

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química

Leon Gondim e Souza Nascimento

Efeito da pré-polimerização na síntese de resinas
de troca iônica contendo ácido acrílico.

Rio de janeiro
2018

Leon Gondim e Souza Nascimento

Efeito da pré-polimerização na síntese de resinas de troca iônica contendo ácido acrílico.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico

Orientador: Viviane Gomes Teixeira

Rio de janeiro
2018

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pois sem Ele eu não teria forças para continuar firme em meus propósitos acadêmicos diante de tantas dificuldades que encontrei durante essa longa caminhada na graduação. A Ele devo tudo.

A minha família, em especial a minha mãe, Nanete, e minha vó Rosalina, que arduamente me incentivaram em meio a tantas crises emocionais que quase me fizeram parar pelo caminho. Muito obrigado por nunca desistirem de mim, por sempre me apoiarem quer seja com palavras de otimismo ou com palavras duras. Aprendi que a família é o maior presente que Deus me deu, por vocês lutarei até o fim.

A minha noiva, Thamirys, que ao saber que eu havia trancado a faculdade rapidamente exigiu que eu retornasse para a batalha e vencesse essa guerra. Por esta incrível, linda, inteligente e engraçada garota eu agradeço todos os dias por Deus decidir colocá-la em minha vida.

A mais importante pessoa que conheci em toda graduação, minha orientadora Viviane, que me ensinou, me orientou, me suportou, em resumo, foi uma mãe para mim no Instituto de Química. Meu único lamento foi não ter sido orientado desde o início pela senhora, que Deus possa lhe recompensar em dobro tudo o que a senhora fez por mim nessa minha conquista pessoal.

Aos companheiros do LABPEP, que tive a honra de conhecer e passar por momentos de descontração, Yasmin, Juliano, obrigado por me ajudarem meus amigos, que Deus os abençoe.

Agradeço a Nitriflex Ind. Com. Ltda que cedeu os monômero sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química que forneceu toda a estrutura de ensino que permitiu que eu saísse pela porta da frente convicto de ter estudado numa das maiores universidades desse país, muito obrigado.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: EFEITO DA PRÉ-POLIMERIZAÇÃO NA SÍNTESE DE RESINAS DE TROCA IÔNICA CONTENDO ÁCIDO ACRÍLICO.

ALUNO: Leon gondim e Souza Nascimento

ORIENTADOR(ES): Viviane Gomes Teixeira. DQA - Instituto de Química - UFRJ.

COLABORADOR(ES): Viviane Gomes Teixeira - Instituto de Química

DATA DA DEFESA: 08/10/2018

PALAVRAS-CHAVE: Ácido acrílico; Estireno; Divinilbenzeno; Pré-polimerização; Polimerização em suspensão.

Este trabalho estuda duas rotas de síntese para a obtenção de resinas poliméricas de troca catiônica compostas por ácido acrílico, estireno e divinilbenzeno a fim de compreender o impacto da inclusão de uma etapa de pré-polimerização do ácido acrílico com estireno no teor de ácido acrílico incorporado ao polímero. Ambas as rotas foram realizadas por meio da técnica de polimerização em suspensão divergindo apenas na inclusão da etapa de pré-polimerização em uma delas. Após as sínteses, as resinas foram submetidas a análises espectroscópicas e titulométricas para, assim, averiguar suas diferenças quanto ao teor de ácido acrílico incorporado. Foi possível concluir que a etapa de pré-polimerização não contribuiu efetivamente para uma maior incorporação de sítios carboxílicos em relação a síntese direta.

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon.

Aluno: _____ Orientador: _____
Assinatura Assinatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO -----	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA -----	3
2.1	POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA RADICALAR -----	3
2.2	TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO-----	7
3	OBJETIVO -----	10
3.1	OBJETIVO GERAL -----	10
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS -----	10
4	MATERIAIS E MÉTODOS -----	11
4.1	REAGENTES E SOLVENTES -----	11
4.2	EQUIPAMENTOS -----	11
4.3	PRÉ-POLIMERIZAÇÃO -----	12
4.4	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO -----	12
4.5	ANÁLISE DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS -----	13
4.6	QUANTIFICAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDO CARBOXÍLICOS DOS POLÍMEROS	14
4.7	ANÁLISE POR INFRAVERMELHO -----	15
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	16
5.1	PRÉ-POLIMERIZAÇÃO -----	16
5.2	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO -----	19
5.3	ANÁLISE TITULOMÉTRICA -----	26
6	CONCLUSÃO -----	28
7	PERSPECTIVAS -----	29
8	BIBLIOGRAFIA -----	30

1-Introdução

A análise de águas naturais pode evidenciar a presença de mais de cinquenta constituintes, tais como gases, sólidos ionizados, compostos orgânicos dissolvidos, matéria em suspensão, incluindo até mesmo microorganismos entre outros [1]. O mundo tem crescido demograficamente e a demanda de água, seja ela para consumo ou para uso industrial, tem aumentado em grandes proporções. As indústrias, cada vez mais, buscam formas para atender demandas com custos minimizados e são cobradas por sua responsabilidade ambiental. Nesse contexto, a utilização ou reutilização da água nas indústrias se impõe como uma estratégia ambiental e econômica [2]. Uma das etapas mais importantes na gestão da água é a retirada de íons como ferro (Fe^{2+}), zinco (Zn^{2+}), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), sendo estes dois últimos os de maior concentração [3].

A água dura, como é chamada quando possui altos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , é um problema constante nas indústrias que possuem caldeiras como instrumentos essenciais em sua base operacional. Para não sofrerem problemas com incrustações, estas indústrias devem sempre estar atentas a dureza da água utilizadas no interior das caldeiras.

Há dois processos principais de abrandamento da água, ou seja, de retirada dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água dura: a precipitação química e a troca iônica. A precipitação química requer a adição de agentes capazes de precipitar os íons em questão, com a formação de aglomerados que podem ser retirados de forma simples através de uma filtração. O problema com este processo está na formação de lodo juntamente com o sólido precipitado e demanda maior tempo para sua retirada o que acarreta num retardamento do processo. Já a troca iônica é realizada fazendo com que a água dura atravesse um leito de resina catiônica permitindo que os íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} sejam adsorvidos liberando íons H^+ ou Na^+ para a água.

As resinas de troca iônica catiônica são pequenas esferas porosas de polímeros que possuem em sua estrutura molecular sítios carregados negativamente capazes de reter cátions com cargas relativamente altas. Então, sabendo disso, não é difícil de compreender que a limitação dessas resinas está relacionada com a quantidade dos sítios negativos que a compõe, pois, uma vez que estão todos ocupados diz-se que esta resina se encontra saturada. No entanto, a vantagem de se utilizar resinas para a troca iônica está em sua capacidade de ser regenerada utilizando soluções concentradas de íons H^+ ou Na^+ . A resina então regenerada se encontrará passível de realizar novamente o processo de purificação.

Além do uso industrial, estas resinas possuem grande importância em pesquisas e análises que envolvem separação de uma determinada espécie iônica de soluções aquosas por meio da cromatografia de troca iônica.

A cromatografia de troca iônica é uma técnica de separação com mais de 150 anos de história que possui diversas aplicações que vão desde um simples abrandamento da água até o enriquecimento isotópico e aplicações médicas [4].

Resumidamente, as resinas de troca iônica possuem diversas aplicações. Este trabalho apresenta um pequeno estudo sobre um tipo de resina de troca catiônica, composta por monômeros de ácido acrílico, estireno e divinilbenzeno, de simples síntese e altamente eficiente, onde o grupo funcional de troca é de fácil obtenção e possui alto grau de controle da capacidade iônica através do pH da solução [5]. Neste sentido, o intuito desse estudo visa elucidar a eficiência de duas rotas de síntese para esta resina tendo como problema principal a utilização de um monômero solúvel na fase aquosa, assim como fornecer uma base sólida e com informações pertinentes para futuras pesquisas com este polímero ou polímeros que possuam a mesma natureza que a tratada neste trabalho.

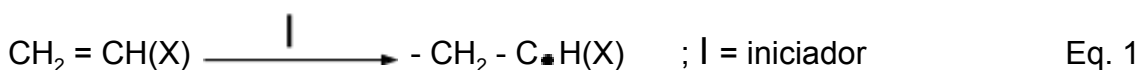
2- Fundamentação Teórica

As resinas estudadas foram obtidas através de uma polimerização por reação em cadeia radicalar em suspensão aquosa, por este motivo estes dois aspectos serão abordados.

2.1- Polimerização em cadeia radicalar

A polimerização em cadeia radicalar é uma reação de formação de moléculas de alta massa molecular em relação aos monômeros que se dá por meio da alta reatividade dos radicais livres que são gerados por um iniciador. Um iniciador, em uma reação radicalar, é uma espécie química que possui uma ligação química relativamente fraca, que em solução, sofre um cisão homolítica e produz radicais livres [6].

As equações 1 e 2 exemplificam de forma esquemática uma reação de polimerização radicalar:



As reações em cadeia produzem intermediários que reagem em etapas subsequentes produzindo mais intermediários. Estes intermediários presentes na reação em cadeia são chamados propagadores de cadeia e quando trata-se de uma reação em cadeia radicalar, estes são radicais livres, ou seja, são espécies químicas com elétrons não emparelhados e possuem alta reatividade.

A compreensão da cinética envolvida nesse tipo de reação é de suma importância para o desenvolvimento experimental, pois é conhecendo a cinética de uma reação que se pode obter melhores resultados na produção através do controle dos parâmetros expressos na lei de velocidade.

O aspecto central da cinética dessas reações pode ser resumida pela equação Eq. 3:

$$v = K[\text{I}]^{1/2}[\text{M}] \quad \text{Eq. 3}$$

[M] = concentração do monômero

K = constante de velocidade

Na Eq. 3 pode-se observar que a velocidade da reação depende da raiz quadrada da concentração do iniciador e pode ser demonstrada a seguir.

Pode-se compreender o mecanismo da reação em cadeia radicalar subdividindo-o em três etapas básicas: iniciação, propagação e terminação.

a) Iniciação

A iniciação é a etapa da reação em que o iniciador é adicionado ao meio reacional que contenha os monômeros formando os radicais R_{\bullet} mostrados na equação 4.



$$v_i = K_i [I] \quad \text{Eq. 4}$$

v_i = velocidade de iniciação

Vale observar que para cada mol deste iniciador adicionado em solução são gerados 2 mols de radicais livres.

b) Propagação

A propagação é a etapa da reação de polimerização onde sucessivas reações envolvendo um radical com um monômero (ou polímero em propagação) (M) ocorrem promovendo o crescimento da cadeia polimérica.



