

# Suportes Poliméricos para Catalisadores Sulfônicos: Síntese e Caracterização

Fernanda M. B. Coutinho  
Departamento de Processos Químicos, IQ, UERJ

Luciana da Cunha, Ailton S. Gomes  
IMA, UFRJ

**Resumo:** Suportes poliméricos foram sintetizados por meio da copolimerização de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB) em suspensão aquosa na presença de misturas diluentes constituídas por tolueno e n-heptano, solventes esses considerados como bom e mau para o polímero respectivamente, em composições variadas. Foram usados dois teores de DVB (60 e 80%) e dois graus de diluição (100 e 200%). Os suportes foram caracterizados no estado seco e no estado inchado e suas propriedades foram relacionadas com os parâmetros de síntese. No estado seco, os copolímeros foram analisados quanto à densidade aparente, à área específica, ao volume de poros e à morfologia. No estado inchado foi observado o comportamento dos copolímeros em tolueno e em n-heptano. Neste trabalho são comentadas as vantagens do uso desses suportes para a preparação de catalisadores sulfônicos e se faz uma comparação entre esses catalisadores e os catalisadores homogêneos convencionais comumente usados em sínteses orgânicas.

**Palavras-chave:** Copolímeros de estireno-divinilbenzeno, suportes poliméricos, morfologia, caracterização, catalisadores sulfônicos imobilizados.

## Polymer Supports for Sulfonic Catalysts: Synthesis and Characterization

**Abstract:** Polymer supports were synthesized by aqueous suspension copolymerization of styrene and divinylbenzene in the presence of diluent mixtures formed by toluene (good solvent) and heptane (bad solvent) in different compositions. Two relative concentrations of DVB (60 and 80%) and two dilution degrees relative to the monomers volume (100 and 200%) were used in the copolymerizations. The supports were characterized in dry and swollen states and their properties were related to the synthesis parameters. In the dry state, the bulk density, surface area, pore volume and morphology of the copolymers were determined. In the swollen state, a study was made of the copolymers behavior in toluene and heptane respectively. In this work the advantages of using polymer supports in the preparation of sulfonic catalysts were discussed including a comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts often used in organic synthesis.

**Keywords:** Styrene-divinylbenzene copolymers, polymer supports, morphology, characterization, polymer immobilized sulfonic catalysts.

## Introdução

Consideráveis esforços vêm sendo direcionados na procura de sistemas catalíticos alternativos em substituição a catalisadores homogêneos, comumente empregados em sínteses orgânicas, a fim de minimizar o impacto ambiental gerado por esses sistemas. Na síntese orgânica clássica, onde o catalisador encontra-se solubilizado e em pleno contato com o solvente, a sua retirada ao final da reação é um processo economicamente dispendioso. Essa etapa pode muitas vezes ser mais demorada que a própria etapa de síntese, sem contar a grande quantidade de solvente usada, que acarreta em um aumento significativo dos resíduos químicos gerados. Neste sentido, resinas de troca iônica têm sido usadas

como verdadeiros catalisadores, com características vantajosas em relação aos reagentes tradicionais.

A principal vantagem citada para o uso de resinas de troca iônica como catalisadores é a sua facilidade de separação dos produtos da reação associada a razões econômicas e também a uma preocupação com a preservação ambiental. As resinas, como todos os outros catalisadores heterogêneos, podem ser removidas do meio reacional por um processo simples de filtração, não produzindo assim efluentes nocivos. Do ponto de vista ambiental, essa característica é muito atraente, pois diminui a quantidade de resíduos lançados no meio ambiente pelas indústrias. Além disso, apesar de serem mais caras que a maioria dos ácidos e bases minerais usados em catálise homogênea convencional, as resinas são

**Autor para correspondência:** Fernanda M. B. Coutinho, Departamento de Processos Químicos, IQ/UERJ, Av. Maracanã 524 - Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, 4º andar, sala 424A, CEP: 20559-900, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fern@uerj.br

recicláveis, podem ser reativadas várias vezes geralmente sem perda de sua capacidade catalítica original, tornando o custo da produção mais baixo em relação à catálise homogênea<sup>[1,2]</sup>.

