

SÍNTESE DE POLÍMEROS MONOLÍTICOS POROSOS À BASE DE COPOLÍMERO ESTIRENO-DIVINILBENZENO VIA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

João Vitor Vivan¹, Iasmim S. Rodrigues¹, Claudia Veloso², Fernanda A. Costa², Naylon Barroso Gomes²

¹Estudante do Curso Superior de Licenciatura em química – IFTO. Bolsista do laboratório. e-mail: joao.vivan@estudante.ifto.edu.br

¹Estudante do Curso Superior de Licenciatura em química – IFTO. Bolsista do laboratório. E-mail: iasmim.rodrigues@estudante.ifto.edu.br

²Técnico de Laboratório do IFTO campus Paraíso do Tocantins. E-mail: claudiav@ifto.edu.br

²Técnico de Laboratório do IFTO campus Paraíso do Tocantins. E-mail: fernandaalves@ifto.edu.br

²Técnico de Laboratório do IFTO campus Paraíso do Tocantins. E-mail: naylon.gomes@ifto.edu.br

Resumo: A síntese de polímeros porosos monolíticos, vêm crescendo nos últimos quinze anos, em razão da sua grande variedade de aplicações e sua facilidade de manipulação. Um material na forma monolítica é aquele que possui o formato de acordo com o molde aplicado na sua produção, sendo o formato cilíndrico o mais comum entre eles. Os suportes monolíticos são muito utilizados por possuírem uma grande facilidade de incorporar diferentes grupos químicos em seu preparo, podendo serem funcionalizados de diferentes formas, sendo ativados com sítios ácidos, básicos ou enzimáticos. O copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) é um material polimérico com tais características, visto que suas aplicações são diversas, tendo como exemplo a sua alta eficiência quando usadas no preparo de colunas cromatográficas, catalisadores heterogêneos de síntese orgânica e como material adsorvente. No presente trabalho o monolito de copolímero estireno-divinilbenzeno foi sintetizado através da polimerização em emulsão, método que consiste em um processo de mistura entre duas fases imiscíveis que são estabilizadas por um emulsificante. Através dos resultados da análise de infravermelho é possível constatar que a estrutura química do material produzido corresponde ao Sty-DVB. Quando aplica-se diferentes proporções volumétricas entre fase aquosa e fase orgânica, observa-se que não ocorre alteração na estrutura química da macromolécula formada, porém essa variação afeta as propriedades morfológicas dos monolitos.

Palavras-chave: copolímero, estireno-divinilbenzeno, polimerização em emulsão.

1. INTRODUÇÃO

A principal busca científica nas últimas décadas é o desenvolvimento de materiais que atuam como catalisadores e/ou adsorvente, com alto rendimento e que possam ser reutilizados em vários ciclos. O copolímero estireno-divinilbenzeno é uma resina de troca iônica que possui grande destaque em aplicações como adsorventes e suportes catalíticos, além disso, pode ser utilizada como catalisador após sofrer funcionalização ácida. Essas aplicações ocorrem pois o copolímero possui uma estrutura porosa, característica por ser reticulada através do divinilbenzeno (DVB), que conseqüentemente apresenta área superficial específicas maiores. (Gomes, 2018; Teixeira et al., 2001; Garcia-Diego *et al*, 2008)

Os monolitos produzidos na forma de molde em um recipiente de vidro, podem ser sintetizados por diferentes tipos de polimerização, neste trabalho foi utilizado a polimerização em emulsão. Os diferentes tipos de polimerização podem produzir diferentes resultados no produto final, desse modo, dependendo do objetivo futuro da aplicação do material, o desenvolvimento do método de síntese do

monolito deve ser específico para a formação de um produto com propriedades específicas e características particulares. (Canevarolo Jr, Sebastião, 2006; Yu et al., 2019)

Existe como perspectivas diversas aplicações deste material polimérico, tendo como principal foco a utilização em catálise ou no emprego como material adsorvente. (Liu et al., 2018)

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar polímeros reticulados na forma de monolíticos à base do copolímero estireno-divinilbenzeno e aplica-los como suporte para catalisadores em sínteses orgânicas de esterificação e/ou transesterificação, além de também poderem ser empregados em processos de adsorção relacionados a remoção de agentes poluidores em efluentes.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese dos Polímeros Monolíticos via polimerização em emulsão

Os polímeros monolíticos porosos foram sintetizados via polimerização em emulsão, a partir da polimerização da fase contínua (fase orgânica ou fase externa) na presença de uma fase dispersa (fase aquosa ou fase interna), empregando um molde para obtenção do formato desejado. A emulsão aplicada é na forma de água em óleo, visto que a água corresponde a fase interna, dispersa na solução.