↓ n



Admitindo que a velocidade de propagação não depende do tamanho da cadeia para cadeias suficientemente longas, então, a velocidade global de polimerização é dada pela velocidade de propagação em Eq. 5.

$$v_p = K_p [M][M_{\bullet}] \quad \text{Eq. 5}$$

5

v_p = velocidade de propagação

No entanto essas reações se propagam rapidamente. A velocidade com que aumenta a concentração total dos radicais é a mesma velocidade da etapa de iniciação em Eq. 4.

Assim, a taxa de formação de radicais $[M_{\bullet}]$ é dada pela Eq.6:

$$\frac{d[M_{\bullet}]}{dt} = 2K_i [I] \Phi \quad \text{Eq. 6}$$

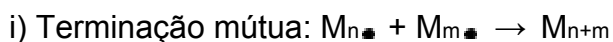
Φ = rendimento da iniciação

O rendimento Φ representa a fração de radicais R_{\bullet} bem-sucedidos em iniciarem uma cadeia polimérica.

c) Terminação

É a etapa da reação de polimerização que determina o final do processo de prolongamento das cadeias poliméricas.

As três principais formas de terminação são:



Para facilitar, será considerada apenas a terminação mútua, onde duas cadeias se combinam formando um polímero mais extenso, v_t como velocidade de terminação, expresso na Eq. 7, e independente do tamanho da cadeia polimérica:

$$v_t = K_t [M_{\bullet}]^2 \quad \text{Eq. 7}$$

v_t = velocidade de terminação

A taxa de desaparecimento da concentração de radicais M_{\bullet} pode ser calculada então a partir da Eq. 8 a seguir.

$$\left(\frac{d[M_{\bullet}]}{dt}\right)_{desap.} = -2K_t [M_{\bullet}]^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Aplicando a aproximação do estado estacionário, onde a variação da concentração de radicais se torna nula, obtém-se a Eq. 10 passando pela Eq. 9.

$$\left(\frac{d[M\cdot]}{dt}\right) = 0 = 2\Phi K_i [I] - 2K_t [M\cdot]^2 \quad \text{Eq. 9}$$

$$[M\cdot] = \left(\frac{\Phi K_i}{K_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad \text{no estado estacionário} \quad \text{Eq. 10}$$

Utilizando a Eq. 5 obtém-se a Eq. 11:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p [M\cdot][M] \quad \text{Eq. 11}$$

Então, com a Eq. 10 junto com a Eq. 11, temos a Eq. 12:

$$v_p = v_{\text{reação}} = K_p \left(\frac{\Phi K_i}{K_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad \text{Eq. 12}$$

Portanto, a velocidade da reação depende da concentração de iniciador [I] (elevado ao fator 1/2 como foi demonstrado), da concentração inicial do monômero M [M], das constantes K_p , K_i e K_t e Φ que podem ser representadas por uma única constante K para chegar a Eq. 3.

As constantes de velocidade podem variar conforme a temperatura. Em sua grande maioria as constantes de velocidade aumentam conforme o aumento de temperatura. A Eq. 13 expressa a relação destas constantes com a temperatura e é chamada de equação de Arrhenius.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 13}$$

E_a = energia de ativação;
 A = fator pré-exponencial;
 R = constante dos gases;
 T = temperatura.

O grau de polimerização é um importante parâmetro para se observar na produção de polímeros pois determina a massa molar média do polímero. Muitas propriedades dos polímeros, senão todas, dependem diretamente deste fator. Em uma determinada temperatura (T), o tempo t de reação é o principal fator que limita o grau de polimerização $\langle n \rangle$ de um polímero [7].

O grau de polimerização é o número de moléculas de monômero por molécula de polímero formado. Pode ser calculado através da razão média entre a

concentração inicial de M e a sua concentração num dado tempo t de reação como mostrado na Eq. 14.

$$\langle n \rangle = \frac{[M]_0}{[M]_t} \quad \text{Eq. 14}$$

2.2- Técnicas de Polimerização

As técnicas de polimerização podem ser caracterizadas em dois grupos que se diferem quanto ao meio reacional: homogêneas e heterogêneas. A diferença essencial entre estas duas classes de técnicas é o meio em que os componentes da reação se encontram, homogêneos quando todos se encontram na mesma fase, ou heterogêneo quando há duas ou mais fases presentes.

As técnicas de polimerização homogêneas são duas: a polimerização em massa e a polimerização em solução.

Na polimerização em massa, as reações exotérmicas entre o monômero e o iniciador e entre os monômeros ocorrem, levando ao aumento da viscosidade durante a reação. A alta viscosidade é um problema para o andamento do processo de polimerização, pois dificulta o encontro do monômero com a cadeia polimérica em crescimento e promove a não uniformidade do polímero sintetizado. Dentre as vantagens dessa técnica estão a baixa contaminação, o baixo custo operacional e as excelentes propriedades elétricas e óticas que apresentam o polímero ao final do processo.

A polimerização em solução, ao contrário da polimerização em massa, possui a vantagem da utilização de um solvente, permitindo um maior controle de temperatura e conseqüentemente da viscosidade. Entretanto, a desvantagem deste procedimento está na escolha do solvente a ser utilizado, pois dependendo de sua toxicidade torna-se inviável a sua utilização em escala industrial, além de poder gerar um baixo rendimento e dificultar a purificação do produto.

As técnicas de polimerização heterogêneas possuem cinco opções distintas, cada uma com uma aplicação específica de acordo com o propósito pré-estabelecido, são elas: polimerização em lama, polimerização em emulsão, polimerização Interfacial, polimerização em fase gasosa e polimerização em suspensão.

A polimerização em lama é realizada por meio de uma precipitação do polímero que é formado num meio insolúvel, o que facilita muito a sua separação e purificação.

A polimerização interfacial ocorre quando se utilizam dois solventes que gerem duas fases (no mínimo) permitindo que os monômeros presentes em cada uma das fases, participe da reação na interface deste sistema.

A polimerização em emulsão se caracteriza pelo uso de um emulsificante que, no meio reacional contendo monômero, iniciador e solvente, produz as micelas onde ocorrem a reação.

A polimerização em fase gasosa sendo a mais recente das técnicas, se utiliza da reação de monômeros no estado gasoso e da tecnologia de leitos fluidizados. Este tipo de técnica possui um alto custo, porém é extremamente eficiente já que sintetiza polímeros já em condições de comercialização.

Por fim, a polimerização em suspensão, que é comumente usada nas indústrias de poliestireno, por exemplo, foi a técnica utilizada neste trabalho. Este método tem como principal característica o uso de um agente espessante, para o aumento da viscosidade da fase aquosa, com a finalidade de dispersar as gotículas de uma fase orgânica que contém os monômeros e o iniciador. Com a agitação vigorosa, forma-se a suspensão e as gotículas suspensas constituem o local onde ocorrerá a reação em cadeia. O polímero formado precipita-se sob a forma de pérolas esféricas quando a agitação é encerrada [8].

A técnica de polimerização em suspensão possui muitas vantagens em relação às técnicas de polimerização em massa, emulsão e solução, tais como a fácil remoção de calor e controle de temperatura, a facilidade de separação do polímero, e, principalmente, os baixos níveis de impureza.

Na polimerização em suspensão, quando os monômeros envolvidos na reação são insolúveis na fase aquosa, o processo cinético é basicamente o mesmo da polimerização em massa, possibilitando obter resinas com as mesmas propriedades. No entanto, quando há monômeros que possuem solubilidade em água, o resultado final pode apresentar muitas variações nas propriedades do polímero. Para que isso não aconteça existem duas formas principais nas quais deve-se atentar: tentar aumentar a permanência do monômero na gota, onde ocorre a reação de polimerização, e/ou tentar diminuir a solubilidade do(s) monômero(s) em água através da adição de eletrólitos fortes na fase aquosa [9].

Para a diminuição da solubilidade do(s) monômero(s) na fase aquosa da suspensão o mais comum é adição de um sal. Dessa maneira, a fase aquosa tendo maior afinidade pelo sal, permitirá que o monômero permaneça nas gotículas de fase orgânica dispersas pela agitação. Assim, a adição de um eletrólito na fase aquosa é capaz de influenciar diretamente na eficiência da reação, pois realiza a importante função de impedir a passagem do monômero para a fase aquosa aumentando assim o rendimento da polimerização.

Outro fator importante para ser avaliado é a escolha do agente espessante (ou agente de suspensão). Geralmente, o agente de suspensão mais utilizado possui características tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas. Este agente tem duas principais funções durante a reação de polimerização: impedir que ocorra a coalescência das gotículas de fase orgânica formadas pela agitação e impedir também a quebra dessas mesmas gotículas. O efeito estabilizante deste agente funciona de modo a diminuir a tensão superficial entre as gotas promovendo a estabilidade das gotas ao mesmo tempo em que as moléculas desse agente adsorvem sobre a superfície das gotas formadas. Este fenômeno de adsorção das moléculas do agente de suspensão produz uma fina camada sobre toda a superfície

da gota dispersa, impedido que, durante a vigorosa agitação, as gotículas sofram coalescência em eventuais colisões entre elas [10].

O poli(álcool vinílico), ou PVA, é o agente de suspensão mais utilizado nas reações de polimerização em suspensão, pois além de possuir um baixo custo não é tóxico e possui uma boa biodegradabilidade em relação a muitos polímeros. Mas além do PVA existem outros agentes de suspensão capazes de exercer a função estabilizante, tais como: o trifosfato de cálcio (TCP) [11], o poliestireno sulfonado (PES), a hidroxietilcelulose (HEC) [12], o poli(metacrilato de amônio) (APMA) [13], dentre outros.

Apesar de várias vantagens que a polimerização em suspensão possui, ainda há fatores que impedem um melhor desempenho dessa técnica. O método de polimerização em suspensão não é o mais adequado para a síntese de resinas com partículas de baixas dimensões. Neste sentido, o acúmulo de polímero na parede do reator, o equipamento de agitação e materiais que impedem a dispersão de calor são os principais problemas da polimerização em suspensão. Assim, com o intuito de minimizar todas essas desvantagens e, conseqüentemente, aumentar a produtividade dessa técnica, foi desenvolvida a técnica de pré-polimerização.

A técnica de pré-polimerização tem como principal objetivo eliminar os problemas associados à transferência de massa no estágio inicial da polimerização em suspensão. A pré-polimerização pode ser resumida como uma técnica de duas etapas. A primeira etapa consiste em realizar uma polimerização em massa de monômero(s) utilizando um iniciador em um meio homogêneo. Em seguida essa solução é então suspensa, em uma fase contínua (água é o mais comum) contendo um estabilizante, em constante agitação para completar a conversão da polimerização. O efeito da pré-polimerização tem impacto significativo na morfologia das resinas sintetizadas por meio desta técnica. Estudos com catalisadores sintetizados através desse procedimento tem evidenciado mudanças relevantes na incorporação de sítios ativos no polímero final de interesse [14].