A síntese de resinas de troca iônica é geralmente realizada em 2 etapas. Na primeira etapa, obtém-se a matriz polimérica por meio da copolimerização de monômeros vinílicos, usualmente estireno (S) e divinilbenzeno (DVB). Em seguida, essa matriz é funcionalizada pela introdução de grupos funcionais ativos como sítios catalíticos. Neste contexto, a sulfonação tem sido amplamente utilizada. O interesse pelo estudo da aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores ocorreu devido às diversas vantagens provenientes do seu uso em relação aos compostos empregados na catálise convencional<sup>[3,4]</sup>. A seletividade aliada à possibilidade de controle morfológico são outras características que vêm tornando as resinas muito empregadas como catalisadores. Essas duas características dependem de parâmetros diferentes que estão interligados de maneira complexa, como área específica, volume de poros, diâmetro médio de poros e inchamento percentual nas condições reacionais. Além da estrutura e da densidade de ligações cruzadas na rede polimérica, as propriedades catalíticas são influenciadas também pela distribuição e concentração dos grupos funcionais. Assim sendo, para o desenvolvimento de novos e mais eficientes catalisadores, métodos para a síntese de estruturas funcionalizadas “sob medida” (tailor-made) vêm sendo desenvolvidos<sup>[3]</sup>.

Este trabalho trata do preparo e da caracterização de copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno e tem por finalidade avaliar os efeitos do teor de DVB, do grau de diluição e da composição da mistura diluente (agente porogênico) na formação da porosidade do poli (estireno-co-divinilbenzeno) e nas suas propriedades de inchamento.

## Materiais

### Síntese dos copolímeros

Os copolímeros de estireno e divinilbenzeno foram sintetizados por meio de polimerização em suspensão aquosa, em balão de 3 bocas de fundo redondo, de 1000 mL de capacidade, equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo. A fase aquosa era constituída de hidroxietilcelulose dissolvida previamente (0,2% p/v em relação à água) e gelatina (0,05% p/v em relação à água) como agentes de suspensão e cloreto de sódio (0,5% p/v em relação a água) empregado com a finalidade de diminuir a solubilidade dos monômeros em água. Essas soluções foram transferidas para uma proveta graduada e o volume da solução resultante foi completado com água de modo a obter-se uma razão fase aquosa/fase orgânica de 4:1 em todas as sínteses<sup>[4,5]</sup>.

Preparou-se a fase orgânica dissolvendo-se peróxido de benzoíla (em concentração igual a 1% em relação à soma do número de moles dos monômeros) na mistura de estireno e divinilbenzeno à temperatura ambiente, em seguida adicionou-se o agente porogênico (uma mistura de tolueno e

heptano) mantendo-se a solução sob agitação para sua total homogeneização. A fase aquosa foi transferida para o balão reacional sob agitação mecânica (500 rpm), em seguida dispersou-se a fase orgânica na fase aquosa durante 15 minutos. A mistura reacional foi, então, aquecida a 90 °C em banho termostaticado, sob agitação por 30 horas. No final da reação, as pérolas de suporte S/DVB foram separadas por filtração com água à pressão reduzida a fim de eliminar os estabilizadores de suspensão. As pérolas foram então lavadas em funil com placa filtrante de vidro sinterizado com etanol até que o filtrado fosse solúvel em água. O objetivo dessa lavagem era eliminar os monômeros residuais e diluentes dos poros do suporte. Após a lavagem com etanol elas foram novamente lavadas com água e em seguida submetidas à peneiração em peneirador hidráulico, utilizando peneiras de 25, 45, 80, 100, 140 e 200 mesh. Para a maioria das reações observou-se um rendimento mais alto na faixa de tamanhos entre 80 e 100 mesh (160 a 200  $\mu$ m). Essa faixa foi então separada para posterior lavagem com metanol em funil com placa de vidro sinterizado. Esse tratamento visava, além da obtenção de estruturas com poros livres de impurezas, manter a porosidade dos copolímeros no estado seco semelhante à do estado inchado. Finalmente, as pérolas foram secas em estufa, a aproximadamente 60 °C por 24 horas<sup>[4-7]</sup>.

Para as reações onde o rendimento mais alto não caiu na faixa 80 -100 mesh, adotou-se o mesmo procedimento para a faixa granulométrica de maior rendimento. As pérolas de S/DVB dessas faixas granulométricas foram caracterizadas quanto à estrutura porosa no estado seco e quanto às propriedades de inchamento.

### Caracterização dos materiais

Os suportes foram caracterizados pelos métodos descritos abaixo:

*Densidade aparente* - Determinada utilizando uma adaptação do método ASTM D 1895 usada na indústria de catalisadores e de polímeros particulados<sup>[8]</sup>.

