



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TIAGO DA ROSA AUGUSTINHO**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO COPOLÍ-  
MERO POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE METILA) VIA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

Florianópolis  
2010





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO COPOLÍ-  
MERO POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE METILA) VIA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Florianópolis  
2010



**“OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO COPOLÍME-  
RO POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE METILA) VIA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO”**

Tiago da Rosa Augustinho

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Orientador

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
Coordenador do CPGEQ

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza

---

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

**FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 2010.**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Santa Catarina, por todos estes anos de ensino a mim fornecidos.

Ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos (EQA), por toda atenção disponibilizada.

Ao Laboratório de Controle de Processos, pelo espaço físico cedido.

Ao meu orientador, Ricardo A. F. Machado, pela paciência e orientação.

Ao professor Marcos M. S. Paula (Bocão), pelas análises realizadas na UNESC.

Ao amigo biólogo, Tiago Opala, também pelas análises realizadas, na UFRJ.

Aos meus pais, José e Quitéria, pelo amor incondicional. Aos meus irmãos e sobrinhos por todo carinho.

Ao grupo TTCA, por toda parceria e ajuda na realização do trabalho, em especial a Silvita e Thais, sempre dispostas a ajudar.

A todos os colegas do LCP, por toda amizade.

Ao pessoal da Química, tão importantes em vários momentos vividos durante estes dois anos de mestrado.

Ao meu melhor amigo Filipe, presente em todos os momentos, obrigado por cada palavra de incentivo.

A todas as pessoas de que de alguma forma ajudaram para o trabalho fosse realizado com sucesso.

“Com o tempo, os conceitos mudam, os sonhos mudam, os planos mudam, a vida muda. Mas não se mudam princípios e valores. Mudei e continuo igual. Assim é o ser humano: tão coerente em suas contradições...”

*Autor desconhecido*

## RESUMO

O poliestireno (PS) é um polímero utilizado em diversos segmentos industriais, pois apresenta fácil processabilidade e baixo custo quando comparado a outros materiais. Entretanto, o PS possui baixa resistência a solventes orgânicos, o que prejudica sua aplicação em algumas áreas. Dessa forma, uma metodologia bastante empregada é a síntese de um copolímero, formado por dois ou mais monômeros, para obter produtos com características que com apenas um monômero não é possível.

Neste trabalho, foram realizadas reações de copolimerização por meio da polimerização em suspensão onde utilizou-se os monômeros estireno e metacrilato de metila (MMA) tendo o estireno em maior porcentagem em relação ao MMA, e formou-se o poli(estireno-co-metacrilato de metila) - STMMA. O MMA foi selecionado por ser um monômero que resulta em uma configuração polimérica com maior resistência química que o PS puro. Foram feitos testes utilizando diferentes tipos de iniciadores, massa molar, onde se obteve um valor de 191.000 Daltons, e ainda os estudos de conversão obtiveram resultados acima de 99%. A copolimerização foi comprovada pela realização de espectroscopia de infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). O Peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2-Etilhexanoil) Hexano (L256<sup>®</sup>) foi o iniciador considerado mais eficaz, levando em consideração o tempo reacional, custo do material e obtenção do produto dentro das características desejadas, sendo que o mesmo foi utilizado na posterior etapa do trabalho. A segunda etapa consistiu no aumento na escala da reação e incorporação de n-pentano como agente expansivo. Os resultados obtidos mostraram que o poli(estireno-co-metacrilato de metila) expansível (STMMA) apresenta maior resistência ao ataque químico, onde, pode-se usar como exemplo o ciclohexano que dissolveu o poliestireno expansível comercial (EPS) em 8min 05s, já para o copolímero, após 48 horas, 12,35% do material havia sido dissolvido, e mostrou que a técnica empregada foi eficiente na obtenção do produto desejado.

## ABSTRACT

Expandable polystyrene (EPS) is nowadays used in a large variety of industrial segment. EPS offers an easy processability and low cost when compared with other materials. However, EPS presents a low chemical resistance when exposed to organic solvents. This characteristic harms its application in some areas. To avoid this inconvenience a methodology of copolymer synthesis was used. A copolymer, formed by two or more monomers, is produced to get a compound with characteristics that are not obtained with just one of monomers.

In this study, reactions of copolymerization through of the polymerization in suspension had been carried out using monomers of styrene and methyl methacrylate (MMA). Styrene was present in major quantity in relation to the MMA, forming poly(styrene-co-methyl methacrylate) - STMMA. The MMA was selected because provides more chemical resistant polymeric configuration than the pure PS. Studies about type of initiator, molar mass, where he obtained a value of 191,000 Daltons, and even conversion studies have results above 99%. The copolymerization was proven by the accomplishment of infrared spectroscopy (FTIR-IR) and Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen (NMR1H), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane (L256®) was considered the most efficient initiator for this polymerization system, observing the reaction duration cycle, cost of the material and obtention of the product into desired characteristics. This initiator was applied again in the posterior stage of the work when a scale up of reaction was made and another compound, n-pentane, was added to the system as an expansion agent. Results had shown that poly(styrene-co-methyl methacrylate) expandable (ESTMMA) presents a greater resistance to the chemical attack by organic solvents, where, you can use as an example the cyclohexane that dissolved the commercial expandable polystyrene (EPS) in 8 min 05s, already for copolymer, after 48 hours, 12.35% of the material had been dissolved, showing that the employed technique was efficient in the attainment of the desired product.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Reator em batelada utilizado para polimerização em suspensão .....	24
<b>Figura 2</b> Mecanismo de estabilização estérica. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
<b>Figura 3</b> Polimerização do Estireno .....	40
<b>Figura 4</b> Polimerização do Metacrilato de Metila .....	42
<b>Figura 5</b> Reação de obtenção do STMMA.....	42
<b>Figura 6</b> Representação da unidade experimental A .....	47
<b>Figura 7</b> Representação da unidade experimental B .....	48
<b>Figura 8</b> Esquema utilizado nas análises gravimétricas.....	55
<b>Figura 9.</b> Espectro no infravermelho do produto obtido.....	59
<b>Figura 10.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do copolímero STMMA .....	60
<b>Figura 11</b> Cromatograma de permeação em gel do STMMA sintetizado .....	61
<b>Figura 12</b> Histograma de DTP. ....	62
<b>Figura 13</b> Micrografias do STMMA, (a) ampliação de 16 vezes e (b) ampliação de 35 vezes.....	63
<b>Figura 14</b> Termograma do copolímero STMMA .....	64
<b>Figura 15</b> Termograma obtido por DSC do PS.....	65
<b>Figura 16</b> Termograma obtido por DSC do MMA .....	65
<b>Figura 17</b> Termograma obtido por DSC do STMMA .....	66

<b>Figura 18</b> Curvas cinéticas para os 5 sistemas testados.....	68
<b>Figura 19</b> Histogramas de distribuição do tamanho de partícula, (a) sistema 2, e (b) sistema 4.....	70
<b>Figura 20</b> Microscopias dos copolímeros formados a partir do, (a) sistema 2 , e (b) sistema 4.....	70
<b>Figura 21</b> Curvas cinéticas para os sistemas 2 e 4. ....	71
<b>Figura 22</b> Cromatograma de permeação em gel do STMMA produzido na unidade experimental B. ....	73
<b>Figura 23</b> Histograma de distribuição de tamanho de partícula do STMMA produzido na unidade experimental B. ....	74
<b>Figura 24</b> Microscopia eletrônica de varredura do produto, em (a) aumento de 15x, e em (b) aumento de 60x. ....	75
<b>Figura 25</b> Espectro no infravermelho do produto secundário....	77
<b>Figura 26</b> Microscopia eletrônica de varredura, (a) 5%, ....	79
<b>Figura 27</b> Cromatograma do STMMA – Monômero Residual ...	80
<b>Figura 28</b> Cromatograma do STMMA - Teor de Pentano.....	82
<b>Figura 29</b> Perda de ESTMMA por dissolução ciclohexano .....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Metas a serem alcançadas no decorrer do trabalho...	21
<b>Tabela 2</b> Propriedades físicas do estireno .....	40
<b>Tabela 3</b> Propriedades físicas do metacrilato de metila .....	41
<b>Tabela 4</b> Lista de iniciadores utilizados.....	43
<b>Tabela 5</b> Sistemas testados em reator de vidro.....	46
<b>Tabela 6</b> Formulação utilizada para reação de copolimerização do STMMA .....	57
<b>Tabela 7.</b> Sistemas testados e suas conversões.....	67
<b>Tabela 8.</b> Massas molares para os sistemas 2 e 4.....	68
<b>Tabela 9.</b> Solubilidade em água dos iniciadores.....	76
<b>Tabela 10.</b> Tempos de dissolução comparativo em diferentes solventes orgânicos.....	84



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
BPO	Peróxido de Benzoíla
CG	Cromatografia Gasosa
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTP	Distribuição do Tamanho de Partícula
EPS	Poliestireno expansível
ES <sub>t</sub> MMA	Poli(estireno-co-metacrilato de metila) Expansível
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
LCH	Hipótese da cadeia longa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PET	Polietileno tereftalato
PIP	Ponto de identificação de partículas
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Poli(álcool vinílico)

PVP	Poli(vinil pirrolidona)
R	Reatividade
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
StMMA	Poli(estireno-co-metacrilato de metila)
Tg	Transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TGA	Análises termogravimétricas
Tm	Melting point

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	19
	Capítulo 2 .....	22
2	Revisão Bibliográfica.....	22
2.1	Polímeros .....	22
2.2	Reações de Polimerização .....	22
2.3	Reações de Polimerização em Suspensão .....	23
2.4	Fatores que influenciam na polimerização em suspensão 24	
2.4.1	Tipo e concentração do agente estabilizante	25
2.4.2	Efeito da agitação e do agitador.....	27
2.4.3	Efeito do iniciador e da temperatura .....	27
2.4.4	Efeito da temperatura .....	28
2.5	Fenômenos que afetam as reações de polimerização em suspensão.....	29
2.5.1	Efeito Gel (Gel Effect).....	29
2.5.2	Efeito Gaiola (Cage Effect).....	29
2.5.3	Efeito Vítreo (Glass Effect) .....	30
2.6	Componentes de um Sistema de Polimerização em Suspensão .....	31
2.6.1	Meio Dispersivo .....	31
2.6.2	Monômero.....	32
2.6.3	Iniciadores.....	32
2.6.4	Estabilizantes.....	33
2.6.5	Agente de Expansão .....	33
2.7	Copolímeros .....	34
2.7.1	Taxa de Consumo dos Monômeros .....	35
2.7.2	Cinética de uma Reação de Copolimerização via Radicais Livres .....	36

2.7.3	Reatividade dos Monômeros .....	38
2.8	Monômeros Seleccionados.....	39
2.8.1	Estireno .....	39
2.8.2	Metacrilato de Metila (MMA).....	41
2.9	Iniciadores Utilizados.....	42
2.10	Conclusões .....	44
Capítulo 3	.....	45
3	Materiais e Métodos .....	45
3.1	Reagentes .....	45
3.2	Unidades experimentais .....	45
3.2.1	Unidade experimental A: Reator de Vidro ....	45
3.2.2	Unidade Experimental B: Reator de Aço.....	47
3.3	Caracterização do Material .....	49
3.3.1	Espectroscopia no Infravermelho (IV - FTIR)	49
3.3.2	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H) .....	50
3.3.3	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	50
3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).	52
3.3.5	Termogravimetria (TGA).....	52
3.3.6	Cromatografia Gasosa (CG).....	53
3.3.7	Análise Granulométrica .....	53
3.3.8	Análise Morfológica.....	54
3.3.9	Análise Gravimétrica.....	54
3.4	Ensaio Químico.....	56
Capítulo 4	.....	57
4	Resultados e Discussão.....	57
4.1	Síntese do Copolímero STMMMA .....	57
4.2	Caracterização do Material .....	58

4.2.1	Espectroscopia no Infravermelho.....	58
4.2.2	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	59
4.2.3	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	61
4.2.4	Análise Granulométrica .....	62
4.2.5	Análise Morfológica .....	63
4.2.6	Termogravimetria (TGA).....	63
4.2.7	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	64
4.3	Otimização do Produto.....	66
4.3.1	Determinação do Sistema Ideal .....	68
4.4	Aumento na Escala de Produção do STMMA .....	72
4.4.1	Produção do STMMA na Unidade Experimental B.....	72
4.4.2	Estudo da Quantidade de Cloreto de Sódio na Reação de Formação do STMMA .....	78
4.4.3	Avaliação da Quantidade de Monômero Residual no Produto Final .....	80
4.4.4	Avaliação da Quantidade de Agente Expansor (n-pentano)	81
4.4.5	Estudo de Resistência Química do STMMA	82
5.	Conclusões.....	85
6.	Referências Bibliográficas.....	86

# Capítulo 1

## 1 INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) é atualmente muito utilizado, pois apresenta algumas vantagens sobre seus concorrentes, entre elas é um material de mais baixo custo quando comparado com Acrilnitrila Butadieno Estireno (ABS) e com o Polietileno Tereftalato (PET), e tem o processamento mais fácil que o Polipropileno (PP). Na forma expandida (EPS), pode ser usado como protetor de equipamentos, isolante térmico, pranchas de flutuação, geladeiras isotérmicas, além de aplicações de baixo custo, como embalagens e descartáveis (NOGUEIRA, 2002).

Na busca de materiais mais resistentes e de menor custo, alguns materiais estão sendo desenvolvidos. Cassu e colaboradores (2000) desenvolveram uma blenda de poliestireno e poliuretano, contendo um baixo teor de anidrido e obtiveram um produto com valor de resistência ao impacto três vezes maior quando comparado com PS puro (ODIAN, 1981). Outro método que pode ser utilizado é a síntese de um copolímero, tendo o estireno em maior porcentagem em relação ao outro monômero a ser adicionado, que possa conferir ao PS uma maior resistência química e mecânica sem um aumento significativo em seu valor comercial.

O poli(metacrilato de metila) – PMMA, dentre os metacrilatos, é o que apresenta maiores possibilidades de aplicações tecnológicas. Suas características mais importantes são: a semelhança com o vidro, resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco, aliados ao baixo custo e à alta transparência. A obtenção de novos materiais a partir do PMMA vem sendo investigada na tentativa de se obter materiais para fins específicos, com melhores propriedades físicas e mecânicas, e que sejam economicamente viáveis (MANO, 1985).

De acordo com a literatura, sabe-se que o PMMA é mais resistente química e mecanicamente quando comparado com o PS (DOWDING, 2000), e a partir dessas informações, viu-se necessário um estudo para testar o comportamento desses dois materiais juntos, através de uma reação de polimerização em suspensão para a formação do copolímero poli(estireno-co-metacrilato de metila) - (STMMA).

Os processos de polimerização em suspensão são bastante empregados para produção de resinas poliméricas por apresentarem muitas vantagens, como a facilidade de separação, fácil remoção de calor e controle da temperatura e, principalmente, pelos baixos níveis de impureza e de aditivação no produto final (YUAN, 1991).

Com intuito de aumentar a resistência química do PS, este estudo tem como objetivo produzir um copolímero STMMA, avaliando a questão econômica e prática de todo processo.

Com a finalidade de facilitar a apresentação do trabalho, este documento foi dividido em seis capítulos, sendo o primeiro a Introdução. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica relacionado ao escopo do presente trabalho. No capítulo 3 são descritas a metodologia, os materiais e os equipamentos utilizados para o desenvolvimento das etapas para o cumprimento dos objetivos estabelecidos. Já no capítulo 4 os resultados são analisados e discutidos, enquanto que no capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros. No último capítulo, encontram-se as referências bibliográficas.

**Tabela 1.1** Metas a serem alcançadas no decorrer do trabalho

<b>Etapa</b>	<b>Objetivo</b>
<b>1</b>	Realizar as reações de polimerização em suspensão do copolímero STMMA, verificando se houve realmente a formação do produto desejado em escala laboratorial (reator 1000mL)
<b>2</b>	Realizar uma seqüência de análises necessárias para avaliar as características do material obtido
<b>3</b>	Realizar um estudo cinético das reações de copolimerização em suspensão do STMMA, para estipular parâmetros de trabalho e definir como as reatividades de cada monômero influenciam no sistema reacional, bem como a definição do iniciador a ser utilizado nas próximas etapas
<b>4</b>	Realizar as reações de copolimerização em suspensão do STMMA em escala laboratorial média (reator 5000mL) observando se o material obtido possui as mesmas características do produto anterior
<b>5</b>	Realizar a incorporação de n-pentano no copolímero obtido na etapa anterior (reator 5000mL) para posterior expansão do material
<b>6</b>	Realizar uma seqüência de análises de ataque por solvente químico ao STMMA expansível obtido, comparado com EPS comercial
<b>7</b>	Redigir os relatórios e a documentação do presente trabalho.

## Capítulo 2

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 POLÍMEROS

*Polímeros* são macromoléculas que provém da ligação de um grande número de moléculas menores através de ligações covalentes (STROBL, 2007). Estas moléculas menores se combinam umas as outras para formar uma molécula de polímero e são conhecidos como “*monômeros*”, e a reação de combinação dos mesmos é conhecida de reação de polimerização. Pode haver centenas, milhares ou ainda mais moléculas de monômero ligadas em uma única molécula do polímero podendo então obter um material onde o peso molecular pode chegar a milhões (ODIAN, 1981).

Um polímero cuja estrutura é composta por apenas um tipo de monômero é denominado *homopolímero* (ou simplesmente polímero). Já um polímero que em sua estrutura é composta por dois ou mais tipos de monômeros são chamados de copolímeros, ou seja, um polímero de cadeia heterogênea, sendo que a reação para formação deste recebeu o nome de *copolimerização*. Os copolímeros podem ter estrutura em bloco, alternada ou enxertada (com ramificações) (NOGUEIRA, 2002).

#### 2.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações para formação de polímeros podem ser realizadas por poliadição (em etapas ou em cadeias) ou policondensação (em etapas), dependendo do polímero desejado (NOGUEIRA, 2002). São quatro as principais técnicas empregadas industrialmente para reações de polimerização: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão (MANO, 1985).

