

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

---

**FERNANDA CHECCHINATO**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO VIA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO POLIESTIRENO DE MATERIAIS  
BACTERICIDAS OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL  
DO POLIESTIRENO E DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

---

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---

**FERNANDA CHECCHINATO**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO VIA  
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO POLIESTIRENO DE MATERIAIS  
BACTERICIDAS OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL  
DO POLIESTIRENO E DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

Tese submetida à Universidade Federal  
de Santa Catarina para a obtenção do  
grau de Doutor em Ciência e Engenharia  
de Materiais

**Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi, (UFSC-Brasil).**

**Co-Orientadores: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado, (UFSC-Brasil).**

**Prof. Dr. Timothy Mckenna, (CPE-França).**

---

**JUNHO 2007.**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO VIA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO POLIESTIRENO DE MATERIAIS BACTERICIDAS OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO POLIESTIRENO E DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

**Fernanda Checchinato**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**, área de concentração **Materiais Poliméricos**, aprovada na sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

**Prof. Dr. Valdir Soldi**

Orientador, QMC/PGMAT/UFSC.

---

**Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado.**

Co-orientador, ENQ/PGMAT/UFSC.

---

**Prof. Dra. Ana Maria Maliska**

Coordenadora do PGMAT, EMC/PGMAT/UFSC.

**Banca Examinadora:**

---

**Prof Gean Salmoria, Dr., EMC/UFSC (Presidente)**

EMC/UFSC

---

**Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, Dr. Eng, (Relator)**  
COPPE/UFRJ

---

**Prof. Marcio Nele de Souza, Dr. Eng**  
UFRJ.

---

**Prof. . Guilherme M. de Oliveira Barra, Dr. Eng**  
EMC/UFSC

---

**Prof (a) Alcilene Fritz, Dr. Eng**  
EQA/UFSC.

**Florianópolis, 29 de junho de 2007.**

*“A vida é como uma grande corrida de bicicleta- cuja meta é cumprir a Lenda Pessoal.*

*Na largada, estamos juntos- compartilhando camaradagem e entusiasmo. Mas, à medida que a corrida se desenvolve a alegria inicial cede lugar aos verdadeiros desafios: o cansaço, a monotonia, as dúvidas quanto à própria capacidade.*

*Reparamos que alguns amigos desistiram do desafio- ainda estão correndo,mas apenas porque não podem parar no meio da estrada. Eles são numerosos, pedalam ao lado do carro de apoio, conversam entre si,e cumprem uma obrigação.*

*Terminamos por nos distanciar deles; e então somos obrigados a enfrentar a solidão, as surpresas com as curvas desconhecidas, os problemas com a bicicleta.*

*Perguntamo-nos finalmente se vale à pena tanto esforço.*

*Sim, vale. É só não desistir.”*

*Paulo Coelho*

## AGRADECIMENTOS

---

Agradeço:

Aos meus orientadores, Prof Dr. Valdir Soldi e Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado, pela orientação, paciência, e dedicação durante toda esta caminhada, por sempre acreditar em mim e em meu trabalho, não permitindo que eu desistisse de nossos objetivos apesar de todas as dificuldades encontradas. Pelas oportunidades de crescimento profissional que me proporcionou através de seus ensinamentos, pela liberdade de trabalho e por sempre valorizar nossas conquistas.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Timothy Mckenna, pela orientação e apoio para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora por participarem da etapa de avaliação desta tese. E também por oportunizarem uma nova forma de ver os fatos.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao CPE (École de Chimie et Physique et Electronique), Universidade Claude Bernard (França) que possibilitou a realização de toda parte experimental deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica, em especial a coordenadoria de pós-graduação pela oportunidade de realização desta tese. Ao LCP (Laboratório de Controle de Processos) pelo apoio financeiro, ao POLIMAT e ao LCPP pelo espaço cedido para a realização das etapas experimentais desta tese e a Central de Análises da Química da UFSC pelas análises realizadas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES, instituição oficial que outorgou a bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho no Brasil e na França.

Aos colegas e companheiros de trabalho do Polimat (Laboratório de Materiais Poliméricos, UFSC) e do CPE (École de Chimie et physique et electronique, Universidade Claude Bernard- França) pela convivência.

Aos meus verdadeiros amigos no Brasil e na França, que jamais me abandonaram, pelo apoio nas horas difíceis, por me ensinarem a ter paciência e que uma longa viagem se inicia com um único passo. Obrigada pela força e por nunca me deixarem desistir. A todos os meus amigos, sem os quais nada teria real sentido.

Aos amigos que me auxiliaram nessa tese e vibraram comigo a cada passo realizado deste trabalho: Silvia Maria Martelli, Kilça Tanaka Botelho, Alaor Augusto Sanches e João Correa. Obrigada!

Aos queridos amigos: Laerte Contini, Daniela Águida Bento, Marcos Marcelino Mazzuco, Diogo Y. Machado, Humberto Furlanetto de Oliveira, Ronald Nocua, Tiago Andrade, Edson Mastreani Junior e Carlos Henrique Neves (*in memoriam*). Muito Obrigada!

Um agradecimento especial para Miguel Nasser de Camargo Borges por estar sempre presente, pois sem o apoio e a confiança que depositou em mim, teria sido mais difícil chegar até aqui. Obrigada pelo apoio nas horas difíceis, carinho, companheirismo, compreensão e incentivo a realização da etapa final desta tese.

Aos meus pais, Clóvis e Márcia e a minha irmã Daniela Checchinato, um agradecimento especial de coração, pelo amor, carinho, amizade, companhia, incentivo, paciência e apoio durante todos os anos de minha vida e pelos momentos difíceis que passei durante a tese. E por lembrarem que estavam sempre ao meu lado. E estiveram. Amo vocês.

Enfim, a todos que de uma maneira ou de outra, contribuíram para a plena realização deste trabalho. Muito obrigada.

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES E TABELAS</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</b>	<b>XVII</b>
<b>ORGANIZAÇÃO DA TESE</b>	<b>XX</b>
<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
1.1 OBJETIVOS	8
1.1.1 OBJETIVO GERAL	8
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
1.2- APRESENTAÇÃO	11
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>12</b>
2.1-POLÍMEROS	12
2.2-HISTÓRICO	12
2.3-POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)	13
2.4 POLIESTIRENO	16
2.5- APLICAÇÕES DO POLIESTIRENO	20
2.6- CARACTERÍSTICAS DE MERCADO DO POLIESTIRENO	21
2.7- PREPARAÇÃO DO POLIESTIRENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR RADICAIS LIVRES	23
2.8- INICIADORES DE REAÇÃO	25
2.9 SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	26
2.10- ESTABILIZANTES E SUA FUNÇÃO NA FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO	28
2.11- EFEITO VÍTREO (GLASS EFFECT)	31
2.12-TEMPERATURA DE FUSÃO CRISTALINA	32
2.13- MASSA MOLAR	33
2.13.1-DISTRIBUIÇÃO MOLECULAR	33
2.14- AGENTES BACTERICIDAS	33
2.15- COMPOSTOS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO	35
2.16- AMINAS	37
2.17 ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS	39

<b>2.18 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA</b>	<b>40</b>
<b>2.19- BACTÉRIAS</b>	<b>42</b>
2.19.1- MORFOLOGIA E ESTRUTURA DA CÉLULA BACTERIANA	44
<b>2.20- CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>50</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>51</b>
<hr/>	
<b>3.1- SINTESE DO MATERIAL BACTERICIDA PROVENIENTE DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)</b>	<b>52</b>
<b>3.2- SINTESE DO MATERIAL BACTERICIDA PROVENIENTE DO POLIESTIRENO</b>	<b>53</b>
<b>3.3- ENSAIO DE SOLUBILIDADE</b>	<b>55</b>
<b>3.4- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</b>	<b>57</b>
<b>3.5-RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)</b>	<b>58</b>
<b>3.6-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</b>	<b>59</b>
<b>3.7- CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)</b>	<b>60</b>
<b>3.8- ENSAIO BACTERICIDA DE DIFUSÃO</b>	<b>61</b>
<b>3.9- INCORPORAÇÃO DO MATERIAL BACTERICIDA VIA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO</b>	<b>62</b>
<b>3.10- ANÁLISE DA MASSA MOLAR: CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)- CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO DE GEL (GPC)</b>	<b>64</b>
<b>3.11- ANÁLISE GRANULOMÉTRICA</b>	<b>65</b>
<b>3.12- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b>	<b>66</b>
<b>3.13- APARATO EXPERIMENTAL</b>	<b>66</b>
<b>3.14 FLUXOGRAMA DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS</b>	<b>67</b>
<b>3.14- CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>68</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>69</b>
<hr/>	
<b>4.1- SÍNTESE DOS NOVOS MATERIAIS BACTERICIDAS.</b>	<b>69</b>
<b>4.2- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS BACTERICIDAS FORMADOS</b>	<b>72</b>
4.2.1- ENSAIO DE SOLUBILIDADE	72
4.2.2-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER	73
4.2.3-RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	77
4.2.4- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	85
4.2.5-CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	93
4.2.6- ENSAIOS DE CRESCIMENTO DE BACTÉRIAS NA PRESENÇA DE UM MATERIAL DESENVOLVIDO.	94
<b>4.3-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PROVENIENTE DA INCORPORAÇÃO DO MATERIAL BACTERICIDA VIA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO</b>	<b>98</b>
4.3.1- CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (GPC)	98
4.3.2-DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS (DTP)	100
4.3.3- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	104
4.3.4-CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	105
4.3.5- MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)	106
<b>5.CONCLUSÕES</b>	<b>113</b>
<hr/>	
<b>6.SUGESTÕES</b>	<b>115</b>
<hr/>	

<b><u>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	<b><u>117</u></b>
---	-------------------

<b><u>ANEXOS- GRÁFICOS DE TGA E DSC</u></b>	<b><u>125</u></b>
---	-------------------

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>FIGURA 1-</b> FÓRMULA ESTRUTURAL DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (MARTEN ET AL., 1985). _	13
<b>FIGURA 2-</b> MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO ESTÉRICA (MACHADO, 2000)._____	30
<b>FIGURA 3-</b> FÓRMULA ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO (MERIANOS ET AL.,1991). _____	37
<b>FIGURA 4-</b> ESQUEMA DE UMA BACTÉRIA E SUAS ESTRUTURAS (PELCZAR ET AL.,1999). __	42
<b>FIGURA 5-</b> CLASSIFICAÇÃO DAS BACTÉRIAS QUANTO A SUA MORFOLOGIA. (ATSUMI ET AL., 1992) _____	45
<b>FIGURA 6-</b> GRUPOS DE BACTÉRIAS (ATSUMI ET AL., 1992)_____	45
<b>FIGURA 7-</b> BACTÉRIA GRAM (-)(ATSUMI ET AL., 1992). _____	47
<b>FIGURA 8-</b> BACTÉRIA GRAM (+)(ATSUMI ET AL., 1992). _____	47
<b>FIGURA 9-</b> DIFERENÇAS ENTRE AS PAREDES DAS BACTÉRIAS GRAM-POSITIVAS E GRAM-NEGATIVAS (SCRIBAN ET AL., 1985) _____	48
<b>FIGURA 10-</b> DESENHO ESQUEMÁTICO E UMA MICROFIA DE FLAGELOSI(SCRIBAN ET AL., 1985)_____	49
<b>FIGURA 11-</b> DESENHO ESQUEMÁTICO E MICROFIA DE FÍMBRIAS OU PILI(SCRIBAN ET AL., 1985)_____	49
<b>FIGURA 12-</b> FOTO DO SISTEMA UTILIZADO NA SÍNTESE DOS COMPOSTOS BACTERICIDAS.____	55
<b>FIGURA 13-</b> FLUXOGRAMA DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADOS NA PARTE DE SÍNTESE DOS MATERIAIS BACTERICIDAS. _____	67
<b>FIGURA 14-</b> FLUXOGRAMA DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NA PARTE DE SÍNTESE DO PS EM SUSPENSÃO COM A INCORPORAÇÃO DO MATERIAL BACTERICIDA. 68	
<b>FIGURA 15-</b> REAÇÃO DE SÍNTESE DO POLI(IODETO DE FENILDIMETILAMINA) (PS3R1) ____	70
<b>FIGURA 16-</b> REAÇÃO DE SÍNTESE DO- POLI(IODETO DE FENILETILAMINA) (PS3R2)_____	70
<b>FIGURA 17-</b> REAÇÃO DE SÍNTESE DO POLI(CLORETO DE FENILETILAMINA) (PS3R3) ____	71

<b>FIGURA 18-</b> REAÇÃO DE SÍNTESE DO POLI(CLORETO DE TRIMETIL AMÔNIO ACETATO DE PROPILA) (PVOHM1) _____	71
<b>FIGURA 19-</b> INFRAVERMELHO DAS ETAPAS DE SÍNTESE DO POLIESTIRENO BACTERICIDA UTILIZANDO-SE A METILAMINA HIDROCLORÍDRICA E IODETO DE METILA. _____	74
<b>FIGURA 20-</b> INFRAVERMELHO DAS ETAPAS DE SÍNTESE DO POLIESTIRENO BACTERICIDA UTILIZANDO-SE ACETATO DE AMÔNIO E IODETO DE METILA. _____	75
<b>FIGURA 21-</b> INFRAVERMELHO DAS ETAPAS DE SÍNTESE DO POLIESTIRENO BACTERICIDA UTILIZANDO-SE ACETATO DE AMÔNIO E ÁCIDO CLORÍDRICO. _____	75
<b>FIGURA 22-</b> INFRAVERMELHO DAS ETAPAS DE SÍNTESE DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) BACTERICIDA _____	76
<b>FIGURA 23-</b> ( <sup>1</sup> H RMN) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DA AMOSTRA PS PURO _____	79
<b>FIGURA 24-</b> ( <sup>13</sup> C RMN) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DA AMOSTRA DE PS PURO _____	80
<b>FIGURA 25-</b> ( <sup>13</sup> C RMN) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DA AMOSTRA DE PS2, ACILAÇÃO DE FRIEDEL- CRAFTS _____	81
<b>FIGURA 26-</b> ( <sup>13</sup> C RMN) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DA AMOSTRA PS2R1, AMINAÇÃO REDUTIVA. _____	82
<b>FIGURA 27-</b> ( <sup>13</sup> C RMN) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DA AMOSTRA PS3R3 _____	83
<b>FIGURA 28-</b> ( <sup>13</sup> C RMN) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DA AMOSTRA PVOH PURO _____	84
<b>FIGURA 29-</b> ( <sup>13</sup> C RMN) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DA AMOSTRA PVOHM1 _____	85
<b>FIGURA 30-</b> TGA DO POLIESTIRENO PURO E APÓS A PRIMEIRA ETAPA DE MODIFICAÇÃO. _____	87
<b>FIGURA 31-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA POLIESTIRENO PURO E APÓS A PRIMEIRA ETAPA DE MODIFICAÇÃO. _____	87
<b>FIGURA 32-</b> TGA DO POLIESTIRENO APÓS A PRIMEIRA ETAPA E APÓS A SEGUNDA ETAPA. _____	88
<b>FIGURA 33-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA: POLIESTIRENO APÓS A PRIMEIRA ETAPA E APÓS A SEGUNDA ETAPA. _____	88
<b>FIGURA 34-</b> TGA DOS POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R3. _____	89

<b>FIGURA 35-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R3 _____	90
<b>FIGURA 36-</b> TGA DOS POLIESTIRENOS APÓS A TERCEIRA ETAPA DE MODIFICAÇÃO _____	91
<b>FIGURA 37-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA POLIESTIRENOS APÓS A TERCEIRA ETAPA DE MODIFICAÇÃO _____	91
<b>FIGURA 38-</b> TGA DAS AMOSTRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM AS DUAS ETAPAS DE MODIFICAÇÃO _____	92
<b>FIGURA 39-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) APÓS AS DUAS ETAPAS DE MODIFICAÇÃO _____	93
<b>FIGURA 40-</b> DSC DOS POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R3. _____	94
<b>FIGURA 41-</b> ENSAIO BACTERICIDA COM <i>ESCHERICIA COLI</i> . _____	96
<b>FIGURA 42-</b> ENSAIO BACTERICIDA COM <i>ESCHERICIA COLI</i> _____	96
<b>FIGURA 43-</b> ENSAIO BACTERICIDA COM <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> . _____	97
<b>FIGURA 44-</b> ENSAIO BACTERICIDA COM <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> . _____	97
<b>FIGURA 45-</b> CURVA DA DISTRIBUIÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO PONDERAL OBTIDA PELO GPC _____	99
<b>FIGURA 46-</b> CURVA LOGARÍTMICA DO PESO MOLECULAR COMPARANDO COM A CURVA PADRÃO DE CALIBRAÇÃO, OBTIDA PELO GPC _____	100
<b>FIGURA 47-</b> DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE RETIDOS _____	101
<b>FIGURA 48-</b> GRÁFICO DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE POLIESTIRENO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE AGITAÇÃO (MACHADO 2000). _____	103
<b>FIGURA 49-</b> TGA DO POLIESTIRENO SINTETIZADO EM SUSPENSÃO PURO E COM O BACTERICIDA INCORPORADO. _____	104
<b>FIGURA 50-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA POLIESTIRENO SINTETIZADO EM SUSPENSÃO PURO E COM O BACTERICIDA INCORPORADO. _____	105

<b>FIGURA 51-</b> DSC DO POLIESTIRENO SINTETIZADO EM SUSPENSÃO PURO E COM O BACTERICIDA. _____	105
<b>FIGURA 52-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE QUATRO PÉROLAS DE PS PURO, AMPLIAÇÃO DE 15 VEZES. _____	106
<b>FIGURA 53-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE UMA PÉROLA DE PS COM O BACTERICIDA, AMPLIAÇÃO DE 15 VEZES _____	108
<b>FIGURA 54-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO INTERIOR DE UMA PÉROLA PARTIDA AO MEIO DE PS PURO, AMPLIAÇÃO DE 15 VEZES. _____	108
<b>FIGURA 55-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO INTERIOR DE UMA PÉROLA PARTIDA AO MEIO DE PS COM BACTERICIDA AMPLIAÇÃO DE 15 VEZES _____	109
<b>FIGURA 56-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO INTERIOR DE UMA PÉROLA PARTIDA AO MEIO DE PS PURO, AMPLIAÇÃO DE 250 VEZES _____	110
<b>FIGURA 57-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO INTERIOR DE UMA PÉROLA PARTIDA AO MEIO DE PS COM BACTERICIDA AMPLIAÇÃO DE 250 VEZES _____	110
<b>FIGURA 58-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO INTERIOR DE UMA PÉROLA PARTIDA AO MEIO DE PS PURO, AMPLIAÇÃO DE 1000 VEZES _____	111
<b>FIGURA 59-</b> MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO INTERIOR DE UMA PÉROLA PARTIDA AO MEIO DE PS COM BACTERICIDA AMPLIAÇÃO DE 1000 VEZES _____	111
<b>FIGURA 60-</b> FOTOGRAFIA DAS PÉROLAS OBTIDAS NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO POLIESTIRENO COM O MATERIAL BACTERICIDA _____	112
<b>FIGURA 61-</b> TGA DOS POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R1. _____	126
<b>FIGURA 62-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R1. _____	126
<b>FIGURA 63-</b> TGA DOS POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA _____	127
<b>FIGURA 64-</b> DERIVADA PRIMEIRA DO SISTEMA POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R2 _____	127
<b>FIGURA 65-</b> DSC DO POLIESTIRENO PURO E APÓS A PRIMEIRA ETAPA DE MODIFICAÇÃO_	128
<b>FIGURA 66-</b> DSC DO POLIESTIRENO APÓS A PRIMEIRA ETAPA DE MODIFICAÇÃO E A SEGUNDA ETAPA DE MODIFICAÇÃO _____	128

**FIGURA 67-** DSC DOS POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R1 \_\_\_\_\_ 129

**FIGURA 68-** DSC DO DOS POLIESTIRENOS EM TODAS AS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA AMOSTRA PS3R2. \_\_\_\_\_ 129

**FIGURA 69-** DSCS DOS POLIESTIRENOS APÓS A TERCEIRA ETAPA DE MODIFICAÇÃO \_\_\_\_\_ 130

**LISTA DE EQUAÇÕES E TABELAS**

---

<u>Equação 1</u>	<u>16</u>
<u>Equação 2</u>	<u>23</u>
<u>Equação 3</u>	<u>23</u>
<u>Equação 4</u>	<u>23</u>
<u>Equação 5</u>	<u>24</u>
<u>Equação 6</u>	<u>24</u>
<u>Equação 7</u>	<u>24</u>
<u>Equação 8</u>	<u>24</u>
<u>Equação 9</u>	<u>26</u>
<u>Equação 10</u>	<u>33</u>
<u>Equação 11</u>	<u>33</u>
<u>Equação 12</u>	<u>39</u>
<u>Equação 13</u>	<u>39</u>
<u>Equação 14</u>	<u>40</u>
<u>Equação 15</u>	<u>62</u>
<u>Equação 16</u>	<u>62</u>
<u>Tabela 01- Resultado do teste microbiológico</u>	<u>95</u>
<u>Tabela 02 - Dados provenientes do GPC</u>	<u>98</u>
<u>Tabela 03- Dados das frações mássicas do PS com bactericida e o diâmetro da peneira utilizada.</u>	<u>101</u>
<u>Tabela 4 - Variáveis que afetam a distribuição de tamanho das partículas de polímero</u>	<u>102</u>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

---

ABS- (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno)

ABS/SAN- acrilonitrila butadieno estireno/acrilonitrila estireno

AIBME- azobismetilisobutirato

AIBN 2-2'-azobisisobutironitrila

AVN 2,2',4,4'-tetrametil-2,2'-azovaleronitrila

BNDES- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

BPO- peróxido de benzoíla

CPE- ÉCOLE SUPÉRIEURE CHIMIE PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE DE LYON

$d$ - subíndice relacionado à decomposição do iniciador

$dH/dt$ - variação de entalpia em função do tempo

DMSO- dimetilsulfóxido

$D_n$ ,  $D_m$ ,  $D_{n+m}$ - representam a cadeia polimérica inativa de tamanho  $n$ ,  $m$ ,  $n+m$

DSC-calorimetria exploratória diferencial

DTP- distribuição de tamanho das partículas

E2-eliminação bimolecular

EPS- Poliestireno Expandido

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC- CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO DE GEL

HCl- ácido clorídrico

HIPS- Poliestireno de Alto Impacto

$I$ -representa a molécula do iniciador

$I_q$ - subíndice relacionado à iniciação química

IR- infravermelho: infravermelho fundamental

$i_t$ -subíndice relacionado à iniciação térmica

$k$ - representa as constantes das taxas de reação

LABMAT- Laboratório de Materiais

LCP- Laboratório de Controle de Processos

LCPP- Laboratório de Controle e Processos Poliméricos

LPO- peróxido de dilauroíla .

LSD- dietilamida do ácido lisérgico

$M$ - representa a molécula de monômero

$\overline{M}_w$  -Média Molar Mássica

$\overline{M}_n$  -Média Molar Numérica

MEV- microscopia eletrônica de varredura

MgSO<sub>4</sub>-sulfato de magnésio

Mn- peso molecular médio numérico

Mp - peso médio ponderal

Mw - peso molecular ponderal médio

Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- pirofosfato de sódio

NaOH- Hidróxido de sódio

NIR- infravermelho próximo

$\rho$ - subíndice relacionado à propagação

$P_1, P_n, P_m$ - representam a cadeia polimérica ativa de tamanho 1,  $n$ ,  $m$ , respectivamente

PBI- poli [2,2'-(*m*-fenileno)-5,5'-bibenzimidazola

PES- Poliestireno Sulfonado .

PET- poli(tereftalato de etila)

POLIMAT- Laboratório de Polímeros

PP- polipropileno

PS- poliestireno

PS2- 4-acetil poliestireno,

PS4- 4-(1-N-metilamino) poliestireno

PS2R1- 4-(1-aminoetil) poliestireno .

PS3R1- iodeto de ((4-(1-N-metilamino etil) poliestireno), produto proveniente da reação de formação do sal quaternário de amônio na presença de iodeto de metila utilizando-se o PS4.

PS3R2- iodeto de (4-(1-aminoetil) poliestireno), produto proveniente da reação de formação do sal quaternário de amônio na presença de iodeto de metila utilizando-se o PS2R1

PS3R3- cloreto (4-(1-aminoetil) poliestireno), produto proveniente da reação de formação do sal quaternário de amônio na presença de ácido clorídrico utilizando-se o PS2R1

PTB- peróxido de terc-butila

PVC- cloreto de polivinila

PVOH- poli(álcool vinílico),  $\alpha$ -cloroacetil álcool polivinílico

PVOH1-  $\alpha$ -cloroacetil álcool polivinílico etapa intermediária de modificação do PVOH puro,

PVOHM1- cloreto

de ( $\alpha$ -N-trimetil acetil)álcool polivinílico, produto final de modificação do PVOH puro

PVP- Poli(pirrolidona vinílica)

QAC- compostos de amônio quaternário

QSSA- (*Quasi Steady State Assumption*)

*R* - representa o radical formado

rpm- rotações por minuto

SEC- Cromatografia de exclusão por tamanho

SN1- Substituição nucleofílica unimolecular

SN2 -Substituição nucleofílica bimolecular

*tc*- subíndice relacionado à terminação por combinação

$T_c$ - temperatura de cristalização

TCP- Fosfato Tricálcico

TCP/DDS- Fosfato tricálcico/dodecil benzeno sulfonato de sódio

*td* - subíndice relacionado à terminação por desproporcionamento

$T_D$  - temperatura de degradação ou decomposição

*TG* - temperatura de transição vítrea

TGA- análise termogravimétrica

*Tm*- temperatura de fusão cristalina

*trm*- subíndice relacionado à reação de transferência de cadeia ao monômero.

THF- tetra hidro furano

UFSC- Universidade Federal de Santa Catarina

UTI- Unidade de Tratamento Intensivo em hospitais

## ORGANIZAÇÃO DA TESE

---

Este trabalho está estruturado em capítulos, orientados no sentido de apresentar o trabalho desenvolvido ao longo desta pesquisa. Pretende-se orientar o leitor para o tema deste trabalho, apresentando-se o contexto e as motivações que estiveram na base desta tese. Também se expõem os objetivos gerais da tese, bem como o modo como esta foi organizada.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: inicialmente trata-se da modificação estrutural do poli(álcool vinílico) e do poliestireno a fim de se obter novos materiais com propriedades bactericidas. Posteriormente trata-se da incorporação do novo material bactericida obtido, proveniente do poliestireno, na polimerização em suspensão do poliestireno.

Na primeira parte do trabalho descreve-se as modificações estruturais do poliestireno e do poli(álcool vinílico) objetivando obter propriedades bactericidas criando-se assim pela primeira vez novos materiais provenientes deste polímeros com propriedades bactericidas.

Na segunda parte do trabalho descreve-se originalmente a polimerização em suspensão do poliestireno ao qual incorpora-se um dos materiais bactericidas (material proveniente do poliestireno) obtido na parte I desta tese.

A síntese proposta para a obtenção destes materiais é conhecida e bastante estudada na literatura, no entanto, os produtos formados neste trabalho são inéditos e a incorporação destes materiais em sistemas de polimerização em suspensão jamais foram estudados até o presente trabalho, dando a esta tese um carácter inovador.

Os capítulos de cada parte estão divididos em: introdução, objetivos, revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e discussões, conclusões, sugestões e referências bibliográficas.

Uma breve revisão bibliográfica apresenta os conceitos fundamentais requeridos para o entendimento do trabalho. Nos capítulos de materiais e métodos são descritas todas as partes experimentais do trabalho bem como as análises utilizadas na caracterização dos materiais obtidos. Os resultados obtidos são apresentados, relacionados e discutidos. Na parte final, no capítulo de conclusões, faz-se uma síntese

das principais conclusões resultantes do trabalho experimental realizado no domínio desta tese e apresentam-se, no seguimento, algumas sugestões para trabalhos futuros.

## RESUMO

---

As indústrias e também o segmento de polímeros buscam o desenvolvimento de materiais bactericidas para evitar a contaminação, disseminação de doenças e controlar a deterioração da utilização do material pela ação de fungos e bactérias. No Brasil atualmente não se produz materiais poliméricos com características bactericidas ou que tenham em sua estrutura componentes bactericidas. Especificamente, não são encontrados no mercado mundial, até o momento, poliestireno e poli(álcool vinílico) com estas propriedades. Estes materiais desenvolvidos apresentam variadas aplicações, envolvendo os mais diversos segmentos de consumo. O objetivo fundamental deste trabalho foi desenvolver materiais com propriedades bactericidas e bacteriostáticas a partir do poli(álcool vinílico) e do poliestireno e demonstrar que estes novos materiais podem ser incorporados em outras matrizes poliméricas, possuindo, portanto uma aplicação prática. Através da modificação do poliestireno, via acilação de Friedel Crafts, aminação redutiva e formação do sal quaternário de amônio, foram obtidos os produtos bactericidas: poli(iodeto de fenildimetilamina), poli(iodeto de feniletilamina), poli(cloreto de feniletilamina). Pela modificação do poli(álcool vinílico) sintetizou-se o material bactericida: poli(cloreto de trimetilamonio acetato de propila), através de reações de cloroacetilação e substituição nucleofílica. Os materiais foram caracterizados por análise de solubilidade, FTIR, RMN, TGA, DSC e análises microbiológicas, que comprovaram a obtenção dos produtos sintetizados e suas propriedades bactericidas para a *Staphilococcus aureus* e *Escherichia coli*. Na segunda etapa, realizou-se a incorporação do material bactericida obtido via polimerização em suspensão do poliestireno. O material obtido foi caracterizado através de análises de GPC, TGA, DSC, MEV e análise granulométrica. As atividades foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina e no Centro Nacional de Pesquisa Científica (CNRS) da École de Chimie et Physique et Electronique, Claude Bernard, em Lyon na França. Como o material sintetizado a partir do poliestireno é insolúvel, este se apresenta como um desinfetante menos tóxico comparado aos comerciais existentes, atendendo as exigências do mercado e sendo ambientalmente não agressivo. A comprovação da atividade bactericida e bacteriostática do material sintetizado e a incorporação deste em matrizes como o poliestireno, sugerem que o projeto alcançou seus objetivos.