*Área específica e volume de poros* - A técnica normalmente escolhida para determinação da área específica e do volume de poros de copolímeros de estireno e divinilbenzeno é a adsorção de nitrogênio à 77 K, temperatura do nitrogênio líquido. Sendo o método BET empregado para determinação da área específica e o método BJH para determinação do volume de poros. Para esse fim foi usado o equipamento ASAP (Micromeritics, mod. 2010-ASAP)<sup>[7]</sup>.

*Volume de poros* - O volume de poros pode também ser determinado pelo volume de água retido por grama de copolímero após seu tratamento com metanol. Esse tratamento visa reduzir a hidrofobicidade de sua superfície e permitir a penetração da água através dos poros. Exceto para volume de poros muito pequenos, esse método apresenta um erro experimental inferior a 3%<sup>[9]</sup>.

*Inchamento percentual em solventes* - A propriedade de inchamento em solventes de diferentes afinidades pela matriz polimérica pode também ser de grande valia na caracterização da estrutura porosa. No caso dos suportes, o

inchamento foi realizado em dois tipos de solventes, tolueno (bom solvente) e n-heptano (mau solvente)<sup>[5]</sup>.

*Avaliação do aspecto morfológico* - O aspecto morfológico do suporte foi observado usando microscópio óptico (Olympus, Mod. SZ10), equipado com câmera fotográfica e microscópio eletrônico de varredura (Digital Scanning Microscope DSM 960 ZEISS).

## Resultados e Discussão

As interações do tipo polímero-solvente para diferentes sistemas têm importância fundamental na formação da estrutura porosa de copolímeros reticulados produzidos por meio de polimerização em suspensão. É possível prever e controlar as características finais desses copolímeros conhecendo-se a afinidade entre as cadeias do polímero e as moléculas do sistema solvatante em questão.

Neste trabalho foram usados como agentes porogênicos, misturas de tolueno e n-heptano, escolhidas em função do inchamento das cadeias poliméricas nesses solventes.

Sob o aspecto termodinâmico, duas ou mais substâncias são capazes de se misturarem, se o processo ocorre espontaneamente na direção de formação da mistura ( $\Delta G_m < 0$ ).

Segundo Hildebrand, se duas substâncias tem parâmetro de solubilidade iguais, elas devem ser mutuamente miscíveis, pois a mistura apresentará  $\Delta G_m$  negativo. Em termos práticos e resumidos os solventes podem ser classificados, de acordo com sua qualidade termodinâmica, em bons, intermediários e maus solventes para um determinado polímero<sup>[10,11]</sup> (Tabela 1).

Dentro desse critério, o tolueno, que tem um parâmetro de solubilidade na faixa de 8,9 à 9,0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> é um bom solvente para o poliestireno que tem parâmetro de solubilidade na faixa de 8,5 à 9,3 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, porém mais próximo de 9,3. O n-heptano, por conseguinte, é um mau solvente para o poliestireno, pois seu parâmetro de solubilidade é 7,4 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, o que dá uma diferença maior do que 1,5 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> (Tabela 1).

Estes resultados estão de acordo com a previsão de solubilidade, considerando a análise da semelhança de estrutura química. De acordo com a estrutura química, o tolueno, devido à presença do anel aromático, tem uma boa semelhança química com o poliestireno. Enquanto que o n-heptano não tem, por ser um solvente alifático<sup>[12]</sup>.

Vale lembrar que a previsão do poder solvatante de um dado polímero utilizando os parâmetros de solubilidade de Hildebrand é válida somente para os pares polímero-solvente

**Tabela 1.** Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> em relação a um determinado polímero

Bom solvente	$0 <  \delta_p - \delta_s  < 0,5$
Solvente intermediário	$0,5 <  \delta_p - \delta_s  < 1,5$
Mau solvente	$1,5 <  \delta_p - \delta_s $

$\delta_p$  = Parâmetro de solubilidade do polímero

$\delta_s$  = Parâmetro de solubilidade do solvente

**Tabela 2.** Condições gerais de síntese dos suportes poliméricos

Copolímeros (código)	Grau de diluição (% v/v)	Teor de DVB (%)	Teor de S (%)	Tol/Hep (% v/v)
SLC1	100	60	40	60/40
SLC2				40/60
SLC3				20/80
SLC4		80	20	60/40
SLC5				40/60
SLC6				20/80
SLC7	200	60	40	60/40
SLC8				40/60
SLC9				20/80
SLC10		80	20	60/40
SLC11				40/60
SLC12				20/80

DVB = Divinilbenzeno; S = Estireno (% molar)

Grau de diluição em % volume em relação ao volume total de monômeros;

Tol/Hep = Tolueno/heptano em % v/v

Iniciador: Peróxido de benzoíla (1% molar em relação ao total de monômeros)

Agentes de suspensão: Hidroxietilcelulose (HEC) = 0,2% p/v (em relação à água); Gelatina = 0,5% p/v (em relação à água); NaCl = 0,5% p/v (em relação à água)

onde não ocorrem interações específicas, tais como interações dipolo-dipolo, formação de pontes de hidrogênio<sup>[13,14]</sup>.