A técnica de pré-polimerização, portanto, pode ser bastante eficiente na redução da difusão dos monômeros solúveis em água para fora das gotículas de fase orgânica tornando a polimerização em suspensão adequada para a obtenção de polímeros a partir deste tipo de monômero [15].

3- Objetivo

3.1-Objetivo Geral

Avaliar a diferença dos níveis de incorporação do ácido acrílico em copolímeros de estireno, divinilbenzeno e ácido acrílico, obtidos por meio de duas rotas de síntese que diferem entre si pela inclusão de uma etapa de pré-polimerização.

3.2-Objetivos Específicos

1- Obter copolímeros com alta eficiência de troca iônica, ou seja, com alto teor de sítios carboxilados.

2- Estudar uma etapa de pré-polimerização de ácido acrílico e estireno, antecedente à reação de polimerização principal, possibilitando uma maior incorporação do ácido acrílico ao copolímero final por meio da redução de sua solubilidade em água.

3- Estudar a polimerização da fase pré-polimerizada com divinilbenzeno em suspensão aquosa.

4- Avaliar a incorporação de ácido acrílico nas resinas por meio da espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.

4- Materiais e Métodos

4.1- Reagentes e solventes:

- n-Heptano 99,5%; VETEC QUÍMICA FINA LTDA; P.A.;
- Ácido Acrílico (AA); Doado por Nitriflex Ind. Com. Ltda;
- Divinilbenzeno (DVB); Doado por Nitriflex Ind. Com. Ltda;
- Estireno (S); Doado por Nitriflex Ind. Com. Ltda;
- Sulfato de Sódio; VETEC QUÍMICA FINA LTDA
- Poli-(álcool vinílico) (PVA); SIGMA ALDRICH
- Peróxido de Benzoíla (BPO); VETEC QUÍMICA FINA LTDA; Anidro (mín.:65%), Água (máx.: 25%)
- Etanol 95%; VETEC QUÍMICA FINA LTDA; P.A.
- Hidróxido de Sódio; VETEC QUÍMICA FINA LTDA; P.A.
- Ácido Clorídrico; VETEC QUÍMICA FINA LTDA; P.A.
- Medidor de pH: papel indicador especial pH 0 - 14; MERCK.

4.2- Equipamentos:

- Agitador mecânico IKA mod. RW 20 digital
- Banho maria HUBER mod. D 77656
- Placa de aquecimento IKA C-MAG HS7
- Peneirador RETSCH Mod. AS200 basic
- Estufa MEDCLAVE mod. 3

4.3- Pré-polimerização

A pré-polimerização foi realizada entre os monômeros de ácido acrílico (2,8 mL) e estireno (11,2 mL), em uma relação molar de 0,021 mols de ácido acrílico para 0,049 mols de estireno, utilizando o n-heptano como solvente na proporção de 1:1 com o volume total dos monômeros e tendo como um iniciador o peróxido de benzoíla (0,3741g) (1,1% molar em relação a quantidade total de monômeros) sob temperatura de 60, 70 e 90 °C no banho de óleo. Os testes para a determinação do tempo de reação foram realizados a cada intervalo de 30 minutos, retirando-se alíquotas do meio reacional que eram transferidas para um tubo de ensaio. Ao tubo, foi adicionado 1 mL de etanol 95%, para verificar o aparecimento de turbidez, o que evidenciaria a formação de um polímero satisfatoriamente insolúvel [16].

4.4- Polimerização em suspensão

A reação final se utiliza do produto da reação de pré-polimerização para reagir com o divinilbenzeno, em sua devida proporção. Essa reação é realizada em suspensão tendo como fase suspensora uma solução aquosa mista de PVA e de um sal como agente de *salting out*, sob constante agitação (aproximadamente 350 rpm) a uma temperatura de 90° C durante 40 horas.

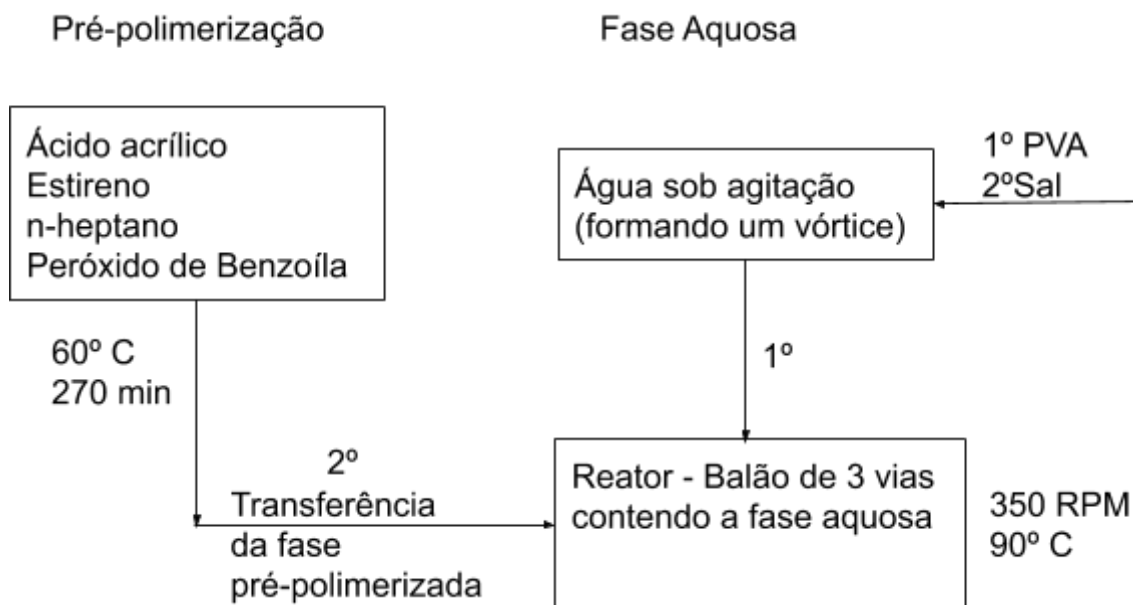
Com base na literatura [9], inicialmente, o preparo da solução aquosa foi realizado solubilizando-se o PVA (0,7584 g) em 152 mL de água (equivalente à concentração de PVA igual a 0,5% m/v). Após a total solubilização do PVA, 7,5824 g do eletrólito foram adicionados para efeito de *salting out*, estabelecendo concentração igual a 5% m/v . Foram usados como eletrólitos cloreto de sódio ou sulfato de sódio.

Com a solução aquosa devidamente preparada, esta foi transferida para um balão de três bocas de fundo redondo de 500 mL, acoplado a um agitador mecânico, onde também adicionou-se a fase orgânica preparada a partir da pré-polimerização, conforme descrito a seguir.

Após a reação de pré-polimerização, efetuou-se o resfriamento da fase pré-polimerizada até a temperatura ambiente para evitar que a reação em cadeia ocorresse “prematuramente” com o DVB que seria adicionado. Logo em seguida, foi adicionado esse agente de reticulação (5,6 mL - 0,04 mols) e, em sequência, toda a solução orgânica foi vertida para o balão onde se encontrava a fase aquosa sob agitação. Por fim, houve a adição do iniciador BPO (0,0613 g), para compensar a adição de DVB, assim como a adição de n-heptano (5,6 mL). A reação de polimerização transcorreu durante 40 horas em banho de óleo na temperatura de 90° C.

A reação também foi realizada sem utilizar a etapa de pré polimerização. A fase orgânica composta por monômeros de ácido acrílico (2,8 mL), estireno (11,2 mL), divinilbenzeno (5,6 mL), o solvente n-heptano (19,6 mL) e o iniciador BPO (0,4355 g) foram adicionados diretamente no balão já contendo a solução aquosa de PVA e sal sob vigorosa agitação.

O fluxograma apresentado no Esquema 1 resume o procedimento adotado.



Esquema 1 - Fluxograma representativo das etapas experimentais.

4.5- Análise do tamanho das partículas

A separação das partículas dos polímeros obtidos de acordo com seu tamanho foi realizada utilizando um agitador oscilante e um conjunto de seis peneiras que separaram o polímero em seis frações com diferentes tamanhos. As frações foram numeradas e diferenciadas tanto para o polímero obtido com pré-polimerização quanto para aquele obtido sem essa etapa. Exemplo: Fração 1 (com pré-polimerização) e Fração 1' (sem pré-polimerização).

A Tabela 1 representa, de forma simplificada, as faixas de tamanho de abertura das malhas das peneiras usadas nesta análise.

Todas as frações foram isoladas para futuras análises por infravermelho para fins comparativos.

Tabela 1- Tamanho de partículas de cada fração recolhida

Frações	Tamanho de partícula (μm)
1 e 1'	$X > 710$
2 e 2'	$710 > X > 355$
3 e 3'	$355 > X > 180$
4 e 4'	$180 > X > 150$
5 e 5'	$150 > X > 106$
6 e 6'	$106 > X > 75$

4.6- Quantificação de sítios ácido carboxílicos dos polímeros.

Para esta determinação foram realizadas titulações ácido-base em duplicatas, em uma determinada fração de cada polímero, para avaliar, quantitativamente, o teor de sítios carboxílicos por grama de polímero.

Primeiramente, garantiu-se que todos os sítios estivessem protonados, e para isso o polímero foi colocado em 50 mL de uma solução de ácido clorídrico na concentração 1 mol/L por 24 horas. Em seguida, o polímero foi filtrado e lavado com água destilada até que a água de lavagem atingisse a neutralidade com o auxílio do medidor de pH em fita. Após isso, secou-se em estufa a 60 ° C por 48 horas. Com o polímero seco e estabilizado em sua forma protonada, 1 g dessa resina de troca catiônica (2 e 2') foi submetido a uma reação de neutralização, deixando-se repousar em 25,00 mL de solução de NaOH 0,009361 mol/L durante 24 horas. Feito isso, a solução sobrenadante foi filtrada tendo como objetivo a titulação de alíquotas de 5,00 mL para a quantificação do hidróxido de sódio em excesso. A titulação foi realizada com solução de HCl 0,01019 mol/L, usando-se como indicador a fenolftaleína. Essa determinação foi realizada em duplicata para as resinas 2 e 2'. Os critérios para a escolha dessas resinas foram baseados na comparação dos aspectos visuais apresentados por cada uma delas, as resinas 2 e 2' apresentaram os melhores aspectos (uniformidade entre as partículas e esfericidade) observados com o auxílio de um microscópio.

$$\text{RCOOH}(\text{mmol/g}) = \frac{V_{\text{total NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}} \times F}{m}; \quad \text{Eq. 15}$$

onde:

RCOOH(mmol/g) é o número de mmoles de sítios carboxilados por grama de resina;

$V_{\text{total NaOH}}$ é o volume total de solução padrão de NaOH com o qual a resina teve contato.