## ABSTRACT

---

The industries and also the polymers area search the development of bactericidal materials to avoid contamination, diseases dissemination and to control the deterioration of material's utilization due to bacterium and fungus actions. Nowadays in Brazil this kind of polymeric material with bactericidal functions or with bactericidal components inside its structure is not being produced. To be more specific, it is not found in world's market polystyrene and polyvinyl alcohol with these properties until now. These materials produced with this purpose show diverse apply in market. This thesis aims to develop materials with bactericidal properties and bacteriostatic from polyvinyl alcohol and from polystyrene, and to demonstrate that these new materials can be incorporated in other polymeric matrix, thus showing its practical utility. Through the polystyrene's modification by Friedel Crafts acetylation, reductive amination and quaternarium ammonium salt's formation, was obtained the bactericidal products: poly(fenildimethylamina iodide), poly(fenilethylamina iodide), poly(fenilethylamina chloride). Through the polyvinyl alcohol's modification synthesized the bactericidal material: poly(trimethylammonium chloride propila acetate) by chlorine acetylation reaction and nucleofilic's substitution. The materials were characterized by solubility analysis, FTIR, RMN, TGA, DSC and microbiology's analysis, which proved the synthesized product's obtainment with its bactericidal properties for *Staphilococcus aureus* e *Escherichia coli*. In a second stage, it was realized the incorporation of the bactericidal material obtained by polystyrene suspension polymerization. The material obtained was characteristic by GPC, TGA, DSC, MEV and granulate metric analysis. All activities were realized in Universidade Federal de Santa Catarina and in the National Center Scientific Research of Chemistry, Physics and Electronics School, Claude Bernard, in Lyon, France. The synthesized material from polystyrene is insoluble, this is one disinfectant less toxin compared to others existents in the market and less environmental prejudicial.

The evidence of synthesized material bactericidal activity and bacteriostatic and its incorporation in matrix as polystyrene, suggests that this project succeed in its purposes.

## 1. INTRODUÇÃO

---

A globalização da economia e por conseqüência o aumento da competitividade internacional impõe às indústrias a necessidade de elevar a qualidade de seus produtos e dos processos produtivos. Um fator diferencial que pode ser decisivo na escolha de um determinado produto pelo mercado, cada vez mais exigente, é o acréscimo de uma nova propriedade àquelas já existentes. O aprimoramento destas características veio com a necessidade à propriedade bactericida àquelas já tradicionalmente existentes nos materiais poliméricos. Nos últimos anos alguns produtos têm surgido no mercado nacional e internacional com essa característica. (GRAPSKI et al., 2001; CREVECOEUR et al., 2000; HANI et al., 2000; WETTLING et al. 2002; WATERSON et al. 1999 e SENUMA et al. 1989). Surgiu então a idéia de se desenvolver este trabalho baseado na incorporação realizada através da síntese de materiais poliméricos bactericidas que serão utilizados comercialmente, como por exemplo, para preparação de filmes (tintas) e para embalagens (como bandejas de alimentos), entre outros.

Em vários segmentos de diversas áreas existe a necessidade de controlar a atividade microbiana, uma vez que os microorganismos podem causar problemas de saúde ao organismo humano. Dentre elas cita-se as indústrias de alimentos, hospitais, creches, sanitários públicos, hotéis, motéis, estações rodoviárias, aeroportos, etc. Por exemplo, nos materiais dentários a importância do combate às bactérias é grande, já que proporcionam uma diminuição na formação de placas e, em conseqüência, uma diminuição na quantidade de cáries, causadoras de muitos males ao organismo humano. Na área da saúde pública muitos recursos podem ser economizados quando a atuação for preventiva, pois se pode assim evitar contaminações causadas por fungos e bactérias de diversas espécies contidos em determinados utensílios.

Nos últimos anos, tem se verificado um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de processos para a produção de materiais com propriedades bactericidas ou bacteriostáticos. Os microorganismos são estruturas simples, que estão presentes nos mais diversos habitats, mas capazes de desenvolverem comportamentos bastante complexos.

Dos microrganismos, freqüentemente encontrados, o grupo predominante é o das bactérias. As elevadas taxas de reprodução, grande capacidade de adaptação e de produção de substâncias e estruturas extracelulares, são as principais características que fazem das bactérias organismos com grandes capacidades de contaminar as superfícies e a produzirem biofilmes (CHARACKLIS *et al.*, 1990).

Estima-se que mais do que 90% dos microrganismos vivem sob a forma de biofilmes (COSTERTON *et al.*, 1987) e praticamente não existe até o presente momento nenhuma superfície que não possa ser ou vir a ser colonizada por bactérias (CHARACKLIS E MARSHALL, 1990)

Outro setor em que os materiais bactericidas têm importância é na confecção de tintas. As tintas foram primeiramente utilizadas para melhorar o aspecto visual. Posteriormente, começou a adquirir novas funções tais como, auxiliar na prevenção de desgastes. Os ambientes pintados têm um aspecto mais higienico e de conservação, nos diferentes setores industriais, existe um enorme interesse para que os ambientes se preservem limpos e higienizados, totalmente livres de poeiras e microorganismos.

Isso fica evidenciado no ambiente de fabricação ou produção de chips para computadores, incubadoras, laboratórios médicos e farmacêuticos, UTI-Unidade Intensiva de Tratamento em hospitais, dentre outros. A preocupação com a contaminação nestes ambientes é tão grande que o ar é previamente purificado, os trabalhadores utilizam roupas esterilizadas e são higienizados por correntes de ar, para assegurar um ambiente ausente de contaminações, sendo assim de extrema importância a aplicação de uma tinta que auxilie na higienização do ambiente e prevenir a proliferação de microorganismos.

A contaminação de superfícies através de microorganismos pode ocorrer em inúmeras situações, desde manipulações simples até casos mais complexos. Para exemplificar como somos suscetíveis à contaminação com microorganismos, cita-se alguns tipos de situações, tais como: desenvolvimento de bactérias nos permutadores de calor em centrais térmicas de produção de energia; nos circuitos de transporte de água (tubos, válvulas), diminuindo a qualidade da água (aumentando, conseqüentemente, os riscos da saúde pública); nas torres de arrefecimento, como no caso dos equipamentos de processamento do leite (tanques

de armazenagem, pasteurizadores), assim como na deterioração das superfícies dos equipamentos (corrosão).

Igualmente considerados indesejáveis e extremamente prejudiciais a saúde, são as películas bacterianas que se desenvolvem nos dentes, originando a cárie dentária e outras doenças da boca, nos pulmões, nos cateteres urinários, nas lentes de contacto, podendo originar infecções graves, por exemplo, em tecidos (osteomielite e endocardite) e rejeições do material das próteses (COSTERTON *et al.*, 1987; MORTON E SURMAN, 1994; NEU, 1996), assim como contaminações alimentares através de alimentos ou embalagens contaminadas.

A adesão de bactérias a superfícies de aço inox e de silicone na indústria alimentar (por exemplo, nos serviços de “catering”, nas mesas de fabricação e processamento de alimentos, etc) e na área médica (instrumentos médicos, tubagens, etc) é um fenómeno recorrente que requer adequada limpeza e desinfecção e controle constante. Após uso, a limpeza química é sistematicamente aplicada nos equipamentos e superfícies, quer alimentares, quer médicas. No entanto, esta operação, quando não executada corretamente, pode eliminar apenas alguns dos microrganismos aderidos deixando outros na superfície (BOULANGÉ-PETERMANN, *et al.*, 2004).

Segundo os dados mais recentes na bibliografia da FIESC, a indústria de transformação catarinense é a quinta do país em quantidade de empresas (16.000), sendo a sexta em número de trabalhadores (322.000) e responsável por 70 % das exportações catarinenses (dados fornecidos pela FIESC em 2004). A economia catarinense industrial é caracterizada pela concentração de atividades em diferentes pólos geográficos: cerâmicas, minerais e descartáveis (embalagens e copos plásticos) no Sul do estado e metal-mecânica no Norte, porém todos os segmentos estão presentes, também, em outras localidades, mas com menor incidência.

Destaca-se ainda o maior transformador de poliestireno expansível nacional localizado em Joinville. A indústria de polímeros é de grande importância para o estado de Santa Catarina e a nível nacional, sendo que o setor busca o desenvolvimento de novos materiais para diversas aplicações cuja intenção é ampliar sua atuação no mercado nacional e aumentar as exportações.

O desenvolvimento de polímeros com características bactericidas possui um grande interesse tecnológico. A mistura destes materiais com cargas bacteriostáticas

no processamento é muitas vezes ineficiente, devido à incompatibilidade dos materiais misturados, a perda de atividade, dentre outros fatores. A incorporação dos materiais biocidas em tintas e matérias de consumo é fundamental na prevenção de doenças e contaminações. Existem no mercado alguns materiais cuja composição contém íons metálicos, como sais de prata, que possuem propriedades bactericidas. Porém no caso dos polímeros os íons metálicos são de difícil incorporação.

Ressalta-se que no Brasil atualmente não se produz polímeros com características bactericidas, sendo, portanto um projeto inédito a nível nacional. Os produtos com características bactericidas aqui fabricados possuem o princípio ativo importado, gerando evasão de divisas e dependência tecnológica externa.

O impacto econômico dos resultados deste projeto se baseia no desenvolvimento de novos produtos de elevado valor agregado, capacitando as empresas ampliarem o mercado de atuação e proporcionando de sobre maneira a geração de novos empregos e renda para a população. Considerando como impacto social, podemos ressaltar que a aplicação de produtos bactericidas na vida cotidiana da população, nos setores alimentícios e hospitalares contribuirá como uma medida preventiva de contaminações/infecções reduzindo assim os custos aos órgãos de saúde pública.

Neste trabalho apresenta-se um estudo da modificação estrutural do poli(álcool vinílico) e do poliestireno comerciais objetivando-se formar novos materiais que apresentem propriedades bactericidas. Justifica-se a escolha destes dois polímeros para a realização deste trabalho, o poli(álcool vinílico) e o poliestireno, devido a sua ampla aplicação em diversos tipos de materiais e por serem utilizado na confecção de embalagens para a indústria alimentícia e também na elaboração de tintas.

Apesar da importância de se obter matérias bactericidas aplicados à prevenção de doenças, pouco existe de conclusivo sobre a síntese desse material a partir do poliestireno ou do poli(álcool vinílico) anterior a este trabalho o que acentua o caráter inovador desta tese, mas dificulta análises mais profundas sobre os materiais obtidos. O entendimento e desenvolvimento desta síntese são de fundamental importância para que o conhecimento possa ser utilizado posteriormente na aplicação em produtos que possam ser eficazes contra bactérias nocivas ao ser humano.

A síntese do polímero bactericida proveniente do poli(álcool vinílico) foi efetuada por cloroacetilação. A síntese do composto bactericida foi baseada na quebra da ligação do anel benzênico do poliestireno através de uma acilação de Friedel Crafts do poliestireno comercial, seguido de uma aminação redutiva, formando assim o sal quaternário de amônio na estrutura do composto, conferindo a ele uma propriedade bactericida.

Baseado na importância desses materiais tornou-se importante o estudo não somente da sua síntese, mas também da sua aplicação prática em materiais que possam servir a comunidade. Além disso, foi necessário realizar estudos teóricos e experimentais com o intuito de elucidar a eficiência e a viabilidade da confecção desses novos materiais. Decidiu-se estudar a incorporação do polímero bactericida na síntese do poliestireno em suspensão visando em trabalhos futuros estudar a expansão deste material, cuja aplicação seria para embalagens de alimentos.

Este trabalho também se apresenta o estudo da incorporação do polímero bactericida proveniente do poliestireno visando obter aplicações práticas para o material sintetizado como, por exemplo, incorporados em bandejas injetadas para alimentos e também na produção de tintas estireno-acrílicas.

Utilizou-se neste trabalho a síntese do poliestireno em suspensão, já que se testou também sistemas de mini emulsão e emulsão as quais não se obteve sucesso. No sistema de polimerização em suspensão, estudou-se o tipo e concentração de estabilizantes para se manter a estabilização da suspensão quando adicionado o bactericida, a influência do mesmo na morfologia das partículas e nas propriedades do poliestireno obtido. Finalmente, compara-se o produto final (poliestireno sintetizado com o poliestireno bactericida) com o poliestireno puro nas mesmas condições.

Escolheu-se o poliestireno bactericida pela possível afinidade que ele pudesse ter com o poliestireno a ser sintetizado em suspensão. Constatou-se que a adição deste composto na polimerização em suspensão do poliestireno afeta todas as condições operacionais da reação em suspensão, e conseqüentemente afetam a qualidade e características do polímero final obtido. Como qualidade entende-se as características moleculares e estruturais que podem influenciar suas propriedades como produto final.

Os produtos bactericidas desenvolvidos neste trabalho são insolúveis em qualquer solvente estudado até o presente momento (solventes orgânicos, álcoois, água régia, óleos), sendo esta uma característica interessante. Ressalta-se que o material bactericida não possui um tempo de vida útil estimado e cuja migração deste material para o conteúdo da embalagem, alimento, por exemplo, se torna pouco provável devido a grande importância de higienização das embalagens alimentícias.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 OBJETIVO GERAL**

Neste trabalho propõe-se o desenvolvimento de uma metodologia de síntese para a obtenção de novos materiais poliméricos, com propriedades bactericidas, obtidos a partir de modificações na estrutura do poli(álcool vinílico) e do poliestireno. Pretende-se então incorporar quimicamente em sua estrutura, sais quaternários de amônio que possuem propriedades bactericidas comprovados em diversas aplicações e relatados pela literatura (GREGÁN et al., 1998; HAZZIZA et al., 1993).

A modificação estrutural destes polímeros para a obtenção de novos materiais bactericidas se faz necessário porque geralmente os agentes biocidas encontrados no mercado são expulsos da matriz polimérica durante a transformação ou então estes perdem a atividade por migração para a superfície do polímero e com o passar do tempo perdem a atividade. Neste trabalho, as características dos materiais biocidas sintetizados são conferidas por grupos ligados por ligações do tipo covalentes, o que garante maior estabilidade biocida ao material. Obviamente que este trabalho de tese não se encerra aqui, pois existem muitas questões a serem discutidos e trabalhos a serem realizados. Destaca-se que o foco deste trabalho é a modificação estrutural do polímero para conferir propriedades biocidas utilizando-se rotas de sínteses conhecidas e estudadas pela literatura e posteriormente a incorporação destes novos materiais em matrizes poliméricas.

Estes novos materiais futuramente poderão possuir diversas aplicações dentre elas: embalagens para alimentos, tintas, na produção de caixas d'água, geladeiras, escovas de dente, assentos sanitários, etc..

A incorporação de materiais biocidas em matrizes poliméricas diretamente nas reações de polimerização se faz necessária porque durante a simples mistura de materiais biocidas pode ocorrer problemas de compatibilidade entre a matriz polimérica, de decomposição do aditivo durante a transformação, degradação/consumo de aditivos, etc.. Em alguns casos, por exemplo, materiais poliméricos que não sofrem extrusão nem injeção, como poliestireno expansível, poli(metacrilato de metila expansível), entre outros, somente podem receber características biocidas quando ocorrer uma modificação in situ, ou seja, durante a sua reação de produção. Adicionalmente, no caso de polímeros que possuem uma estrutura na forma de gel, como é o caso do poliestireno, este expulsa o aditivo ao longo do tempo, pois geralmente estes não são solúveis na matriz polimérica. Assim torna-se necessário modificar a cadeia polimérica.

Nos materiais sintetizados realizaram-se testes que comprovem sua capacidade bactericida (ensaio bactericida de difusão) e ensaios de caracterização destes novos materiais sintetizados (ensaio de solubilidade, FTIR, RMN, TGA, DSC). Após a síntese desses compostos, fez-se a incorporação de um dos materiais obtidos, diretamente na síntese do poliestireno em suspensão, realizada no exterior (França) e caracterizou-se este material obtido (GPC, análise granulométrica, MEV).

### **1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

O objetivo fundamental deste trabalho foi desenvolver uma metodologia que permita a produção de materiais bactericidas, caracterizar estes novos materiais, para posteriormente incorporá-los durante as reações de polimerização, com propriedades bacteriostáticas para aplicações na indústria de alimentos, higiene e saúde. Dessa forma, sintetizou-se novos materiais, caracterizou-os e avaliou-se as características bactericidas. Posteriormente incorporou-se um destes materiais obtidos na síntese do poliestireno em suspensão.

Para que o objetivo acima fosse alcançado, foram realizadas as seguintes atividades:

- Revisão bibliográfica sobre os tipos de polímeros utilizados na fabricação destes materiais;
- Estudaram-se os custos dos reagentes e dos equipamentos envolvidos nas reações;
- Estudou-se a toxicidade e propriedades químicas dos reagentes envolvidos no processo, o que se faz necessário para a segurança de todos os integrantes do laboratório e também para uma melhor compreensão de como utilizar estes materiais e como proceder na ocorrência de um acidente;
- Caracterizaram-se os polímeros utilizados: poliestireno e poli(álcool vinílico);
- Realizaram-se as reações de síntese dos compostos: acilação, reação de Friedel CRAFTS, substituição nucleofílica, aminação redutiva;
- Estudaram-se os métodos de polimerização;
- Realizou-se a síntese desses materiais bactericidas a partir dos polímeros propostos em escala laboratorial;
- Estudaram-se as condições das reações envolvidas, tais como temperatura, reagentes, atmosfera de reação, dentre outras;
- Caracterizou-se o material sintetizado;
- Estudou-se a efetividade bactericida do material estudado;
- Estudaram-se os tipos de polimerização existentes;
- Incorporou-se o material selecionado sintetizado anteriormente na síntese de poliestireno em suspensão com sucesso. Anteriormente fez-se reações de mini emulsão e emulsão sem sucesso;
- Estudaram-se as condições da reação em suspensão;
- Caracterizou-se o produto obtido;

Ao final de cada atividade realizada, os resultados obtidos foram analisados para que a execução da etapa seguinte fosse adequadamente planejada.

## **1.2- APRESENTAÇÃO**

Em relação à estrutura deste trabalho, este documento foi dividido em capítulos. O capítulo 1 dedica-se a uma breve introdução sobre o tema desenvolvido.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica da literatura técnica especializada que serviu de base para o presente trabalho, relacionando os principais conceitos referentes a esta área de interesse.

Procedimentos experimentais adotados serão elucidados no capítulo 3. O capítulo 4 descreve os resultados obtidos. Finalizando o trabalho, o capítulo 5 apresenta as conclusões observadas relacionando-se ao capítulo 4 e no capítulo 6 refere-se uma sugestão para trabalhos futuros.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

Neste capítulo serão abordados fundamentos indispensáveis para a compreensão do trabalho de pesquisa apresentado. Realizou-se uma fundamentação teórica e uma revisão bibliográfica referente aos trabalhos desenvolvidos nesta área, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

### **2.1- POLÍMEROS**

A palavra “polímero” vem do grego, significando “muitas partes”. Polímero é uma substância constituída de moléculas caracterizadas pela repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidades constitucionais) ligados uns aos outros em quantidade suficiente para fornecer um conjunto de propriedades que não variam acentuadamente com a adição ou a remoção de uma ou algumas unidades constitucionais de suas moléculas. (Andrade et al,2001). São cadeias longas com unidades repetitivas de estrutura idêntica em vários tamanhos de cadeias. Na natureza encontramos proteínas, celulose e seda, materiais poliméricos, assim como a borracha natural, esta última já sintetizada artificialmente, o poliisopreno (Fried, 1995).

### **2.2- HISTÓRICO**

A história dos polímeros começa no ano de 1830, com a vulcanização do látex de borracha natural em um elastômero para uso em pneus, por Charles Goodyear. Logo após, em 1847, Christian F. Schönbein reagiu celulose com ácido nítrico, produzindo nitrato de celulose, que foi usado no ano de 1860 como o primeiro termoplástico, o “celluloid” (celulóide). Leo Baekeland produziu o “Bakelite” (resina fenol-formaldeído) em 1907 e, em 1912, a General Electric desenvolveu o “glyptal” (gliptal, resina de poliéster insaturado) como resina protetiva de recobrimento.

No ano de 1930, pesquisadores da Du Pont nos Estados Unidos produziram vários novos polímeros, incluindo borracha sintética e materiais mais exóticos, como o Nylon™ (náilon) e o Teflon™. Em 1938, a Dow produziu várias toneladas de

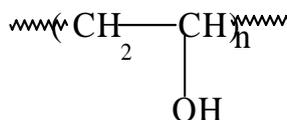
poliestireno e, em 1939, o polietileno (de baixa densidade) foi fabricado pela primeira vez por cientistas da ICI na Inglaterra. Esforços para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, particularmente a borracha sintética, foram intensificados durante a Segunda Guerra Mundial, quando muitos materiais naturais tiveram pouca oferta de fornecimento comparada à demanda.

No ano de 1950, Ziegler e Natta desenvolveram, independentemente, uma família de catalisadores de metais de transição estereoespecíficos que levaram a comercialização de polipropileno como a maior “commodity” plástica, isto é, um material de uso comum vendido em grande quantidade. Nos anos de 1960 e 1970, um número de polímeros de alto desempenho foi desenvolvido, competindo favoravelmente com materiais mais tradicionais, como metais, para aplicações automotivas e aeroespaciais (Fried, 1995).

No ano de 1990, materiais poliméricos foram usados em quase todas as áreas da vida diária e sua produção e fabricação (Fried, 1995).

### 2.3- POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

Em escala industrial, o poli(álcool vinílico) é um polímero obtido a partir da reação de modificação química do poli(acetato de vinila). O poli(álcool vinílico) comercial é classificado de acordo com o seu peso molecular médio e, principalmente pelo seu grau de hidrólise ou alcoólise (MCKENNA et al., 2001). A Figura 1 mostra a fórmula estrutural do Poli(álcool vinílico).



**Figura 1-** Fórmula estrutural do Poli(álcool vinílico) (MARTEN et al., 1985).

O poli(álcool vinílico) (PVOH) é a resina sintética, solúvel em água, produzida em maior volume no mundo. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli(acetato de vinila), que é a rota de obtenção comercial utilizada até hoje. Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o

poli(álcool vinílico) e o poli(acetato de vinila) por meio das reações de esterificação e saponificação (MARTEN et al., 1985).

As propriedades básicas do poli(álcool vinílico) dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Por suas excelentes propriedades descritas a seguir, o PVOH tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. É um dos poucos polímeros semi cristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. O PVOH tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos de obtenção de PVOH vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas (MARTEN et al., 1985).

O poli(álcool vinílico) tem sido amplamente utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor coloidal (OKAYA et al., 1999), na obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas (LIU et al., 1995) e na obtenção do poli(vinil butiral) (MARTEN et al., 1985). Mais recentemente, o PVOH tem sido utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez (BATYRBEKOV, et al., 1988). Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases (MARTEN et al., 1985), aumentar a processabilidade e a resistência térmica (BATYRBEKOV, et al., 1988 e FINCH, et al., 1997), a capacidade de estabilização de dispersões (FINCH, et al., 1973), a biocompatibilidade (FINCH, et al., 1973) e a biodegradabilidade (SAUNDERS et al., 1973).

As principais aplicações deste polímero são: estabilizante para reações de polimerizações, fabricação de inseticidas, base para tintas aquosas, desinfetantes, alvejantes, agente de superfície ativa não-iônico, espessante para emulsões e suspensões, filmes para embalagens hidrossolúveis, desmoldante para moldes poliméricos industriais, entre outros (SAKURADA et al., 1985).

O grande número de aplicações do PVOH levou a uma variedade de produtos comerciais. Estes produtos são classificados quanto ao grau de hidrólise, em parcialmente hidrolisados e completamente hidrolisados; e quanto ao grau de polimerização, em baixa viscosidade (5cP), média viscosidade (20-30cP) e alta

viscosidade (40-50cP) (WANG et al., 1995). O poli(álcool vinílico) é utilizado principalmente em solução. É solúvel em solventes altamente polares e hidrófilos, tais como dimetilsulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida (DMF), sendo a água o melhor solvente. As soluções de PVOH em misturas de dimetilsulfóxido-água (DMSO-água) são instáveis e tornam-se turvas em repouso. A solubilidade em água depende do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução.

No PVOH completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intramolecular e intermoleculares, impedindo sua solubilização em água. Isto explica porque o PVOH completamente hidrolisado é insolúvel a frio. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVOH parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intramolecular e intermoleculares dos grupos hidroxila vizinhos.

Portanto, a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade em água, a frio (WANG et al., 1996). A solubilização do PVOH (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVOH mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente.

Além disso, o efeito da temperatura na solubilidade está associado à quebra das ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Com o aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio são rompidas diminuindo as forças intramoleculares e intermoleculares e, com isso, a solubilidade aumenta. Por outro lado, o aumento da temperatura pode quebrar também as ligações de hidrogênio com a água diminuindo a solubilidade.

Para o PVOH com 98% de hidrólise, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização. Para o poli(álcool vinílico) parcialmente hidrolisado (88%), a solubilidade é relativamente independente do grau de polimerização. E para o PVOH 80% hidrolisado, a solubilidade a baixa temperatura é muito maior que para o 88% hidrolisado, mas decresce rapidamente a partir de 30°C.

Apesar da presença dos grupos hidroxila na cadeia principal do polímero induzirem o aumento da sua propriedade hidrófila, observa-se que em graus de hidrólise muito altos, sua solubilidade em água diminui, a ponto do polímero

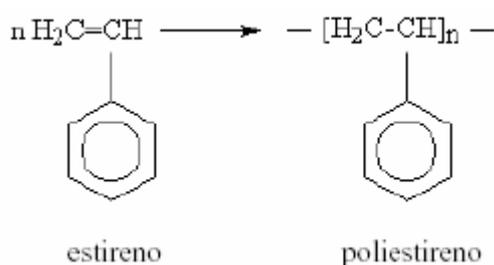
totalmente hidrolisado ser solúvel em água somente acima de 85°C. Este comportamento anômalo se deve ao alto grau de cristalinidade e ao grande número de pontes de hidrogênio intramoleculares presentes no polímero. No Japão foram desenvolvidas fibras de poli(álcool vinílico) chamadas de fibras vinal ou vinylon, insolúveis na água, que apresentam boa tenacidade e resistência à abrasão, além de serem capazes de absorverem grandes quantidades de água (FINCH et al., 1973).

## 2.4- POLIESTIRENO

A polimerização do estireno foi observada em 1839, quando um produto sólido foi obtido pelo aquecimento do monômero. As primeiras patentes datam de 1911 e a produção comercial do poliestireno teve início em 1930. Em 1845, as resinas de poliestireno tiveram grande importância industrial no início da segunda guerra mundial (1939), graças aos estudos realizados por Ostro Mislensky e Staudinger, na Alemanha. No ano de 1990 foi um dos termoplásticos mais consumidos devido ao baixo custo, menor peso, boas propriedades elétricas (como baixa condutibilidade elétrica), transparência, alto brilho e boa resistência a alguns ácidos fortes (CORAZZA, 1995).

Foi com o estireno que H. Staudinger desenvolveu a teoria de polimerização como sendo uma reação em cadeia. Sua estrutura química é uma derivação do polietileno apresentando anéis benzênicos ligados à cadeia principal.

A unidade repetitiva do poliestireno tem a mesma composição (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) como o monômero de baixa massa molar, o estireno, de onde o poliestireno é sintetizado (FRIED, 1995). A equação 1 representa a formação do poliestireno proveniente do estireno (FRIED, 1995).



(Equação 1)

O monômero de estireno é líquido e o método mais simples de polimerizá-lo é por aquecimento. O estireno pode ser polimerizado por diversos processos: por radicais livres (termicamente) ou com iniciadores (cationicamente ou anionicamente) ou com catalisadores complexos. Porém, somente a polimerização por radicais livres tem interesse comercial para se produzir homopolímeros.

O poliestireno (PS) produzido via radicais livres é atático e amorfo. Apresenta temperatura de transição vítrea de 90 a 100°C. É transparente e usado principalmente para artigos moldados por injeção (exemplo: como copos descartáveis, rígidos e transparentes).

Seu ponto fraco é a fragilidade. O poliestireno é um material rígido e com baixa resistência ao impacto e à flexão, uma vez que sua cadeia principal é relativamente rígida pelo efeito da presença dos anéis benzênicos, características que limitam seu uso.

Tentando superar essa limitação, foi desenvolvido o poliestireno de alto impacto (HIPS), o qual é produzido pela dispersão de borrachas sintéticas no poliestireno ainda quente; ou pela mistura de um látex de poliestireno com subsequente coagulação; ou ainda pela dissolução da borracha de estireno seguido de polimerização.

O HIPS apresenta separação de fase devido ao fato de seu processo envolver uma mistura física de dois polímeros imiscíveis, o que torna este polímero translúcido, em contraste com o polímero puro que é transparente, conhecido popularmente como poliestireno cristal. No entanto, existem HIPS transparentes devido às inovações tecnológicas desenvolvidas industrialmente.

O poliestireno de alto impacto é principalmente utilizado na fabricação de bandejas, copos e potes termoformados, especialmente para utensílios descartáveis (pratos, copinhos, etc.), assim como sistemas de acondicionamento tipo termoforma/enche/fecha, a exemplo de iogurte, sobremesas, manteiga, entre outros, na maioria das vezes em conjuntos de quatro ou seis unidades.

