

Síntesis de resinas ácidas: influencia de los parámetros de síntesis en su capacidad de intercambio

Synthesis of acid resins: influence of the synthesis parameters on their exchange capacity

Diliana Capitillo¹
Carlos Chinae²

¹Universidad Central de Venezuela (Venezuela). Correo electrónico: didic2000@gmail.com
orcid: <https://orcid.org/0000-0002-9740-0507>

²Universidad Central de Venezuela (Venezuela). Correo electrónico: labpolimerosucv@gmail.com

Recibido: 25-04-2022 Aceptado: 08-08-2022

Cómo citar: Capitillo, Diliana; Chinae, Carlos (2023). Síntesis de resinas ácidas: influencia de los parámetros de síntesis en su capacidad de intercambio. *Informador Técnico*, 87(1), 3-12.
<https://doi.org/10.23850/22565035.4767>

Resumen

Los copolímeros de estireno-divinilbenceno (EST-DVB) tienen un amplio rango de aplicaciones como resinas de intercambio iónico y absorbentes. La síntesis de estos copolímeros ha sido objeto de estudios durante mucho tiempo debido a las diversas variables que se pueden ajustar o modificar, como, por ejemplo, porógeno, tamaño, tiempo de agitación, velocidad de agitación, agente sulfonante, entre otros, con la finalidad de obtener un soporte polimérico con características físico-químicas adecuadas, tales como, inercia, estabilidad térmica, y la capacidad de ser reutilizables y de baja toxicidad. En este trabajo se plantea la variación de parámetros de síntesis en suspensión de estas resinas, como la cantidad de porógeno a utilizar, la velocidad de agitación y la cantidad de agente entrecruzante divinilbenceno (DVB), para determinar su influencia en la capacidad de intercambio. Se pudo obtener tres resinas con tamaño de partículas entre 55-75 μm (Resina 1) y 90-200 μm (Resinas 2 y 3), y con capacidades de intercambio entre 3-4,38 mEq/g, valores que corresponden a resinas macroporosas ácidas, lo que permitirá su uso posterior como catalizadores heterogéneos y ácidos sólidos.

Palabras clave: copolímeros estireno-divinilbenceno; resinas ácidas; capacidad de intercambio; catalizadores heterogéneos; ácidos sólidos.

Abstract

Styrene-divinylbenzene copolymers (STY-DVB) have a wide range of applications as ion exchange resins and adsorbents. The synthesis of these copolymers has been the subject of studies for a long time due to the diverse variables that can be adjusted or modified, such as porogen, size, agitation time, agitation speed, and sulfonating agent, among others; with the purpose of obtaining polymeric support with adequate physicochemical characteristics such as inertness, thermal stability, capacity to be reusable, and low toxicity. In this work, we propose the variation of parameters of synthesis in the suspension of these resins, such as the amount of porogen to be used, the agitation speed, and the amount of crosslinking agent divinyl benzene

(DVB), and determine its influence on the exchange capacity. It was possible to obtain three resins with particle size between 55-75 μm (Resin 1) and 90-200 μm (Resins 2 and 3), with exchange capacities between 3-4.38 mEq/g, values that correspond to acid macroporous resins that will allow their subsequent use as heterogeneous catalysts and solid acids.

Keywords: styrene-divinylbenzene copolymers; acid resins; exchange capacity; heterogeneous catalysts; acid solid.

1. Introducción

Los copolímeros de estireno-divinilbenceno (EST-DVB) tienen un amplio rango de aplicaciones, entre las que se encuentra la capacidad de ser empleados como resinas de intercambio iónico. Inicialmente, los materiales de intercambio iónico podían ser producidos por la sulfonación de materiales naturales como la lignina, pero luego, con la aparición del poliestireno copolimerizado, con pequeñas cantidades de divinilbenceno como agente entrecruzante, se optimizaron los resultados de dichos materiales. Estos copolímeros normalmente son preparados por vía radical libre y por medio de polimerización por suspensión, en presencia de un solvente inerte, en el cual es incluido un agente formador de poros o porógeno, el grado de entrecruzamiento puede ser ajustado por la cantidad de DVB agregado.