M_{NaOH} é a concentração molar da solução padrão de NaOH;

V_{HCl} é o volume médio de HCl de três titulações usados na neutralização do NaOH em excesso;

M_{HCl} é a concentração molar de HCl padronizado;

m é a massa de resina submetida ao ensaio;

F é o fator de conversão do volume da alíquota titulada para o $V_{\text{total NaOH}}$.

4.7- Análise por Infravermelho

As principais conclusões deste trabalho se baseiam em análises por espectrometria por absorção na região do infravermelho realizadas no laboratório de Instrumentação e Pesquisa do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O Equipamento Thermo Scientific, Mod. Nicolet 6700 FT-IR, utilizando técnica de pastilhas de KBr para preparo da amostra e varreduras na faixa de número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4,0 cm^{-1} , foi o responsável pelos espectros que serão apresentados.

5- Resultados e Discussão

Conforme descrito no Capítulo 2, o primeiro objetivo deste trabalho foi o estudo de uma etapa anterior à fase de polimerização, chamada de pré-polimerização com o intuito de aumentar os níveis de incorporação de ácido acrílico, um monômero solúvel em água, na síntese de um polímero de ácido acrílico, estireno e divinilbenzeno por polimerização em suspensão aquosa. Com isso, inicialmente, foram realizados testes para avaliar as condições ideais nas quais a etapa de pré-polimerização promovesse a formação de oligômeros de ácido acrílico com estireno, de menor solubilidade em água, mas ainda solúveis no meio reacional da pré-polimerização. Dessa forma, o sistema de pré-polimerização estaria passível de ser submetido à segunda fase da síntese, que seria a adição de divinilbenzeno e a transferência para a suspensão aquosa para que a reação do polímero final se completasse. Estes testes se constituíram em avaliar a temperatura e o tempo ideal para a realização da pré-polimerização. Posteriormente, foram avaliados os parâmetros da segunda etapa, ou seja, os parâmetros de estabilização da suspensão aquosa. Esses estudos serão apresentados a seguir.

5.1 - Pré-polimerização

Inicialmente, buscou-se determinar uma temperatura e um tempo de reação em que houvesse a formação de pré-polímero, mas que esse ainda fosse solúvel no meio reacional.

Para avaliar a presença de pré-polímero solúvel, alíquotas da solução pré-polimerizada foram testadas por meio da adição de etanol. A formação de uma solução turva, ou seja, de baixa transparência, indicava a formação do pré-polímero, que precipitava na presença de etanol. Caso a solução se apresentasse homogênea após a adição de etanol, considerava-se a ausência de pré-polímero no meio reacional. Esse resultado ocorre devido à presença de partículas suspensas do pré-polímero, insolúveis em etanol, que impedem a passagem de luz através da solução, sendo, portanto, um indicativo da formação de pré-polímero. Este teste foi utilizado para avaliar o curso da reação de pré-polimerização e indicar o tempo em que haveria a formação de pré-polímero com massa molar tal que o tornaria insolúvel em etanol. Porém, algumas reações dispensaram esse teste, pois houve precipitação do pré-polímero no próprio balão de reação, o que não era desejado.

A Tabela 2 mostra o desenvolvimento dos testes para a determinação do tempo e da temperatura de reação do processo de pré-polimerização.

Tabela 2- Avaliação do tempo e da temperatura na formação de pré-polímero solúvel

Tempo de reação (min)	90 °C	70 °C	60 °C
0	homogêneo	homogêneo	homogêneo
30	turvação (no balão de reação)	turvação (no balão de reação)	homogêneo
60	-	-	homogêneo
90	-	-	homogêneo
120	-	-	homogêneo
150	-	-	homogêneo
180	-	-	homogêneo
210	-	-	homogêneo
240	-	-	homogêneo
270	-	-	turvação (em etanol; homogêneo no balão de reação)

A 90 °C houve uma polimerização brusca no balão de reação, por isso foi necessária a diminuição de temperatura até 70 °C. Porém, mesmo com a diminuição da temperatura após 30 minutos de reação também houve turvação no próprio balão de reação. Assim, foi necessário diminuir ainda mais a temperatura, dessa vez para 60 °C, para se obter uma reação mais lenta. A Tabela 2 demonstra o comportamento condizente com a Eq. 13, mostrando que velocidade da reação de polimerização diminuiu com o decréscimo da temperatura.

Uma alíquota, de aproximadamente 5 mL, da reação realizada a 60 °C durante 270 min foi colocada numa placa de Petri e posta na capela para a evaporação do solvente. Após 24 horas, constatou-se a presença de uma fina camada no fundo da placa de Petri formada pelo polímero sintetizado que em seguida foi recolhida para análise por espectrometria na região do infravermelho. O espectro obtido é mostrado na Figura 1.

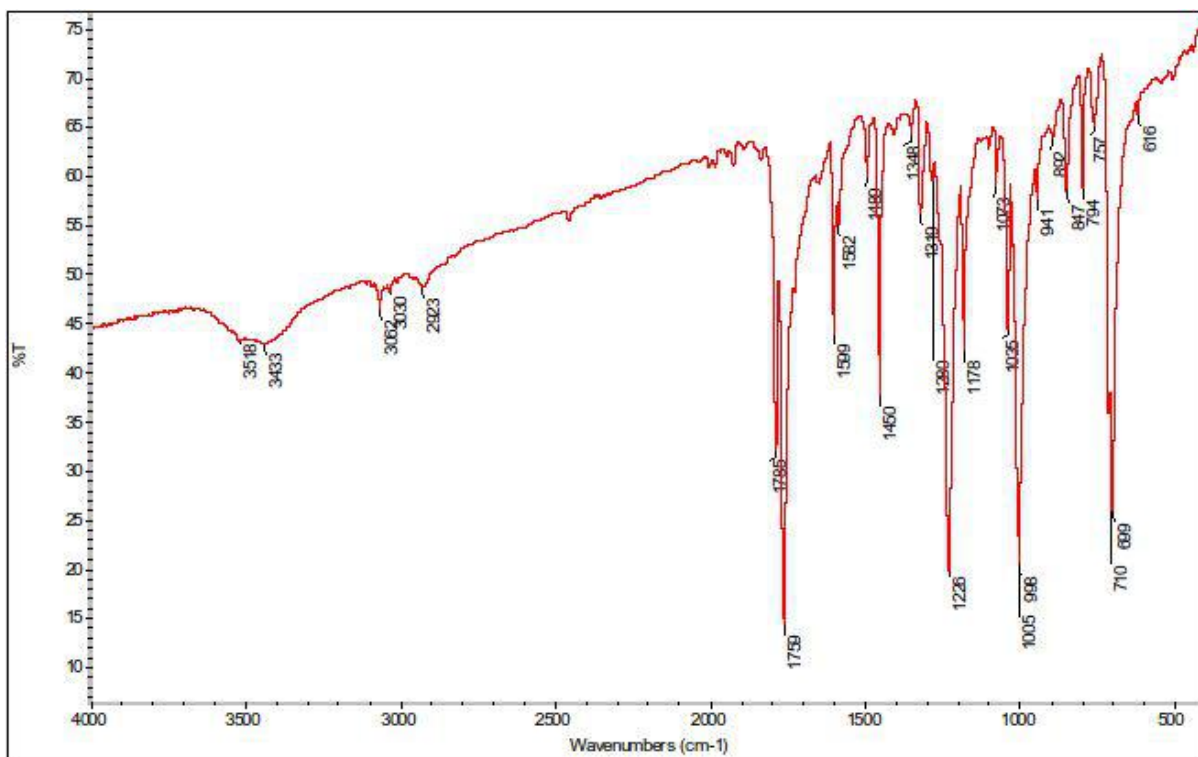


Figura 1- Espectro de absorção na região do infravermelho do polímero resultante da fase de pré polimerização.

Pode-se avaliar a presença das principais bandas de absorção dos grupamentos funcionais predominantes, e portanto confirmar o sucesso da reação de formação do polímero de ácido acrílico e estireno.

O ácido acrílico é evidenciado pela banda de 1759 cm^{-1} , pois é a principal banda de absorção da carbonila ($\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$) presente em sua estrutura causada pelo estiramento $\text{C}=\text{O}$. Outra banda importante para ser identificada é a banda, intensa e larga, do estiramento $\text{O}-\text{H}$, característico de dímeros de ácidos carboxílicos, que se encontra na região entre 2500 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} . Uma pequena banda de estiramento $\text{O}-\text{H}$ livre em ácidos carboxílicos pode ser observada também em 3518 cm^{-1} .

Já para a identificação da presença do estireno, foram observadas as bandas provenientes do anel aromático.

As bandas que caracterizam o anel aromático dependem muito da natureza dos substituintes que se encontram no anel aromático, e neste caso, como os substituintes são grupos alquilas torna-se fácil a identificação precisa das bandas. Sendo assim, é possível garantir a presença de anéis aromáticos (provenientes exclusivamente do estireno) pela banda 699 cm^{-1} que representa a vibração $\text{C}-\text{H}$ fora do plano nos anéis aromáticos, assim como pelas bandas 998 cm^{-1} e 1226 cm^{-1} que representam os estiramentos $\text{C}-\text{H}$ no plano. Há também as duas bandas dupletes em 1450 cm^{-1} com 1489 cm^{-1} e 1582 cm^{-1} com 1599 cm^{-1} que representam a vibração $\text{C}-\text{C}$ dentro do anel aromático. As bandas que representam o estiramento

C-H no anel aromático são observadas em 3030 cm^{-1} e 3062 cm^{-1} mesmo com baixa intensidade [17].

Com base nessa avaliação é possível concluir que a pré-polimerização foi realizada com sucesso, pois o objetivo primordial dessa síntese era diminuir a solubilidade do monômero de ácido acrílico na fase aquosa pela formação de um pré-polímero ainda solúvel no meio reacional mas de menor solubilidade em um meio polar como etanol e água e, assim, aumentar a sua incorporação no polímero final de estireno, divinilbenzeno e ácido acrílico.

5.2 - Polimerização em suspensão

A fim de realizar a segunda etapa de obtenção da resina, a solução pré-polimerizada foi submetida a uma segunda etapa de reação por meio da técnica de polimerização em suspensão.