A fase orgânica foi preparada pela mistura dos monômeros, divinil-benzeno e estireno, razão molar 85/15 com a adição de óleo vegetal de soja como diluente. Em todos os casos, o diluente foi aplicado com 100% de diluição em relação ao volume dos monômeros. A fase aquosa foi preparada utilizando o Álcool Polivinílico - PVA (1% m/v) dissolvido em água destilada.

Após o preparo das soluções independentes, a fase aquosa foi gotejada na fase orgânica a um fluxo de 2 mL.min⁻¹. Para a dispersão da fase aquosa utilizou-se o homogeneizador Ultra-Turrax T18 digital por 5 min em uma velocidade constante de 3000 rpm até a formação de uma emulsão homogênea. (Souza, 2014) A mistura reacional foi adicionada aos moldes, o qual foram colocados em estufa a 70 °C durante 24 horas.

2.1.1 Avaliando diferentes proporções entre fase orgânica e fase aquosa:

Aplicou-se duas proporções diferentes entre fase orgânica e aquosa, na qual utilizou-se como surfactante o hidróxido de amônio e o ácido oleico para a formação de oleato de amônio (O-NH₄), tendo a proporção volumétrica entre fase orgânica/oleato de amônio de 16:1 (v/v). A proporção molar entre hidróxido de amônio/ácido oleico é de 1,5, valor este que é próximo ao pico máximo de solubilidade do oleato ao meio aquoso. (Zhao et al., 2006) Para o processo de iniciação da polimerização empregou-se o persulfato de potássio (KPS) dissolvido na fase aquosa em uma proporção molar de 1% em relação aos monômeros. Na Tabela 1 é apresentado os monolitos Sty-DVB-E1 e Sty-DVB-E2 com diferentes proporções entre fase orgânica e aquosa.

Tabela 1 - Mistura reacional e condições de síntese utilizados para os monolíticos via polimerização em emulsão.

Monolito	Fase Aquosa ¹	Fase Orgânica	Iniciador	Diluyente ²	Surfactante ³	FO:FA (v/v)
Sty-DVB-E1	PVA	Sty-DVB	K ₂ S ₂ O ₈	Óleo	O-NH ₄	2:1
Sty-DVB-E2	PVA	Sty-DVB	K ₂ S ₂ O ₈	Óleo	O-NH ₄	1:2

1 – Solução de PVA 1% m/v; 2- Óleo vegetal com 100% de diluição; 3- Razão molar hidróxido de amônio/ácido oleico de 1,5;

2.2. Purificação dos polímeros monolíticos

Os materiais monolíticos sintetizados foram purificados por meio de lavagem com álcool etílico 70% m/m, utilizando um extrator soxhlet e, posteriormente foram secos em estufas por um intervalo de tempo de 24 horas a 70°C.

2.3 Caracterização dos polímeros monolíticos

2.3.1 Análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a identificação dos grupos funcionais do copolímero, foi empregada a técnica de espectroscopia da região do infravermelho utilizando Perkin Elmer modelo 400, obtendo espectros na região de 4000 a 400 cm. Cerca de 1 mg de amostra foram secas a temperatura de 70°C, posteriormente macerada com 99 mg de brometo de potássio (KBr) formando pastilhas.

2.3.2 Propriedades texturais dos materiais

Medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas utilizando o equipamento ASAP 2020 da micromeritics. Pesou-se em torno de 0,2 g de amostra no porta amostra, sendo tratada no equipamento a 120 °C sob vácuo, em seguida analisada a -196 °C, Sendo determinadas as isotermas de adsorção/dessorção, a área superficial específica pelo método BET, o volume de poros e a distribuição de tamanhos de poros pelo método de BJH.

