,00	73,75
CEG4	PSEGDMA	0,30	80,00	78,57
CTEG1	PSTEGDMA	0,10	80,00	58,60
CTEG2	PSTEGDMA	0,10	70,00	39,64
CTEG3	PSTEGDMA	0,30	70,00	62,28
CTEG4	PSTEGDMA	0,30	80,00	74,35
A1	Amberlyst 36	0,10	80,00	16,19
A2	Amberlyst 36	0,10	70,00	13,11
A3	Amberlyst 36	0,30	70,00	17,80
A4	Amberlyst 36	0,30	80,00	24,44

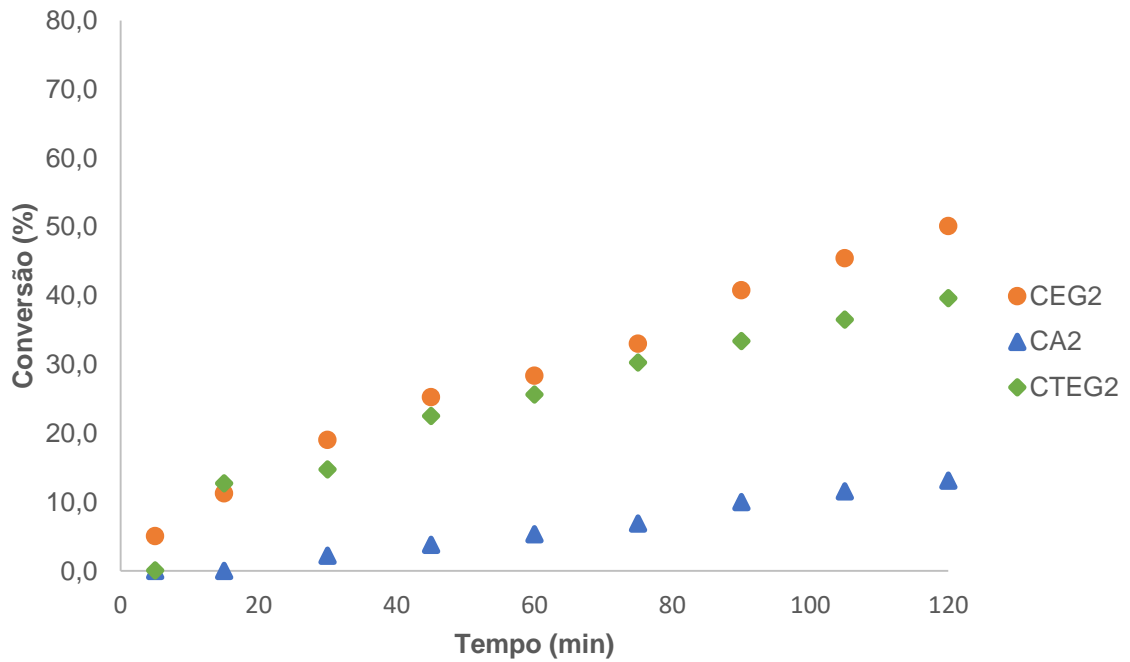
Fonte: Próprio do autor

Figura 17 - Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,10; Temperatura: 80°C