Quando são usadas misturas de diluentes, o parâmetro de solubilidade da mistura ( $\delta_m$ ) é uma média volumétrica daqueles dos solventes puros<sup>[13,14]</sup>.

Com o objetivo de obter suportes poliméricos com características morfológicas diferenciadas foram preparadas quatro séries de copolímeros em que se variaram o teor de DVB, o grau de diluição e a composição da mistura diluente. A Tabela 2 apresenta a relação das principais condições reacionais utilizada na síntese dos diferentes copolímeros.

As Tabelas 3 e 4 apresentam as características físicas dos copolímeros, tais como: densidade aparente ( $d_{ap}$ ), determinada pelo método da proveta, área específica (A) e volume de poros fixos por adsorção de nitrogênio pelos métodos BET e BJH respectivamente, volume de poros fixos pelo método de retenção de água ( $V_{p\ H_2O}$ ), e inchamento percentual em tolueno ( $I_{tol}$ ) e em heptano ( $I_{hep}$ ).

Os efeitos das variáveis reacionais sobre as características físicas (estado seco) e sobre as propriedades de inchamento (estado inchado) serão discutidos separadamente.

### **Efeito das condições reacionais sobre as características dos copolímeros no estado seco**

Foi feito um estudo do efeito das condições reacionais (razão tolueno/heptano, grau de diluição e teor de DVB), sobre as características dos copolímeros no estado seco e no estado inchado.

**Tabela 3.** Características físicas dos suportes poliméricos preparados com 100% de diluição

Suporte	DVB (%mol)	Tol/Hep	$d_{ap}$ (g/cm <sup>3</sup> )	A (m <sup>2</sup> /g)	$V_{p_{BJH}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{p_{H_2O}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$I_{tol}$ (%)	$I_{Hep}$ (%)
SLC 1		60/40	0,53	76,8	0,115			
SLC 2	60	40/60	0,48	220,7	0,334		58,5	
SLC 3		20/80	0,38	276,4	0,714	0,36	38,5	36,0
SLC 4		60/40	0,46	nd	nd	0,21	46,1	41,2
SLC 5	80	40/60	0,41	nd	nd		42,8	40,8
SLC 6		20/80	0,36	403,5	0,789	0,43	37,9	31,8

DVB = divinilbenzeno; Tol/Hep= Tolueno/Heptano;  $d_{ap}$  = densidade aparente; A = área específica;  $V_{p_{BJH}}$  = volume de poros determinado pelo método BJH;  $V_{p_{H_2O}}$  = volume de poros determinado pelo método de retenção de água;  $I_{tol}$  = Inchamento em tolueno;  $I_{Hep}$  = Inchamento em n-heptano; nd = não determinado

**Tabela 4.** Características físicas dos suportes poliméricos preparados com 200% de diluição

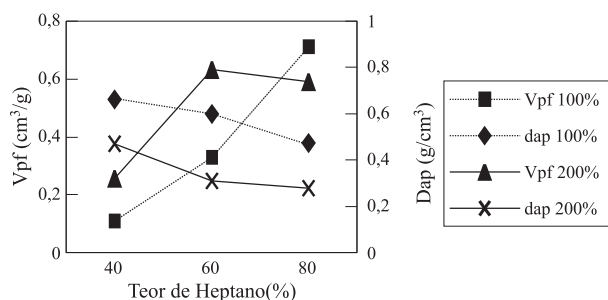
Suporte	DVB (%mol)	Tol/Hep	$d_{ap}$ (g/cm <sup>3</sup> )	A (m <sup>2</sup> /g)	$V_{p_{BJH}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{p_{H_2O}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$I_{tol}$ (%)	$I_{Hep}$ (%)
SLC 7		60/40	0,47	287,4	0,323	0,17	80,7	70,3
SLC 8	60	40/60	0,31	399,1	0,793	nd	nd	nd
SLC 9		20/80	0,28	432,0	0,737	0,85	45,9	43,4
SLC 10		60/40	0,28	445,9	0,573		60,0	56,0
SLC 11	80	40/60	0,35	nd	nd		78,6	47,7
SLC 12		20/80	0,22	396,8	0,903	0,93	27,6	20,3

