



USO DO PERSULFATO DE AMÔNIO PARA ESTABILIZAÇÃO DA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

Ernani Pinheiro de Carvalho

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Jr

Rio de Janeiro

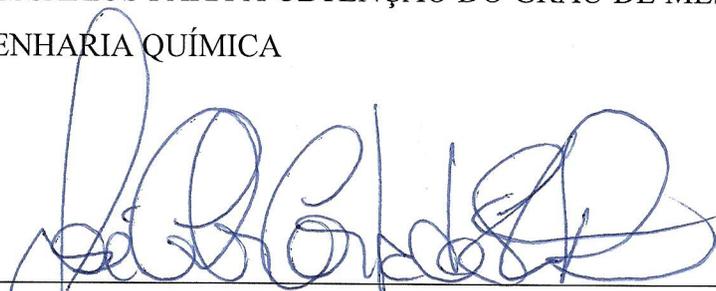
Abril de 2011

USO DO PERSULFATO DE AMÔNIO PARA ESTABILIZAÇÃO DA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

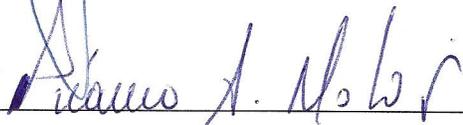
Ernani Pinheiro de Carvalho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA

Examinada por:



Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.



Prof. Priamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.



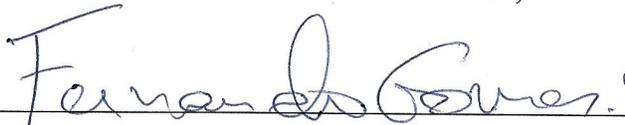
Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.



Dr. Cláudio Máris Ferreira, D.Sc.



Dr. Helvécio Vinícius Antunes Rocha, D.Sc.



Prof. Fernando Gomes de Souza Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO – BRASIL

ABRIL DE 2011

Carvalho, Ernani Pinheiro

Uso do Persulfato de Amônio para Estabilização da Polimerização em Suspensão do Estireno/ Ernani Pinheiro de Carvalho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XII, 88p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: 74-78

1. Polimerização em Suspensão. 2. Estireno. 3. Estabilidade da Suspensão de Estireno. 4. Persulfato de Amônio 5. Persulfato de Amônio como Estabilizante. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva et. al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a meus pais e familiares que me ofereceram todos os alicerces necessários para a formação de minha personalidade, para o meu desenvolvimento intelectual e para minha escalada profissional.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer a todos os docentes que passaram por minha vida desde o ensino fundamental até os dias atuais, pois estes também tiveram importância vital no meu aprimoramento intelectual.

Não poderia deixar de agradecer ao co-orientador do meu projeto de fim de curso, pelo Instituto Militar de Engenharia, e amigo Cláudio Maris Ferreira por todo apoio e pelos ensinamentos básicos relacionados à redação de um trabalho científico.

Gostaria de agradecer, ainda, ao PEQ/COPPE/UFRJ pela oportunidade oferecida no curso de pós-graduação.

Não obstante, gostaria de agradecer ao professor José Carlos Pinto pela orientação concedida e a todo apoio oferecido por ocasião das dificuldades encontradas após a transição do meu regime de integral para parcial.

Também não poderia deixar de agradecer aos amigos e alunos de Doutorado do PEQ/COPPE/UFRJ Carlos Castor e Caio Melo por todo auxílio intelectual e experimental oferecido ao longo da dissertação em regime parcial.

Finalmente, gostaria de agradecer a minha companheira Letícia Gallo por todo carinho oferecido ao longo dos últimos anos de minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

USO DO PERSULFATO DE AMÔNIO PARA ESTABILIZAÇÃO DA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

Ernani Pinheiro de Carvalho

Abril/2011

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr

Programa de Engenharia Química

Nesse trabalho foram realizadas análises de tensão interfacial e testes de polimerização do estireno em suspensão, com o intuito de verificar a eficiência do persulfato de amônio (APS) como agente de suspensão. Observou-se que o APS tem importante papel na redução de tensão interfacial do meio e na estabilização das gotas dispersas no meio aquoso, mesmo na ausência de outros agentes de suspensão. Além disso, notou-se um aumento do tamanho das pérolas e a redução da conversão final na presença de APS puro, o que também indica a existência de um efeito cinético induzido pela presença do APS. Conclui-se que não é possível desprezar a influência do APS na reação de polimerização do estireno.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

USE OF AMMONIUM PERSULFATE AS STABILIZER FOR STYRENE  
SUSPENSION POLYMERIZATIONS

Ernani Pinheiro de Carvalho

April/2011

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr

Department: Chemical Engineering

This work presents many interfacial analyses and some styrene suspension polymerization reactions, in order to evaluate the influence of ammonium persulfate (APS) when used as stabilizer. It was observed that APS contributes to reduce interfacial tension and to stabilize the disperse drops in water, even when used without any other stabilizer. In addition, it was noted an increasing in the size drops and a reduction in the final conversion when using APS alone, what can indicate some kinetics effects induced by the APS. It can be enferred that it's impossible to discard APS influence in styrene polymerization.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO E ESTRUTURA DA TESE	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 OBJETIVOS	5
2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	5
2.3 TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	6
2.3.1 Polimerização em Suspensão do Tipo Pérola	7
2.3.2 Polimerização em Suspensão do Tipo Granular	7
2.3.3 Polimerização em Massa-Suspensão ou Semi-Suspensão	7
2.3.4 Polimerização Inversa	8
2.3.5 Polimerização em Suspensão-Emulsão	8
2.3.6 Polimerização em Dispersão	9
2.3.7 Polimerização em Microsuspensão	10
2.4 POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO	10
2.4.1 Poliestireno	11
2.5 A IMPORTÂNCIA DA TENSÃO INTERFACIAL	14
2.6 A VISCOSIDADE E SUA REALAÇÃO COM O ESTABILIZANTE	22
2.7 O PERSULFATO DE AMÔNIO	25
2.7.1 Ativação Química do Persulfato à Temperatura Ambiente	26
2.7.2 Persulfatos de Amônio Quaternários	27
2.7.3 Uso do Persulfato de Amônio na Síntese da Polianilina	27
2.7.4 Uso do Persulfato de Potássio em Polimerizações	28
2.7.5 Uso do Persulfato na Descontaminação de Solos e Lençóis Freáticos	29
2.8 COMENTÁRIOS FINAIS	29
CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL	30
3.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	32
3.3 REAGENTES	33

3.4 PREPARO DOS REAGENTES	34
3.5 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	36
3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS	36
3.6.1 Micrografia e PSDA	37
3.6.2 Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão	38
3.6.3 Cromatografia por Exclusão por Tamanho	39
3.6.4 Tensão Superficial e Interfacial	40
3.7 COMENTÁRIOS FINAIS	41
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 ENSAIOS DE TENSÃO INTERFACIAL E SUPERFICIAL	43
4.2 POLIMERIZAÇÕES ENVOLVENDO O PERSULFATO DE AMÔNIO	55
4.2.1 Distribuição de Tamanhos de Partícula	56
4.2.2 Conversão	64
4.2.3 Massas Molares Médias e Índices de Polidispersão – GPC	68
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	71
5.1 CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.3.5.1 – Partícula de polímero com morfologia casca-núcleo (fonte: MACHADO, 2007)	9
Figura 2.4.1.1 – Representação de molécula de poliestireno	12
Figura 2.4.1.2 – Representação de molécula do estireno	12
Figura 2.5.1 – Estagmômetro utilizado no método da gota pendente	18
Figura 2.5.2 – Detalhamento da gota e do capilar no método da gota pendente	19
Figura 2.5.3 – Foto de uma gota de estireno em água obtida no tensiômetro de gota Pendente (fonte: MELO, 2009)	20
Figura 2.6.1 – (a) Tensão de Cisalhamento, $\tau$ , e (b) viscosidade aparente, $\eta$ , como função da taxa de deformação para um escoamento unidimensional de vários fluidos não newtonianos	23
Figura 2.7.3.1 – Oxidação da anilina pelo persulfato	28
Figura 3.1.1 - Ilustração do módulo experimental	30
Figura 3.1.2 – Impelidor a) vista frontal; b) vista superior	31
Figura 3.1.3 – Impelidor a) vista em perspectiva; b) vista lateral	32
Figura 3.6.1 – Exemplo de análise de distribuição de tamanho de partícula com PSDA	37
Figura 4.1.1 – Tensões interfaciais entre estireno e água	43
Figura 4.1.2 – Tensão superficial do estireno	45
Figura 4.1.3 – Tensão superficial da água	46

Figura 4.1.4 – Tensão interfacial entre diferentes soluções de APS e estireno a temperatura ambiente	48
Figura 4.1.5 – Tensão interfacial entre diferentes soluções de APS e estireno a 80°C	48
Figura 4.1.6 – Tensão interfacial entre solução aquosa contendo APS (2000 ppm) e estireno de diferentes lotes	51
Figura 4.1.7 – Tensão superficial de estirenos de diferentes lotes a 80°C	51
Figura 4.1.8 – Opacidade da fase aquosa após a medida de tensão interfacial a 80°C	52
Figura 4.1.9 – Tensões interfaciais de sistemas contendo PVA	53
Figura 4.1.10 – Tensões susperfciais para soluções de APS (temperatura Ambiente)	54
Figura 4.1.11 – Tensões superficiais das soluções contendo APS à 80°C	55
Figura 4.2.1.1 – Micrografia do polímero obtido na reação envolvendo APS (1 ppm) e PVA (5000 ppm)	56
Figura 4.2.1.2 – Distribuição dos tamanhos de partícula para sistema envolvendo PVA(5000 ppm) e APS(1ppm)	57
Figura 4.2.1.3 – Distribuição acumulada dos tamanhos de partícula para Sistema envolvendo PVA (5000 ppm) e APS(1ppm)	57
Figura 4.2.1.4 – Micrografia do polímero obtido na reação envolvendo APS e PVA (ambos a 2000 ppm)	59
Figura 4.2.1.5 – Distribuição dos tamanhos de partícula para sistema envolvendo APS e PVA (ambos a 2000 ppm)	59
Figura 4.2.1.6 – Distribuição acumulada dos tamanhos de partícula para sistema envolvendo APS e PVA (ambos a 2000 ppm)	60
Figura 4.2.1.7 – Micrografia do polímero obtido na reação sem PVA	61

Figura 4.2.1.8 – Distribuição de tamanho de partículas de reação 3 (sem PVA)	62
Figura 4.2.1.9 – Distribuição de tamanho de partículas de reação 4 (sem PVA)	62
Figura 4.2.1.10 – Distribuição acumulada de tamanho de partículas de reação 3	63
Figura 4.2.1.11 – Distribuição acumulada de tamanho de partículas de reação 4	63
Figura 4.2.2.1 – Gráfico Conversão x Tempo das reações 1, 2, 3 e 4	67
Figura 4.2.3.1 – Massas molares e ponderais médias vs tempo	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.4.1 – Receita típica para obtenção do poliestireno em suspensão	11
Tabela 3.3.1.1 – Receitas utilizadas nas polimerizações em suspensão	35
Tabela 4.1.1 – Dados de tensão interfacial	47
Tabela 4.1.2 – Dados de tensão superficial	47
Tabela 4.2.2.1 - Conversão vs Tempo da Reação 1	65
Tabela 4.2.2.2 – Conversão vs Tempo da Reação 2	65
Tabela 4.2.2.3 – Conversão vs Tempo da Reação 3	66
Tabela 4.2.2.4 – Conversão vs Tempo da Reação 4	66
Tabela 4.2.2.5 – Conversões Finais	67
Tabela 4.2.3.1 – Massas Molares Médias e Índices de Polidispersão para Reação 1	68
Tabela 4.2.3.2 – Massas Molares Médias e Índices de Polidispersão para Reação 2	68
Tabela 4.2.3.3 – Massas Molares Médias e Índices de Polidispersão para Reação 3	68
Tabela 4.2.3.4 – Massas Molares Médias e Índices de Polidispersão para Reação 4	69

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O avanço do emprego de materiais poliméricos ao longo do século XX, caracterizado pela substituição de materiais clássicos (como vidros, cerâmicas, argilas, madeiras, metais, pedras, fibras e colas de origem naturais) por materiais plásticos, transformou o setor de resinas e fez com que os polímeros se tornassem a matéria-prima principal e o principal produto de uma longa série de setores industriais (MANO, 1999). Atualmente são produzidas cerca de 100 milhões de toneladas de materiais poliméricos por ano, que representam mais de 200 bilhões de dólares (RODRIGUEZ et al., 2003).

Embora seja possível classificar os materiais poliméricos de diversas formas, é possível subdividir essa classe de materiais em função do comportamento mecânico (módulo de elasticidade) como borrachas, plásticos ou fibras (MANO, 1999). Borracha é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa de tensões na temperatura ambiente (MANO, 1999). Plástico (do grego, “adequado à moldagem”) é um material macromolecular que, embora sólido no estado final, em algum estágio do seu processo pode tornar-se fluido moldável, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (MANO, 1999). Fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, usualmente cilíndrico, com pequena seção transversal e com elevada razão entre o comprimento e o diâmetro. No caso de polímeros, é usado para descrever feixes de macromoléculas lineares, orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como nos plásticos), resistindo a variações de temperatura de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$  sem alteração substancial das propriedades mecânicas. Em muitos casos as fibras são infusíveis (MANO, 1999). Nesse trabalho, estuda-se um processo de produção do plástico poliestireno (PS).

A indústria de borrachas sintéticas teve um acentuado crescimento antes da Segunda Guerra Mundial, mas foi principalmente após a guerra que o emprego desses materiais se consolidou, resultando na criação de novos materiais poliméricos (RODRIGUEZ et al., 2003). O desenvolvimento das borrachas sintéticas na Alemanha e na Rússia e do copoli(estireno-butadieno) (SBR) nos Estados Unidos resultou na formação de muitos especialistas na área de polímeros, propiciando a descoberta de uma enorme gama de novos materiais, em particular nas áreas têxtil e de revestimento (RODRIGUEZ et al., 2003).

Atualmente, os principais polímeros utilizados industrialmente são os polietilenos (PE), os polipropilenos (PP), os policloretos de vinila (PVC), as borrachas isobutílicas, os poliácridatos, o poliestireno (PS) e o poli(isopreno) (PIS). As resinas à base de poliaminas, poliamidas, poliésteres e poliuretanas são também produzidas e consumidas em larga escala (RODRIGUEZ et al., 2003).

As reações de polimerização usadas para produzir esses materiais podem ocorrer na presença de uma espécie ativa ou com ação catalisadora, como nas polimerizações em cadeia via radicais livres, catiônicas, aniônicas e do tipo Ziegler-Natta (NATTA, 1955). Na presente dissertação, as reações de polimerização são conduzidas por intermédio do mecanismo usual de radicais livres. As reações radicalares são quase sempre conduzidas em massa, em solução, em suspensão ou em emulsão. A polimerização em massa caracteriza-se pela existência de uma única fase no sistema reacional, formada pelo monômero, pelo iniciador e pelo polímero. Conversões altas são obtidas, acompanhadas de altas variações de temperatura e da viscosidade do meio. Por isso, a distribuição de tamanhos das cadeias do material final costuma ser larga. Alguns dos polímeros que podem ser obtidos através dessa técnica são o PE, o PS e o poli(metilmetacrilato de metila) (PMMA) (PINTO et al., 2007).

A polimerização em solução, como o nome diz, utiliza um solvente com o intuito de diminuir as enormes variações de temperatura e viscosidade observadas no sistema reacional, permitindo obter um melhor controle da reação e, conseqüentemente, uma melhor distribuição de tamanhos das cadeias formadas. Dentre os principais polímeros produzidos em solução destacam-se a poli(vinil-pirrolidina), usada para a fabricação de membranas seletivas, e o poli(ácido acrílico). Ambos os materiais são produzidos em

soluções aquosas. Copolímeros de estireno e butadieno são também obtidos comercialmente por meio do emprego de solventes orgânicos (JELCIC et al., 2005).

A polimerização em emulsão é conduzida em um sistema heterogêneo, no qual a fase orgânica é mantida dispersa na fase aquosa, na forma de gotículas, com a ajuda de agentes tenso-ativos, ou surfactantes (moléculas anfóteras que contêm simultaneamente grupos polares e apolares em sua estrutura). Empregam-se nessa técnica monômeros pouco solúveis em água, além de uma quantidade de surfactante capaz de estabilizar partículas poliméricas com diâmetros na faixa de nanômetros. A presença de fase aquosa reduz sobremaneira os efeitos adversos do aumento descontrolado da temperatura e da viscosidade do sistema ao longo da reação. O emulsificante, por causa de sua estrutura anfifílica, forma estruturas organizadas com diâmetro característico de 10 nm, chamadas de micelas. A polimerização ocorre no interior dessas micelas, quando elas capturam os radicais vivos produzidos na fase aquosa pelo iniciador nela dissolvido. Esse método permite a obtenção de polímeros de alta massa molar a altas taxas de polimerização (PINTO et al., 2007).

A polimerização em suspensão tenta combinar algumas das principais vantagens verificadas nos outros métodos. Na polimerização em suspensão, o monômero é mantido disperso na fase aquosa por meio da combinação de agitação mecânica e de agentes de suspensão. O iniciador é quase sempre solúvel na fase orgânica, onde ocorre a formação dos centros ativos e a polimerização. No interior de cada gota a reação ocorre como numa polimerização em massa, sendo que o contato direto com o meio aquoso permite grande dissipação da energia térmica e bom controle de temperatura. O produto final é obtido na forma de pérolas, o que facilita substancialmente o processo de separação (MELO et al., 2007). O método é muito apropriado para a obtenção de produtos destinados à área biomédica, pois as partículas apresentam morfologia controlada e contêm poucos contaminantes (PEIXOTO et al., 2006, LEMOS et al., 2006). A técnica de polimerização em suspensão é amplamente utilizada para a produção de commodities, como o PS, o PMMA e o PVC (PINTO et al., 2007).

Na presente dissertação é feito um estudo sobre a polimerização em suspensão, empregada para a obtenção de PS.

## 1.1 OBJETIVO E ESTRUTURA DA TESE

Esse trabalho estuda uma nova forma de obtenção de PS em suspensão, por intermédio da adição de persulfato de amônio (APS) na fase aquosa, em substituição a outros agentes de suspensão mais tradicionais. O APS é comumente empregado como iniciador, exercendo simultaneamente a função de estabilizante em algumas polimerizações em emulsão (DROSKE et al., 1995). Enfatiza-se, no entanto, que o uso do APS para estabilizar reações de polimerização em suspensão nunca foi reportado na literatura aberta. Os principais objetivos desse projeto são:

- Verificar o efeito do APS sobre a tensão superficial e interfacial dos sistemas água e estireno;
- Verificar a viabilidade de manter a estabilidade da polimerização em suspensão do estireno em sistemas que contenham apenas o APS como agente estabilizante;
- Verificar formas de controle reacional em sistemas que contenham apenas o APS como agente estabilizante;
- Comparar tamanhos de partícula, massas molares e índices de polidispersão do polímero final obtido na presença de APS com aqueles obtidos na ausência dele.

O corpo dessa dissertação está estruturado em 5 capítulos; incluindo essa introdução. No Capítulo II são apresentados e discutidos os principais fatores que influenciam a polimerização do PS em suspensão: agitação e adição de estabilizantes e de iniciadores. Nesse capítulo, especial ênfase é dada ao APS e também à importância da caracterização da tensão interfacial do sistema. No Capítulo III são descritos o procedimento experimental utilizado para obtenção do PS em suspensão, os métodos de caracterização do polímero obtido e os equipamentos e reagentes utilizados nos testes de polimerização e na caracterização. No Capítulo IV são apresentados os resultados obtidos e uma discussão de seus significados. Finalmente, no Capítulo V são apresentadas as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para realização de trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 OBJETIVOS

O principal objetivo desse capítulo é apresentar uma revisão sobre os principais conceitos envolvidos em uma polimerização em suspensão e as consequências esperadas com a introdução de modificações no sistema reacional. É dada ênfase ao papel que a tensão interfacial exerce sobre a evolução dos tamanhos de partícula, aos fatores que influenciam essa propriedade e aos principais métodos usados para aferí-la.

#### 2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A polimerização em suspensão é caracterizada pelo uso de um iniciador solúvel na fase orgânica, que é mantida dispersa na fase aquosa por intermédio do uso combinado de agentes de suspensão e de agitação mecânica. O tamanho médio das partículas finais obtidas (cerca de mil vezes maiores que o obtido nas polimerizações em emulsão) está na faixa de 10  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ . Os principais iniciadores empregados nas polimerizações em suspensão são os peróxidos orgânicos e os azo-compostos, principalmente devido à alta solubilidade desses compostos na fase orgânica (PINTO et al., 2007). A agitação é muito importante para manter a fase orgânica dispersa no seio da fase aquosa; todavia, seu emprego sem o uso de estabilizantes resulta na produção de gotas de tamanho demasiadamente grandes, aumentando as chances de descontrole da reação. Da mesma forma, o emprego apenas de estabilizantes não permite o controle da reação. Por isso, os dois fatores são interdependentes e devem sempre ser considerados simultaneamente.

Os estabilizantes podem, ainda, afetar a cristalinidade e a transparência final das pérolas (PINTO et al., 2007). Finalmente, garantindo-se a estabilidade da suspensão, amplificam-se os efeitos benéficos associados à facilidade de remoção de calor e às baixas viscosidades dos sistemas em suspensão (PINTO et al., 2007).

O sistema estabilizante é normalmente constituído por uma mistura de polímeros polares, com carácter simultaneamente hidrofílico e hidrofóbico, embora estabilizantes inorgânicos insolúveis em ambas as fases também possam ser utilizados (PINTO et al., 2007). O estabilizante polimérico, quando dissolvido na fase aquosa, atua de duas formas no sistema: a) diminuindo a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água e, assim, promovendo a dispersão das gotas; e b) formando uma fina camada protetora, oriunda da adsorção das moléculas de estabilizante ao redor da fase orgânica, que previne a coalescência durante a colisão das gotas (YUAN et al., 1991). O principal estabilizante utilizado é o poli(álcool vinílico), proveniente da hidrólise do poli(acetato de vinila), também conhecido como PVA. Todavia, outros estabilizantes, como poliestireno sulfonado (PES), trifosfato de cálcio (TCP), hidroxietilcelulose (HEC), poli(metacrilato de amônio) (APMA), 2-etil-hexil-sulfato de sódio e dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) também merecem destaque. São utilizados ainda surfactantes em baixas concentrações (com o intuito de auxiliar no processo de dispersão inicial), eletrólitos (para reduzir a solubilidade dos monômeros na fase aquosa) e partículas inorgânicas (que adsorvem na interface água/óleo impedem a coalescência das gotas) (PINTO et al., 2007). Uma das principais vantagens associadas ao emprego de estabilizantes inorgânicos é a maior facilidade de remoção do material final, embora normalmente sejam mais caros (MELO et al., 2007).

### 2.3 TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Embora a técnica de polimerização em suspensão seja relativamente simples, a depender do modo como se mantém suspenso o monômero ao longo da reação de polimerização, o método pode ser dividido em sete grupos distintos: as polimerizações do tipo pérola, granular, massa-suspensão, inversa, suspensão-emulsão, dispersão e micro-suspensão (MACHADO et al., 2007).

### 2.3.1 Polimerização em Suspensão do Tipo Pérola

A polimerização em suspensão do tipo pérola é o caso típico da polimerização do estireno em batelada, processo estudado no presente trabalho. De acordo com essa técnica, o monômero funciona como solvente do polímero produzido. O polímero produzido mantém-se dissolvido no interior das gotas que contêm o monômero. Dessa forma, o monômero utilizado como solvente vai sendo consumido ao longo da polimerização e a viscosidade das gotas vai aumentando gradativamente ao longo da reação. Ao final da polimerização, as gotas de monômeros, ricas em material polimérico, transformam-se em pequenas esferas de material sólido (MACHADO et al., 2007). A conversão crítica a partir da qual deixa de ser possível modificar o tamanho de partícula é chamada de PIP – Ponto de Identificação de Partícula.

### 2.3.2 Polimerização em Suspensão do Tipo Granular

No caso da polimerização em suspensão do tipo granular, o polímero formado não é solúvel no seu próprio monômero. Inicialmente a polimerização ocorre no interior das gotas de monômero; todavia, a partir de uma determinada conversão e/ou massa molar, o polímero formado perde a solubilidade no monômero e precipita, formando uma segunda fase dentro da gota. O polímero final é obtido na forma de pós ou grãos opacos e irregulares, que apresentam frequentemente a forma de cachos de uva (aglomerados de grãos primários). Um exemplo clássico desse tipo de polimerização é a obtenção do poli(cloreto de vinila) em batelada (MACHADO et al., 2007).

### 2.3.3 Polimerização em Massa-Suspensão ou Semi-Suspensão

A polimerização em semi-suspensão consiste num processo de polimerização em suspensão conduzido em duas etapas. Na primeira etapa é feita uma polimerização em massa. Quando a conversão alcança um determinado valor (entre 25 e 30%), a mistura

reacional altamente viscosa é transferida para um reator que contém água e estabilizante, onde a polimerização prossegue até que se obtenha a conversão desejada (YUAN et al., 1991). A operação pode ser conduzida em modo contínuo ou em batelada e permite a obtenção distribuições de tamanhos de cadeia mais estreitas (MACHADO et al., 2007).

#### 2.3.4 Polimerização Inversa

A polimerização em suspensão inversa consiste na dispersão de monômeros hidrofílicos em uma fase orgânica contínua. Essa dispersão é mais instável que a dispersão de monômeros orgânicos em água e exige contínua agitação e adição de agentes estabilizantes. A iniciação geralmente é feita termicamente ou quimicamente, com radicais livres gerados por azocomposto ou percomposto. Um par redox também pode ser utilizado para iniciação. Nesse caso, ao menos um dos componentes tem que ser insolúvel no monômero, para prevenir a polimerização antes que a dispersão inversa seja estabelecida (MACHADO et al., 2007). Geralmente, adiciona-se o oxidante ao monômero durante a formação da dispersão aquosa inversa inicial. O agente redutor é introduzido posteriormente, dissolvido em pequena quantidade de água.

#### 2.3.5 Polimerização em Suspensão-Emulsão

A polimerização em suspensão-emulsão combina algumas vantagens oferecidas pelos métodos de polimerização em suspensão e emulsão para produzir partículas com morfologia casca-núcleo e/ou distribuição de massas molares bimodais (LENZI et al., 2003). No primeiro caso, um núcleo rígido é formado pelas partículas obtidas pela polimerização em suspensão, enquanto uma casca porosa é formada pelas partículas resultantes do processo em emulsão. As partículas obtidas através desse método podem ser empregadas como suporte de enzimas em aplicações biotecnológicas (LENZI et al., 2005). A Figura 2.3.5.1 mostra uma partícula obtida pelo método suspensão-emulsão.

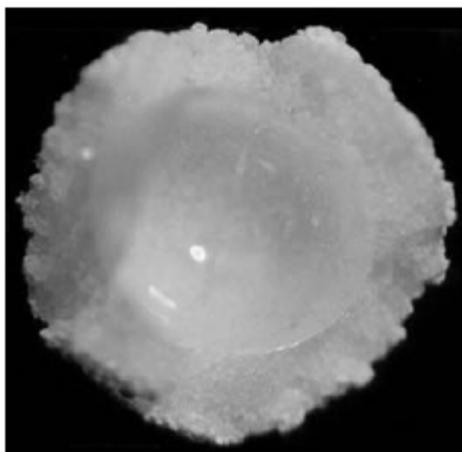


Figura 2.3.5.1 – Partícula de polímero com morfologia casca-núcleo (fonte: MACHADO et al., 2007)

No segundo caso, material de baixa massa molar é formado em suspensão, enquanto um material de massa molar mais elevada resulta do processo de polimerização em emulsão. Esse processo permite a produção de compósitos e blendas poliméricas in situ durante copolimerizações de diferentes monômeros (GU et al., 2005).

### 2.3.6 Polimerização em Dispersão

Na polimerização em dispersão, tem-se inicialmente um monômero (geralmente hidrofóbico) um solvente orgânico, que contém ainda o iniciador solúvel na fase orgânica e um agente estabilizante. Dessa forma, inicialmente tem-se um sistema homogêneo, diferentemente das polimerizações em suspensão clássicas. Todavia, ao longo da reação são formadas partículas poliméricas, resultantes da precipitação de polímero insolúvel no meio reacional. Nesse momento, tornam-se muito importante a agitação do sistema e a atuação do agente estabilizante, para o controle da estabilidade do meio. À medida que a polimerização avança, as partículas poliméricas absorvem monômeros e radicais presentes na fase contínua. Em geral são obtidas partículas com diâmetros variando entre 1 a 10  $\mu\text{m}$  (MACHADO et al., 2007).

### 2.3.7 Polimerização em Microssuspensão

O processo de microssuspensão é usado na produção de partículas com tamanhos intermediários àsquelas produzidas via suspensão ou emulsão clássicas. Para isso, utilizam-se estabilizantes fortemente polares. O iniciador é solúvel na fase aquosa e o processo geralmente conduz a uma conversão quase completa (MACHADO et al., 2007), o que torna o processo mais econômico por dispensar as etapas relacionadas à recuperação de monômero residual. Eventualmente, o processo pode permitir a polimerização em emulsão simultânea, devido ao uso de estabilizantes polares. Nesse caso, deve-se atentar para propriedades como massa molar, composição e tamanho de partícula, uma vez que as propriedades apresentadas pelos polímeros produzidos pelos dois métodos são muito distintas. Tais variáveis afetam significativamente as propriedades finais do polímero.