En líneas generales, los polímeros se forman por cadenas entrecruzadas física o químicamente, que resultan en un material insoluble (una resina) con forma de esfera, que le permite presentar características físico-químicas ideales, tales como porosidad permanente, porosidad en presencia de disolvente y grado de entrecruzamiento, y su posterior aplicación en la preparación de resinas de intercambio iónico, en especial del tipo catiónico, fuertes portadoras de grupos $-\text{HSO}_3$. Entre los múltiples usos de estos materiales, se encuentra su aplicación en la catálisis heterogénea y, más recientemente, en la posibilidad de aplicación como ácidos sólidos en la obtención de productos de materias primas, como la biomasa, puesto que, debido a su potencial capacidad de intercambio, pueden brindar los protones necesarios al medio de reacción, con la finalidad de promover, por ejemplo, la deshidratación de diversos azúcares. Esto, en la actualidad es de gran interés, debido a las diversas ventajas que estos materiales podrían ofrecer, como la facilidad de separación de los productos obtenidos y la mayor vida útil de los reactores, debido a que disminuyen las probabilidades de corrosión asociadas a los ácidos minerales utilizados comúnmente en las reacciones planteadas.

El objetivo de esta investigación es estudiar diversas variables o parámetros de síntesis de resinas ácidas, con la finalidad de obtener una resina con una alta capacidad de intercambio, que le permita ser utilizada como catalizador ácido en reacciones posteriores, y como ácidos sólidos para promover reacciones como, por ejemplo, de hidrólisis o deshidratación de materiales como la biomasa. La importancia de este trabajo radica en la capacidad de poder diseñar resinas de intercambio que puedan adaptarse de forma eficiente a los requerimientos y necesidades de nuestras reacciones posteriores, en donde estos materiales son utilizados como catalizadores heterogéneos (Okay, 1999; Scott, 2012; Barve; Sun, 2012; Pumrod *et al.*, 2020).

2. Marco teórico

Durante los últimos 50 años, la síntesis de copolímeros estireno-divinilbenceno (EST-DVB) ha sido objeto de múltiples estudios, debido a las diferentes variables a ser ajustadas o modificadas al momento de realizar su síntesis (el material para crear los poros, el tamaño de ellos, el tiempo de reacción, la velocidad de agitación, etc.), con la finalidad de obtener un material adecuado para ser utilizado como soporte polimérico, y que presente características físico-químicas, tales como inercia, estabilidad a un amplio rango de temperaturas de trabajo,

así como ser regenerables y de baja toxicidad, que permita modificarse para obtener resinas de intercambio iónico. Entonces, para su posterior uso, existen diversas propiedades como, por ejemplo, la porosidad del polímero, la cual influye en su interacción con los solventes, generando hinchamiento del material, haciendo que los centros activos sean más o menos accesibles y se absorban selectivamente los reactivos o productos, lo que favorece, en líneas generales, la facilidad de separar, de los intermediarios, de los reactantes y de los solventes, al material polimérico, lo que permite la aplicación de este tipo de materiales como catalizadores heterogéneos (Zaragoza, 2002).

En general, este tipo de materiales poliméricos se producen en forma de esferas, mediante la técnica de polimerización por suspensión, en donde las gotas de una fase que contiene un monómero se dispersan en una fase líquida continua y el polímero se produce dentro de las gotas. En muchos casos, el monómero no contiene diluyente, y las reacciones químicas que se producen dentro de las gotas son muy similares a las que se encuentran en la polimerización en masa, de la que se obtiene una partícula con diámetros que varían en un intervalo de 0,3 a 1,2 mm (Scott, 2012; Rabelo; Coutinho, 1994; Brooks, 2010; Gokmen; du Prez, 2012).