A reação de polimerização em cadeia, também denominada polimerização por crescimento de cadeia tem três etapas reacionais diferentes e bem definidas: a iniciação, a propagação e a terminação. Nestas reações, uma vez iniciada a cadeia, o seu crescimento é muito rápido, com altos graus de polimerização

sendo obtidos logo no início da reação, mesmo com baixa conversão de monômero (NOGUEIRA, 2002).

Neste trabalho foram realizadas reações de polimerização em suspensão, que será melhor discutida a seguir.

### **2.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

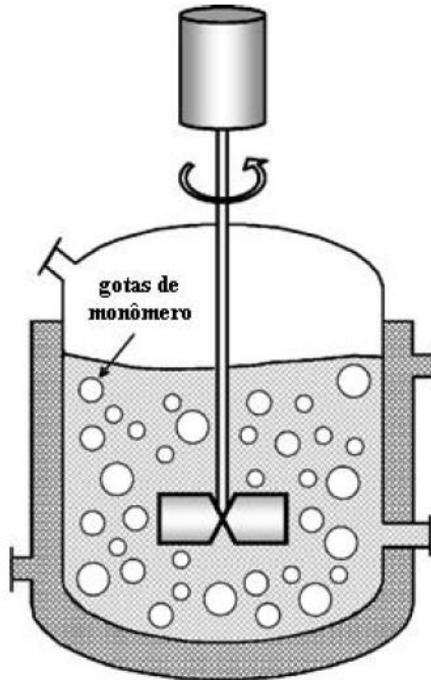
A primeira patente registrada sobre o processo de polimerização em suspensão data de 1909 (DOWDING, 2000). Em um sistema típico de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros são dispersos por agitação vigorosa numa fase aquosa onde todos os monômeros são insolúveis ou pouco solúveis. Enquanto a suspensão é mantida, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estado viscoso (conversão entre 20 e 60%), até alcançar a forma de partículas sólidas de polímero (conversão maior que 70%). Esse ponto é conhecido como ponto de identificação da partícula (PIP). Os iniciadores utilizados são solúveis na fase monomérica e, portanto, a polimerização ocorre em cada gota do monômero (YUAN, 1991).

O tamanho das partículas dispersas é superior a 1 $\mu$ m, geralmente 1 a 10 $\mu$ m ou mais, o que exige agitação mecânica vigorosa e contínua. O iniciador deve ser organossolúvel e usam-se estabilizantes para evitar a coalescência das gotículas viscosas do monômero-polímero em suspensão. Tem as vantagens da polimerização em emulsão sem as suas desvantagens e a precipitação do polímero ao término da reação é simplesmente causada pela interrupção da agitação, depositando as pérolas de polímero no fundo do reator (MANO, 1985).

Na polimerização em suspensão os reatores do tipo batelada são os mais usados. Na Figura 1 está representado um reator do tipo batelada utilizado nas reações realizadas. Devido às dificuldades hidrodinâmicas apresentadas pela suspensão, que varia sua viscosidade ao longo de toda a reação até alcançar a partícula sólida, utilizar reatores contínuos nesses processos torna-se inviável, apesar de alguns estudos desenvolvidos (HATATE, 1986 e BROOKS, 1987).

Os processos de polimerização em suspensão são bastante empregados para produção de resinas poliméricas por apresentarem muitas vantagens, como a facilidade de separação, fácil remoção de calor e controle da temperatura e, principalmem-

te, pelos baixos níveis de impureza e de aditivção no produto final (YUAN, 1991).



**Figura 1** Reator em batelada utilizado para polimerização em suspensão

## 2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Existem diversos fatores que podem causar mudanças consideráveis em uma reação de polimerização em suspensão. Tais fatores podem influenciar o produto final ao ponto deste não ter qualificação suficiente para ser aplicado em determinado objetivo. Devido a isso se faz de extrema importância o controle destas variáveis. Serão citados aqui àqueles julgados os mais importantes.

## 2.4.1 TIPO E CONCENTRAÇÃO DO AGENTE ESTABILIZANTE

Os agentes estabilizantes são compostos extremamente importantes na estabilização de dispersões líquido-líquido. Nas reações de polimerização em suspensão o agente estabilizante influencia diretamente em um dos pontos mais críticos, que é o controle da DTP. A escolha do agente estabilizante adequado a cada sistema pode ser realizada de acordo com a experiência do formulador ou conforme as necessidades específicas dos reagentes utilizados (BAUMANN et al., 1997). A escolha deve ser baseada em algumas considerações tais como a faixa de distribuição granulométrica mais estreita possível, estabilidade da suspensão e questões ambientais. Um exemplo que agente estabilizante mais prejudicial ao meio ambiente é o fosfato tricálcico (TCP), o qual, após a descarga o polímero deve passar por uma lavagem ácida, necessitando o tratamento da fase contínua, (BISHOP, 1971). Os agentes estabilizantes têm duas funções. Inicialmente previnem a coalescência das gotas monômero/polímero e posteriormente, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra coalescência (TADROS, 1993; VIVALDO-LIMA et al., 1997; MACHADO, 2000).

Os estabilizantes devem ser preferencialmente solúveis em água ou insolúveis nas duas fases, pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa podem levar a modificações na estrutura do polímero produzido (HORÁK et al., 1981). No início da polimerização em suspensão a estabilização das gotas ocorre devido a vigorosa agitação, sem a presença do agente estabilizante. Com o passar do tempo de reação, torna-se necessário adicionar o agente estabilizante ao meio, uma vez que a viscosidade aumenta, resultando na coalescência das gotas que começam a aumentar de tamanho. Existe um determinado período da reação em que não ocorre mais o quebraamento, porém a coalescência prosseguirá até um determinado momento em que a viscosidade da fase dispersa aumenta tanto que a coalescência cessa. Esse período crítico é conhecido como estágio viscoso. Durante esse tempo a agitação não consegue segurar a suspensão, sendo necessária a adição de um agente estabilizante. Em determinada etapa da reação, uma razão crítica de viscosidade entre a fase dispersa e a contínua é alcançada e não ocorre mais quebraamento. A coalescência prossegue até que uma nova razão crítica seja obtida. Nessa fase, a viscosidade da fase dispersa é tão

alta que a coalescência cessa. O ideal para cada sistema é estabelecer qual a quantidade mínima necessária de estabilizante para manter a suspensão estável e qual o tipo ideal de estabilizante para cada sistema. Os principais tipos de estabilizantes encontrados são: polímeros orgânicos solúveis em água, sendo bons exemplos o poliálcool vinílico (PVA) e o polivinilpirrolidona (PVP), Alguns compostos inorgânicos insolúveis tal como o fosfato tricálcico e por fim algumas misturas de estabilizantes, caracterizadas por misturar polímeros orgânicos com compostos orgânicos. O mecanismo de ação dos polímeros orgânicos hidrossolúveis, segundo Trommsdorff e Schildknecht (1967), Cancelier (2004), está relacionado ao efeito estereo que as moléculas poliméricas ocasionam. As moléculas orgânicas poliméricas causam uma redução da tensão interfacial entre o monômero e a água devido à adsorção física destas moléculas pela superfície da gota através da parte hidrofóbica do surfactante, formando uma camada protetora na superfície da partícula. A parte hidrofílica do polímero fica em contato com a fase aquosa impedindo o contato desta com as gotas de monômero.

Os compostos inorgânicos, quando em suspensão, evitam a coalescência de duas gotas devido às partículas de pó que se encontram na interface. Nesse caso, o mecanismo de estabilização eletrostática forma uma nuvem de íons ao redor de cada gota, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a gota se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as gotas afastadas (VILLALOBOS, 1989; MILLER e NEOGI, 1985; MUNZER e TROMMSDORFF, 1977).

O efeito repulsivo entre as gotas é melhorado com o aumento na concentração do agente estabilizante até que as superfícies das gotas sejam totalmente cobertas. Nesse ponto, há um "cobrimento crítico da superfície" das gotas e um aumento além dessa concentração crítica terá um efeito muito pequeno na estabilidade da suspensão (LENG e QUARDERER, 1982; BORWANKAR et al., 1986; YANG et al., 2000).

Os estabilizantes orgânicos hidrossolúveis são os mais utilizados e apresentam algumas vantagens em relação às moléculas inorgânicas: possuem morfologia e desempenho estáveis ao longo do tempo. Os inorgânicos sofrem mudanças morfológicas com o tempo, umidade e temperatura, afetando suas propriedades como estabilizantes; baixa sensibilidade às mudanças de pH e a concentração de íons presentes na fase contínua. Os inorgâ-

nicos possuem comportamento diferente em várias faixas de pH, da completa solubilização (baixos pH) até a completa aglomeração (pH elevado). Íons de metais polivalentes, na fase aquosa, podem causar a instabilidade da suspensão pela interferência com o mecanismo de estabilização eletrostática; podem ser utilizados em menores concentrações. Concentração entre 0,1 à 0,5% (em massa do monômero) é suficiente para promover a estabilidade, enquanto concentrações entre 0,5 à 1,0% são necessárias para obter os mesmos resultados com pós inorgânicos (COAN, 2008).

Uma grande desvantagem dos estabilizantes inorgânicos é a sua aderência à superfície das partículas, necessitando de posterior tratamento ácido para não comprometer a qualidade do produto final, (BISHOP, 1971).

## **2.4.2 EFEITO DA AGITAÇÃO E DO AGITADOR**

A agitação é um fator bastante importante para a manutenção da suspensão em uma reação, pois a agitação permite a formação de gotas quando se tem dois líquidos imiscíveis. O tamanho das gotas formadas dependerá de inúmeras variáveis sendo que a frequência com que os líquidos são agitados afetará essa característica fortemente. Quanto maior a frequência de agitação, maior será o quebramento das gotas, favorecendo assim a formação de gotas menores. Entretanto, quando se tem uma agitação muito elevada o tamanho da gota poderá aumentar devido ao aumento da taxa de coalescência (JAHANZAD et al., 2005), ocasionado pelo acréscimo da frequência de choque entre as partículas.

## **2.4.3 EFEITO DO INICIADOR E DA TEMPERATURA**

Existem inúmeras maneiras de se iniciar uma reação de polimerização sendo que para o caso do monômero estireno é costumeira a utilização de peróxidos e azocompostos. Estas moléculas possuem ligações covalentes de baixa energia, que, sob condições energéticas brandas sofrem quebra homolítica liberando radicais livres (ODIAN, 1991). Nem todos os radicais liberados iniciam uma cadeia, pois são muitas as reações paralelas podem ocorrer antes que isso aconteça (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

Como a concentração do iniciador no meio reacional tem grande influência na massa molar e distribuição do tamanho de partículas do polímero, torna-se essencial a adequação destes parâmetros para obtenção do produto final na forma desejada. Jahanzad et al. (2005) estudaram a evolução do tamanho das partículas e a sua distribuição durante a polimerização em suspensão. Foram identificados quatro intervalos durante a evolução do tamanho das partículas: período de transição (predominantemente ocorre o quebramento frente à coalescência), estado quase-estacionário (taxas praticamente constantes), período de crescimento (a taxa de coalescência é predominante frente ao quebramento) e ponto de identificação da partícula (não existe nenhuma das taxas). Experimentos realizados por Jahanzad et al. (2005) com o MMA, água destilada como fase contínua e como agente estabilizante o PVA com grau de hidrólise de 88% e massa molar de 146.000 g/mol, com concentrações do iniciador peróxido de lauroíla (LPO): 0,25%, 1,0% e 4,0% em relação ao monômero mostraram que com o aumento na concentração de LPO a taxa de polimerização aumenta e as cadeias poliméricas produzidas possuem menor tamanho (menor massa molar). Entretanto, para baixas concentrações, a taxa de polimerização é mais lenta e as gotas colidem mais até atingir o PIP e por isso o tamanho médio das partículas de polímero é maior

#### **2.4.4 EFEITO DA TEMPERATURA**

A temperatura do meio reacional está diretamente ligada ao tipo de iniciador que se utiliza. Porém sabe-se que a temperatura utilizada na reação pode influenciar nas características da partícula obtida. Jahanzad et al. (2005) realizaram estudos de temperatura no sistema MMA, água destilada como fase contínua e como agente estabilizante o PVA com grau de hidrólise de 88% e massa molar de 146.000 g.mol<sup>-1</sup>, com concentrações do iniciador peróxido de lauroíla (LPO): 0,25%, 1,0% e 4,0% em relação ao monômero, Os testes foram conduzidos com a frequência de agitação mantida em 300 rpm e fração volumétrica da fase dispersa em 0,2. Foram testadas quatro temperaturas: 50°C, 60°C, 70°C e 80°C. Através dos dados obtidos foi possível concluir que o tamanho das partículas aumenta com o aumento da

temperatura, pois a taxa de polimerização é maior, contribuindo com o aumento na viscosidade reacional e para que o mecanismo de coalescência seja pronunciado. A auto-aceleração da reação conduz à uma taxa de coalescência superior ao quebramento, o que favorece a formação de partículas com maior tamanho. Além disso, a massa molar do polímero é significativamente reduzida em temperaturas elevadas, pois a decomposição do BPO acontece mais rápido.

## **2.5 FENÔMENOS QUE AFETAM AS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

### **2.5.1 EFEITO GEL (GEL EFFECT)**

O efeito gel se resume a uma redução na taxa de terminação das cadeias ativas devido à uma diminuição da mobilidade dos radicais. Essa redução resulta no aumento da taxa de polimerização elevando ainda mais a viscosidade da suspensão. Esse efeito também é descrito na literatura como Efeito Tromsdorff ou Norrish-Smith (CHIU et al., 1983; BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

Alguns parâmetros finais de reação podem ser afetados pelo efeito gel tal como a massa molar polimérica. O efeito gel ainda pode resultar na formação de cadeias não lineares, as quais são bastante significativas quando se deseja seguir um modelo de polimerização via radicais livres (KALFAS et al., 1993; KIPARISSIDES, 1996). Observa-se que existem não linearidades no meio reacional quando, por exemplo, é detectado um aumento da viscosidade e conseqüentemente uma diminuição no coeficiente de transferência de calor entre o fluido da camisa e a parede do reator (CROWLEY e CHOI, 1996). Uma diminuição no coeficiente de transferência de calor pode resultar em um descontrole da temperatura reacional, ocasionando produtos indesejados.

### **2.5.2 EFEITO GAIOLA (CAGE EFFECT)**

O efeito gaiola está diretamente relacionado à eficiência do iniciador. Na comparação da quantidade de iniciador que se decompõe durante a reação frente àquela que efetivamente deu início à formação das cadeias poliméricas, observa-se que nem

todos os radicais liberados, passíveis de reagirem, iniciam a formação de uma cadeia. Isso ocorre pela existência de reações paralelas no sistema, antes mesmo da formação da cadeia polimérica.

Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência,  $f$ , que pode variar no transcorrer da reação (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983).

Na iniciação química, o iniciador se decompõe em dois radicais ativos ou mais. Esses radicais antes de difundirem separadamente ficam presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas de polímero que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador que os originou ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si formando uma espécie estável incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, os radicais primários podem reagir com moléculas de monômero ou simplesmente se difundirem para fora da gaiola. Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero, iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou reagir com um radical primário, também desativando ambos.

Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica, é muito maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que o desativem, pois a quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer espécie é maior. Caso a concentração de monômero no sistema seja baixa, o fator de eficiência também será baixo. Aumentando-se a concentração de monômero, o fator de eficiência aumenta até um valor constante e menor que 1,0. O fator de eficiência ainda depende da concentração do solvente do meio, pois existe a competição entre as moléculas de monômero e solvente em reagir com o radical formado (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

### **2.5.3 EFEITO VÍTRIO (GLASS EFFECT)**

O efeito vítreo é pronunciável em polimerizações onde a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ). A consequência desse fenômeno é o “congelamento” do meio reacional. Com o aumento da conversão, observa-se uma elevação da temperatura de transi-

ção vítrea da mistura polímero/monômero e dependendo do sistema poderá existir uma conversão crítica na qual a  $T_g$  torna-se igual à temperatura de polimerização (KIPARISSIDES, 1996). Assim, a taxa de propagação cai drasticamente devido ao emaranhamento das cadeias de matriz polimérica que cessam a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero.

Dessa forma, as cadeias ainda ativas terminam por difusão reacional, também chamada de terminação residual, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação (MARTEN e HAMIELEC, 1982; HUANG e LEE, 1989; TEFERA et al., 1997; GHOSH et al., 1998).

## **2.6 COMPONENTES DE UM SISTEMA DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

Cada componente utilizado em uma reação de polimerização em suspensão tem grande importância nas propriedades e características do produto final. Serão listados a seguir cada um deles e a sua devida função perante a reação.

### **2.6.1 MEIO DISPERSIVO**

O meio dispersivo utilizado é a água, que é responsável pela formação da suspensão, onde o que acontece, na realidade, é uma polimerização em massa que ocorre dentro de cada gota suspensa. Por este motivo, considera-se que cada gota atua como um mini-reator, pois uma gota não influencia a cinética da outra.

Impurezas de caráter inorgânico na água podem apresentar variabilidade sazonal e efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada. Por outro lado, a presença de gases dissolvidos, principalmente o oxigênio podem reagir preferencialmente com os radicais livres, retardando a polimerização (MARINANGELO, 2004). Para evitar que o oxigênio dissolvido na água reaja então com radicais livres, Gonçalves testou a utilização de nitrogênio gasoso, bem como ácido ascórbico na eliminação do mesmo, sendo que ambos os procedimentos de inertização se mostraram eficientes, porém o uso do ácido ascórbico apresenta vantagem por simplificar o procedimento de síntese e

eliminar da mesma forma a influência do oxigênio sobre a conversão do monômero. (GONÇALVES, 2008)

### **2.6.2 MONÔMERO**

A reatividade do monômero e sua estrutura molecular são as principais características a serem observadas em sua seleção. A estrutura molecular é a característica que vai determinar as propriedades físicas do polímero. Dependendo das propriedades desejadas, pode ser necessário o uso de mais de um monômero, onde a razão de reatividade tem uma grande influência no tipo de copolímero a ser obtido.

Quando o meio dispersivo é a água, os monômeros a serem usados devem ser insolúveis ou pouco solúveis, para permitir a formação de suspensão.

### **2.6.3 INICIADORES**

Os iniciadores são fontes de radicais livres na reação, e podem sofrer decomposição térmica, redox ou fotoquímica. Os iniciadores utilizados em polimerizações em suspensão são solúveis na fase orgânica, já que a polimerização ocorre na gota do monômero.