Quimicamente tanto o poliestireno cristal como o poliestireno de alto impacto são insolúveis nos álcoois metílico e etílico e em hidrocarbonetos alifáticos. São também resistentes a ácidos e bases fortes. No entanto são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos e em álcoois de cadeias longas. O poliestireno tem permeabilidade moderada a gases e alta permeabilidade ao vapor d'água.

O poliestireno expandido, conhecido popularmente como isopor (marca registrada da Knauf-Isopor®), é outro segmento de aplicação significativa das resinas de poliestireno, sendo de baixo peso, capacidade de acolchoamento e isolamento térmico, as suas principais propriedades. A densidade do poliestireno expandido varia conforme a formação da estrutura celular, na faixa de 0,02 a 0,3g/cm<sup>3</sup>.

Neste caso, o poliestireno contém um componente volátil, geralmente o pentano, que durante a fabricação de embalagem provoca a formação de uma estrutura celular, estabilizada nesse formato, no resfriamento, com auxílio de aditivos adequados. São inúmeras as aplicações de poliestireno expansível como chapas para transformação de bandejas (uso comum para produtos cárneos, fatiados, frutas, verduras e vegetais, especialmente em supermercados), filmes ou tramas para envolver quaisquer peças frágeis e sensíveis ao impacto, copos isolantes para bebidas quentes ou sopas preparadas na própria embalagem, peças injetadas para acolchoamento ou produtos frágeis, caixas para isolamento térmico de produtos resfriados ou congelados, etc.

O poliestireno aparece entre os materiais poliméricos de maior utilização, com aplicações que variam desde utensílios domésticos rígidos, transparentes ou não, e de uso generalizado. Pode ser utilizado no isolamento térmico e a ruídos, na embalagem de equipamentos e alimentos, em pranchas flutuadoras, entre outras aplicações (YUAN et al., 1991).

Um das propriedades mais importantes do poliestireno são: a boa resistência química e o baixo custo. Suas propriedades, aliadas a preços acessíveis, qualificam-no para aplicações nobres nas indústrias automotivas, eletrônicas e de embalagens industriais. No Brasil, o poliestireno é um dos termoplásticos de maior consumo, com uma produção em torno de 217 mil toneladas por ano (BRANDUP et al., 1966 e ALBRIGHT et al., 1975).

Considerando-se todas essas características descritas acima, selecionou-se o poliestireno para a realização desta tese já que o mesmo não possui propriedades bactericidas ou bacteriostáticas.

A diferença significativa entre as resinas PS e HIPS é a resistência ao impacto e, por essa razão, alguns tipos de HIPS competem com plásticos de engenharia como, por exemplo, o ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno). Alguns

“grades” desta resina podem competir com os plásticos de engenharia, como o citado ABS, seja na fabricação de gabinetes de televisores ou em computadores e eletrodomésticos (linhas branca e marrom) (MANO et al., 1991).

O poliestireno é obtido através da polimerização do estireno (vinil benzeno). O estireno utilizado para a polimerização deve ter um grau de pureza maior que 99,6%, porque os contaminantes oriundos do seu processo de produção (sendo os principais: etilbenzeno, cumeno e xilenos) afetam o peso molecular do poliestireno por atuarem como agentes de transferência de cadeia durante a reação.

A polimerização industrial do estireno, para obtenção de PS e HIPS, é realizada por um mecanismo de reação via radicais livres. Os processos mais utilizados são os de polimerização em massa e polimerização em suspensão.

O processo de polimerização contínua em massa é o mais utilizado pelos grandes fabricantes de PS, fornecendo altas vazões, produto com alto grau de pureza e baixa carga de efluentes. O rendimento deste processo não difere muito entre os líderes desse setor (COWE et al., 1991).

Sendo o segmento de embalagens o mais relevante, o PS destinou-se, em 2001, basicamente para alimentos (95%), e o restante para o setor de bebidas e fumo (BROLLO, et al., 2001).

O poliestireno (PS) pertence ao grupo das resinas termoplásticas, que inclui, entre outros, os polietilenos (de alta densidade, baixa densidade e baixa densidade linear), o polipropileno (PP), o cloreto de polivinila (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET). O PS é o pioneiro entre os termoplásticos. A primeira planta industrial a operar comercialmente com sucesso foi a IG Farbenindustrie, na Alemanha, em 1930. Nos Estados Unidos, o poliestireno foi produzido em escala comercial, pela primeira vez, em 1938, pela Dow Chemical Company. Devido às suas propriedades especiais, o PS pode ser utilizado numa vasta gama de aplicações, e comercialmente é vendido em três formas ou tipos (ODIAN et al., 1991):

➤ **Cristal ou Standard** – Possui como características principais à transparência, o alto brilho e a fácil coloração (pela adição de agentes corantes). As denominações de poliestireno normal e de estireno homopolímero são também utilizadas. Entre suas aplicações principais estão embalagens para a indústria alimentícia, copos descartáveis, caixas para CDs e fitas cassete.

➤ **Poliestireno Expandido (EPS)** – É uma espuma rígida obtida por meio da expansão da resina PS após a sua polimerização. Esta expansão é realizada injetando-se um agente químico na fase de reação da polimerização. Os agentes de expansão mais utilizados são os hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como o butano e o pentano. As principais aplicações do EPS são como embalagens e no isolamento térmico.

➤ **Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)** – É um poliestireno modificado com elastômeros de polibutadieno. Esta resina é obtida pela polimerização de uma solução de estireno-butadieno. Forma-se um sistema de duas fases devido à imiscibilidade do poliestireno e do polibutadieno. O poliestireno forma a fase contínua e o polibutadieno, a fase dispersa.

## 2.5- APLICAÇÕES DO POLIESTIRENO

Características como estabilidade dimensional, baixa densidade, baixa condutibilidade elétrica, alto índice de refração, baixo custo e possibilidade ilimitada de cores, o poliestireno é utilizado em artigos industriais, como peças de máquinas e veículos, caixas para rádio e televisão, grades de aparelhos de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletrodomésticos, circuladores de ar, ventiladores, refrigeradores, exaustores, motores elétricos, cassetes, estojos e carretéis para filme, carretéis de linha, peças para aparelhos eletrônicos, de telecomunicações, toca-fitas para carros, assentos, box de chuveiro e outras peças da linha sanitária, saltos e solas de calçados.

Outras aplicações importantes são embalagens, como caixas, tampas, potes, vasilhames, embalagens de proteção contra choque, etc., artigos domésticos, como pratos, talheres, copos, artigos para cozinha e higiene, artigos para papelaria, bijouterias, etc.; utensílios diversos, como canetas, estojos, régua, transferidores, brinquedos, jogos, etc. e artigos descartáveis, como copos para café, água, refrigerantes e iogurte, barbeador, seringas, escova dental, etc. (CORAZZA, 1995).

## **2.6- CARACTERÍSTICAS DE MERCADO DO POLIESTIRENO**

Nos anos de 1997 e 2002 o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, BNDES, publicou relatórios agregando uma série de informações sobre a situação do mercado de estireno e poliestireno, situando-os em nível mundial e nacional (BNDES, 2002.a,b, c). A Associação Brasileira do Poliestireno Expansível, ABRAPEX, também apresenta dados atualizados sobre a situação do poliestireno expansível no mercado (ABRAPEX, 2002).

A fim de delinear a situação da oferta e da demanda de poliestireno tanto em nível mundial quanto nacional torna-se interessante avaliar as flutuações na sua principal matéria-prima, o estireno.

O PS depende, para sua produção, do monômero de estireno, e no mercado internacional há dois processos de fabricação deste: via etilbenzeno ou óxido de propeno. O primeiro é o mais utilizado, participando com 80% entre os fabricantes. O mercado de estireno na Europa Ocidental, em 2001, teve a seguinte distribuição mais relevante por produto: PS cristal ou Standard – 40%; PS alto impacto – 17%; e o expandido – 16%. O butadieno estireno (ABS), que é um plástico de engenharia, participou somente com 7%. Com relação ao mercado norte-americano, para o exercício de 2001, em termos de principais segmentos, o PS como um todo participou com 56% do consumo de estireno, sendo que o butadieno estireno (ABS) e a borracha SBR (estireno-butadieno) participaram com 7% e 4% respectivamente.

A distribuição do consumo de estireno por produto, em 2001, para a América Latina foi a seguinte: 74% de poliestireno, 4% acrilonitrila butadieno estireno/acrilonitrila estireno (ABS/SAN), 10% borracha estireno butadieno (SBR), 3%– látex estireno-butadieno (SB LÁTEX), 6% resina poliéster insaturada e 3% outros.

Em termos do produto final PS, o balanço mundial de oferta/demanda encontra-se super ofertado, tendo-se registrado, em 2001, uma capacidade de produção em torno de 12,2 milhões de toneladas, e sua demanda, cerca de 10,5 milhões de toneladas. A utilização da capacidade instalada atingiu cerca de 86%.

O mercado da Europa Ocidental de poliestireno, no ano de 2001, teve a seguinte distribuição setorial de consumo mais importante (por tipo de produto):

- PS Expandido: 67% em Embalagens e 30% na Construção Civil;
- PS Alto Impacto (HIPS)/ PS Cristal (GPPS) ou Standard: 46% em Embalagens, 12% na Linha Industrial (eletrodoméstico/eletrônico) e 6% na Construção Civil.

O consumo de PS na Europa Ocidental, o alto impacto/cristal ou Standard foi o responsável por uma fatia de 74,5%, e o expandido, de 25,5%. Em 2001 o mercado norte-americano teve a seguinte performance de distribuição setorial do consumo de PS como um todo para os principais itens: 39% em Embalagens/Descartáveis; 11% em Eletrodoméstico/Eletrônico; 6% Brinquedos e 4% na Construção Civil.

A demanda mundial de PS, em 2001, atingiu em torno de 10,5 milhões de toneladas e a demanda da América do Sul, em torno de 450 mil toneladas (excluindo-se o PS expandido). Embora a América do Sul tenha tido uma participação pequena, em nível mundial, essa região apresentou uma taxa de crescimento significativa de 5,2% a.a., no período 1993/1998, sendo uma das regiões mais dinâmicas do mundo nesse segmento.

Considerando-se o consumo nacional das principais resinas termoplásticas, em 2001, observa-se que o poliestireno é o de menor dimensão no mercado brasileiro, ou seja, é ultrapassado pelos polietilenos (PEAD, PEBD e PEBDL) com uma participação de 42%; polipropileno com 22%; PVC, 17%; PET, 10%; encerrando-se com poliestireno ao nível de 9%.

Com referência ao processo de produção, o poliestireno teve a seguinte distribuição de consumo em 2001: termoformagem (62,4%); fibra (18,5%); injeção (9,2%); filmes (2,1%) e outros (7,8%). Em termos de segmentação de mercado, o PS teve o seguinte desempenho, em 2001: PS/Cristal/Alto Impacto Embalagens com 40,7%; Descartáveis com 23,8%; Componentes Técnicos com 18,5%; Calçados com 5,1%; Utilidades Domésticas com 2,7%; e Outros com 9,2%. PS Expandido: Construção Civil com 46,0%; Embalagens com 42,0%; Utilidades Domésticas com 10,0%; e Outros com (2,0%).

## 2.7- PREPARAÇÃO DO POLIESTIRENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR RADICAIS LIVRES

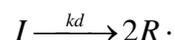
A classificação dos polímeros quanto ao método de preparação, segundo a IUPAC (*Internatíonal Uníon of Pure and Applied Chemistry*), já classificou o poliestireno como um polímero de adição que apresenta crescimento em cadeias, mas atualmente o classifica como polímero de cadeia. As reações de polimerização do poliestireno, pelo método de polimerização em suspensão, apresentam basicamente três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidades e mecanismos diferentes.

Em uma reação de polimerização conduzida em suspensão, as curvas de conversão em função do tempo, de calor liberado na reação e dependência da taxa de polimerização com a concentração de iniciador, seguem um comportamento cinético muito parecido com o da reação de polimerização em massa. Considera-se, então, que cada gota em suspensão se comporta como um mini-reator em massa, com grande relação área/volume. Assim, o comportamento do reator será o somatório do comportamento de cada gotícula em suspensão. Ainda, o tamanho da gota de monômero-polímero, tipo e concentração do agente de suspensão, além das condições de agitação geralmente não influenciam a taxa de polimerização (MUNZER e TROMMSDORFF, 1977).

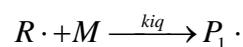
Considerando que o meio de suspensão utilizado é composto por água desmineralizada e que a reação é realizada em um reator encamisado, operando em regime batelada, o modelo cinético pode ser descrito pelas Equações de 2 a 8:

### Iniciação:

iniciação química

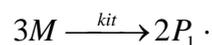


(Equação 2)



(Equação 3)

iniciação térmica



(Equação 4)

**Propagação****Terminação:**

por combinação:



por desproporcionamento



No caso da polimerização do estireno o  $K_{td}$  é desprezível.

transferência de cadeia ao monômero



onde:

$I$  representa a molécula do iniciador;

$R$  representa o radical formado;

$M$  representa a molécula de monômero;

$P_1, P_n, P_m$  representam a cadeia polimérica ativa de tamanho 1,  $n$ ,  $m$ , respectivamente;

$D_n, D_m, D_{n+m}$  representam a cadeia polimérica inativa de tamanho  $n$ ,  $m$ ,  $n+m$ , respectivamente;

$k$  representa as constantes das taxas de reação;

$d$  é o subíndice relacionado à decomposição do iniciador;

$iq$  é o subíndice relacionado à iniciação química;

$it$  é o subíndice relacionado à iniciação térmica;

$p$  é o subíndice relacionado à propagação;

$td$  é o subíndice relacionado à terminação por desproporcionamento;

$tc$  é o subíndice relacionado à terminação por combinação;

$trm$  é o subíndice relacionado à reação de transferência de cadeia ao monômero.

Durante a etapa de propagação, para cada uma das reações que ocorrem simultaneamente, associa-se uma taxa de reação diferente, pois macromoléculas com diferentes comprimentos de cadeia apresentam reatividades diferentes. Porém, constata-se que todas as constantes das taxas de reações convergem rapidamente a um valor  $k_p$ . Trata-se da hipótese da cadeia longa, LCH (*Long Chain Hypothesis*). Esta hipótese admite que as cadeias poliméricas apresentam a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas presentes em suas estruturas (ODIAN, 1991).

Outra hipótese relacionada à cinética das reações de polimerização com crescimento em cadeias é a hipótese do estado quasi estacionário, QSSA (*Quasi Steady State Assumption*). Esta hipótese admite que a concentração de macromoléculas ativas ( $P_n$ ) aumenta inicialmente, mas instantaneamente atinge um estado em que a sua taxa de formação é igual a sua taxa de consumo. Isto significa que a variação da concentração de macromoléculas ativas torna-se nula  $\left(\frac{dP}{dt} = 0\right)$  e assim permanece durante toda a reação (ODIAN, 1991). As reações de terminação podem ocorrer por combinação e/ou desproporcionamento. Em alguns sistemas, como nas reações de polimerização do metacrilato de metila e do cloreto de vinila, a terminação ocorre preferencialmente por desproporcionamento, enquanto que no caso do poliestireno a terminação por combinação é predominante.

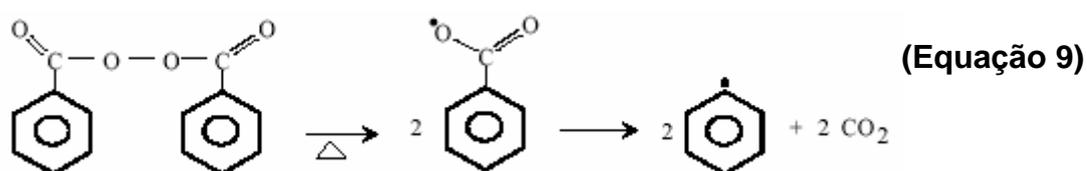
As taxas de reação descritas acima estão sujeitas, em algum momento, a limitações relacionadas à difusão das espécies químicas no meio. Elas devem ser levadas em conta no desenvolvimento de modelos cinéticos e simulações.

## 2.8- INICIADORES DE REAÇÃO

Existem diversas maneiras de se iniciar uma reação de polimerização. No caso da polimerização do estireno, a técnica mais popular é a utilização de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azocompostos que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres

altamente reativos. O uso de iniciadores químicos para a polimerização via radicais livres tem sido extensivamente documentado em literatura, onde se destacam os trabalhos de Prisyazhnyuk (1970), O'Driscoll (1985), Villalobos *et al.* (1991), Yoon (1992), Munzer (1977) e Cavin *et al.* (2000).

O peróxido de benzoíla é um dos peróxidos mais utilizados nas reações de polimerização do estireno. A Equação 9 (Villalobos *et al.* 1991) mostra a reação de decomposição do peróxido de benzoíla em radicais livres, que iniciarão a reação para a formação das cadeias poliméricas.



Destes radicais, nem todos iniciam uma cadeia, pois numerosas reações paralelas podem ocorrer antes que isto aconteça. Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência, fato que pode variar entre 0 e 1. No caso do peróxido de benzoíla, o valor mais utilizado é 0,6.

Iniciadores comuns relatados para produção de poliestireno são o peróxido de benzoíla (BPO), o peróxido de terc-butíla (PTB), o 2-2'-azobisisobutironitrila (AIBN), o azobismetilisobutirato (AIBME), o 2,2',4,4'-tetrametil-2,2'-azovaleronitrila (AVN) e o peróxido de dilauroíla (LPO).

## 2.9- SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Em um sistema de polimerização em suspensão um ou mais monômeros contendo iniciadores são dispersos numa fase aquosa onde todos são insolúveis no meio aquoso. A dispersão é mantida pela combinação de forte agitação mecânica e pela adição de agentes de suspensão, também chamados de estabilizantes. Enquanto a suspensão é mantida, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estado altamente viscoso para partículas sólidas de polímero (YUAN *et al.*, 1991).

Durante a polimerização em suspensão espera-se produzir uma dispersão de gotas de monômero com dimensões tão uniformes quanto possível através do

controle de coalescência das gotas durante a polimerização. Fatores como tensão interfacial das gotas, condições de agitação e geometria do agitador e tipo de reator governam a dispersão das gotas entre valores típicos de 10 $\mu$ m a 50000 $\mu$ m (BISHOP,1971).

A presença de agentes de suspensão, ou agentes estabilizantes, impedem a coalescência das gotas de monômero e a adesão das partículas parcialmente polimerizadas no decorrer da reação.

A morfologia da partícula é uma característica importante no produto polimérico final, particularmente nos casos de poliestireno expansível, resinas de troca iônica e cloreto de polivinila, dentre outros. A maioria das pérolas de polímeros produzida neste sistema possui tamanho superior a 10  $\mu$ m, o que permite serem separadas facilmente por um método simples como o de filtração e sedimentação ou centrifugação.

A maior dificuldade encontrada neste tipo de sistema é o controle da distribuição do tamanho final das partículas de polímero. A faixa de distribuição de diâmetro de interesse encontra-se entre 20 e 2000  $\mu$ m. Porém, o tamanho exato depende de vários fatores dentre eles do tipo de monômero, concentração de agente estabilizante, condições de agitação durante a condução da reação e geometria do reator, por exemplo.

Os reatores utilizados na polimerização em suspensão operam geralmente em batelada e são continuamente agitados. A polimerização em suspensão possui algumas vantagens e desvantagens quando comparada aos processos em massa, solução e em emulsão. Segundo Yuan (1991) as grandes vantagens da polimerização em suspensão se comparado com sistemas de emulsão são: a fácil remoção de calor e controle de temperatura, o produto final na forma particulada, a baixa viscosidade da fase dispersa, baixos níveis de impurezas e baixos custos de separação no produto polimérico.

A baixa produtividade para o mesmo volume de reator, se comparado com sistemas em massa; problemas no tratamento de efluentes, cuja água do meio contínuo precisa ser disposta de maneira correta; adesão do polímero nas paredes do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies internas; dificuldade de se manter a produção de copolímeros homogêneos são algumas das desvantagens da polimerização em suspensão.

Podem-se ainda classificar os processos de polimerização em suspensão em três diferentes tipos: polimerização em suspensão em pérola, polimerização em suspensão em pó ou por precipitação e polimerização em suspensão em massa.

Na polimerização em suspensão em pérola, o monômero é solvente do polímero. As gotas de monômero passam por um estágio viscoso e finalmente transformam-se em pequenas esferas. Exemplos: poliestireno expansível e para uso geral, poli(metacrilato de metila), resinas de troca iônica baseadas em copolímeros de estireno-divinilbenzeno. Na polimerização em suspensão em pó (ou por precipitação), o monômero não dissolve o polímero; uma polimerização por precipitação ocorre em cada gota de monômero formando um pó (ou grãos) opacos e irregulares, como por exemplo: a produção de poli(cloreto de vinila) (BISHOP, 1971).

A polimerização em suspensão em massa é um processo em dois estágios. Por exemplo, no primeiro, uma borracha (polibutadieno) é dissolvida numa mistura de monômero líquido grafitizado. A mistura é polimerizada inicialmente num processo em massa. Quando a conversão alcança entre 25 a 30%, a massa reagente altamente viscosa é transferida para um reator carregado com água e estabilizador, formando uma suspensão. Então a reação prossegue até que a conversão desejada seja alcançada.

## **2.10- ESTABILIZANTES E SUA FUNÇÃO NA FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO**

Na polimerização em suspensão os estabilizantes possuem papel importante, principalmente em duas fases da reação. Inicialmente previnem a coalescência das gotas de monômero/polímero, e em uma fase seguinte, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra um processo de coalescência indesejável levando a separação das fases (MACHADO, 2000; TADROS, 1993; VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997).

Os estabilizantes podem ser divididos em três grupos principais (CHUNG e WASAN, 1988; VILLALOBOS, 1989; MUNZER e TROMMSDORFF, 1977; TROMMSDORFF e SCHILDKNEKNECHT, 1967; DOWDING e VINCENT, 2000):

**a) polímeros orgânicos solúveis em água:** são polímeros naturais, polímeros naturais modificados e polímeros sintéticos; tais como a Poli(pirrolidona vinílica) e a celulose hidroxietílica.

**b) pós inorgânicos insolúveis em água:** como Fosfato Tricálcico (TCP);

**c) mistura de estabilizantes:** são polímeros orgânicos com pós-inorgânicos, ou pós inorgânicos com surfactantes, como o uso de TCP e dodecilsulfato de sódio.

Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. A estabilidade das suspensões coloidais contra a coalescência pode ser obtida através de dois mecanismos básicos: estabilização eletrostática e a estabilização estérica. Estes mecanismos ainda podem ser combinados, resultando em um terceiro mecanismo, conhecido como estabilização eletroestérica (VILLALOBOS, 1989; MILLER e NEOGI, 1985; MUNZER e TROMMSDORFF, 1977; TROMMSDORFF e SCHILDKNEKNECHT, 1967).

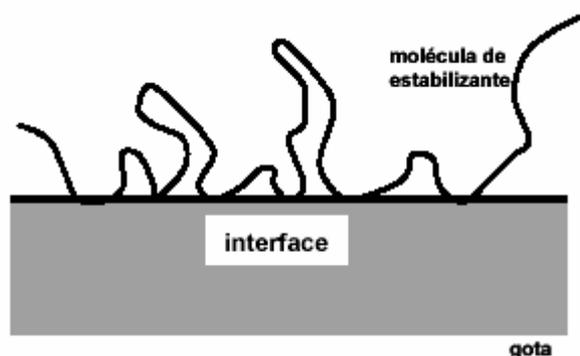
As forças de repulsão podem se originar basicamente através de três mecanismos: do desenvolvimento de cargas elétricas na gota onde o estabilizante gera a carga na superfície da gota, em decorrência da interação da sua superfície com o meio aquoso (estabilização eletrostática); da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas, que dificultam a aproximação das gotas por impedimento mecânico (estabilização estérica); ou da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das gotas (mecanismo eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico (PANDOLFELLI *et al.*, 1997; MUNZER e TROMMSDORFF, 1977; TROMMSDORFF e SCHILDKNEKNECHT, 1967; HEIJMAN e STEIN, 1993).

Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada gota de óleo, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a gota se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as gotas afastadas (VILLALOBOS, 1989; MILLER e NEOGI, 1985; MUNZER e TROMMSDORFF, 1977; TROMMSDORFF e SCHILDKNEKNECHT, 1967; HEIJMAN e STEIN, 1993).

A estabilização eletroestérica é uma combinação dos dois mecanismos anteriores. Neste caso, o polímero adsorvido sobre as gotas de óleo é um polieletrólito, que se dissocia na fase líquida. Além da barreira mecânica polimérica, há também uma barreira eletrostática devido aos íons provenientes da dissociação do polieletrólito (MILLER e NEOGI, 1985; MUNZER e TROMMSDORFF, 1977; TROMMSDORFF e SCHILDKNEKNECHT, 1967).

Nos processos de polimerização em suspensão, que é o sistema utilizado neste trabalho, os estabilizantes poliméricos hidrossolúveis não-iônicos produzem a estabilização do sistema através de um mecanismo chamado de estabilização estérica (MUNZER e TROMMSDORFF, 1977; TROMMSDORFF e SCHILDKNEKNECHT, 1967).

Neste mecanismo ocorre a adsorção de moléculas poliméricas (estabilizante) sobre a superfície das gotas da fase dispersa, formando uma espécie de colóide protetor ao redor destas. A parcela apolar da molécula é adsorvida (adsorção física) pela gota e a polar fica em contato com a fase aquosa. Assim, as gotas são envolvidas por um filme protetor e ficam mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de *Van der Waals* e, deste modo, a suspensão permanece estável (TADROS, 1987; VILLALOBOS, 1989). A Figura 2 ilustra o mecanismo.



**Figura 2-** Mecanismo de estabilização estérica (Machado, 2000).

Machado (2000) estudou a eficiência dos estabilizantes na formação e recuperação da suspensão nas reações de polimerização do estireno. Em seu trabalho foram testados quatro diferentes estabilizantes, sendo: poli(álcool vinílico) (PVOH), Poli(Pirrolidona Vinílica) (PVP K-90), Fosfato Tricálcico/Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (TCP/DDS) e Fosfato de Cálcio Graftizado em uma matriz de Poliestireno Sulfonado (PES).

Para a análise, considerou a recuperação de uma suspensão após o correr a separação de fases (YUAN *et al.*, 1991). Machado (2000) verificou que todos os estabilizantes testados foram capazes de recuperar e manter a suspensão, porém o PVOH e PVP K-90 mostram-se mais eficazes que os demais, necessitando de uma menor concentração para o objetivo proposto. Baseado neste estudo utilizou-se o PVOH como estabilizante nas reações de polimerização em suspensão.

A escolha do qual estabilizante a ser utilizado esta baseada em algumas considerações, dependendo do sistema: que levem à produção de partículas com uma faixa de distribuição granulométrica mais estreita possível, estabilidade da suspensão ou ainda questões ambientais, já que alguns estabilizantes, como exemplo do TCP, requerem lavagem ácida do polímero após a descarga, necessitando de tratamento da fase contínua.

## 2.11- EFEITO VÍTREO (GLASS EFFECT)

Em polimerizações cuja temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero ( $TG$ ), existe a possibilidade da ocorrência do chamado efeito vítreo. Com o aumento da conversão, observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir uma conversão crítica na qual a  $TG$  da mistura será igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (*glassy state*). Neste momento, pelo fato das cadeias da matriz polimérica estarem emaranhadas, a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero torna-se prejudicada e a taxa de propagação decresce acentuadamente (MARTEN e HAMIELEC, 1982; TEFERA *et al.*, 1996). Conseqüentemente, as cadeias ainda ativas passam a sofrer terminação preferencialmente por difusão reacional, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação.

Abaixo de certa temperatura, chamada de transição vítrea ( $TG$ ), movimentações cooperativas de grande amplitude das cadeias individuais não podem ocorrer, apenas pequenas movimentações envolvendo muitos grupos

contíguos ao longo da cadeia principal ou de grupo substituinte, chamadas de processos de relaxação secundários, que podem ocorrer em temperaturas tão baixas quanto 70 K. As temperaturas de transição vítrea variam de 150 K para o polidimetilsiloxano, que é muito flexível, até acima de 600 K, como de 700 a 773 K para o altamente rígido aromático PBI, poli [2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibenzimidazola] (TEFERA *et al.*, 1996).

## 2.12-TEMPERATURA DE FUSÃO CRISTALINA

Se a temperatura for tão alta que as cadeias dobradas fiquem instáveis, a energia térmica desordena os cristalitos, ocorrendo uma transição cristalino-amorfa na temperatura de fusão cristalina  $T_m$ . As temperaturas de fusão cristalina podem variar de 334K para poliésteres simples, como a policaprolactana, até acima de 675 K para poliamidas aromáticas, como o Nomex<sup>TM</sup>, poli (m-fenileno isoftalamida).

Quando o polímero é cristalizado a partir do estado fundido ou de solução concentrada, os cristalitos podem organizar-se em grandes estrutura chamadas esferulitos, cada um contendo linhas de cristalitos lamelares, tipicamente orientados com o eixo da cadeia perpendicular à direção radial de crescimento do esferulito.

Uma aproximação comum é que  $T_G$  costuma ser cerca de metade a dois terços de  $T_m$ , quando expressos em Kelvin (temperatura absoluta). Tais valores podem ser determinados por muitas técnicas, incluindo medidas de volume (dilatometria), calor específico (calorimetria) e propriedades mecânicas, particularmente Módulo de Young de um teste de tração versus temperatura de análise (análise mecânica dinâmica).