La polimerización en suspensión se puede considerar como una técnica heterogénea, como se muestra en la Figura 1. Una mezcla de EST-DVB se dispersa en forma de gotas esféricas (fase dispersa) en un exceso de una fase acuosa inmisible (fase continua). En general, la mezcla de reacción contiene una fuente de radicales libres (iniciador y, específicamente, la fase acuosa contiene un surfactante soluble en ella, que ayuda a mantener separadas las gotas de monómero orgánico. La suspensión se mantiene estable mediante agitación continua y constante, y la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 60-80 °C. La polimerización de estos materiales se lleva a cabo en presencia de un porógeno, que es un líquido orgánico (un solvente o un polímero lineal) inerte, miscible en los monómeros e inmisible en agua, el cual desempeña un papel importante en el diseño de la estructura de poro de estos materiales reticulados. La porosidad de los copolímeros es controlada por la naturaleza y cantidad de porógeno, y la cantidad del agente entrecruzante en la mezcla de polimerización. En general, varios polímeros y oligómeros pueden ser utilizados, como, por ejemplo, el poliestireno, el cual se adiciona en el momento de la reacción y, una vez obtenido el producto final, es removido mediante un solvente, formando así, especies de canales o “poros” que no colapsan en la resina fina (Figura 2), promoviendo, así la obtención de copolímeros macroporosos (Scott, 2012; Capitillo, 2013; Corain *et al.*, 2001; Okay, 2000).

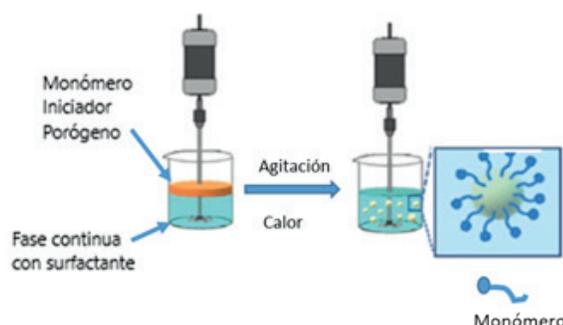


Figura 1. Descripción básica de la técnica de suspensión
Fuente: elaboración propia.



Figura 2. Estructura macroporosa de una matriz polimérica
Fuente: elaboración propia.

En cuanto al proceso de funcionalización, la transformación del copolímero EST-DVB en una resina de intercambio iónico se puede lograr a través de diferentes métodos. El más utilizado, para el caso de las resinas fuertemente ácidas, involucra la sulfonación del polímero. Las resinas sulfonadas basadas en EST-DVB se utilizan ampliamente como catalizadores ácidos en reacciones en fase líquida, ya que ofrecen ventajas en relación con la facilidad de manejo, uniformidad estructural y abundancia de sitios ácidos. No obstante, están limitadas por la temperatura. Es así como, en la mayoría de los casos, su estructura se descompone por encima de 140-150 °C.

Asimismo, los sitios ácidos son más débiles que los encontrados en zeolitas o catalizadores ácidos similares. La aplicación de estas resinas como catalizadores heterogéneos ácidos sólidos, y su posterior uso en reacciones de conversión de biomasa en productos con alto valor agregado, ha hecho que su síntesis gane mucha atención en las últimas décadas. Es por esta razón que una de las características determinantes para dicha aplicación es el grado de funcionalización, pues está relacionada con la capacidad de la resina de ceder H^+ al medio de reacción, y por lo tanto está estrechamente relacionada con su fuerza ácida, por lo que, dependiendo de las condiciones de la reacción de sulfonación, así como de las condiciones de síntesis del soporte, tiene una gran influencia en las diferentes capacidades de intercambio que se pueden lograr (de Oliveira *et al.*, 2005; Toro *et al.*, 2008; Liang *et al.*, 2019; Gupta *et al.*, 2022).

3. Metodología experimental

3.1. Síntesis de la resina

Se sintetizan 3 tipos de resinas diferentes bajo la polimerización por suspensión (Figura 1), mediante las condiciones descritas en la Tabla 1, con la finalidad de estudiar la influencia de diversos parámetros de síntesis, como a) la influencia en el grado de entrecruzamiento: se varía la cantidad de entrecruzante en las 3 Resinas; b) velocidad de agitación: se modifica para la síntesis de las Resinas 1 y 2 (no se modifica en 3); y c) cantidad de porógeno: se utilizan dos cantidades diferentes para síntesis de las Resinas 1 y 2 (3 se mantuvo igual) en la capacidad de intercambio de las mismas y, por ende, en su aplicabilidad como catalizadores heterogéneos y ácidos sólidos. Se decide modificar estas variables, pues son las que influyen de forma directa sobre la capacidad de intercambio de las mismas.