O iniciador térmico ao ser aquecido acima de uma temperatura característica dissocia-se formando uma partícula de radical livre. Essa espécie tem baixo tempo médio de vida ligando-se rapidamente a uma molécula de monômero que se propaga adicionando novas moléculas de monômero à cadeia.

No caso da polimerização do estireno e do metacrilato de metila a técnica mais popular é a utilização de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos e azocompostos que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos (ODIAN, 1991).

Em uma polimerização via radicais livres, a massa molar do polímero sofre influências pela concentração do iniciador utilizado e pela temperatura do sistema reacional. O aumento da concentração de iniciador provoca um decréscimo da massa molar, assim como quanto maior a temperatura do sistema, menor será esse valor. Dessa forma, o estabelecimento de uma relação adequada entre a concentração de iniciador e a tempera-

tura do sistema favorece a produção de polímeros com massa molar desejada para determinadas aplicações.

#### **2.6.4 ESTABILIZANTES**

A polimerização em suspensão geralmente requer a adição de pequenas quantidades de um estabilizante para impedir a coalescência e as quebra das gotas durante a polimerização. Ele atua diminuindo a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, promovendo a dispersão das gotas, bem como as moléculas estabilizantes são absorvidas sobre a superfície das gotas de monômero, produzindo uma fina camada que evita a coalescência das gotas ocorre à colisão entre elas (YUAN, 1991 e MACHADO, 2007).

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um dos estabilizantes mais utilizados em polimerizações em suspensão. Ele é comercialmente caracterizado pela viscosidade quando está em solução aquosa, que está diretamente ligada a sua massa molar, e o grau de hidrólise, que se refere a percentagem de radicais acetil que foram substituídos por radicais hidroxila durante a reação de hidrólise do PVA (MACHADO, 2007).

#### **2.6.5 AGENTE DE EXPANSÃO**

No início dos anos 1940 iniciou-se a produção em escala comercial de espumas de poliestireno expansível extrudado e do poliestireno expansível produzido em suspensão (GAETH, 1954; STASTNY e BUCHOLTZ, 1956; STASTNY, 1957). O fator mais importante no aumento da demanda do poliestireno expansível foi a sua capacidade de ser moldado pela ação do aquecimento com vapor d'água em espumas leves e de baixo custo.

Polímeros termoplásticos expansíveis podem ser obtidos pela distribuição de líquidos de baixo ponto de ebulição no interior do material e posterior tratamento térmico (LINTNER *et al.*, 1963). O processo de incorporação do agente expensor, frequentemente chamado de impregnação, pode ser conduzido após ou durante a polimerização em suspensão, ou ainda em pérolas que foram suspensas novamente em água (KLODT *et al.*, 2003). Uma grande variedade de líquidos de baixo ponto de ebulição pode atuar como agentes de expansão, podendo ser hidrocarbonetos alifáticos como o etano, etileno, propano, propeno, buteno,

isobuteno, isômeros de pentano, acetileno, hexano, heptano, ou ainda, misturas desses (MOREHOUSE *et al.*, 1971).

A expansão tem como resultado a formação de uma estrutura celular poliédrica fechada e irregular; a distribuição de tamanhos é regulada entre 50 e 750 micrômetros pelo tempo de expansão e pelo uso de agentes de nucleação, geralmente oligômeros olefínicos dissolvidos na matriz de poliestireno. Industrialmente, utiliza-se exclusivamente vapor saturado como meio de aquecimento para a expansão do EPS, que fornece uma grande quantidade de calor latente à temperatura constante.

A concentração do agente expensor influencia o comportamento de expansão das pérolas. Patentes registradas tanto para o poliestireno quanto para o poli(metacrilato de metila) levam em conta concentrações de pentano entre 3% e 12% (GAETH, 1954; STASTNY e BUCHOLTZ, 1956; STASTNY, 1957).

## 2.7 COPOLÍMEROS

A polimerização de dois ou mais monômeros não foi investigada até 1911, quando olefinas e diolefinas foram encontradas por ter propriedades de couro e eram mais úteis do que os polímeros feitos dos monômeros separadamente.(BILLMEYER, 1984)

O comportamento dos monômeros nas reações de copolimerização é especialmente utilizado para o estudo do efeito da estrutura química na reatividade do mesmo. Esta técnica aumenta significativamente a quantidade de produtos que podem ser desenvolvidos, com as mais variáveis aplicações, (ODIAN, 1991) explicando a grande quantidade de grupos de pesquisa atuando nesta área.

Cardoso e *col.* sintetizaram um copolímero utilizando como monômeros o metacrilato de metila e o divinilbenzeno com a intenção de utilizar este material na forma reticulada e esférica como absorventes poliméricos para purificar substâncias orgânicas, extração em fase sólida, tratamento de água, etc (CARDOSO *et. al.*, 2004).

Já Fernandez-Saiz e *col.* utilizaram o copolímero produzido a partir do etileno e do álcool vinílico, juntamente com acetato de quitosana com diferentes massas molares para aplicação antimicrobiana. Os melhores resultados foram os que utilizaram o deri-

vado da quitosana com menores massas molares (FERNANDEZ-SALZ et. al., 2010).

A composição de um copolímero não pode ser determinada simplesmente pelo conhecimento das taxas de homopolimerização dos dois monômeros. As causas determinantes da composição de um copolímero foram explicadas por diversos trabalhadores e supõem que a reatividade química na etapa da propagação em uma copolimerização são dependentes somente da identidade da unidade do monômero na extremidade crescente e independente da composição do restante da cadeia que precede a última unidade do monômero (ALFREY, 1944 e MAYO, 1944).

A transição vítrea ( $T_g$ ) é um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de plásticos e outros materiais amorfos ou semicristalinos. A  $T_g$  é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado "maleável", sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítrea. Abaixo da  $T_g$ , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da Transição Vítrea (AZIMI, 2009).

### 2.7.1 TAXA DE CONSUMO DOS MONÔMEROS

Considerando o caso da copolimerização de dois monômeros  $M_1$  e  $M_2$ . A copolimerização dos dois monômeros produz duas formas de propagar as espécies, um com o  $M_1$  na extremidade da propagação e outro com  $M_2$ , independentemente da composição da cadeia que precede a última unidade monomérica. Eles podem ser representados como  $M_1^*$  e  $M_2^*$  onde o asterisco representa qualquer um dos radicais. Se assumirmos que a reatividade de propagação das espécies depende somente da unidade de monômero do final da cadeia, quatro reações de propagação são possíveis, de acordo com as equações 2.1 à 2.4,

Reação	Taxa	
$M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^*$	$k_{11}[M_1^*][M_1]$	(2.1)
$M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2^*$	$k_{12}[M_1^*][M_2]$	(2.2)
$M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1^*$	$k_{21}[M_2^*][M_1]$	(2.3)
$M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2^*$	$k_{22}[M_2^*][M_2]$	(2.4)

onde  $k_{11}$  é a taxa constante para um término da propagação de um radical  $M_1$  que é adicionado ao monômero  $M_1$ ,  $k_{12}$  é a constante para um término da propagação de um radical  $M_1$  que adiciona ao monômero  $M_2$ , e assim por diante.

A taxa de consumo dos dois tipos de monômeros são dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.6)$$

## 2.7.2 CINÉTICA DE UMA REAÇÃO DE COPOLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

A cinética de copolimerização via radical livre segue de acordo com as etapas apresentadas em uma reação onde os monômeros são  $M_1$  e  $M_2$  (ODIAN, 2004), onde as constantes de reatividade  $k_{ij}$ , ficam definidas pelas Equações 2.7 a 2.21:

### 2.7.2.1 INICIAÇÃO:

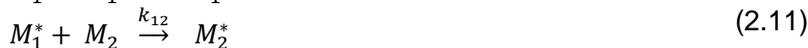
A primeira etapa é conhecida como iniciação química sendo responsável pela formação dos radicais livres e pela da cadeia polimérica primária. Os radicais livres provenientes da decomposição térmica do iniciador presente no meio reacional reagem com as moléculas dos monômeros formando as cadeias poliméricas primárias.

A reação de decomposição do iniciador e a formação das cadeias poliméricas primárias estão respectivamente nas equações (2.7), (2.8) e (2.9):



### 2.7.2.2 PROPAGAÇÃO:

A etapa de propagação consiste na formação de uma nova cadeia polimérica ativa e é a fase onde acontece o crescimento do polímero. A reação ocorre entre a cadeia polimérica primária ativa, obtida na iniciação, com os monômeros para a formação de novas cadeias intermediárias ativas, conforme as Equações (2.10) à (2.13):



Dessa forma, a cada nova etapa de reação uma nova molécula de monômero é adicionada ao radical formado na etapa anterior. Assim, as macromoléculas formadas possuem taxas de reação diferentes devido às diferenças no comprimento de cadeias. Entretanto, todas as taxas convergem a um mesmo valor de  $k_p$ . Essa hipótese é conhecida como Hipótese de Cadeia Longa (LCH) e admite que todas as cadeias apresentem a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas, (BIESENBERGER, 1983 e ODIAN,1991).

### 2.7.2.3 TERMINAÇÃO:

A etapa de terminação é responsável pela desativação de uma molécula em crescimento para a formação de um produto estável.

Terminação por Combinação:



Terminação por Desproporcionamento:



### 2.7.3 REATIVIDADE DOS MONÔMEROS

A incorporação dos monômeros em copolímeros é função dos valores da razão de reatividade, no caso de dois monômeros  $M_1$  e  $M_2$ , é definida pelas Equações (2.22) e (2.23) (billmeyer)

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.22)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.23)$$

O produto das razões de reatividade dá a reatividade relativa entre os comonômeros na copolimerização, pois é a relação

entre as constantes da taxa de homo polimerização e as constantes da taxa de copolimerização, de acordo com a Equação (2.24):

$$r = r_1 r_2 \quad (2.24)$$

Se  $r=1$  a tendência de formação de homopolímeros é a mesma da de formação de copolímeros, nesse caso o copolímero obtido será aleatório. No caso em que a reatividade relativa  $r>1$ , significa que há maior tendência na formação de homopolímeros do que copolímeros, se  $r_1>r_2$  a reação irá produzir copolímeros em bloco, se  $r_1$  ou  $r_2 \gg 1$  a reação produzirá homopolímeros preferencialmente. Se  $r \approx 0$  ou  $r_1 \approx r_2$  ocorrerá a formação copolímeros alternados (ODIAN, 2001).

Os monômeros selecionados para a copolimerização em suspensão utilizados neste trabalho foram o estireno e o metacrilato de metila e os mesmos possuem razões de reatividade de 0,52 e 0,46 respectivamente (BILLMEYER, 1984) e, portanto, se espera a obtenção de um copolímero com propriedades intermediárias dos respectivos homopolímeros.

## 2.8 MONÔMEROS SELECIONADOS

A copolimerização de espécies químicas distintas tem sido um processo extensamente empregado para modificar as propriedades dos polímeros. Escolhendo-se apropriadamente os comonômeros, as propriedades dos polímeros podem ser melhoradas e modificadas drasticamente, permitindo a ampliação da qualidade de materiais distintos que podem ser produzidos.

De acordo com o objetivo do presente trabalho, os monômeros selecionados foram o estireno e o metacrilato de metila (MMA).

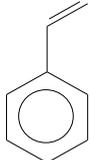
### 2.8.1 ESTIRENO

O estireno é um hidrocarboneto aromático insaturado. À temperatura ambiente é líquido oleoso incolor, que polimeriza com facilidade na presença de um iniciador. O Estireno é bastante volátil e possui um cheiro adocicado, apesar de, a concentrações elevadas, o cheiro ser bastante desagradável. O Estireno é

o precursor do poliestireno, um importantíssimo material sintético, rígido, transparente muito utilizado comercialmente.

Na Tabela 2 estão listadas as principais propriedades físicas do estireno.

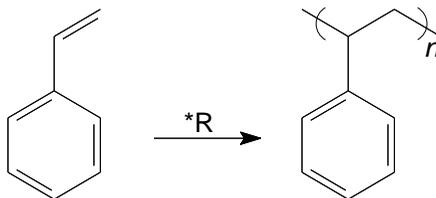
**Tabela 2** Propriedades físicas do estireno

Peso Molecular	104,151g/mol	
Ponto de Ebulição	145,2°C	
Ponto de Fusão	-30,6°C	
Densidade	0,9045g/cm <sup>3</sup>	
Solubilidade em H <sub>2</sub> O	0,032g/100mL de H <sub>2</sub> O	

O poliestireno (PS) é um polímero sintético obtido a partir da polimerização via radical livre do estireno. O estireno cru, por sua vez, é obtido a partir do etilbenzeno.

O poliestireno possui propriedades que o torna útil em uma vasta quantidade de produtos. A maioria dos suportes poliméricos é sintetizada a partir do estireno por meio da polimerização via radical livre. Na

**Figura 2** está representada a estrutura do monômero de estireno, bem como o polímero produzido a partir do mesmo.



**Figura 2** Polimerização do Estireno

No caso do poliestireno no estado sólido, à temperatura ambiente, cadeias poliméricas individuais não podem migrar umas para as outras. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para o poliestireno é de aproximadamente 100°C. Acima desta temperatura, a livre rotação nas ligações da cadeia principal ocorre e o polímero torna-se plástico. O movimento completo (translação) das cadeias poliméricas individuais permanece inibido até aproximadamente 250 °C. Este é considerado o “melting point” ( $T_m$ ), na qual as cadeias poliméricas apresentam propriedades de fluido e o polímero torna-se um líquido viscoso ou “melt”.

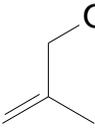
Uma variedade de produtos pode ser feitos a partir do poliestireno, incluindo os copos, utensílios domésticos, eletrodomésticos, brinquedos, recipientes cosméticos, etc. O poliestireno expansível, o qual é impregnado com um agente de expansão (geralmente pentano), é usado para produzir, entre os produtos, copos descartáveis (em especial os copos de café), e isolamento térmica usada na indústria da construção civil. A produção de poliestireno excede provavelmente um bilhão de libras anualmente nos Estados Unidos.

### 2.8.2 METACRILATO DE METILA (MMA)

O metacrilato de metila é um composto orgânico insaturado, com um grupo éster presente em sua cadeia. É um líquido incolor, de cheiro adocicado característico. O MMA é produzido em larga escala, pois ele é o monômero que dá origem ao polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA), muito utilizado atualmente.

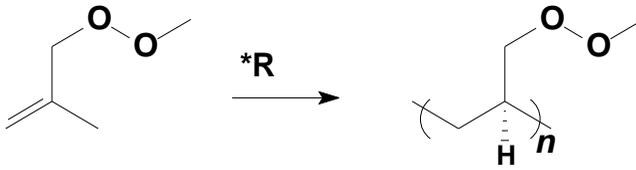
Na **Tabela 3** estão listadas as principais propriedades físicas do metacrilato de metila:

**Tabela 3** Propriedades físicas do metacrilato de metila

Peso Molecular	100,117g/mol	
Ponto de Ebulição	100°C	
Ponto de Fusão	-48°C	
Densidade	0,943g/cm <sup>3</sup>	
Solubilidade em H <sub>2</sub> O	1,5g/100mL de H <sub>2</sub> O	

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é produzido pela polimerização do metacrilato de metila por processos de polimerização em suspensão, emulsão e solução. Uma fração substancial de produtos utilizando o MMA são copolímeros.

O PMMA é completamente amorfo, porém com forte e excelente estabilidade dimensional devido às rígidas cadeias poliméricas, sendo que sua temperatura de transição vítrea é de 105°C. Possui uma excepcional claridade ótica, boa resistência ao impacto e resiste a muitos produtos químicos, embora seja atacado por alguns solventes orgânicos. Na **Figura 3** está representada a estrutura do monômero de metacrilato de metila, bem como o polímero produzido a partir do mesmo.



**Figura 3** Polimerização do Metacrilato de Metila

O PMMA é utilizado para fabricar uma série de produtos devido a sua característica de ter uma boa resistência ao impacto, como por exemplo na substituição de vidros de segurança em janelas de avião, bancos, iluminação interna e ao ar livre, lentes, difusores, grelhas, fibras ópticas, lentes plásticas de óculos, lentes de contato, etc.

Utilizando os dois monômeros acima apresentados na reação de copolimerização em suspensão, forma-se o STMMA, de acordo com

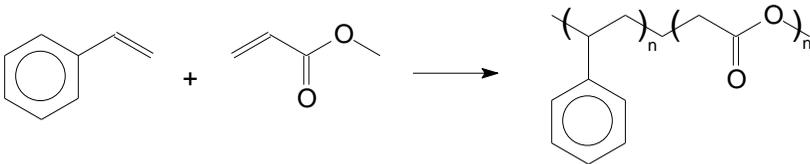
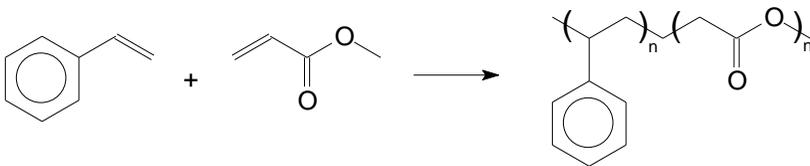


Figura 4, onde as unidades monoméricas podem estar alternadas ou ligadas em blocos no produto formado.



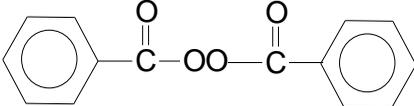
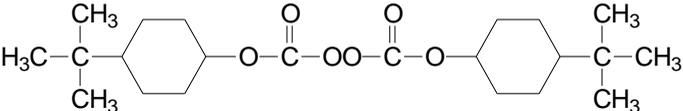
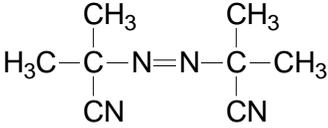
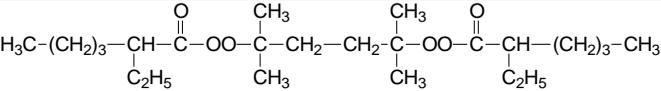
**Figura 4** Reação de obtenção do STMMA

## 2.9 INICIADORES UTILIZADOS

Uma série de reações foram realizada, utilizando diferentes iniciadores, bem como a combinação de alguns deles. Os iniciadores listados na **Tabela 4** foram os utilizados neste trabalho.