De forma geral, a temperatura de transição vítrea aumenta com a massa molar em polímeros com baixo grau de polimerização, mas chega em um ponto para polímeros com elevados graus de polimerização em que aumentos do grau de polimerização influem muito pouco na  $T_G$ . O raciocínio desta dependência é similar para  $T_m$  (Fried, 1995).

## 2.13- MASSA MOLAR

### 2.13.1-DISTRIBUIÇÃO MOLECULAR

A reação química de polimerização produz cadeias de diversos tamanhos, dependendo do caso, com uma distribuição de tamanhos mais larga ou mais estreita, de acordo com o controle que se tem sobre ela.

Médias:  $\overline{M}$ ,  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$

Para se caracterizar um polímero, usam-se as médias molares:

$$\overline{M} = \frac{\sum_i N_i M_i^a}{\sum_i N_i M_i^{a-1}} \text{ ou,} \quad \text{(Equação 10)}$$

$$\overline{M} = \frac{\int_0^M NM^a dM}{\int_0^M NM^{a-1} dM}, \text{ para medições contínuas;} \quad \text{(Equação 11)}$$

Chamam-se: Média Molar Numérica  $\overline{M}_n$ , quando a=1; Média Molar Mássica  $\overline{M}_w$ , quando a=2 e média z quando a=3. Estas diferentes médias são utilizadas para demonstrar além de apenas o tamanho médio das cadeias poliméricas, também a distribuição de diversos tamanhos moleculares (Fried, 1995). A polidispersão é a razão entre a média molar  $\overline{M}_w$  e a Média Molar Numérica  $\overline{M}_n$  (George, 1995).

## 2.14- AGENTES BACTERICIDAS

Um biocida ou bactericida é um agente químico que controla ou impede o crescimento bacteriano. Dependendo da ação, são usadas as terminologias

bactericidas, bacteriostáticos, anti-mofo, fungicidas, fungistáticos, germicidas e algicidas. O biocida ideal é aquele que é tóxico para o microrganismo alvo, mas seguro para humanos e animais (Scriban, 1985).

Os agentes bactericidas podem ser agentes físicos, agentes mecânicos ou agentes químicos, sendo:

**AGENTES FÍSICOS:** Tais como temperatura: calor e congelamento e radiações: ultravioleta e raios-X.

**AGENTES MECÂNICOS:** Tais como ondas sônicas e ultra-sônicas e filtração.

**AGENTES QUÍMICOS:** Os requisitos de um agente químico ideal devem ser: toxicidade para todos os microrganismos, inocuidade para o homem e animais, estabilidade, carência de afinidade para a matéria orgânica, não ser corrosivo, não manchar e ser desodorizante.

Existem numerosas soluções químicas usadas para se fazer controle microbiano (SUGIURA et al., 1994). Tais como:

**1- Compostos fenólicos:** O fenol exerce efeito detergente sobre os lipídeos e é um eficaz desnaturador de proteínas;

**2- Álcoois:** O álcool absoluto (100%) é um desinfetante precário. Em sua ação, implica a participação da água. O álcool a 70% iodado a 2% é usado eficientemente na assepsia das mãos do profissional após a limpeza. É comum também o uso do álcool 70% na desinfecção de cones de guta-percha, seringa tríplice, pontas rotatórias, etc.;

**3- Sais de metais pesados:** Em Endodontia a solução de thimerosol é usada antes da aplicação da anestesia na assepsia do campo operatório, e após a aplicação do isolamento absoluto. É utilizada a tintura incolor, para se evitar colorações do elemento dental. Sais de prata são muito utilizados, porém possuem um custo elevado;

**4- Compostos quaternários de amônio:** Os detergentes dissolvem lipídeos e desnaturam proteínas. Os sais quaternários de amônio (cloretos e brometos) são usados no preparo de soluções, dando origem a vários compostos, quando dissolvidos em álcool ou água;

**5- Agentes oxidantes:** Dentre vários, temos o hipoclorito de sódio e as soluções iodadas. Os agentes oxidantes combinam-se de forma irreversível com as proteínas atuando provavelmente pela oxidação dos grupamentos enxofre-hidrogênio (SH) e enxofre-enxofre (SS) das enzimas e dos compostos das membranas;

Sob o ponto de vista de mecanismos os agentes bactericidas podem agir de várias maneiras dentre as quais destacam-se:

- Coagulação de proteínas;
- Rompimento da membrana ou parede celular;
- Remoção dos agrupamentos sulfidrilas livres. Muitas das enzimas essenciais às células microbianas possuem esse grupamento e só podem agir se estes grupamentos permanecerem livres no estado reduzido;
- Antagonismo químico;
- Competição com o substrato natural das enzimas específicas, deslocando-o e impedindo que ocorra o processamento das reações usuais.

Os sais quaternários de amônio agem sob o mecanismo de desnaturação das proteínas e são considerados como agentes bactericidas químicos. Como neste trabalho utiliza-se um sal quaternário de amônio para a modificação dos polímeros estudados, o próximo item apresenta sua descrição mais detalhada.

## **2.15- COMPOSTOS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO**

Os compostos de amônio quaternário (QAC) são largamente utilizados como anti-sépticos e desinfetantes devido à sua ação surfactante e à baixa toxicidade, aliado ao seu poder bactericida. Esses compostos são considerados bactericidas de

ameno espectro de ação, por agirem sobre bactérias não esporuladas, fungos e vírus com envoltório lipídico, tornando-os inativos, não sendo, porém, capazes de inativar esporos bacterianos, microbactérias e vírus sem envoltório, na maioria dos casos. (MIYAGI et al.,2000).

A atividade bactericida dos QAC foi descoberta por Domagk em 1935. A partir de então, esses compostos passaram a ter grande importância comercial, sendo sintetizados inúmeros derivados, com toxicidade e espectro de ações diversas. Dentre os QAC, comumente utilizados como anti-sépticos e desinfetantes, estão os sais de mono alquil trimetil amônio, mono alquil dimetil benzil amônio (cloreto de benzalcônio – BAC) e o amônio hetero-aromático, entre outros. (MERIANOS et al., 1991).

Os produtos à base de QAC são largamente utilizados em indústrias de alimentos e domicílios por serem eficientes como desinfetantes de uso geral, com baixa toxicidade, além de não serem corrosivos e apresentarem ação surfactante.

Apesar de não se conhecer detalhadamente o mecanismo de ação dos QACs sobre a célula microbiana, é amplamente aceito que atuem sobre as membranas, tendo como alvo predominante à membrana citoplasmática, causando perda estrutural na sua organização e integridade, junto a outros efeitos danosos para a célula, como o extravasamento dos componentes celulares devido ao rompimento da membrana,além de desnaturação de proteínas e enzimas. (MERIANOS et al., 1991).

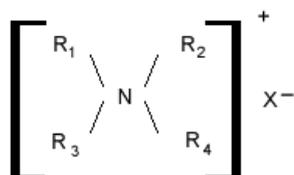
Estes compostos atuam com maior eficácia nas bactérias gram-positivas do que nas gram-negativas; porém são ineficazes aos esporos.

A menor suscetibilidade das bactérias gram-negativas a esses compostos, em comparação às gram-positivas, está relacionada à presença da membrana externa, de natureza lipoprotéica, que age como uma barreira, limitando a entrada de muitos tipos de agentes antibacterianos quimicamente não relacionados.

A maior resistência dessas bactérias parece estar relacionada a uma adaptação fisiológica em resposta à mudança no ambiente, (MCDONELL et al., 1999) principalmente com alterações na membrana externa das células.

Os sais quaternários de amônio são compostos que possuem também propriedades tensoativas, que ao reduzir a tensão superficial, acrescentam a

capacidade umectante das soluções. A Figura 3 mostra a fórmula estrutural dos compostos quaternários de amônio.



**Figura 3-** Fórmula estrutural dos compostos quaternários de amônio (Merianos et al.,1991).

Os grupos R podem ser homogêneos ou heterogêneos, alquílicos ou arílicos. O X é geralmente um cloreto podendo ser também brometo ou sulfato. Os mecanismos de ação dos sais quaternários de amônio estão relacionados com as propriedades químicas dos tensoativos catiônicos. Eles interferem nas membranas celulares alterando a permeabilidade e causando esgotamento celular (SENUMA et al., 1989).

As vantagens da utilização dos sais quaternários de amônio são muitas, dentre as quais pode se citar que estes sais são inodoros, incolores, não irritantes e não corrosivos à maioria dos metais, são estáveis à temperatura e à matéria orgânica.

## 2.16- AMINAS

As aminas são uma das mais importantes classes de compostos orgânicos. O par de elétrons livre do nitrogênio lhes permite participar de uma variedade enorme de reações químicas. As aminas são constituintes em sistemas bioquímicos, ocorrendo sob variadas formas na Natureza, nos aminoácidos, proteínas, alcalóides e vitaminas. Muitos derivados complexos de aminas tem pronunciado efeito fisiológico como, por exemplo, as Penicilinas, o LSD (dietilamida do ácido lisérgico), o veneno da cicuta ou a novocaína. As aminas são usadas para a fabricação de produtos de emprego medicinal como as sulfas e anestésicos locais. As fibras sintéticas de nylon são feitas a partir de duas matérias primas, uma delas é adiamina simples.

A química das aminas é dominada por sua basicidade e natureza nucleofílica, que resultam, por sua vez, da existência de um par de elétrons livres no átomo de nitrogênio (MORRISON et al., 1992).

As aminas alifáticas simples, sejam elas primárias, secundárias ou terciárias, são bases mais fortes do que o amoníaco e formam sem dificuldades sais solúveis em água com ácidos minerais. As aminas que possuem um grupo fenila diretamente ligado ao nitrogênio, tal como a anilina, são muito menos básicas, mas são ainda capazes de formar sais com ácidos minerais diluídos.

As aminas reagem com agentes alquilantes como os halogenetos de alquila para produzir sais de amônio que contém uma nova alquila como substituinte. A reação ocorre pela substituição nucleofílica do íon halogeneto de alquila pelo par de elétrons de átomo de nitrogênio ( reação SN2).

A alquilação de uma amina primária ou secundária com pequeno impedimento estérico sobre o nitrogênio por um haleto reativo não é, usualmente, um método sintético porque os sais de amônio formados inicialmente são, em parte, convertidos na amina livre pelo excesso do reagente amina e, em consequência, o produto desejado pode ser alquilado uma segunda vez ( ALLINGER et al.,1976).

A alquilação é útil, principalmente na conversão de aminas terciárias aos sais de amônio quaternários e, algumas vezes, na conversão de halogeneto de uma amina primária.

As aminas primárias e secundárias não formam pontes de hidrogênio intermoleculares tão fortes como os álcoois e, sendo assim, os pontos de ebulição respectivos ocupam uma posição intermediárias entre a dos álcoois e dos hidrocarbonetos de peso molecular semelhante. As aminas terciárias, por sua vez, apresentam pontos de ebulição ligeiramente superiores àqueles dos hidrocarbonetos correspondentes.

As aminas mais simples apresentam odor pronunciado e característico, lembrando algumas vezes o cheiro de peixe. As aminas de cinco átomos de carbono ou menos são miscíveis com a água, gerando soluções alcalinas ao papel tornassol.

Quase todas as aminas são solúveis em ácidos diluídos, devido a formação de sais de amônio solúveis.

A substituição de todos os quatro hidrogênios do íon amônio por grupos alquila ou arila produz um íon de amônio quaternário ( $R_4N^+$ ).

Um íon deste tipo, ao contrário de uma amina, não possui propriedades básicas, já que o par de elétrons do nitrogênio não está mais disponível para coordenação. Os sais de amônio quaternários ( $R_4N^+X^-$ ) são estruturas completamente iônicas (MORRISON et al., 1992).

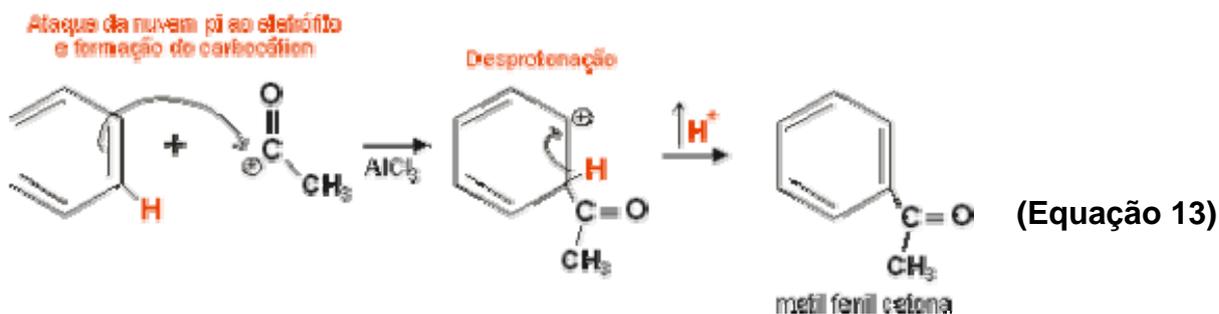
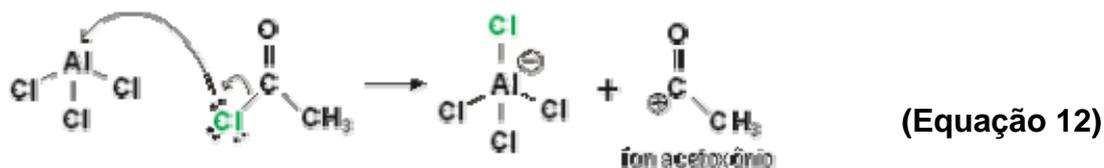
## 2.17 ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

Existem quatro tipos de reações de substituição eletrofílica em aromáticos que são de importância na química orgânica de sínteses, são: halogenação, nitração, sulfonação e reações de Friedel Crafts (ALLINGER et al., 1976).

As reações de Friedel Crafts são divididas geralmente em dois tipos: as alquilações e as acilações. A acilação permite a preparação de compostos do tipo n-propil-benzeno que não podem ser obtidos em bom rendimento pela alquilação direta.

A acilação de Friedel Crafts começa por um cloreto de ácido no lugar de um cloreto de alquila. Por exemplo, no lugar do cloreto de n-propila usa-se cloreto de propionila. Neste caso o produto da reação é uma cetona, a etil-fenil-cetona.

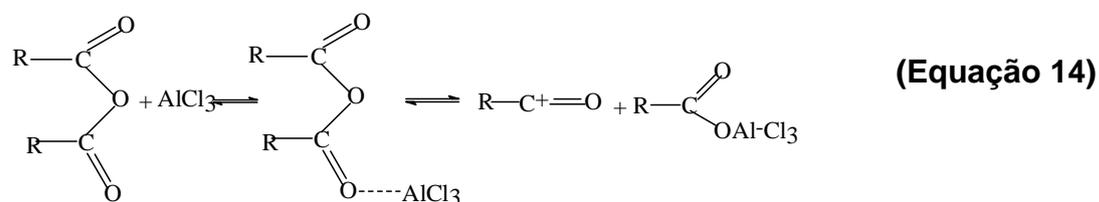
Reagindo-se haletos de ácido com benzeno, em presença de  $AlCl_3$  ou  $FeCl_3$  (ácidos de Lewis), obtêm-se cetonas. O eletrófilo é o íon acetoxônio. Conforme esquema representativo de uma acilação de Friedel Crafts. (Equação 12 e 13) (GREGAN et al., 1998).



A reação produz por um íon intermediário (acílio) no lugar de um íon carbônico comum. Os íons acílio, geralmente, não se rearranjam como os íons carbônicos. Em conseqüência, uma cetona não rearranjada é obtida. Por outro lado, o anel aromático de um acil-benzeno é menos reativo com respeito a eletrófilos do que o benzeno e não ocorre, geralmente, a decilação.

Para completar a preparação do alquil-benzeno, a cetona obtida da acilação de Friedel Crafts é convertida a um hidrocarboneto pela remoção do oxigênio da carbonila.

Uma aplicação da acilação de Friedel Crafts é a reação intramolecular que resulta no fechamento do anel. Quando se executa a acilação de Friedel Crafts deve-se empregar mais que um equivalente de catalisador ( $\text{AlCl}_3$ ) porque a cetona formada é suficientemente básica para reagir e formar um sal de ácido de Lewis, o que reduz sua atividade catalítica. Estas reações também podem ser realizadas utilizando-se um anidrido como agente de acilação. A geração do íon acílio (o eletrólito ativo) a partir do anidrido acético e do cloreto de alumínio pode ser representada como visto na Equação 14: (geração do íon acílio a partir do anidrido acético, ALLINGER et al., 1976).



## 2.18 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA

As reações de substituição constituem-se um dos tipos mais comuns entre as encontradas na química orgânica. Consistem na troca de um átomo ou grupo de átomos da molécula por outro átomo ou grupo de átomos.

Estas reações são importantes na síntese de uma grande variedade de moléculas orgânicas, incluindo os álcoois, aminas, alquinos, ésteres, éteres e nitrilas. Os processos podem ser divididos em dois tipos:  $\text{SN}_1$  (Substituição nucleofílica unimolecular) e  $\text{SN}_2$  (Substituição nucleofílica bimolecular).

De uma forma geral, quando um nucleófilo encontra um haleto de alquila, existe a possibilidade de ocorrer duas reações: o ataque do carbono diretamente e conseqüentemente o deslocamento o íon haleto, ou o nucleófilo ao encontrar um haleto de alquila atua como uma base, induzindo a de-hidro-halogenação do haleto de alquila e produzindo assim um alceno. A última reação refere-se à eliminação bimolecular (E2). A primeira reação respectivamente, à substituição nucleofílica bimolecular - SN2 (MORRISON et al., 1992).

O ataque do nucleófilo sempre é ao longo do eixo de ligação C-X - o caminho de menos energia para a reação. Uma das principais características da SN2 é que o processo provoca uma inversão da configuração do átomo de carbono ligado ao grupo de saída (inversão de Walden). Se o reagente de partida for um composto quiral e na forma pura, o produto também será quiral, mas com a configuração oposta. Por exemplo: a reação entre o íon acetato e o (S)-2-bromo-1-fenilpropano produz o composto (R)-2-acetato-1-fenil-propano.

A inversão da estereoquímica em átomos de carbonos assimétricos durante uma reação SN2 é um forte indício de que a reação passa por um mecanismo envolvendo a formação de um estado de transição, onde o átomo de carbono faz "cinco ligações", na verdade, existe a formação de duas ligações parciais (Nu-C e C-X). Outro detalhe importante nesta reação é que não se observa a formação de um intermediário iônico. (ALLINGER et al., 1976).

Nos casos onde, via SN1, o haleto de alquila forma um carbocátion primário, altamente instável, sendo que as reações ocorrem preferencialmente pelo mecanismo SN2. Em solventes menos polares, também, onde o carbocátion do SN1 é pouco estável, a reação ocorre preferencialmente via SN2 (ALLINGER et al., 1976).

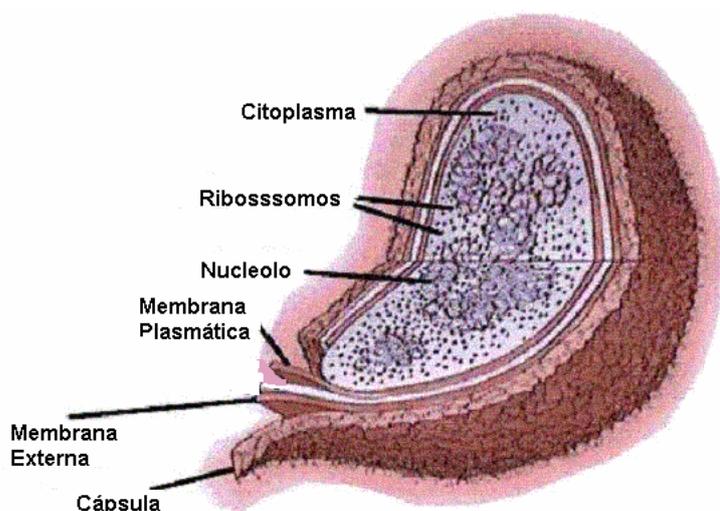
Os produtos de uma reação SN1 são similares aos da reação SN2, mas o mecanismo é completamente diferente. Nesta reação, não ocorre inversão da configuração do carbono eletrofílico, e pode acontecer rearranjo do carbocátion: neste mecanismo, há a formação de um intermediário iônico (ALLINGER et al., 1976).

Embora a velocidade da reação dependa da concentração do substrato, a alteração da concentração do nucleófilo não tem qualquer efeito na velocidade da reação. Isto significa que a etapa limitante não envolve a participação do nucleófilo (ALLINGER et al., 1976).

Como o nucleófilo não participa da etapa limitante da velocidade, a nucleofilicidade do nucleófilo não tem efeito sobre a reação: isto significa que nucleófilos pobres, como água e álcoois, podem reagir via SN1. Esta reação envolve a formação de um carbocátion na etapa determinante da velocidade. Neste caso, podem ocorrer rearranjos na estrutura do carbocátion, como a migração de um grupo metila ou de um próton ligado aos carbonos adjacentes, no sentido da formação do carbocátion mais estável. Por isso, a estrutura do produto nem sempre se assemelha a do substrato de partida (MORRISON et al.,1992).

## 2.19- BACTÉRIAS

As bactérias são células procariontes e são os seres vivos mais simples do ponto de vista estrutural, e de menor tamanho. São os mais simples organismos encontrados na maioria dos ambientes naturais. Elas são células esféricas ou em forma de bastonetes curtos com tamanhos variados. Na maioria das espécies, a proteção da célula é feita por uma camada extremamente resistente, a parede celular, havendo imediatamente abaixo uma membrana citoplasmática que delimita um único compartimento contendo DNA, RNA, proteínas e pequenas moléculas. A Figura 4 demonstra uma estrutura típica de uma bactéria.



**Figura 4-** Esquema de uma bactéria e suas estruturas (PELCZAR et al.,1999).

As bactérias podem multiplicar-se com rapidez, simplesmente se dividindo por fissão binária.

Quando o alimento é farto, "a sobrevivência dos mais capazes" em geral significa a sobrevivência daqueles que se dividem mais rapidamente. Em condições adequadas, uma simples célula procariótica pode dividir-se a cada 20 minutos, dando origem a cinco bilhões de células (número aproximadamente igual à população humana da terra) em pouco menos de onze horas.

A habilidade em dividir-se de maneira rápida possibilita populações de bactérias a se adaptarem às mudanças de ambiente. Sob condições de laboratório, por exemplo, uma população de bactérias mantida em uma dorna evoluem dentro de poucas semanas por mutações de seleção natural para utilização de novos tipos de açúcares como fonte de carbono e de energia.

Na natureza, as bactérias vivem em uma enorme variedade de nichos ecológicos e mostram uma riqueza correspondente na sua composição bioquímica básica. Dois grupos de bactérias são reconhecidos:

a) as **eubactérias**, que são os tipos comuns encontrados na água, solo e organismos vivos maiores;

b) as **arquibactérias**, que são encontradas em ambientes realmente inóspitos, como o pântano, fontes termais, fundo do oceano, salinas, vulcões, fontes ácidas, etc.

Existem espécies bacterianas que utilizam virtualmente qualquer tipo de moléculas orgânicas como alimento, incluindo açúcares, aminoácidos, gorduras, hidrocarbonetos, polipeptídios e polissacarídeos. Algumas podem também obter seus átomos de carbono do gás carbônico e o seu nitrogênio do  $N_2$ .

Apesar de sua relativa simplicidade, as bactérias são os mais antigos seres que se tem notícias e também são os mais abundantes habitantes da terra.

### 2.19.1- MORFOLOGIA E ESTRUTURA DA CÉLULA BACTERIANA

As bactérias podem ser classificadas, quanto a sua forma, em três grupos básicos:

**a) Cocos-** Os cocos tornam denominações diferentes de acordo com o seu agrupamento: que são células esféricas que quando agrupadas aos pares (dois a dois) recebem o nome de diplococos. Quando o agrupamento constitui uma cadeia de cocos estes são denominados estreptococos (Do grego. *Streptós*, enlaçado). Cocos em grupos irregulares; esférulas agrupadas lembrando cachos de uva recebem a designação de estafilococos (Do grego. *Staphylé*, uva) (SCRIBAN et al., 1985).

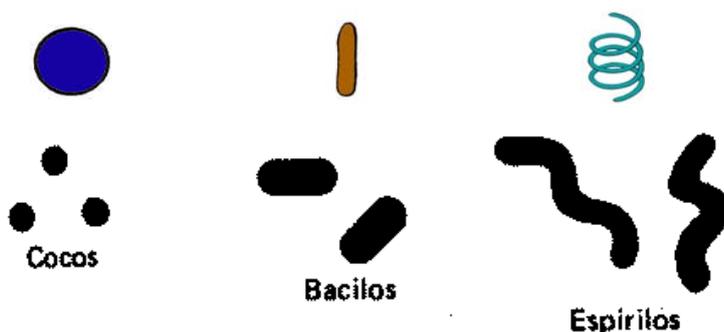
Os elementos constitutivos de cocos podem ser perfeitamente esféricos, como nos estafilococos; de seção elíptica, como em muitos estreptococos; ou apresentar formas geométricas irregulares, como no pneumococo, constituído de elementos agrupados dois a dois, com a forma de lança ou chama de vela, e no gonococo, formado de grupos de dois elementos com a forma de rins ou grãos de café;

**b) Bacilos** (Do latim. *Bacillu*, bastãozinho)- Em sentido amplo, dá-se o nome de bacilo às bactérias em formas de bastonetes retos; mais restritamente, porém denomina-se bacilos ou bastonetes cujas extremidades são cortadas em ângulo reto.

Quando as extremidades são arredondadas, de tal maneira que o bastonete, sendo curto, toma configuração oval, como, por exemplo, no bacilo da peste, tem-se o tipo morfológico denominado *bacterium*. Em certos casos, quando os bacilos são muito curtos, podem assemelhar-se a cocos (cocobacilos), como acontece com o bacilo da febre ondulante (*brucella melitensis*), a princípio considerado como um coco (*micrococos miletensis*). Geralmente são células cilíndricas, em forma de bastonetes, em geral se apresentam como células isoladas, porém, ocasionalmente, pode-se observar bacilos aos pares (diplobacilos) ou em cadeias (streptobacilos);

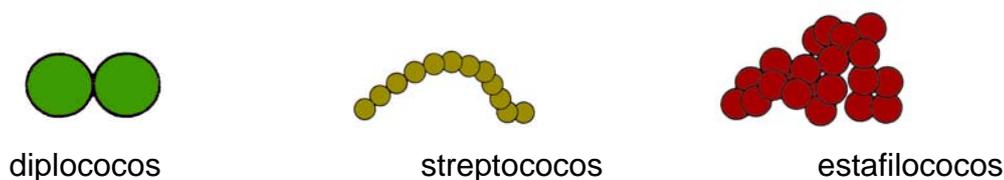
**c) Espirilos** (do latim *spirillum*, que tem filamentos espiralados)- Sob a designação geral do espirilo, incluem-se também dois tipos morfológicos: espirilo, *sensu restrictu*, em forma de hélice ou saca rolhas (num plano toma a forma espiral, donde lhe vem o nome) e vibrião (fr. *Vibrion*, de vibrer, vibrar) em forma de vírgula, segmento de espiral, exemplo, o vibrião colérico.

São células espiraladas e geralmente se apresentam como células isoladas. Os espirilos se diferenciam dos espiroquetas porque possuem corpo rígido e se movem à custa de flagelos externos. Os espiroquetas, ao invés, tem corpo deformável se locomovem provavelmente à custa de contrações do citoplasma, que impulsionam uma espiral interna, o filamento axial. A Figura 5 ilustra a classificação das bactérias quanto a sua morfologia.



**Figura 5-** Classificação das bactérias quanto a sua morfologia. (ATSUMI et al., 1992).

Freqüentemente as células bacterianas aparecem em grupos e não isoladas. Os cocos quando aparecem aos pares, formam os *diplococos*, quando dispostos em fileiras são chamados *streptococos* e quando aparecem como cachos de uvas, denominam-se *estafilococos*. A Figura 6 ilustra grupos de bactérias (SCRIBAN et al., 1985).



**Figura 6-** Grupos de bactérias (ATSUMI et al., 1992).

As bactérias apresentam um cromossomo circular, que é constituído por uma única molécula de DNA bicatenário, tendo sido também chamado de corpo cromatínico. É possível às vezes, evidenciar mais de um cromossomo numa bactéria em fase de crescimento uma vez que a sua divisão precede a divisão celular. O cromossomo bacteriano contém todas as informações necessárias à sobrevivência da célula e são capazes de auto-replicação.

Existe ainda no citoplasma de muitas bactérias, moléculas menores de DNA, também circulares, cujo gene não codificam características essenciais, porém muitas vezes conferem vantagens seletivas à bactéria que as possui. Estes elementos extracromossômicos, denominados plasmídeos são autônomos, isto é, são capazes de autoduplicação independente da replicação do cromossomo e podem existir em número variável no citoplasma bacteriano (SCRIBAN et al., 1985).

Os ribossomos acham-se espalhados no interior da célula e conferem uma aparência granular ao citoplasma. Os ribossomos são constituídos por duas subunidades, 30S e 50S, que ao iniciar a síntese protéica reúnem-se formando a partícula ribossômica completa de 70S. Embora o mecanismo geral da síntese protéica das células procarióticas e eucarióticas seja o mesmo, existem diferenças consideráveis em relação a biossíntese e estrutura dos ribossomos.

As células procarióticas não apresentam vacúolos, porém podem acumular substâncias de reserva sob a forma de grânulos constituídos de polímeros insolúveis. São comuns polímeros de glicose (amido e glicogênio), ácido beta-hidroxibutírico e fosfato. Estes grânulos podem ser observados pela microscopia óptica, utilizando colorações específicas.