Para obtener los poros en la estructura de las resinas sintetizadas, se remueve el poliestireno (porógeno) mediante una extracción sólido-líquido, utilizando un equipo tipo Soxhlet. Las resinas finalmente se secan al vacío a 60 °C durante 6 horas.

3.2. Síntesis de las resinas ácidas

Para la posterior sulfonación de las resinas sintetizadas, estas se colocan en diclorometano (CH_2Cl_2) por 30 minutos para promover el hinchado. Las esferas hinchadas se funcionalizan con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) como agente sulfonante, en un balón colocado en un baño de aceite a temperatura de 100 °C y agitación constante. Las resinas sulfonadas son lavadas con un exceso de agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Posteriormente, son filtradas por succión y secadas a presión reducida a 50 °C durante 6 horas (Figura 3).

Tabla 1. Condiciones de reacción

Parámetro	Resina 1	Resina 2	Resina 3
Monómero (ml)			
Estireno (Riedel-de Haën)			
Divinilbenceno (55 % de isómeros de DVB, siendo el resto principalmente 3 y 4-etilvinilbenceno)	Est: 30 DVB: 10	Est: 34 DVB: 6	Est: 25 DVB: 15
Agente emulsificante	Solución de polivinilalcohol (PVA, 87-89 % hidrolizado, Mn 85.000-146.000, Aldrich), preparada pesando 10 g disueltos en agua caliente y aforados a un volumen de 500 ml		
Iniciador	Aproximadamente 1 g de peróxido de benzoilo 80 %		
Solvente	Agua; relación capa acuosa/capa orgánica: 500ml/40ml		
Porógeno: Poliestireno (g)	1,0217	3,0233	3,083
Condiciones del Reactor	temperatura constante de 70 °C, y agitación constante de 750 rpm durante 6 h	temperatura constante de 70 °C, y agitación constante de 900 rpm durante 6 h	

Fuente: elaboración propia.

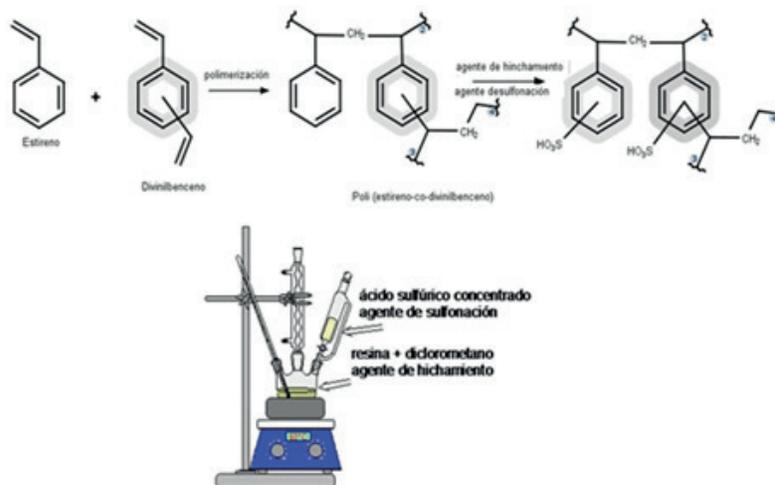


Figura 3. Esquema del montaje de sulfonación de la resina

Fuente: elaboración propia.

La capacidad de intercambio iónico ácido de las resinas (CIRII, expresado en mEq/g) se determinará por la Ecuación 1:

$$CIRII = \frac{c \cdot v}{w} \quad (1)$$

Donde *c* es la concentración del NaOH estandarizado, *v* es el volumen en ml consumido en el punto final de la titulación (se utiliza fenolftaleína como indicador) y *w* es el peso en gramos de la resina caracterizada (Akkaramongkolporn *et al.*, 2009).