Primeiramente, utilizou-se como fase aquosa da suspensão, uma solução de PVA e NaCl, ambos em concentração igual a 5% m/v. Constatou-se que a polimerização gerou esferas de resina aglomeradas, indicando que a solução não estabilizou a suspensão da fase pré-polimerizada. Sendo assim, conclui-se que era necessário encontrar uma composição para a solução aquosa composta por um diferente sal e nova concentração de PVA.

O sal escolhido para substituir o NaCl foi o Na_2SO_4 , que possui o mesmo grau de solubilidade do NaCl, no nível de concentração usado, porém confere uma carga líquida de íons maior em solução, ou seja, promove um aumento da força iônica do meio. Considerou-se que este aumento eliminasse o problema de aglomeração das esferas, pois a força iônica, aumentada pelo sal, reduziria ainda mais o fenômeno de coalescência e quebra das gotículas.

Então, para prosseguir com a polimerização em suspensão, realizou-se pequenos testes para encontrar uma composição da fase aquosa, em termos de concentrações de PVA e Na_2SO_4 , que estabilizasse a fase orgânica, com o objetivo de obter partículas de resina esféricas e não aglomeradas.

Entretanto, o sulfato de sódio promove um efeito de *salting out* não somente para os monômeros, mas também para o PVA, o que não é interessante, pois precipita o agente de suspensão.

Os testes realizados para encontrar as concentrações ideais de PVA e Na_2SO_4 para a composição da fase aquosa são mostrados na Tabela 3.

Na Tabela 3, o resultado de *salting out* positivo indica que ao se adicionar a massa total de Na_2SO_4 na solução de PVA houve a precipitação do agente de suspensão do polímero, ou seja, parte do PVA foi removido da solução deixando de formar com a água uma solução homogênea. Em contrapartida, o resultado negativo demonstra que, nessas condições de concentração de PVA e Na_2SO_4 , a solução aquosa permaneceu homogênea.

Tabela 3- Avaliação do efeito de *salting out* do PVA com a adição de Na₂SO₄.

Água (50 mL)	PVA (% m/v)	Na ₂ SO ₄ (% m/v)	Salting Out
solução 1	1,0	7,5	positivo
solução 2	0,5	7,5	positivo
solução 3	0,5	5,0	negativo

Após a realização dos testes para encontrar a solução aquosa mais estável, em relação às concentrações de PVA e Na₂SO₄, determinou-se que a solução 3, conforme apresentado na Tabela 3, seria a mais apropriada para prosseguir com a polimerização, fato confirmado pela observação do aspecto produzido por essa suspensão, onde as esferas da resina se encontravam consideravelmente mais desaglomeradas em relação a resina sintetizada utilizando a solução aquosa composta por NaCl.

Agora, para a análise do polímero resultante da polimerização em suspensão final, os espectros das frações 1 e 1' obtidos na análise granulométrica serão analisados primeiro para verificar se houve grandes modificações devido à fase de pré-polimerização. Vale lembrar que as frações enumeradas como 1, 2, 3, 4, 5 e 6 tiveram em seu procedimento a fase de pré-polimerização, já as frações 1', 2', 3', 4', 5' e 6' não tiveram essa fase e, portanto, foi um processo de polimerização em suspensão de forma direta.

As figuras 2 e 3 a seguir, representam os resultados das análises espectrométricas obtidas das frações 1 e 1' separadamente.

A partir da comparação dos espectros mostrados nas Figuras 2 e 3 com o da Figura 1, é possível observar o aumento relativo de intensidade das bandas oriundas de grupos aromáticos. Isto já era esperado, pois as figuras 2 e 3 representam o espectro de frações de polímeros com a presença de divinilbenzeno, visto que na Figura 1 consta somente a reação entre ácido acrílico e estireno.

Para a confirmação da incorporação do DVB, que é um monômero dissubstituído na posição meta, é possível identificar as deformações angulares das três ligações C-H adjacentes em 758 cm⁻¹ na figura 2 e 759 cm⁻¹ na Figura 3 assim como as bandas de combinação em 1801 cm⁻¹, 1871 cm⁻¹ e 1942 cm⁻¹, mais nítidas na Figura 2 [19].

As poucas diferenças das Figuras 2 e 3 demonstram, a princípio, uma grande semelhança nas estruturas entre as frações 1 e 1'. No entanto ao sobrepor os espectros do polímero resultante da fase de pré-polimerização com os polímeros sintetizados no processo de polimerização em suspensão, podemos observar uma mudança significativa no pico de absorção do grupo C=O. As figuras 4 e 5 a seguir representam essa sobreposição.

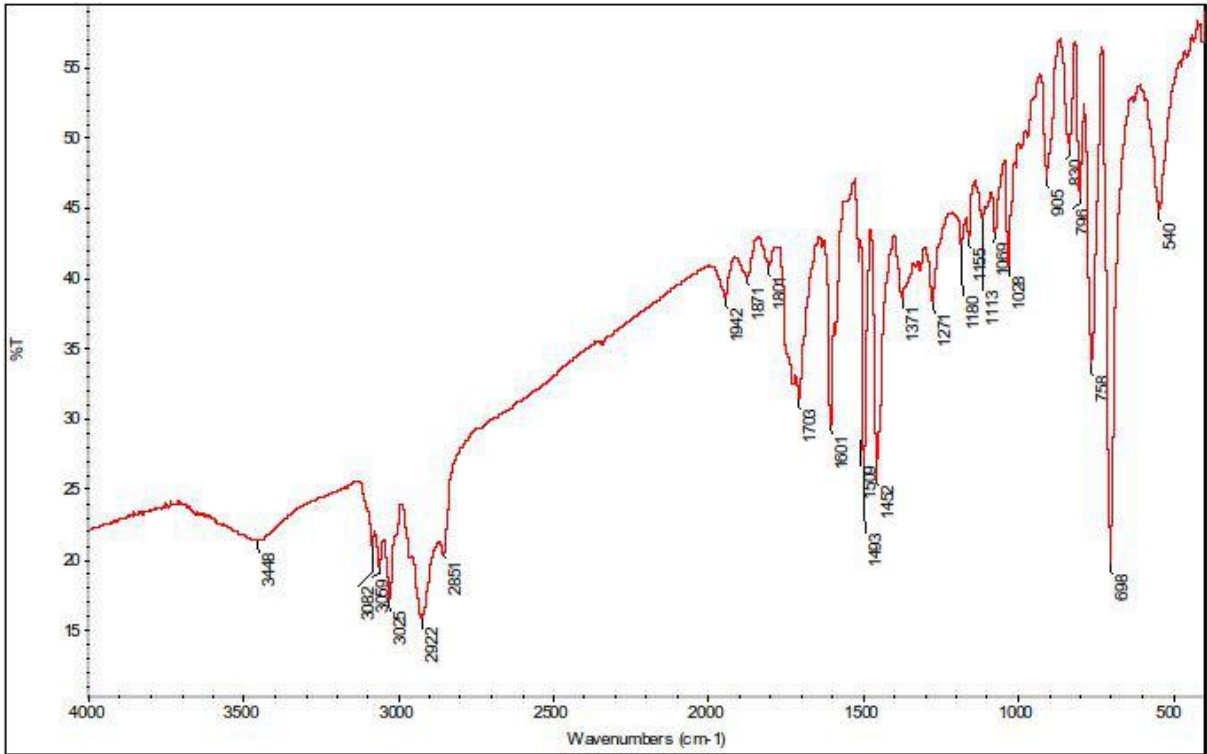


Figura 2- Espectro de absorção na região do infravermelho da fração 1.

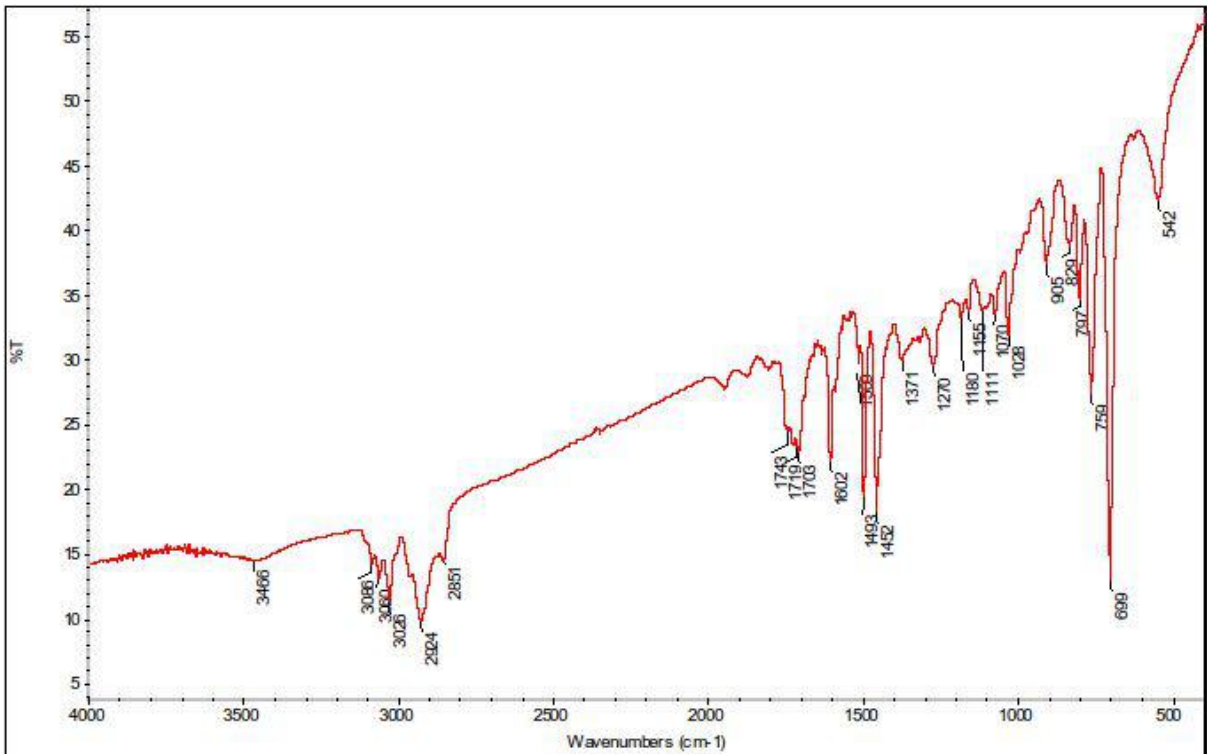


Figura 3- Espectro de absorção na região do infravermelho da fração 1'.