DVB= divinilbenzeno; Tol/Hep= Tolueno/Heptano;  $d_{ap}$  = densidade aparente; A = área específica;  $V_{p_{BJH}}$  = volume de poros determinado pelo método BJH;  $V_{p_{H_2O}}$  = volume de poros determinado pelo método de retenção de água;  $I_{tol}$  = Inchamento em tolueno;  $I_{Hep}$  = Inchamento em n-heptano; nd = não determinado

### Efeito da razão tolueno/ heptano

De acordo com os resultados das Tabelas 3 e 4, para um mesmo grau de diluição e teor de DVB há uma tendência de aumento da porosidade para os copolímeros preparados em presença de misturas diluentes ricas em n-heptano. Isso pode ser constatado pela diminuição da densidade aparente ( $d_{ap}$ ) e aumento do volume de poros fixos ( $V_{pf}$ ) desses copolímeros (Figura 1).

Verificou-se também, um aumento da área específica com o aumento do teor de n-heptano para a maioria dos suportes. Este aumento foi mais pronunciado quando um grau



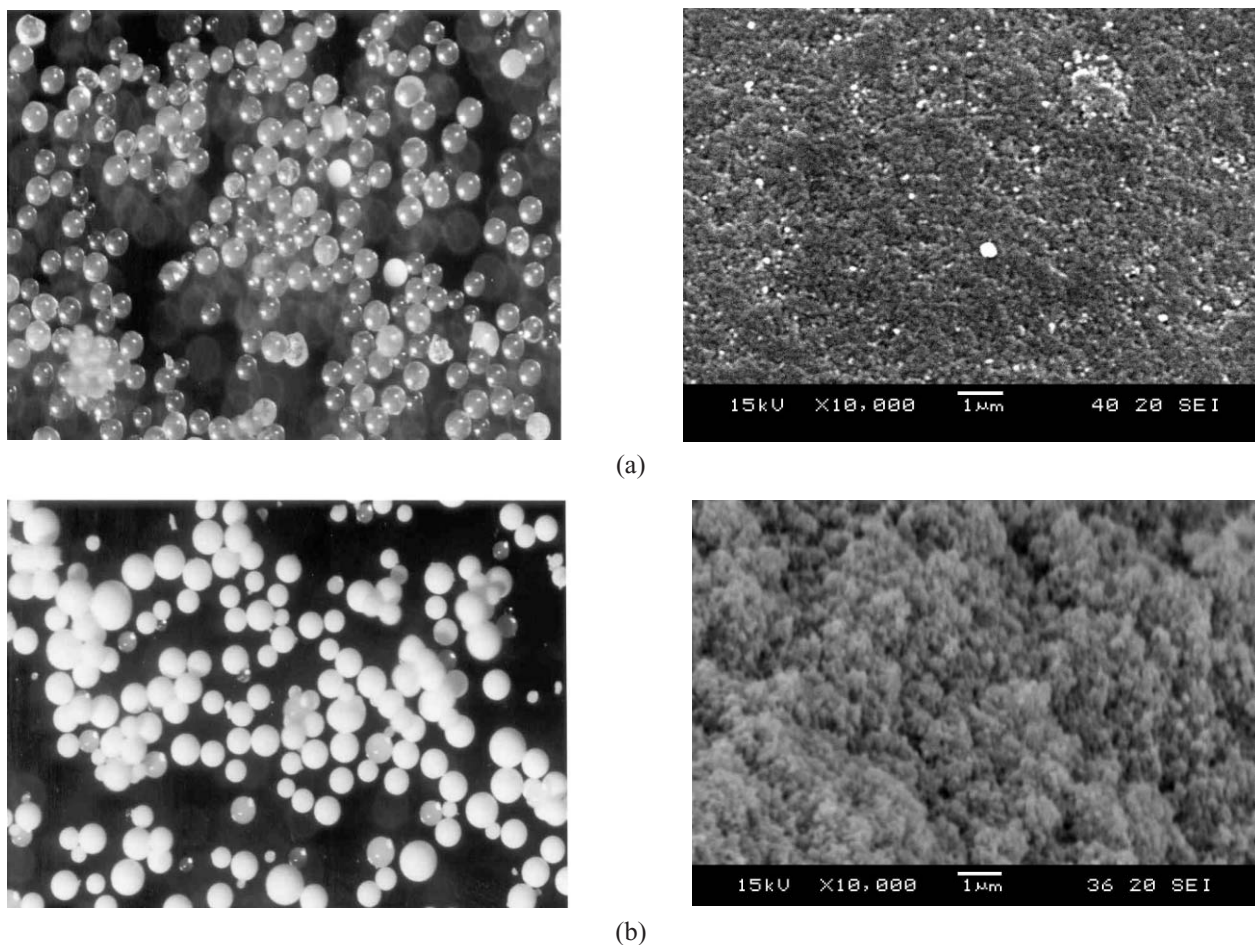
**Figura 1.** Variação do  $V_{pf}$  e da  $d_{ap}$  com o teor de heptano (para 100 e 200% de diluição)