## 2.4 POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO

Usualmente o poliestireno é obtido por meio da polimerização em suspensão, em processos em batelada simples, ou em massa, em processos contínuos (MELO et al., 2007). O processo em suspensão é particularmente importante para a produção de poliestireno expansível, EPS (isopor). Nesses processos, é comum a utilização do PVA como estabilizante, mas a prática industrial reporta o uso de vários outros agentes de suspensão alternativos, conforme já foi discutido.

A principal dificuldade associada ao uso de um estabilizante ineficiente é o descontrole reacional. O descontrole decorre da incapacidade de manter os monômeros, oligômeros e polímeros dispersos na fase aquosa da maneira adequada, resultando na formação de grumos e de uma fase viscosa que prejudicam a troca térmica, provocando um conseqüente aumento descontrolado da taxa de reação, além de reações laterais, que levam à produção de polímero com propriedades inadequadas. Além disso, o polímero instável adere ao impelidor, formando um bloco que pode causar prejuízos consideráveis ao processo e danos aos equipamentos.

O iniciador mais usado em processos industriais é o Peróxido de Benzoíla (BPO), completamente solúvel na fase orgânica estirênica. Geralmente emprega-se uma velocidade de rotação na faixa de 100 a 1000 rpm e uma temperatura de reação na faixa de 80 °C a 130 °C. Nas temperaturas muito elevadas pode ocorrer a degradação do polímero. De forma similar, a iniciação térmica espontânea de polimerização do estireno não pode ser ignorada quando em temperaturas superiores a 100 °C. Uma receita típica usada no laboratório é apresentada na Tabela 2.4.1. Nas receitas industriais o conteúdo de estireno pode ultrapassar o valor de 55%, o que aumenta a importância do sistema de suspensão. Não obstante, nas polimerizações industriais são comumente usados tampões, para manter o pH da fase aquosa constante, e iniciadores solúveis em água, para remover monômero residual da fase aquosa. No entanto, ainda não foi reportada na literatura qualquer evidência de que esses materiais de fato contribuam para a estabilidade do sistema em suspensão.

Tabela 2.4.1 – Receita Típica para Obtenção do Poliestireno em Suspensão

<b>Espécies</b>	<b>Massas Relativas</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	400
<b>Estireno</b>	100
<b>BPO</b>	2,0 – 4,0
<b>PVA</b>	2,2
<b>Temperatura: 80°C</b>	<b>Agitação: 700 rpm</b>

#### 2.4.1 Poliestireno

O poli(estireno) (Figura 2.4.1.1) é um polímero de adição obtido através da polimerização do estireno, monômero orgânico apresentado na Figura 2.4.1.2.

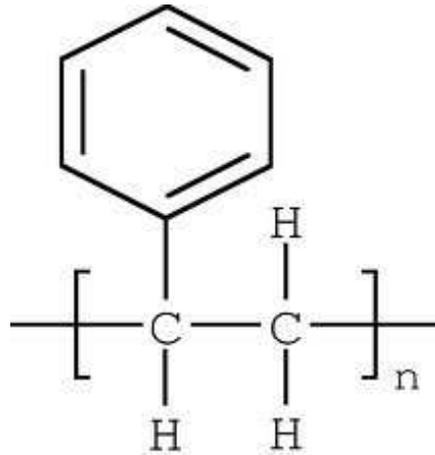


Figura 2.4.1.1 – Representação de molécula de poliestireno.

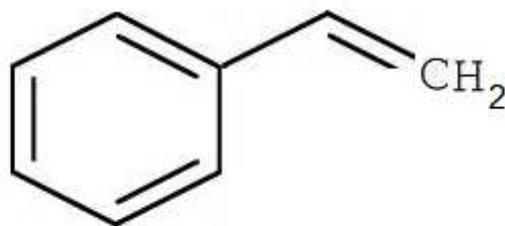


Figura 2.4.1.2 – Representação de molécula de estireno.

O PS pertence ao grupo das resinas termoplásticas, que inclui, entre outros, os polietilenos (de alta e de baixa densidade e de baixa densidade linear), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET). No aspecto industrial, pode-se dizer que o PS foi o pioneiro entre os termoplásticos, tendo sido sua produção comercial iniciada na Alemanha, em 1930 (SERFATY et al., 2006), pela BASF, presente no Brasil desde 1997.

A depender das propriedades oriundas do processo de polimerização do PS, esse material pode ser utilizado numa vasta gama de aplicações, o que o leva a ser vendido comercialmente nas seguintes formas:

- a) Cristal ou Standard: Possui como características principais a transparência, o alto brilho, a fácil coloração (pela adição de agentes corantes) e a impermeabilidade. As denominações de poliestireno normal e de estireno homopolímero são também utilizadas. É muito empregado na indústria de embalagens (principalmente alimentícias), copos descartáveis e caixas para CDs e fitas cassete (SERFATY et al., 2006).
- b) Poliestireno de Alto Impacto (HIPS): Trata-se de um PS modificado com elastômeros de polibutadieno, obtido pela polimerização de uma solução de estireno-butadieno. Forma-se um sistema de duas fases devido à imiscibilidade do poliestireno e do polibutadieno. O PS forma a fase contínua, enquanto o poli(butadieno) forma a fase dispersa. A principal diferença entre as resinas PS e HIPS é a resistência ao impacto; por essa razão, alguns tipos de HIPS competem com plásticos de engenharia, como o ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno). Tais propriedades permitem seu uso em gabinetes de computadores e aparelhos eletrodomésticos das linhas branca e marrom (SERFATY et al., 2006).
- c) Poliestireno expandido (isopor): O isopor é extremamente conhecido pelas suas excelentes propriedades de isolamento térmico, amortecimento de impacto, fluabilidade e baixa densidade. Tais propriedades possibilitam o uso do poliestireno expandido como revestimento de embalagens para equipamentos eletrônicos de grande porte, como pranchas de *surf* e de *body board* e como flutuadores para determinados equipamentos marinhos e da indústria de petróleo. O poliestireno expansível, EPS, consiste em uma matriz de poliestireno impregnada com um agente de expansão. Por intermédio do súbito aumento da temperatura e/ou redução de pressão, o agente de expansão vaporiza e força a expansão da matriz. As pérolas de EPS ficam então com a baixa densidade e a consistência típicas do que se conhece como isopor®, nome comercial adotado pela empresa que o tornou popular em todo o mundo (GONÇALVES et al., 2003). Como agentes de expansão para o EPS convencional, habitualmente utilizam-se hidrocarbonetos voláteis, geralmente isômeros de pentano, embora a procura por agentes de expansão alternativos (principalmente a água, atóxica, de fácil manipulação e relativamente barata) tenha recebido bastante destaque nos últimos anos (GONÇALVES et al., 2003). O processo de produção do EPS difere muito pouco do processo usual de obtenção do PS em pérolas. Ao final da

polimerização ocorre a injeção do agente de expansão ainda dentro do reator, etapa conhecida como impregnação. Após a impregnação, o polímero segue para um tanque de lavagem e em seguida para uma centrífuga, onde é separado da água e resfriado (GONÇALVES et al., 2003).

- d) Poliestireno Sindiotático (PSS): O PSS é usualmente obtido através da utilização de catalizadores metalocênicos, embora catalisadores à base de Titânio e de outros metais de transição do grupo IVB também permitam sua obtenção (SCHELLENBERG, 2010). O PSS possui a mesma viscosidade do PS atático (PSA) e ao PS isotático (PSI); todavia, o PSS é um polímero cristalino, possuindo melhores propriedades térmicas e isolantes, além de menores densidades. A principal desvantagem do PSS em relação ao PSA e ao PSI é a resistência ao impacto, muito menor que a dos concorrentes, mas que pode ser aumentada mediante o emprego de fibra de vidro ou de carbono (SCHELLENBERG, 2010). O PSS reforçado com fibra de vidro constitui um importante concorrente no mercado de plásticos de engenharia por causa de propriedades mecânicas, elétricas, de resistência ao calor e estabilidade. Finalmente, deve-se também ressaltar os estudos com o PSS orientado. Mediante correta orientação das cadeias poliméricas pode-se obter um polímero com propriedades mecânicas semelhantes às do PET (SCHELLENBERG, 2010).

## 2.5 A IMPORTÂNCIA DA TENSÃO INTERFACIAL

A estabilidade da suspensão e o conseqüente sucesso da reação dependem substancialmente da agitação gerada pelo impelidor e do emprego do agente estabilizante adequado. Infelizmente, não existe ainda um eficiente meio de monitorar a estabilidade da suspensão ao longo da reação. A constatação do sucesso do par agitação/agente de suspensão só pode ser feita após a caracterização do produto final obtido. Uma forma de prever a atuação do agente estabilizante no meio reacional é realizar os ensaios de tensão interfacial e de tensão superficial.

A tensão superficial surge nos líquidos como resultado do desequilíbrio entre as forças que agem sobre as moléculas da superfície em relação àquelas que se encontram no interior da solução (BEHRING et al., 2004). Esse desequilíbrio de forças é o principal responsável pela criação de uma fina camada na superfície dos líquidos, cujas propriedades mecânicas são bastante distintas daquelas observadas no seio do líquido e que permitem, por exemplo, o caminhar de insetos e o quicar das pedras sobre a superfície de rios e lagos. Não obstante, essas forças também são responsáveis pelos fenômenos de capilaridade, que explicam porque o nível de refrigerante no interior de um canudo nunca é igual ao nível de refrigerante no copo (o que inicialmente poderia contradizer o princípio dos vasos comunicantes – Lei de Stevin). Contudo, deve-se ressaltar que todos os exemplos citados referem-se a uma interface específica: a interface líquido/ar atmosférico.

De forma similar, uma tensão pode ser também verificada na superfície de contato entre dois líquidos, por razões similares às já discutidas. Dá-se o nome de tensão interfacial ao desbalanceamento das forças de atração existentes entre duas fases líquidas, responsável pela formação de uma fina camada na interface existente entre elas, na qual fenômenos característicos podem ser observados. Defay et al. (1966) definiram da seguinte maneira o conceito de tensão interfacial:

*“Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato, eles ficam separados por uma fina camada chamada de interface, cujas propriedades são diferentes das propriedades do seio das duas fases. Entretanto, o sistema se comporta, do ponto de vista mecânico, como se ele consistisse de dois fluidos homogêneos separados por uma membrana de espessura infinitesimal (DEFAY et al., 1966)”*

Quando se adiciona uma gota de óleo a um copo cheio de água, percebe-se que essa gota tende a se manter na forma esférica. Isso acontece porque a natureza busca sempre o estado de menor energia; na forma esférica, a gota de óleo consegue a menor superfície de contato possível com a água. A pequena afinidade entre os dois líquidos faz com que a gota de óleo assumira uma configuração espacial que lhe permite minimizar o contato com a fase aquosa. À medida que se adicionam mais gotas de óleo, as gotas tendem a se unir, já que uma esfera grande resulta em área de contato menor do que diversas esferas pequenas. Diz-se que ocorre a coalescência das gotas. Na ausência

de agitação, o processo de coalescência continua, gerando uma segunda fase oleosa sobre a fase aquosa.

A elevada tensão interfacial existente entre dois líquidos imiscíveis reflete a baixa afinidade química existente entre os mesmos. Para dispersar o óleo na fase aquosa é necessário fornecer energia ao sistema, mediante agitação, ou reduzir o conteúdo de energia de interface, mediante o emprego de agentes capazes de reduzir a tensão interfacial – os surfactantes. Por isso, a tensão interfacial é extremamente importante para explicar a dinâmica de uma polimerização em suspensão. Quando se adiciona o agente estabilizante e se promove uma alta agitação, reduz-se o conteúdo de energia de interface e fornece-se energia ao sistema, de forma a permitir que a fase orgânica possa se manter dispersa no meio aquoso e a polimerização possa ocorrer dentro das gotículas formadas no seio da fase aquosa.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, conclui-se que a escolha apropriada do estabilizante também é extremamente importante, uma vez que esse pode contribuir de diferentes formas para a redução da tensão interfacial, em última análise resultando em gotículas maiores ou menores. Quanto maior for a tensão interfacial, maiores serão os tamanhos de partícula, pois a matéria orgânica tenderá a agrupar-se para diminuir a área de contato. Quanto menor a tensão interfacial, mais disperso fica o monômero e menores serão os tamanhos de partícula do polímero final.

Como forma de ilustrar a discussão anterior, para um determinada massa de óleo, é fácil descrever que:

$$V_o = \frac{M_o}{\rho} \quad (2.5.1)$$

onde  $V_o$  é o volume de fase oleosa,  $M_o$  é a massa de fase oleosa e  $\rho$  é a densidade da fase oleosa. Se  $N_p$  gotas de diâmetro  $d_p$  são formadas, então:

$$V_o = N_p \times V_p = N_p \times \frac{\pi \times d_p^3}{6} \quad (2.5.2)$$

onde  $V_p$  é o volume de uma gota.

A área total de interface pode ser então calculada na forma:

$$A = Np \times Ap = Np \times \pi \times dp^2 \quad (2.5.3)$$

Portanto, para uma massa fixa de óleo, a razão entre a área de interface e o volume da fase dispersa pode ser dada na forma:

$$\frac{A}{Vo} = \frac{6}{dp} \quad (2.5.4)$$

Vê-se, dessa forma, que a área específica de interface diminui com o aumento do tamanho característico das partículas. A energia total acumulada na interface pode ser então escrita na forma:

$$\frac{E}{Vo} = \frac{A \times \gamma}{Vo} = \frac{6 \times \gamma}{dp} \quad (2.5.5)$$

onde  $\gamma$  é a tensão interfacial ou energia acumulada por área de interface.

Não existe hoje meio eficaz de verificar como varia a tensão interfacial ao longo da reação. Contudo, existem tensiômetros precisos, capazes de caracterizar a tensão interfacial entre uma fase aquosa e orgânica de um sistema em repouso. Essas análises são fundamentais para a compreensão de sistemas heterogêneos de polimerização e devem ser realizadas antes das reações, sempre que for necessário modificar a concentração ou o tipo dos agentes de suspensão. Os principais tensiômetros encontrados no mercado são os tensiômetros do tipo gota pendente (tensiômetro de bolha), os de anel de *Du Nouy* (tensiômetro de anel) e os da placa de *Wilhelmy* (tensiômetro de placa) (MELO et al., 2009).

O tensiômetro de bolha consiste num aparato que observa a injeção gradativa de uma fase no seio da outra, de tal maneira que se forme gradativamente uma gota. Seu funcionamento é muito semelhante ao método da gota pendente, conhecido método para a determinação de tensões superficiais. No método da gota pendente emprega-se uma

vidraria especial, o estagmômetro (Figura 2.5.1), com o intuito de regular, por intermédio da quantidade de líquido, o tempo de formação da gota. Como a fase ao redor da gota é o ar atmosférico, a força que mantém a gota ligada ao restante do líquido presente na coluna é justamente a tensão superficial (CASTELLAN, 2003). Conforme se injeta o fluido, o tamanho da gota vai aumentando, bem como seu peso, até que a gota se desprende. No exato momento do desprendimento da gota, pode-se dizer que o peso dela é igual à tensão superficial que a mantinha ligada ao capilar. Dessa forma, o equacionamento matemático para o método da gota pendente fica:

$$m \times g = 2\pi R \times f \times \gamma \quad (2.5.6)$$

onde  $m$  é massa da gota, determinada após sua queda no recipiente de pesagem,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $2\pi R$  é a circunferência onde se concentra a tensão superficial (CASTELLAN, 2003),  $\gamma$  é a tensão superficial, e  $f$  é um fator de correção da fórmula usada devido às deformações no momento do desprendimento.

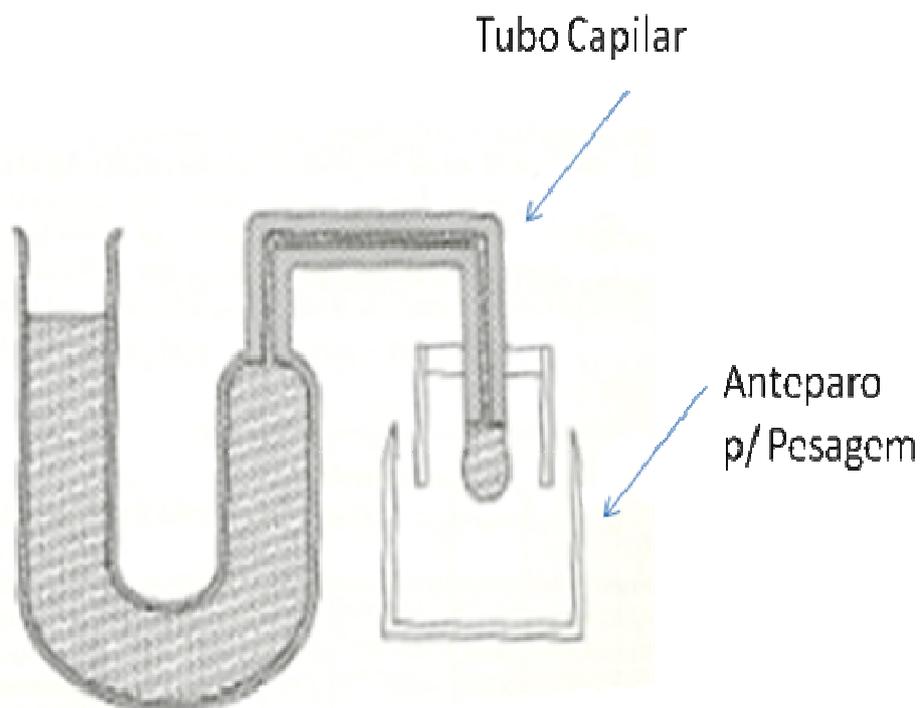


Figura 2.5.1 – Estagmômetro utilizado no método da gota pendente

A Figura 2.5.2 mostra alguns detalhes do capilar utilizado nesses experimentos.

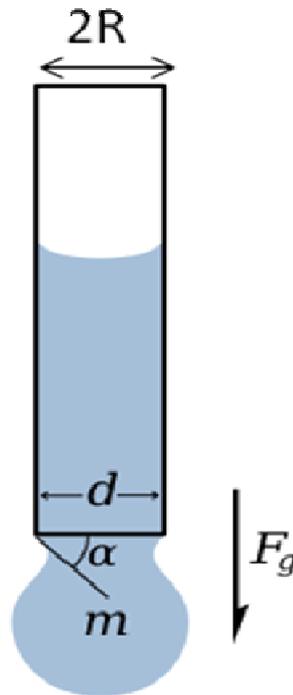


Figura 2.5.2 – Detalhamento da gota e do capilar no método da gota pendente

Conforme pode ser observado, a Figura 2.5.2 pode considerar ainda o ângulo de contato entre o capilar e a gota. Geralmente utilizam-se materiais que garantam um ângulo de contato igual a  $90^\circ$  entre o capilar e a água, de tal forma que a equação mostrada anteriormente possa ser utilizada sem perda significativa de exatidão. No entanto, os tensiômetros modernos consideram a existência desse ângulo, bem como outros fatores que tornam o equacionamento um pouco mais rebuscado que o apresentado anteriormente. Um detalhamento mais profundo da técnica utilizada em tensiômetros modernos pode ser visto em KRUSS DSA 100 (2005).

A Figura 2.5.3 mostra uma fotografia retirada por um tensiômetro do tipo gota pendente durante um ensaio de tensão interfacial no sistema estireno/água.

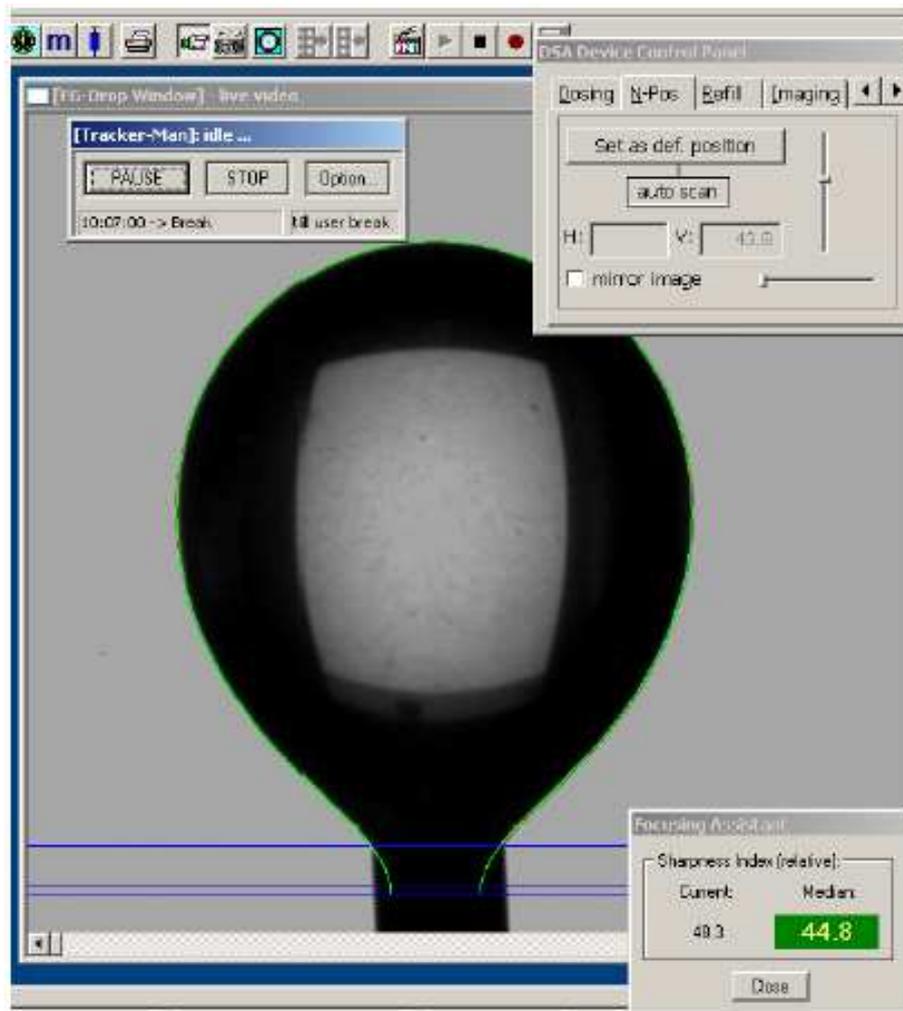


Figura 2.5.3 – Foto de uma gota de estireno em água obtida no tensiômetro de gota pendente (fonte: MELO et al., 2009)

Os tensiômetros de placa e de anel permitem a aferição tanto da tensão superficial quanto da tensão interfacial, por meio da verificação de variações do peso de um corpo de provas decorrentes do contato entre este e a superfície dos líquidos. O processo de aferição da tensão superficial ocorre da seguinte forma:

- i. Adiciona-se água a uma cubeta e desloca-se a cubeta até a proximidade da placa;
- ii. Promove-se lentamente o contato entre a superfície do líquido e o corpo de provas, detectando o ponto de profundidade zero;

- iii. Em seguida, o corpo de provas é imerso numa profundidade na qual se tenha certeza de que está completamente mergulhado e então trazido de volta para a posição de profundidade zero;
- iv. Nesse momento, surgem as forças de tensão superficial que dificultam a remoção do corpo de provas, causando variação de seu peso.
- v. A variação do peso da placa, resultado direto da tensão superficial do líquido, é justamente a variável medida nesse experimento. No caso do tensiômetro de placa, pode-se determinar a tensão superficial de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{F}{L \times \cos \psi} \quad (2.5.7)$$

onde  $\sigma$  é a tensão superficial,  $F$  é a força diferencial,  $L$  é a altura da placa e  $\psi$  é o ângulo de contato.

Para o tensiômetro do tipo anel, são ainda necessárias algumas correções para equacionamento do processo de medida já que existem ainda outros fatores que devem ser levados em consideração antes da medida (MELO et al., 2009). A maior complexidade do método encoraja o uso do tensiômetro de placa. Em ambos os casos, o ângulo de contato é controlado para ser idênticamente nulo (molhamento completo). Esse fator é alcançado através da utilização de corpos de prova feitos com materiais que apresentam alta energia de superfície, como por exemplo a liga platina-irídio (KRÜSS K100, 2005).

No caso da tensão interfacial entre dois líquidos, o equacionamento da medida é bastante parecido. Inicialmente, deve-se adicionar o fluido de menor densidade a uma cubeta, para que a variação de peso devida à tensão superficial deste possa ser aferida. Em seguida, deve-se utilizar outra cubeta, contendo o fluido mais denso, promover o contato entre este e a placa, e só depois adicionar o líquido de menor densidade já caracterizado. Após a adição do fluido menos denso, a variação de peso total na placa será resultado da tensão superficial dele mais a tensão interfacial entre os dois. Dessa forma, o programa desconta a variação de peso oriunda da tensão superficial do líquido de menor densidade, utilizando esse resultado como dado para determinar a tensão interfacial entre os dois fluidos estudados.

## 2.6 A VISCOSIDADE E SUA RELAÇÃO COM O ESTABILIZANTE

A viscosidade é a resistência que um determinado fluido oferece ao escoamento. O escoamento, por sua vez, é o resultado direto da aplicação de uma tensão cisalhante sobre a superfície de um fluido. Fluidos newtonianos são aqueles que reagem à uma tensão cisalhante segundo a equação de Newton da viscosidade, que para o escoamento unidimensional tem a forma:

$$\tau_{yx} = \mu \times \frac{du_x}{dy} \quad (2.6.1)$$

onde  $\tau_{yx}$  representa a tensão cisalhante que induz um gradiente de velocidade ao longo da direção  $y$  e o escoamento ao longo da direção  $x$ ,  $\mu$  a viscosidade absoluta (ou dinâmica) e  $\frac{du_x}{dy}$  é a variação de velocidade em relação à posição no eixo  $y$ . O termo

viscosidade cinemática, também muito utilizado, é definido pelo quociente  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ , onde

$\rho$  é a densidade do fluido. Exemplos de fluidos newtonianos incluem a maior parte dos líquidos simples como a água, óleo de cozinha, o azeite, o etanol e o estireno, utilizado como reagente principal da polimerização em suspensão.

É importante enfatizar que muitos fluidos apresentam comportamento não newtoniano como as macromoléculas em estado fundido (MELO et al., 2007). A viscosidade aparente de látexes, por exemplo, depende quase sempre da magnitude da tensão de cisalhamento (ou do gradiente de velocidades) imposta ao sistema. Os fluidos não-newtonianos podem ser classificados em dois grupos distintos: os que apresentam comportamento dependente do tempo e aqueles que apresentam comportamento independente do tempo (FOX et al., 2006). Exemplos de comportamento independente do tempo são apresentados no diagrama reológico da Figura 2.6.1. As equações de movimento considerando a tensão cisalhante aplicada nesses fluidos não-newtonianos podem ser vistas nas Equações 2.6.2, 2.6.3 e 2.6.4.

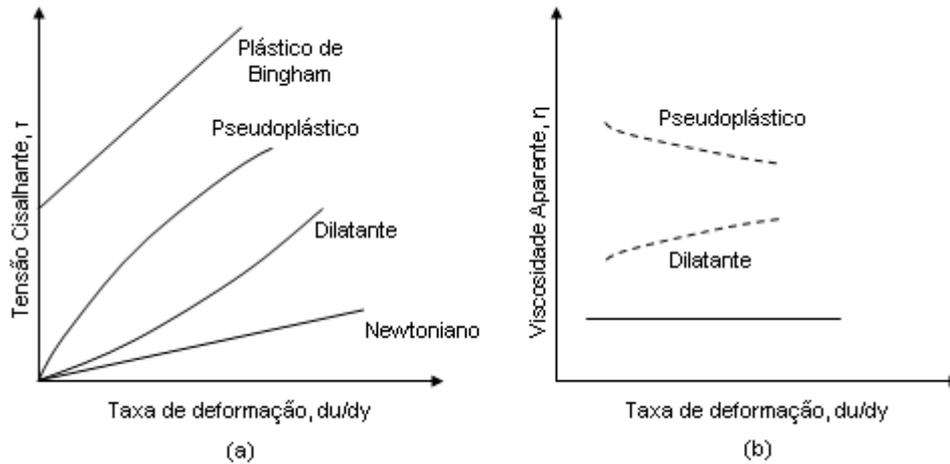


Figura 2.6.1 – (a) Tensão de cisalhamento,  $\tau$ , e (b) viscosidade aparente,  $\eta$ , como função da taxa de deformação para um escoamento unidimensional de vários fluidos não newtonianos

Numerosas equações empíricas têm sido propostas para modelar as relações observadas entre  $\tau_{yx}$  e  $du/dy$  para fluidos com comportamento independente do tempo. Para muitas aplicações da engenharia, essas relações podem ser adequadamente representadas pelo modelo exponencial, que para o escoamento unidimensional toma a forma (FOX et al., 2006):

$$\tau_{yx} = k \times \left( \frac{du_x}{dy} \right)^n \quad (2.6.2)$$

Na Equação (2.6.2), o expoente  $n$  é chamado de índice de comportamento do escoamento e o coeficiente  $k$  é o índice de consistência. Ressalta-se que a Equação (2.6.2) reduz-se à lei de Newton quando  $n=1$  e  $k=\mu$ . Um rearranjo pode ser feito na Equação (2.6.2) com o intuito de garantir que  $\tau_{yx}$  tenha o mesmo sinal de  $du/dy$  na seguinte forma (FOX et al., 2006):

$$\tau_{yx} = k \times \left( \frac{du_x}{dy} \right)^{n-1} \times \frac{du_x}{dy} = \eta \times \frac{du_x}{dy} \quad (2.6.3)$$

onde o termo  $\eta = k \times \left( \frac{du_x}{dy} \right)^{n-1}$  é a viscosidade aparente do fluido (FOX et al., 2006).