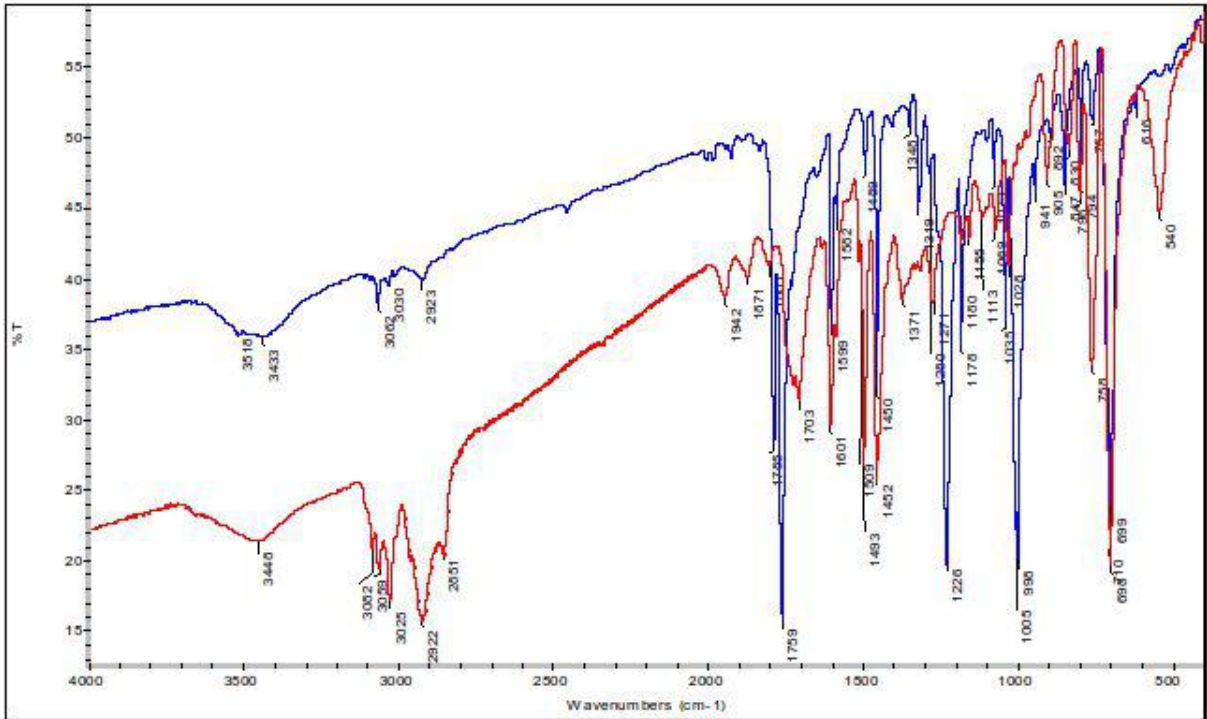


Figura 4- Espectro de absorção na região do infravermelho do polímero resultante da pré-polymerização (azul) e a fração 1 (vermelho).

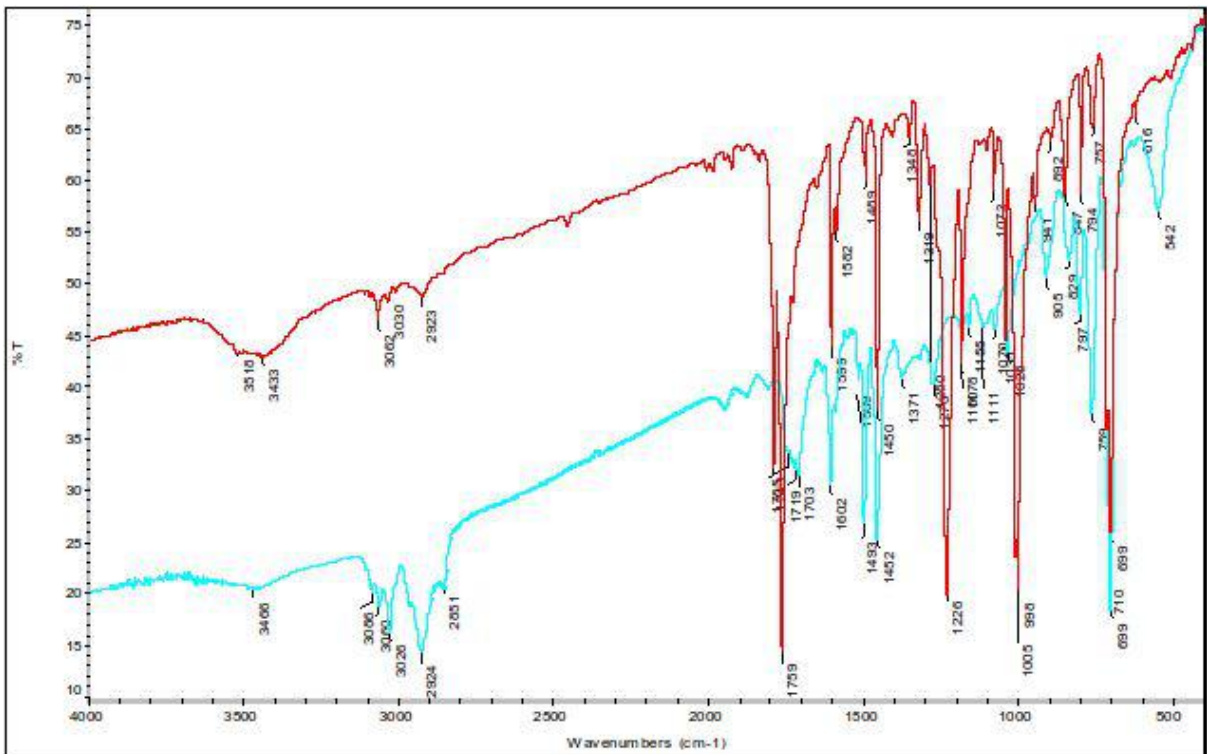


Figura 5- Espectro de absorção na região do infravermelho do polímero resultante da pré-polymerização (azul) e a fração 1' (vermelho).

O nível de incorporação de ácido acrílico baseado na intensidade da banda de absorção, figuras quando comparado ao polímero sintetizado na pré-polimerização, sofre uma extrema diminuição (figuras 4 e 5). Este resultado pode indicar que houve uma diminuição na concentração de ácido acrílico devido à incorporação de outros monômeros, o que acarretou numa redução na proporção do ácido acrílico em relação a quantidade total de monômeros incorporados no polímero final.

Desta forma, com base nos resultados dos espectros, pode-se concluir que não houve diferenças significativas entre a síntese com e sem pré-polimerização.

Imaginando ainda que possa haver a passagem de monômero e pré-polímero de ácido acrílico para a fase aquosa, foram realizadas comparações dos espectros de todas as frações isoladas pela análise granulométrica. Se de fato esses monômeros migraram para a fase aquosa, é provável que eles possam ter sofrido polimerização em solução produzindo partículas de polímero que precipitem amorfas com pequenos tamanhos que poderiam estar presentes nas frações de menores tamanhos obtida com a peneiração.

A seguir, os espectros das frações estarão sobrepostos de acordo com o tamanho de partícula entre as frações que foram sintetizadas com a pré-polimerização e sem pré-polimerização.

A figura 6 representa o resultado da análise espectrométrica das frações 1 e 1' sobrepostos.

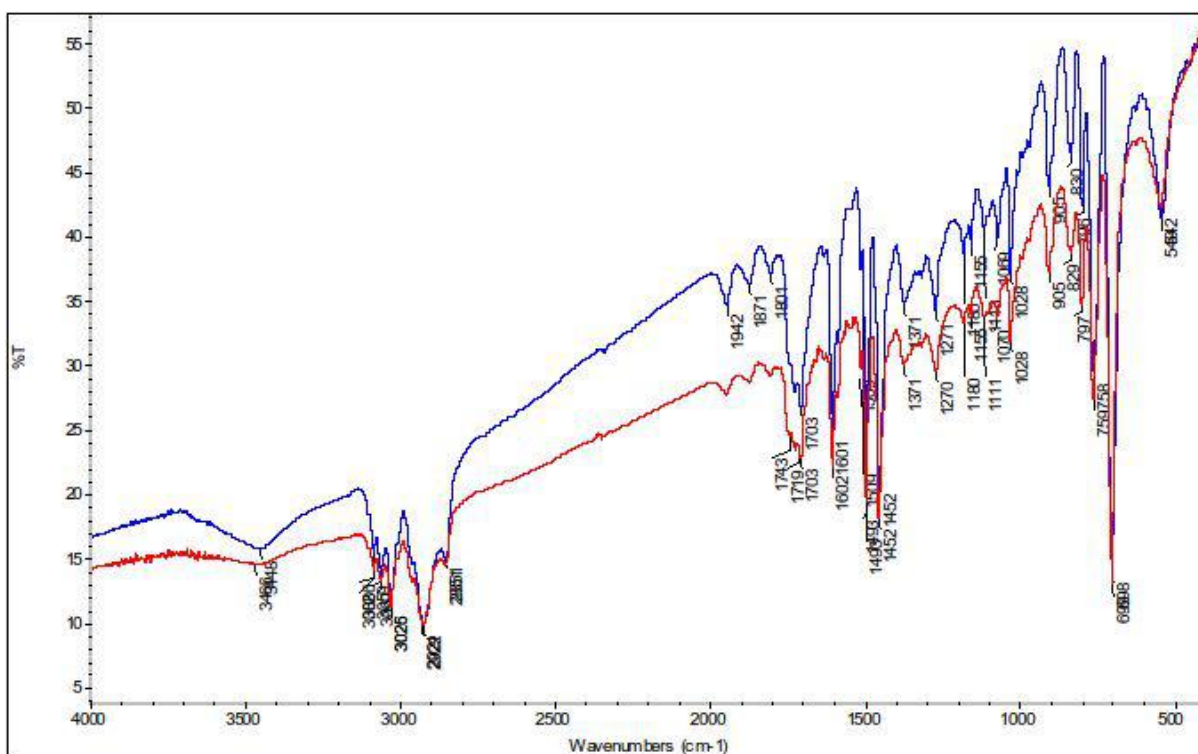


Figura 6- Espectros de absorção na região do infravermelho de 1(azul) e 1'(vermelho).

A figura 7 representa o resultado da análise espectrométrica das frações 2 e 2' sobrepostos.