de diluição mais baixo foi utilizado (100%). O copolímero SLC12 preparado utilizando mesmo grau de diluição e teor de DVB que o copolímero SLC 10, mas com teor de n-heptano mais elevado, apresentou uma menor área específica. Esse resultado pode ser atribuído a uma diminuição do número total de poros, ou seja, um volume total de poros fixos menor, com poros de maior diâmetro<sup>[15]</sup>.

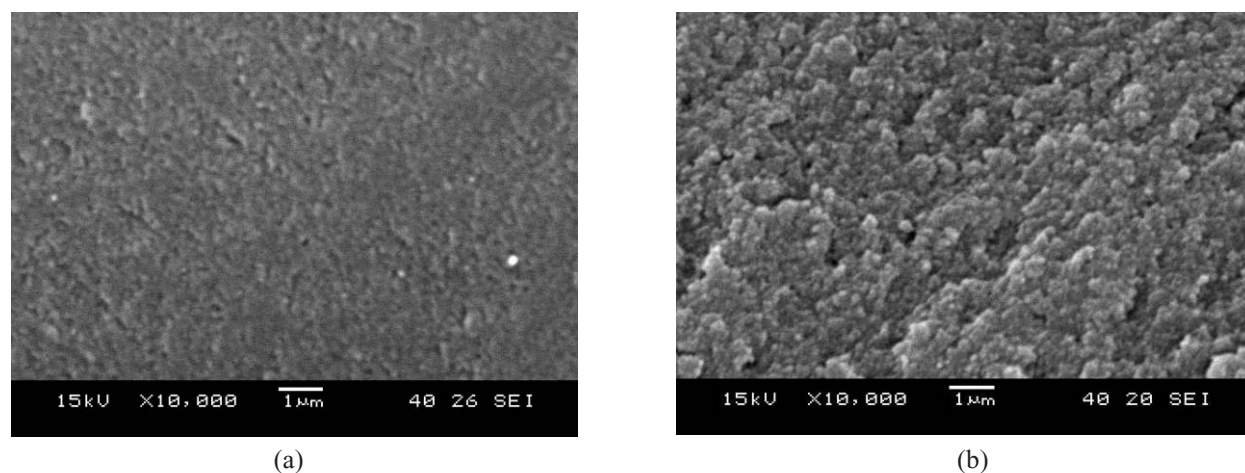
Nos copolímeros SLC7 e SLC 9, sintetizados com mesmo grau de diluição (200%) e mesma concentração de DVB (60%), a influência da composição da mistura diluente na formação de sua estrutura porosa é claramente evidenciada. Verifica-se que o aumento do teor de n-heptano provocou um aumento significativo da área específica, o que representa um acréscimo do número total de poros na estrutura (verificado pelos valores de  $V_{p_{BJH}}$  e  $V_{p_{H_2O}}$ ) e como consequência, uma diminuição da densidade aparente. Essa influência também pode ser constatada pela observação do aspecto visual desses copolímeros nas micrografias de microscopia ótica e eletrônica de varredura (Figura 2).

### Efeito do grau de diluição

O aumento do grau de diluição, de um modo geral, aumentou a porosidade total dos copolímeros S-DVB, que pode



**Figura 2.** Micrografias de microscopia ótica e eletrônica de varredura dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno SLC7 (a) e SLC9 (b) sintetizados respectivamente com 40% e 80% de n-heptano na composição da mistura diluente.