Nessa forma, a equação da viscosidade para fluidos não-newtonianos é semelhante àquela proposta para fluidos newtonianos (embora não seja constante e dependa das condições do escoamento). Os fluidos nos quais a viscosidade aparente decresce conforme a taxa de deformação cresce ( $\eta < 1$ ) são chamados de fluidos pseudoplásticos. Encontram-se nesse grupo algumas soluções poliméricas e as suspensões coloidais. Fluidos cujas viscosidades aparentes crescem conforme a taxa de deformação aumenta ( $\eta > 1$ ) são chamados fluidos dilatantes, sendo os principais exemplos as suspensões de amido e de areia.

Alguns fluidos apresentam ainda um comportamento diferenciado: até que uma dada tensão limítrofe,  $\tau_y$ , seja excedida, esses fluidos comportam-se como um sólido, sofrendo pequena deformação sem dar origem a um escoamento. Atingida essa tensão limítrofe, a relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação pode ser observada, segundo a equação:

$$\tau_{yx} = \tau_y + \mu_p \times \left( \frac{du_x}{dy} \right) \quad (2.6.4)$$

Esse tipo de fluido é chamado de fluido de Bringham. Suspensões de argila, fluidos de perfuração e a pasta dental são alguns exemplos de fluidos que exibem esse tipo de comportamento.

Fluidos poliméricos geralmente apresentam comportamento pseudoplástico ( $\eta < 1$ ) e suas viscosidades tendem a diminuir com o aumento da tensão cisalhante. Isso ocorre porque, quando submetidas a uma tensão cisalhante, as macromoléculas que compõem as cadeias poliméricas tendem a se orientar ao longo da direção do fluxo. Essa orientação das macromoléculas causa uma redução significativa no nível de emaranhamento das cadeias, diminuindo a resistência ao escoamento do material polimérico (LUCAS et al., 2001) até um valor mínimo, a partir do qual a viscosidade passa a ter comportamento independente do aumento da taxa de cisalhamento. A

contribuição do grau de orientação para a viscosidade diminui consideravelmente com a diluição; ou seja, o efeito da taxa de cisalhamento é bem menor em soluções poliméricas diluídas. Dessa forma, as soluções poliméricas diluídas comportam-se como fluidos Newtonianos (LUCAS et al., 2001).

A viscosidade de um sistema polimérico depende de diversos fatores, como a massa molar média, a taxa de cisalhamento, a temperatura e a natureza do solvente (MELO et al., 2007). À medida que a conversão aumenta, a viscosidade da fase dispersa também aumenta, resultando numa variação da taxa de quebra e de coalescência das gotas. Acima de um determinado nível de conversão, as gotas dispersas se aglomeram com maior intensidade e, em alguns casos, perde-se a estabilidade da suspensão (KONNO et al., 1982). Uma importante função do agente de suspensão é evitar que ocorra essa aglomeração ao longo da reação.

Devido ao comportamento variado das soluções poliméricas, o desenvolvimento de uma única equação fenomenológica para representar todos os comportamentos e efeitos possíveis sobre as propriedades das diferentes soluções não parece um objetivo viável. Por isso, os modelos usados para descrever a viscosidade e a tensão interfacial de soluções poliméricas são quase sempre empíricos. Alguns exemplos são a equação de Harkness (HARKNESS et al., 1982), usada para o cálculo da viscosidade da solução de poliestireno em estireno (CHEN et al., 1994), e de Maggioris (MAGGIORIS et al., 2000), usada para o cálculo da tensão interfacial entre as fases orgânica e aquosa, como funções da conversão de monômero.

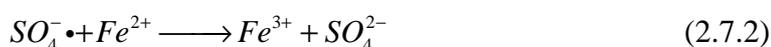
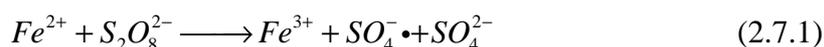
## 2.7 O PERSULFATO DE AMÔNIO

O persulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , é um forte agente oxidante. Trata-se de uma substância bastante solúvel em água, até mesmo a baixas temperaturas, utilizada como alternativa ao cloreto férrico em gravações de cobre e ao ácido crômico no preparo de soluções de limpeza de vidrarias. Sua dissolução em água é endotérmica (MARSHAL et al., 1891). O APS foi sintetizado primeiramente por Marshal, em 1891, através da eletrólise de solução de ácido sulfúrico diluído, misturada com sulfato de amônio (MASERE et al., 2000).

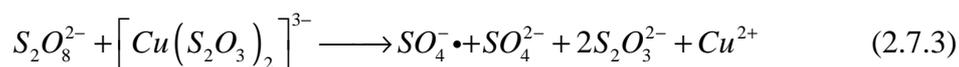
Na área de polímeros, o persulfato de amônio (APS) é geralmente empregado como iniciador radicalar em polimerizações em emulsão (DROSKE et al., 1995). Seu uso como iniciador radicalar deve-se aos radicais oriundos da reação de decomposição, que pode ocorrer por via química ou térmica e seu uso em emulsões justifica-se pela sua solubilidade em água (DROSKE et al., 1995). O uso do APS como iniciador em suspensões é bastante limitado devido à sua pouca solubilidade em monômeros orgânicos. Caso seja desejado o uso do APS como iniciador em suspensões, primeiramente deve-se solubilizá-lo em DMSO, a fim de aumentar sua solubilidade no monômero. Todavia, tal procedimento exige um cuidado especial no controle reacional devido à possibilidade de polimerização em massa, haja vista o curto tempo de meia-vida do radical quando dissolvido em DMSO e água ao mesmo tempo (MASERE et al., 2000).

### 2.7.1 Ativação Química do Persulfato à Temperatura Ambiente

Boa parte das propriedades químicas do persulfato de amônio são devidas ao ânion persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ). O ânion persulfato, que possui um potencial de redução de 2,01V, é um agente oxidante muito forte (LATIMER, 1952) e capaz de degradar uma série de compostos orgânicos. Na temperatura ambiente (20°C), a sua decomposição química ocorre espontaneamente na presença de um metal de transição utilizado como catalizador levando à formação do radical  $SO_4^{\cdot-}$ , o qual possui potencial de redução de 2,6V (EBERSON, 1987). A estequiometria da reação que envolve o ânion persulfato e o íon ferroso pode ser vista nas Equações (2.7.1) e (2.7.2).



Outros metais, como o cobre, a prata (HOUSE, 1962), o manganês, o cério (SKAR\_ZEWSKI, 1984) e o cobalto (LIANG et al., 2003), também podem ser utilizados na ativação do íon persulfato. No caso específico da ativação pelo ferro, é necessário um cuidado especial, já que a velocidade da reação apresentada na Equação (2.7.2) é muito superior à da reação (2.7.1) e pode levar ao esgotamento do radical formado. Nos demais casos, utilizam-se alguns agentes redutores para auxiliar no processo, como, por exemplo, o tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (LIANG et al., 2003; DROSKE et al., 1995). Nesses casos, primeiramente é observada a formação de um complexo, de caráter aniônico. Esse complexo reage com o íon persulfato, formando o radical livre desejado (LIANG et al., 2003). A Equação (2.7.3) mostra um exemplo de complexo formado com o cobre:



### 2.7.2 Persulfatos de Amônio Quaternários

Outros estudos relacionados ao uso do persulfato de amônio dizem respeito ao uso de persulfatos de amônio quaternários em reações de polimerização via frente de calor. Nesse caso, utiliza-se o cátion trialquil-amônio em substituição ao cátion amônio, que produz bolhas de gás ao longo da polimerização que afetam a velocidade de propagação das ondas de calor (MASERE et al., 2000), e aos cátions Sódio ( $\text{Na}^+$ ) ou ao Potássio ( $\text{K}^+$ ), que não formam bolhas, mas tornam o persulfato pouco solúvel no monômero (MASERE et al., 2000).

### 2.7.3 Uso do Persulfato de Amônio na Síntese de Polianilina

Outro exemplo de aplicação do APS em polimerizações está relacionado à síntese da polianilina, polímero com excelentes propriedades ópticas e elétricas. A polianilina

(PAN) é comumente sintetizada através da oxidação da anilina (An) pelo persulfato em solução ácida, conforme a reação:

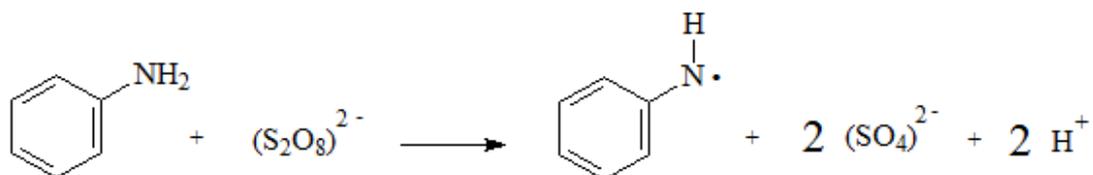


Figura 2.7.3.1 – Oxidação da anilina pelo persulfato

Segundo FONG et al.(1995), a oxidação da anilina pelo APS é mais lenta que a oxidação pela própria anilina em elevados graus de oxidação, devido a um longo período de indução observado durante a polimerização em solução da anilina. No entanto, esse período de indução pode ser eliminado pela adição de um oxidante auxiliar que seja capaz de produzir uma pequena quantidade de polianilina rapidamente e dar início à reação de forma mais rápida. Um exemplo de oxidante que pode ser adicionado é o íon  $\text{Ce}^{+4}$  (FONG et al., 1995).

#### 2.7.4 Uso do Persulfato de Potássio em Polimerizações

Outro persulfato também muito empregado em reações de polimerização em solução e emulsão é o Persulfato de Potássio (KPS). Na prática, seu uso é mais difundido que o do APS, de modo que vem sendo empregado na síntese de PS (CHOE et al., 2011), poli(acrilonitrila) (PAN) e poli(metilmetacrilato) (PMMA) (CHUNG et al., 2000) em emulsão. Em polimerizações em soluções merece destaque o uso do KPS para produção de poli(acrilamidas), poli(etileno-glicol) e seus copolímeros (XIAO et al., 1994).

Berkel et al.(2006) correlacionaram os efeitos dos diferentes componentes de uma emulsão na dissociação do persulfato na temperatura de 80°C, tendo concluído que o estireno promove o aumento a taxa de dissociação do KPS, enquanto o MMA tende a

diminuí-la. Outra conclusão também verificada foi que a presença de metais de transição acelera a decomposição do persulfato, resultado que apresenta certa relação com os estudos de FONG et al.(1995) apresentados anteriormente.

#### 2.7.5 Uso do Persulfato na Descontaminação de Solos e Lençóis Freáticos

Por ocasião da decomposição do grupo persulfato em fase aquosa dois radicais principais podem ser encontrados:  $SO_4^- \bullet$  e  $HO \bullet$  (OSMAN et al., 1986). Utilizando-se da técnica de ressonância paramagnética, COUTTENYE et. al. (2002) verificaram que em soluções de pH neutro ou ácido forma-se o radical  $SO_4^- \bullet$ , sendo o radical  $HO \bullet$  encontrado em soluções de pH maior que 12. Esses dois radicais apresentam uma grande capacidade de degradar compostos orgânicos de uma forma geral. Desse modo, estudos mostraram que o grupo persulfato, após ser termicamente ativado, foi capaz de degradar substâncias tóxicas como metil-terc-butil-éter (MTBE) (HUANG et al., 2002b), tri-cloro-etileno e 1,1,1-tri-cloro-etano (LIANG et al., 2003). Tais características, aliadas ao baixo custo do reagente, à elevada solubilidade em água e à produção de subprodutos não-tóxicos oriundos de sua decomposição, fazem do persulfato um dos principais produtos utilizados na descontaminação de solos e/ou de lençóis freáticos contaminados por compostos orgânicos (HUANG et al., 2005).

## 2.8 COMENTÁRIOS FINAIS

Como foi citada a utilização de diversos outros persulfatos em reações de polimerização, deve-se ressaltar que o APS é o mais barato entre eles. Além disso, o APS também apresenta valor de mercado bastante inferior à maioria dos estabilizantes tradicionais. Dessa forma, como não se sabe de que forma a adição desse composto no meio aquoso pode afetar o andamento da polimerização do estireno em suspensão ou as propriedades interfaciais da suspensão de estireno em água, o presente trabalho procura investigar essa lacuna existente na literatura técnica.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL

As reações de polimerização em batelada foram conduzidas no sistema experimental apresentado na Figura 3.1.1.

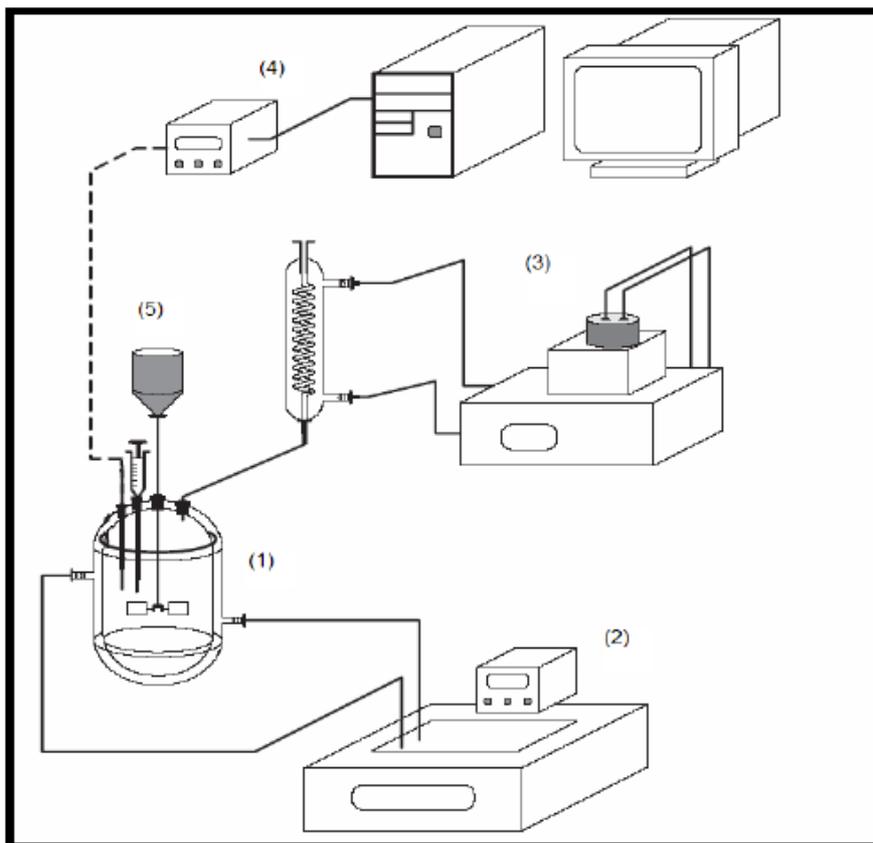


Figura 3.1.1 – Ilustração do módulo experimental

Os componentes do módulo experimental de reação estão descritos a seguir:

1. Reator de vidro borossilicato encamisado - (FGG Equipamentos Científicos, LTDA, São Paulo, Brasil) com capacidade de 1,0 L, usado como reator de polimerização. A tampa do reator é de aço inox com orifícios para retirada de amostras, introdução de agitador, termopar e condensador de refluxo. A tampa é presa ao reator por um anel de aço e a vedação entre a tampa e o reator é feita por um anel de borracha.

2. Banho termostático (Haake Phoenix, modelo 2 C25P, EUA) com controle de temperatura e bomba de recirculação. Usado para controle da temperatura do reator.

3. Banho termostático (Fisher Scientific, modelo Isotemp 2028, EUA) com controle de temperatura e bomba de recirculação. Usado para o resfriamento do condensador de refluxo tipo espiral, que evita a perda de monômero por evaporação durante a reação. O fluido refrigerante é constituído por uma mistura 1:1 (v/v) de água e etileno glicol.

4. Sistema de aquisição de dados, equipado com placa de aquisição de dados ICPDAS PCI-1002H, um microcomputador e um termopar do tipo J (Ecil, Rio de Janeiro, Brasil), usado para monitorar e controlar a temperatura.

5. Agitador mecânico (IKA, modelo Eurostar Power Control, Alemanha) equipado com impelidor de seis pás, usado para agitar o meio reacional. Algumas fotos do impelidor utilizado podem ser vistas nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3.



a)



b)

Figura 3.1.2 – Impelidor a) vista frontal b) vista superior

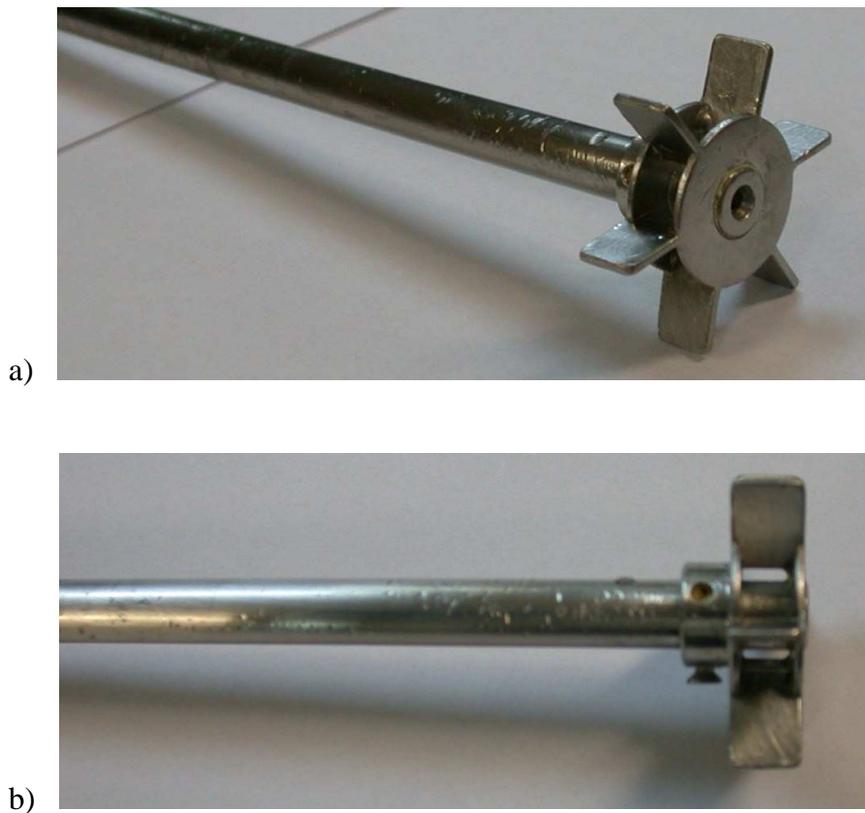


Figura 3.1.3 – Impelidor a) vista em perspectiva; b) vista lateral

### 3.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- Placa de agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizado para promover a homogeneização das soluções de agente de suspensão e soluções poliméricas.
- Balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA) com precisão de  $1,0 \times 10^{-4}$  g para pesagem de componentes das receitas de polimerização, amostras de GPC e reagentes para preparo de soluções.

- Estufa com recirculação de ar (QUIMIS, Brasil), usado para secagem de amostras.
- Estufa a vácuo (Precision, modelo 29, EUA), usada para secar amostras.
- Filtros de membrana porosa (Phenomenex, EUA), usados na preparação de amostras para análise por GPC.
- Microscópio óptico (Stereo Olympus modelo SZH10, Japão), usado para determinar a distribuição de tamanho de partícula com o auxílio do software PSDA (SOARES, 2007).
- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) (VE 2001 GPC SOLVENT/SAMPLE MODULE, UK) equipado com quatro colunas Ultrastyrigel e detector refratométrico VE 3580 RI.
- Analisador de tamanho de partícula (Beckman Coulter, modelo LS 13 320, EUA), usado para análises de tamanho de partícula.
- Material para filtração a vácuo – bomba de vácuo (QUIMIS modelo Q355D2, Brasil), *dewer* e *trap*, funil de Büchner, kitassato.
- Tensiômetro de placa K100 (Krüss, Alemanha), utilizado para fazer medidas de tensão superficial e interfacial do monômero e de soluções poliméricas com água e soluções de agente de suspensão.

### 3.3 REAGENTES

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Peróxido de Benzoíla (VETEC Química Fina São Paulo, SP, Brasil), usado como iniciador para as reações de polimerização via radicais livres. Apresenta teor de 25% de umidade.

- Poli(álcool vinílico) (PVA) (VETEC Química Fina São Paulo, SP, Brasil) usado como agente de suspensão nas reações de polimerização em suspensão. O grau de hidrólise é igual a 88% e o  $M_w$  é igual a 78000 g/mol.
- Estireno (NITRIFLEX Resinas S/A, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), usado como monômero e fornecido com grau de pureza mínimo de 99%. O monômero é estabilizado pelo inibidor terc-butilcatecol e foi usado como recebido.
- Tolueno (VETEC Química Fina, São Paulo, SP, Brasil), usado como solvente de limpeza dos materiais e equipamentos.
- Tetrahidrofurano (THF) (VETEC Química Fina, São Paulo, SP, Brasil), usado como fase móvel nas análises de GPC com grau de pureza HPLC e usado como recebido.
- Água destilada, usada como fase contínua nas reações de polimerização em suspensão e fluido de troca térmica.
- Etileno Glicol (VETEC Química Fina, São Paulo, SP, Brasil), usado como fluido de troca térmica nos banhos termostáticos.
- Hidroquinona (VETEC Química Fina, São Paulo, SP, Brasil), usada como inibidor da reação de polimerização quando adicionada às alíquotas retiradas durante a reação, com pureza mínima de 99% e usada como recebida.

### 3.4 PREPARO DOS REAGENTES PARA A POLIMERIZAÇÃO

Conforme discutido anteriormente, numa polimerização em suspensão do estireno, o polímero formado, PS, é solúvel no seu próprio monômero. Dessa forma, ao longo da reação coexistirão na fase orgânica: estireno, PS e o peróxido de benzofila, iniciador. A fase aquosa conterá o agente estabilizante nela dissolvido.

As receitas utilizadas nas reações podem ser vistas na Tabela 3.4.1. O preparo da fase orgânica não sofreu qualquer alteração ao longo dos experimentos. Dessa forma, utilizou-se um becher de 500 mL para que fosse pesada a massa de estireno a ser

empregada na reação (100g) e um vidro de relógio para pesar o iniciador peróxido de benzoíla (2g). O peróxido de benzoíla foi adicionado ao becher contendo o monômero e o sistema foi levado à agitação por meia hora, para melhor solubilização do iniciador. Além disso, foi utilizada uma rotação de 700 rpm.

Tabela 3.4.1 Receita utilizada nas polimerizações em suspensão

	Reação 1	Reação 2	Reação 3	Reação 4
Água Destilada	400g	400g	400g	400g
Estireno	100g	100g	100g	100g
Peróxido de Benzoíla	2g	2g	2g	2g
APS	$4,0 \times 10^{-4}$ g	0,8g	0,8g	0,8g
PVA	2,2g	0,8g	-	-
Rotação: 700 rpm				

Para o preparo da fase aquosa contendo 1ppm de APS, reação 1, utilizou-se a mesma solução preparada para os ensaios de tensão interfacial e superficial. O detalhamento da preparação dessa solução, via diluições sucessivas, pode ser visto na Seção 3.6.4. Para as demais reações, utilizou-se um vidro de relógio para pesar as massas de APS e PVA a serem utilizadas na reação. No caso das reações 1 e 2, ambos os estabilizantes foram adicionados a um becher contendo 400g de água destilada, tendo sido adicionado primeiramente o PVA, submetido à agitação de um dia para o outro devido ao seu elevado tempo de dissolução (de 4 a 5 horas ) a temperatura ambiente, e só depois o APS, misturado durante 30 min dividido à sua maior solubilidade. Nas demais reações, realizadas em ausência de PVA, o sistema foi submetido à agitação por apenas 30 minutos antes de dar início à reação. Todas as dissoluções foram realizadas à temperatura ambiente, com o intuito de preservar o APS antes do início da reação, ou seja, evitar uma ativação precoce do APS e com isso obter resultados diferentes daqueles esperados em função de sua adição ao sistema.

Como o intuito de analisar as propriedades do polímero formado ao longo do andamento da reação, alíquotas da fase dispersa foram coletadas a cada 30 minutos. A

essas alíquotas adicionavam-se 3mL de solução de hidroquinona, 10g/L, previamente preparada mediante a adição de 1g de hidroquinona e 100mL de água destilada.

### 3.5 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Uma vez preparados os reagentes, os mesmos eram transferidos para o reator, previamente pré-aquecido a 80°C, para dar início à reação. Dessa forma, transferia-se num primeiro momento a fase aquosa, já contendo o estabilizante dissolvido, para logo em seguida transferir a fase orgânica (monômero + iniciador). O tempo total de reação utilizado foi de 4 horas. Conforme dito anteriormente, alíquotas eram retiradas com auxílio de eppendorfes a cada 30 minutos, com o intuito de monitorar o andamento da reação. Essas alíquotas eram pesadas antes e depois da adição do inibidor e levadas à estufa (60°C), onde ficavam por dois dias e o monômero residual era evaporado, bem como a água. Após secas, essas mesmas alíquotas eram pesadas novamente com o intuito de verificar a variação de massa e estimar a conversão, conforme será visto na Seção 3.6.2. Essas mesmas alíquotas secas eram utilizadas nas análises de cromatografia de permeação em gel.

Ao final da reação, o polímero obtido era lavado com água destilada, com auxílio de um funil à vácuo. As pérolas eram levadas a estufa à vácuo com o intuito de retirar o excesso de água de lavagem. Uma vez seco, o polímero final era pesado e as pérolas eram utilizadas nas análises de micrografia óptica.

### 3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

Com o intuito de melhor caracterizar o produto obtido e de melhor identificar as propriedades dos reagentes utilizados nas reações de polimerização em suspensão, foram empregados alguns métodos analíticos como a micrografia óptica, a análise gravimétrica para a determinação da conversão, a cromatografia por exclusão por

tamanho e as análises de tensão superficial e interfacial. Nas seções 3.6.1, 3.6.2, 3.6.3 e 3.6.4 são apresentados breves estudos sobre cada um desses métodos.

### 3.6.1 Micrografia e PSDA

Com o intuito de verificar a morfologia das partículas e caracterizar a distribuição de tamanhos de partícula no final da reação de polimerização, utilizou-se o programa computacional PSDA 1.0 (SOARES & PINTO, 2007), desenvolvido no LMSCP/PEQ/COPPE, juntamente com as micrografias obtidas no microscópio binocular. Mediante calibração prévia das medidas apresentadas na tela do programa, o mesmo é capaz de medir com precisão os diâmetros das partículas apresentadas em uma foto obtida em microscópio. Dessa forma, selecionam-se aleatoriamente cerca de 300 partículas das imagens obtidas da análise de microscopia óptica, de tal forma que o software possa calcular os diâmetros das mesmas e gerar um banco de dados com os valores obtidos. Através desse banco de dados, o programa calcula o tamanho médio de partícula e a distribuição de tamanho de partícula.

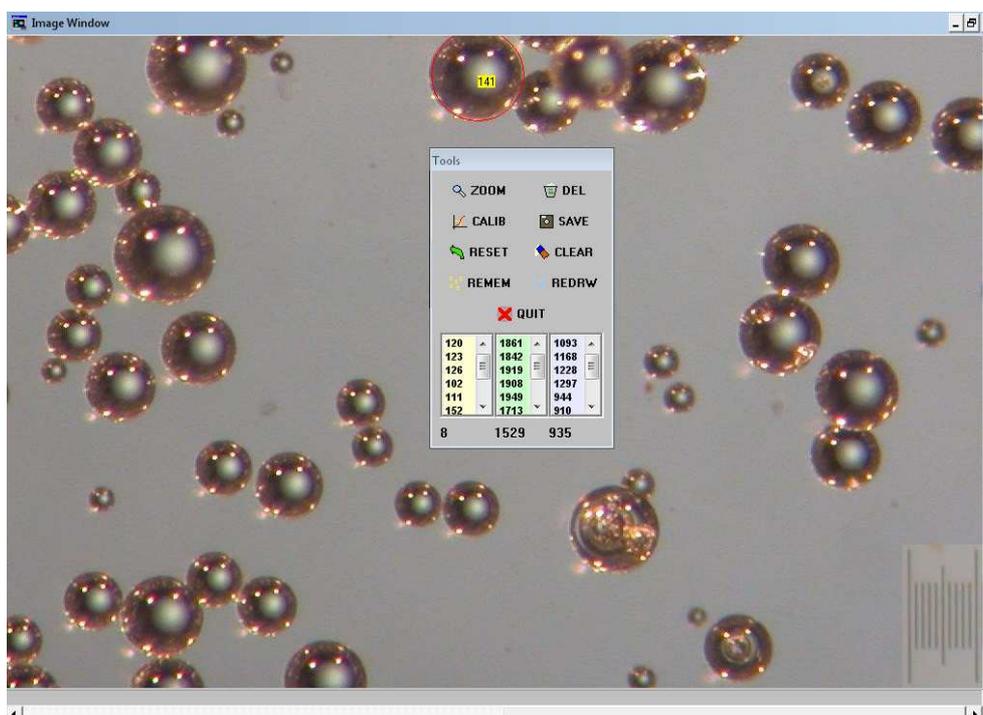


Figura 3.6.1 – Exemplo de análise de distribuição de tamanho de partícula com o PSDA

A Figura 3.6.1 mostra uma micrografia analisada com auxílio do software PSDA. Segundo Soares e Pinto o uso de ao menos 300 partículas já permite precisão maior que 95% para a avaliação da distribuição de tamanhos de partícula oriundos de polimerização em suspensão (SOARES & PINTO, 2007).