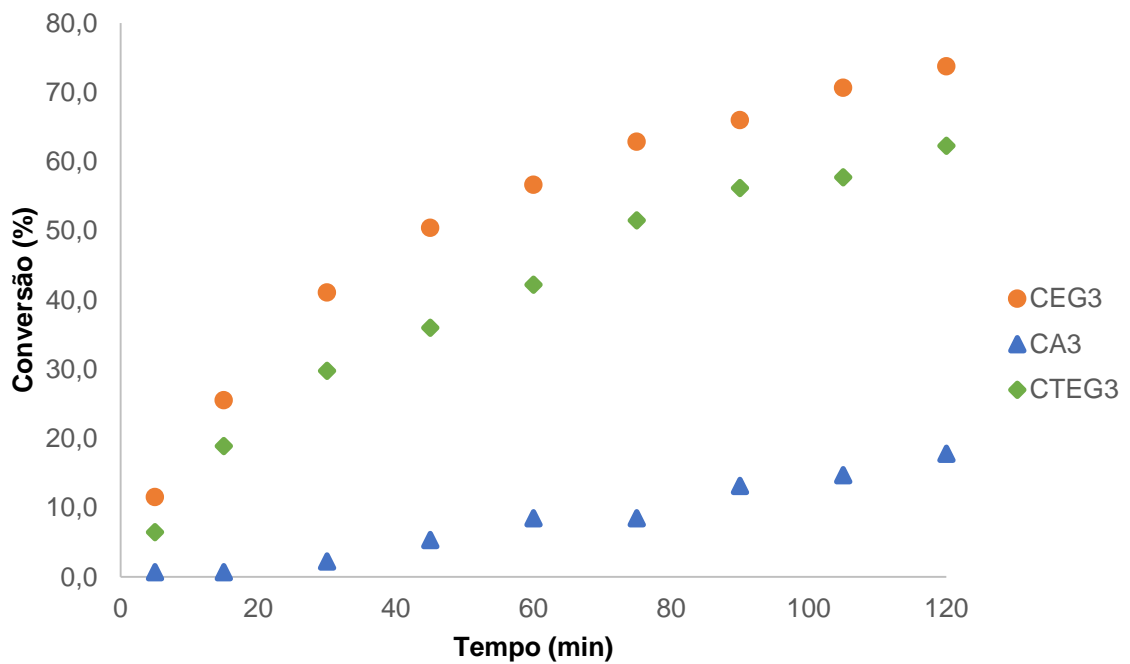
Fonte: Próprio do autor

Figura 18 - Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,10; Temperatura: 70°C



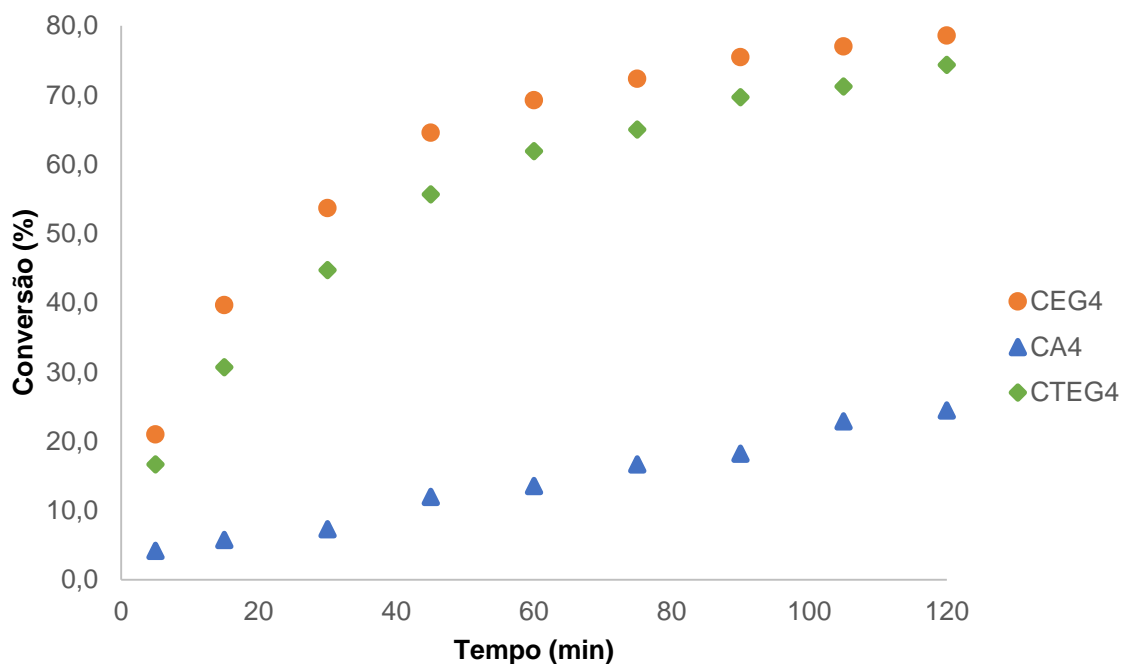
Fonte: Próprio autor

Figura 19 – Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,30; Temperatura: 70°C