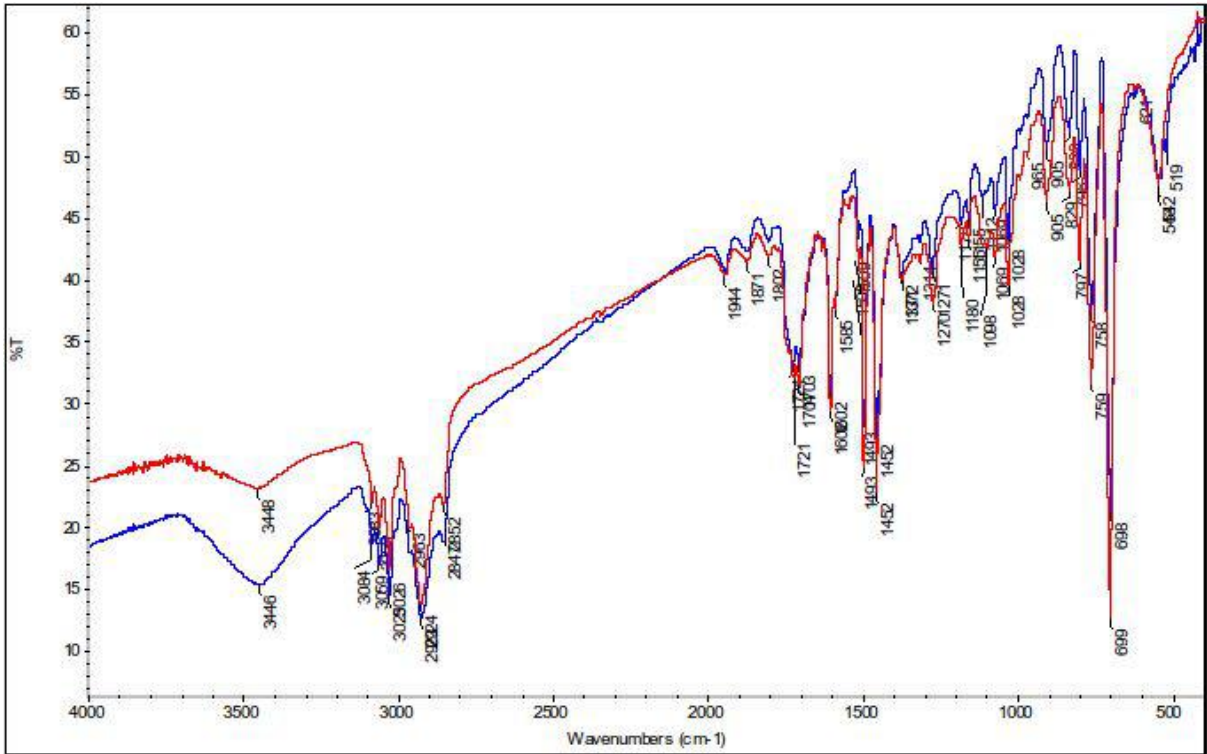


Figura 7- Espectro de absorção na região do infravermelho de 2(azul) e 2'(vermelho).

A figura 8 representa o resultado da análise espectrométrica das frações 3 e 3' sobrepostos.

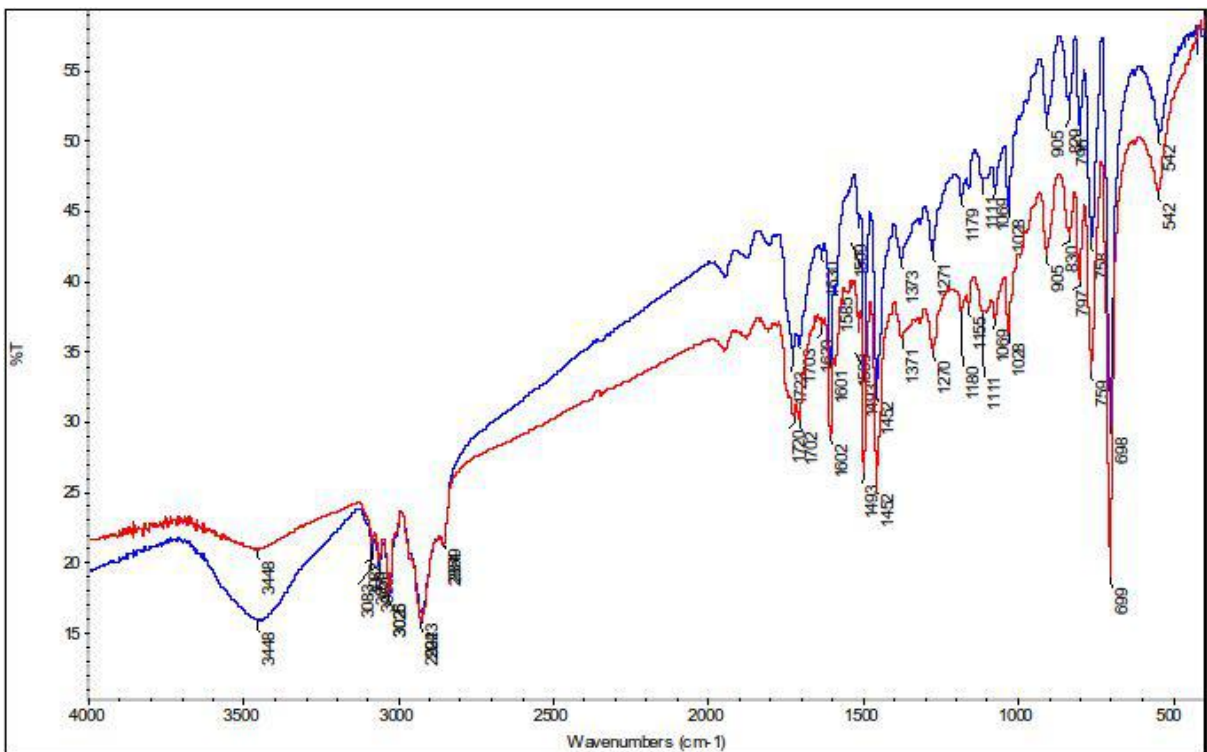


Figura 8- Espectro de absorção na região do infravermelho 3(azul) e 3'(vermelho).

A figura 9 representa o resultado da análise espectrométrica das frações 4 e 4' sobrepostos.

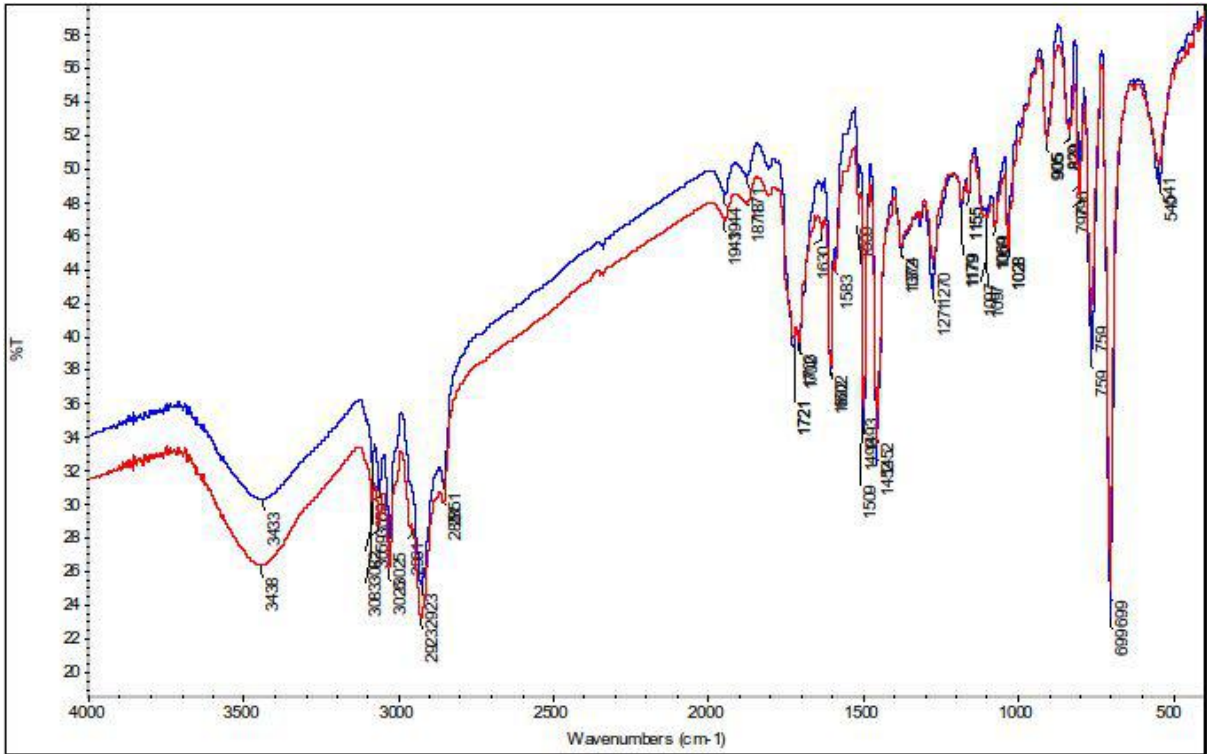


Figura 9- Espectro de absorção na região do infravermelho de 4(azul) e 4'(vermelho).

A figura 10 representa o resultado da análise espectrométrica das frações 5 e 5' sobrepostos.

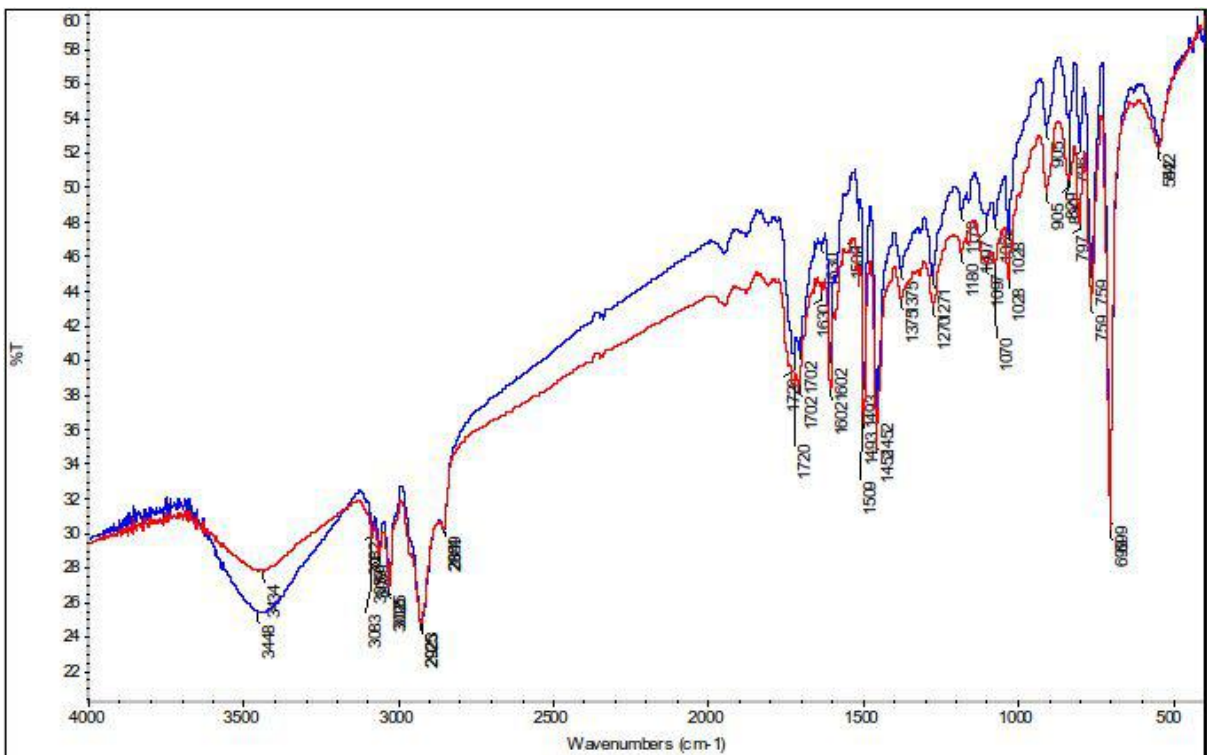


Figura 10- Espectro de absorção na região do infravermelho de 5(azul) e 5'(vermelho).