### 3.6.2 Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão

A conversão do monômero foi obtida por meio de análises gravimétricas. Amostras de 3mL foram retiradas do reator ao longo da polimerização com auxílio de eppendorfs. As amostras eram coletadas a cada 30 minutos e colocadas em pequenas cubetas feitas de papel alumínio, previamente pesadas a seco, juntamente com 0,2g de solução de hidroquinona (10g/L), utilizada como inibidor. Todo o sistema era pesado antes e após a adição de cada um dos componentes. A conversão pode ser calculada através da equação abaixo:

$$\chi_p = \frac{M_{cps} - (M_c + M_h)}{M_{pm}} \quad (3.6.1)$$

onde  $M_{cps}$  é a massa da cubeta com a amostra de polímero seco,  $M_c$  é a massa original da cubeta de alumínio seca,  $M_h$  é a massa de hidroquinona adicionada ao meio,  $M_{pm}$  é a massa de fase orgânica coletada no eppendorf (igual a  $M_{pm} = w \times M_a$ ) e  $\chi_p$  é a conversão do monômero, sendo  $w$  a fração de material orgânico da receita e  $M_a$  é a massa de amostra coletada.

As amostras obtidas eram secas a 70°C com auxílio da estufa com recirculação de ar, já descrita anteriormente. As amostras de polímero seco obtidas ao longo da reação eram levadas para análise de GPC.

Foi ainda utilizado um método gravimétrico direto (rendimento), para estimar a conversão da reação. Para isso, foram pesadas a massa do monômero inicial e a massa total do polímero obtido após a purificação dos produtos da reação. Tal método está

bastante sujeito a erros, mas pode ser bastante útil para interpretar alguns resultados, como será visto adiante.

### 3.6.3 Cromatografia por Exclusão por Tamanho

A cromatografia por exclusão de tamanho ou de permeação em gel é uma poderosa técnica de cromatografia, bastante utilizada para caracterizar as distribuições de massas molares de materiais poliméricos (SKOOG et al., 2006). A técnica consiste na utilização de colunas contendo recheios porosos, através dos quais as moléculas de soluto e de solvente podem se difundir. Os recheios geralmente consistem de sílica ou polímeros reticulados, formando uma rede de poros de diversos tamanhos. As moléculas pequenas presentes no solvente que constitui a fase móvel difundem-se a uma velocidade muito pequena, enquanto as moléculas maiores não penetram na rede porosa e permeiam a coluna de forma muito mais rápida, juntamente com a fase móvel (solvente adequado).

Dentre os principais recheios, destacam-se os hidrofílicos, empregados quando a fase móvel é a água, e os hidrofóbicos, empregados com solventes orgânicos apolares. É comum utilizar o termo filtração em gel para cromatografias baseadas em recheios hidrofílicos e o termo permeação em gel para cromatografias que empregam recheios hidrofóbicos. Dessa forma, a cromatografia de permeação em gel, ou GPC, nada mais é do que uma cromatografia por exclusão por tamanhos que utiliza um recheio hidrofóbico (SKOOG et al., 2006).

Uma importante aplicação da cromatografia de permeação em gel está na rápida determinação da massa molecular ou da distribuição das massas molares de polímeros ou macromoléculas. Para isso, basta fazer uma calibração rigorosa com o uso de padrões, cujas massas molares sejam conhecidas, a fim de correlacionar o tempo de eluição com a massa molar da partícula da forma mais correta possível.

Também é muito comum a aplicação da cromatografia por exclusão de tamanho em conjunto com outras técnicas como, por exemplo, o ultravioleta. Nesse caso, deve-se conhecer os valores esperados para a absorbância das espécies envolvidas quando puras

e utilizar o ultravioleta para identificar e quantificar a pureza da espécie obtida (SKOOG et al., 2006).

### 3.6.4 Ensaio de Tensão Superficial e Interfacial

Com o intuito de verificar o comportamento da reação de polimerização frente à adição do persulfato de amônio na fase aquosa, foram realizadas algumas análises de tensão interfacial. Para isso, foram utilizados o tensiômetro de placa modelo K100 - Krüss, estireno, água destilada, além de soluções aquosas contendo 1 ppm de APS, 100ppm de APS, 1000 ppm de APS, 2000 ppm de APS e algumas soluções contendo PVA.

O preparo das soluções diluídas de APS consistiu no preparo de uma solução concentrada (1000 ppm), seguida de diluição volumétrica, considerando a densidade das soluções sempre igual a  $1\text{g/cm}^3$ . Para o preparo da solução a 100 ppm de APS, adicionou-se uma alíquota de 10 mL da solução 1000 ppm a um balão volumétrico de 100 mL, que foi completado com água. No preparo da solução de APS a 1 ppm, diluiu-se 1 mL da solução de 100 ppm em um novo balão volumétrico de 100 mL. Também foram preparadas uma réplica da solução de 100 ppm e uma réplica da solução de 1 ppm a partir desta.

Um dos problemas encontrados ao longo dos experimentos estava relacionado à limpeza das cubetas e do sistema como um todo. Acredita-se que, por ocasião da limpeza, resquícios de detergente e/ou acetona possam ficar aderidos ao fundo das cubetas, reduzindo de forma significativa os valores obtidos para as tensões superficiais e interfaciais. Dessa forma, antes de cada análise de tensão interfacial, as cubetas eram devidamente lavadas com água em abundância e deixadas secar de cabeça para baixo, com intuito de evitar qualquer tipo de contaminação. Uma vez secas, fazia-se uma pré-aferição do sistema, por meio da análise de tensão superficial de substâncias cujas tensões superficiais já eram conhecidas. Inicialmente utilizou-se água destilada, cuja tensão superficial à temperatura ambiente é  $72\text{ mN/m}$  (WOHLFARTH et al., 1997). Com o passar do tempo, o sistema passou a ser calibrado com a própria amostra de estireno ( $34\text{ mN/m}$ ) (WOHLFARTH et al., 1997).

O principal objetivo perseguido pelas análises de tensão interfacial eram:

- i. verificar se a adição de APS ao sistema água-estireno gerava algum fenômeno de interface, diminuindo a tensão interfacial entre as duas fases envolvidas;
- ii. no caso da primeira hipótese ser positiva, comparar os resultados obtidos com os valores de tensão usuais encontrados quando se utiliza o PVA como estabilizante;
- iii. correlacionar os valores de tensão interfacial obtidos com a distribuição de tamanhos de partícula obtidos ao final das reações de polimerização.

Torna-se importante ressaltar que durante as análises de tensão interfacial entre o estireno e a água, sempre ocorre a transferência de massa entre uma fase e outra devido à pequena afinidade química existente entre essas substâncias. Dessa forma, o tempo observado para a estabilização das tensões interfaciais tende a ser superior ao tempo de estabilização das análises de tensão superficial. Da mesma forma, em virtude da adição de APS ou PVA à solução aquosa, observa-se um aumento ainda maior no tempo de estabilização das tensões. Em virtude da expectativa de comportamento variado ao longo das análises de tensão, inicialmente programava-se o tensiômetro para um tempo total de registro das tensões de 3000 s. Todavia, uma vez observada a estabilização do sistema em tempo inferior aos 3000 s, parava-se o registro considerando os valores observados até aquele período. Dessa forma, na apresentação de resultados pode ser que o leitor se pergunte por que uma diferença de tempos tão grande entre uma análise e outra. A explicação se deve ao tempo de estabilização do sistema que varia bastante a depender das substâncias envolvidas e das concentrações utilizadas em cada análise.

### 3.7 COMENTÁRIOS FINAIS

Quanto aos métodos analíticos empregados, pode-se dizer que os únicos métodos utilizados como forma de identificar as propriedades dos reagentes foram as tensões interfaciais e superficiais, tendo sido os demais métodos empregados na caracterização

do produto final da polimerização ou no acompanhamento da conversão ao longo da reação.

Do ponto de vista da reação de polimerização, merece destaque a substituição parcial do PVA pelo APS seguida da substituição total com o intuito de não comprometer a estabilidade da suspensão.

No que diz respeito ao preparo dos reagentes, destaca-se a necessidade de pré-solubilizar o PVA em água por pelo menos 4hs, fato que não se repete quando empregamos o APS (extremamente solúvel em água). Esse excesso de tempo necessário para a solubilização do PVA em água está relacionado ao grau de emaranhamento das macromoléculas poliméricas. A demora necessária para solubilização do polímero reflete o tempo necessário para o alinhamento das moléculas do PVA no sentido da tensão cisalhante aplicada pelo agitador magnético, ou seja, o tempo de solubilização reflete de certa forma o comportamento viscoso do PVA – comportamento pseudoplástico.

Finalmente, uma vez apresetados os métodos analíticos empregados, o sistema reacional e o preparo dos reagentes, o Capítulo 4 mostra os resultados obtidos ao longo do trabalho experimental.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 ENSAIOS DE TENSÃO INTERFACIAL E SUPERFICIAL

Os resultados das análises de tensão superficial e interfacial podem ser verificados nas Figuras 4.1.1 a 4.1.9:

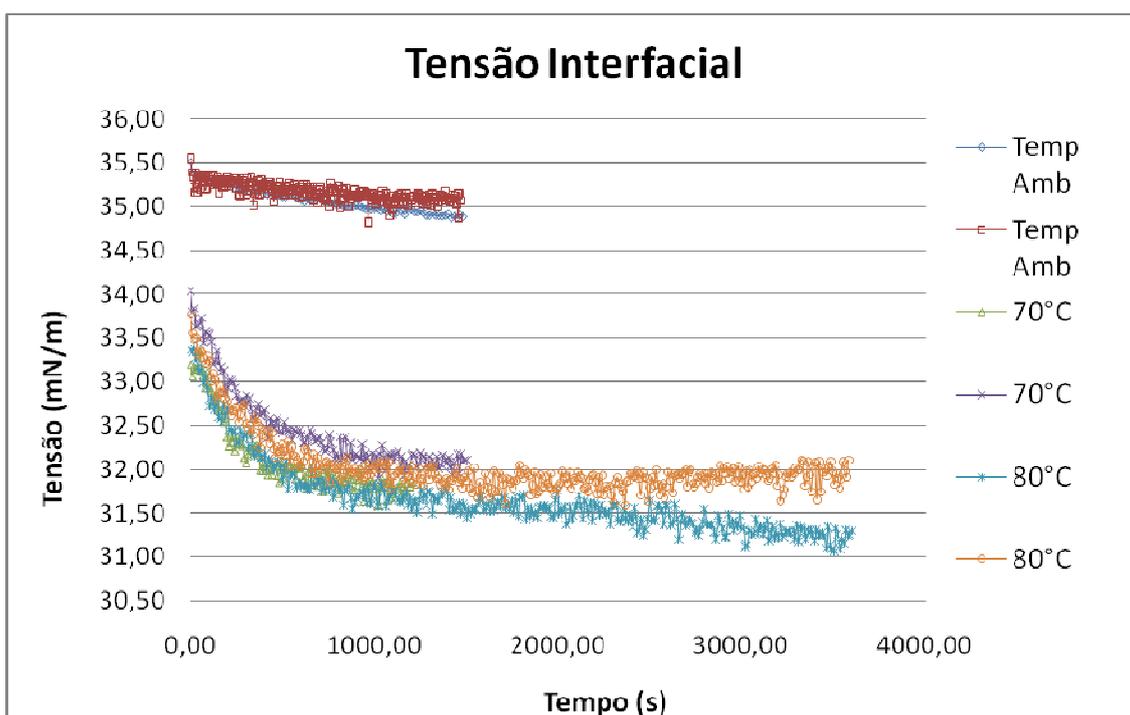


Figura 4.1.1 – Tensões interfaciais entre estireno e água

Conforme observado na Figura 4.1.1, foram registradas as tensões interfaciais para o sistema estireno/água na temperatura ambiente e nas temperaturas de 70°C e 80°C. As

temperaturas elevadas estão relacionadas às condições de reação. Os valores obtidos a temperatura ambiente, na faixa de 35 mN/m, com desvio de 0,3 mN/m, estão de acordo com os valores encontrados por Melo (MELO et al., 2007). Além disso, deve-se ressaltar que, conforme o esperado, o aumento da temperatura do sistema implicou na redução da tensão interfacial para um patamar em torno de 32 mN/m. A redução da tensão de interface com o aumento da temperatura deve-se à maior solubilidade de uma fase na outra (KRUSS K100, 2005).

Apesar da consistência dos resultados obtidos, constatou-se não ser possível atestar a redução da tensão interfacial com o aumento da temperatura de 70°C para 80°C, uma vez que o erro experimental é da ordem da diferença observada entre as tensões de interface para essas temperaturas. No entanto, deve-se ressaltar que o valor médio obtido de 32 mN/m também é bastante consistente com valores reportados na literatura (WOHLFARTH et al., 1997).

Os resultados de tensão interfacial mostram ainda que a temperatura exerce efeito pouco significativo na faixa de temperaturas considerada. Admitindo-se o comportamento linear, o efeito de temperatura é de ordem de -0,05 mN/m°C e não é suficiente para permitir a estabilização do meio reacional nas temperaturas usuais de polimerização.

As análises de tensão superficial realizadas com o estireno a 70°C e a 80°C apresentaram maior discrepância do que as análises de tensão interfacial. Conforme pode ser observado na Figura 4.1.2, a temperatura ambiente, a tensão superficial do estireno assume um valor muito próximo a 32 mN/m, mesmo valor verificado por VORONKOV (1952). A 70°C, observa-se um decréscimo da tensão superficial para 27,7 mN/m. Finalmente, a 80°C pode ser visto um resultado em torno de 27 mN/m e outro próximo a 26 mN/m, valores próximos aos 28,08 mN/m apresentados no trabalho de WOHLFARTH et al. (1997), uma compilação de vários estudos de tensão. Os resultados obtidos a 70 e 80 °C, quando comparados aos dados obtidos da literatura, mostram ser bastante difícil a quantificação dessa diferença de tensão para a faixa de temperatura em questão. Todavia, as diferenças encontradas nas análises realizadas à temperatura ambiente e às temperaturas de 70 e 80 °C, mostram haver uma nítida queda de tensão com o aumento da temperatura.

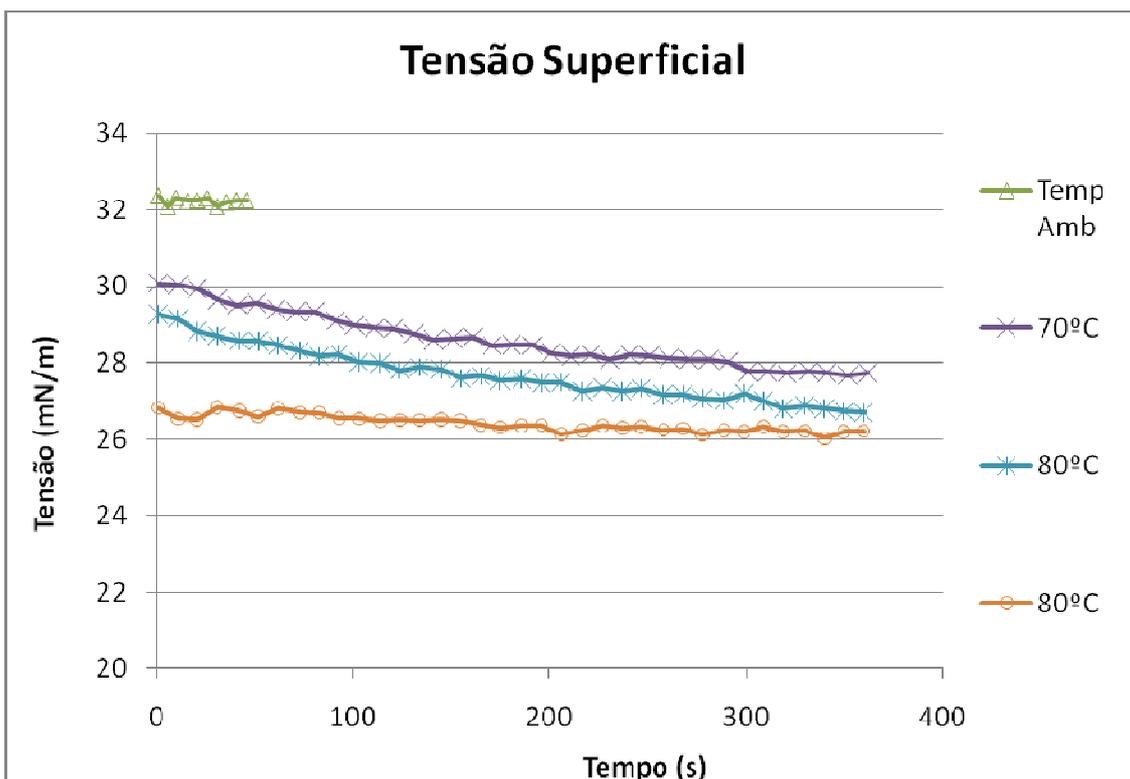


Figura 4.1.2 - Tensões superficiais do estireno

A Figura 4.1.2 mostra de forma inequívoca que a tensão superficial do estireno diminui com o aumento da temperatura, em função de maior volatilidade do monômero, à medida que a temperatura aumenta. Além disso, como no caso anterior, o efeito de temperatura é pouco significativo e da ordem de  $-0,1 \text{ mN/m}^\circ\text{C}$ .

Como as tensões superficiais e interfaciais mudam pouco na faixa de  $70^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ , optou-se por trabalhar apenas em duas temperaturas: a temperatura ambiente ( $\sim 24^\circ\text{C}$ ) e  $80^\circ\text{C}$ , temperatura a ser utilizada na polimerização do estireno em suspensão. A escolha da temperatura mais elevada para a reação deveu-se ao iniciador Peróxido de Benzoflora (BPO), cuja atividade é bastante reduzida quando passamos de  $80^\circ\text{C}$  para  $70^\circ\text{C}$  (MACHADO, 2000). Uma vez que já eram conhecidas as condições reacionais deve-se ressaltar que as análises a  $70^\circ\text{C}$  tinham por objetivo um melhor levantamento de dados para trabalhos futuros, principalmente devido à posterior adição de APS ao sistema. Um fator que favoreceu essa tentativa de trabalhar na temperatura de  $70^\circ\text{C}$  foi a inexistência de trabalhos semelhantes na literatura.

Para o caso das tensões de superfície da água, observaram-se valores médios de 72,5 mN/m a temperatura ambiente e de 65,5 mN/m, a 80°C, conforme pode ser observado na Figura 4.1.3. Tais resultados também se mostram bastante consistentes com os valores apresentados no trabalho de WOHLFARTH et al.(1997). JASPER (1972) reportou o valor de 72,15 mN/m para a tensão superficial da água a 25°C e de 64 mN/m a 80°C. Deve-se salientar que JASPER (1972) obteve o valor de 65,49 mN/m em análise realizada a 70°C, fato que ratifica a idéia de que o erro experimental da análise seja da mesma ordem de grandeza das diferenças de tensão obtidas pelo método em questão nessas duas faixas de temperatura.

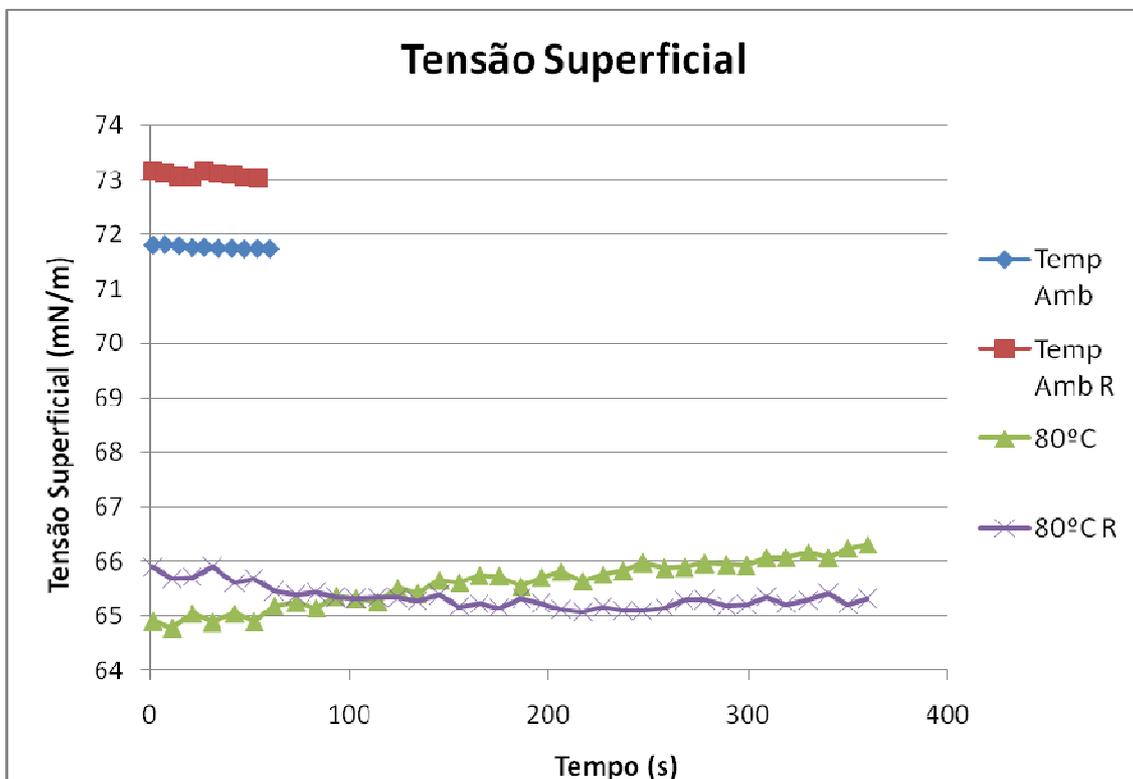


Figura 4.1.3 – Tensão superficial da água

Como no caso anterior, a tensão superficial cai com o aumento de temperaturas a uma taxa aproximada de -0,1 mN/m°C, em função do aumento da volatilidade da água, à medida que a temperatura aumenta. As Tabelas 4.1.1 e 4.1.2 resumem as informações apresentadas nas Figuras 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3.

Tabela 4.1.1 – Dados de tensão interfacial

Sistema	Tensão Interfacial (mN/m)
Estireno e Água	35
Estireno e Água a 70°C	32 ± 0,3
Estireno e Água a 80°C	31,5 ± 0,3

Tabela 4.1.2 – Dados de tensão superficial

Sistema	Tensão Superficial (mN/m)
Água Destilada a 24°C	72,5 ± 0,5
Água Destilada a 80°C	65,5 ± 0,5
Estireno a 24°C	32,5 ± 0,5
Estireno a 70°C	27,7 ± 0,5
Estireno a 80°C	26,5 ± 0,5

Uma vez verificada a consistência dos resultados obtidos com os sistemas padrões, novas análises foram feitas adicionando o APS à fase aquosa. Foram realizados tanto ensaios de tensão interfacial quanto de tensão superficial para diferentes concentrações de APS, tanto na temperatura ambiente quanto na temperatura de 80°C. A Figura 4.1.4 apresenta as tensões interfaciais medidas a temperatura ambiente com sistemas contendo estireno e soluções de APS a 1ppm, 100ppm e a 2000 ppm.

Conforme pode ser observado na Figura 4.1.4, na temperatura ambiente a concentração de APS pouco afeta a estabilidade da suspensão. A pequena redução em valor absoluto, embora seja da magnitude do erro experimental (cerca de 0,5 mN/m), é consistente. De acordo com a literatura, esperava-se um aumento nos valores de tensão interfacial por ocasião da adição do soluto (HARTLAND, 2004). Todavia esse aumento não foi verificado, o que reforça o argumento de que a presença do APS na fase aquosa tenha um efeito benéfico sobre a tensão interfacial do meio, conforme será visto mais adiante.

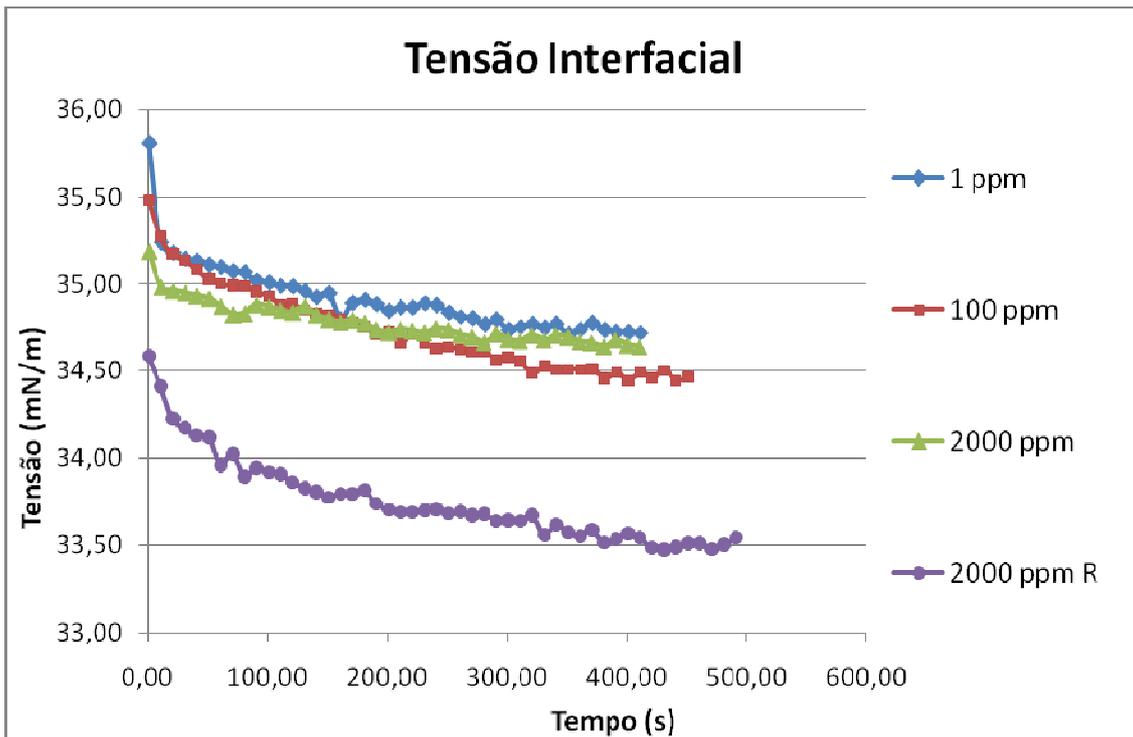


Figura 4.1.4 – Tensão Interfacial entre diferentes soluções de APS e Estireno à temperatura ambiente

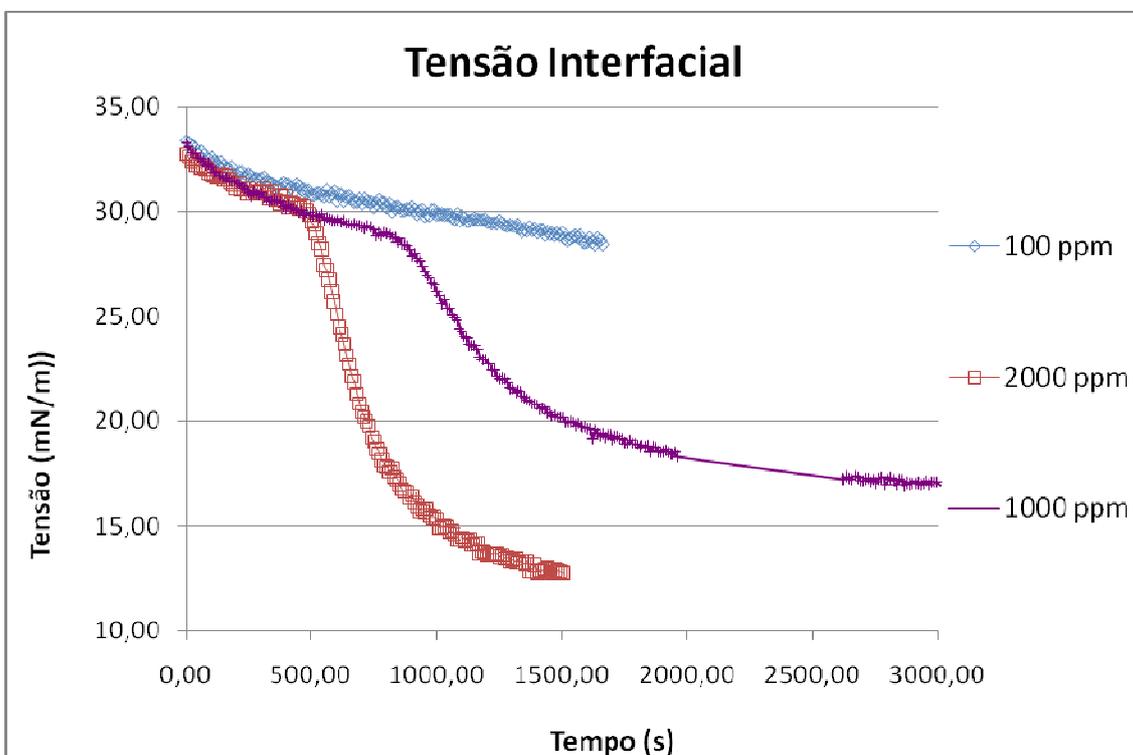
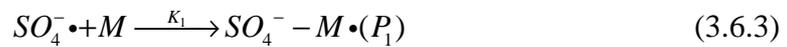


Figura 4.1.5 – Tensão interfacial entre diferentes soluções de APS e Estireno a 80°C

A Figura 4.1.5 apresenta os resultados obtidos para a adição de APS à fase aquosa, na temperatura de 80°C. Pode-se observar que em todos os casos avaliados a tensão interfacial do sistema água/estireno é bastante influenciada pela presença do APS. Para a solução aquosa de APS a 100 ppm, a estabilização da tensão não ocorre (mesmo após 30 minutos). Para a solução mais concentrada (2000 ppm), verifica-se uma forte tendência de queda do patamar da tensão interfacial a partir de 400 segundos da análise (cerca de 7 minutos). Todavia, após determinado período de tempo a tensão interfacial parece tender à estabilização em novo patamar (entre 10 e 13 mN/m). Esse resultado é extremamente importante, pois sabe-se que a tensão interfacial entre o estireno e a solução de PVA geralmente utilizada em reações de polimerização em suspensão varia na faixa de 5 mN/m (RAMIREZ et al., 2005). Dessa forma, o resultado aponta para o fato de ser possível conduzir a reação de polimerização em suspensão usando apenas APS como agente de suspensão. A tendência para estabilização de um novo patamar de tensão interfacial também foi verificada para a solução de 1000 ppm, onde a tensão se aproxima de um valor um pouco mais elevado, pouco acima de 15 mN/m, com transição mais suave. Dessa forma, espera-se que entre 100 ppm e 1000 ppm provavelmente exista uma concentração ótima a partir da qual possa ser observada essa mudança de comportamento entre a estabilização gradual observada na análise com solução de APS 100 ppm e a queda de patamar observada com as demais soluções.