4. Resultados

4.1. Síntesis de la resina

En la Tabla 2 se resume la masa obtenida para cada resina sintetizada, así como el porcentaje de remoción del porógeno, donde se observa que fue más eficiente en la Resina 1 y menos en la 2, lo que nos puede indicar que en el proceso de síntesis, la oclusión del poliestireno fue diferente para cada proceso. Esto puede deberse a dos factores, el primero, la cantidad de porógeno agregado, el cual, en la primera resina, al ser mayor, pudo dispersarse mejor al momento de la polimerización y, el segundo, la cantidad de DVB agregado al momento de las síntesis de las resinas, lo que influye directamente en la forma y tamaño de los poros obtenidos en cada una de las resinas, como se puede observar en las micrografías de las Figuras 4 y 5.

Tabla 2. Masa de las resinas obtenidas

Resina	Masa obtenida antes de eliminar el poliestireno (g ± 0,0002)	Masa obtenida después de eliminar el poliestireno (g ± 0,0002)	% de Poliestireno eliminado
1	24,0095	23,0233	96,62
2	26,9033	24,5868	64,61
3	28,1123	25,5653	82,61

Fuente: elaboración propia.

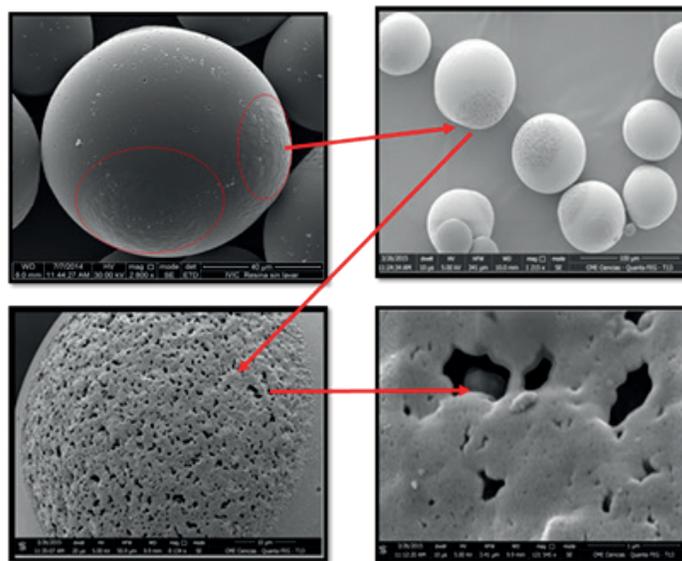


Figura 4. Micrografía obtenida por MEB de los poros obtenidos en la extracción del poliestireno para la Resina 1
Fuente: elaboración propia.

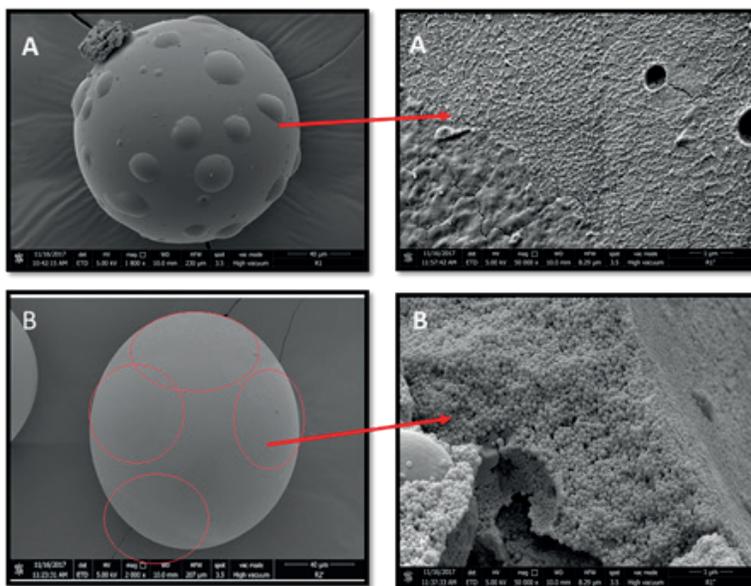


Figura 5. Micrografía obtenida por MEB de los poros obtenidos en la extracción del poliestireno para la Resina: A) 2, B) 3

Fuente: elaboración propia.