O termo mesossomo se refere a invaginações da membrana celular, que tanto podem ser simples dobras como estruturas tubulares ou vesiculares. Diversas funções têm sido atribuídas aos mesossomos, eles desempenham importante papel na divisão celular e na respiração.

De acordo com a constituição da parede, as bactérias podem ser divididas em dois grandes grupos:

**a) Gram-negativas:** apresentam-se de cor avermelhada quando coradas pelo método de Gram.

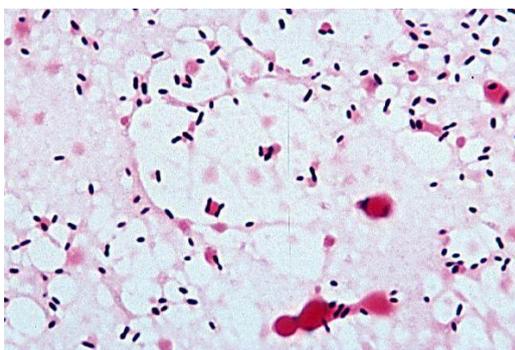
**b) Gram-positivas:** apresentam-se de cor roxa quando coradas pelo método de Gram.

A parede das gram-positivas é praticamente formada de uma só camada, enquanto a das gram-negativas é formada de duas camadas. Entretanto, Os dois tipos de parede apresentam uma camada em comum, situada externamente à membrana citoplasmática que é denominada camada basal, mureína ou peptídeoglicano. A segunda camada, presente somente nas células das gram-negativas é denominada membrana externa. Entre a membrana externa e a membrana citoplasmática encontra-se o espaço periplasmático no qual está o peptídeoglicano. Os dois tipos de parede são apresentados nas Figuras 7,8 e 9. As Figura 7 e 8 apresentam bactérias gram-negativas e gram-positivas, respectivamente.

As bactérias gram negativas aparecem com cor avermelhada ao microscópio óptico quando tingidas por um corante (HE). As bactérias gram positivas aparecem com cor arroxeadas ao microscópio óptico quando tingidas por um corante (HE).



**Figura 7-** Bactéria Gram (-)(ATSUMI et al., 1992).

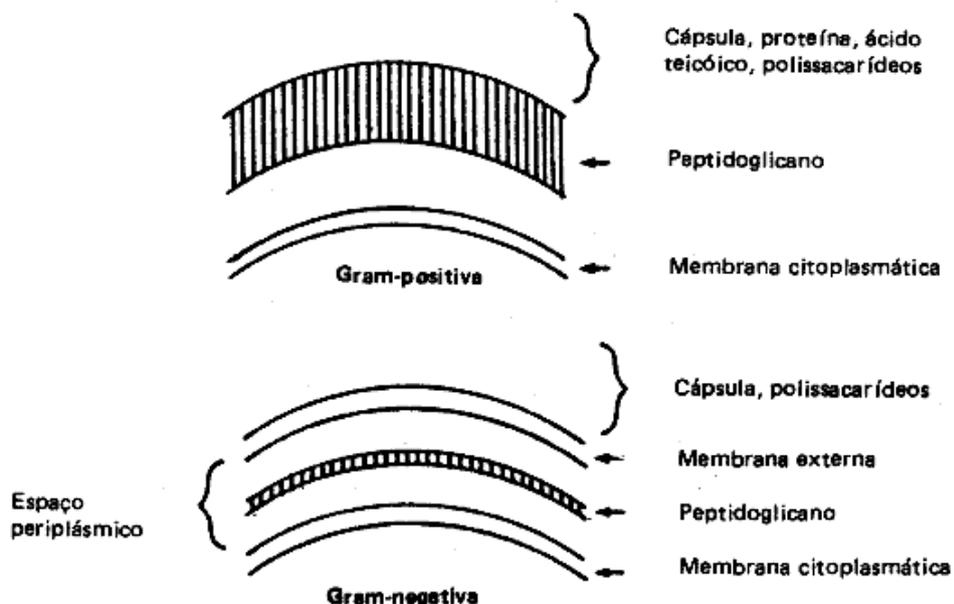


**Figura 8-** Bactéria Gram (+)(ATSUMI et al., 1992).

Todas as bactérias, com exceção dos micoplasmas apresentam uma parede rígida responsável pela forma da célula e que a protege contra a ruptura. Apesar de ser rígida e resistente, a parede é permeável, o que facilita a nutrição da célula.

A parede das células das bactérias Gram (+) é simples, formada por uma espessa camada de peptidoglicana.

A parede das células das bactérias Gram (-) é mais complexa, pois além da camada de peptidoglicana ser mais fina que as Gram (+), apresenta uma camada de lipoproteínas e outra de lipossacarídeos.

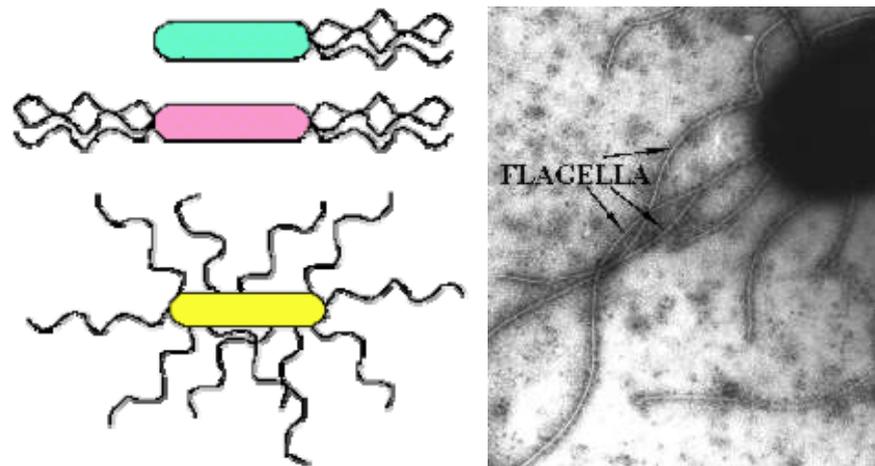


**Figura 9-** Diferenças entre as paredes das bactérias gram-positivas e gram-negativas (SCRIBAN et al., 1985).

Muitas bactérias apresentam externamente à parede celular, uma camada viscosa denominada cápsula. As cápsulas são geralmente de natureza polissacarídica, apesar de existirem cápsulas constituídas de proteínas.

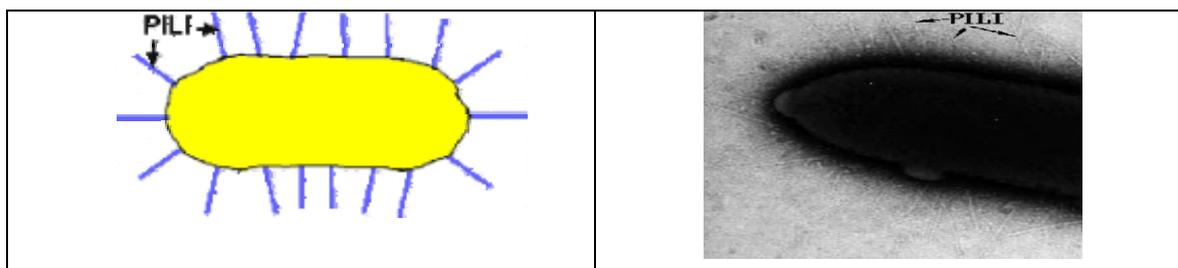
O flagelo apresenta-se ancorado a membrana plasmática e a parede celular por uma estrutura denominado corpo basal, composta por dois anéis, nas bactérias gram-positivas e por quatro nas gram-negativas, de onde saem uma peça intermediária em forma de gancho que se continua com o filamento. As bactérias

que apresentam um único flagelo são denominadas monotríquias e bactérias com inúmeros flagelos são denominadas peritríquias. Via de regra, bacilos e espirilos podem ser flagelados, enquanto cocos, em geral, não o são. O flagelo é responsável pela mobilidade da bactéria. A Figura 10 ilustra um flagelo através de um desenho esquemático e uma micrografia.



**Figura 10-** Desenho esquemático e uma micrografia de flagelos (SCRIBAN et al., 1985).

As fímbrias ou pili são estruturas curtas e finas que muitas bactérias gram-negativas apresentam em sua superfície, não estão relacionadas com a mobilidade e sim com a capacidade de adesão. Outro tipo de fímbria (ou pili) é fímbria sexual, que é necessária para que bactéria possa transferir material genético no processo denominado conjugação. A Figura 11 ilustra o pili através de um desenho esquemático.



**Figura 11-** Desenho esquemático e micrografia de fímbrias ou pili (SCRIBAN et al., 1985).

## **2.20- CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Neste capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica da literatura técnica especializada, que serviu de base para o presente trabalho, relacionando os principais conceitos referentes a esta área de interesse. No próximo capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento e realização deste trabalho.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

---

Neste capítulo são apresentados as duas etapas do trabalho, a primeira apresenta-se os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho de síntese de polímeros com propriedades bactericidas, identificação dos grupos funcionais através de análises de infravermelho e testes microbiológicos que mostram as atividades microbianas dos polímeros.

Este trabalho experimental foi realizado junto à Universidade Federal de Santa Catarina, no Departamento de Química, no Laboratório de Polímeros (POLIMAT). Realizaram-se centenas de experimentos a fim de se obter um resultado satisfatório. Para os materiais que alcançaram os objetivos deste trabalho fez-se aproximadamente 50 experimentos a fim de se obter uma reprodutibilidade dos materiais desenvolvidos.

Na segunda etapa deste trabalho são apresentados os materiais e métodos utilizados nas reações de síntese do poliestireno em suspensão com e sem a incorporação do bactericida e a caracterização deste novo material.

Inicialmente fez-se reações de polimerização em mini emulsão e emulsão de poli(estireno, acrilato de butila) no intuito de se incorporar o material bactericida sintetizado, no entanto, após centenas de reações com e sem a utilização de sondas de ultrassom, o mesmo permanecia como sobrenadante e não incorporava às partículas formadas no sistema, conclui-se isto acontecia devido a insolubilidade do material biocida na fase aquosa e na fase orgânica, sendo assim, como não foi possível incorporar o material em sistema de mini emulsão e emulsão, iniciou-se o estudo da incorporação em sistemas de suspensão, escolhendo-se a síntese do poliestireno.

Este trabalho experimental foi realizado junto ao CPE, ÉCOLE SUPÉRIEURE CHIMIE PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE DE LYON da Universidade Claude Bernard LYON 1 na FRANÇA, no Departamento de Engenharia de Processos, Laboratório de Controle e Processos Poliméricos (LCP), porém alguns experimentos de caracterização foram feitos em outros centros de pesquisa, os quais são descritos ao longo do texto.

Os procedimentos experimentais relacionados às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Materiais

(LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, o DSC (calorimetria exploratória diferencial ou calorimetria diferencial de varredura), análise termogravimétrica (TGA) foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) do Departamento de Química da UFSC, e a obtenção da distribuição do tamanho de partículas foram realizados no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. As demais análises foram realizadas no (LCPP) na França.

### **3.1- SÍNTESE DO MATERIAL BACTERICIDA PROVENIENTE DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

A modificação do poli(álcool vinílico) compreende duas etapas básicas a cloroacetilação do polímero e posteriormente a obtenção de um derivado de sal de amônio.

Todas as etapas foram realizadas em um reator de borossilicato encamisado, de 1000 mL, acoplado a um banho termostático e por um condensador acoplado a um banho termocriostático. A agitação foi efetuada por agitador mecânico Fisaton modelo 713-D, utilizando-se uma haste com pá homogeneizadora (Figura12).

Para a etapa de cloroacetilação fez-se uma suspensão de 60 mmol poli(álcool vinílico), 95mL de dioxano e 110 mmol de piridina. Nesta mistura resfriada adicionou-se 18mL de cloreto de cloroacetila, a temperatura ambiente.

A reação ocorre sob agitação durante aproximadamente 90 horas. O produto foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada e dioxano até a completa remoção do cloreto de cloroacetila excedente, depois foi seco em estufa a vácuo.

Dois gramas do produto obtido na etapa acima foram adicionadas a 42,92 mmol de trietilamina dissolvido em 5mL de benzeno seco sob agitação à temperatura ambiente em atmosfera inerte. Após a completa homogeneização a mistura foi aquecida por 80°C durante 60 horas sob agitação. O produto foi lavado e filtrado várias vezes com benzeno e água destilada, obtendo-se o sal quaternário de amônio na cadeia estrutural do poli(álcool vinílico).

### **3.2- SÍNTESE DO MATERIAL BACTERICIDA PROVENIENTE DO POLIESTIRENO**

A modificação do poliestireno compreende três etapas básicas: a acilação de Friedel Crafts, a aminação redutiva e posteriormente a obtenção de um derivado de sal de amônio. A síntese de Friedel Crafts só ocorre na presença de excesso de reagentes conforme descrito na literatura.

Todas as etapas foram realizadas em um reator de borossilicato encamisado, de 1000 mL (Figura 12), conforme descrito no item 3.1 acoplado a um banho termostático e a um condensador acoplado a um banho termocriostático refrigerando-o. A agitação foi efetuada por agitador mecânico fisaton modelo 743D, utilizando-se uma haste com pá homogeneizadora.

A acilação de Friedel Crafts ocorreu através de uma mistura composta por 72g de poliestireno, 200 mL de dissulfeto de carbono ou diclorometano pré-inchado, ou seja, que permaneceu em repouso por no mínimo 2 horas. Deu-se preferência à utilização do dissulfeto de carbono, pois a utilização do diclorometano tornava a mistura na consistência de gel dificultando assim a homogeneização do sistema. Após 6 horas de repouso, adicionou-se sob esta mistura 340 gramas de cloreto de alumínio sob vigorosa agitação e 60 gramas de anidrido acético. Ao atingir a completa homogeneização, a mistura foi aquecida a 50°C durante 9 horas. O produto obtido foi filtrado e lavado sucessivamente com soluções de 10% de HCl, 10% de NaOH, água destilada, etanol e metanol e posteriormente seco em estufa a vácuo, durante 24 horas a temperatura de 45°C.

Para a etapa de aminação redutiva preparou-se uma solução com 8 gramas do produto obtido na etapa anterior. 50 gramas da amina desejada, que pode ser respectivamente obtida pelos compostos: acetato de amônio, metilamina hidrocloreídrica ou dimetilamina hidrocloreídrica, dependendo da amina que se quer obter no produto (respectivamente: amina primária, secundária ou terciária, e detalhado posteriormente no item síntese de novos materiais bactericidas), 5 gramas de ciano boro hidreto de sódio e 350mL de metanol anidro. A mistura foi aquecida entre 65 e 67°C durante 24 horas. O produto foi filtrado e lavado sucessivamente

com soluções de 10% de HCL, 10% de NaOH, água destilada, etanol e metanol respectivamente e posteriormente seco em estufa a vácuo marca Marconni. Para se obter uma lavagem mais eficiente, manteve-se o sistema de refluxo durante 12 horas com cada solvente de lavagem utilizando-se um soxlets de 1 litro.

A última etapa consistiu em formar o sal quaternário de amônio na estrutura do polímero, utilizou-se um grama do produto formado na etapa anterior pré-inchado em 10mL de etanol, ou seja, permaneceu em repouso por aproximadamente 6 horas, adicionou-se a 2,4 gramas de  $K_2CO_3$  em 40 mL de água destilada e 6 gramas de iodeto de metila. A mistura permaneceu a 44°C durante 14 horas, sob agitação e foi resfriada naturalmente, depois foi filtrada, lavada e posteriormente seca em estufa a vácuo. Para se obter uma lavagem mais eficiente, manteve-se o sistema de refluxo durante 12 horas com cada solvente de lavagem utilizando-se um soxlets de 1 litro.

Todos os materiais obtidos em cada etapa foram caracterizados pela ressonância magnética nuclear e espectro de infravermelho, cujo objetivo foi identificar os grupos funcionais e assim comprovar a substituição da cadeia do polímero utilizado como matriz. Posteriormente na forma de corpos de prova, fez-se análise de difusão para caracterizar a ação bacteriostática (ensaios padrões de cultivo sobre meio sólido) obtida.



**Figura 12-** Foto do sistema utilizado na síntese dos compostos bactericidas.

### 3.3- ENSAIO DE SOLUBILIDADE

A solubilidade mútua das substâncias depende da sua composição química. O processo de dissolução é uma medida das forças intermoleculares. Assim como as moléculas pequenas, as cadeias poliméricas podem estar ligadas entre si através de ligações primárias e secundárias.

Entende-se por ligações primárias, as ligações covalentes existentes em cadeias de polímeros lineares, ramificados e reticulados. São as ligações predominantes quando se trata de polímeros. Existem outros tipos de ligações primárias menos freqüentes nos polímeros. São as ligações iônicas, que ocorrem em ionômeros e as ligações por coordenação, formadas em estados de transição.

A solubilidade depende de várias variáveis, tais como: temperatura, pressão, concentração de outros materiais na solução e da composição do solvente. A

variação da solubilidade com a pressão tem, na prática, uma importância reduzida em análise quantitativa qualitativa inorgânica.

Como a tese trata-se de compostos orgânicos, seguiu-se a metodologia para a determinação das solubilidades de compostos orgânicos segundo VOGEL (1986), descrita no livro *Análise Qualitativa de Compostos Orgânicos*, volume 3, 1986.

Todas as determinações de solubilidade para ensaios de grupo foram realizados primeiramente à temperatura ambiente (26°C), em pequenos tubos de ensaio 100X12mm, mas com tamanho suficiente para permitir uma agitação vigorosa do solvente e do soluto.

Empregou-se 0,10g de sólido (amostra de polímero bactericida sintetizado proveniente do PS e PVOH) para 3 mL de solvente em cada tubo de ensaio. Posteriormente repetiu-se o procedimento anterior variando a temperatura. Utilizaram-se as temperaturas de 40°C e 60°C respectivamente. Em todas as temperaturas repetiu-se também o procedimento anterior utilizando-se agitação no ultra-som.

Como solventes utilizou-se os seguintes compostos: água, estireno, tolueno, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, água régia, álcoois: terc-butilico, hexílico, etílico e metanol, éter, clorofórmio, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, hexano, clorobenzeno, acetona, acetato de etila, ácido benzóico, anidrido acético, nitrobenzeno, NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dissulfeto de carbono, ciclohexano, dioxano, tetrahidrofurano (THF), dietil oxalato, ácido acético, dimetil ftalato (DMF), dimetil sulfóxido (DMSO), piridina, éter de petróleo, tetracloreto de carbono, ácido nítrico, tetracloroetano, n,n dimetilacetamida (DMA), 2 butanona (MEK), cloreto de cloroacetila, ácido fórmico, cresol, óleo mineral. Todos os solventes utilizados foram fornecidos pela Sigma Aldrich em qualidade p.a. ("pró analisis").

Segundo a literatura, se o composto não se dissolveu completamente em 3mL de água, pode-se considerá-lo insolúvel em água e assim sucessivamente para os demais componentes.

### **3.4- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Essa técnica é muito utilizada na determinação da estrutura e análise dos grupos funcionais do polímero, podendo ser utilizada na análise de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. Pode se ainda ser utilizada para caracterizar misturas poliméricas (blendas), área interfacial, peso molecular, orientação das moléculas e degradação do produto.

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) envolve absorção de energia no comprimento de onda dos raios infravermelhos e é usado para identificar grupos funcionais, tais como: -CH, -CO, -CH<sub>3</sub>. Existem dois tipos de infravermelho: infravermelho fundamental (IR) e infravermelho próximo (NIR), este último representa as ondas harmônicas do primeiro, sendo que o equipamento permite a análise de peças espessas e até inteiras, enquanto que para análise no infravermelho fundamental é necessária a confecção de filmes do material (Fried, 1995).

A região do infravermelho do espectro eletromagnético é a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares. A chamada radiação de infravermelho corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e do microondas.

As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto tem frequência “característica”, permitindo assim, atribuir a substância, a classe correspondente de compostos. Devido à riqueza em bandas de absorção de boa resolução, o método é apropriado para fornecer as informações necessárias sobre a estrutura da molécula.

A espectroscopia de infravermelho tem sido muito utilizada não só para caracterizar a estrutura molecular de um polímero através da identificação de seus grupos funcionais, mas também para caracterizar interações dipolares e ligações de hidrogênio nestes sistemas poliméricos (WANG et al., 1995).

As análises de infra vermelho foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer 16 PC, utilizou-se as amostras em pó, previamente prensadas com KBr formando pastilhas.

Primeiramente, realizou-se a identificação dos polímeros empregados na fabricação dos materiais, através da utilização da técnica de espectroscopia de infravermelho.

### 3.5-RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é usada para determinar a estrutura molecular de materiais desconhecidos, taticidade, ramificações, defeitos estruturais, a seqüência de unidades de comonômeros na cadeia copolimérica, e alterações químicas como estados de oxidação, que podem ser detectados em 1 a cada 500 unidades repetitivas. Núcleos utilizados:  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$  (fluorpolímeros),  $^{29}\text{Si}$  (polisiloxanas),  $^{15}\text{N}$  (poliamidas),  $^{31}\text{P}$  (polifosfazenas). A técnica de relaxação de prótons (uma método de NMR tipo banda-larga) pode ser usada para determinar o conteúdo amorfo e orientação de cadeia em polímeros semicristalinos. Medidas de NMR de alta energia podem ser usadas para obter informação sobre a seqüência de unidades repetitivas na cadeia, conseqüentemente a determinação da taticidade e distribuição co-monomérica (Fried, 1995).

É um método bastante preciso, sendo utilizado para a determinação da estrutura e dinâmica do polímero, tanto em solução como no estado sólido. Porém sua maior aplicação é na determinação da estrutura do polímero.

A determinação da presença de certos átomos ou grupamentos pode ser facilmente obtida. Da mesma forma, a taticidade dos monômeros vinílico pode ser observada. Também é possível observar as taxas de reação, isomerismo, relação interna e também realizar análises de conformação.

As análises de RMN do estado sólido foram realizadas no departamento de química da UFSC, em um espectrômetro VARIAN modelo NMR 400 MHz operado a 400,5 e 100,6 para  $^1\text{H}$  e 400MHz para  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (298K). Foi utilizado um rotor silicon nitride de 5 mm de diâmetro com End Cap Non-Vented, 5 mm TORLON a uma velocidade de ensaio de 5,5 KHz. O padrão de referência utilizado para análise dos espectros de carbono-13 foi o hexametil benzeno (HMB), a fim de analisar o deslocamento

químico dos carbonos do grupo metila (17,3 ppm). Os experimentos de  $^{13}\text{C}$  foram realizados utilizando polarização cruzada (CP/MAS) com pulso de  $90^\circ$  e tempo de relaxação foi de 4 segundos com variação de tempo de contato (VCT). O tempo de contato foi definido a partir de diferentes taxas de varredura variando de 200 a 600 ms, de acordo com a intensidade dos sinais de  $^{13}\text{C}$ .

Para os experimentos realizados na França utilizou-se o seguinte equipamento: Solid state NMR spectra, o software utilizado foi Bruker Avance 500 spectrometer, usou-se o padrão de 4mm CPMAS probe. Para ambas análises  $^1\text{H}$ RMN (MAS) e  $^{13}\text{C}$ RMN (CPMAS), a velocidade de rotação utilizada foi de 10kHz, o atraso dos ciclos foi de 2s para permitir o total descanso dos prótons. O espectro foi referenciado pelo externo TMS.

### **3.6-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

A análise termogravimétrica é utilizada para observar as reações e mudanças físicas (massa) no material em função do aumento da temperatura. A análise por TGA fornece uma medida quantitativa de qualquer mudança na massa do polímero associada com a degradação térmica ou transições que podem ocorrer.

As análises térmicas diferenciais e análise térmica gravimétrica têm como objetivo identificar as temperaturas em que ocorrem as transformações físico-químicas. A análise térmica gravimétrica mostra claramente se houve ou não perda significativa de massa durante essas transformações.

É a técnica na qual a massa é monitorada como função de temperatura e tempo, enquanto que a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada; o programa pode envolver aquecimento ou resfriamento (dinâmico) ou manter a temperatura constante (isoterma).

A análise termogravimétrica permite avaliar a massa ou alteração de massa de uma amostra como função de temperatura ou tempo, estas mudanças de massa podem ser devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição.

### 3.7- CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial é utilizada para determinar as mudanças de entalpia/ capacidade calorífica na amostra analisada. Sua maior aplicação consiste na identificação de mudanças nas propriedades físicas do polímero em função da temperatura, ou seja, comportamento termo-físico.

Algumas propriedades podem ser determinadas por este método, tais como: TG (temperatura de transição vítrea),  $T_m$  (temperatura de fusão),  $T_c$  (temperatura de cristalização) e  $T_D$  (temperatura de degradação ou decomposição).

A análise térmica diferencial permite caracterizar o comportamento térmico do material, através da medição das variações de energia do material associada a uma alteração físico-química registrada a determinada temperatura. É a técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Este método consiste no aquecimento, em velocidade constante, de uma amostra juntamente com a substância termicamente inerte, registrando as diferenças de temperatura entre o padrão e a amostra em estudo, em função da temperatura. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma.

Neste tipo de ensaio é utilizada uma referência, material que não sofre nenhuma alteração durante o aquecimento, considerada inerte. O confronto entre a temperatura da amostra em estudo e da amostra referência permite determinar se a reação ocorreu com liberação de calor (reação exotérmica) ou, se pelo contrário, se verificou absorção de energia (reação endotérmica). Dado que todas as reações ocorrem a temperaturas características, a posição de cada banda fornece indicações sobre o tipo de substâncias presentes na amostra.

Realizou-se as análises de DSC no equipamento marca Netzsch STA 409 EP, taxa de aquecimento utilizada foi de 20°C/minuto, utilizou-se ar sintético e nitrogênio, tanto o cadinho porta amostra utilizado quanto o de referência foram de alumina.

Retirou-se amostras superficiais dos corpos de prova de tração e colocadas de 4 a 6 mg em panela de alumínio, seladas e analisadas em aparelho de DSC segundo a norma ASTM D3418/82 – "Transition Temperatures of Polymers by

Thermal Analysis” (1982), as amostras foram moídas e peneiradas. Os dados foram tratados em computador com um software da mesma marca do equipamento.

### 3.8- ENSAIO BACTERICIDA DE DIFUSÃO

Devido à inexistência de uma metodologia e normas técnicas para ensaios bactericidas em amostras sólidas, criou-se o seguinte procedimento baseado em trabalhos de Smânia *et al* (2001) e Bauer *et al* (1966) que descrevem a metodologia por difusão em gel adaptado e o teste de concentração inibitória mínima e bactericida mínima modificado para amostras sólidas.

O polímero sintetizado é obtido na forma de pó, portanto é prensado formando uma pastilha, que posteriormente entra em contato direto com a colônia de bactérias semeada sobre um Agar nutritivo. Se ocorrer inibição microbiológica se observará um halo ao redor da pastilha.

Testou-se duas bactérias especificamente, as bactérias *Staphilococcus aureus* (gram positiva) e *Escherichia coli*.(gram negativa) para se verificar a sensibilidade do material diante de dois tipos de bactérias.

Utilizou-se como meio de cultura Agar Plate Count e a temperatura de incubação foi de 30°C durante 24 horas.

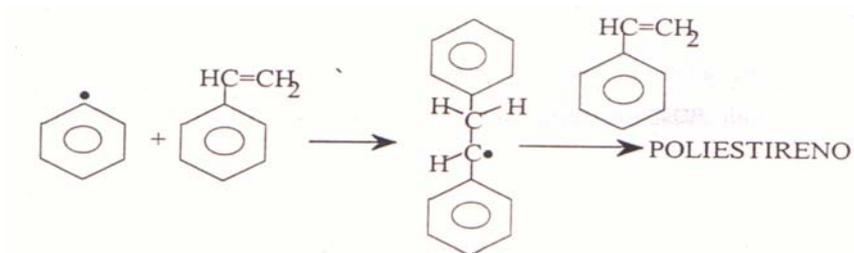
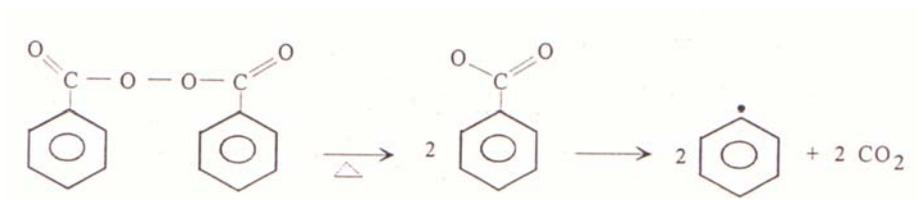
Segundo a recomendação do fabricante do meio de cultura, Agar Plate Count, durante o seu preparo leva-se em consideração a quantidade de agar por milímetro da placa e a partir dessa quantidade faz-se uma relação, com a quantidade utilizada. Pesou-se a quantidade do Agar e adicionou-se água destilada. Foram utilizados 15mL desta mistura para cada placa de Petri. Após a mistura ser homogeneizada, diluiu-se e aqueceu-se até formar uma mistura homogênea e transparente. Levou-se a autoclave para a esterilização completa do material.

Depois da autoclavagem e com a temperatura entre 45°C e 55°C o meio foi distribuído nas placas de petri (15mL por placa), utilizando-se uma capela estéril e armazenando-se na geladeira a 5°C até a utilização, por recomendação do fabricante evitou-se que o mesmo ficasse preparado durante vários dias. É recomendável ainda que o meio seja preparado um dia antes da utilização, pois facilita o manuseio.

### 3.9- INCORPORAÇÃO DO MATERIAL BACTERICIDA VIA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO

A reação a ser utilizada é uma polimerização em suspensão do estireno, realizada em regime batelada e a pressão atmosférica.