É importante observar que o perfil dinâmico de variação da tensão interfacial do sistema estireno/água na presença de APS apresenta características muito distintas dos demais perfis de medição, conforme mostrado nas Figuras 4.1.1 a 4.1.5 e nas demais figuras apresentadas a seguir. Em primeiro lugar, existe um ponto crítico, deslocado para valores mais curtos de tempo, à medida que cresce a concentração de APS, a partir do qual observa-se forte redução dos valores medidos. Os tempos críticos são inversamente proporcionais à concentração de APS na faixa de concentrações de 1000 ppm a 2000 ppm, (variando entre 1000 e 500 s aproximadamente). Em segundo lugar, os valores de tensão interfacial não estabilizaram nos tempos de medição considerados, reduzindo continuamente com o tempo. Esses resultados parecem indicar que, com o decorrer do tempo, ocorre a formação continuada de tensoativos na fase aquosa possivelmente pela reação radicalar de estireno dissolvido na fase aquosa. A reação de polimerização do estireno na fase aquosa pode gerar cadeias anfóteras, com extremidade polar induzida pela presença dos fragmentos de iniciador.

A reação pode ser escrita na forma:



Estratégias similares têm sido usadas em sistemas de polimerização em emulsão para a produção in-situ de surfactantes (SOLARO et al., 2002).

É importante ressaltar que a análise foi repetida, utilizando-se um estireno de outro lote, embora de mesma fonte. A diferença entre os dois lotes é que o segundo lote, por algum motivo, continha uma maior quantidade de sólidos sobrenadantes e provavelmente menor grau de pureza do estireno, embora o fabricante afirmasse que ambos eram 99%. Ênfase maior não foi dada a essa diferença de tensões porque todas as reações foram realizadas com estireno do primeiro lote, podendo-se, dessa forma, garantir que os resultados obtidos não apresentavam qualquer tipo de relação com a origem do monômero. No entanto, os resultados comparativos são na Figura 4.1.6 como referência para trabalhos futuros, enfatizando a necessidade de utilização de um monômero com mesmas propriedades.

Pode-se observar na Figura 4.1.6 que, apesar da tensão interfacial entre a solução de APS (2000 ppm) e o estireno do segundo lote ter apresentado valores bastante inferiores aos valores verificados para o estireno do primeiro lote, o igual comportamento da tensão interfacial também merece destaque, indicando a consistência dos resultados obtidos anteriormente. Deve-se destacar, ainda, que o ponto crítico foi deslocado para valores um pouco superiores de tempo na análise envolvendo o estireno do segundo lote. Esse resultado também se mostra bastante consistente com a hipótese de uma reação de polimerização, uma vez que a presença de inibidores afeta o tempo de indução (SOLARO et al., 2002, HARTLAND, 2004).

A Figura 4.1.7 confirma a análise proposta na Figura 4.1.6, uma vez que a tensão superficial do estireno do segundo lote também é menor que a tensão superficial do estireno do primeiro lote.

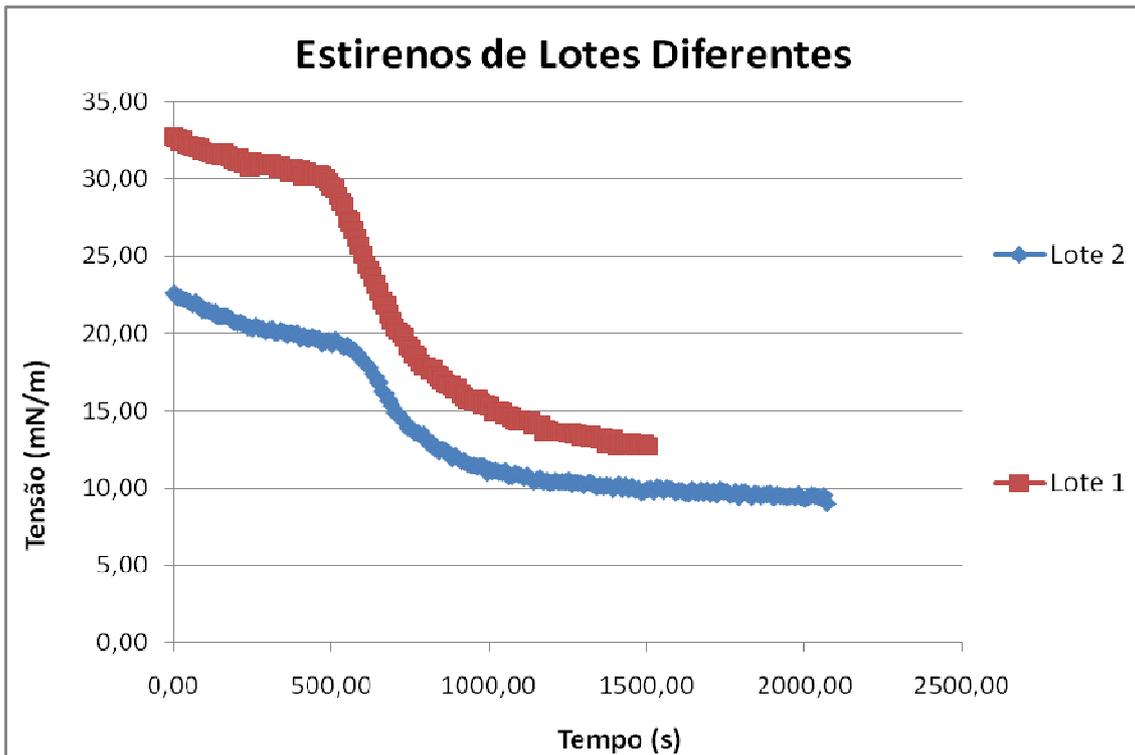


Figura 4.1.6 – Tensão interfacial entre solução aquosa contendo APS (2000 ppm) e estireno de diferentes lotes

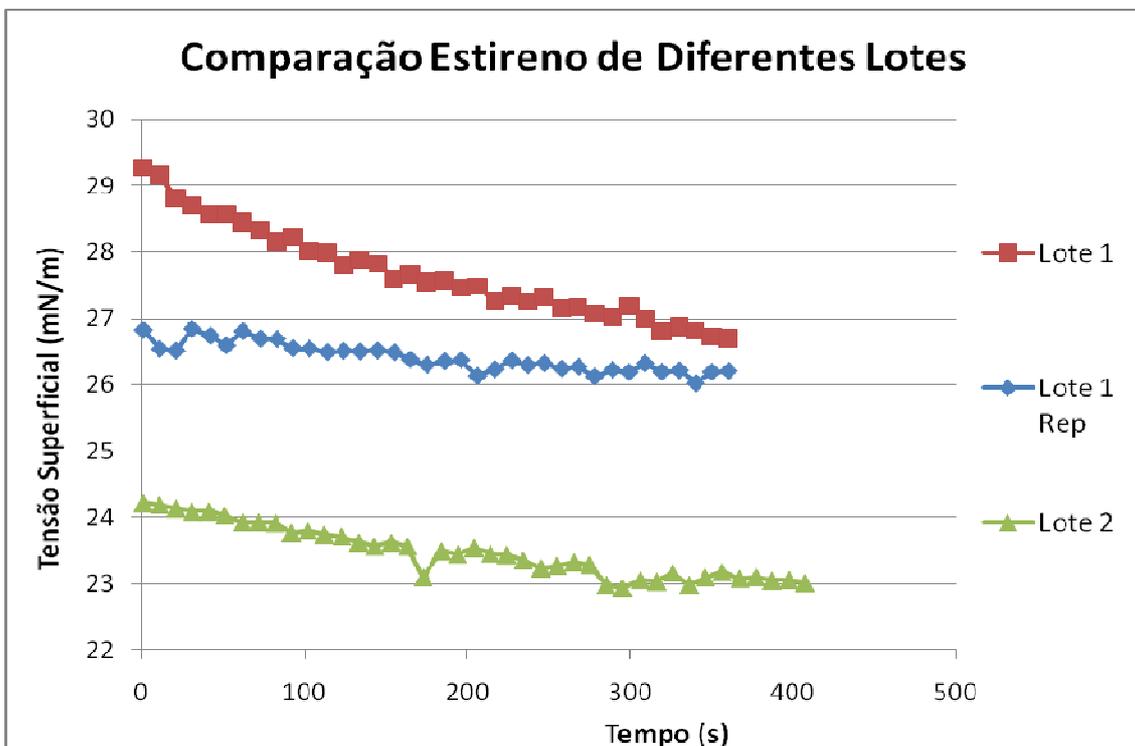


Figura 4.1.7 – Tensão superficial de estireno de diferentes lotes a 80°C

Essa diferença observada entre os dois diferentes lotes do monômero de mesma origem é um ponto particularmente importante nas reações de polimerização em suspensão uma vez que a presença de inibidores e contaminantes podem promover enormes variações de tensões interfaciais e, conseqüentemente, afetar de forma significativa as distribuições finais de tamanho de partícula. Tal efeito, que pode ter relevante importância prática, tem sido completamente negligenciado na literatura.

Contudo, uma vez que o estireno do segundo lote não foi utilizado em nenhuma das reações, nenhum pré-tratamento especial foi necessário. Entretanto, caso fosse necessária a utilização desse lote nas polimerizações, um pré-tratamento teria que ser feito com o intuito de garantir as mesmas propriedades finais do monômero. Um pré-tratamento comumente adotado é a destilação do estireno.

No que diz respeito à adição de APS à fase aquosa e a conseqüente diminuição da tensão interfacial observada, deve-se enfatizar que ao final das análises também foi observada uma mudança da coloração da fase aquosa, que passou de transparente para esbranquiçada e opaca, indicando, uma vez mais, uma provável reação química. A Figura 4.1.8 apresenta uma fotografia da cubeta empregada na análise, no final do processo de medição. É importante ressaltar que a modificação na coloração da fase aquosa só pôde ser observada nos experimentos que envolveram a adição do APS.

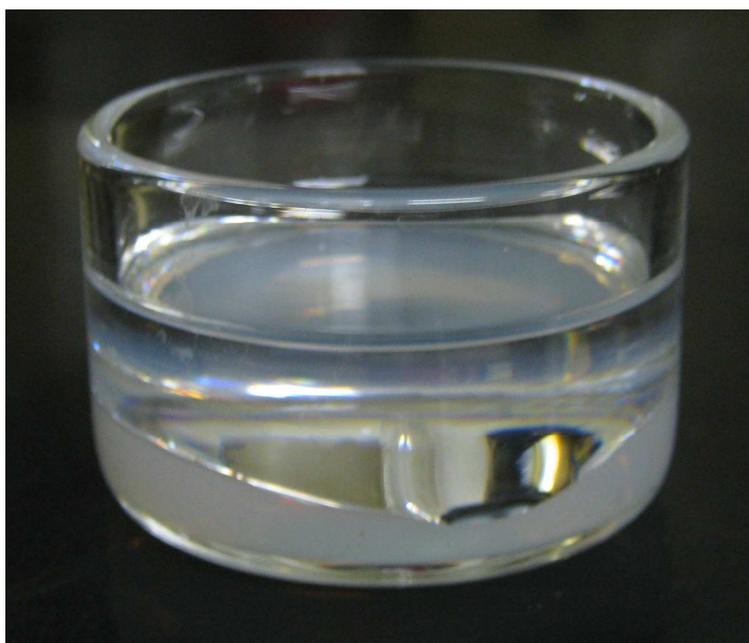


Figura 4.1.8 – Opacidade da fase aquosa (fase pesada) após tensão interfacial a 80°C

A Figura 4.1.9 apresenta as tensões interfaciais medidas a 80°C para sistemas contendo estireno e soluções aquosas de PVA e APS.

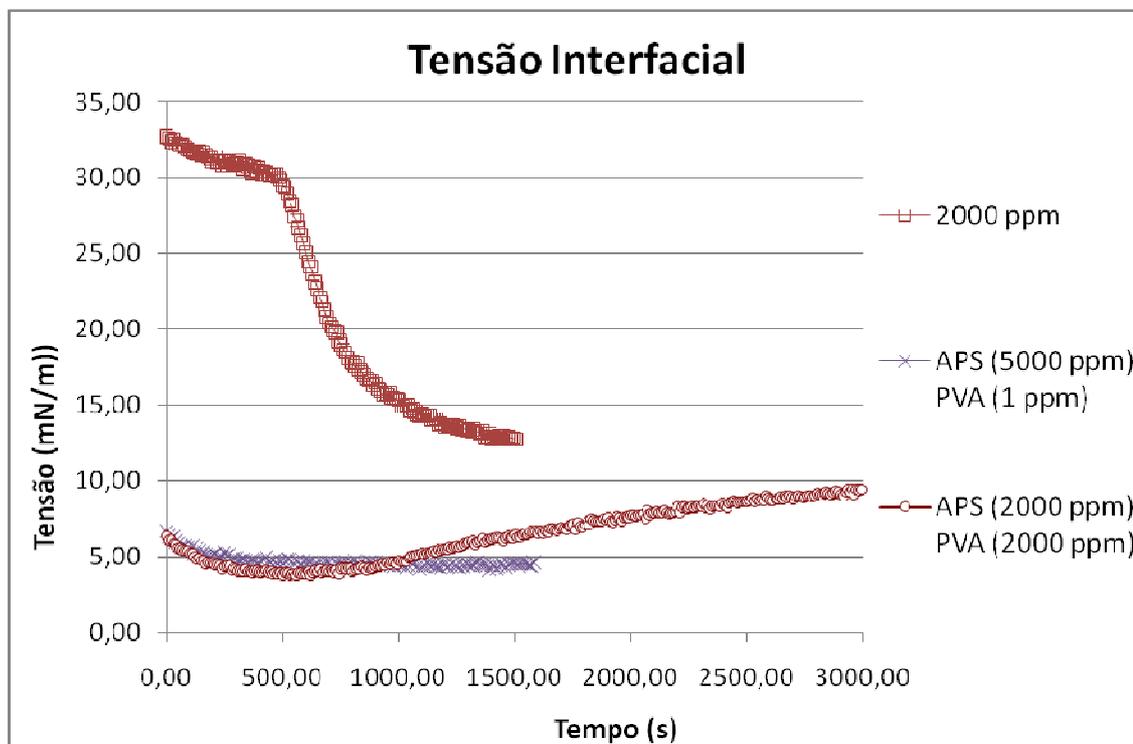


Figura 4.1.9 – Tensões interfaciais de sistemas contendo PVA.

Os resultados obtidos para a solução aquosa contendo PVA (5000 ppm) e APS (1ppm) apresentaram valores muito próximos dos valores encontrados na literatura (OLAYO et al., 1997, MELLO et al., 2007) para soluções isentas de APS confirmando que, em pequenas concentrações, os efeitos da adição do APS não podem ser percebidos. No entanto, o resultado obtido para a solução aquosa contendo APS (2000 ppm) e PVA, também a 2000 ppm, apresentou uma tendência inesperada de aumento na tensão verificada ao longo da análise.

A Figura 4.1.9 mostra de forma inequívoca que a presença de APS na fase aquosa modifica as propriedades de interface estireno/água, mesmo na presença do PVA. O aumento da tensão interfacial no caso em que o PVA e o APS são simultaneamente adicionados na água pode ter duas explicações possíveis: a) parte do PVA pode ter sido substituído pelo material surfactante produzido na fase aquosa, deslocando lentamente a

tensão interfacial para valores mais altos e, b) o PVA pode ter reagido com os radicais gerados na fase aquosa, gerando ramos enxertados de poliestireno e reduzindo a capacidade de estabilizar a interface. Segundo a literatura, o PVA pode participar de reações de polimeirização radiculares, gerando polímeros de enxerto (MISRA et al., 2004).

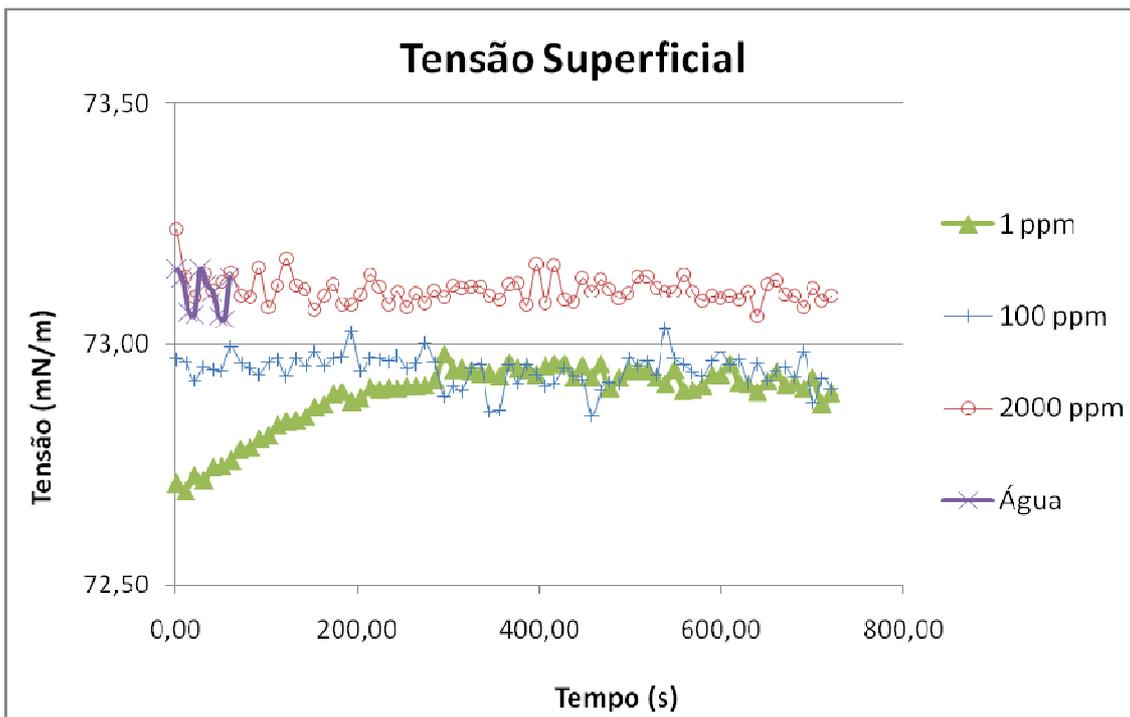


Figura 4.1.10 – Tensões superficiais para soluções de APS (temperatura ambiente)

A Figura 4.1.10 apresenta as tensões superficiais medidas à temperatura ambiente das diferentes soluções aquosas de APS utilizadas. Conforme pode ser observado, a adição de APS pouca afeta a tensão superficial da água à temperatura ambiente. Todos os valores medidos encontram-se muito próximos do valor experimental obtido para a tensão superficial da água a temperatura ambiente, igual a  $72,5 \pm 0,5$  mN/m. Portanto, parece claro que a presença do estireno é fundamental para que se observem os efeitos relatados nos parágrafos anteriores, reforçando a hipótese de que ocorre uma reação na fase aquosa.

A Figura 4.1.11 apresenta as tensões superficiais medidas, a 80°C, para as soluções de APS 1000 ppm e 2000 ppm e da solução contendo APS e PVA (ambos a 2000 ppm). Novamente pode ser constatado que, mesmo a 80 °C, a adição de APS em nada afetou a tensão superficial característica da água. Dessa forma, conclui-se que a diminuição dos valores de tensão interfacial observadas nas análises a 80 °C entre o estireno e as soluções aquosas de APS indica a ocorrência de um nítido fenômeno de interface que está acontecendo por ocasião da interação do APS com o estireno presente na fase aquosa.

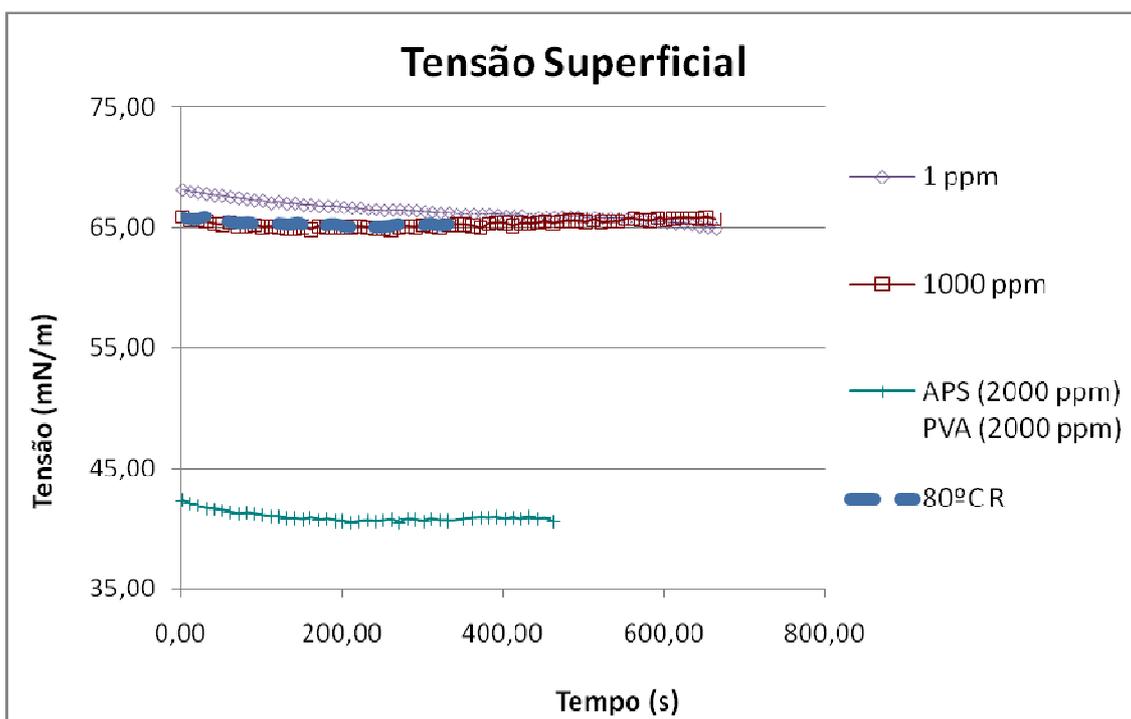


Figura 4.1.11 – Tensões superficiais de soluções de APS a 80°C

## 4.2 POLIMERIZAÇÕES ENVOLVENDO O PERSULFATO DE AMÔNIO

Foram realizadas algumas reações de polimerização de estireno em suspensão contendo diferentes teores de APS e de PVA. As receitas utilizadas foram apresentadas na tabela 3.4.1. Ressalta-se que não houve variação de qualquer outro parâmetro de operação, que não aqueles relacionados à estabilidade da polimerização. Foram utilizados 400 g de água, 100 g de estireno, 2 g de iniciador (Peróxido de Benzoíla) e

700 rpm de velocidade de agitação. A temperatura de reação utilizada foi de 80°C, em coerência com as análises de tensão. A fim de proporcionar uma melhor análise dos resultados das reações, os mesmos foram divididos em blocos de distribuição de tamanhos de partícula, conversão e massas molares médias/índices de polidispersão.

#### 4.2.1 Distribuição de Tamanhos de Partícula

##### a) Reação 1 – Uso de PVA (5000 ppm) e APS(1 ppm) como estabilizantes

A primeira reação realizada envolveu a adição de 2,2 g de PVA a 400 g de solução 1 ppm de APS, com o intuito de verificar se a adição de pequeno teor de APS afetaria de alguma forma o resultado da reação. Observou-se que a adição de pequeno teor de APS não exerceu qualquer tipo de efeito sobre o controle reacional, sobre a morfologia ou sobre o tamanho das pérolas quando observadas ao microscópio óptico. A Figura 4.2.1.1 mostra uma micrografia óptica do polímero obtido ao final da reação 1.

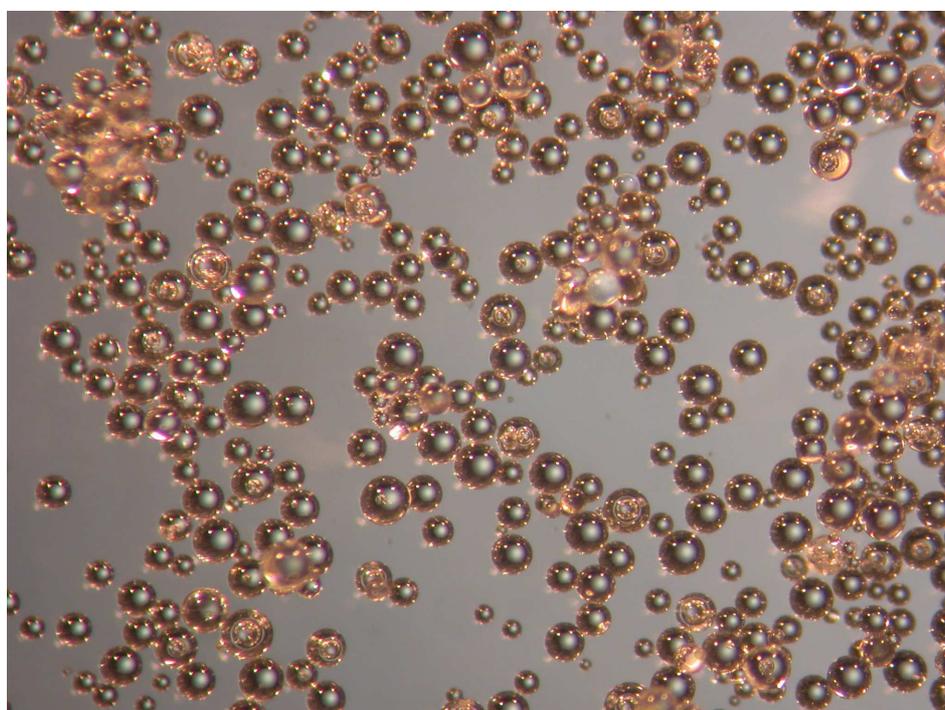


Figura 4.2.1.1 – Micrografia do polímero obtido na reação envolvendo APS (1 ppm) e PVA (5000 ppm)

As Figuras 4.2.1.2 e 4.2.1.3 mostram as curvas de distribuições de tamanhos de partícula obtidas com o software PSDA.