Fonte: Próprio autor

Figura 20 - Gráfico comparativo entre as conversões utilizando PS-EGDMA, PS-TEGDMA ou Amberlyst para a condição: Catalisador (%): 0,30; Temperatura: 80°C



Fonte: Próprio do autor

É possível notar que as partículas sulfonadas de PS-EGDMA e PS-TEGDMA tiveram conversões muito próximas em condições experimentais similares. Isto mostra que a diferença no tamanho da cadeia dos agentes reticulantes, que poderia levar a uma maior facilidade de difusão, acessibilidade e, conseqüentemente, maior conversão, não se mostrou tão significativa na aplicação quanto na síntese do catalisador.

6 CONCLUSÃO

As partículas de Poli(estireno-co-EGDMA) e Poli(estireno-co-TEGDMA) sintetizadas e sulfonadas no presente trabalho mostraram boa capacidade de troca iônica máxima. O maior valor obtido (5,889 meq/g) para o PS-EGDMA é comparável e até superior ao de algumas linhas de resinas comerciais de S-DVB como a Amberlyst da Hon & Hass. Verificou-se que, ao contrário das partículas de S-DVB que demandam uma temperatura alta de sulfonação, tanto o PS-EGDMA quanto o PS-TEGDMA podem ser sulfonados a temperaturas mais baixas (57,5°C – 65°C) e com um tempo de sulfonação de apenas 60 minutos, obtendo-se ótimas capacidades de troca iônica, o que representa um possível ganho energético no processo. Por outro lado, verificou-se que as partículas podem sofrer degradação e perder esfericidade, dado o caráter altamente reativo do processo de sulfonação.

A velocidade de agitação foi reajustada em relação ao plano inicial para se conseguirem partículas com formato esférico. Porém, nestes casos, a capacidade de troca iônica máxima foi de 3,988 meq/g. A resina sintetizada foi aplicada como catalisador na esterificação do acetato de isoamila. Neste estudo ficou claro que as partículas sintetizadas possuem uma grande atividade catalítica, visto que, as conversões para ambas as resinas sulfonadas (catalisadores) foram maiores que 74%. Como ambos os catalisadores apresentaram conversões e capacidades de troca iônica parecidas, a escolha do reticulante fica condicionada ao menor custo de produção e aplicação.

O modelo matemático mostrou-se preditivo. Foram ajustados valores de coeficientes de difusão coerentes com a literatura, valores de K que variaram exponencialmente com a temperatura segundo a Lei de Arrhenius e que também se mostraram próximos aos da literatura para partículas similares.

Através do modelo foi possível verificar que, para as condições estudadas, o fenômeno dominante no processo é a frente reacional no caso das partículas de PS-TEGDMA devido ao tamanho de sua cadeia de reticulante e para as partícula de PS-EGDMA há uma competição entre os efeitos de difusão e reação dependendo da condição do experimento.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, I. M.; MILLAR, J. R. A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. **React. Funct. Polym.**, v. 35, n. 1–7, p. 7–22, 1997.
- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 686–694, 2002.
- ASTM D1895-96. Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 8, p. 1–5, 2010.
- AVERSA, T. M. et al. Síntese e sulfonação de resinas poliméricas macroporosas e avaliação na remoção de petróleo e de anilina em água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 48, n. 1, p. 45–51, 2013.
- AVILÉS-BARRETO, S. L.; SULEIMAN, D. Transport properties of sulfonated poly (styrene-isobutylene-styrene) membranes with counter-ion substitution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 2294–2304, 2013.
- BEAUVAIS, R.; ALEXANDRATOS, S. D. Polymer-Supported Reagents for the Selective Complexation of Metal Ions: An Overview. **React. Funct. Polym.**, v. 36, p. 113–123, 1998.
- BENAGLIA, M.; PUGLISI, A.; COZZI, F. Polymer-supported organic catalysts. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 9, p. 3401–3429, 2003.
- BRESLOW, R. **Mecanismos de Reacciones Organicas**. Barcelona: Editorial Reverté S/A, 1965.
- BRESLOW, R. Artificial Enzymes. **Science**, v. 218, n. 4572, p. 532–537, 1982.
- CLAPHAM, B.; REGER, T. S.; JANDA, K. D. Polymer-supported catalysis in synthetic organic chemistry. **Tetrahedron**, v. 57, n. 22, p. 4637–4662, 2001.
- CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.
- COUGHLIN, J. E. et al. Sulfonation of Polystyrene : Toward the “ Ideal ” Polyelectrolyte. p. 2416–2424, 2013.
- COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L. DA; GOMES, A. S. Suportes Poliméricos para Catalisadores Sulfônicos : Síntese e Caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 31–37, 2004.
- COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Porous volume determination of styrene-divinylbenzene copolymers by water uptake measurements. **Polymer Bulletin**, v. 29, n. 3, p. 119–126, 1987.

COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Scanning electron microscopy study of Styrene-divinylbenzene copolymers. v. 28, n. 12, p. 1553–1557, 1992.

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.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M.; SOARES, B. G. Characterization of sulfonated poly (styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 4, p. 3616–3627, 2006.

COZZI, F. Immobilization of organic catalysts: When, why, and how. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 348, n. 12–13, p. 1367–1390, 2006.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. Bristol: Oxford University, 1975.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 3. ed. São Paulo: Bluscher, 1998.

ERDEM, B.; KARA, A. Sulfonic acid functionalized poly (ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl- 1,2,4-triazole) as an efficient catalyst for the synthesis of methyl propionate. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 2, p. 219–224, 2011.

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

FRYHLE, T. Q.; SOLOMONS, G.; B., C. **Química Orgânica**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GOKMEN, M. T.; DU PREZ, F. E. Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 3, p. 365–405, 2012.

HELFFERICH, F.; PLESSET, M. S. Ion Exchange Kinetics. A Nonlinear Diffusion Problem. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. May 2015, p. 418, 1958.

HODGE, P. Polymer-supported organic reactions: what takes place in the beads? **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 6, p. 417–424, 1997.

HOLBOKE, A. E.; PINNELL, R. P. Sulfonation of polystyrene: Preparation and characterization of an ion exchange resin in the organic laboratory. **J. Chem. Educ.**, v. 66, n. 7, p. 613, 1989.

JAGUR-GRODZINSKI, J. **Heterogeneous Modification of Polymers**. Nova York: John Willey & Sons, 1997.

KOMAROV, P. V.; KHALATUR, P. G.; KHOKHLOV, A. R. A new concept for molecular engineering of artificial enzymes: a multiscale simulation. **Royal Society of Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 689–704, 2016.

- KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymer: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 3, n. 5, p. 783–792, 1998.
- KUN, K. A.; KUNIN, R. Macroreticular resins: III. Formation of macroreticular styrene- divinylbenzene copolymers. **Journal of Polymer Science: Part A-1**, v. 6, p. 2689–2701, 1968.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York: John Willey & Sons, 1999.
- LU, J.; TOY, P. H. Organic polymer supports for synthesis for reagent and catalyst immobilization. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 815–838, 2009.
- LUO, J. et al. Post-sulfonation of cellulose nanofibrils with a one-step reaction to improve dispersibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. August 2017, p. 247–255, 2018.
- MALIK, M. A.; ALI, S. W.; AHMED, I. Sulfonated styrene-divinylbenzene resins: Optimizing synthesis and estimating characteristics of the base copolymers and the resins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 6, p. 2608–2612, 2010.
- MERRIFIELD, R. B. Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 14, p. 2149–2154, 1963.
- MOHY ELDIN, M. S. et al. Novel sulfonated poly(glycidyl methacrylate) grafted Nafion membranes for fuel cell applications. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 12, p. 5195–5220, 2017.
- MULVIHILL, M. J. et al. Green Chemistry and Green Engineering: A Framework for Sustainable Technology Development. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 36, n. 1, p. 271–293, 2011.
- NACHTERGAEL, A. et al. Organocatalysis paradigm revisited: Are metal-free catalysts really harmless? **Biomacromolecules**, v. 16, n. 2, p. 507–514, 2015.
- NETO, B. B.; SCRMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4a. ed. São Paulo: Bookman, 2010, 2010.
- OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 25, n. 6, p. 711–779, 2000.
- PASCUAL, A. et al. Experimental and computational studies of ring-opening polymerization of ethylene brassylate macrolactone and copolymerization with ϵ -caprolactone and TBD-guanidine organic catalyst. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 552–561, 2014.
- PEPPER, K. W. Sulphonated cross-linked polystyrene: a monofunctional cation-exchange resin. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 1, n. 3, p. 124–132, 1951.