A polimerização via radical livre utilizando iniciadores químicos é largamente utilizada em indústrias poliméricas. Para se ter um aumento na produtividade, usa-se comumente estratégias operacionais, como o aumento da temperatura e/ou adição de quantidade maior de iniciador, porém ambas levam a redução do peso molecular do polímero formado, já que ambas estratégias propiciam um acréscimo na taxa de iniciação, aumentando a quantidade de radicais que vão competir com a mesma quantidade na etapa de propagação, formando um número maior de cadeias poliméricas de menor comprimento (FRANCO, 2006).

**Tabela 4** Lista de iniciadores utilizados

<b>BPO</b>	
<b>Perkadox 16</b>	
<b>AIBN</b>	
<b>L256</b>	

Os iniciadores monofuncionais possuem possibilidades limitadas no aumento da taxa de polimerização através do aumento da taxa de iniciação, sendo que existe a necessidade de otimizar a concentração de iniciador para manter a distribuição de peso molecular desejada.

Já os iniciadores difuncionais sofrem uma sequência de decomposições que geram continuamente radicais com grupos funcionais decompostos, permitindo uma série de iniciações e reiniciações, levando a um aumento na velocidade da reação, sem a redução do peso molecular do polímero formado. Uma vantagem importante dessa classe de iniciadores é que o tempo de reação pode ser reduzido sem modificar o projeto do reator.

Na Tabela 3 temos os compostos 1, 2 e 3 que são iniciadores monofuncionais, já o composto 4 é um iniciador bifuncional.

O emprego do iniciadores bifuncionais em processos de copolimerização em suspensão não possui muitos registros na literatura científica, motivo da inclusão deste no trabalho.

## **2.10 CONCLUSÕES**

Neste capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica abordando-se os assuntos relacionados ao presente trabalho. Conclui-se que apesar dos avanços existentes na obtenção de materiais poliméricos mais resistentes química e mecanicamente, torna-se importante o estudo de meios economicamente viáveis desde a etapa da síntese, até a obtenção do produto final. No capítulo 3 são descritas as metodologias, insumos e equipamentos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

## Capítulo 3

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES

Todos os reagentes aqui descritos foram utilizados conforme foram recebidos. O monômero de estireno foi adquirido pela Innova S.A. contendo o inibidor p-terc-butilcatecol na concentração de 12 ppm e o metacrilato de metila fornecido pela empresa ARINOS Química, ambos com grau de pureza superior a 99,5%. Na fase contínua foi utilizada água destilada, o agente estabilizante utilizado foi o poli(vinil pirrolidona), com valor K-90, (PVP K-90) e com peso molecular médio ponderal de 360.000 g/mol fornecido pela Termotécnica Ltda. O cloreto de sódio P.A. foi fornecido pela Vetec Química Fina. Como iniciador utilizou-se peróxido de benzoíla (BPO), com pureza de 75% e 5% de oxigênio ativo, Peróxido Butírico de Di-Carbonato de Di(4-terc-ciclohexil) (Perkadox 16<sup>®</sup>), Peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2-Etilhexanoil) Hexano (L256<sup>®</sup>) e o 2,2'-Azobis(isobutironitrila) (AIBN), todos adquiridos da Akzo Nobel. O n-pentano (grau técnico), foi fornecido pela Ipiranga Petroquímica S.A.. O nitrogênio foi utilizado para inertizar o meio reacional, fornecido pela empresa AGA.

#### 3.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS

As unidades experimentais A e B, utilizadas neste trabalho estão alocadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de Engenharia Química e Alimentos (EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Foram realizadas reações em dois sistemas diferentes, sendo que cada um será descrito separadamente a seguir.

### 3.2.1 UNIDADE EXPERIMENTAL A: REATOR DE VIDRO

As reações de copolimerização em suspensão iniciais foram realizadas em um reator do tipo batelada, encamisado e construído com vidro de borossilicato, sem chicanas, com capacidade para 1 litro e foi adquirido pela FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratórios Ltda. A tampa do reator possui orifícios para as conexões necessárias do condensador, alimentação do meio reacional, da haste do agitador e acesso ao meio reacional para controle da temperatura.

O controle de temperatura é realizado por meio do banho termostático modelo MQBTCA-100, da marca Microquímica Equipamentos Ltda., possuindo um sistema de controle proporcional-integral-derivativo (PID). A água do banho circula em sistema fechado através de mangueiras conectadas à entrada e saída da camisa do reator.

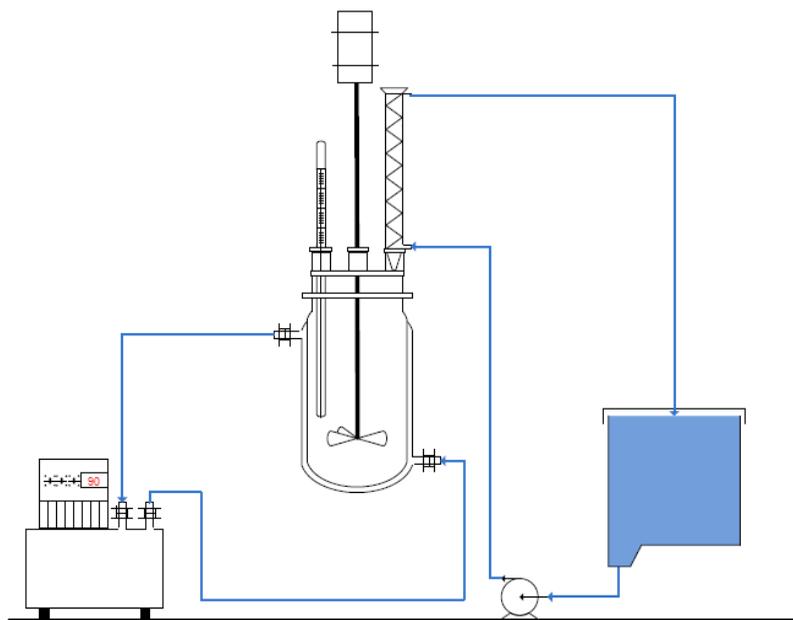
A agitação é realizada por um impelidor do tipo hélice tripla, sendo que tamanho de cada pá é de 2,5cm e a haste de 37cm, acoplado a um tacômetro digital modelo 713D, ambos da marca Fisatom Equipamentos Científicos Ltda.

O procedimento experimental adotado, para este sistema, consistiu no carregamento de água, cloreto de sódio, ácido ascórbico e o PVP K-90 ao reator a temperatura ambiente. Paralelamente, em uma capela, os monômeros foram dissolvidos e em seguida o(s) iniciador(es) foi(foram) acrescentado(s). A fase orgânica foi então carregada ao reator, sob agitação constante de 600rpm e a temperatura foi ajustada para a temperatura reacional onde o iniciador atua mais efetivamente, esperando assim a formação do produto em forma de pérolas, sendo que o tempo de reação varia de acordo com o iniciador utilizado. Na **Figura 5** está representado o reator de vidro.

Foram testados 5 sistemas diferentes, variando apenas o iniciador utilizado. Na Tabela 5 estão listados os sistemas testados.

**Tabela 5** Sistemas testados em reator de vidro

Sistema	Iniciador(es)
1	Perkadox 16 <sup>®</sup>
2	L256 <sup>®</sup>
3	AIBN
4	Perkadox 16 <sup>®</sup> + BPO
5	BPO



**Figura 5** Representação da unidade experimental A (Coan, 2008)

### 3.2.2 UNIDADE EXPERIMENTAL B: REATOR DE AÇO

Nesta etapa foi utilizado um reator de aço inox 316L, sem chicanas, encamisado, fabricado pela Metalquim Ltda. com capacidade de 5 litros e pressão máxima de  $15\text{kg}/\text{cm}^2$ . O reator é equipado com um agitador do tipo turbina centrada que se estende até a base do equipamento. A injeção de n-pentano dentro

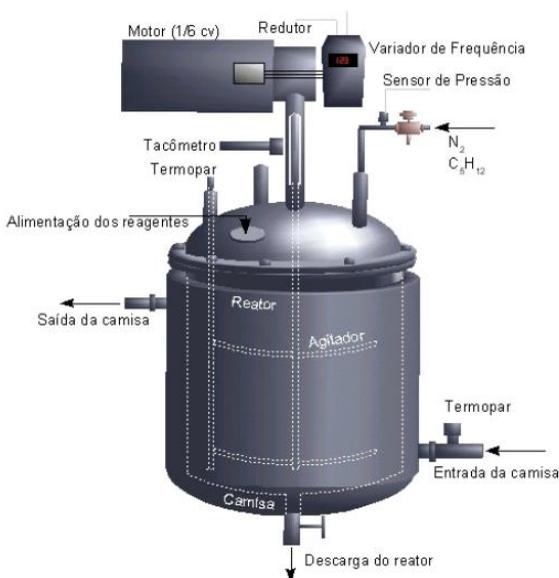
do reator foi realizada por um cilindro de vidro pressurizado com nitrogênio gasoso.

O sistema de controle de temperatura é feito utilizando-se um banho termocriostático modelo Unistat 405w, marca Huber, que utiliza o fluido DW-Therm e abrange a faixa de temperatura de  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ .

As reações realizadas no reator de aço possuem duas etapas. A primeira consiste na reação de polimerização em si, para a obtenção do copolímero desejado e a segunda etapa, a impregnação de n-pentano nas partículas, para posterior expansão das mesmas.

### 3.2.2.1 PRODUÇÃO DAS PARTÍCULAS DE STMMA

Na primeira etapa, o procedimento adotado foi o mesmo utilizado para o reator de vidro, porém, houve um aumento na escala da reação, Na **Figura 6** está representado o reator de aço.



**Figura 6** Representação da unidade experimental B (Gonçalves, 2003)

### 3.2.2.2 IMPREGNAÇÃO DE N-PENTANO NAS PARTÍCULAS DE STMMA

Na etapa da pentanização então o reator foi carregado com água e PVP e as partículas de StMMA produzidas na etapa anterior. O reator foi fechado e pressurizado com nitrogênio gasoso a  $1,0\text{kg}_f/\text{cm}^2$  para garantir que a água não entre em ebulição por uma eventual perda de pressão durante a impregnação. O n-pentano foi adicionado quando o reator atingiu  $105^\circ\text{C}$  e, após o término da adição, este foi aquecido até  $120^\circ\text{C}$ . Passadas então 4 horas o sistema foi resfriado e o material descarregado. Foi adicionado  $15\%_{\text{massa}}$  de n-pentano em relação a quantidade de polímero colocada no reator, sendo que o mesmo foi injetado lentamente de forma a evitar a aglomeração das partículas, já que a alta concentração de n-pentano na superfície das partículas pode promover a diminuição da viscosidade e levar à aglomeração.

### 3.2.2.3 EXPANSÃO DAS PARTÍCULAS

O procedimento utilizado para a expansão das partículas foi o seguinte: em um béquer foi colocada uma certa quantidade de polímero (as partículas de STMMA expansível foram separadas por peneiramento antes da expansão), logo após foi acrescentada uma quantidade de cinco vezes maior (em massa) de água em relação ao polímero e então o béquer foi levado ao forno de microondas. Em sua potência máxima, foi deixado por 40 segundos. Após este tempo, as partículas foram imersas em água destilada a temperatura ambiente, a fim de resfriá-las rapidamente e logo após deixadas em uma capela para secagem das mesmas.

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Com o objetivo de analisar as características do copolímero obtido, algumas análises foram realizadas. A metodologia utilizada para cada análise será descrita a seguir.

### **3.3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV - FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular. Esta técnica pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

As amostras foram preparadas dissolvendo o material em clorofórmio e formou-se um filme sobre uma pastilha de KBr, em seguida evaporou-se o solvente em chapa de aquecimento e a amostra foi então analisada.

O equipamento utilizado foi da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One – FT-IR Spectromete, localizado no Instituto de Química, na Universidade Estadual de Campinas.

### **3.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN<sup>1</sup>H)**

Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades. Esta técnica é utilizada para determinação da estrutura de uma molécula ou investigação da composição da mesma.

As amostras foram preparadas dissolvendo-se o material em clorofórmio deuterado e logo após as mesmas foram filtradas em algodão e assim foram enviadas para a análise.

O equipamento utilizado nas análises foi um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, da marca Bruker 250 Avance, localizado no Instituto de Química, na Universidade Estadual de Campinas.

### **3.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL (GPC)**

A massa molar de um polímero é a principal propriedade para as aplicações mecânicas, pois define a faixa de aplicação na qual poderá ser utilizado.

Os métodos de determinação da massa molar dos polímeros fornecem os valores de massa molar média numérica, média ponderal ou viscosimétrica média, dependendo da técnica. A Cromatografia de Permeação em Gel (*Gel Permeation Chromatography*, GPC em inglês), também conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho, permite a determinação simultânea da massa molar média numérica, ponderal média e, também, da distribuição de massa molar.

A Cromatografia de Permeação em Gel corresponde à técnica de separação por tamanho molecular. A análise é feita em uma coluna recheada de partículas contendo poros de diversos tamanhos. O volume total da fase móvel corresponde ao volume de poros,  $V_p$  (volume ocupado pela fase móvel) mais o volume intersticial,  $V_o$  (volume ocupado pela fase móvel fluindo entre as partículas).

As amostras foram preparadas dissolvendo-se o material em tetrahidrofurano, posterior filtragem com membrana micropore 0,45 $\mu$ m e então o mesmo é enviado para análise.

As análises de massa molar foram realizadas por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu). Para tanto, o HPLC está equipado com um detector RID-10A e injetor automático SIL-20A. Para realizar as análises, tetrahidrofurano, THF (Merck), foi utilizado como solvente. E, três colunas se encontram dispostas em série, sendo elas: GPC-801, a qual detecta polímero com massa molar até  $1,5 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ , GPC-804,  $4 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  e, GPC-807,  $2 \times 10^8 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cada coluna possui 30 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro e são recheadas com um gel poroso esférico de copolímero estireno-divinilbenzeno, possibilitando a análise de cromatografia de permeação em gel (GPC).

A amostra é injetada a temperatura ambiente com volume igual a 20 $\mu$ L. A análise é realizada a uma temperatura igual a 35°C e, para tanto, a coluna é aquecida a partir de um forno CTO-20A.

A preparação da amostra a ser analisada consistiu em pesar 0,02g de STMMMA seco e, solubilizá-lo em 4 mL de THF. Após esta etapa, a solução foi filtrada em um filtro de nylon com 0,45  $\mu$ m de diâmetro do poro. Para determinar a massa molar das

amostras, padrões de estireno foram utilizados com massas molares variando entre  $580 \text{ g.mol}^{-1}$  a  $3.800.000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

As análises de cromatografia de permeação a gel foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

### 3.3.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de DSC é uma grande ferramenta para a obtenção da Tg. Na curva de DSC, a Tg é caracterizada pela mudança de Cp (Calor específico: mudança da linha base, dado em  $\text{J/g}^\circ\text{C}$ ),

Em copolímeros alternados e aleatórios onde existe uma forçada mistura íntima a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte (comonômero). Para esses tipos de copolímeros, o valor da Tg se situa ponderado entre os valores das Tgs apresentados pelos homopolímeros individuais

A análise foi realizada no Laboratório de Farmácia no Departamento de Farmácia da UFSC. Foi utilizado um equipamento do modelo *DSC-50 Shimatzu*.

Aproximadamente 6 mg de amostra foram inicialmente aquecidos a  $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  (fluxo nitrogênio de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente até próximo da temperatura de decomposição. Após a primeira corrida as amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido e então uma segunda varredura foi realizada na velocidade de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . A temperatura de transição foi calculada no ponto de inflexão na linha base causada pela variação do calor específico da amostra.

### 3.3.5 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A termogravimetria nos permite medir a variação de uma substância em função da temperatura ou do tempo. Sendo assim, é um sistema com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais. O instrumental básico da termogravimetria consiste numa balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada em

uma pequena plataforma acoplada à balança. Os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Um pequeno forno elétrico envolve a plataforma, de maneira que a temperatura da amostra pode ser controlada variando-se a potência do forno. Os resultados são apresentados sob forma de curva termogravimétrica (Tg), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo.

As curvas de análise termogravimétrica (ATG) e a sua primeira derivada (DrATG) foram obtidas com uma termobalança Shimadzu (modelo ATG 50 Shimadzu, Kioto – Japão) em uma faixa de temperatura de 30°C a 800°C usando cadinho de platina e uma amostra de aproximadamente 5 mg, sob uma atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 ml/min em uma rampa de aquecimento de 10°C/min. A termobalança foi calibrada com um padrão de oxalato de cálcio.

### **3.3.6 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)**

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste.

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a determinação do teor de pentano e do monômero residual do copolímero formado.

Previamente foram preparadas as curvas de calibração de cada variável desejada sendo que os resultados foram obtidos através das comparações entre os picos encontrados na amostra e as curvas. As amostras foram preparadas dissolvendo-se o material em clorofórmio e logo após foram enviadas para análise.

O equipamento utilizado nas análises foi um cromatógrafo a gás, modelo GC – 2010 acoplado a um auto injetor AOC – 5000, ambos da marca Shimadzu. As análises de cromatografia gasosa foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

### **3.3.7 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

No processo de polimerização em suspensão, a distribuição do tamanho de partículas (DTP) é um parâmetro importante

e deve ser ajustado adequadamente, pois determina a aplicação final do polímero.

As partículas de poliestireno foram submetidas à técnica de peneiramento através de um conjunto de oito peneiras circulares da série padrão Tyler marca Bertel.

A técnica consiste em acomodar as peneiras umas sobre as outras na ordem decrescente, ou seja, da maior abertura até a menor, presas a um sistema vibratório por um tempo determinado. Quando o tempo estipulado termina, as frações ficam retidas nas peneiras de acordo com seu diâmetro e em seguida são mensuradas. Essas frações de amostras retidas nas peneiras foram mensuradas numa balança analítica da marca Bel Engineering, modelo UMark 1000 com precisão de  $\pm 0,001\text{g}$ .