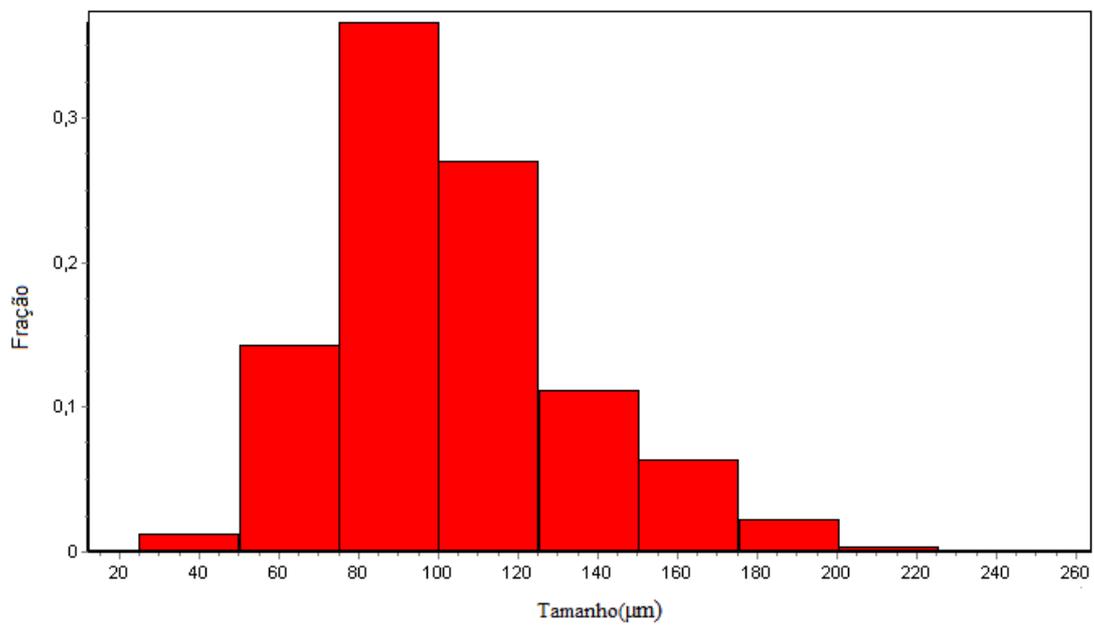


Figura 4.2.1.2 – Distribuição dos tamanhos de partícula para sistema envolvendo PVA (5000 ppm) e APS (1ppm)

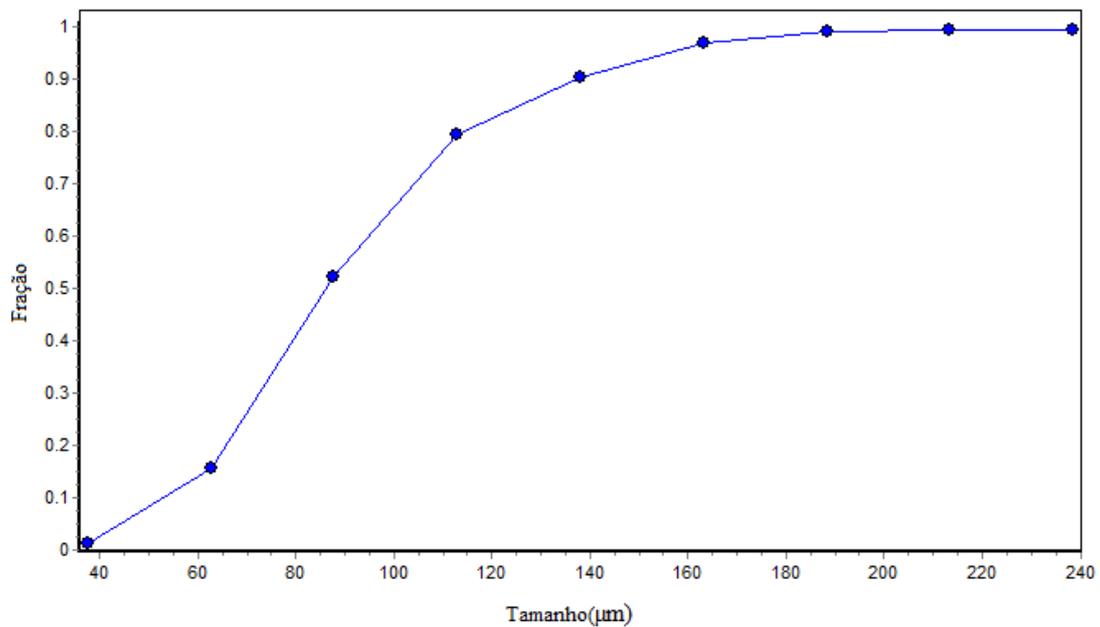


Figura 4.2.1.3 – Distribuição acumulada dos tamanhos de partícula para sistemas envolvendo PVA (5000 ppm) e APS (1ppm)

Conforme pode ser observado nas Figuras 4.2.1.2 e 4.2.1.3 o uso do PVA na concentração de 5000 ppm e de apenas 1 ppm de APS resultou numa distribuição de tamanhos de partícula concentrada na faixa entre 80 e 120  $\mu\text{m}$ , valores muito próximos aos apresentados por Melo (MELO et al., 2007) em seu trabalho sobre incorporação de poliestireno para reciclagem. A distribuição acumulada mostra que 75% das partículas apresentam tamanho entre 60 e 120  $\mu\text{m}$ , o que revela uma certa tendência do PVA de gerar uma distribuição de tamanhos de partícula desuniforme. Nessas condições, o valor médio de tamanhos obtido foi igual a 103,25  $\mu\text{m}$ , com desvio padrão de 31,33 e um índice de polidispersão igual a 1,09.

#### b) Reação 2 – Uso de PVA (2000 ppm) e APS (2000 ppm) como Estabilizantes

A segunda reação, envolveu a adição de 0,8 g de PVA e 0,8 g de APS a 400 g de Água Destilada, resultando numa fase aquosa com concentrações de 2000 ppm de PVA e 2000 ppm de APS. Nessas condições, a adição de APS se mostrou fundamental para garantir a estabilidade da reação, já que a reação conduzida com apenas 2000 ppm de PVA resulta na aglomeração completa da reação (MELO et al., 2007). Portanto, fica claro que a adição de APS contribui com a estabilização da reação.

Com o intuito de determinar o tamanho de partícula do polímero obtido na reação foram realizadas micrografias ópticas. A Figura 4.2.1.4 mostra uma micrografia. As figuras 4.2.1.5 e 4.2.1.6 mostram as distribuições de tamanhos de partícula e a distribuição acumulada dos tamanhos.

Deve-se ressaltar que no canto esquerdo superior da Figura 4.2.1.4 pode ser vista uma régua. Tal régua foi a mesma utilizada como referência para a determinação do tamanho de partículas. A distância apresentada corresponde a 100  $\mu\text{m}$ . Dessa forma, pode-se observar que a distribuição de tamanhos das partículas de poliestireno obtidas gira nitidamente em torno desse valor, demonstrando coerência com os resultados apresentados na Figuras 4.2.1.5 e 4.2.1.6.

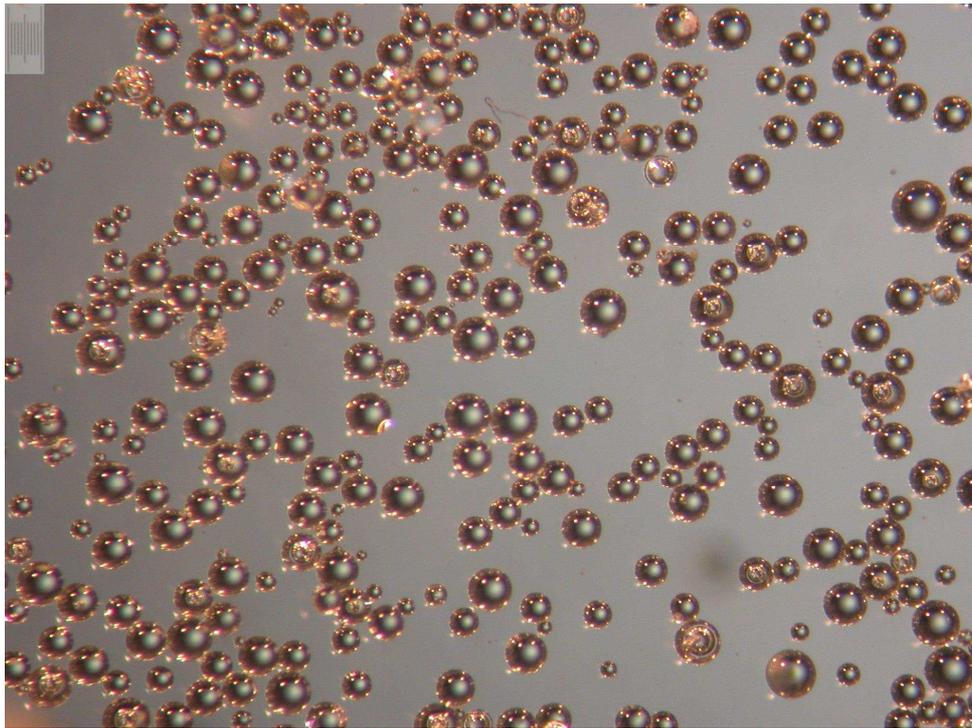


Figura 4.2.1.4 – Micrografia do polímero obtido na reação envolvendo APS e PVA (ambos a 2000 ppm)

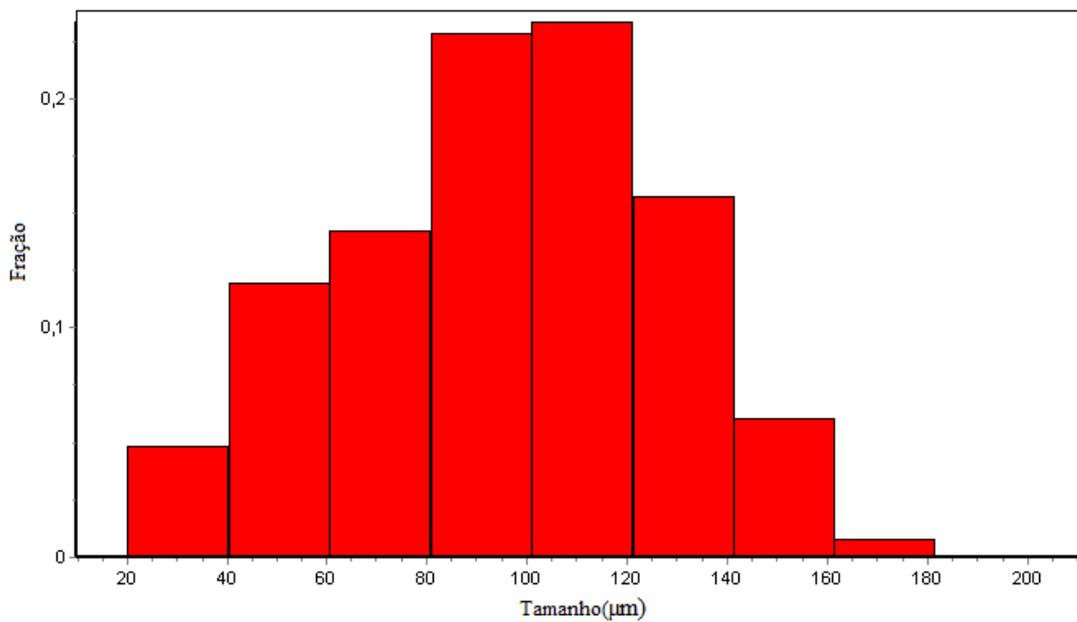


Figura 4.2.1.5 – Distribuição dos tamanhos de partícula para sistemas envolvendo APS e PVA (ambos a 2000 ppm)

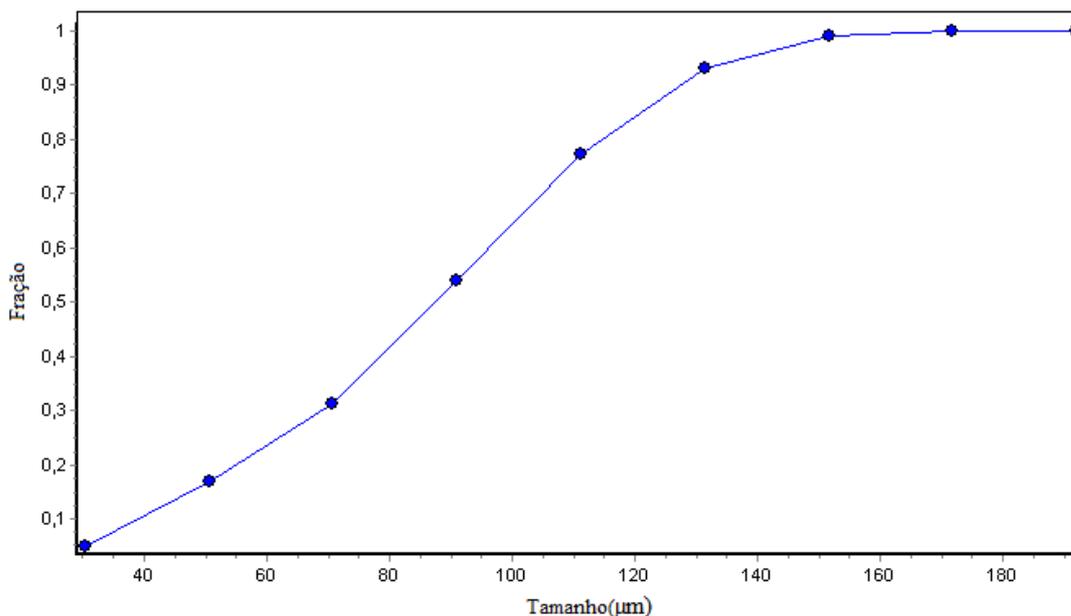


Figura 4.2.1.6 – Distribuição acumulada dos tamanhos de partícula para sistemas envolvendo APS e PVA (ambos a 2000 ppm)

Comparativamente à reação 1 pode-se observar que houve um maior número de partículas na faixa entre 20 e 60  $\mu\text{m}$ , acompanhada por uma redução do número de partículas entre 80 e 120  $\mu\text{m}$ . Todavia, a quantidade de partículas de diâmetro superior a 130  $\mu\text{m}$  foi reduzida de 15% para 10%. Esse resultado mostra que a redução da quantidade de PVA, juntamente com a adição de considerável quantidade de APS, manteve a distribuição de partículas dentro da mesma faixa anterior, embora tenha gerado uma distribuição de tamanhos mais uniforme na faixa entre 60 e 120  $\mu\text{m}$ . Esse resultado pode ser considerado muito bom do ponto de vista prático. Nessas condições, o diâmetro médio de partículas foi igual a 96,39  $\mu\text{m}$ , com desvio padrão de 31,82 e índice de polidispersão 1,11.

c) Reações 3 e 4 – Uso de APS (2000 ppm) como Estabilizador (sem PVA)

Haja vista o bom resultado obtido com a redução do teor de PVA e adição de APS, optou-se por realizar a reação em total ausência de PVA. Tanto na reação 3 quanto na

reação 4 foram empregadas soluções aquosas contendo 2000 ppm de APS. Pela primeira vez no laboratório do LMSCP, foi possível obter poliestireno em suspensão em sistema isento de PVA. A reação foi muito bem sucedida, embora os tamanhos de partícula tenham sido deslocados para valores bem maiores que os valores usuais.

A Figura 4.2.1.7 mostra uma micrografia óptica das partículas obtidas; nitidamente maiores e mais opacas que as obtidas em sistema com PVA. As partículas apresentam a morfologia esférica característica das reações de polimerização em suspensão. A opacidade de superfície pode resultar do aumento dos diâmetros ou de modificação dela. A régua é apresentada no canto inferior esquerdo e mostra que os tamanhos de partículas encontram-se bem superiores aos 100  $\mu\text{m}$  por ela representado.

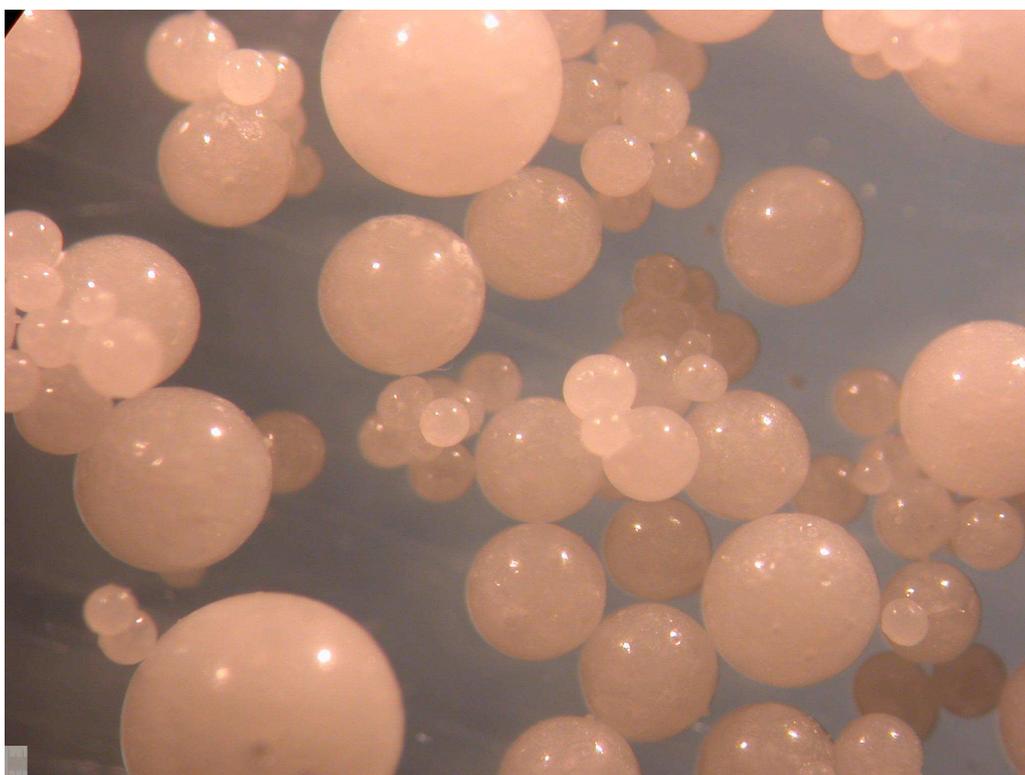


Figura 4.2.1.7 – Foto do polímero obtido na reação sem PVA.

As Figuras 4.2.1.8 e 4.2.1.9 mostram a distribuição de tamanho de partícula dos polímeros obtidos nas reações 3 e 4.

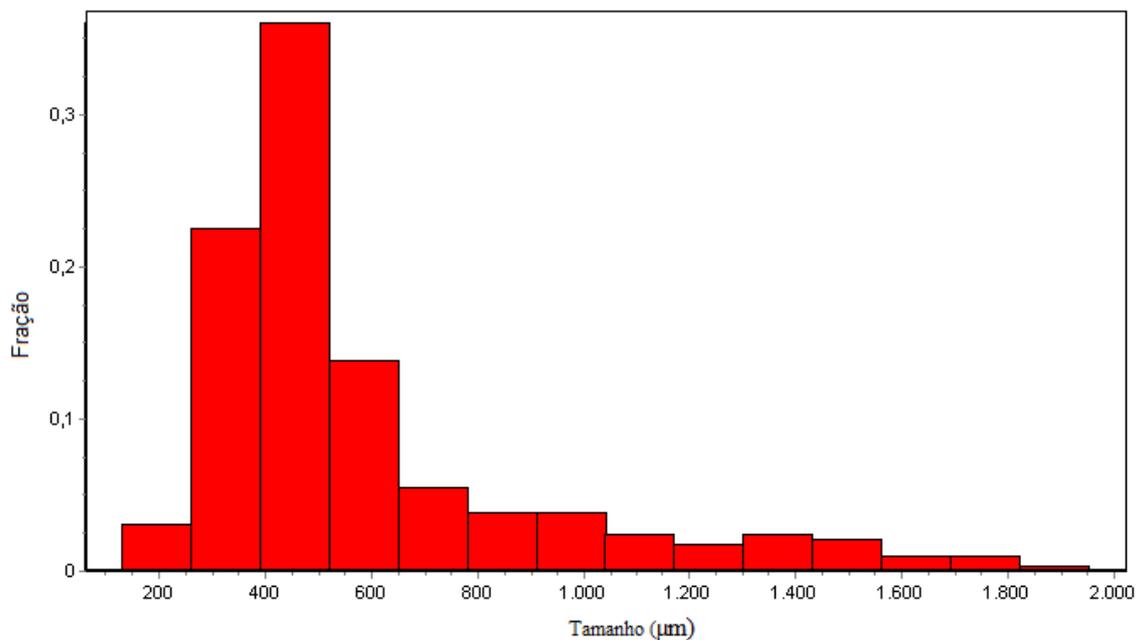


Figura 4.2.1.8 – Distribuição de tamanho de partículas da reação 3 (sem PVA)

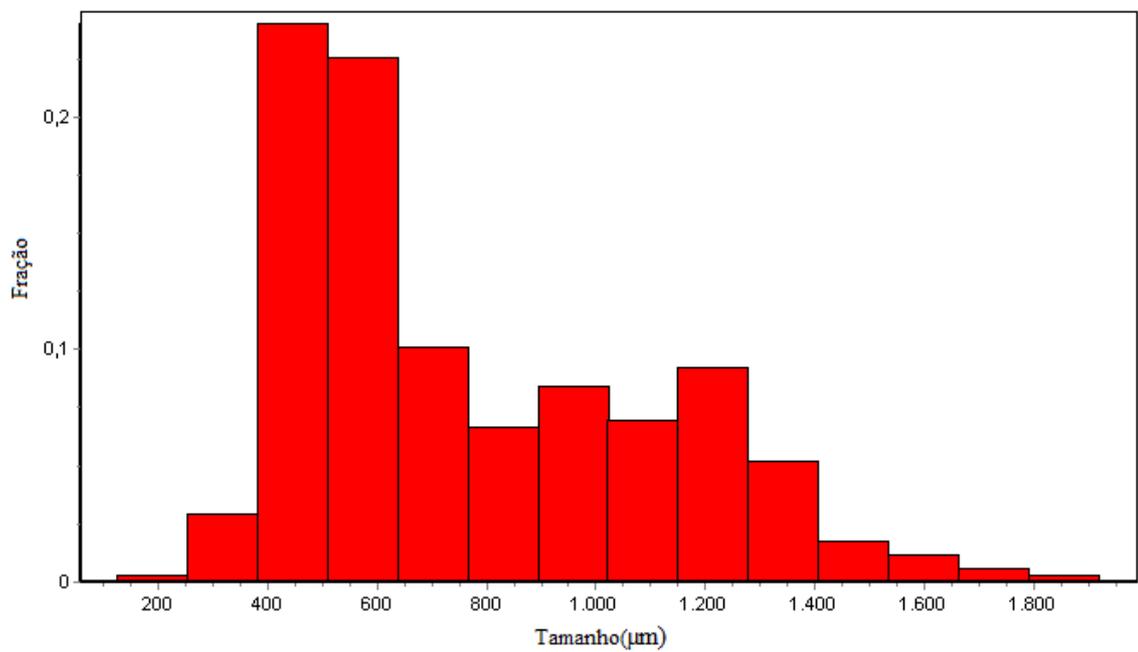


Figura 4.2.1.9 – Distribuição de tamanho de partículas da reação 4 (sem PVA)

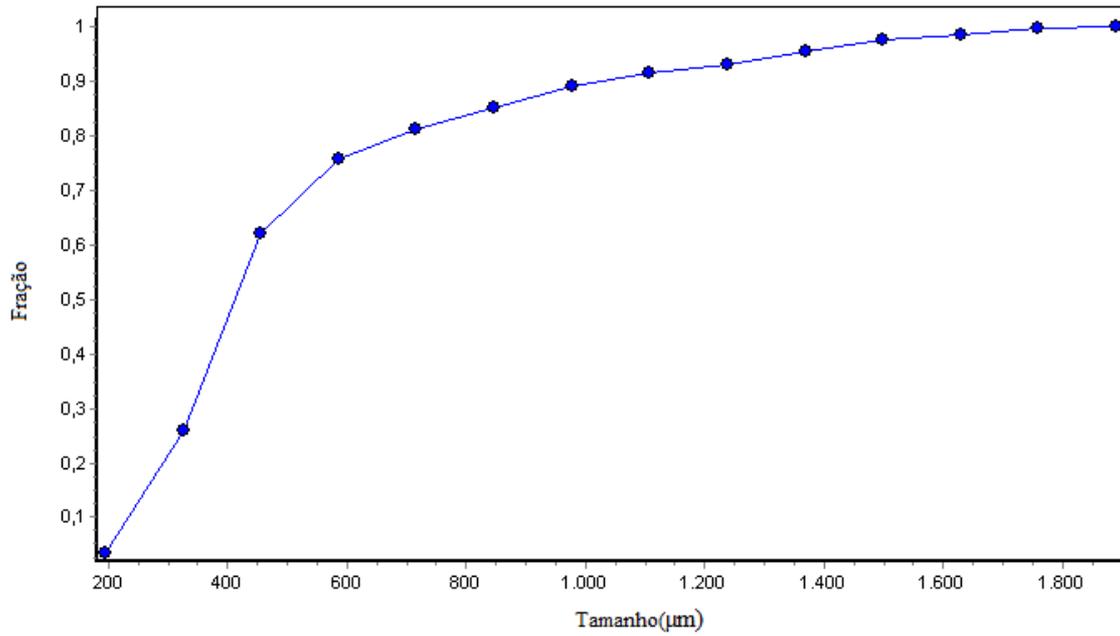


Figura 4.2.1.10 – Distribuição acumulada de tamanho de partículas da reação 3

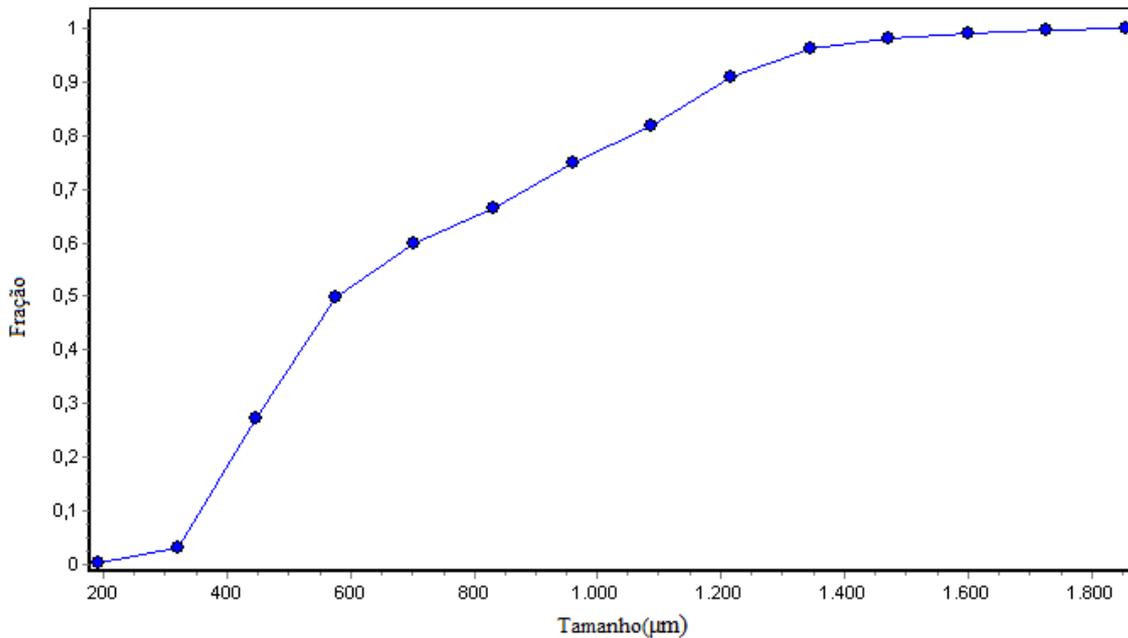


Figura 4.2.1.11 – Distribuição acumulada de tamanho de partículas da Reação 4

Comparando-se os resultados das distribuições de tamanhos de partículas da reação realizada em presença de PVA com as reações realizadas em ausência dele, pode-se perceber que os diâmetros médios de partícula cresceram consideravelmente de cerca de 100  $\mu\text{m}$  para cerca de 500  $\mu\text{m}$ , o que pode ser justificado pelo aumento da tensão interfacial resultante da ausência do PVA. Apesar disso, a adição de APS foi suficiente para manter a estabilidade da reação.

Comparando-se os resultados das reações 3 e 4, pode-se observar uma pequena diferença nas distribuições de tamanhos de partícula. Na reação 3, 80% das partículas apresentavam diâmetros inferiores a 700  $\mu\text{m}$  enquanto na reação 4, apenas 60% apresentavam diâmetros inferiores a esse valor e o total de 80% só era alcançado para um diâmetro de 1100  $\mu\text{m}$ .

A causa dessa diferença é o fato de na reação 3 o iniciador (peróxido de benzoíla) só ter sido adicionado 30 minutos após a adição dos reagentes no reator sujeito à agitação. O iniciador foi adicionado dissolvido em pequena quantidade de estireno. Dessa forma, a reação foi conduzida na presença de maior quantidade de agente de suspensão, permitindo a estabilização de partículas menores. Esse resultado demonstra uma vez mais que ocorre uma reação radicalar com o estireno dissolvido na fase aquosa, com produção de agentes tenso-ativos. Nas reações 3 e 4 os diâmetros médios foram iguais a 597,42 e 773,24  $\mu\text{m}$ , os desvios padrões foram iguais a 340,66 e 334,11 e os índices de polidispersão foram 1,33 e 1,19.

#### 4.2.2 Conversão

Conforme dito anteriormente, ao longo da reação foram recolhidas alíquotas de material polimérico disperso na fase aquosa para que pudesse ser feita uma análise do comportamento da conversão ao longo da reação bem como a determinação das massas molares médias ( $M_n$ ), das massas ponderais médias ( $M_w$ ) e dos índices de polidispersão ( $\frac{M_w}{M_n}$ ), determinados a partir das análises de GPC. Os resultados das análises gravimétricas para determinação das conversões podem ser vistos nas Tabelas 4.2.2.1 a

4.2.2.4 e na Figura 4.2.2.1. Os resultados das análises de GPC serão apresentados na seção 4.2.3.

Tabela 4.2.2.1 – Conversão vs Tempo da Reação 1

<b>amostra</b>	<b>Tempo</b>	<b>Conversão</b>
1	30	27,06
2	60	33,50
3	90	50,01
4	120	62,33
5	150	80,07
6	180	91,09
7	210	94,93
8	240	91,26

Ao final da reação 1 foi encontrada uma massa de 86g de material polimérico, o que leva a uma conversão final de 86%.

Tabela 4.2.2.2 – Conversão vs Tempo da Reação 2

<b>amostra</b>	<b>Tempo</b>	<b>Conversão</b>
1	30	15,12
2	60	26,78
3	90	42,16
4	120	46,45
5	150	56,41
6	180	64,16
7	210	81,44
8	240	82,72

Ao final da reação 2 foi encontrada uma massa de 80g de material polimérico, levando a uma conversão final de 80%.

Os resultados obtidos para as conversões finais das reações 1 e 2 encontram-se bastante coerentes aos valores encontrados nas análises gravimétricas realizadas ao longo da reação, apresentados nas tabelas 4.2.2.1 e 4.2.2.2. Apesar das incertezas envolvidas em ambos os métodos, tal coerência gera maior confiabilidade nos resultados obtidos.

Tabela 4.2.2.3. – Conversão vs Tempo da Reação 3

<b>amostra</b>	<b>tempo</b>	<b>conversão</b>
1	30	11,05
2	60	25,88
3	90	31,61
4	120	37,62
5	150	43,57
6	180	37,47
7	210	47,02
8	240	37,91

Tabela 4.2.2.4 – Conversão vs Tempo da Reação 4

<b>amostra</b>	<b>tempo</b>	<b>conversão</b>
1	30	11,9
2	60	24,59
3	90	37,35
4	120	47,65
5	150	54,97
6	180	47,68
7	210	51,36
8	240	49,01

As Tabelas 4.2.2.1 a 4.2.2.4 parecem mostrar que o APS apresenta efeito deletério sobre o rendimento da reação. Todavia, ao final das reações 3 e 4 foram encontradas massas de 64g e 67g de material polimérico, o que levaria a uma conversão média de

65,5%. Dessa forma, acredita-se que o grande decréscimo de conversão apresentado nas tabelas 4.2.2.3 e 4.2.2.4 também se justifique pelo aumento dos tamanhos de partícula e a conseqüente redução da eficiência da técnica de amostragem (ependorf demasiado pequeno em relação ao maior tamanho das pérolas). Caso a conversão seja de fato prejudicada negativamente pela presença do APS, não está claro que mecanismo poderia justificar esse efeito, dado que a presença do APS aumenta a concentração de radicais livres no meio. A Tabela 4.2.2.5 apresenta as conversões finais obtidas pelo método gravimétrico direto.