A polimerização do estireno é classificada como uma reação em cadeia via radicais livres. A reação de polimerização via radicais livres ocorre quando um agente químico, no caso o peróxido de benzoíla, se decompõe por aquecimento formando espécies químicas altamente reativas (radicais livres). Estes radicais reagem com as moléculas de estireno formando novos radicais, que ira reagir com outras moléculas de monômero ate que ocorra a terminação (equações 15 e 16).



O poliestireno pode ser produzido sob diversas condições de operação, sendo que, quando o objetivo é a obtenção de poliestireno expansível (EPS), a reação é realizada em suspensão. O monômero é disperso em pequenas gotas num meio inerte onde é insolúvel (geralmente a água) mantido em suspensão através de uma agitação vigorosa, adição de estabilizantes e agentes de suspensão.

A unidade experimental utilizada nesta parte do trabalho esta localizada no Laboratório de Processos Poliméricos (LCPP) em Lyon na França. Esta unidade é composta de um reator de borossilicato encamisado, de 1000 mL, acoplado a um banho termostático e por um condensador ligado a um banho termocriostático refrigerando-o. Utilizou-se um agitador mecânico Ika modelo RW 20 DZM Janke e Kunkel, utilizando-se uma haste com pá em forma de âncora.

Esta unidade foi adaptada para polimerizações em suspensão, pois é uma unidade apropriada para sistemas de polimerização em emulsão e mini emulsão como é amplamente utilizada no LCPP.

Utilizou-se o reator cuja temperatura na camisa estava em torno de 76°C sob atmosfera de nitrogênio, objetivando-se manter a atmosfera inerte dentro do reator. Adicionou-se 500mL de água destilada a temperatura ambiente e 0,15 g de ácido ascórbico. A cada dez minutos de intervalo, adicionou-se consecutivamente, sob agitação constante de 400 rpm, 0,6 gramas de sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ), 0,3 g de pirofosfato de sódio ( $Na_4P_2O_7$ ) e 1,3 g de poli(álcool vinílico), marca polyscience (MW de 133.000 e 99% de grau de hidrólise). O intervalo de dez minutos entre uma adição e outra assegura a homogeneização do sistema. Monitorou-se a temperatura do meio reacional com um termômetro e no momento em que a temperatura atingiu exatamente 50°C, adicionou-se 175 mL de estireno e 0,3 mL de peróxido de terc-butila.

Elevou-se a temperatura do reator para 90°C. Ao atingir esta temperatura, adicionou-se os iniciadores de reação: 5 g de peróxido de benzoíla, 0,4 g de peróxido de dicumila e uma mistura homogeneizada composta de 0,89 g de polímero bactericida moído e peneirado a 325 mesh (o polímero bactericida é proveniente do poliestireno sintetizado nesta tese) e 20mL de estireno. Iniciou-se a contagem do tempo de reação.

Realizaram-se reações com e sem o bactericida para fins comparativos entre as reações. A reação ocorreu sob agitação constante de 400 rpm durante aproximadamente 6 horas a fluxo constante de nitrogênio.

O produto final foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada até a remoção dos sais excedentes. Secou-se o material em estufa com ventilação forçada para a retirada do monômero residual a 60°C durante 24 horas.

### **3.10- ANÁLISE DA MASSA MOLAR: CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)- CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO DE GEL (GPC)**

Para se determinar a massa molar do poliestireno com o bactericida incorporado utilizou-se a cromatografia de exclusão de tamanho, precisamente a cromatografia de permeação gel.

A cromatografia de exclusão por tamanho encontra vasta aplicação na caracterização de materiais poliméricos tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Além da determinação das massas molares numéricas e ponderais médias, esta análise fornece informações sobre a distribuição da massa molecular, parâmetro este que influencia diretamente as propriedades mecânicas do material.

Por exemplo, dependendo do material, pode-se afirmar que a amostra que contém fração de massa molecular elevada apresenta-se dura ao passo que a amostra que contém massa molar baixa é um material mais quebradiço, com propriedades mecânicas inferiores.

É o método mais apropriado e preciso para a determinação de massa molar de polímeros. O princípio baseia-se numa coluna empacotada com esferas gelatinosas onde pequenas cadeias ficam retidas. As cadeias maiores passam pela coluna facilmente enquanto as pequenas são retiradas por arraste dos poros das esferas gelatinosas. Através de correlações matemáticas baseadas no tempo de retenção das cadeias, a massa molar pode ser determinada.

Na cromatografia de exclusão por tamanho, a separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular. É constituída por colunas recheadas, o recheio das colunas é constituído de partículas contendo poros de diversos

tamanhos. Para se obter a análise, uma solução contendo moléculas de polímero de diversos tamanhos é injetada na coluna. Moléculas cujo tamanho é maior que o tamanho dos poros do recheio não são retidas ou não se difundem nesses poros e são totalmente excluídas dos poros, ou seja, elas são retidas pelos poros. Moléculas muito pequenas são capazes de se difundir totalmente nos poros do recheio, ou seja, são capazes de permear totalmente no recheio. Já as moléculas de tamanho médio são capazes de penetrar em alguns poros, mas não em todos.

Utilizou-se uma solução de 10% do polímero sintetizado em tolueno. O cromatógrafo de permeação gel (GPC) utilizado era da marca: Waters, composto por: 5 colunas em série, sendo três colunas da marca Polymer Laboratoire, Temperatura das colunas 45°C e 2 colunas Polymer Laboratoire gelmixpte C e uma pré coluna Polymer Laboratoire (sendo filtro).

Vazão de 1mL/min, uma bomba 515 Watts, injetor automático 717 Watts, refratômetro 410 Watts, uma barra de diodo (uv) 996 Wats. Software utilizado: Empower. Pressão de aproximadamente 1400psi, Temperatura do refratrometro de 40°C, Curva de calibração feita pela Polymer Laboratoire de acordo com a Certificação Européia.

### **3.11- ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

A análise granulométrica de um polímero fornece dados sobre os diâmetros médios e distribuição de tamanho das partículas (DTP). Embora o tamanho e a distribuição de tamanho não alterem as propriedades físico-químicas do material, estes fatores são considerados importantes numa polimerização em suspensão e determinam à aplicação final do material produzido. Como o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos, estas devem ser classificadas em frações com dimensões específicas, conforme sua aplicação final.

Para determinação DTP do polímero produzido foi utilizado um conjunto de peneiras da série Tyler da marca Bertel, com dez peças. As frações da amostra

retidas foram mensuradas numa balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200. Obteve-se a distribuição do tamanho das partículas classificadas em frações.

### **3.12- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre a forma, e a superfície das partículas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a observação com grande pormenor da estrutura superficial das pérolas obtidas de PS.

Utilizou-se o MEV do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, modelo XL30 Marca Philips com filamento de tungstênio acoplado com microsonda EDX. Este tipo de equipamento possui funcionamento iônico e resolução de 3,5nm.

Objetivou-se com o MEV observar o interior das pérolas cortadas ao meio e a superfície das mesmas comparando-as as pérolas do poliestireno obtido nas mesmas condições, porém sem a adição do bactericida.

### **3.13- APARATO EXPERIMENTAL**

O Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) e o Laboratório de Controle de Processos (LCP) possuem uma linha ampla de pesquisa em materiais poliméricos. Os materiais necessários, reagentes estão disponíveis nesses laboratórios.

As análises de infravermelho e ressonância magnética foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As análises de microestrutura foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

O Departamento de Microbiologia e parasitologia dispõe de laboratórios com infra estrutura necessária para realizar os testes necessários e assim verificou-se o grau de eficiência do material sobre diversos tipos de microorganismos.

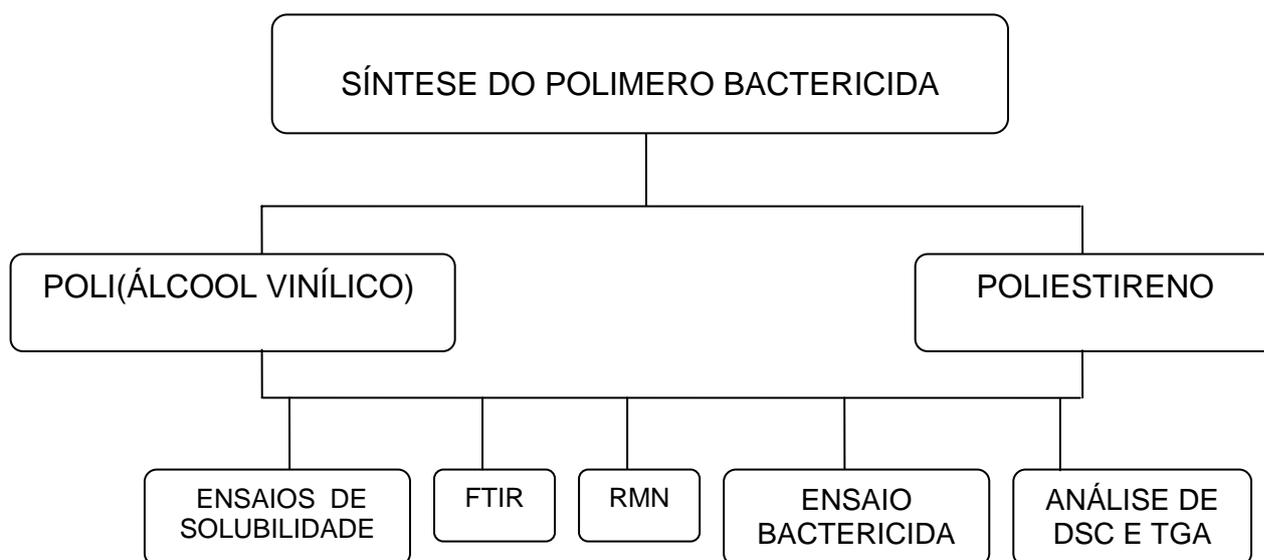
### 3.14 FLUXOGRAMA DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS

Para se elucidar mais claramente as caracterizações das amostras deste trabalho segue se dois fluxogramas.

O primeiro fluxograma (figura 12) descreve as análises realizadas após a síntese dos materiais bactericidas obtidos através do PS e do PVOH .

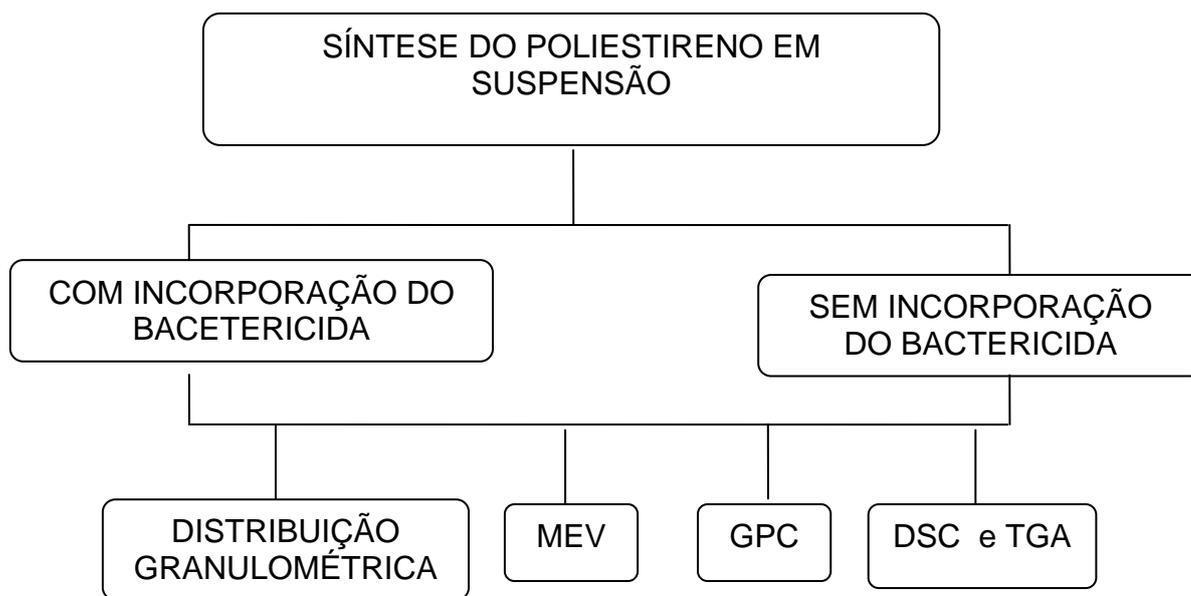
O segundo fluxograma (figura 13) descreve as análises realizadas após a síntese do PS em suspensão com e sem a incorporação do material bactericida obtido através da modificação PS.

A Figura 13 mostra o fluxograma de caracterização das amostras utilizados na parte de síntese dos materiais bactericidas.



**Figura 13**-Fluxograma de caracterização das amostras utilizados na parte de síntese dos materiais bactericidas.

A Figura 14 mostra o fluxograma de caracterização das amostras utilizadas na parte de síntese do PS em suspensão com a incorporação do material bactericida.



**Figura 14-** Fluxograma de caracterização das amostras utilizadas na parte de síntese do PS em suspensão com a incorporação do material bactericida.

### 3.14- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentados os procedimentos experimentais adotados para a realização do presente trabalho. Descreveram-se brevemente os tipos de equipamentos utilizados e técnicas instrumentais adotadas. Referiu-se a Análise de Infravermelho, Análise microbiológica, Análise Termogravimétrica, Análise Térmica Diferencial, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Granulométrica por Difração Laser, GPC.

No capítulo a seguir são apresentados os resultados obtidos através da aplicação da metodologia descrita neste capítulo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

São apresentados e discutidos neste capítulo os resultados associados com a síntese dos materiais bactericidas, a caracterização via espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética, análise térmica (estabilidade), morfologia e propriedades bactericidas.

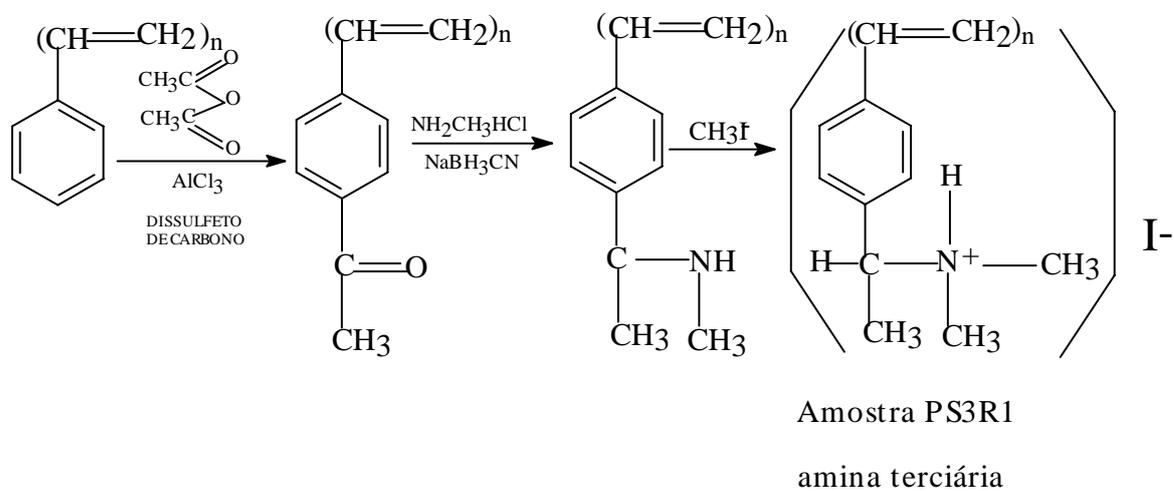
### 4.1- SÍNTESE DOS NOVOS MATERIAIS BACTERICIDAS.

Foram sintetizados sais quaternários de amônio a partir do poli(estireno) (Figura 15 a 17) e poli(vinil álcool) (Figura 18). O sal quaternário de amônio foi obtido reagindo-se inicialmente o poliestireno com anidrido acético, reação de Friedel Crafts, seguido de uma aminação redutiva (via acetato de amônio PS3R1 ou via metilamina hidrocloreídrica PS3R2 e PS3R3) e finalmente a reação com o iodeto de metila para as amostras PS3R1 e PS3R2 ou ácido clorídrico para a amostra PS3R3.

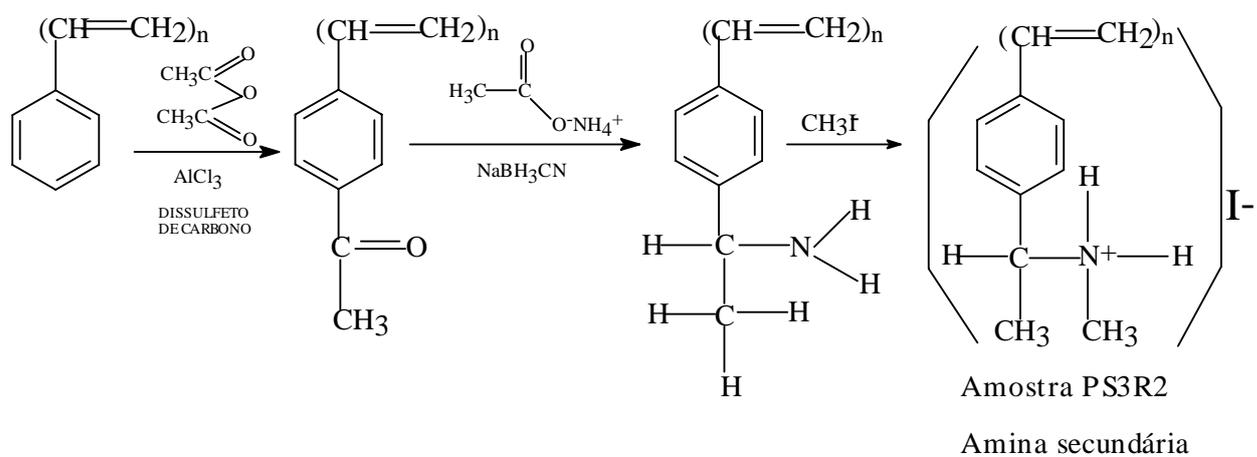
Para a preparação do sal quaternário de amônio a partir do poli(álcool vinílico) foram seguidas às reações com cloreto de cloroacetila para a obtenção do intermediário e posterior reação com trietilamina para a obtenção do sal quaternário de amônio ( PVOHM1)

Ressalta-se que é possível sintetizar sais quaternários de amônio com diferentes aminas, primária, secundária e terciária dependendo do reagente envolvido na reação.

Calculou-se a quantidade de reagentes para se modificar todos os anéis benzênicos do PS, posteriormente visando estudar a solubilidade do material formado variou-se à quantidade dos reagentes objetivando-se modificar parcialmente os anéis benzênicos do PS, no entanto não observou-se alterações na solubilidade dos compostos formados.



**Figura 15-** Reação de síntese do iodeto de ((4-(1-N-metilamino etil) poliestireno) (PS3R1)



**Figura 16-** Reação de síntese iodeto de (4-(1-aminoetil) poliestireno) (PS3R2)

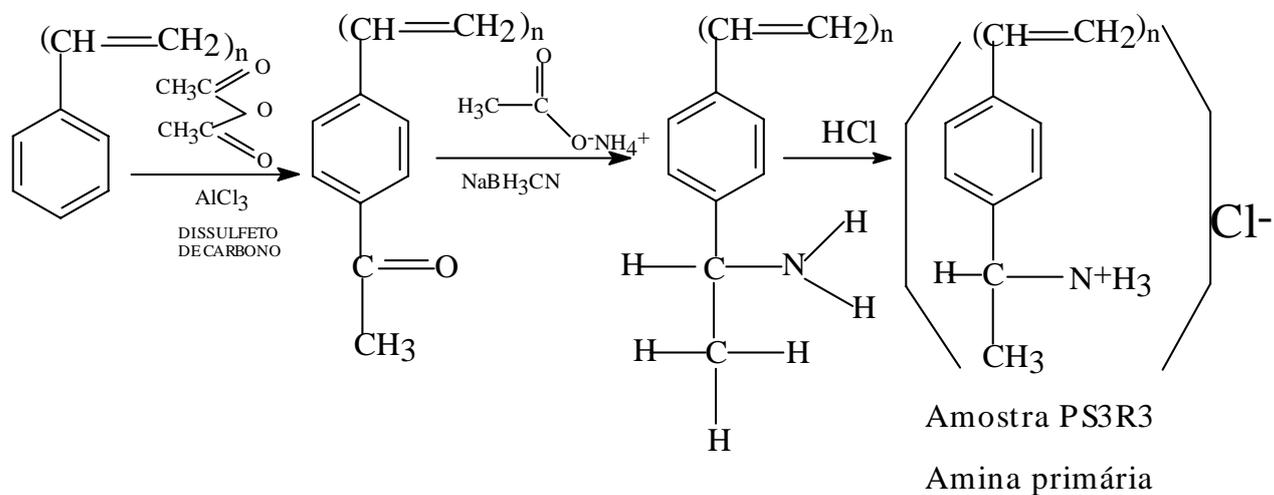


Figura 17- Reação de síntese do cloreto (4-(1-aminoetil) poliestireno) (PS3R3)

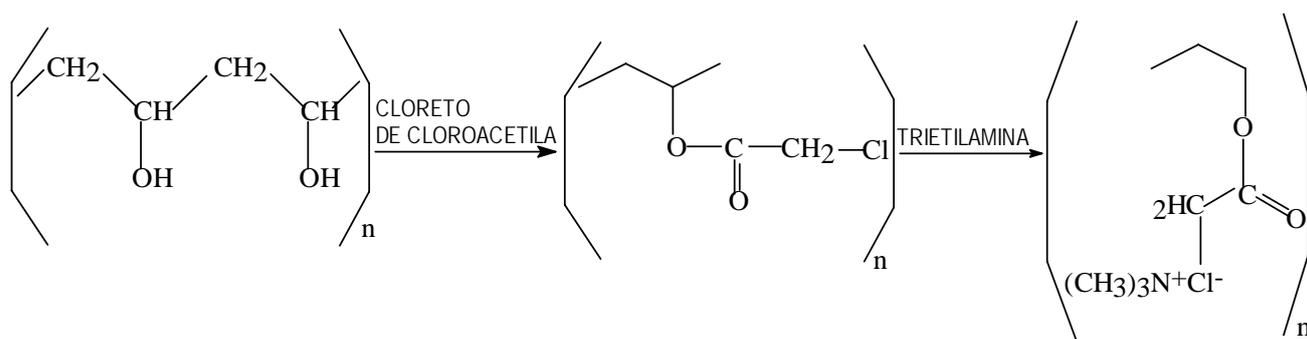


Figura 18- Reação de síntese do cloreto de ( $\alpha$ -N-trimetil acetil álcool polivinílico) (PVOHM1)

Ambos os produtos bactericidas foram obtidos em rendimentos satisfatórios. A caracterização e confirmação dos produtos obtidos via técnica de infravermelho e ressonância magnética nuclear é discutida a seguir, considerando a nomeação das amostras conforme descrito abaixo.

Nas figuras 15,16 e 17 a reação inicia com a amostra PS puro, a segunda etapa é a acilação de Friedel Crafts para a obtenção de PS2 cujo nome do composto obtido é 4-acetil poliestireno, seguida da reação de PS2 com a metilamina hidrocloreídrica para a obtenção do intermediário PS4 cujo nome é 4-(1-N-metilamino) poliestireno ou com acetato de amônio para formar o intermediário denominado PS2R1, cujo nome é 4-(1-aminoetil) poliestireno. Na última etapa foram obtidos os materiais bactericidas (sais quaternários de amônio) PS3R1 pela reação de PS4 com iodeto de metila, PS3R2 através da reação de PS2R1 com iodeto de metila e PS3R3, reagindo-se PS2R1 com ácido clorídrico. Os compostos formados são respectivamente: iodeto de ((4-(1-N-metilamino etil) poliestireno) (PS3R1), iodeto de (4-(1-aminoetil) poliestireno) (PS3R2) e cloreto (4-(1-aminoetil) poliestireno) (PS3R3).

Na figura 18, a etapa intermediária foi denominada PVOH1 cujo nome é  $\alpha$ -cloroacetil álcool polivinílico e o produto final PVOHM1 cujo nome é cloreto de  $\alpha$ -N-trimetil acetil álcool polivinílico.

## **4.2- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS BACTERICIDAS FORMADOS**

### **4.2.1- ENSAIO DE SOLUBILIDADE**

Todos os compostos não dissolveram completamente, nem parcialmente em 3mL de todos os solventes utilizados em todas as condições propostas.

Mesmo variando-se a temperatura e submetendo as amostras sob a agitação de ultra-som, as mesmas permaneceram insolúveis em todos os solventes testados.

Segundo a literatura, se o composto não se dissolveu completamente em 3mL de solvente água pode-se considerá-lo insolúvel em água e assim sucessivamente para os demais componentes. (VOGEL, vol3).

A insolubilidade dos materiais sintetizados proporciona uma vantagem se considerar sua algumas de suas aplicações industriais, se considerarmos, por exemplo, a utilização deste material na confecção de embalagens alimentícias, o

material bactericida não poderá ser retirado da matriz polimérica ao qual foi incorporado por meio de solventes, nem migrar para o alimento. É pouco provável que ocorra a migração do material bactericida para outros materiais uma vez que o material é insolúvel.

O fato do material sintetizado de ser insolúvel também confere ao material um tempo de vida útil longo às condições ambientes (condições normais de temperatura e pressão).

A característica insolúvel do material sintetizado pode ser uma característica interessante devido ao fato deste material poder ser utilizado na forma de pó, principalmente quando se deseja que ele entre na matriz polimérica em forma de dispersão possibilitando a sua incorporação em processos de fabricação de outros materiais

#### **4.2.2-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER**

A espectroscopia de infravermelho possibilita a caracterização dos produtos obtidos via acilação de Friedel Crafts, aminação redutiva e cloroacetilação.

Nas Figuras 19 e 20 são observados os espectros de FTIR para as diferentes etapas de síntese dos produtos PS3R1 e PS3R2 a partir do PS puro. A seqüência de espectros inclui a acetilação de Friedel Crafts, aminação redutiva e obtenção do sal quaternário, pela reação com  $\text{CH}_3\text{I}$ , comparativamente com o PS padrão (puro).

As principais bandas relacionadas ao PS estão associadas a: estiramento C-H do anel em  $3100\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ ; estiramento do anel em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento C-H em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$  em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e anel monosubstituído na região  $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ .

Após a acilação de Friedel Crafts (formação do PS2) são observadas novas bandas em  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a carbonila (C=O) e em  $1360\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo  $\text{CH}_3$ . O aparecimento dessas bandas confirma que a reação de acilação do PS ocorreu. Por outro lado, é impossível ainda comprovar a reação pela diminuição significativa das bandas na região de  $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  (correspondentes ao anel monosubstituído) devido à perturbação do anel com a ocorrência da acilação.

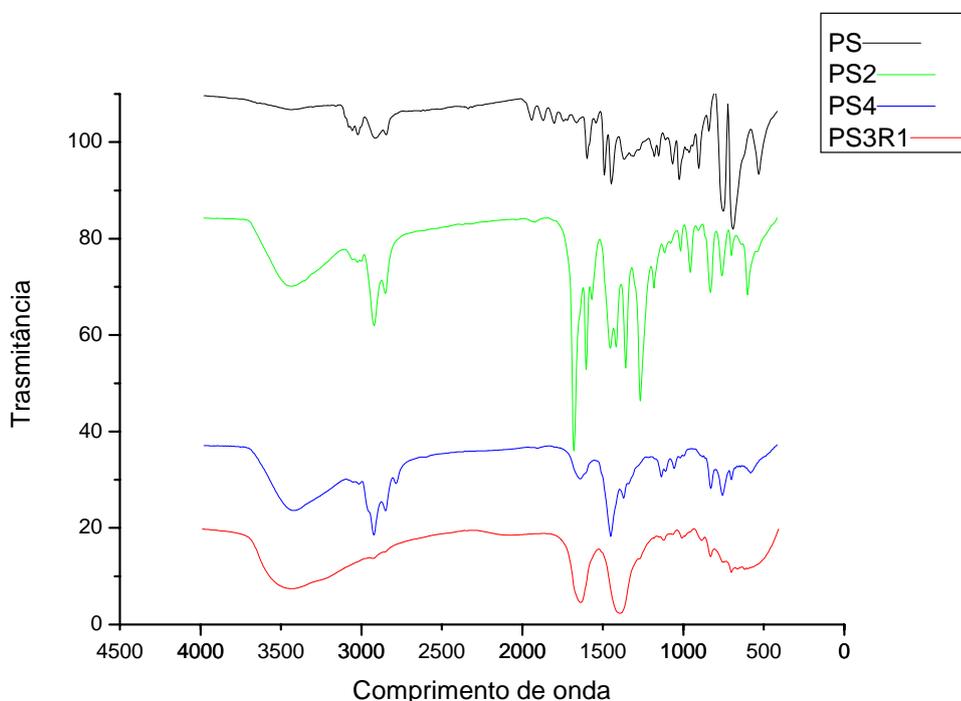
Na etapa de aminação redutiva (formação do PS2R1) observou-se o desaparecimento da maioria das bandas acima mencionadas. A reação de aminação é comprovada, no entanto pelas bandas correspondentes a deformação N-H em  $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  em  $1452\text{ cm}^{-1}$  e estiramento C-N em  $1055\text{ cm}^{-1}$ .

A obtenção do produto final (sal de amônio quaternário) pode ser comprovada pelas bandas largas em  $1400\text{ cm}^{-1}$  e próximo a  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao grupo  $\text{NH}_4^+$ .