A figura 11 representa o resultado da análise espectrométrica das frações 6 e 6' sobrepostos.

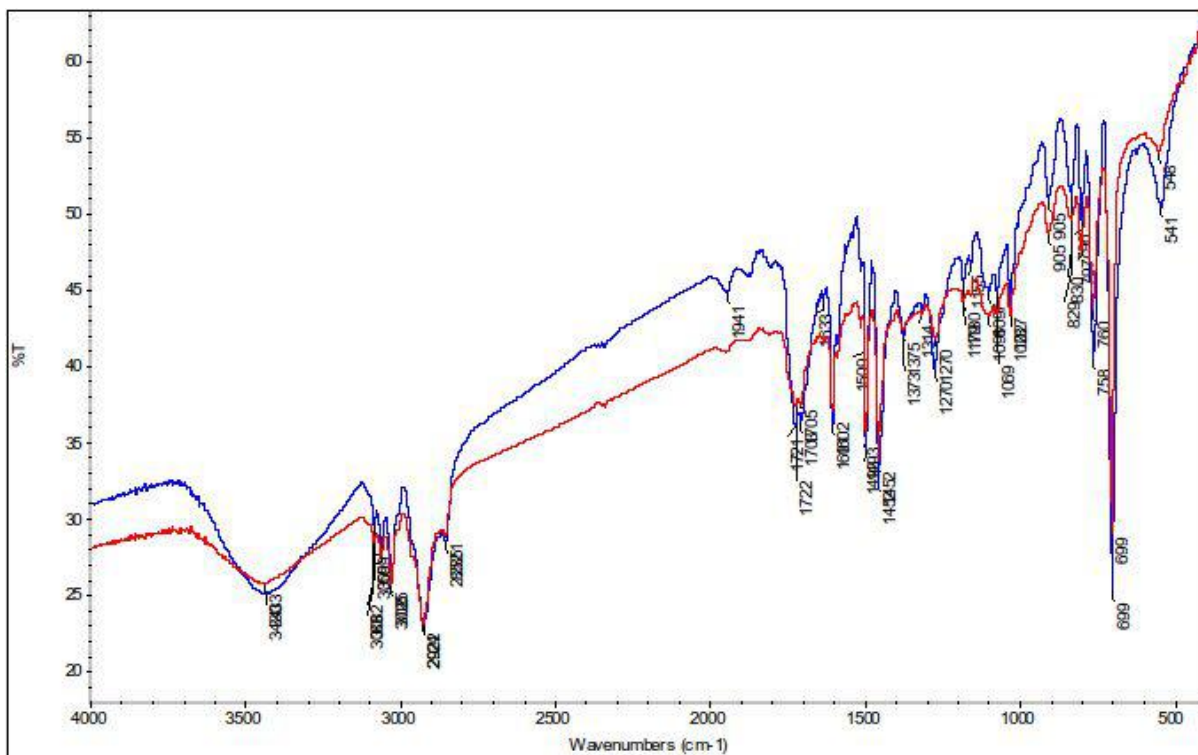


Figura 11- Espectro de absorção na região do infravermelho de 6(azul) e 6'(vermelho).

Pode-se afirmar que a única diferença dos espectros está na intensidade da banda de estiramento O-H em algumas frações. Isso pode estar relacionado a uma diferenciação na estrutura polimérica entre estas frações podendo evidenciar algum fator estérico ou interações intramoleculares que possam estar interferindo na intensidade de vibração do grupo hidroxila.

No entanto, nenhuma das frações apresentaram mudanças significativas na região de absorção dos grupos carbonila. Logo, se houve de fato transferência de parte dos monômeros pré-polimerizados para a fase aquosa, a pequena dimensão das partículas de polímero geradas não permitiu que fossem retidos na peneira de malha mais estreita, de 75 μm .

5.3- Análise Titulométrica

A fim de verificar de forma quantitativa se a pré-polimerização aumentou a incorporação de ácido acrílico no polímero final, foi determinado o teor de grupos ácido carboxílico nos polímeros finais obtidos com e sem pré-polimerização. Os sítios foram quantificados por meio de titulação ácido-base indireta.

Os valores encontrados e mostrados na Tabela 4 reforçam os resultados obtidos por meio das análises por espectrometria na região do infravermelho, já que demonstram uma similaridade no número de sítios carboxílicos, assim como evidenciado pela similaridade entre as bandas de absorção dos grupos carbonila (C=O) para os polímeros obtidos com e sem pré-polimerização, conforme já discutido.

Com base nos resultados obtidos, pode-se sugerir que a reação de pré-polimerização aqui conduzida não proporcionou um aumento da incorporação do ácido acrílico ao polímero final.

Tabela 4- Teor de sítios carboxílicos nos polímeros obtidos com e sem pré-polimerização:

Amostra	RCOOH (mmol/g)
2	0,1910
2(duplicata)	0,1540
2'	0,1210
2'(duplicata)	0,1788

6- Conclusão

Este trabalho demonstrou que a utilização de uma fase de pré-polimerização, com estireno e ácido acrílico, pode ser utilizada para realizar a técnica de polimerização em suspensão com a finalidade de incorporar monômeros solúveis, na fase aquosa (AA), em uma futura polimerização.

Os resultados, tanto espectrométricos quanto titulométricos, permitem concluir que os níveis de incorporação do ácido acrílico nos copolímeros de estireno, divinilbenzeno aqui sintetizados não possuíram diferenças para as rotas de síntese com pré-polimerização ou sem pré-polimerização. No entanto, através dos espectros de infravermelho, pôde-se observar algumas mudanças nas intensidades de algumas bandas de absorção o que nos leva a crer numa possível mudança estrutural correlacionada a pré-polimerização.

Nas condições estudadas, a pré-polimerização se mostrou como uma técnica pouco efetiva para aumentar a incorporação do ácido acrílico por meio da polimerização em suspensão. Entretanto, este estudo possibilitou a compreensão de que condições ideais de temperatura e tempo de reação podem ser alcançadas, para a pré-polimerização a fim de melhorar o emprego da técnica de polimerização em suspensão aquosa usando monômeros relativamente solúveis neste meio.

7- Perspectivas

A utilização da técnica de pré-polimerização demonstrou ser um procedimento que necessita ser aprimorado para se obter melhores resultados no sentido de incorporação de monômeros solúveis em meio aquoso. Muitos fatores podem ser estudados para contribuir nesse aprimoramento, tais como: o emprego de diferentes sais, com diferentes propriedades, na fase aquosa com o intuito de avaliar se realmente é um fator relevante para a melhora da técnica; a reação de pré-polimerização utilizando monômeros de diferentes graus de solubilidade; os níveis de rotação do agitador mecânico, assim como as próprias concentrações de reagentes; etc.

8-Referências

- [1] ANDRADE, N. J. de; MACEDO, J. A. B. de. *Higienização na Indústria de Alimentos*. São Paulo: Varela, 1996.
- [2] PÁDUA, H. B. *Águas com dureza e alcalinidade elevadas conceitos e comportamentos ambientais observações iniciais na Região de Bonito/MS*. Br registro de dados, 2001.
- [3] RAMOS, G.D.M.; GASPAR, A.; GUERRA, C.A.; CHAGAS, V.R.S. *Qualidade da água utilizada em indústria de alimentos localizados no Estado do Rio de Janeiro*. Rev. Univ. Rural 2007.
- [4] ABRÃO, Alcídio. *Operações de Troca Iônica*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- CNEN/SP, 1972.
- [5] COSTA, P. R. R.; FERREIRA, V. F.; ESTEVES, P. M.; VASCONCELLOS, M. L. A. A. *Ácidos e Bases em Química Orgânica*. São Paulo: ARTMED EDITORA S. A. 2005.
- [6] BRUICE, P. Y. *Essential Organic Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998.
- [7] ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. *Físico-Química Volume 2, 8ª Ed*. Ltc - Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- [8] MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros, 2ª Ed*. Editora Edgard Blucher Ltda, 1999.
- [9] MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. *Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão*. Programa de Engenharia, COPPE, UFRJ, 2007.
- [10] YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. R. *Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* C31, p.215 (1991).
- [11] KALFAS, G.; YUAN, H. G. ; RAY, W. H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, p.1831 (1993).
- [12] SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, p.1737 (1998).
- [13] GEORGIADOU, S.; BROOKS, B. *Chem. Eng. Sci.*, 61, p.6892 (2006).

- [14] LIMA, R. N. T. *Estudo da Pré-polimerização do Catalisador Ziegler-Natta em uma Planta Comercial de Produção de Polietileno*, pag. 90, Escola Politécnica - Universidade Federal da Bahia, 2014.
- [15] MAHABADI, H. K.; WRIGHT, D. *Semi-suspension polymerization process*, Macromol. Symp. 111, pag. 133-146, Xerox Research Centre of Canada, 1996.
- [16] Marcos M. S. Paula, Roberto Benavides C., Junior C. Coronetti, Márcio A. Fiori, Wellington F. Silvano, Tainá V. F. Santiago, Luciano Silva. *Síntese e Caracterização de Poli-estireno-co-ácido acrílico reticulado com divinilbenzeno*, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2009.
- [17] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. State University of New York: John Wiley & Sons Inc, 7th ed, 2005.
- [18] PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy a Guide for Students of Organic Chemistry*, 3rd ed.; Thomson Learning, Western Washington University, 2001.
- [19] FRIED, J. R. *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, Universidade de Minnesota, 1995.