En cuanto a los tamaños de las partículas, se observa en las micrografías de la Figura 6, que para la Resina 1, el promedio de los valores de diámetros obtenidos se encuentra entre 55 y 75 μm ; mientras que para las Resinas 2 y 3, los valores obtenidos son muy similares, pues el promedio está entre 90-200 μm . Sin embargo, para la Resina 3, el promedio de tamaño se encuentra más cercano a los 90 μm . La diferencia, en primera instancia, entre los intervalos de tamaño de partícula observados entre la Resina 1 y la 2 se debe, principalmente, a la variación de la velocidad de agitación al momento de la síntesis, puesto que, a mayores velocidades de agitación, mayor es el tamaño de la gota que queda suspendida en la fase continua, lo que permite que los tamaños de las partículas aumenten, sin modificar la forma esférica requerida para el material. Por otro lado, la diferencia observada en el tamaño de las partículas entre las Resinas 2 y 3 se debe, principalmente, a la cantidad de DVB agregado, el cual influye de forma directa en el tamaño de las partículas, que tenderá a disminuir según la contracción de la superficie. Por otro lado, la densidad de las partículas aumenta debido a que la red de polímeros es más densa, ya que el entrelazamiento de las cadenas se produce a mayor cantidad de DVB durante la polimerización, disminuyendo el tamaño de la partícula final.

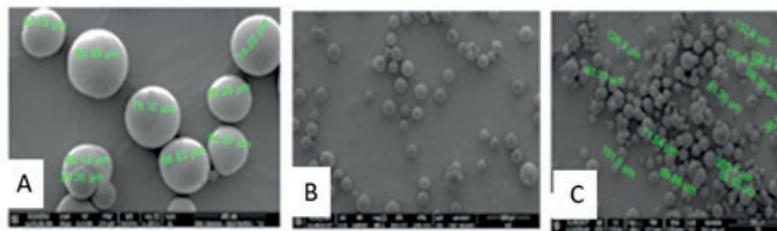


Figura 6. Micrografía obtenida por MEB de los tamaños de partículas para la Resina: A) 1, B) 2, C) 3

Fuente: elaboración propia.

4.2. Síntesis de las resinas ácidas

En primer lugar, se puede decir que el método de sulfonación propuesto es efectivo, pues se observa un cambio en la coloración de las resinas, de blanco a marrón claro, además, como se muestra en la Figura 7, se observan cambios en los espectros de infrarrojo, con la aparición de nuevas bandas significativas alrededor de 1.126 y 1.217 y 3.450 cm^{-1} después de la sulfonación, estas señales se atribuyen a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo S=O y la vibración de estiramiento del enlace O-H del grupo sulfónico (-SO₃H), respectivamente, lo que demuestra la incorporación del grupo sulfónico a las resinas sintetizadas.

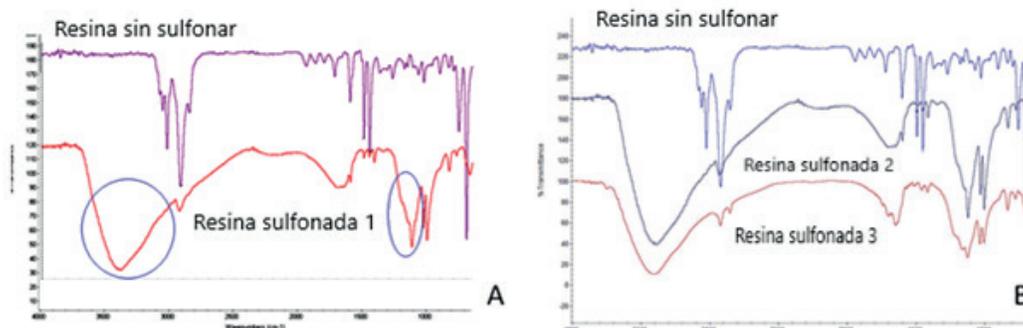


Figura 7. Comparación de los espectros de infrarrojo de las Resinas: A) sin sulfonar con la Resina 1, B) sin sulfonar con las Resinas 2 y 3

Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, la morfología de las resinas se ve afectada por el método de sulfonación, pues se producen fallas estructurales en estas, y se generan fracturas, como se observa en las micrografías (Figura 8) obtenidas a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Esto se debe, principalmente, a lo agresivo del ácido sulfúrico como agente sulfonante, sin embargo, también se puede ver que se mantiene su forma esférica, lo que nos permite decir que el material obtenido puede soportar bien el proceso. También podemos determinar que la morfología de la Resina 3 es la que se observa más comprometida estructuralmente, y esto se debe a la cantidad de DVB que contiene, pues al tener un mayor grado de entrecruzamiento, hace más duro y quebradizo al material, lo que lo hace aún menos resistente al proceso agresivo de sulfonación.

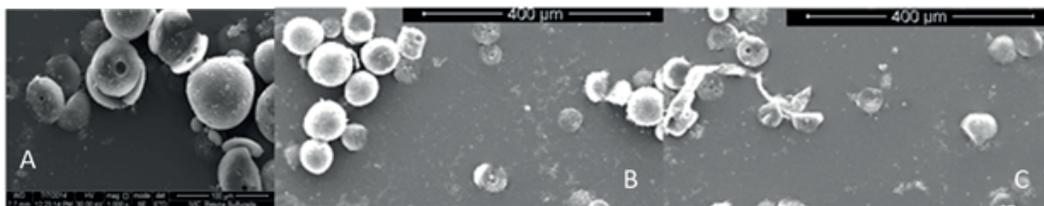


Figura 8. Micrografías obtenidas por MEB de las Resinas sulfonadas: A) 1, B) 2, C) 3

Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 3 se encuentran resumidos los valores obtenidos de las capacidades de intercambio de las resinas ácidas sintetizadas.

Tabla 3. Determinación de la capacidad de intercambio (CIRII) de las resinas ácidas

Resina	Gramos de Resina (g) ± 0,0001			Volumen de NaOH consumido (ml) ± 0,1			CIRII (mEq/g)	Promedio CIRII (mEq/g)		
1	1,0002	1,000	1,0004	32,1	32,2	32,0	3,209	3,220	3,199	3,209
2	0,1095	0,1089	0,1002	4,9	4,8	5	4,24	4,18	4,73	4,383
3	0,1055	0,1071	0,1046	4,6	4,6	4,5	4,13	4,07	4,08	4,093

Fuente: elaboración propia.

Una de las propiedades más importantes de las resinas ácidas es su capacidad de intercambio. La capacidad de la resina de copolímero de estireno-divinilbenceno sulfonado indica cuántos iones H^+ puede intercambiar por unidad de masa y/o volumen de resina. La capacidad puede expresarse como de materia seca o capacidad volumétrica. En este caso de estudio, nos centramos en la capacidad de materia seca, que se expresa en miliequivalentes por gramo de resina seca (mEq/g). La capacidad de intercambio depende de dos factores importantes, el primero, el grado de entrecruzamiento de la matriz, pues este influye en la capacidad de hincharse del material, y el segundo es la porosidad del material, que influye de forma directa en los dos procesos involucrados en la sulfonación: la difusión del agente sulfonante a través del polímero y la reacción de este con la matriz.

Puesto que las resinas sintetizadas tienen un porcentaje de entrecruzamiento diferente, se observa claramente que cuando este es menor, mayor es la capacidad de intercambio, como podemos observar en la Resina 2, la cual tiene la menor cantidad de agente entrecruzante. Por otro lado, se esperaría que la Resina 3 tuviera menos capacidad de intercambio que la 1 debido a la presencia de mayor cantidad de este agente, pero la presencia de mayor superficie porosa, distribuida de forma homogénea a través de las esferas de resina, permite que el proceso de difusión sea mejor a través de la matriz, lo que permite aumentar la capacidad de intercambio de esta.

5. Conclusiones

Se determinó que, al variar parámetros de síntesis, tales como la velocidad de agitación, la cantidad de porógeno y la cantidad de DVB, se influye directamente en el tamaño, la forma y el grado de entrecruzamiento del copolímero, impactando de forma directa en la capacidad de intercambio de las diferentes resinas ácidas obtenidas, lo que les permitirá a estos materiales ser utilizados como catalizadores ácidos heterogéneos y como ácidos sólidos.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Polímeros de la escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV) y al Centro de Microscopía Electrónica "Doctor Mitsuo Ogura", de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV).