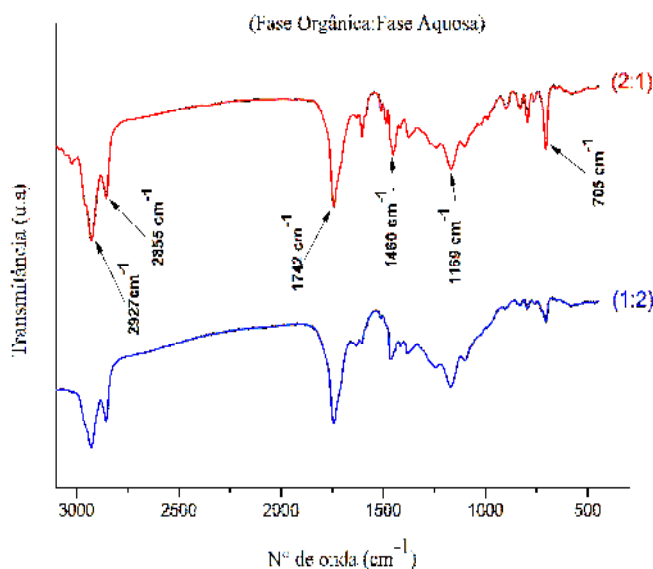
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises dos monolitos por FTIR foram feitas por etapas verificando e comparando cada monolito produzido. Os espectros são apresentados na Figura 1 para o copolímero estireno-divinilbenzeno sintetizados por polimerização em emulsão, em ambos utilizando óleo vegetal com 100% de diluição. Observou-se que independente da proporção volumétrica entre as fases, a estrutura química é análoga para os dois monolitos investigados.

Na Figura 1 temos as seguintes bandas características do copolímero Sty-DVB-E1 e Sty-DVB-E2, ambos sintetizados por diferentes proporções entre fase orgânica e aquosa. A espectroscopia na região do infravermelho confirmou a estrutura química dos monolitos pela presença de estiramento da ligação C-H do anel benzênico ou da dupla ligação do triacilglicerol em 3023 cm^{-1} ; estiramento assimétrico e simétrico do C-H em 2927 e 2855 cm^{-1} respectivamente, que correspondente ao CH_2 da cadeia alifática, bandas em 1610 cm^{-1} são referentes a ligações C=C do estiramento da dupla ligação entre carbonos pertencentes ao anel aromático; em 1460 cm^{-1} deformação angular para o grupo CH_2 ; e em 705 cm^{-1} , deformação angular fora do plano de $=\text{C-H}$.

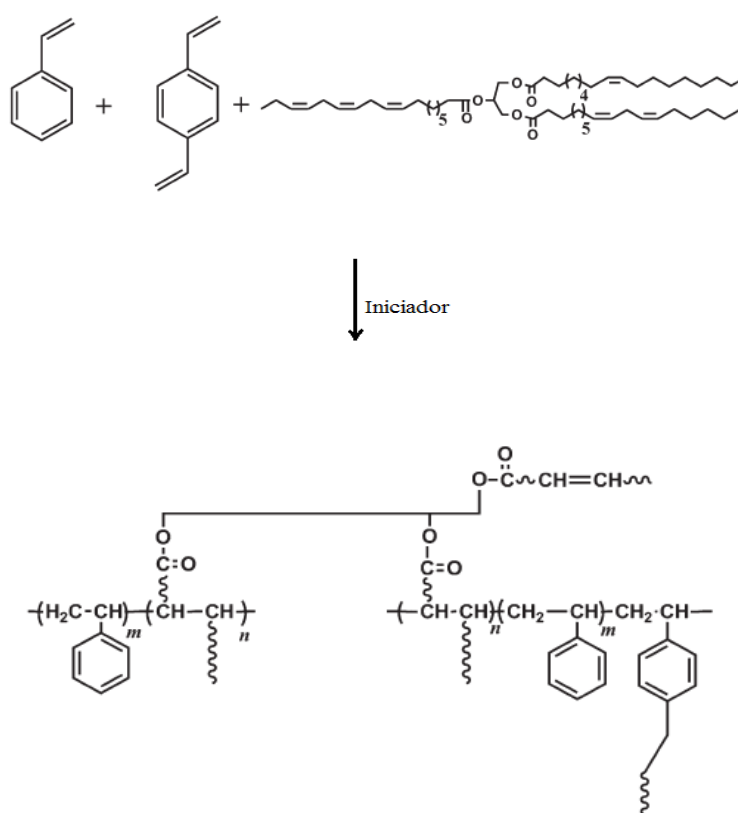
Para os dois monolitos, há uma absorção na frequência 1742 cm^{-1} , referente ao estiramento do C=O e uma banda de absorção em 1169 cm^{-1} proveniente do estiramento C-O, tais bandas são referentes aos ésteres que compõe o óleo vegetal. (PAVIA et al., 2010). Dessa forma, pode-se confirmar que quando se utiliza óleo vegetal com diluente, o mesmo participa da polimerização como comonômero sendo introduzido na cadeia polimérica. (Martins, 2018)

Figura 1 - Espectro de absorção na região do Infravermelho dos monolitos de copolímero estireno-divinilbenzeno sintetizados via polimerização em emulsão como diferentes proporções entre fase orgânica e fase aquosa (FO:FA).