### **3.3.8 ANÁLISE MORFOLÓGICA**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscope* (SEM) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras. Seu funcionamento consiste basicamente de um feixe eletrônico de alta energia que incide na superfície da amostra e interage com os átomos da amostra. O feixe de elétrons perde energia no seu caminho através do material. Essa energia é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem ERE (imagem de elétrons retroespalhados) ou ainda, nessa interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

As análises foram conduzidas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL-30 operando com filamento de tungstênio a 20kV. Para a condução das análises, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro devido à natureza não condutora do polímero em questão.

### **3.3.9 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA**

As reações foram realizadas em um banho termostático modelo MQBTCA-100, da marca Microquímica Equipamentos

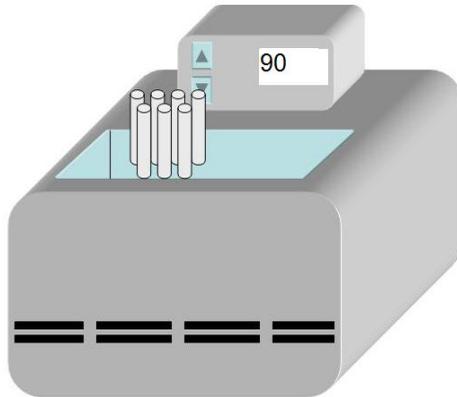
Ltda., possuindo um sistema de controle proporcional-integral-derivativo (PID).re altura de 9,6 cm e diâmetro interno de 1,0 cm. Após a preparação do conteúdo reacional (monômero e iniciador), as ampolas foram carregadas com volume de 5 ml dessa fase orgânica, inertizadas com nitrogênio, seladas e mergulhadas no banho termostático com temperatura ambiente, e o mesmo é aquecido até alcançar a temperatura reacional, que varia para cada iniciador utilizado.

A retirada de cada ampola foi determinada de acordo com os tempos de pré-polimerização até alcançar o tempo total reação. No tempo determinado para a retirada de cada ampola, a mesma foi retirada do banho e imediatamente mergulhada em um banho de gelo/etanol (quench) para interromper o processo de polimerização.

Em seguida, as amostras foram retiradas das ampolas e despejadas em placas de Petry previamente pesadas. Essas placas, com as amostras adicionadas, foram novamente pesadas e uma pequena concentração de inibidor (p-benzoquinona), aproximadamente 0,01g, foi acrescentada em cada placa para evitar a continuidade da polimerização. As amostras foram diluídas com tolueno e em seguida introduzidas em uma estufa, com temperatura de 60°C. Após um período de 24 horas foram novamente pesadas, e por diferença de massa foi possível determinar a curva de conversão versus o tempo para a amostra analisada.

Apesar das reações em ampola serem reações de polimerização em massa, a técnica foi utilizada e é dada como válida devido ao fato de que em uma reação de polimerização em suspensão em pérola ocorre uma polimerização em massa que dentro de cada gota suspensa, atuando como um mini-reator, sendo que uma gota não influencia na cinética da outra

A **Figura 7** representa o esquema da unidade experimental utilizada.



**Figura 7** Esquema utilizado nas análises gravimétricas.

### 3.4 ENSAIOS QUÍMICOS

Os ensaios químicos foram realizados colocando-se 0,05g de material em um erlenmeyer de 250mL e logo após, adicionou-se 20mL do solvente orgânico. O erlenmeyer carregado foi levado a um shaker com agitação constante e temperatura ambiente. Para a amostragem, a agitação foi cessada para que as partículas não dissolvidas precipitassem e então uma amostragem da fase líquida foi depositada em uma placa de petri e seca em estufa de convecção a 60°C até que não fosse mais detectada perda de massa. A quantidade de STMMA dissolvido pelo solvente foi determinada gravimetricamente.

## Capítulo 4

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho.

#### 4.1 SÍNTESE DO COPOLÍMERO STMMA

Primeiramente foi realizada a síntese do copolímero utilizando a unidade experimental A, e tendo como base trabalhos anteriores realizados pelo grupo. A formulação utilizada está demonstrada na Tabela 6, utilizando 600rpm de agitação mecânica e a temperatura de 60°C nas primeiras 3 horas e 90°C nas últimas 4 horas, totalizando 7 horas de reação.

**Tabela 6** Formulação utilizada para reação de copolimerização do STMMA

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade utilizada (g)</b>
Estireno	166,79
Metacrilato de Metila	74,69
Água destilada	536,00
Ácido Ascórbico	0,537
Cloreto de Sódio	26,80
Perkadox 16 <sup>®</sup>	1,023
Peróxido de Benzoíla	1,600

---

Poli(vinil pirrolidona)	9,73
-------------------------	------

---

O estireno e o metacrilato de metila são os monômeros, onde, cada unidade monomérica se liga uma a outra formando o copolímero. A água destilada é usada como meio dispersivo, onde cada gota fica suspensa até a formação do produto na forma de pérolas.

O ácido ascórbico é utilizado como agente oxidante, onde ele reage com o oxigênio presente na água para inertizar o meio, pois sabe-se que o oxigênio é um inibidor da reação de polimerização. Como forma de garantir a ausência de oxigênio no meio, foi também injetado, ao longo da reação, nitrogênio gasoso.

Com o intuito de diminuir a solubilidade do MMA na água, e assim evitar a homopolimerização do mesmo, adiciona-se cloreto de sódio ao meio dispersivo.

O Perkadox 16<sup>®</sup> e o peróxido de benzoíla (BPO) são utilizados como iniciadores, sendo os responsáveis pela presença dos radicais livres e assim iniciar a reação de polimerização. O Perkadox 16<sup>®</sup> foi escolhido devido a sua temperatura de atuação, pois, a 64°C o seu tempo de meia vida é de uma hora, já o BPO é utilizado para terminar a reação.

A Poli(vinil pirrolidona) é utilizada como agente estabilizante e previne a coalescência das gotas monômero/polímero e em uma fase seguinte, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra coalescência (TADROS, 1993, VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997 e MACHADO, 2000).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

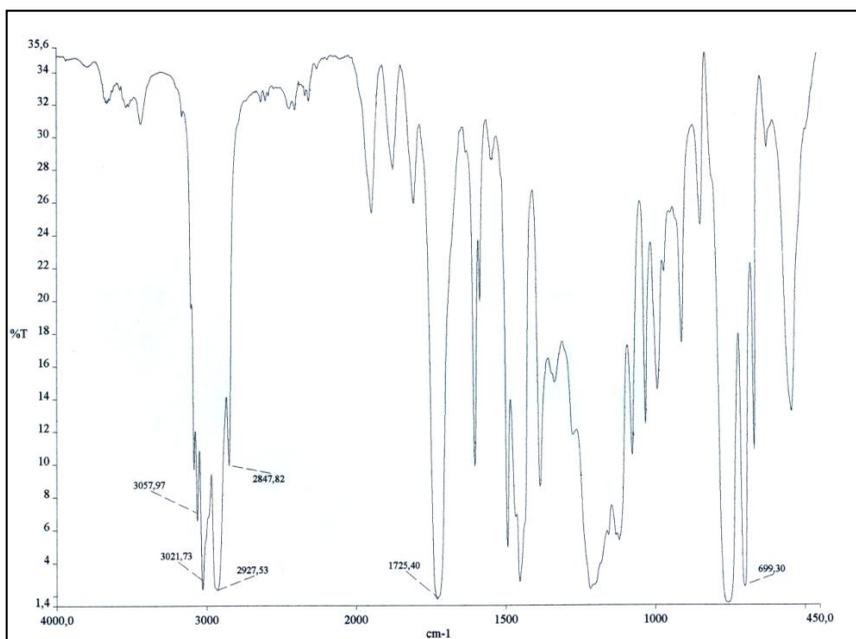
A caracterização se torna necessária, pois precisa-se saber se o material obtido é realmente o que desejava-se ser produzido.

### 4.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

O espectro no infravermelho apresenta os resultados da alteração dos modos rotacionais e vibracionais das moléculas, sendo assim, a energia infravermelha absorvida por cada composto é transformada em energia vibracional, sendo então apresentadas na forma de bandas de absorção (BARBOSA, 2008).

Mori propôs que o espectro no infravermelho do copolímero STMMA na região de  $1100$  e  $1300\text{cm}^{-1}$  são principalmente características de bandas de absorção do componente metacrilato de metila, mas não é o mesmo para o homopolímero de MMA, sendo assim, o espectro no infravermelho não é um aditivo dos espectros do PMMA e poliestireno (MORI, 1989).

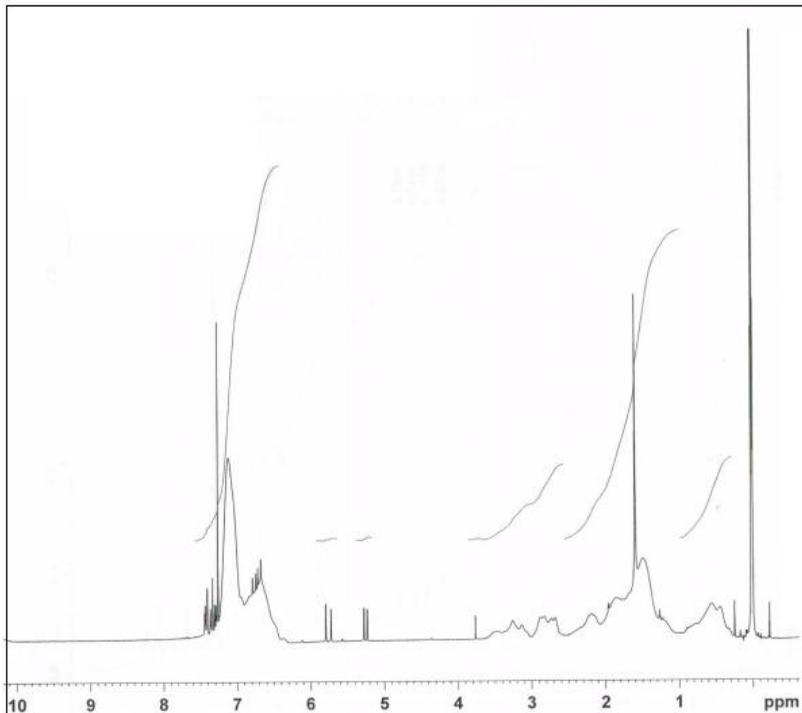
Na Figura 8 é mostrado o espectro na região do infravermelho do produto obtido da reação de copolimerização. Comprova-se que houve a formação do copolímero devido ao desaparecimento das bandas características de  $\text{C}=\text{C}$  de ambos os monômeros, sendo que para o estireno, se encontraria na região de  $1625\text{cm}^{-1}$  e para o metacrilato de metila aparece na região próxima a  $1660\text{cm}^{-1}$ . Outra banda importante e que pode-se observar no espectro é a banda em  $699,30\text{cm}^{-1}$  que pode ser relacionada com a formação de uma cadeia de vários carbonos em sequência (quantidade de carbonos maior que quatro). As bandas que deveriam se manter inalteradas, permaneceram, como as bandas em aproximadamente  $3000\text{cm}^{-1}$  referente a deformação axial do  $\text{C}-\text{H}$  do anel aromático presente no monômero de estireno, bem como a banda em  $1725,40\text{cm}^{-1}$  característica da deformação axial de carbonila de éster proveniente do monômero de metacrilato de metila (SILVERSTEIN *et al*, 2000).



**Figura 8.** Espectro no infravermelho do produto obtido, pastilhas de KBr.

#### 4.2.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN<sup>1</sup>H)

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi utilizada, em conjunto com o espectro no infravermelho, para comprovar a formação do copolímero desejado.



**Figura 9.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H do copolímero STMMA, clorofórmio deuterado

O espectro RMN<sup>1</sup>H mostra que estes resultados estão de acordo com análise de infravermelho, pois os picos característicos de cada monômero estão presentes. O pico que aparece em aproximadamente zero ppm é referente ao padrão interno, tetrametilsilano (TMS). Já os picos que aparecem acima

de 7 ppm são referentes aos hidrogênios do anel aromático do monômero de estireno, já o pico que está em aproximadamente 1,5 ppm provém do grupo metila do monômero de metacrilato de metila. Os picos que estão entre 5 e 6ppm indicam que as duplas ligações os picos do produto estão significativamente menores quando comparadas com espectros de seus monômeros (SILVERSTEIN *et al*, 2000), e isso se dá ao fato da reação de polimerização ter ocorrido, porém, com uma pequena porcentagem de monômero residual no mesmo, o que explica a presença destes pequenos picos nesta região.

#### **4.2.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)**

A massa molar de um polímero é a principal propriedade para as aplicações mecânicas, pois define a faixa de aplicação na qual poderá ser utilizado. Por isso se torna importante o conhecimento da massa molar do copolímero formado, pois assim pode-se produzir um material com o a massa molar desejada para a aplicação proposta.

A cromatografia de permeação em gel é utilizada para determinar as massas molares médias e a distribuição de massas molares de polímeros. As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimento das cadeias. Embora a estrutura química do polímero seja igual, massa molares diferentes podem mudar completamente as suas propriedades, sejam elas físicas, químicas, mecânicas, térmicas, reológicas, de processo ou outras. Por isso, os polímeros são caracterizados principalmente por sua massa molar. Tanto o peso molecular quanto a sua distribuição são determinados pelas condições operacionais da reação, isto é, diferentes condições operacionais produzem polímeros com diferentes massas molares médias (FRANCO, 2006).

Na Figura 10 está o cromatograma do STMMMA juntamente com a curva de calibração (utilizando padrões de poliestireno). O resultado de massa molar encontrado para este sistema foi de 191.000 Daltons, sendo assim considerado um resultado satisfatório tendo em vista as aplicações propostas neste trabalho.

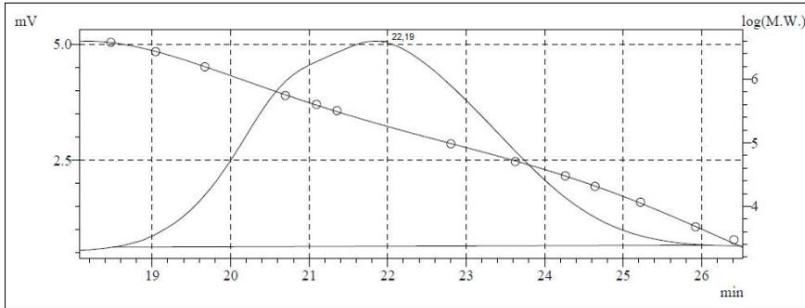


Figura 10. Cromatograma de permeação em gel do STMMA sintetizado

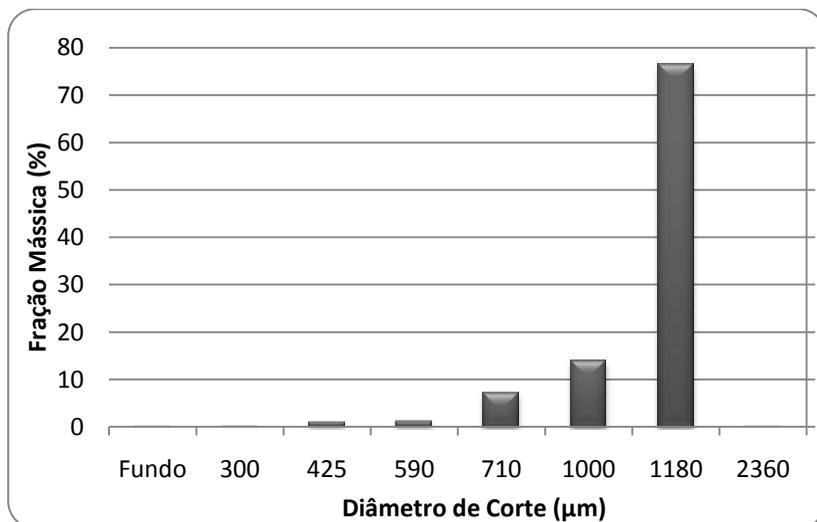
#### 4.2.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A distribuição do tamanho de partícula (DTP), assim como a massa molar, é um parâmetro importante em polímeros produzidos por reações de polimerização em suspensão, pois o tamanho da partícula vai determinar qual aplicação o material pode ter.

No caso do EPS a faixa de interesse da DTP está entre de 300  $\mu\text{m}$  a 1300  $\mu\text{m}$ . Entretanto, cada produto tem uma faixa ótima para sua aplicação final. Dessa forma, a distribuição do tamanho de partículas adequada deve ser o mais estreita possível, situando-se, dentro da faixa usual, de forma mais pronunciada na região de diâmetro adequado ao produto desejado (OLIVEIRA, 2006).

Na produção de moldados (peça utilizada em eletrodomésticos, eletroportáteis, móveis, entre outros, por possuir melhor proteção contra choques e maiores níveis de empilhamento), a faixa de aplicação compreende, principalmente, entre 710  $\mu\text{m}$  e 1180  $\mu\text{m}$ . Na

Figura 11 está o histograma de distribuição de partícula para o STMMA, mostra que aproximadamente 97% do material produzido está dentro da faixa desejada.



**Figura 11.** Histograma de Distribuição de Tamanho de Partícula.

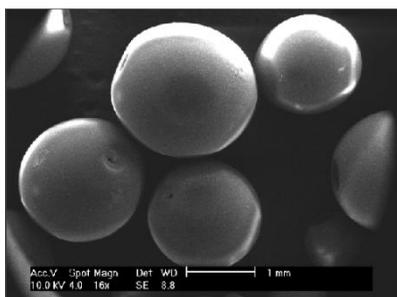
#### 4.2.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

Com a finalidade de avaliar a morfologia do polímero obtido, as partículas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na

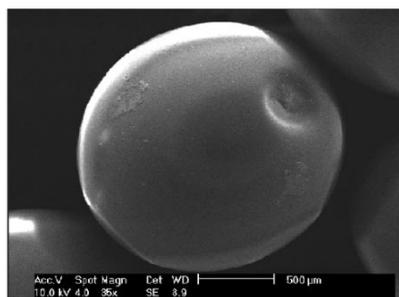
(a)

(a)

**Figura 12** estão representadas as micrografias referentes ao produto obtido através da polimerização em suspensão do MMA e do estireno.