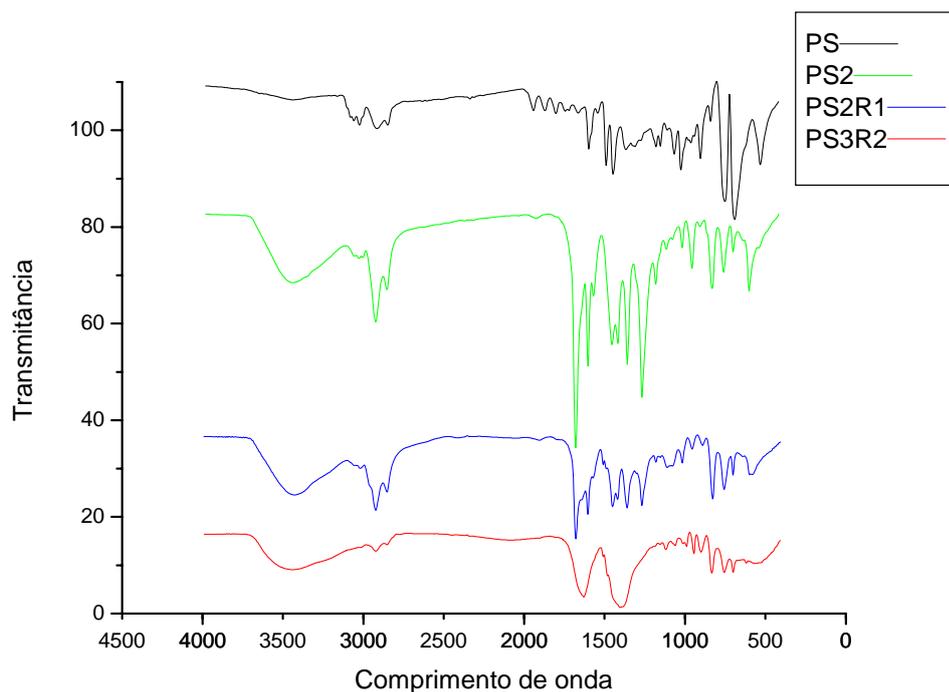
A seqüência e a análise dos espectros de FTIR das figuras 19 e 20 indicam claramente que os produtos PS3R1 e PS3R2 foram obtidos.

Para o composto PS3R3 a última etapa de reação foi realizada reagindo-se o composto PS2R1 com HCl. Conforme a figura 21 a reação não mostrou-se totalmente eficiente e aparentemente o PS foi modificado apenas parcialmente.

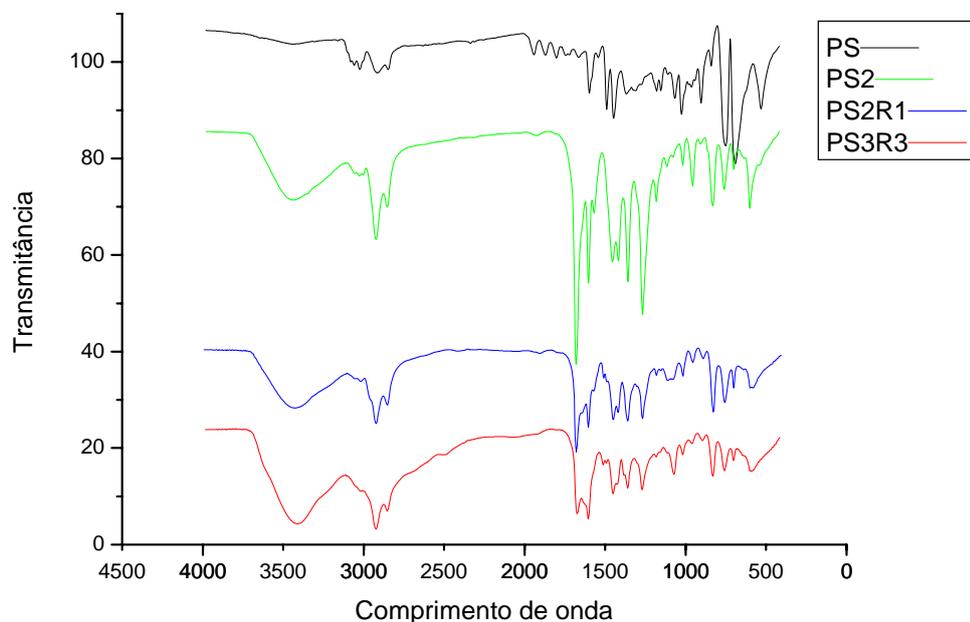
Por outro lado, embora as modificações no espectro de FTIR da última etapa de reação (PS2R1+HCl) tenham sido pequenas, a banda relativa ao estiramento N-H (grupo  $\text{NH}_4^+$ ) na região de  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  mostra-se intensa sugerindo a formação do produto PS3R3.



**Figura 19-** Infravermelho das etapas de síntese do poliestireno bactericida utilizando-se a metilamina hidrocloreídrica e iodeto de metila.



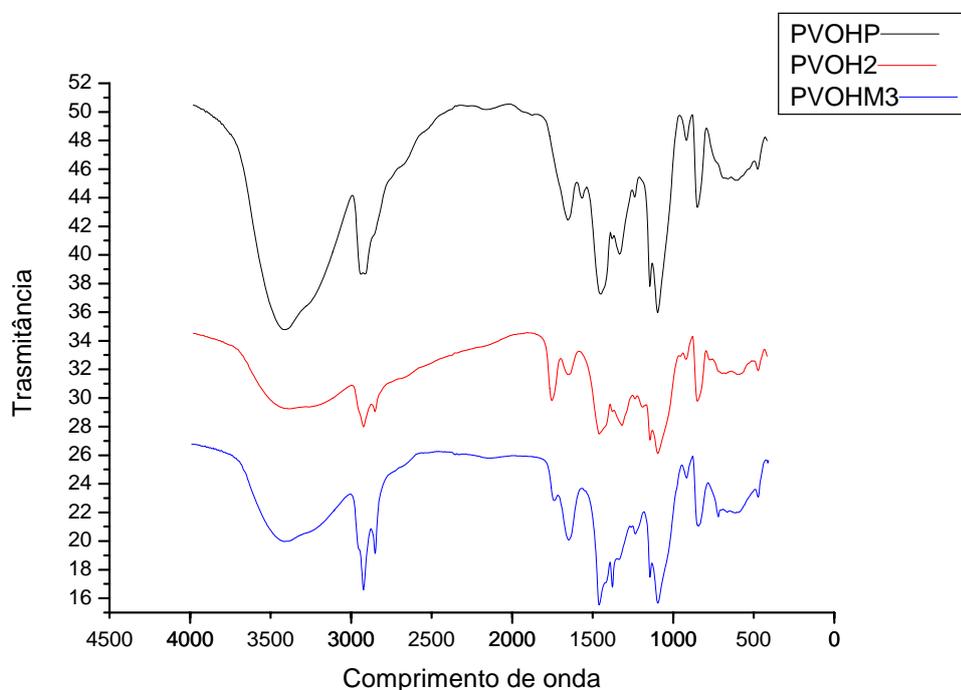
**Figura 20-** Infravermelho das etapas de síntese do poliestireno bactericida utilizando-se acetato de amônio e iodeto de metila.



**Figura 21-** Infravermelho das etapas de síntese do poliestireno bactericida utilizando-se acetato de amônio e ácido clorídrico.

Na figura 22 são mostrados os espectros de infravermelho do PVOH e dos produtos obtidos após a cloroacetilação do PVOH e substituição nucleofílica pela reação com trietilamina, obtendo-se o sal quaternário de amônio. As principais bandas para o PVOH estão associadas ao grupo OH livre em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , OH ligado em  $3220\text{ cm}^{-1}$  (ombro), estiramento CH na região de  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , grupo OH (água) em  $1657\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  em  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $1337\text{ cm}^{-1}$  e  $845\text{ cm}^{-1}$  e C-O em  $1145\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Com a reação de cloroacetilação é observada novas bandas em  $1752\text{ cm}^{-1}$  correspondente a carbonila (C=O) e deslocamento da banda  $1657\text{ cm}^{-1}$  para  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Com a obtenção do produto final (PVOHM3) via reação com trietilamina a banda em  $1752\text{ cm}^{-1}$  diminui em intensidade e desloca-se para  $1740\text{ cm}^{-1}$ ; uma banda mais intensa e larga é observada em  $1648\text{ cm}^{-1}$  que deve corresponder ao N-H (grupo amônio) e ainda o aparecimento da banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao grupo  $\text{CH}_3$  presentes no produto final. Estas modificações no espectro associado ao aparecimento das novas bandas confirmam a obtenção do produto final PVOHM3.



**Figura 22-** Infravermelho das etapas de síntese do poli(álcool vinílico) bactericida.

### 4.2.3-RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Com o objetivo de confirmar as alterações observadas nos espectros de FTIR e dessa forma comprovar a formação dos produtos finais nas reações de síntese foram realizados espectros de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{HRMN}$ ) e ressonância magnética nuclear de carbono treze ( $^{13}\text{CRMN}$ ) para uma série reativa correspondente ao produto final PS3R3.

Para o PS puro foram obtidos espectros de  $^1\text{HRMN}$  (Figura 23) e de  $^{13}\text{CRMN}$  (Figura 24) Conforme o espectro de  $^1\text{HRMN}$  os picos em 2ppm e 1,2ppm estão associadas aos grupos CH e  $\text{CH}_2$ , respectivamente.

Os prótons do anel aromático correspondem aos picos entre 7,5 e 6,5 ppm. A integração dos picos confirma a relação de cinco prótons no anel aromático e três prótons na cadeia de PS. De acordo com a figura 23 é observada a presença de resíduos de unidades monoméricas (estireno) caracterizada pelos picos entre 5,2 e 5,7 ppm (ampliação) e o pico em 10ppm se refere à presença de água.

Para a mesma amostra de PS foi obtido o espectro de  $^{13}\text{CRMN}$  (Figura 24) na qual são observadas os picos em 40ppm correspondentes aos carbonos dos grupos  $\text{CH}_2$  e CH, em 71ppm correspondente ao grupo CH e na região entre 127 e 145 ppm os picos são associadas aos carbonos do anel.

Os demais picos de  $^{13}\text{CRMN}$  observadas no espectro correspondem a resíduos de solventes e água.

Os espectros de  $^1\text{HRMN}$  e  $^{13}\text{CRMN}$  confirmam a estrutura do PS com a presença de resíduos monoméricos e umidade.

A reação de Friedel Crafts (amostra intermediária PS2, Figura 25) foi confirmada pelos picos de  $^{13}\text{CRMN}$  em 26,6ppm ( $\text{CH}_3$ ), 40ppm e 73ppm ( $\text{CH}_2$ , CH), região entre 127 e 150ppm (carbonos do anel aromático) e 197,3ppm relativo a carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ). A presença de picos em 26,6ppm ( $\text{CH}_3$ ) e 197,3 ppm ( $\text{C}=\text{O}$ ) confirmam a formação do intermediário PS2.

A reação de aminação redutiva (PS2R1) e a obtenção do produto final (PS3R3) foram confirmadas pelos picos de  $^{13}\text{CRMN}$  (Figuras 26 e 27) em: 20ppm e 26ppm correspondentes a  $\text{CH}_3\text{-N}$  e  $\text{CH}_3$ , 39ppm e 70ppm ( $\text{CH}_2$  e CH), região de 127-148ppm (carbonos do anel) e 190ppm correspondente ao grupo C-N.

A análise da série de espectros de  $^{13}\text{C}$ RMN correspondente às reações de obtenção do sal quaternário de amônio (PS3R3) confirma os resultados do FTIR e a obtenção do produto final.

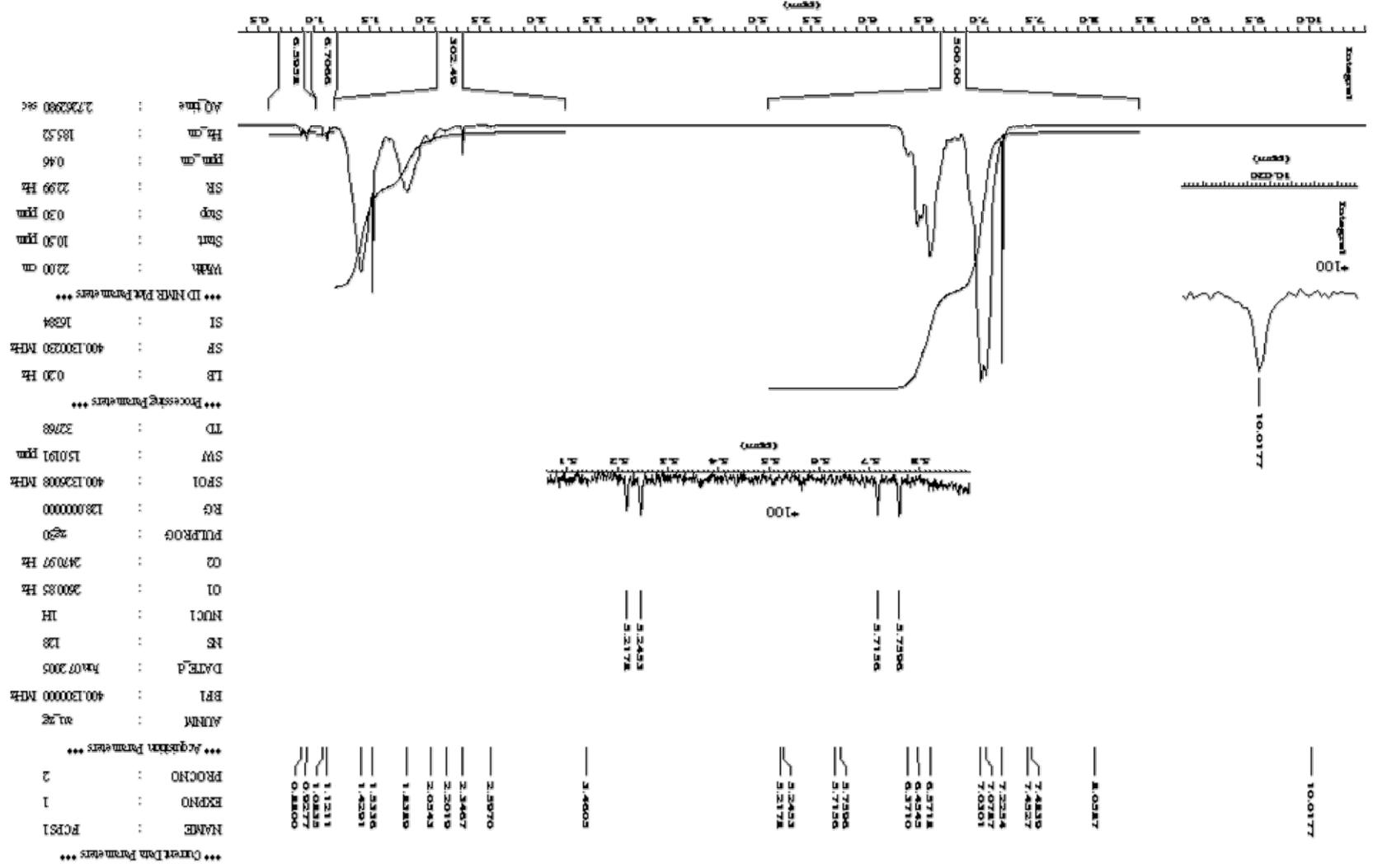


Figura 23- (<sup>1</sup>H)RMN Ressonância magnética nuclear da amostra PSpuro.

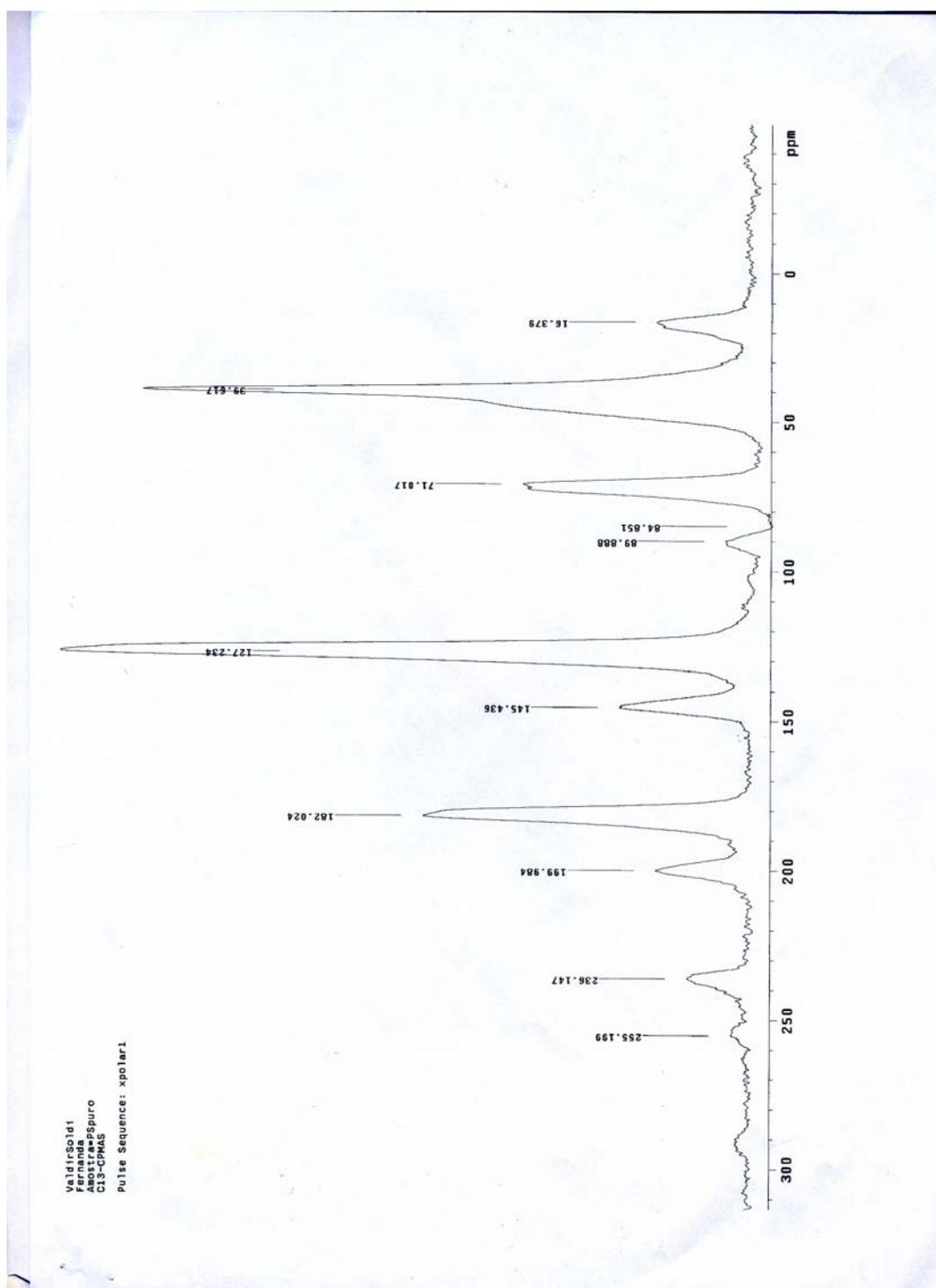


Figura 24- ( $^{13}\text{C}$ CRMN) Ressonância magnética nuclear da amostra PSpuro.

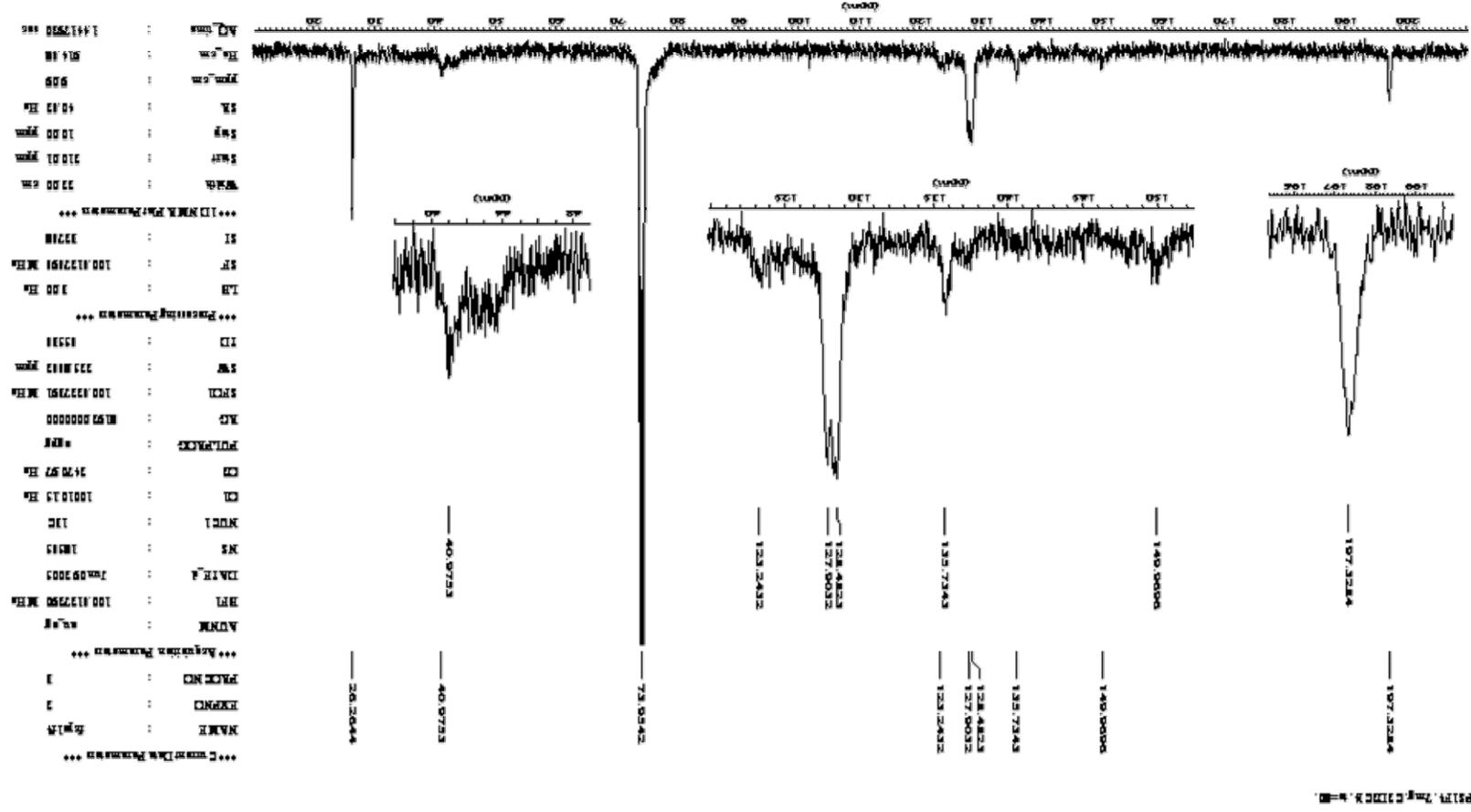


Figura 25- (<sup>13</sup>CRMN) Ressonância magnética nuclear da amostra PS2, acilação e Friedel-Crafts

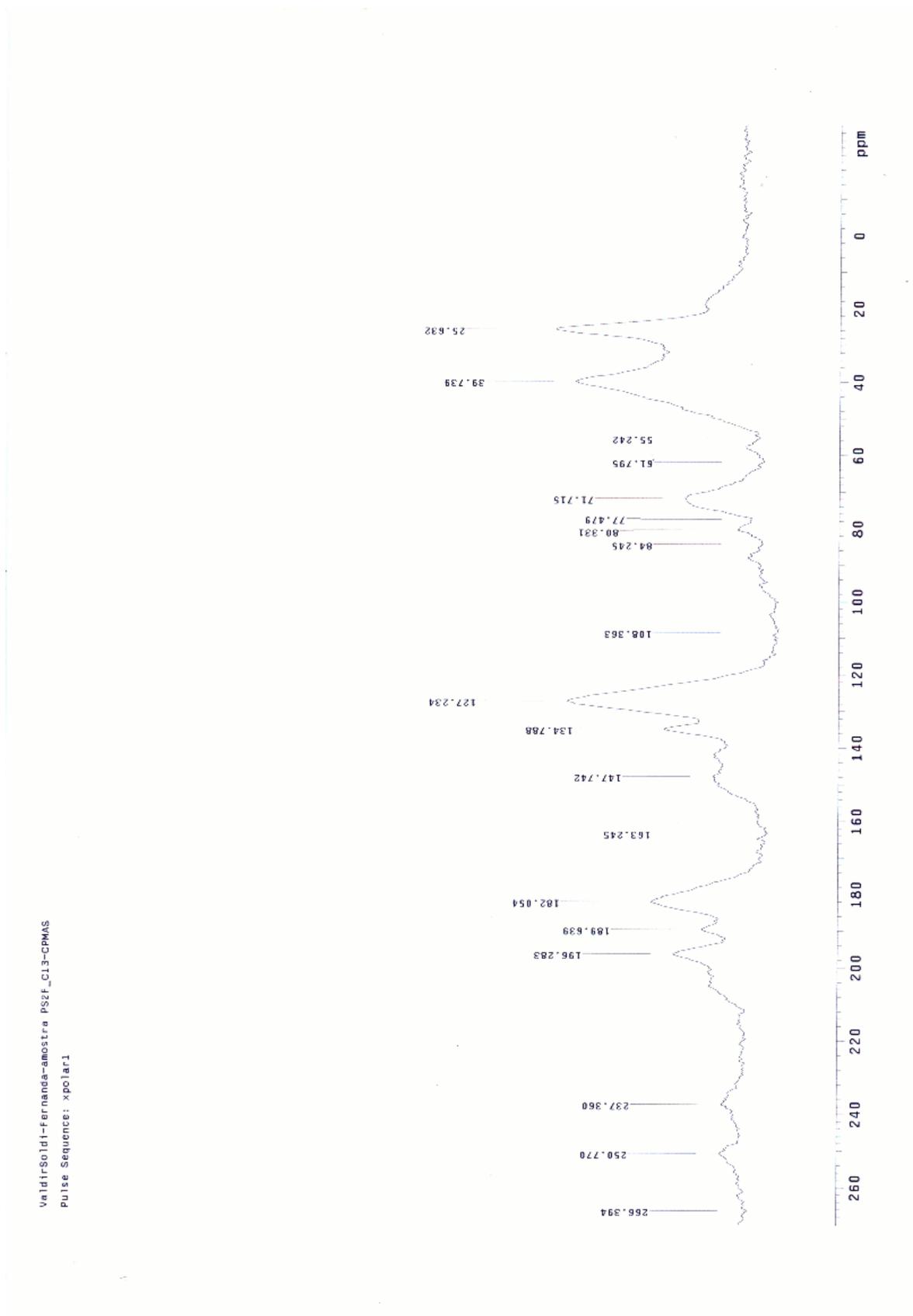


Figura 26- (<sup>13</sup>CRMN) Ressonância magnética nuclear da amostra PS2R1, aminação redutiva.