**Figura 3.** Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do interior das pérolas dos copolímeros SLC1 e SLC7 preparados com (a) 100 e (b) 200% de diluição (Teor de DVB 80% e composição da mistura diluente tol/hep 60/40)

ser comprovado pela redução da  $d_{ap}$  e pelo aumento do  $V_{pf}$  para a maioria dos suportes (Tabelas 3 e 4). Para os copolímeros SLC1 e SLC7, com mesmo teor de DVB e n-heptano verifica-se que, com o aumento do grau de diluição de 100 para 200% há um aumento significativo da porosidade. As micrografias de microscopia eletrônica de varredura do interior dessas pérolas mostram que o aumento

do grau de diluição dos monômeros promoveu um aumento dos macroporos e das microesferas. (Figura 3).

Verifica-se também que com 200% de diluição mesmo as misturas diluentes mais solvatantes para o polímero deram origem a materiais com área específica elevada, ou seja, para maiores graus de diluição o efeito da composição da mistura diluente ficou menos acentuado<sup>[13, 14]</sup>.

Para os copolímeros SLC6 e SLC12 ocorre uma diminuição do valor de área específica com aumento do grau de diluição, havendo provavelmente a formação de um menor número de poros com diâmetros médios (D) maiores. Sendo a área específica diretamente proporcional ao  $V_{pf}$  e inversamente proporcional ao valor de D, o seu valor irá depender do comprometimento entre essas duas variáveis.

#### **Efeito do teor de DVB**

Os copolímeros preparados com mesmo grau de diluição e com a mesma composição de misturas diluentes, apresentaram estruturas porosas diferenciadas em função do teor de DVB.

De acordo com os resultados das Tabelas 3 e 4, para os copolímeros com maior grau de reticulação, os valores de área específica e volume de poros foram maiores, evidenciando um aumento da porosidade com o teor de DVB. Isso pode ser comprovado também pelos valores de  $d_{ap}$  que, de uma forma geral, diminuíram com aumento do grau de reticulação. O aumento do teor de DVB leva à formação de núcleos poliméricos mais emaranhados e maiores favorecendo o processo de separação de fases e conseqüentemente a formação de estruturas mais porosas<sup>[13,14]</sup>.

#### ***Efeito das condições reacionais sobre as características dos copolímeros no estado inchado***

##### **Efeito da composição da mistura diluente**

Observou-se para a maioria dos copolímeros sintetizados, que a capacidade de inchamento em tolueno e em n-heptano diminuiu com o aumento do teor de n-heptano na composição da mistura diluente utilizada no processo de polimerização.

A capacidade de inchar dos copolímeros é fruto basicamente de 3 contribuições: Preenchimento de poros fixos, expansão de poros colapsados e inchamento das cadeias internucleares. Em presença de um sistema diluente mais solvatante para o polímero, forma-se uma estrutura polimérica colapsada com microesferas e aglomerados pequenos. O inchamento desses copolímeros em ambos os solventes é atribuído à expansão dessa estrutura<sup>[5,12]</sup>.

A redução na capacidade de inchamento em tolueno com o aumento do teor de n-heptano utilizado na síntese pode ser justificada levando-se em conta que, com esse aumento ocorre a formação de estruturas mais rígidas, com volume de poros fixos maior e menor teor de fase gel. A expansão da fase gel é responsável pelo aumento do grau de inchamento, portanto o seu decréscimo resulta no decréscimo da capacidade de inchamento da estrutura polimérica.

Com o aumento de n-heptano na composição da mistura diluente também houve uma diminuição nos graus de inchamento em n-heptano. Por ser um mau solvente para o polímero, o heptano é somente capaz de preencher os poros fixos e expandir as cadeias internucleares, o aumento do seu teor na mistura diluente limita a capacidade de expansão das cadeias internucleares e conseqüentemente reduz a capacidade de inchamento nesse solvente.

#### **Efeito do grau de diluição**

De uma forma geral, o aumento do grau de diluição promoveu um aumento da capacidade de inchamento dos copolímeros em ambos os solventes. Este comportamento está de acordo com o esperado, já que um maior grau de reticulação promove o afastamento entre as cadeias de polímero em crescimento. A reticulação passa a ocorrer em uma estrutura mais expandida com maior elasticidade<sup>[14,15]</sup>.

Para os copolímeros SLC6 e SLC12 preparados em presença de diluentes ricos em heptano observa-se que com o aumento do grau de diluição ocorre um decréscimo da capacidade de inchamento em tolueno e em n-heptano. Esse comportamento pode ser atribuído à ocorrência de separação de fases em um estágio menos adiantado da polimerização devido a presença de grande quantidade do mau solvente. Isso leva a um grande emaranhamento das cadeias poliméricas, reduzindo assim a sua elasticidade e conseqüentemente a capacidade de inchamento.