(a)



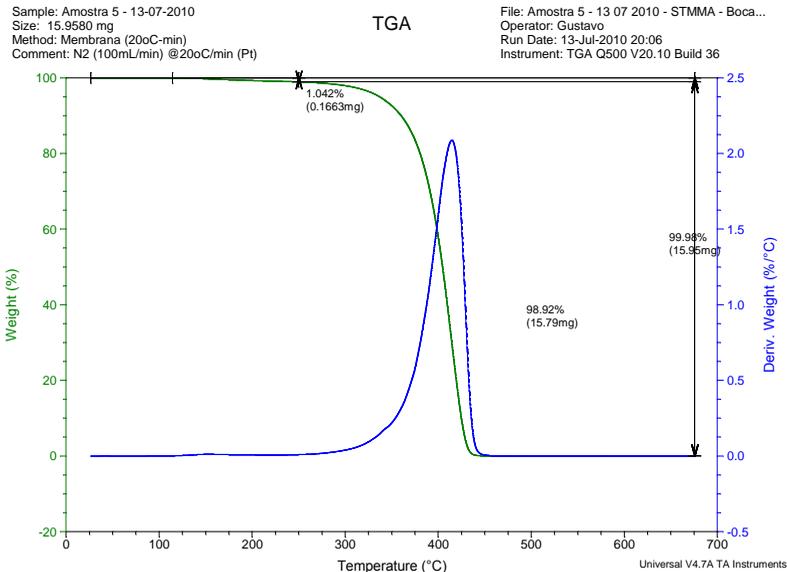
(b)

**Figura 12.** Micrografias do STMMA, (a) ampliação de 16 vezes e (b) ampliação de 35 vezes.

As micrografias mostram que o produto obtido tem a forma esférica, sendo que a distribuição do tamanho de partícula, de acordo com a análise granulométrica citada na seção anterior, está relativamente uniforme e dentro da faixa para utilização industrial.

#### 4.2.6 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no STMMA formado com a finalidade de demonstrar a real formação do copolímero. O termograma está demonstrado na Figura 13, onde pode-se observar uma única curva de perda de massa significativa, em aproximadamente 400°C, que pode ser atribuída a degradação da cadeia principal do copolímero (JALILI *et.al.*, 2009), sem a presença de homopolímeros no produto formado.



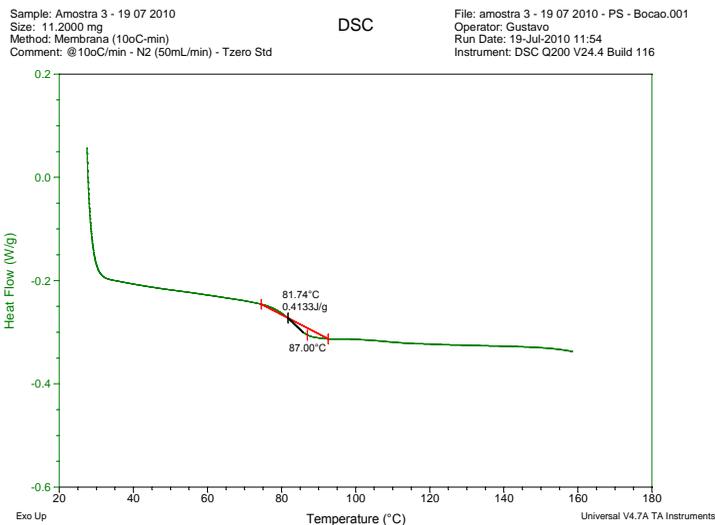
**Figura 13.** Termograma do copolímero STMMA, nitrogênio: 100mL/min e rampa de aquecimento 20°C/min

#### 4.2.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As curvas de DSC para o STMMA apresenta uma única transição vítrea ( $T_g$ ), localizada em temperaturas intermediárias as dos homopolímeros PS e MMA (CABRAL, 1997). Portanto, foram realizados testes de DSC no STMMA, bem como PS e MMA. Nas **Figura 14**, 15 e 16 estão os termogramas do PS, MMA e STMMA respectivamente.

Para o PS, obteve-se o valor da  $T_g$  em aproximadamente  $87^\circ\text{C}$ . Já para o MMA, a  $T_g$  encontrada foi de torno de  $119^\circ\text{C}$ , e por fim, a  $T_g$  determinada para o STMMA foi aproximadamente  $104^\circ\text{C}$ , estando estes resultados de acordo com o encontrado em estudos anteriores (CABRAL, 1997).

Os resultados indicam, então, que o copolímero foi formado com sucesso, pois sua  $T_g$  encontra-se entre as  $T_g$ 's do PS e do MMA e sem a presença dos homopolímeros dos mesmos, de acordo com as análises de TGA discutidas anteriormente.

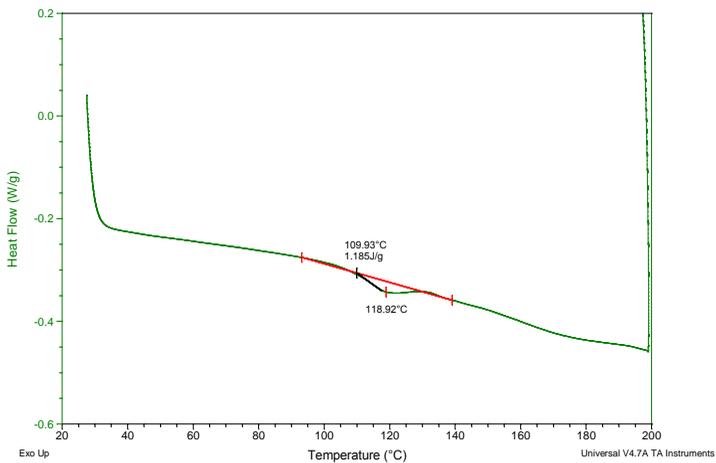


**Figura 14.** Termograma obtido por DSC do PS, nitrogênio: 50mL/min e rampa de aquecimento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Sample: Amostra 7 - 19 07 2010  
 Size: 15.5000 mg  
 Method: Membrana (10oC-min)  
 Comment: @10oC/min - N2 (50mL/min) - Tzero Std

DSC

File: amostra 7 - 19 07 2010 - PMMA - Bocao...  
 Operator: Gustavo  
 Run Date: 19-Jul-2010 15:17  
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

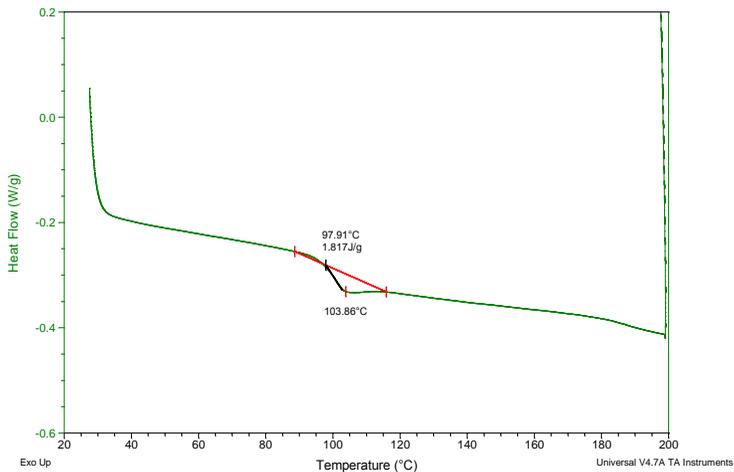


**Figura 15.** Termograma obtido por DSC do MMA, nitrogênio: 50mL/min e rampa de aquecimento 10<sup>0</sup>C/min

Sample: Amostra 5 - 19 07 2010  
 Size: 11.4000 mg  
 Method: Membrana (10oC-min)  
 Comment: @10oC/min - N2 (50mL/min) - Tzero Std

DSC

File: amostra 5 - 19 07 2010 - STMTA - Boca...  
 Operator: Gustavo  
 Run Date: 19-Jul-2010 13:40  
 Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116



**Figura 16.** Termograma obtido por DSC do STMTA, nitrogênio: 50mL/min e rampa de aquecimento 10<sup>0</sup>C/min

### 4.3 OTIMIZAÇÃO DO PRODUTO

Um dos objetivos específicos do presente trabalho é a obtenção de um produto economicamente viável. Com o material inicial já sintetizado e caracterizado, tornou-se importante realizar um estudo para otimização da reação em questão, levando em conta o preço dos reagentes, bem como o tempo de reação até a obtenção do produto final.

Foram testados cinco sistemas diferentes, utilizando diferentes iniciadores, bem como a combinação de alguns deles, tendo em vista que diferentes iniciadores promovem taxas de quebramento diferentes, mudando assim tempo de reação e massa molar. Na Tabela 7 estão listados os sistemas testados e suas respectivas conversões.

**Tabela 7.** Sistemas testados e suas conversões

Sistema	Iniciador(es)	Conversão (%)
1	L256 <sup>®</sup>	99,5
2	Perkadox 16 <sup>®</sup>	27,5
3	BPO	22,7
4	Perkadox 16 <sup>®</sup> + BPO	99,5
5	AIBN	24,5

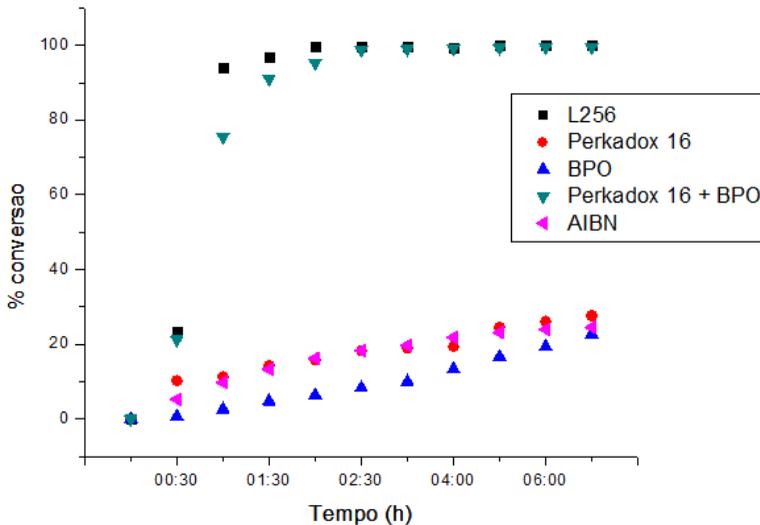
As conversões presentes na tabela acima foram determinadas pelo método gravimétrico descrito na seção 3.3.9.

O método gravimétrico, além de fornecer a conversão, pode ainda dar informações sobre o tempo necessário para o término da reação. Na

Figura 17 estão as sobrepostas curvas cinéticas para cada sistema testado, mostrando então que apenas dois sistemas (utilizando como iniciador o L256<sup>®</sup> e a combinação do Perkadox 16<sup>®</sup> + BPO) têm as conversões elevadas e com tempos aproximados de reação.

Após observar que os sistemas 1 e 4 obtiveram as conversões elevadas, foi então utilizada a unidade experimental A para obter os produtos referentes a cada sistema proposto e a partir

de então, caracterizá-los utilizando as técnicas de GPC, MEV, DTP, analisando ainda os custos para produção de cada produto, para então definir qual sistema será mais viável economicamente para o aumento da escala.



**Figura 17.** Curvas cinéticas para os 5 sistemas testados.

#### 4.3.1 DETERMINAÇÃO DO SISTEMA IDEAL

Os produtos das reações 1 e 4 foram primeiramente analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC) para determinação da massa molar e os resultados estão dispostos a seguir.

##### 4.3.1.1 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A análise de GPC foi realizada, e os resultados estão dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8.** Massas molares para os sistemas 2 e 4

Sistema	Massa Molar (g/mol)	Polidispersão
1	191.000	2,50

---

4	211.000	2,93
---	---------	------

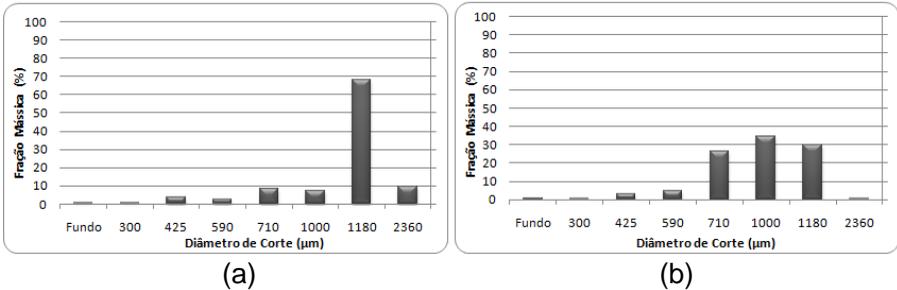
---

Para algumas aplicações há uma faixa de interesse, no caso do EPS seu valor deve situar-se ente 150.000 g/mol a 200.000 g/mol, pois valores acima ou abaixo dessa faixa podem prejudicar a transformação final do produto. Em razão disso, o controle dessa propriedade se faz essencial na aplicação prática de um processo de polimerização, (ODIAN, 1981). Portanto, o sistema 1 se encontra dentro da faixa de aplicação e sistema 4 se encontra um pouco fora, mas este é um parâmetro facilmente ajustável, já que alterando a quantidade de iniciador, obtêm-se massas molares diferentes.

A polidispersão é a relação entre a massa molar numérica média e a massa molar ponderada média. Quanto mais variados forem os tamanhos das moléculas, maior será a polidispersão. Para fins de aplicação industrial, é adequada a utilização de polímeros polidispersos, pois a igualdade das massas molares médias leva a dificuldades de processamento do material. Na existência de cadeias grandes e pequenas (polímero polidisperso), as pequenas se fundem antes do que as maiores, agindo como um lubrificante para que as grandes escoem. A aplicação de polímeros monodispersos é restrita a algumas situações especiais, (OLIVEIRA, 2006).

#### **4.3.1.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)**

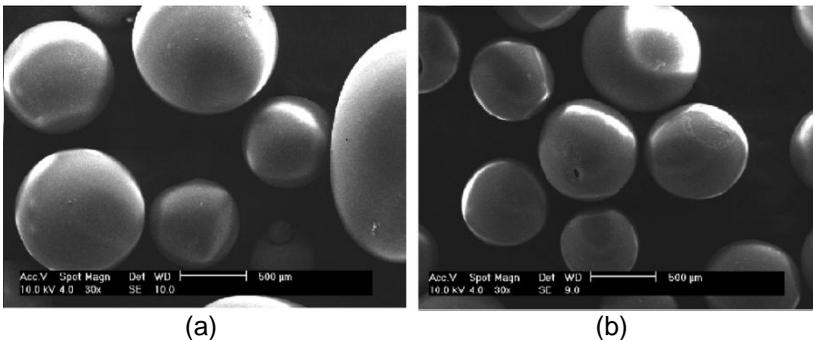
Na análise de distribuição do tamanho de partícula (DTP), onde os histogramas de DTP estão dispostos na Figura 18, mostram que para ambos os casos, grande parte do material está dentro da faixa desejada (entre 510 e 1180 $\mu$ m, como citado anteriormente). Cerca de 84% e 90% do produto está dentro do esperado, para os sistemas 1 e 4, respectivamente.



**Figura 18.** Histogramas de distribuição do tamanho de partícula, (a) sistema 1, e (b) sistema 4.

#### 4.3.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi realizada ainda a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para ambos os produtos, e os mesmos estão mostrados na Figura 19, sendo que, confirmando o que foi visto na análise de DTP, as partículas do produto provindo do sistema 1 são maiores quando comparadas com o produto do sistema 4. Ambos os produtos foram obtidos nas formas arredondadas, sendo esta a morfologia esperada de produtos formados a partir de reações de polimerização em suspensão.

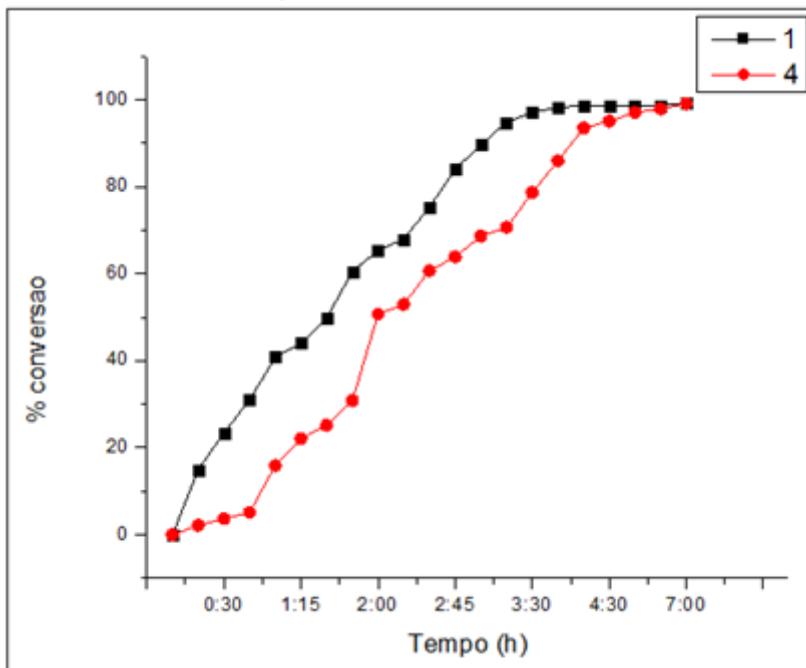


**Figura 19.** Microscopias dos copolímeros formados a partir do, (a) sistema 1, e (b) sistema 4.

#### 4.3.1.4 PARÂMETROS ECONÔMICOS DO PROCESSO

Para decidir-se qual sistema é mais economicamente viável, além dos testes citados anteriormente, deve-se observar o tempo de reação e o custo dos reagentes envolvidos.

Com relação ao tempo de reação, foi feito um estudo mais detalhado sobre a cinética da mesma, e na Figura 20 estão demonstradas as curvas para cada sistema.



**Figura 20.** Curvas cinéticas para os sistemas 1 e 4.

Observando as curvas cinéticas pode-se concluir o sistema 1 apresenta uma significativa vantagem no tempo conversão em relação ao sistema 4, sendo que em 4 horas de reação, o sistema 1 já tem conversão acima de 99%, sendo que o sistema 4 precisa de 6 horas para chegar a mesma conversão.

Foi realizado um levantamento dos custos dos iniciadores (única diferença entre as formulações 1 e 4), a fim de se demonstrar qual sistema é mais economicamente viável, e, de acordo com os valores encontrados, o iniciador utilizado no siste-

ma 1 (L256<sup>®</sup>) é 45,56% mais barato quando comparado com o os iniciadores utilizados no sistema 4 (Perkadox 16<sup>®</sup> + BPO).