Para uma melhor elucidação, a Figura 2 ilustra as prováveis reticulações do copolímero obtido pela copolimerização do estireno, divinilbenzeno e óleo vegetal. É apenas uma proposta das prováveis ligações já que, por ser um material sólido e insolúvel em todos os solventes. (Badrinarayanan, P.; Lu, Y.; Larock, 2009; Martins, 2018)

Figura 2 - Proposta de um esquema reacional com a provável polimerização e reticulação do copolímero de estireno, divinilbenzeno e óleo vegetal.



Através de análise de adsorção e dessorção de nitrogênio pode-se determinar as isotermas de adsorção, área superficial específica, volume dos poros e distribuição de tamanhos dos poros do copolímero estireno-divinilbenzeno. A área superficial específica foi calculada utilizando o método de BET que se baseia nas forças de condensação do gás com a formação de multicamadas. Para o volume dos poros e distribuição de tamanhos dos poros utilizou-se o método BJH em que os cálculos são feitos com base na isoterma de dessorção usando os dados de pressão relativa, volume adsorvido e espessura da camada adsorvida. (Schmal, M; 2011) A Tabela 2 apresenta os valores de área superficial, volume e tamanho de poros para os monolitos de estireno-divinilbenzeno com óleo vegetal.

Tabela 2 - Propriedades texturais dos monolitos sintetizados com diferentes proporções volumétricas de fase orgânica e fase aquosa.

Monolitos	S^I ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vp^2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D^3 (Å°)
Sty-DVB-E1	60,73	0,058	38,53
Sty-DVB-E2	12,48	0,044	143,44

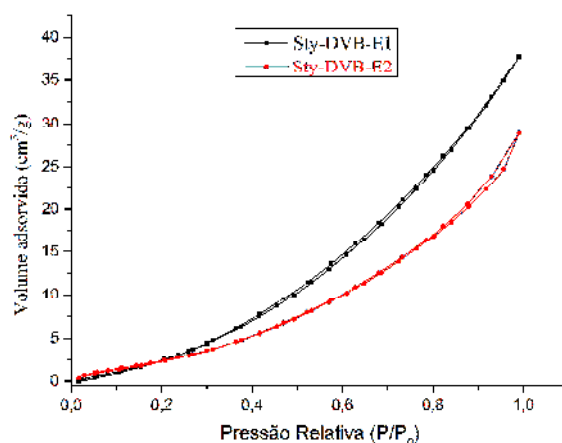
1- Área Superficial Específica, método BET; 2 – Volume de poros, método BJH; 3- Diâmetro médio dos poros;

O monolito sintetizado com maior proporção volumétrica de fase orgânica (Sty-DVB-E1) apresentou valor maior para área superficial específica, devido à presença de um volume maior de poros, e conseqüentemente, exibiu tamanho médio de poros menor quando comparado ao Sty-DVB-E2. De acordo com a classificação da IUPAC a distribuição do diâmetro de poros, segue as seguintes classes: microporos valores menores que 20 Å°; mesoporos de 20 a 500 Å°; e macroporos acima de 500 Å°.

Para os materiais sintetizados predominou-se a classe de mesoporos, variando de 38 a 143 Å°, em que o monolito Sty-DVB-E1 situa-se próximo ao limite máximo dos microporos, confirmando a característica de maior área superficial específica.

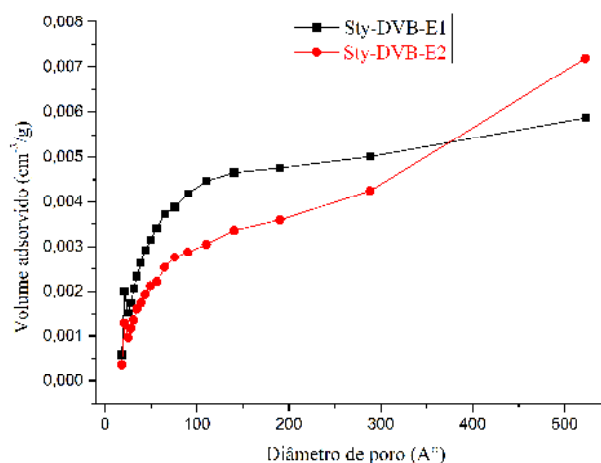
As isotérmicas apresentadas na Figura 3 possuem características bastante semelhantes entre os monolitos. Essas isotermas são classificadas como isotermas do tipo III apontada tipicamente como material onde as moléculas do nitrogênio apresentam maior interação entre si do que com o sólido. As histereses apresentadas são do tipo H3 que é associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros interconectados. (Bansal, R. C.; *et al*, 2005) Comparando os monolitos pode-se verificar que o monolito com maior proporção de fase orgânica (Sty-DVB-E1) apresentou um aumento da porosidade, visto que o mesmo adsorve em valores mais altos de volume de nitrogênio. (Lima, W. A, 2013).