#### **Efeito de teor de DVB**

Para os teores de DVB estudados (Tabelas 3 e 4) observa-se uma tendência de diminuição do grau de inchamento em ambos os solventes, com o aumento do grau de reticulação.

O aumento do teor de DVB leva à formação de núcleos mais emaranhados favorecendo o processo de separação de fases e conseqüentemente a formação de estruturas mais rígidas, com menor capacidade de inchamento tanto em um bom quanto em um mau solvente<sup>[5]</sup>.

#### **Conclusões**

Tendo em vista que a eficiência e a aplicabilidade de um catalisador estão diretamente relacionadas com a acessibilidade aos sítios ativos e esta depende da natureza da estrutura porosa e das características de inchamento dessa estrutura, procurou-se otimizar a acessibilidade, produzindo copolímeros meso- e macroporosos com área específica e porosidade elevadas<sup>[16-23]</sup>.

Verificou-se que teores de n-heptano mais elevados na composição da mistura diluente provocaram um significativo aumento da área específica e do volume de poros, sendo este aumento mais pronunciado sob menores graus de diluição. Os suportes preparados com maior grau de diluição apresentaram uma diminuição da densidade aparente e um aumento do volume de poros fixos, mesmo para as misturas diluentes menos solvatantes para o polímero. Para os suportes sintetizados com mesmo grau de diluição e mesma composição da mistura diluente houve a formação de estruturas mais porosas em função do acréscimo do teor de DVB. Maiores teores de DVB e de mau solvente na composição diluente levaram à formação de estruturas mais reticuladas e à diminuição da capacidade de inchamento em tolueno e em n-heptano. Já o aumento do grau de diluição promoveu um aumento da capacidade de inchamento em ambos os solventes.

**Referências Bibliográficas**

1. Sharma, M. M.; Chakrabarti, A. - *React. Polym.*, 20, p.1, (1993).
2. Sharma, M. M. - *React. Polym.*, 26, p.3 (1995).
3. Struck, M.; Widdecke, H. – *Angew. Makromol. Chem.*, 235, p.131, (1996).
4. Coutinho, F. M. B.; Rezende, S. M. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, p.222, (2001).
5. Rabelo, D. - “Formação da Estrutura Porosa em Copolímeros à Base de Estireno e Divinilbenzeno”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, (1993).
6. Erbay, E.; Okay, O. - *Polym. Bull.*, 41, p.379, (1994).
7. Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B. & Gomes, A. S. - *Química Nova*, 24, p.808, (2001).
8. ASTM D 1895-69 - “Apparent densit, bulk factor and pourability of plastic materials”, Annual Book of ASTM, Part. 35, Philadelphia (1975).
9. Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. - *Polym. Bull*, 33, p.479, (1993)
10. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. - “Caracterização de Polímeros: Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica”, E-papers, Brasil (2001)
11. Van Krevelen, D. W., “Properties of polymers”, Elsevier, Amesterdan, (1994)
12. Souza, R. R.; - “Síntese, Caracterização e Avaliação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores”, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2002)
13. Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. - *Polym. Bull*, 33, p.487, (1994)
14. Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. - *Polym. Bull*, 33, p.479, (1994)
15. Dowding, P.J.; Vicent, B. – *Coll. Surf.: Phis. Eng. Asp.*, 161, p.259 (2000)
16. Abrans, I. M.; Millar, J. R. - *React. Funct. Polym.*, 35, p.7, (1997)
17. Slomkiewicz, P. M. – *React. Funct. Polym.*, 33, p.299 (1997)
18. Lopez, L. F.; Ortiz, M. I. & Irabien, J. A. - *Appl. Catal.*, 31, p.179, (1987)
19. Okay, O. – *Makromol. Chem.*, 143, p.125 (1986)
20. Perego, C.; Amarilli, S.; Carati, A.; Pazzuconi, G.; Rizzo, C. & Bellussi, G. - *Microp. Mesop. Mat.*, 27, p.345, (1999)
21. Okay, O. - *Polymer*, 40, p.4117, (1999)
22. Ahn, J. H.; Ihm, S. K. & Park, K. S. - *J. Catal.* 113, p.434, (1988)
23. Lachter, E. R.; San Gil, R. A. S. & Tabak, D. - *React. Funct. Polym.*, 44, p.1, (2000)

*Recebido: 25/08/03*  
*Aprovado: 04/11/03*