Então, de acordo com os resultados apresentados, chegou-se a conclusão que o sistema onde a fabricação do STMMA é mais viável foi o sistema 1, pois obteve-se um material com características semelhantes quando comparado com o produto do sistema 4, porém apresenta algumas vantagens, como por exemplo massa molar dentro da faixa esperada, e o valor dos reagentes, sendo este último o fator determinante na escolha do sistema 1 para o aumento de escala, e subseqüentes estudos.

#### **4.4 AUMENTO NA ESCALA DE PRODUÇÃO DO STMMA**

Após todos os estudos realizados utilizando a unidade experimental A, cujo reator utilizado possui capacidade para 1 litro, iniciou-se os testes utilizando a unidade experimental B, onde a mesma tem capacidade para 5 litros, sendo que esta nova unidade permite um aumento na escala de produção do material.

A unidade experimental B, além de possibilitar o aumento da escala, permite ainda que seja trabalhado utilizando pressão dentro do reator, sendo esta a condição necessária para impregnação do agente de expansão nas partículas.

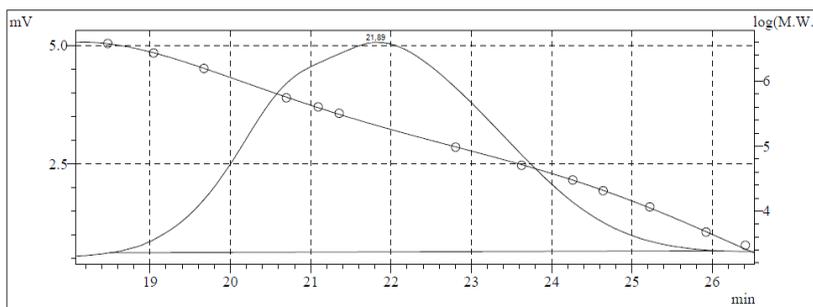
##### **4.4.1 PRODUÇÃO DO STMMA NA UNIDADE EXPERIMENTAL B**

A produção do copolímero seguiu, como citado anteriormente, a formulação do sistema 1, porém, como a unidade experimental é maior, a quantidade de todos os reagentes foi aumentada proporcionalmente, a fim de se reproduzir a reação que foi realizada na unidade experimental menor.

A reação foi realizada a temperatura de 90°C, a agitação do meio foi regulada para 350 rpm, e a reação se comportou de maneira estável, isto é, houve a formação da suspensão, não aumentos bruscos de temperatura, e o produto foi obtido na forma desejada (em pérolas), no tempo de reação esperado. O produto obtido foi caracterizado por GPC, MEV, infravermelho, DTP.

#### 4.4.1.1 CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL (GPC)

A fim de se determinar a massa molar do produto, foi empregada a técnica de GPC. De acordo com a Figura 21 a massa molar encontrada foi de aproximadamente 213.000 Daltons, com uma polidispersão de 2,73. O valor de massa molar está um pouco acima do esperado, porém, aumentando-se levemente a quantidade de iniciador, pode-se obter o produto na faixa de massa molar desejada, quando a concentração do iniciador é elevada, a taxa de polimerização aumenta (devido à grande quantidade de radicais do iniciador no meio reacional), resultando em cadeias poliméricas menores. Portanto, a aceleração da reação, causada pela elevada taxa de polimerização, faz com que o efeito gel e o ponto de identificação das partículas sejam antecipados. (COAN, 2008)

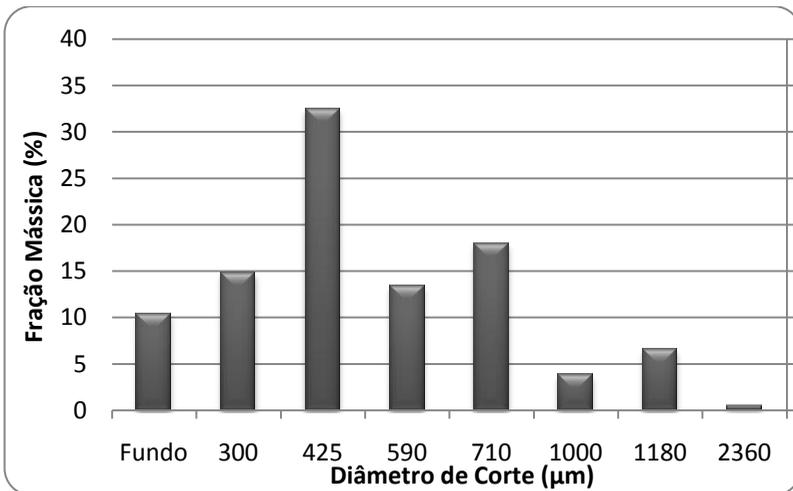


**Figura 21.** Cromatograma de permeação em gel do STMA produzido na unidade experimental B.

#### 4.4.1.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)

Como já foi citado anteriormente, a DTP de polímero é um fator determinante na aplicação que este material vai ter industrialmente. Na Figura 22 está o histograma de distribuição de tamanho de partícula do produto em questão, sendo que pode-se observar que os tamanhos das partículas estão deslocados para tamanhos pequenos, isto é, abaixo de  $710\mu\text{m}$ , sendo que esta granulometria não pode ser utilizada para o fim que o mesmo foi proposto, sendo este um parâmetro a ser ajustado.

Um aumento na frequência de agitação possibilita um maior quebramento das gotas, o que favorece à formação de pequenas gotas. Entretanto, quando a agitação é alta demais o tamanho da gota poderá aumentar devido ao aumento da taxa de coalescência, (JAHANZAD *et al.*, 2005), ocasionado pelo acréscimo da frequência de choque entre as partículas. Precisa-se então ter um equilíbrio entre a agitação e a quantidade de agente estabilizante.



**Figura 22.** Histograma de distribuição de tamanho de partícula do STMMMA produzido na unidade experimental B.

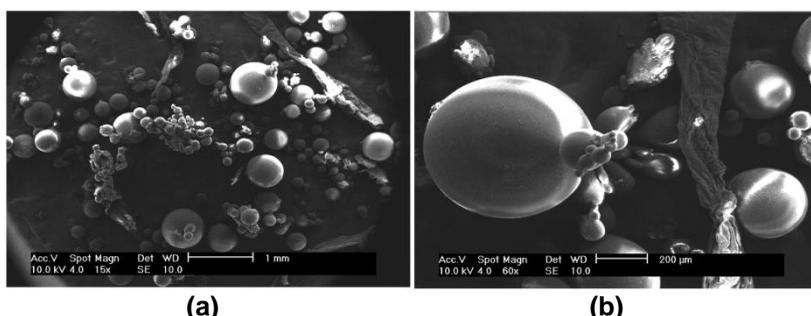
Zerfa e Brooks observaram esse comportamento por meio da polimerização em suspensão do cloreto de vinila. Com esse estudo, concluíram que o tipo e concentração do agente estabilizante têm grande influência sobre a DTP e estabilidade das gotas. Assim, com o aumento na concentração de PVA, a DTP estreitou e seu tamanho médio diminuiu (ZERFA e BROOKS, 1996).

Já Lazrak *et al.* estudaram a evolução do diâmetro médio da fase dispersa durante a polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA). Dessa forma, a influência da frequência de agitação, fração volumétrica da fase dispersa, concentração de iniciador e a concentração e natureza do agente estabilizante sobre diâmetro médio de Sauter foi determinado. Diâmetro médio de Sauter (SMD) é definido como diâmetro de uma esfera

que tenha o mesmo volume/área de superfície relação como uma partícula do interesse. A fase dispersa utilizada foi o MMA, como fase contínua a água destilada e como agente estabilizante o PVA. A influência da frequência de agitação foi avaliada com um sistema sem reação química, isto é, sem a presença do iniciador. O diâmetro médio de Sauter foi acompanhado para diferentes frequências de agitação variando entre 250 e 500 rpm. A fração volumétrica foi fixada em 0,1 e a temperatura dos testes em 70°C. Nesses experimentos, a concentração de PVA com grau de hidrólise de 88% foi mantida constante em 0,5 g/l. Os resultados obtidos mostraram que o diâmetro médio diminui com o aumento da frequência de agitação devido ao aumento da tensão de cisalhamento que faz com que a taxa de quebramento seja predominante (LAZRAK *et al.*, 1998).

#### 4.4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com o intuito de observar a morfologia do copolímero formado, foi então realizado a análise de MEV. Como pode-se observar na Figura 23, e de acordo com a DTP do produto, visto na seção anterior, houve um deslocamento para tamanhos menores de partícula, bem como a formação de aglomerados de forma alongada.



**Figura 23.** Microscopia eletrônica de varredura do produto, em (a) aumento de 15x, e em (b) aumento de 60x.

O aparecimento de partículas secundárias foi estudado por Gonçalves, onde o mesmo explicou que este é um comportamento típico de polimerização em fase aquosa, levando em con-

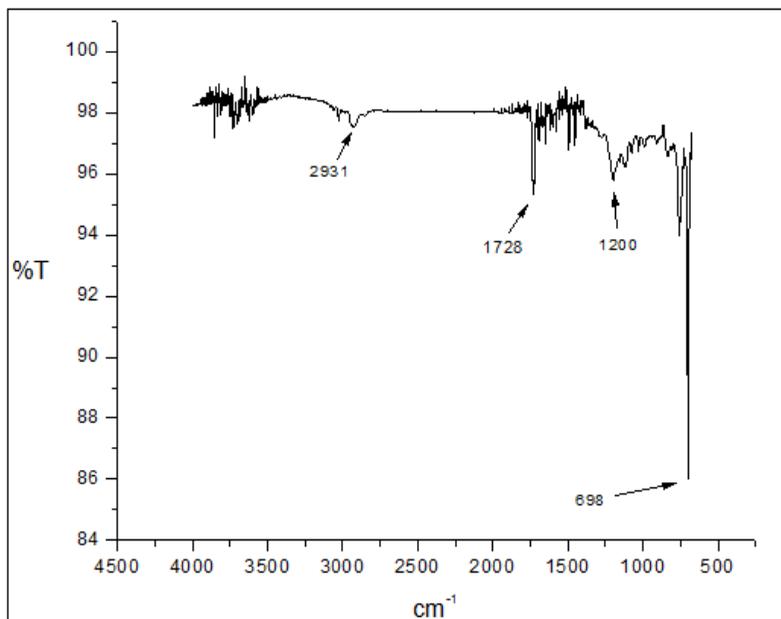
sideração os graus de solubilidade em água dos monômeros e do iniciador. Uma pequena fração de iniciador encontra-se na água, gerando assim radicais livres neste meio. Então, o monômero que está presente na água reage com estes radicais, formando um radical oligomérico, propagando até que sua afinidade pela fase aquosa diminua pelo crescimento da cadeia e ele precipita, dando origem a uma nova partícula precursora. Esta pode coalescer com outras partículas semelhantes dando origem a uma partícula secundária. Portanto, o grau de solubilidade em água dos monômeros afetou a formação de partículas secundárias porque a quantidade de monômero disponível para reagir na fase aquosa aumentou com o aumento da solubilidade (GONÇALVES, 2008).

Conforme informações contidas no capítulo 2, seção 2.6, a solubilidade em água dos monômeros utilizados estão dispostos na Tabela 9, onde pode-se observar que a solubilidade do metacrilato de metila em água é aproximadamente 46 vezes maior do que a do estireno.

**Tabela 9.** Solubilidade em água dos iniciadores.

Monômero	Solubilidade em água (g/100g <sub>água</sub> )
Estireno	0,032
Metacrilato de Metila	1,5

Conhecendo-se as solubilidades dos monômeros utilizados, espera-se, de acordo com o que foi estudado por Golçalves, que os aglomerados formados sejam preferencialmente poli(metacrilato de metila). Para confirmar a composição dos aglomerados, foi utilizada a técnica de absorção no infravermelho, onde na **Figura 24** encontra-se o espectro no infravermelho do produto secundário.



**Figura 24.** Espectro no infravermelho do produto secundário, pastilha de KBr.

O espectro na região do infravermelho do produto secundário mostrou então que houve a formação do poli(metacrilato de metila), sem a presença do poliestireno. Tal afirmação pode ser feita devido a ausência das bandas características do poliestireno, como na região de  $3000\text{cm}^{-1}$  referente a deformação axial do carbono-hidrogênio aromático. As bandas destacadas no espectro são as bandas principais características do PMMA, sendo que em  $2931\text{cm}^{-1}$  tem-se a deformação axial do carbono-hidrogênio de grupamento metila. Em  $1728\text{cm}^{-1}$  pode-se observar a presença da banda de vibração axial de carbonila bem como a presença da banda em  $1200\text{cm}^{-1}$  referente deformação axial da ligação carbono-oxigênio de éster. Ainda pode-se observar uma banda intensa em  $698\text{cm}^{-1}$  referente a deformação causada por uma cadeia de carbonos em sequência, comprovando a polimerização (SILVESTEIN, 2000).

Como a presença de aglomerados foi atribuída a solubilidade do metacrilato de metila em água, e sabendo que o cloreto

de sódio diminui esta solubilidade, foi realizado um estudo levando em consideração a quantidade de NaCl na reação.

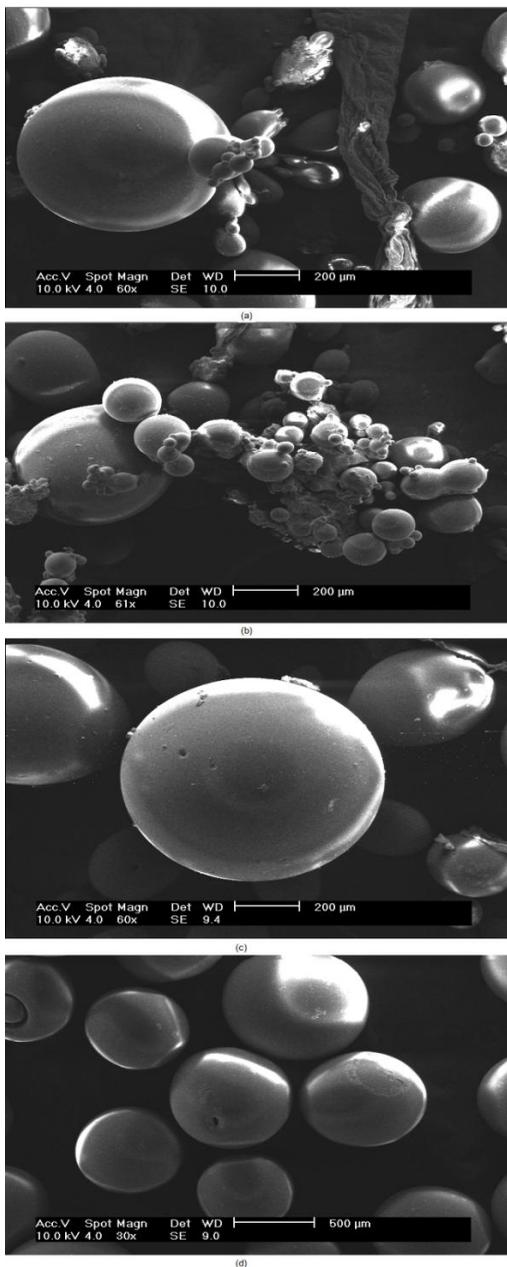
#### **4.4.2 ESTUDO DA QUANTIDADE DE CLORETO DE SÓDIO NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO STMMA**

A quantidade de sal na reação realizada na unidade experimental A foi de 5% em massa de sal em relação à quantidade de água, que foi a mesma utilizada na primeira reação feita na unidade experimental B do qual foi discutido na sessão anterior.

Sabendo que há formação de aglomerados, e com intuito de eliminar-se os mesmos, foram testadas reações utilizando quantidades diferentes de NaCl, sendo que as concentrações testadas foram: 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15% em massa de NaCl em relação à água contida na reação.

Na Figura 25 estão mostradas as microscopias eletrônicas de varredura para os quatro primeiros sistemas citados. Observa-se então que, de acordo com o aumento da quantidade de sal na reação, ocorre um decréscimo na quantidade de aglomerados no produto final. A reação que utilizou-se 15% de NaCl não obteve estabilidade suficiente para que houvesse a formação das gotas e conseqüentemente não houve um produto final, pois ocorreu a coalescência das partículas, impossibilitando assim a continuidade da reação sem a mesma chegar ao seu fim.

De acordo com os resultados apresentados, a quantidade de sal necessária na unidade experimental B para não ocorrer a formação dos produtos secundários é de 12,5% em relação a quantidade de água presente na reação.



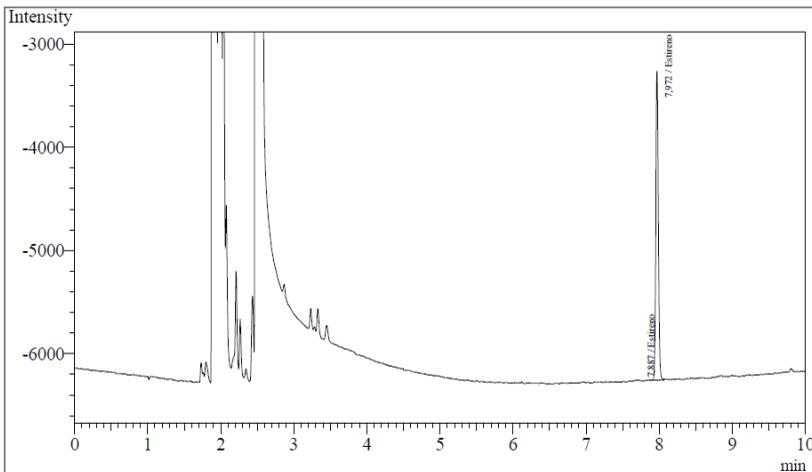
**Figura 25.** Microscopia eletrônica de varredura, (a) 5%, (b) 7,5%, (c) 10% e (d) 12,5% de NaCl

#### 4.4.3 AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE MONÔMERO RESIDUAL NO PRODUTO FINAL

Segundo a resolução nº105 de 19 de maio de 1999, publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), do Ministério da Saúde, que visa a determinação de estireno em embalagens e equipamentos plásticos elaborados com poliestireno (PS) e outros copolímeros que utilizem este monômero, o conteúdo máximo permitido de estireno é de 0,25 g de estireno/100 g de amostra (0,25%) ou 2500 mg de estireno/kg em uma amostra de matéria polimérica.