Tabela 4.2.2.5 Conversões Finais

Reação	Conversão	Reação	Conversão
R1	86%	R3	64%
R2	80%	R4	67%

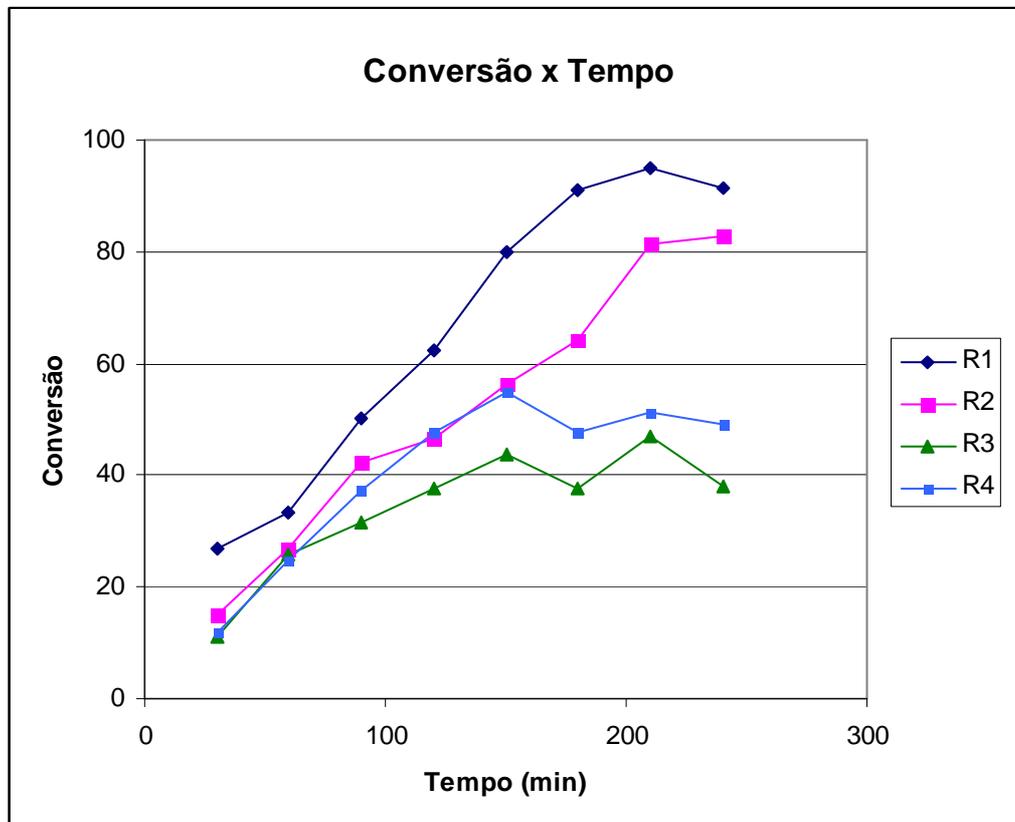


Figura 4.2.2.1 – Gráfico Conversão x Tempo das reações 1, 2, 3 e 4

#### 4.2.3 Massas Molares Médias e Índices de Polidispersão – GPC

Os resultados das análises do GPC são apresentados nas Tabelas 4.2.3.1 a 4.2.3.4 e na Figura 4.2.3.1.

Tabela 4.2.3.1 – Massas molares médias e índices de polidispersão para Reação 1

PVA (5000 ppm) - APS (1ppm)			
Tempo	Mn ( $\times 10^3$ )	Mw ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
180	22,605	46,666	2,064
210	23,678	45,013	1,901
240	23,785	45,305	1,905

Tabela 4.2.3.2 – Massas molares médias e índices de polidispersão para Reação 2

PVA (2000 ppm) - APS (2000 ppm)			
Tempo	Mn ( $\times 10^3$ )	Mw ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
180	29,683	56,248	1,895
210	28,519	55,827	1,958
240	28,174	54,805	1,945

Tabela 4.2.3.3 – Massas molares médias e índices de polidispersão para Reação 3

APS (2000 ppm)			
Tempo	Mn ( $\times 10^3$ )	Mw ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
30	25,801	47,385	1,837
60	26,397	44,427	1,683
90	25,223	46,656	1,85
120	25,496	48,162	1,889
150	27,899	49,208	1,764
210	29,412	51,698	1,758
240	27,093	52,297	1,93

Tabela 4.2.3.4 – Massas molares médias e índices de polidispersão para Reação 4

APS (2000 ppm) – Réplica			
Tempo	Mn ( $\times 10^3$ )	Mw ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
90	28,753	48,277	1,679
120	24,201	48,022	1,984
150	23,75	49,972	2,104
210	20,658	45,487	2,202
240	24,09	49,21	2,043

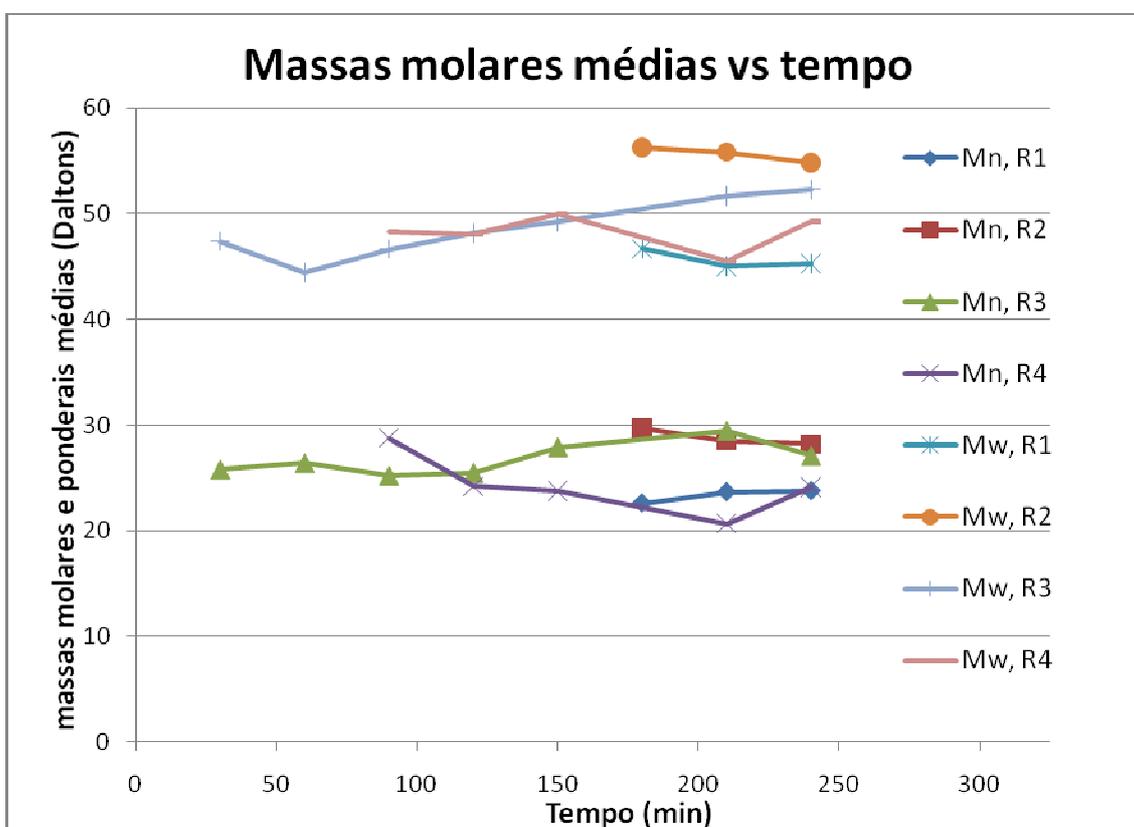


Figura 4.2.3.1 – Massas molares e ponderais médias vs tempo

Os resultados obtidos não permitem identificar efeitos significativos do APS sobre as massas molares do polímero produzido, já que as variações observadas encontram-se na faixa usual de erros experimentais, ao redor de 10% dos valores obtidos. Por isso, parece reforçar o argumento de que a presença do APS não afeta significativamente o andamento da reação, já que as evoluções das massas molares e das conversões são

bastante correlacionadas em reações radiculares. A eventual produção de poliestireno sulfonado na fase aquosa ou de grafitização do PVA de interface não ocorre em teor suficiente para ser identificado na análise de GPC.

No Apêndice A são apresentados os resultados obtidos nas análises de GPC das diferentes alíquotas colhidas ao longo da reação. Ressalta-se apenas que, em função da dificuldade de remoção do polímero da cubeta de alumínio, nem todas as alíquotas puderam ser analisadas pela técnica de GPC. Dessa forma, o Apêndice A apresenta apenas os resultados das alíquotas que foram devidamente retiradas das cubetas de papel alumínio utilizadas no cálculo da conversão através do método gravimétrico.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 CONCLUSÕES

A adição do persulfato de amônio nas concentrações de 1000 ppm e 2000 ppm, a 80°C, afetou significativamente a tensão interfacial do sistema água-estireno. Notou-se uma redução brusca da tensão interfacial na presença de APS, a qual caiu de um patamar de 30 mN/m para um patamar de 12 mN/m, aproximando-se bastante dos valores de tensão interfacial obtidos para o sistema envolvendo o estireno e a solução aquosa de PVA – 5 mN/m (MELO et al., 2009).

A adição de 1 ppm de persulfato de amônio à receita geralmente utilizada para a síntese do poliestireno, envolvendo solução de PVA a 5000 ppm, pouco influenciou no resultado final da reação. Foram obtidas conversões superiores a 90%, tamanhos de partícula na faixa de 60 a 120µm e massas molares médias e índices de polidispersão normais e iguais a  $23,79 \times 10^3$  g/gmol e 1,91. Os valores de conversão e tamanho de partícula encontram-se coerentes com os valores obtidos para sistema isento de APS, apresentados por MELO et al. (2009). A redução do teor de PVA para 2000 ppm e o aumento da concentração do APS para 2000 ppm resultou numa maior dispersão dos tamanhos de partícula – que ficaram entre 40 e 140µm – e uma pequena queda na conversão, a qual atingiu valores próximos a 80%, com efeito pouco relevante nas massas molares.

A reação contendo apenas o APS (2000 ppm), mostrou que é possível a manutenção da estabilidade da reação com o uso do APS como estabilizante. Nessas reações observou-se uma redução brusca da conversão (de 83% para cerca de 45%) acompanhada de um aumento significativo nos tamanhos de partícula (de 80 µm para 500 µm). Contudo, o rendimento final baseado na massa de produto polimérico formado (65g de polímero para 100g de reagente), bem como os resultados obtidos para a massa

molar média e o índice de polidispersão, que não apresentaram desvios significativos, reforçam a hipótese de que a queda de conversão possa vir a refletir também um problema de amostragem.

O tamanho final do polímero obtido nas reações sem PVA é particularmente importante para a indústria do poliestireno expandido que geralmente busca partículas nessa faixa de tamanho. Dessa forma, o método sugerido baratearia ainda mais o processo visto que além da utilização de agente de suspensão de menor valor agregado, o APS reduziria a necessidade da utilização do agente de expansão para a obtenção de partículas menos densas.

Baseado nos resultados obtidos, propõe-se um modelo em que são formadas cadeias de poliestireno sulfatado na fase aquosa, que funcionam como agentes tensoativos na polimerização. Esse modelo é suportado por várias observações experimentais: i) a presença de estireno é necessária para que se observem as variações de tensão superficial e interfacial decorrentes da adição do APS; (ii) a adição de APS é capaz de estabilizar reações de polimerização de estireno em suspensão; (iii) o tempo de indução característico para redução da tensão interfacial cai com o aumento da concentração de APS; (iv) a tensão interfacial das suspensões de estireno em água cai continuamente com o tempo na presença do APS; (v) o aparecimento de uma tonalidade mais opaca observada após as análises de tensão interfacial.

Todavia, tendo em vista que SCHELLEMBERG cita em seu trabalho que os oligômeros não afetam a estabilidade da reação de forma significativa (SCHELLEMBERG, 2008), acredita-se que, apesar de todas as evidências na direção contrária, amostras do polímero produzido em fase aquosa devem ser obtidas e caracterizadas. MACHADO et al. (2007) citam alguns métodos de monitoração das propriedades do polímero produzido bem como da fase aquosa como medidas de viscosidade, tensão superficial, densidade, índice de refração, composição, concentração, calorimetria, espalhamento de luz, constante dielétrica e distribuição de massa molar, que poderiam ser adotados mediante a coleta de maiores alíquotas ao longo da reação. Além disso poderiam ser adotados alguns métodos de monitoração em linha ou in situ como as técnicas de fluorescência, de reflexão ultravioleta (UV), de espectroscopia de Raman, de espectroscopia do infravermelho próximo (NIR) e mesmo a utilização de um condutivímetro no seio da fase aquosa (MACHADO, 2007).

Sugere-se, ainda, o uso do APS como estabilizante em outras reações de polimerização, envolvendo monômeros mais solúveis e monômeros menos solúveis em água, a fim de confirmar o poder estabilizante do persulfato como formador de espécies oligoméricas tenso-ativas na água.

No que diz respeito à redução da conversão final da polimerização em suspensão do estireno, pode-se dizer que este foi o único aspecto negativo observado em função do uso do APS em substituição ao PVA. Uma vez que SCHELLEMBERG também cita alterações na conversão em detrimento do uso de oligômeros (SCHELLEMBERG, 2008), tem-se mais um indício de que podem estar surgindo na fase aquosa oligômeros sulfatados capazes de atuar na interface.

Finalmente, recomendam-se testes adicionais postergando a adição do iniciador com o intuito de verificar se a adição do mesmo num sistema já estabilizado exerce efeito na distribuição de tamanhos de partículas do polímero formado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEHRING, J.L.; LUCAS, M.; MACHADO, C.; BARCELLOS, I.O.; Adaptação no Método do Peso da Gota para Determinação da Tensão Superficial: Um Método Simplificado para a Quantificação da CMC de Surfactantes no Ensino da Química. **Química Nova**, v.27, n.3, p.492-495, 2004.
- BERKEL, K.Y.; RUSSEL, G.T.; GILBERT, R.G. The dissociate rate coefficient of persulfate in emulsion polymerization systems. **Polymer**, v.47, p.4667-4675, 2006.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. LTC.p.439-446, 2003.
- CASTOR J.C.A.; PINTO, J.C. **Incorporação In Situ de Cargas Poliméricas na polimerização em Suspensão**, PEQ/COPPE/UFRJ, 2007. Dissertação de Mestrado.
- CHEN, H.; YANG, J.K.; OU, J.L. Styrene/potassium persulfate/water systems: effects of hydrophilic comonomers and solvent additives on the nucleation mechanism and particle size. **European Polymer Journal**, v.37, p.789-799, 2001.
- CHOE, S.; LEE, B.H.; JUNG, H.; SHIN, H.; OH, H.G. Control of molecular weight of polystyrene using the reverse iodine transfer polymerization (RITP) – Emulsion technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.353, p.459-466, 2011.
- CHUNG, I.J.; HAM, H.T.; CHOI, Y.S. Polymer/silicate nanocomposites synthesized with potassium persulfate at room temperature: polymerization mechanism, characterization, and mechanical properties of the nanocomposites. *Polymer*, v.44, p. 8147-8154, 2003.
- COUTTENYE, R.A.; HUANG, K.C.; HOAG, G.E. Evidence of sulfate free radical ( ) formation under heat-assisted persulfate oxidation of MtBE. **Proceedings of the 19<sup>th</sup> Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Assessment, and Remediation. Exposição e Conferência**, p.345-350, Atlanta, EUA, 2002.
- DEFAY, R.; PRIGOGINE, I.; **Surfacial Tension and Adsorption**, 1<sup>a</sup> ed., Longmans. Londres, 1966.
- DROSKE, J.P.; SWANSON, L.M. **Microscale emulsion polymerization**. University of Wisconsin-Stevens Point, Washington, 1995.
- EBERSON, L.; **Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry**. Springer-Verlag. Berlin, 1987.
- FONG, Y.; BSCHLENOFF, J.B.; Polymerization of aniline using mixed oxidizer. **Polymer**, v.36, n.3, p.639-643, 1995.

- FOX, R.; MCDONALD, A.; PRITCHARD, P.; **Introdução à Mecânica dos Fluidos. 6ªed.** p.21-28. LTC, 2006.
- GILBERT, R.G.; DE BRUYN, H. Induced decomposition of persulfate by vinyl acetate. **Polymer**, v.42, p.7999-8005, 2001.
- GONÇALVES, O.; MACHADO, R. **Síntese e Caracterização do Poliestireno Expansível: Emprego de Água como Agente de Expansão.** UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado.
- HARTLAND, S. **Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory and Applications.** Ed. Marcel Dekker. Suíça, 2004.
- HOUSE, D.A. **Kinetics and Mechanism of oxidation by peroxydisulfate free radical formation under heat-assisted persulfate oxidation of MtBE.** In: **Proceedings of the 19th Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. Prevention, Assessment, and Remediation**, Conference and Exposition, Atlanta, GA, p.345-350.
- HUANG, K.C.; COUTTENYE, R.A.; HOAG, G.E. Kinetics of Heat-Assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). **Chemosphere** 49, p. 413-420.
- JASPER, J.J.; **Journal of Physical and Chemical Reference Data** v.1, n.4, p.841-1009, 1972.
- JELCIC, Z.; HOLJEVAC-GURIC, T.; REK, V. Mechanical properties and fractal morphology of high-impact polystyrene/poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p.295-302, 2005.
- KAWAGUCHI, H.; MORI, Y.; Impact of initiators in preparing magnetic polymer particles by miniemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** v.56, p.246-254, 2007.
- KENNEDY, J.R.; THOMAS, R.M. The influence of monomer concentration and diluents on the polymerization of isobutene. **Journal of Polymer Science**, v.49, p.189, 1961.
- KONNO, M.; ARAI, K.; SAITO, S. The effect of Stabilizer on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension Polymerization of Styrene. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 15, p.131-135, 1982.
- KRÜSS DSA, Manual Instruction, Hamburg, 2001-2005.
- KRÜSS K100, Manual Instruction, Hamburg, 2001-2005.
- LANE, W.H. Determination of the solubility of Styrene in Water and of Water in Styrene. Monsanto Chemical Company, Texas City, Texas, 2002.
- LEMOS, L.; NELE, M.; MELO, P.; PINTO, J. C.; Modeling of Bone Cement Production, **Macromol. Symp.**, v.243, p.13-23, 2006.

- LENZI, M.K.; MACHADO, F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C.; Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.89 n.11, p.3021, 2003.
- GU,Q.; LIN, Q.; YANG, B. **Journal of Applied Polymer Science**, v.95, p. 404, 2005.
- LATIMER, V.M. **Oxidation Potentials**. Englewood Cliffs, 1952.
- LIANG, C.J.; BRUELL, C.J.; MARLEY, M.C.; SPERRY, K.L., 2003. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. **Soil Sediment Contamin.** 12, p.207.
- LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros, 1ª ed.**, E-Papers, Rio de Janeiro, 2001.
- MACHADO, R.A.F.; PINTO, J.C.; ARAUJO, P.H.H. Mathematical modeling of polystyrene particle size distribution produced by suspension polymerization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.17, n.4, p.395-405, 2000.
- MACHADO, F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.2, p.166-179, 2007.
- MAGGIORIS, D.; GOULAS, A.; ALEXOPOULOS, A.H.; CHATZI, E.G.; KIPARISSIDES, C.; Prediction of Particle size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: Effect of Turbulence Nonhomogeneity. **Chemical Engineering Science**, v.55. p.4611-4627, 2000.
- MANO, E.B. **Introdução à Polímeros, 2ª ed.**, Edgard-Blücher, São Paulo, 1999.
- MANO, E.B. **Polímeros como Materiais de Engenharia, 1ª ed.**, São Paulo, 1991.
- MARSHALL, H.; LXXIV. Contributions from the Chemical Laboratory of University of Edinburgh, n. V.: The Persulfates. **Journal of Chemical Society**. v.59, p.771, 1891.
- MASERE, J.; CHEKANOV, Y.; WARREN, J.R.; STEWARD, F.D.; AL-KAYSI, R.; RASMUSSEM, J.K.; POJMAN, J.A. Gas-Free Initiator for High Temperature Free-Radical Polymerization. University of Southern Mississippi, 2000.
- MELO, C.K.; PINTO, J.C.; MELO, P. **Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação In Situ na Polimerização em Suspensão do Estireno**, PEQ/COPPE/UFRJ, 2007. Dissertação de Mestrado.
- MISRA, B.N.; BHATTACHARYA, A. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factor and applications. **Progress in Polymer Science**. v.29, p.767-814.

- NATTA, G. Une nouvelle classe de polymeres d' $\alpha$ -olefines ayant une régularité de structure exceptionnelle. **Journal of Polymer Science**, v.16, p.143, 1955.
- OSMAN, S.A.A.; TANNER, D.D. Oxidative decarbonation on the mechanism of potassium persulfate promoted decarbonation reaction. *Journal of Organic Chemistry*, v.52, p.4689-4693.
- PEIXOTO, L.S.; MACHADO, F.; NIEMEYER, M.A.L.; ESPINOSA, G.; MELO, P.A.; NELE, M.; PINTO, J.C. **Macromol. Symp.**, 243, p.190, 2006.
- PINTO, J.C.; LIMA, E.L.; SANTOS, A.F. Determinação em Linha de Tamanho de Partículas na Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.9, n.4, p.39-45, 1999.
- PINTO, J.C.; LIMA, E.L.; LENZI, M.L. Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n. 2, p.112-121. São Carlos, 2004;
- RAMIREZ, J.C.; ORDONEZ, J.H.; GONZALEZ, V.A. Kinetics of styrene minisuspension polymerization using a mixture PVA–SDS as stabilizer. **Polymer**, v.47, p.3336-3343, 2006.
- RODRIGUEZ, F.; COHEN, C.; OBER, C.K.; ARCHER, L.A. **Principles of Polymer Systems**. Taylor & Francis. P. 1-9. Londres, 2003.
- SANTOS, J.G.F.; PEIXOTO, L.S.; NELE, M.; MELO, P.A.; PINTO J.C. Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement. **Macromol. Symp.**, v.243, p.1, 2006.
- SCHELLENBERG, J.; **Effects of Styrene Oligomers and Polymers on the Suspension Polymerization Behavior and Properties of Expandable Polystyrene**. R&D EPS, Werk Schkopau, Dow Olefinverbund, Alemanha, 2008.
- SKAR\_ZEWSKI, J.; Cerium catalyzed persulfate oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons to quinines. *Tetrahedron* 40 (23). p.4997-5000.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª ed. P.939-942, THOMSON, 2006.
- SOLARO, R.; D'ANTONE, S.; CORTI, A.; CHIellini, E. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.963-1014, 2003.
- XIAO, H.; PELTON, R.; HAMIELEC, A. Preparation and kinetic characterization of copolymers of acrylamide and poly(ethylene glycol)(meth)acrylate macromonomers. **Polymer**, v.37, p.1201-1209, 1996.
- VORONKOV, M.G. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii** v.23, n.11, p.1311-1321, Moscou, 1945.

WOHLFARTH, C.; WOHLFARTH, B. Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures. **Landolt Bornstein, Group IV, v.16**, 1997.

YUAN, H.G.; KALFAS, G.; RAY, W.R.; Suspension Polymerization. **Macromolecular Science Review in Macromolecular Chemistry and Physics. v.31**, p.215, 1991.

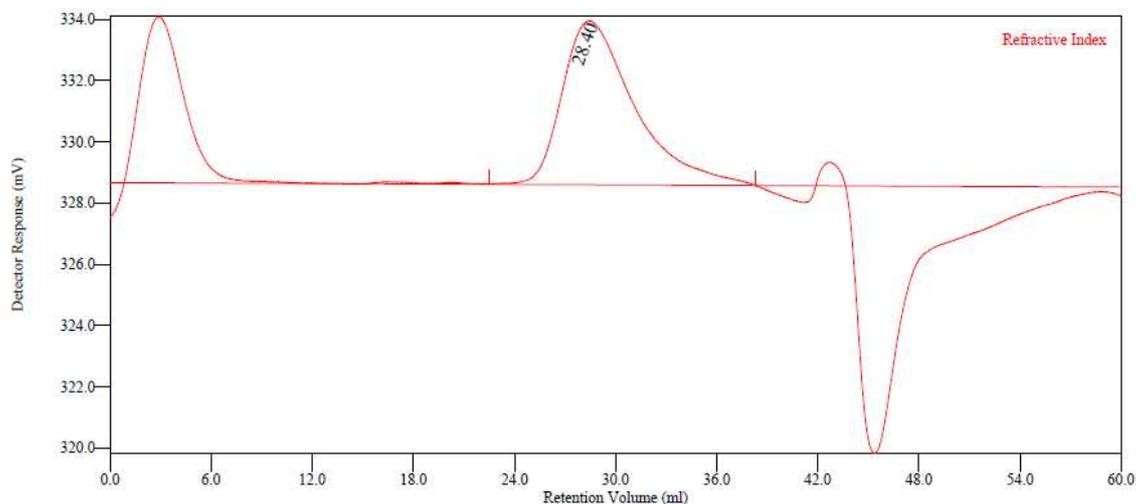
## Apêndice A

### ANÁLISES DE GPC'S COM ALÍQUOTAS DAS REAÇÕES

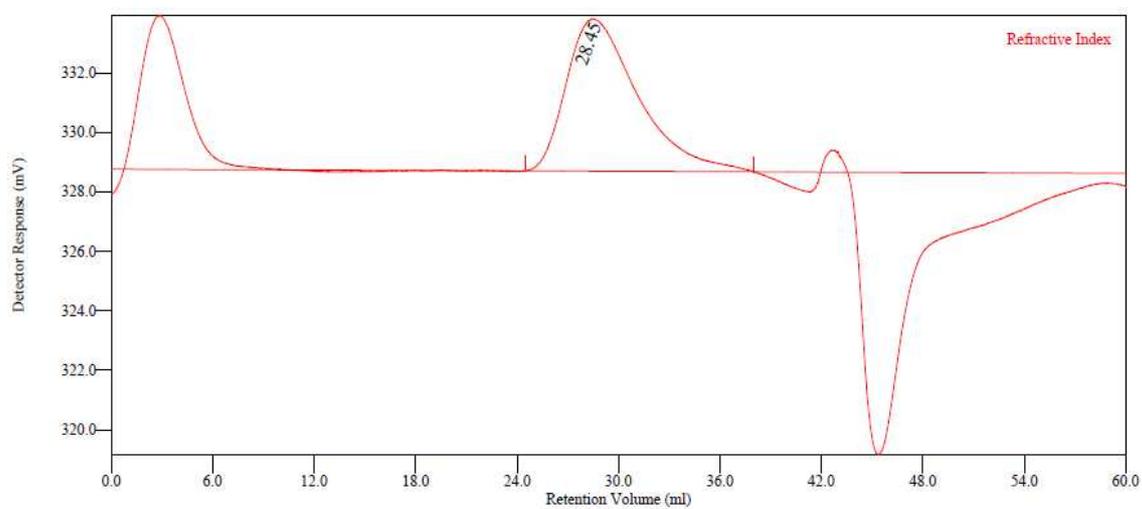
#### A.1 OBJETIVO

Nesse apêndice serão apresentadas os resultados das análises de GPC realizadas com as alíquotas coletadas a cada 30 minutos das reações de polimerização em suspensão do estireno, com o intuito de prover ao leitor informações adicionais que eventualmente não tenham sido discutidas ao longo do trabalho.