Figura 3- Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os diferentes monolitos.



A Figura 4 apresenta o gráfico de volumes de poros versus distribuição do diâmetro de poros dos monolitos analisados nesse trabalho. Observa-se um rápido aumento do volume de poros até 150 Å, e posteriormente um aumento gradativo com uma tendência de macroporosidade. O método BJH é aplicado apenas para materiais mesoporos, portanto espera-se que os materiais também sejam macroporosos e que haja um crescimento do diâmetro de poros para os dois materiais a partir de 500 Å. Análises futuras de microscopia eletrônica de varredura facilitará a observação.

Figura 4 - Curvas de volumes de poros versus diâmetro de poros obtidas por adsorção e dessorção N₂.



A adsorção de nitrogênio utilizando o método BET é mais aplicada na caracterização de copolímeros microporosos e mesoporosos com tamanhos de poro de até 500 Å, aproximadamente. (Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001). A baixa área superficial específica dos monolito está relacionada com a quantidade de poros menores que 500 Å, indicando que também nesse caso o monolito pode apresentar macroporos que não foram quantificados.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da análise de infravermelho pode-se confirma a estrutura química do copolímero estireno-divinilbenzeno com óleo vegetal atuando como comonômero e diluente. A variação entre fase orgânica e fase aquosa permite obter monolitos com diferentes propriedades texturais.

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio mostrou que os monolitos apresentam característica mesoporosa com tendência a macroporosidade, porém são necessárias mais caracterizações para quantificar a real porosidade do material.

5. AGRADECIMENTOS

Ao IFTO – Campus Paraíso pelo desenvolvimento do projeto.

Ao Instituto de Química/UFG e Central Analítica IQ/UFG, pelas análises dos materiais.

6. REFERÊNCIAS

BADRINARAYANAN, P.; Lu, Y.; Larock, R. C.; Cure Characterization of Soybean Oil—Styrene—Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(5), 1042–1049.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M.; Activated carbon adsorption. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

CANEVAROLO JR, SEBASTIÃO, V.; Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber (ed.); 2º ed, Vol. 1, 2006.

COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L.; GOMES, AILTON S.; Suportes poliméricos: síntese, caracterização e avaliação. *Ciência e tecnologia*, vol. 14, p. 31-37, 2004.

GARCIA-DIEGO, C.; CUELLAR, J.; application of cluster analysis and optimization to determine the synthesis conditions of macroreticular poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles with enhanced structural and adsorption properties. *Chemical Engineering Journal*, v.139, p. 198-207, 2008.

GOMES, N. B. (2018). Síntese e caracterização de poli(1-ácido lático-co-ácido glicólico) por policondensação direta utilizando catalisadores baseados em compósitos copolímero estireno-divinilbenzeno/polianilina. Dissertação de Mestrado; Instituto de Química - UFG. 2018

LIMA, W. A.; RABELO, D.; Síntese e Caracterização de Compósitos Polianilina/Poli(Estireno-co-Divinilbenzeno) para Adsorção de Ânions $[SnCl_4]^{2-}$; Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás. 2013.

LIU, J; LI, M; WANG, P; LIU, K & FANG, Y.; Gel-emulsion templated polymeric monoliths for efficient removal of particulate matters. *Chemical Engineering Journal*, 339(October 2017), 14–21, 2018.

MARTINS, R. A. C.; Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de polímeros à base de estireno, divinilbenzeno e óleo de soja. Universidade Federal de Goiás, Tese de Doutorado, 2018.

SCHMAL, M.; Catálise Heterogênea. Synergia, 2011.

SOUZA, W. J.; Estudo da Estabilidade de Emulsoes Agua-Oleo: Efeito do Teor de Fase Dispersa na Velocidade de Sedimentacao da Emulsao, 2014.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., & GOMES, A. S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Quimica Nova, 24(6), 808–818, 2001.

YU, C. M; ZHUANG, X. H; ZENG, S. W; DONG, Q. X; JING, Z. X; HONG, P. Z; & Li, Y.; Superhydrophobic foam prepared from high internal phase emulsion templates stabilised by oyster shell powder for oil-water separation, 2019.

ZHAO, D. Z., WANG, Y. P. & LIU, J. H.; Preparation and application of diesel microemulsion. Petroleum Science and Technology, 24(9), 1017–1025, 2006.