Para avaliação do percentual de monômero residual foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa, onde, previamente foi feita uma curva de calibração para o estireno e posterior comparação com o produto final.

A quantidade de monômero residual para o STMMA foi de 2,78% de estireno. Como tentativa de diminuir este valor, que está acima do mínimo permitido pela ANVISA, foi realizada outra reação, com a mesma formulação, sendo que no tempo final da mesma, a temperatura reacional foi aumentada para 110°C e foi mantida nesta temperatura por mais 30 minutos. A Figura 26 mostra o cromatograma do produto desta reação.



**Figura 26.** Cromatograma do STMMA – Monômero Residual

A quantidade de monômero de estireno diminuiu para 1,83%, sendo este valor ainda acima do permitido pela ANVISA. O fato dessa quantidade de monômero não ter reagido pode estar associada ao esgotamento de iniciador ou falta no tempo de reação. Como objetivo do material é um produto economicamente viável, um estudo posterior deve ser feito para determinar qual das duas alternativas é a mais econômica.

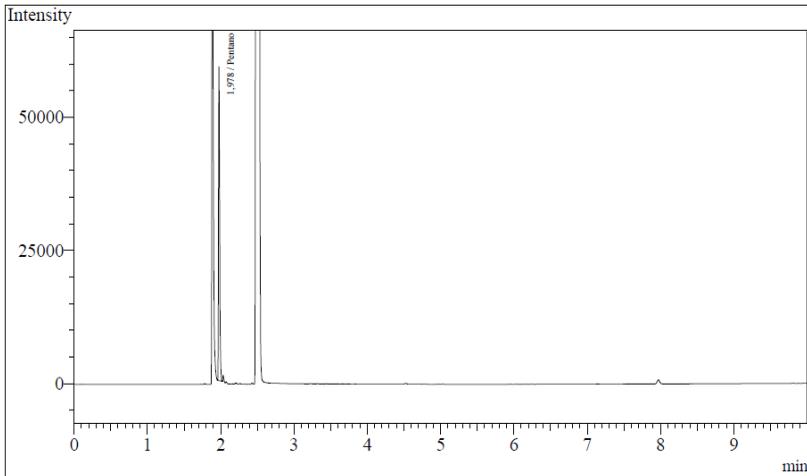
Não foi encontrada uma quantidade significativa de monômero do metacrilato de metila no produto final. Isto deve-se ao fato do MMA ser mais reativo quando comparado com o estireno, bem como a formação das partículas secundárias na fase, efeito este que já foi discutido anteriormente.

#### **4.4.4 AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE AGENTE EXPANSOR (N-PENTANO)**

O valor recomendado em para a quantidade de agente expensor está entre 3 e 12% de n-pentano para o caso de poliestireno e no PMMA expansíveis. (Gaeth, 1954; Stastny, 1957)

Para avaliação do teor de pentano foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa, onde, previamente foi feita uma curva de calibração utilizando diferentes quantidades de pentano e posterior comparação com o produto final.

Como citado sessão 3.2.2.2, 15%<sub>massa</sub> de n-pentano em relação a quantidade de polímero foi adicionado. Porém, de acordo com a análise de GC realizada, no qual o cromatograma está demonstrado na Figura 27, 3,37% de pentano ficou incorporado no produto, valor este que se encontra dentro da faixa de concentração de agente expensor recomendada na literatura. Acredita-se que a diminuição considerável no teor de pentano apresentado se deve ao fato de que o material polimérico formado apresenta características muito rígidas, bem como a evaporação do mesmo durante a impregnação e secagem do material até a análise ser realizada.

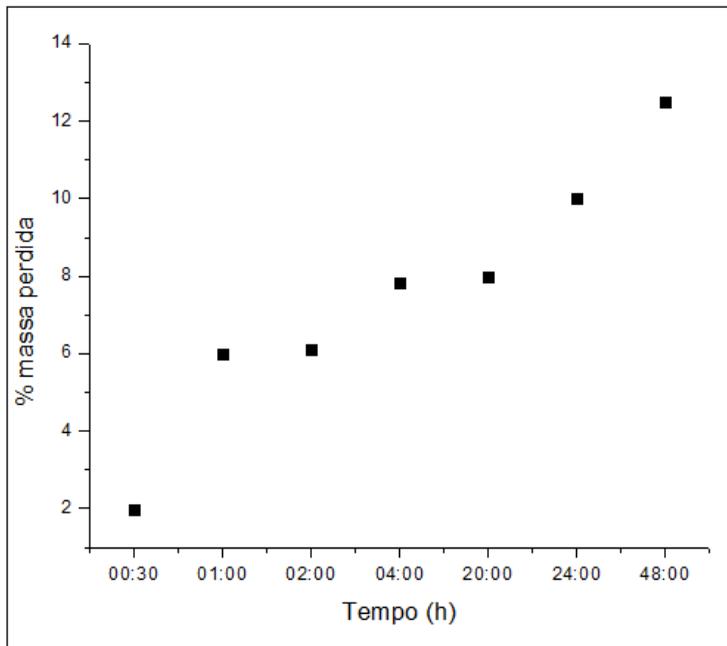


**Figura 27.** Cromatograma do STMMMA - Teor de Pentano

#### 4.4.5 ESTUDO DE RESISTÊNCIA QUÍMICA DO STMMMA

As partículas do copolímero STMMMA foram comparadas a partículas de poliestireno puro em respeito ao ataque químico, simulado pela imersão de ambos os produtos em um determinado número de solventes orgânicos de diferentes polaridades.

O primeiro solvente escolhido foi o ciclohexano por ser um bom solvente do poliestireno e não solvente do poli(metacrilato de metila). O teste foi realizado primeiramente com o EPS, sendo que foram necessários 8min 05s para dissolução completa do material. Já para o ESTMMMA, o perfil de dissolução está mostrado na **Figura 28**, onde o gráfico representa a porcentagem de material dissolvido, determinado gravimetricamente, por tempo.



**Figura 28.** Perda de ESTMMA por dissolução ciclohexano

De acordo com o gráfico acima, após 48 horas de análise, apenas 12,35% do material foi dissolvido pelo ciclohexano, mostrando que houve um aumento significativo na resistência do material devido à presença do MMA na formação do copolímero com o estireno.

Outros solventes orgânicos foram testados, e os resultados estão listados na

Tabela **10**, onde encontram-se, além dos solventes testados, o tempo necessário para dissolução dos materiais nos mesmos.

Embora os resultados encontrados para estes solventes não tenham tido tanta expressão quanto no caso do ciclohexano, estes resultados podem ser considerados positivos, pois a solubilidade do ESTMMA em todos os solventes testados apresentou uma diminuição significativa, podendo-se então afirmar que o poli(estireno-co-metacrilato de metila) expandido tem resistência química maior quando comparado com o poliestireno expandido comercial.

**Tabela 10.** Tempos de dissolução comparativo em diferentes solventes orgânicos

Solvente	EPS	EStMMA
Estireno	6"45	56"38
Metacrilato de Metila	---	43"03
Dicloro Metano	---	20"83
Acetona	---	8"72
Tolueno	---	5"12

\*dissolução instantânea

Testes de solubilidade foram ainda realizados utilizando ácido acético, ácido sulfúrico e álcool etílico, e para todos estes solventes, ambos os materiais poliméricos não são solúveis.

## Capítulo 5

### 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados no presente trabalho, pode-se concluir que o copolímero desejado, poli(estireno-co-metacrilato de metila) foi obtido com sucesso, sendo que foram utilizados como iniciadores efetivos o L256 e a combinação do Perkadox 16 e BPO na obtenção do produto final, em pequena escala laboratorial (1 litro).

Afim de se definir o melhor sistema para continuação dos estudos, foi realizada uma dinâmica de conversão e os valores de mercado dos iniciadores foi pesquisado. Na dinâmica de conversão, o sistema que utilizou-se apenas o L256 se destacou, convertendo mais rapidamente quando comparado ao outro sistema. Já os parâmetros econômicos mostraram que o valor do L256 é 45,56% mais barato quando comparado com o do Perkadox 16 e BPO, tornando o primeiro sistema o definido como ideal para a continuação dos estudos.

Ao aumentar-se a escala de reação (reator de 5 litros), um produto secundário indesejado se formou durante o processo de polimerização, onde um estudo da quantidade de NaCl foi realizado, pois o mesmo reduz a solubilidade dos monômeros em água. Os resultados mostraram que a quantidade de NaCl necessária para não haver produtos secundários é de 12,5% de sal em relação a água presente na reação.

Os estudos referentes ao ataque por solvente orgânico se mostrou promissor, pois houve um aumento significativo na resistência ao ataque químico do STMMA expansível quando comparado com o EPS comercial, mostrando que o objetivo principal do trabalho foi alcançado com sucesso.

Como continuação deste trabalho, estudos de resistência mecânica devem ser realizados, bem como a realização de reações em escala semi-industrial para avaliar a viabilidade do material quando colocado no ambiente de produção, para obtenção de um produto acabado e com características comercializáveis.

## Capítulo 6

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFREY, T.; GOLDFINGER G.J.. “*Model copolymerization reactions*” J. Chem Phys 1944; 12:205.

AZIMI H. R.; REZAEI M.; ABBASI F. “*Thermo-oxidative degradation of MMA–St copolymer and EPS lost foams: Kinetics study*” Thermochemica Acta, p. 43–48, 2009.

BAUMANN, C.  
, FEUSTEL, D., HELD, U., HÖFER, R. “*Stabilizing System for the Production of Polymer Dispersions*”, Henkel-Referate v.33, pp. 304-310, 1997.

BARBOSA, L. C. A. “*Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos*”, Editora UFV, 1ª edição, Viçosa, 2008.

BIESENBERGER, J. A.; SEBASTIAN, D. H., *Principles of Polymer Science*, John Willey e Sons, Inc., New York, 1983.

BILLMEYER, F. W. “*Textbook of Polymer Science*” John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> Edition, New York, 1984.

BISHOP, R. B. “*Practical Polymerization for Polystyrene*”. Cahners Publishing Co., Inc., Massachusetts, 1971.

BORWANKAR, R. P., CHUNG, S. I., WASAN, D. T. “*Drop Sizes in Turbulent Liquid-Liquid Dispersions Containing Polymeric Suspension Stabilizers – 1. The Breakage Mechanism*”, J. Appl. Polym. Sci., v. 32, pp. 5749-5762, 1986.

CABRAL, L. C., “*Blendas de poli(epicloridrina) e poli(estireno-co-metacrilato de metila)*”, Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1997.

CARDOSO, A. M.; LUCAS, E. F.; BARBOSA, C. C. R. “*Influência das Condições Reacionais nas Características de Copolímeros de Metacrilato de Metila e Divinil Benzeno Obtidos por Polimerização em Suspensão.*” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 3, p. 201-205, 2004.

CANCELIER, A., “*Otimização e Controle de Processo de Produção do Poliestireno em Suspensão*”, Tese de Doutorado, PP-GEP/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2004.

CASSU, S. N. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, São Pedro, Vol. 14, 52301, 2000.

CHIU, W. Y., CARRAT, G. M., SOONG, D. S., “A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization”, *Macromolecules*, v.16, pp. 348-35, 1983.

COAN, T. “*Manipulação da Distribuição do Tamanho de Partículas do Poliestireno Produzido em Semi-suspensão*”, Dissertação de Mestrado, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2008.

CROWLEY, T. J. e CHOI, K. “*On-Line Monitoring and Control of a Batch Polymerization Reactor*”, *J. Proc. Cont.*, v. 6, pp. 119-127, 1996.

DOWDING, P.J.; VINCENT, B. “*Suspension Polymerization to Form Polymer Beads*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 161, p.259-269, 2000.

FERNANDEZ-SAIZ, P.; OCIO, M. J.; LAGARON, J.M. “*Antibacterial chitosan based blends with Ethylene-vinyl alcohol copolymer*” *Carbohydrate Polymers*, v. 80, p. 874-884, 2010.

FRANCO, C. M. “*Pesquisa Experimental Sobre a Plimerização Via Radical-Livre com Iniciadores Mono e Difuncionais*” Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2006.

GAETH, R. “*Production of porous materials from film-forming organic thermoplastics masses*” Patent n. US26811321, 1954.

GONÇALVES, O. H. "*Obtenção de Partículas Casca-Núcleo Expansíveis via Polimerização em Suspensão*", Tese de Doutorado, PGMat/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2008.

GHOSH, P., GUPTA, S. K., SARAF, D. N. "An Experimental Study on Bulk and Solution Polymerization of Methyl Methacrylate with Responses to Step Changes in Temperature, Chem. Eng. J., v. 70, pp. 25-35, 1998.

HATATE, Y., HAMADA, H., IKARI, A., NAKASHIO, F. "*Styrene Slurry Polymerization within Suspended Droplets in a Continuous Stirred Tank Reactor*", J.Chem. Engng. Japan, v.19, pp. 602-605. 1986.

HORÁK, D., PELZBAUER, Z., SVEC, F., KÁLAL, J. "*Reactive Polymers XXXIII. The Influence of the Suspension Stabilizer on the Morphology of a Suspension Polymer*", J. Appl. Polym. Sci., v. 26, pp. 3205-3211, 1981.

HOTZA, D., "*Artigo Revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas*", Cerâmica, v. 43, pp. 157-164, 1997.

JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; BROOKS, B. W. "*Characteristic Intervals in Suspension Polymerization Reactors: An Experimental and Modelling Study*", Chem. Engng. Sci., v.60, pp. 5574-5589, 2005.

JALILI, K., ABBASI, F., NASIRI, M., GHASEMI, M., HADDADI, E. "*Preparation and Characterization of Expandable St/MMA Copolymers Produced by Suspension Polymerization*", Journal of Cellular Plastics, v. 45, pp. 197-218, 2009.

KIPARISSIDES, C. "*Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions*", Chem. Eng. Science, v. 51, pp. 1637-1659, 1996.

KLODT, R.; GOUGEON, B. "*Particle Foam Based on Expandable Polystyrene (EPS)*", in Modern Styrenic Polymers.: Polystyrenes

and Styrenic Copolymers. New York: Ed. John Wiley & Sons, 2003.

LAZRAC, N.; LE BOLAY, N.; RICARD, A. "*Droplet Stabilization in High Holdup Fraction Suspension Polymerization Reactors*", *Eur. Polym. J.*, v. 34, pp. 1637-1647, 1998.

LENG, D. E., QUARDERER, G. J. "*Drop Dispersion in Suspension Polymerization*", *Chem. Eng. Commum*, v. 14, pp. 117-201, 1982.

LINTNER, J.; HOLL, K.; PETROVICK, H. CA Patent 662,596, 1963.

MACHADO, F. "*Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão*", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 2, p. 166-179, 2007

MACHADO, R. A. F. "*Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partículas em Sistemas de Polimerização em Suspensão*", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

MANO, E. B. "*Introdução a Polímeros*", Ed. Edgard Blücher LTDA, 1ª Edição, Rio de Janeiro, 1985.

MARTEN, F. L., HAMIELEC, A. E. "High Conversion Diffusion Controlled Polymerization of Styrene I", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 27, pp. 489-505, 1982.

MAYO F. R.; LEWIS F. M. "*Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*" *J. Am. Chem. Soc.*, p. 1594–1601, 1944.

MILLER, C. A., NEOGI, P. "*Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*". Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

MOREHOUSE, D. S. Jr.; TETREAUULT, R. J. "*Expansible Thermoplastic polymer particles containing volatile fluid foaming agent and method of foaming the same*" Patent n. US3615972, 1971.

MORI, S. "*Compositional Analysis and Infrared Spectra of Styrene-Methyl Methacrylate Random Copolymers*" *Journal of Applied Polymer Science*, v. 38, p. 547-555, 1989.

MUNZER, M., TROMMSDORFF, E. "*Polymerizations in Suspension*". In: *High Polymers*, Interscience, v.29 pp. 106-142, New York, 1977.

NOGUEIRA, A.L.; MACHADO, R.A.F.; SCHLISTING, R. "*Polímeros e Reações de Polimerização*" (2002).

HUANG, Y. J., LEE, J. L. "*Optimization of Diffusion-Controlled Free Radical Polymerizations in a Distributed Parameter System*", *Chem. Eng. Sci.*, v.44, pp. 363-376, 1989.

ODIAN, G. "*Principles of Polymerization*", John Wiley & Sons, Inc., 2<sup>nd</sup> Edition, New York, 1981.

OLIVEIRA, P. F. "*Reciclagem de Embalagens de Alimentos Produzidas a partir de Poliestireno Extrusado Pós-Consumo*", Dissertação de Mestrado, CPGEA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. "*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*", Ed. Nova Guanabara, 6<sup>a</sup> Edição, Rio de Janeiro, 2000.

STASTNY, F. "*Production of porous shaped articles from thermoplastics substances*" Patent n. US2787809, 1957.

STASTNY, F.; BUCHHOLZ, K. "*Production of Porous shaped articles from thermoplastic materials*" Patent n. US2744291, 1956.

STROBL, G. "*The Physics of Polymers - Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*", Ed. Springer, 3<sup>rd</sup> Edition, Alemanha, 2007.

TADROS, T. F. "*Industrial Applications of Dispersions*". *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 46, pp. 1-47, 1993.

TEFERA, N., WEICKERT, G., WESTERTERP, K. R., "*Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion II – Development of a Mathematical Model*", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 63, pp. 1663-1680, 1997.

TROMMSDORFF, E., SCHILDKNEKNECHT, C. E. "*Polymerizations in Suspension*". In: *High Polymer*, Interscience, v.10, pp. 69-107, New York, 1967.

VILLALOBOS, M. A. "*Suspension Polymerization of Styrene Through Bifunctional Initiators*". M. Sc. Thesis. McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1989.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., PENLIDIS, A. "*An Updated Review on Suspension Polymerization*", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, pp. 939-965, 1997.

YANG, B., TAKAHASHI, K., TAKEISHI, M. "*Styrene Drop Size Distribution in an Aqueous Solution of Poly(vinyl alcohol)*", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v.39, pp. 2085-2090, 2000.

YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H. "*Suspension Polymerization - A Review*", *JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.*, pp. 215-259,

ZERFA, M.; BROOKS, B. W. "Vinyl Chloride Dispersion with Relation to Suspension Polymerization", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, pp. 3591-3611, 1996.