PIRALI-HAMEDANI, M.; MEHDIPOUR-ATAEI, S. Mechanical and morphological studies of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s for potential application in fuel cell membrane. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 11, p. 1495–1503, 2017.

RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Porous structure formation and swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers. **Eur. Polym. J.**, v. 30, n. 6, p. 675–682, 1994.

RAJ, M.; SINGH, V. K. Organocatalytic reactions in water. **Chemical Communications**, v. 0, n. 44, p. 6687–6703, 2009.

REN, J. et al. A novel crosslinking organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) with 4-amino-phenyl pendant group for fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 434, p. 161–170, 2013.

RENIL, M.; NAGARAJ, R.; RAJASEKHARAN PILLAI, V. N. Gel-phase peptide synthesis on a new high-capacity tetraethyleneglycol diacrylate-crosslinked polystyrene support: Synthesis of pardaxin 16-33. **Tetrahedron**, v. 50, n. 22, p. 6681–6688, 1994.

REZENDE, S. M. DE et al. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em 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.

SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics**. 2. ed. New York: McGraw-hill, 1970.

TORO, C. A.; CUELLAR, J. Influence of the Geometric Factors of the Experimental Device Used in Suspension Polymerization on the Properties of Poly (styrene- co -divinylbenzene) Microparticles. 2011.

TORO, C. A.; R., R.; CUELLAR, J. Kinetics of the Sulfonation of Macroporous Poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, p. 49–54, 2009.

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.

TURBAK, A. F. Polymer sulfonation without cross linking the sulfur trioxide—phosphate system. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 1, n. 4, p. 275–278, 1962.

WANG, Y. et al. Polystyrene resins cross-linked with di- or tri(ethylene glycol) dimethacrylates as supports for solid-phase peptide synthesis. **Tetrahedron**, v. 62, n. 20, p. 4948–4953, 2006.

WEAVER, L. E.; CARTA, G. Protein Adsorption on Cation Exchangers: Comparison of Macroporous and Gel-Composite Media. **Biotechnology Progress**, v. 12, n. 3, p. 342–55, 1996.

WEISS, R. A. et al. Block copolymer ionomers: 1. Synthesis and physical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene). **Polymer**, v. 32, n. 10, p. 1867–1874, 1991.

WILSON, M. E. et al. Solvent and Reagent Accessibility within Oligo(ethylene glycol) Ether [PEG] Cross-Linked Polystyrene Beads. **Journal of Organic Chemistry**, v. 63, n. 15, p. 5094–5099, 1998.

XIA, A.-B. et al. Jørgensen-Hayashi catalysts supported on poly(ethylene glycol)s as highly efficient and reusable organocatalysts for the enamine-catalyzed asymmetric Michael reaction. **Organic & biomolecular chemistry**, v. 13, n. 37, p. 9593–9, 2015.

ZENG, X. et al. PEG-supported recyclable catalyst for enantioselective ethylations. **Synth. Commun.**, v. 43, n. 8, p. 1168–1172, 2013.

ZHANG, Y.; RIDUAN, S. N. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2083–2094, 2012.