Referencias

- Akkaramongkolporn, Prasert; Ngawhirunpat, Tanasait; Opanasopit, Praneet (2009). Preparation and Evaluation of Differently Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Cross-linked Copolymer Cationic Exchange Resins as Novel Carriers for Drug Delivery. *AAPS PharmSciTech*, 10(2), 641-648.
<https://doi.org/10.1208/s12249-009-9259-5>
- Barve, Indrajeet; Sun, Chung-Ming (2012). Solid-Supported Synthesis. En W. Zhang; B. Cue (Eds.), *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry* (pp. 269-289) JohnWiley & Sons.
- Brooks, Brian (2010). Suspension Polymerization Processes. *Chemical Engineering and Technology*, 11(33), 1734-1737.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201000210>
- Capitillo, Diliana (2013). *Síntesis y Funcionalización de un copolímero de estireno y divinilbenceno y su posible aplicación como soporte en la síntesis en fase sólida* [Tesis de Grado]. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- Corain, Benedetto; Zecca, Marco; Jerábek, Karel (2001). Catalysis and polymer networks — the role of morphology and molecular accessibility. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 177(1), 3-20.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00305-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00305-3)
- De Oliveira, Ana; de Aguiar, Alcino; de Aguiar, Mônica; de Santa Maria, Luiz (2005). How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction. *Materials Letters*, 59(8-9), 1089-1094.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.12.014>
- Gokmen, Talha; du Prez, Filip (2012). Porous polymer particles—a comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Progress in Polymer Science*, 37(3), 365-405.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.006>
- Gupta, Sonal; Gambhire, Anil; Jain, Renuka (2022). Conversion of carbohydrates (glucose and fructose) into 5-HMF over solid acid loaded natural zeolite (PMA/NZ). catalyst. *Materials Letters: X*, 13(1), 100119.
<https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2021.100119>
- Liang, Fengbing; Chen, Dawei; Liu, Huizhou; Liu, Weimin; Xian, Mo; Feng, Dexin (2019). One-Pot Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Brønsted Acid-Free Bifunctional Porous Coordination Polymers in Water. *ACS omega*, 5(4), 9316-9323.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00882>
- Okay, Oğuz (1999). Formation of Macroporous Styrene-Divinilbenzene Copolymer Networks: Theory vs. Experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(9), 2181-2195.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991128\)74:9<2181::AID-APP8>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991128)74:9<2181::AID-APP8>3.0.CO;2-J)
- Okay, Oğuz (2000). Macroporous copolymer networks. *Progress in Polymer Science*, 25(6), 711-779.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00015-0)
- Pumrod, Supakrit; Kaewchada, Amaraporn; Roddecha, Supacharee; Jaree, Attasak (2020). 5-HMF production from glucose using ion exchange resin and alumina as a dual catalyst in a biphasic system. *RSC Advances*, 10, 9492-9498.
<https://doi.org/10.1039/C9RA09997B>
- Rabelo, Denilson; Coutinho, Fernanda (1994). Porous Structure Formation and Swelling Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers. *European Polymer Journal*, 30(6), 675-682.
[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(94\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0014-3057(94)90115-5)
- Scott, Peter (2012). Linker strategies in modern solid-phase organic synthesis. En P. H. Lam. (Ed.), *Solid-Phase Organic Synthesis: Concepts, Strategies, and Applications* (pp. 1-82). John Wiley & Sons.
<https://doi.org/10.1002/9781118141649>
- Toro, Claudio; Rodrigo, Raúl; Cuellar, Jorge (2008). Sulfonation of macroporouspoly (styrene-co-divinylbenzene) beads: Effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity. *Reactive and Functional Polymers*, 68(9), 1325-1336.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.06.010>
- Zaragoza, Florencio (2002). Supports for Solid-Phase Organic Synthesis. En *Organic Synthesis on Solid Phase* (pp. 17-32). Wiley-VCH.