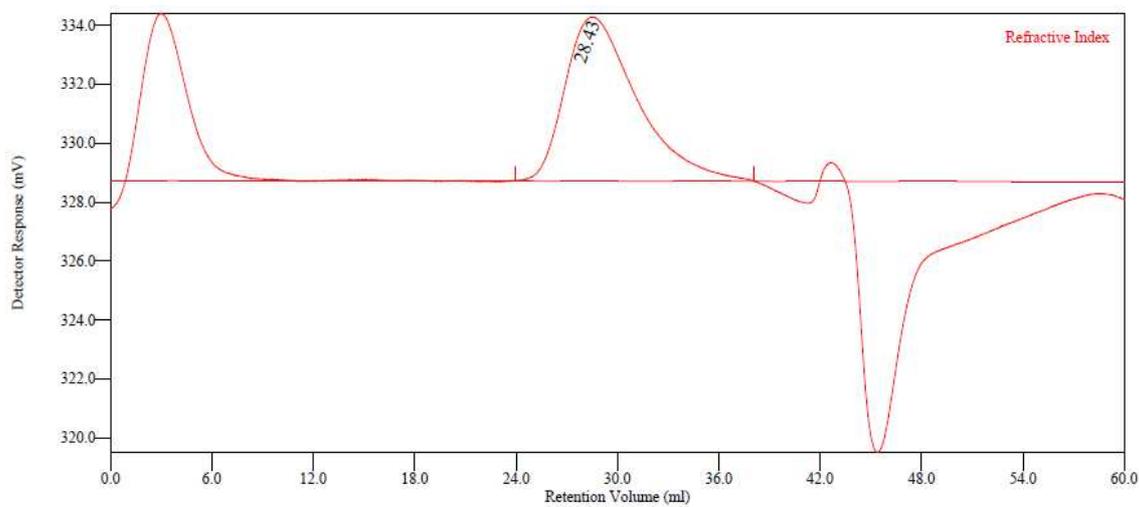
#### A.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE GPC DA REAÇÃO 1



GPC de alíquota coletada após 180 minutos da reação 1

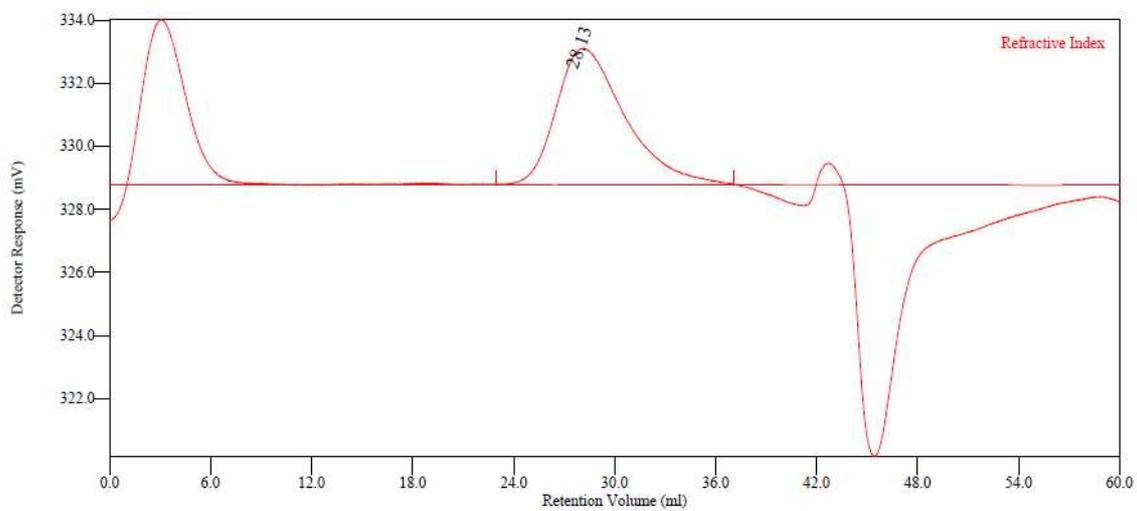


GPC de alíquota coletada após 210 minutos da reação 1

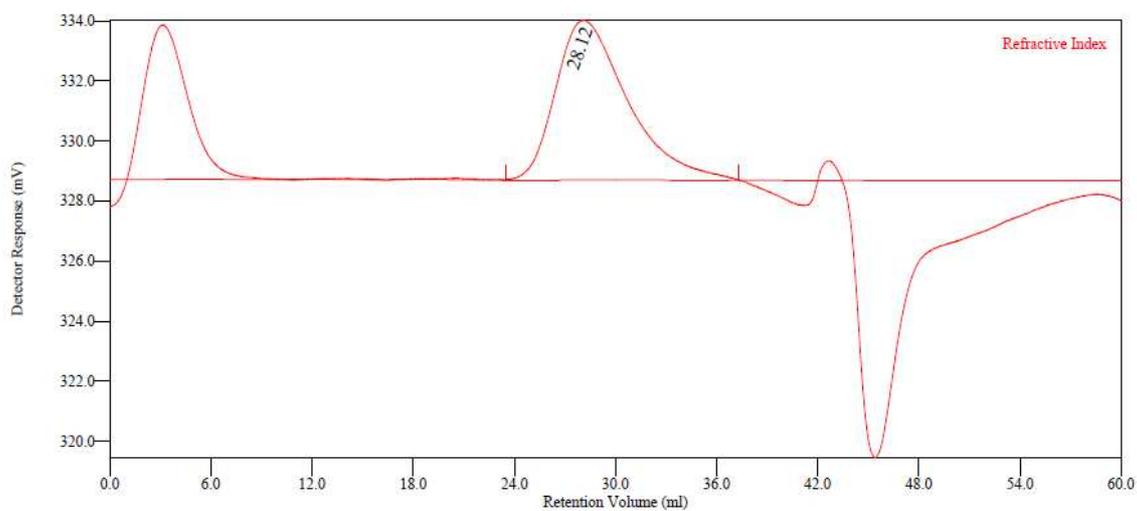


GPC de alíquota coletada após 240 minutos da reação 1

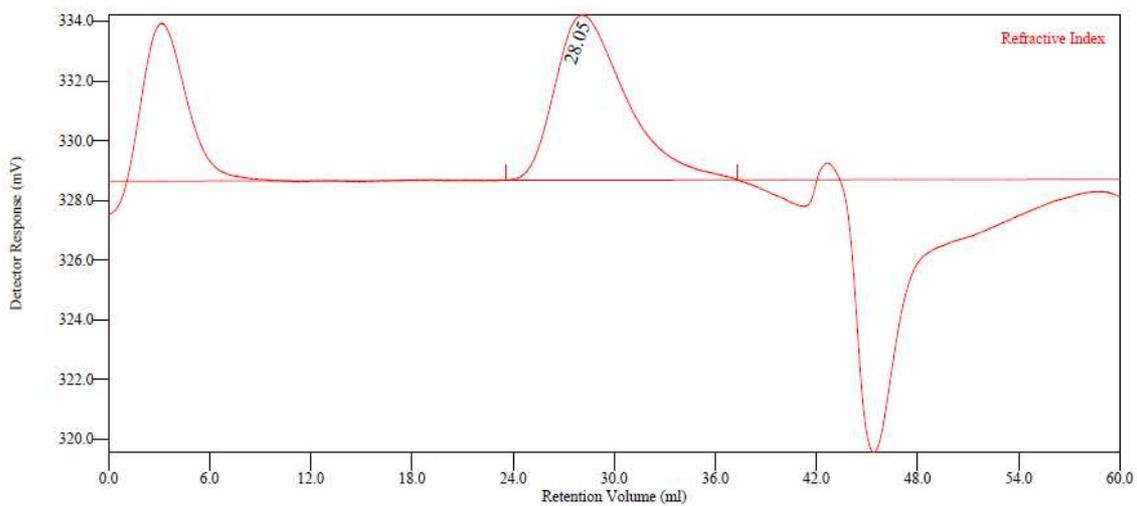
### A.3 RESULTADO DAS ANÁLISES DE GPC DA REAÇÃO 2



GPC de alíquota coletada após 180 minutos da reação 2

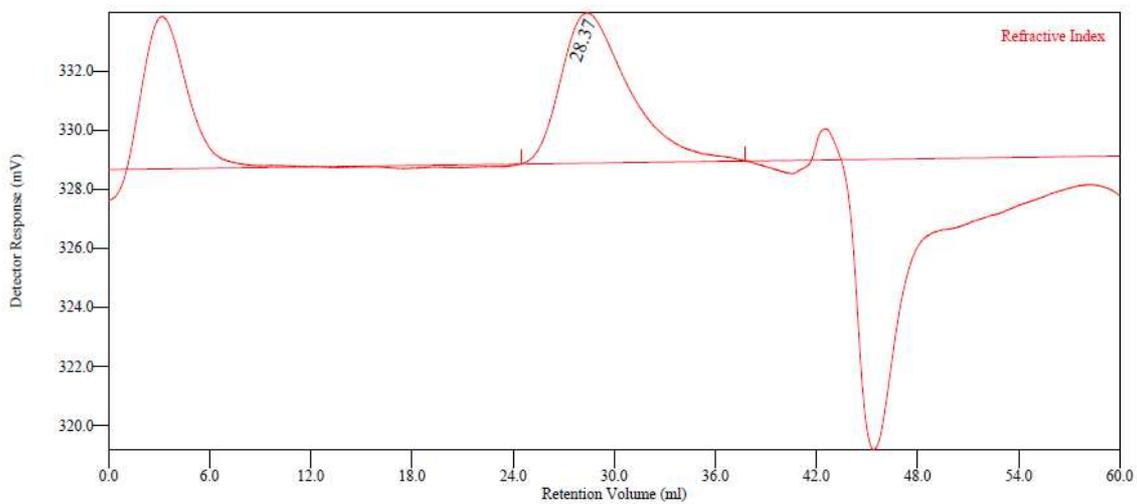


GPC de alíquota coletada após 210 minutos da reação 2

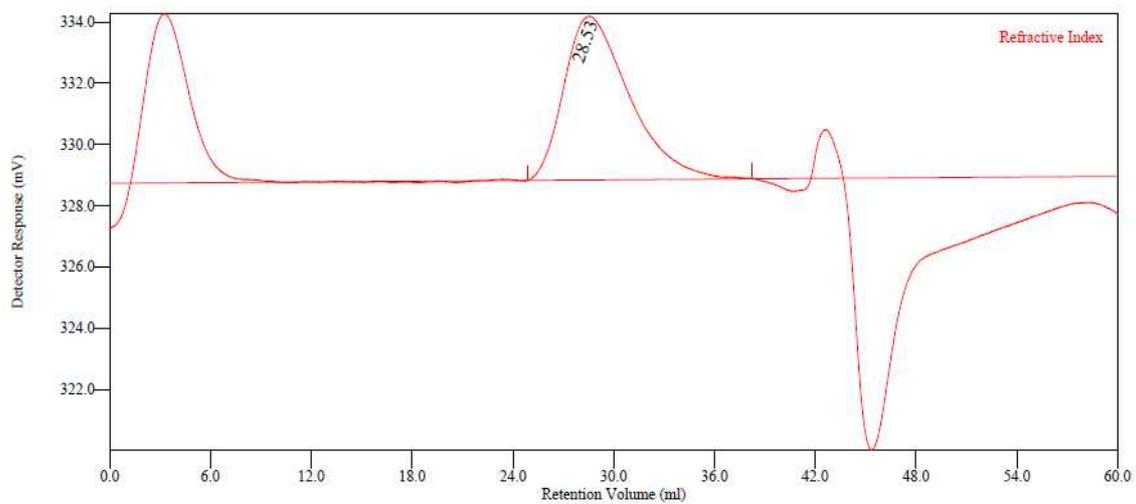


GPC de alíquota coletada após 240 minutos da reação 2

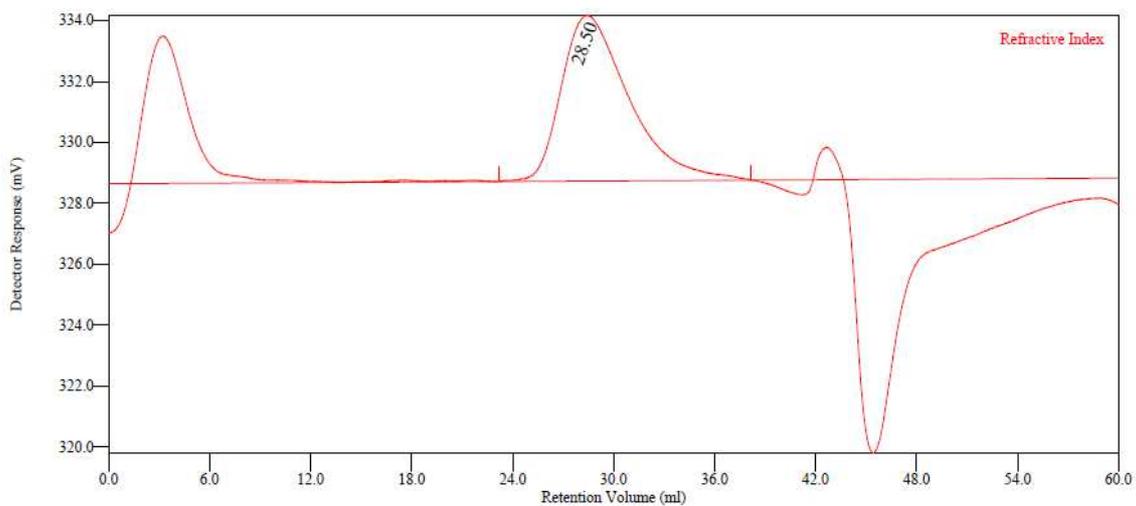
#### A.4 RESULTADO DAS ANÁLISES DE GPC DA REAÇÃO 3



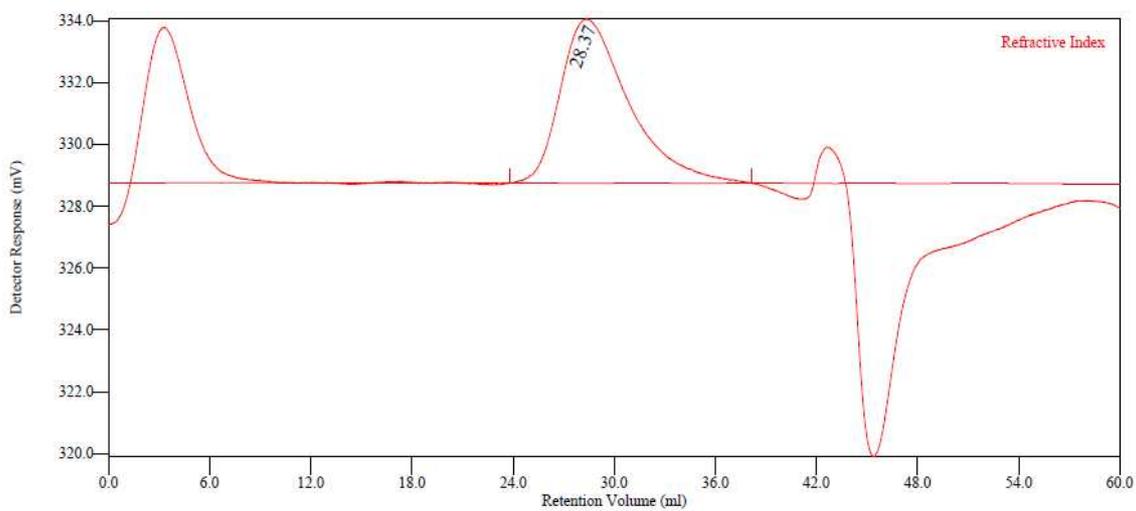
GPC de alíquota coletada após 30 minutos da reação 3



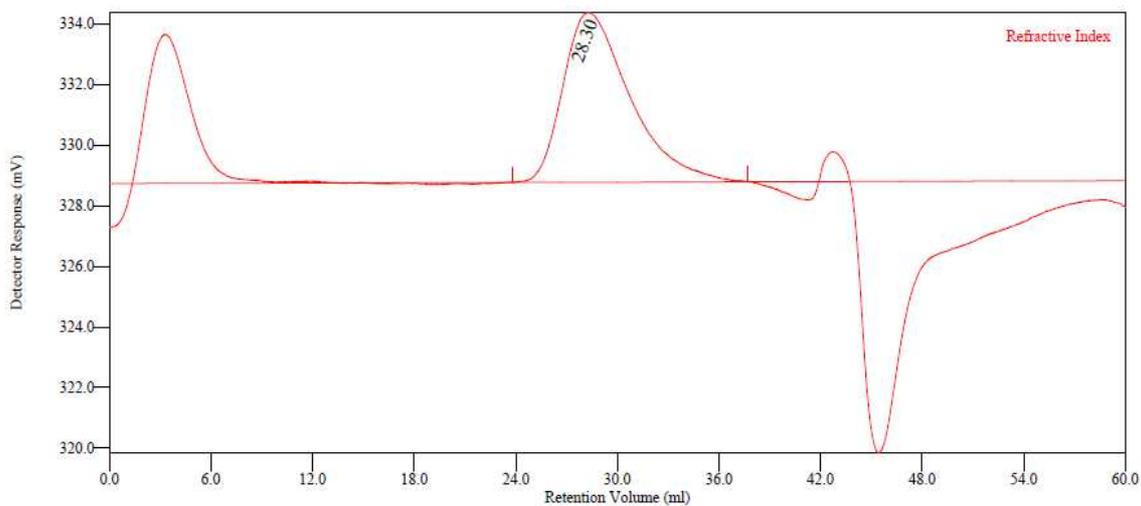
GPC de alíquota coletada após 60 minutos da reação 3



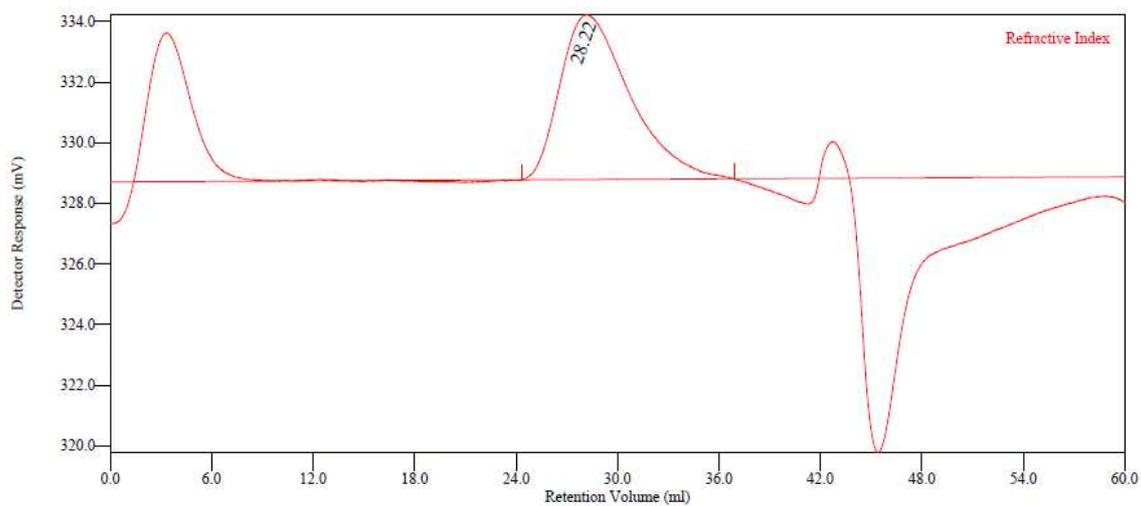
GPC de alíquota coletada após 90 minutos da reação 3



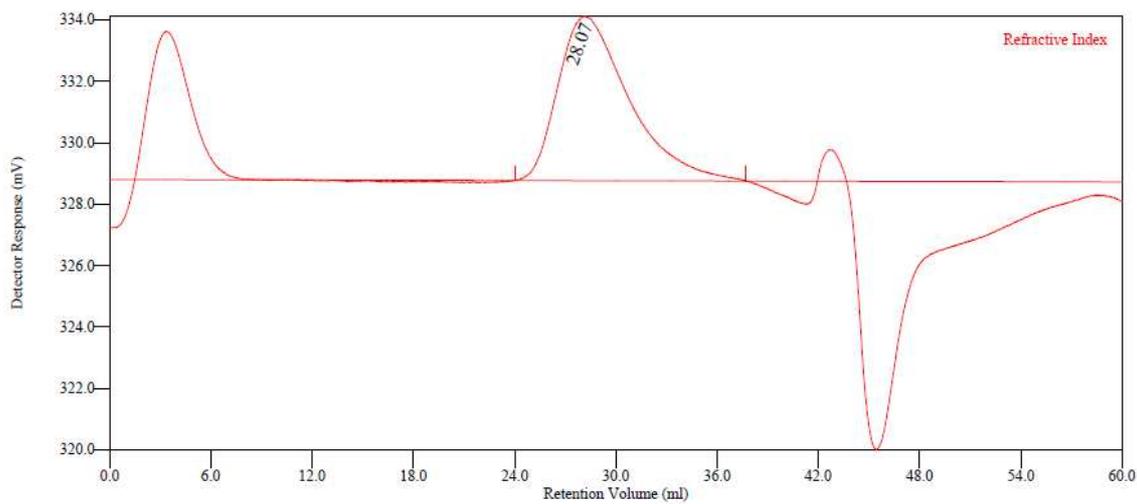
GPC de alíquota coletada após 120 minutos da reação 3



GPC de alíquota coletada após 150 minutos da reação 3

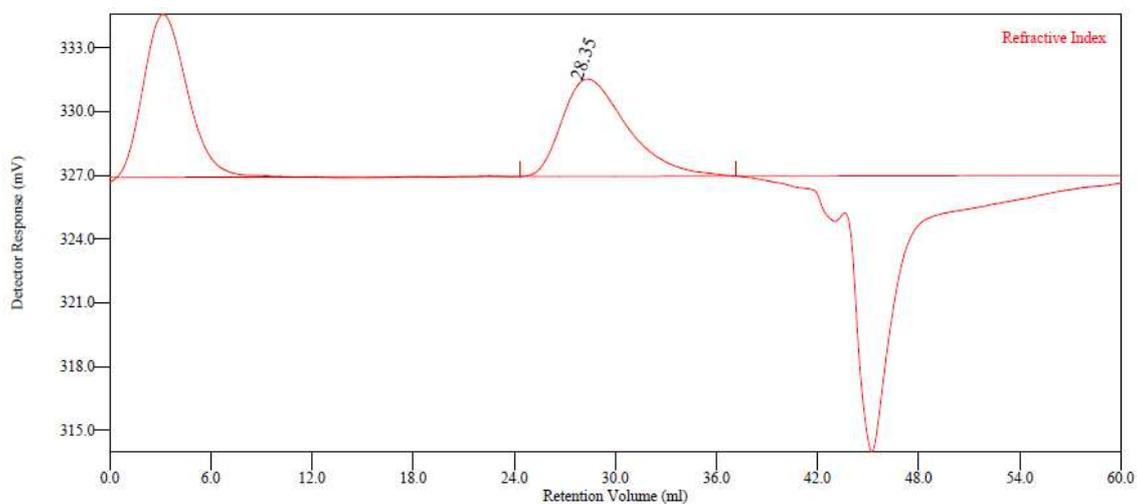


GPC de alíquota coletada após 210 minutos da reação 3

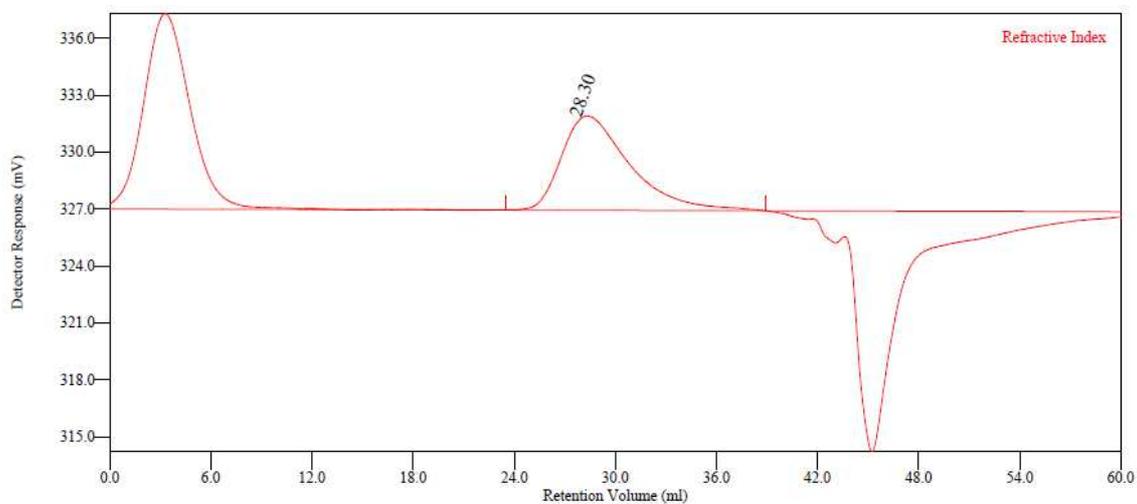


GPC de alíquota coletada após 240 minutos da reação 3

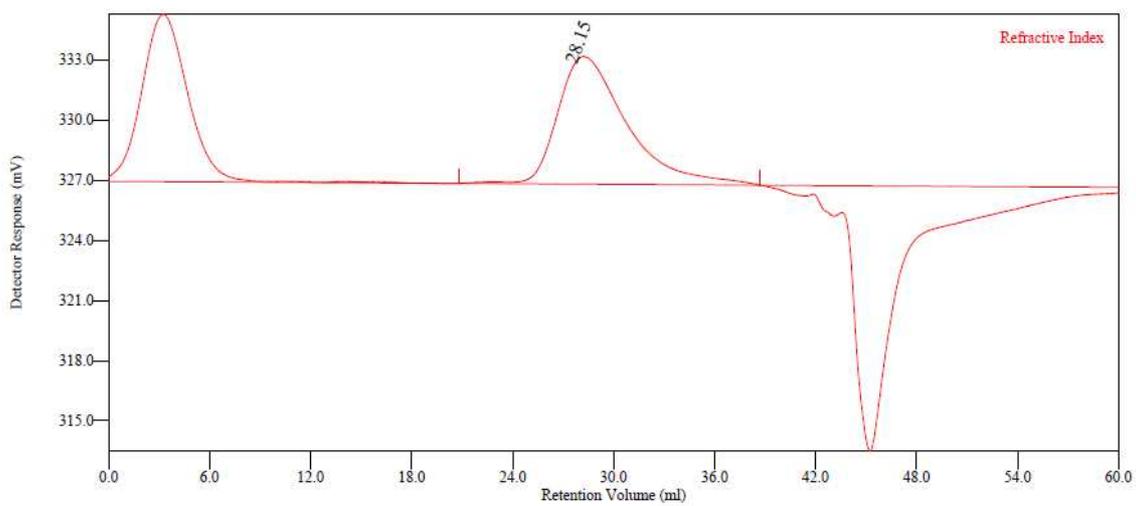
## A.5 RESULTADO DAS ANÁLISES DE GPC DA REAÇÃO 4



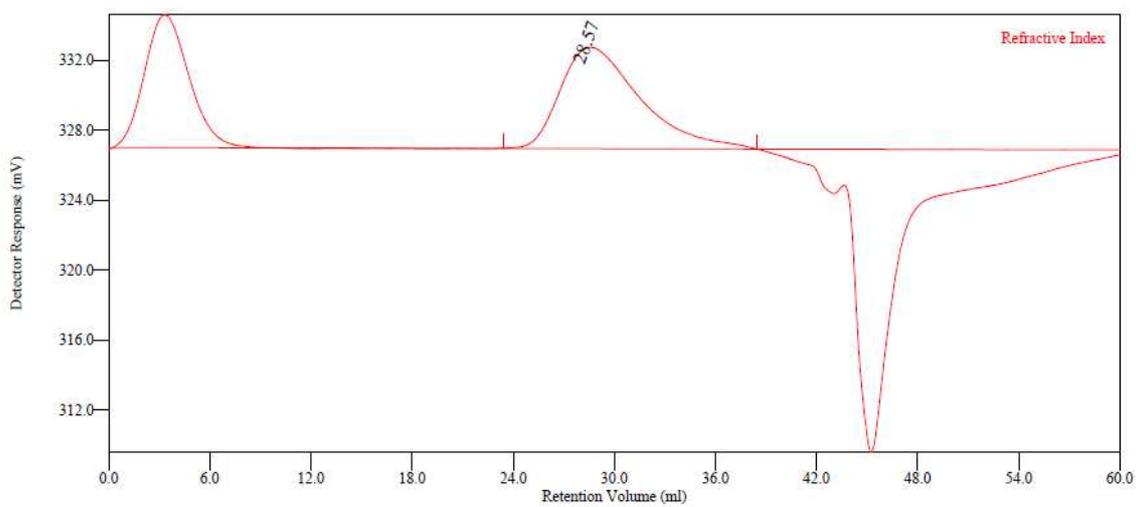
GPC de alíquota coletada após 90 minutos da reação 4



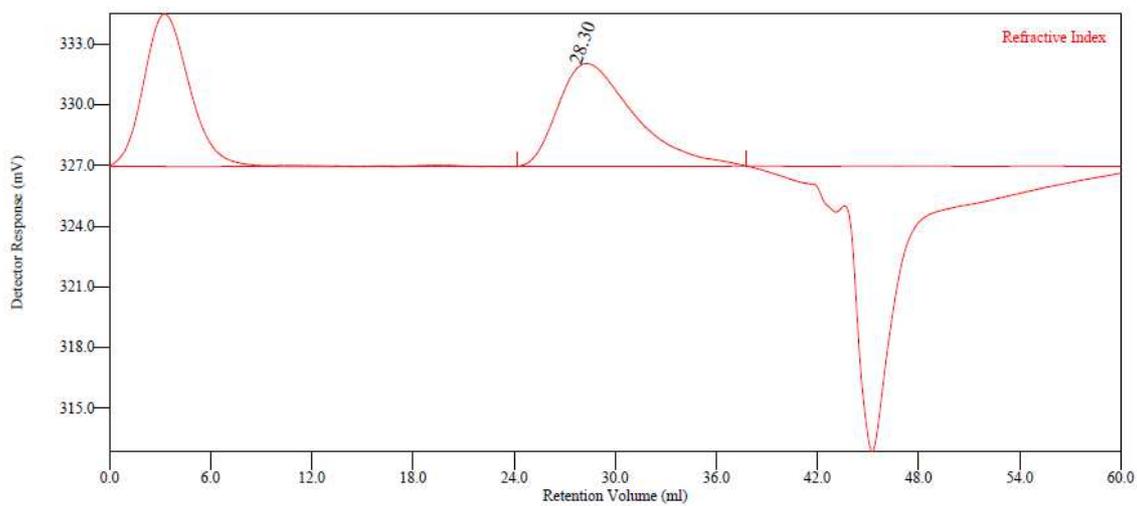
GPC de alíquota coletada após 120 minutos da reação 4



GPC de alíquota coletada após 150 minutos da reação 4



GPC de alíquota coletada após 210 minutos da reação 4



GPC de alíquota coletada após 240 minutos da reação 4