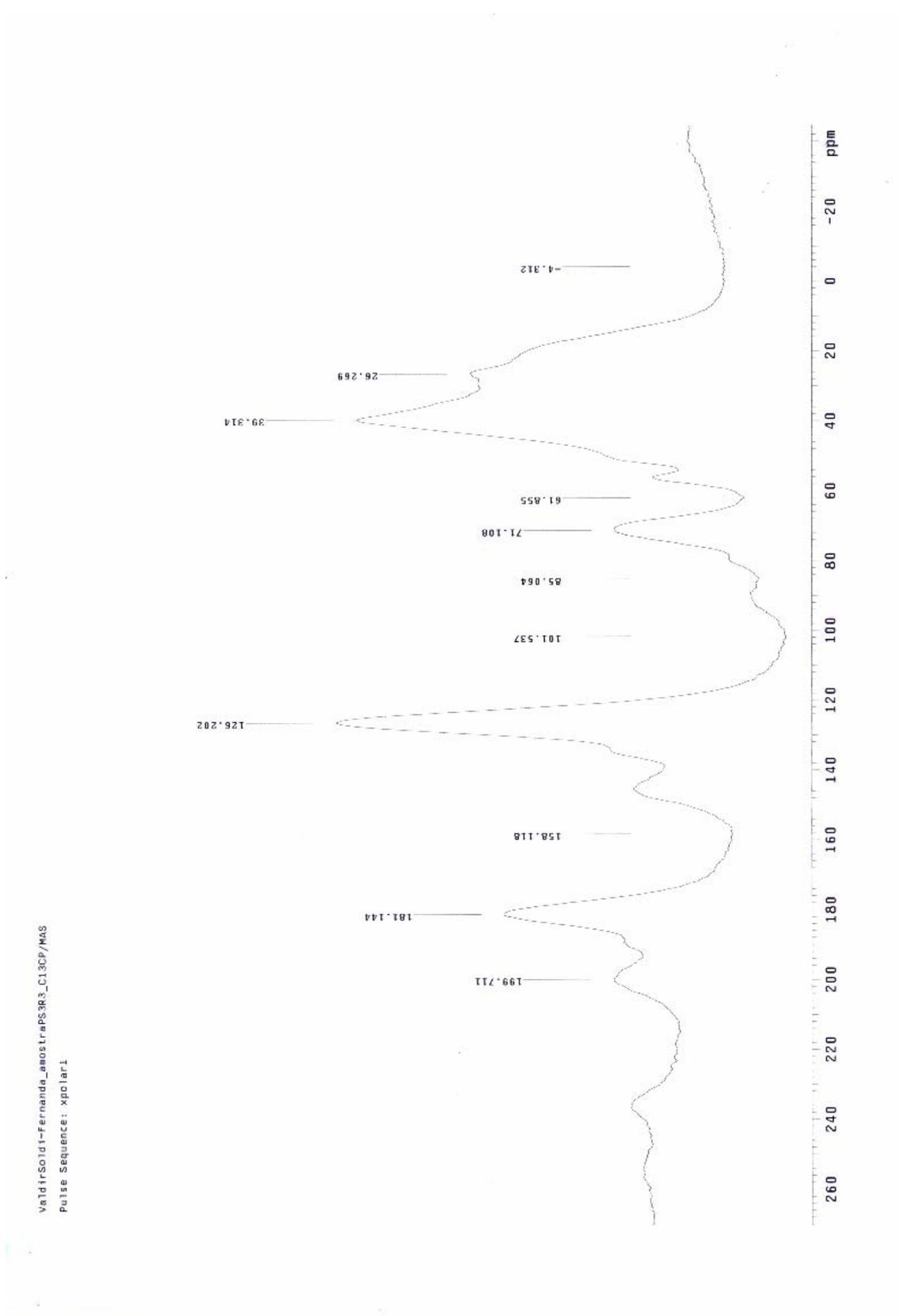
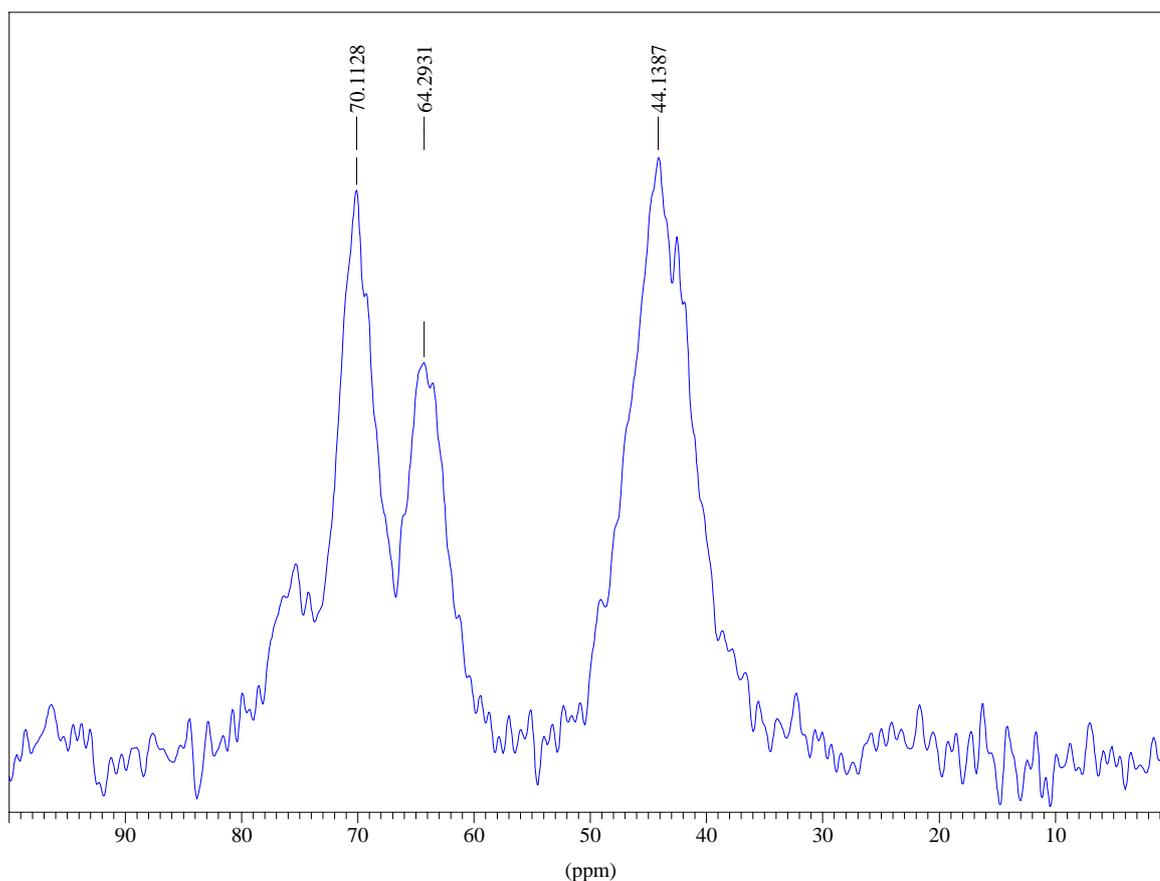


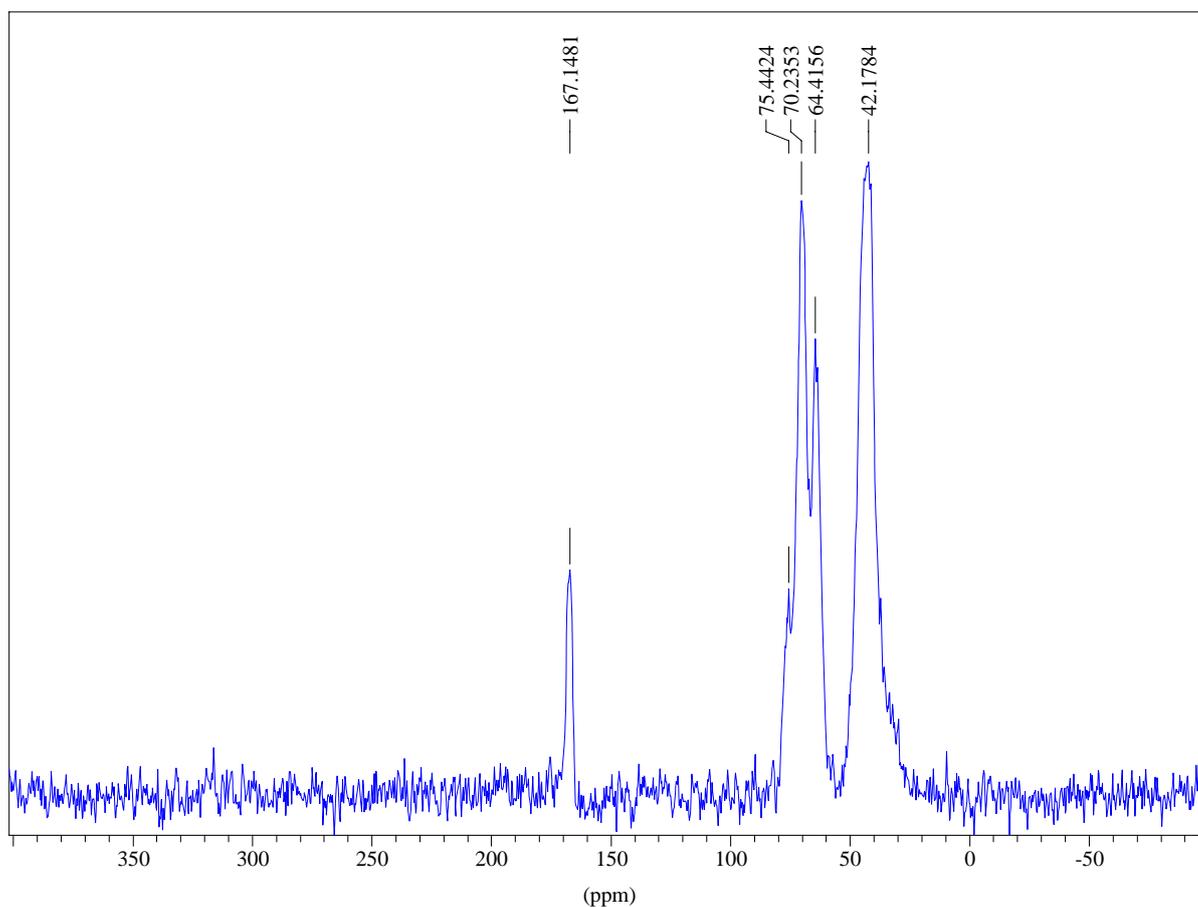
Figura 27-(<sup>13</sup>CRMN) Ressonância magnética nuclear da amostra PS3R3

Espectros de  $^{13}\text{CRMN}$  foram utilizados também para confirmar a reação de obtenção do produto final PVOHM1 a partir do álcool polivinílico. Conforme a figura 28 são observadas as bandas em 44 ppm ( $\text{CH}_2$ ) e 64-75 ppm (CH) que caracterizam a estrutura do PVOH puro.

O espectro de  $^{13}\text{CRMN}$  do produto final (PVOHM1) obtido após a reação do PVOH com o cloreto de cloroacetila (obtenção de produto intermediário) e reação de trietilamina é mostrado na figura 29. Além das bandas acima caracterizadas referentes aos carbonos dos grupos  $\text{CH}_2$  e CH (PVOH) são observadas bandas referentes ao grupo  $\text{CH}_3$  (ombro em 30ppm) e associado a  $\text{C}=\text{O}$  com 167ppm confirmando a estrutura do poli(cloreto de trietilamônio acetato de propila, PVOHM1). Os resultados associados com a análise de FTIR e  $^{13}\text{CRMN}$  confirmam tanto as estruturas dos materiais de partida e intermediarias de reação, como a obtenção dos produtos finais (materiais bactericidas ou biocidas).



**Figura 28-** ( $^{13}\text{CRMN}$ ) Ressonância magnética nuclear da amostra PVOH puro



**Figura 29-** ( $^{13}\text{C}$ CRMN) Ressonância magnética nuclear da amostra PVOHM1

#### 4.2.4- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura da temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico).

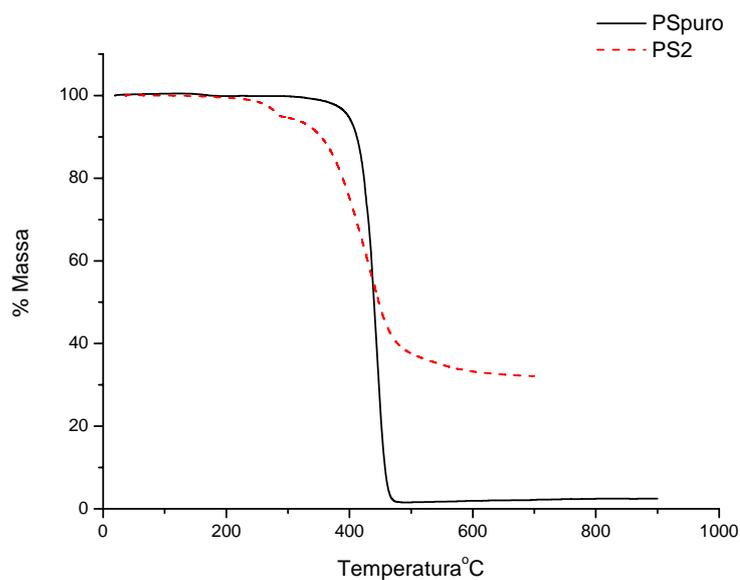
A amostra pode ser aquecida, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento.

O resultado da análise é demonstrado em forma de gráfico cuja abscissa contém registros de temperatura e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho, por exemplo, em uma oxidação. O procedimento para um sistema polimérico é submeter à amostra a um programa de aquecimento, neste trabalho a temperatura foi variada de 50°C a 500°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, no qual a determinada temperatura sofre completa degradação com evolução de produtos voláteis.

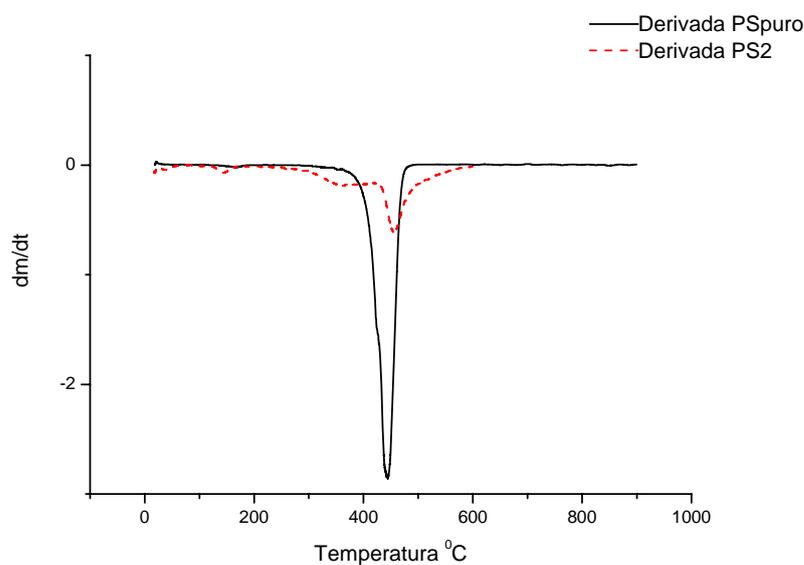
Os resultados das análises são mostradas nas figuras 30 a 39. De acordo com a curva de termogravimetria (TG) e derivadas primeiras (dTG), podem ser identificadas as temperaturas de  $T_i$  (a menor temperatura na qual pode ser detectado o início de variação de massa),  $T_{máx}$  (temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima) e  $T_f$  (temperatura que indica que o processo de variação de massa foi concluído).

As curvas termogravimétricas (TG) e derivada de primeira (dTG) para o PS puro e o PS modificado (PS2) via acilação de Friedel-Crafts, são mostradas nas figuras 30 e 31. O PS puro mostra um único estágio de perda de massa na faixa de 400°C a 500°C com  $T_{máx}=440^\circ\text{C}$  (determinada pela dTG). O PS puro degrada-se totalmente como comprovado pela percentagem de resíduo a 600°C. (menor que 2%).

Com a reação de Friedel Crafts são observados dois estágios principais de perda de massa com  $T_{máx}$  nas temperaturas de 310°C e 460°C. Embora, com a reação,  $T_{máx}$  correspondente ao PS desloca-se para um valor maior, sugerindo que a modificação realizada estabiliza termicamente o PS, o material obtido (PS2) apresenta um estágio de perda de massa em 310°C, portanto, menos estável termicamente. Este comportamento era esperado considerando que, em geral, a modificação estrutural de um polímero, leva a uma perda de estabilidade. Por outro lado, o resíduo de massa a 600°C, foi de aproximadamente 30% sugerindo a formação de um material com característica mais inorgânica, ou seja, um resíduo estável ou que o polímero submetido à análise tenha um cross link, ou seja, levando-se em consideração a possibilidade do polímero ter reticulado durante as reações de modificações.



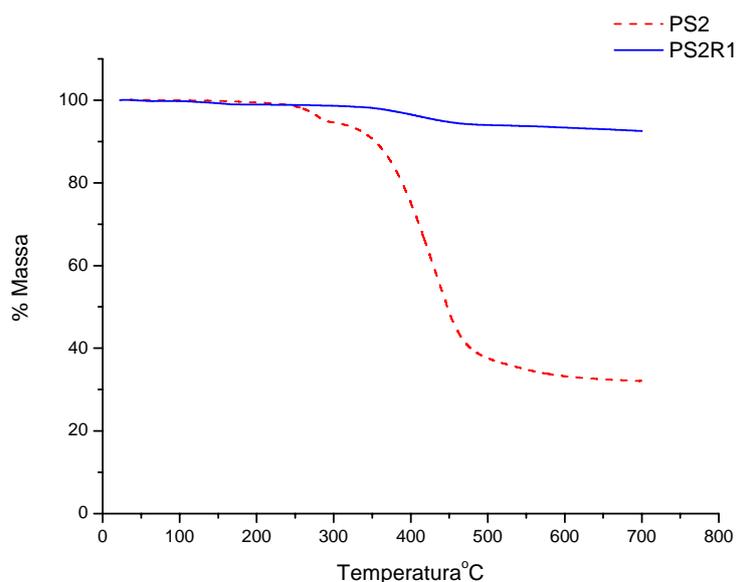
**Figura 30-** TGA do poliestireno puro e após a primeira etapa de modificação.



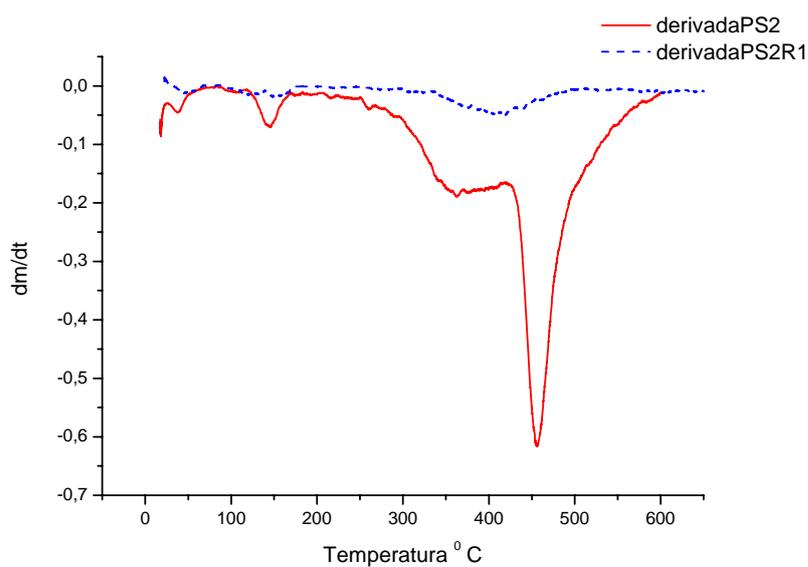
**Figura 31-** Derivada primeira do sistema poliestireno puro e após a primeira etapa de modificação.

As figuras 32 e 33 correspondem às curvas de TG e dTG do PS2 (obtido pela acilação de Friedel Crafts) e PS2R1 que corresponde ao produto obtido pela aminação redutiva do PS2. Para o PS2R1 o principal estágio de perda de massa ocorre na faixa de 340°C a 500°C ( $T_{\text{máx}} \cong 400^\circ\text{C}$ ), observando-se que com a reação a banda característica

do PS desapareceu, confirmando que ocorreu, neste caso, uma acentuada modificação estrutural no material de partida (PS). O resíduo de massa a 600°C foi de aproximadamente 90%, seguindo a tendência da obtenção de um material com características cada vez mais inorgânicas e mais estáveis termicamente. Esta característica sugere ainda que a acilação estabiliza o anel do PS.



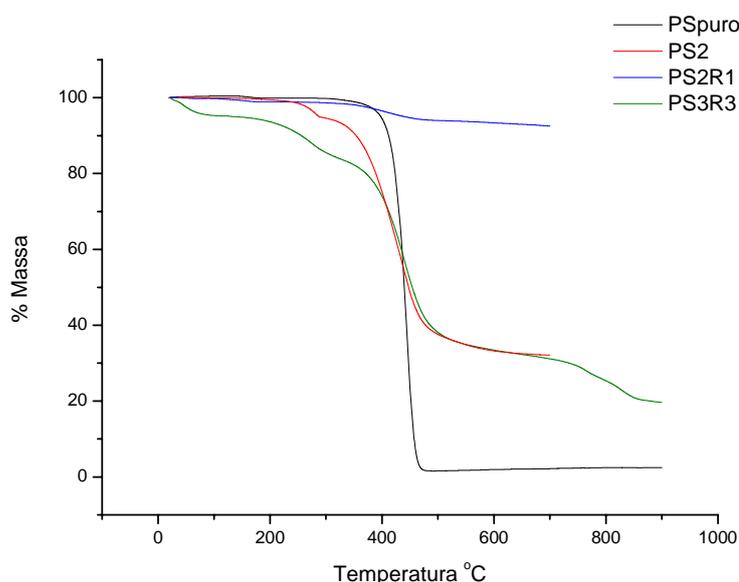
**Figura 32-** TGA do poliestireno após a primeira etapa e após a segunda etapa.



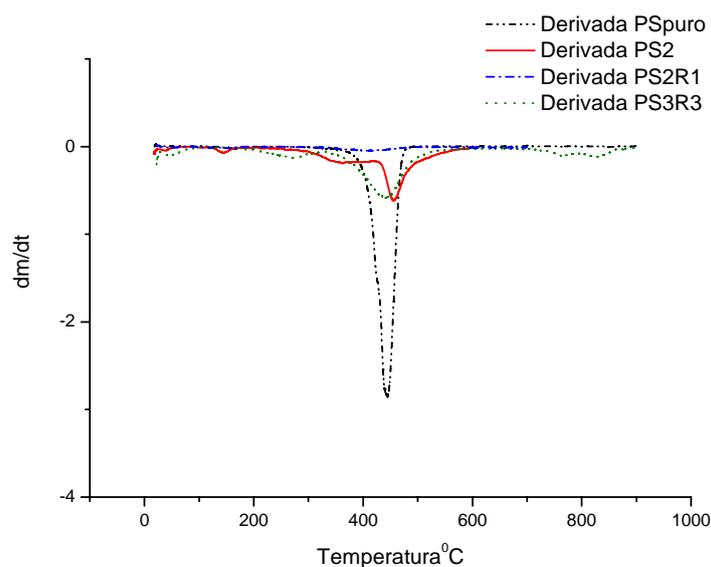
**Figura 33-** Derivada primeira do sistema: poliestireno após a primeira etapa e após a segunda etapa.

As figuras 34 e 35 mostram as curvas de TG e dTG para a seqüência de reações correspondentes a obtenção do produto final PS3R3. Conforme observado nas curvas de TG o resíduo a 600°C para PS2 e PS3R3 é praticamente o mesmo (aproximadamente 30%). No entanto, o PS3R3 mostra a presença de uma quantidade significativa de água (aproximadamente 10%) devido à característica higroscópica do sal quaternário de amônio formado. O intermediário PS2R1 caracteriza-se pelo alto resíduo formado a 600°C (aproximadamente 90%) sugerindo que a reação de Friedel Crafts estabiliza termicamente a estrutura rígida do anel aromático. Por outro lado, a reação final com HCl (formação do PS3R3) ocorre uma desestabilização da estrutura, observa-se um resíduo de aproximadamente 30% a 600°C, sugerindo que o produto final é menos estável termicamente que o PS2R1 (produto intermediário).

Um outro aspecto a ser observado é o fato de que as temperaturas  $T_{\text{máx}}$  correspondentes aos principais estágios de degradação sofrem pequenos deslocamentos devido às mudanças estruturais e de estabilidade promovidas pelos processos reacionais. As curvas de TG e dTG correspondentes as séries de reações para a obtenção do produto PS3R1 e PS3R2 foram similares não sendo, portanto apresentadas neste capítulo (vide anexos).

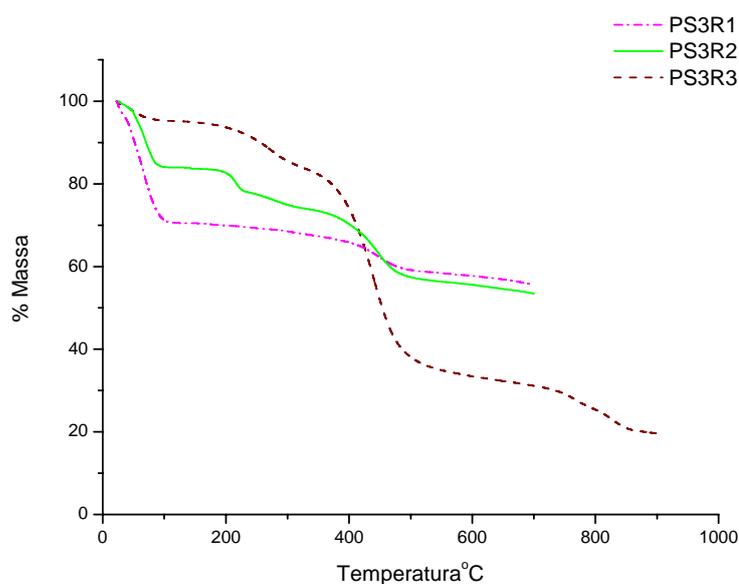


**Figura 34-TGA** dos poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R3.

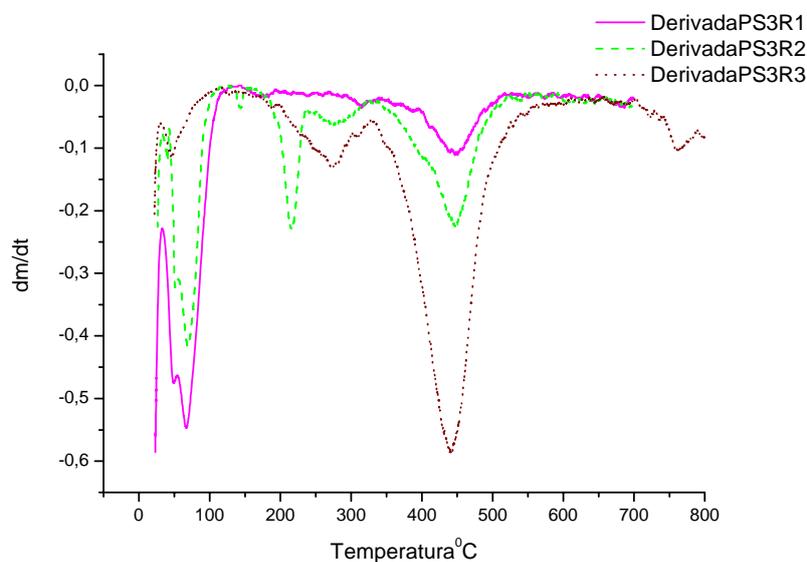


**Figura 35-** Derivada primeira do sistema poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R3.

Nas figuras 36 e 37 são comparadas as curvas de TG e dTG para os produtos finais (sais quaternários de amônio) PS3R1, PS3R2 e PS3R3. Inicialmente é necessário destacar a similaridade das curvas e que ambos apresentam água em suas estruturas (maior quantidade para o PS3R1). Por outro lado, parece evidente que a reação final (obtenção do sal quaternário de amônio) foi a mais efetiva via iodeto de metila (PS3R1 e PS3R2) que com HCl (PS3R3). Para o PS3R3, o comportamento observado concorda com os resultados de FTIR e  $^{13}\text{CRMN}$  que sugeriam que a reação com HCl foi menos efetiva que com  $\text{CH}_3\text{I}$ , embora o sal quaternário de amônio PS3R3 tenha sido formado de maneira satisfatória e adequada à utilização como material bactericida. As diferenças no processo de síntese são observadas também nos resíduos a  $600^\circ\text{C}$ , em aproximadamente 30% para o PS3R3 e aproximadamente 60% para o PS3R1 e PS3R2.



**Figura 36-** TGA dos poliestirenos após a terceira etapa de modificação.



**Figura 37-** Derivada primeira do sistema poliestirenos após a terceira etapa de modificação.

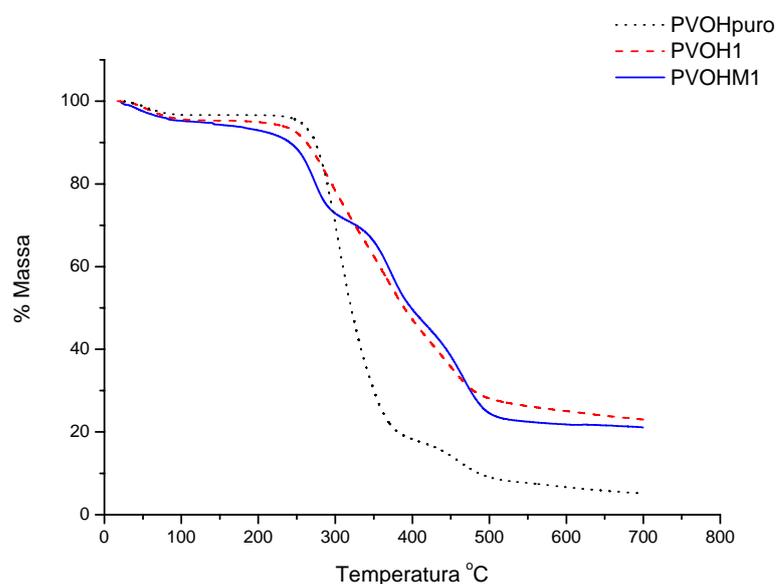
As curvas de TG e dTG para o PVOH puro, produto intermediário da reação (PVOH1) e produto final (PVOHM1) são mostrados nas figuras 38 e 39. De acordo com as curvas de TG uma porcentagem de perda de massa é devido à água adsorvida (entre

3 a 5%) foi observada para os três materiais analisados. Além da água, o PVOH puro mostra dois estágios de perda de massa com  $T_{máx}$  de 274°C (principal) e um a 435°C, correspondendo à perda de massa aproximadamente de 75% e 10% respectivamente.

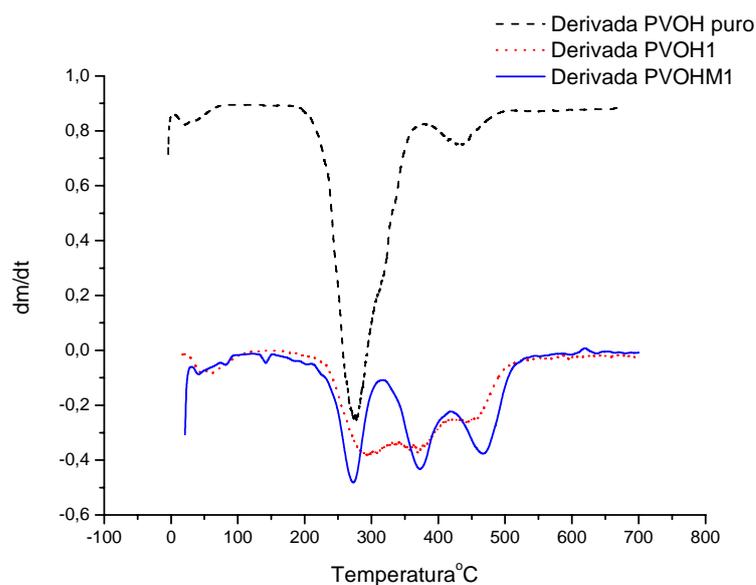
Com a reação de cloroacetilação (obtenção do intermediário PVOH1) ocorrem três estágios de perda de massa com  $T_{máx}$  em 292°C, 368°C e 446°C, confirmando a ocorrência de modificações no PVOH de partida. Para os três estágios são observadas perdas de massa entre 20 e 25%.

O produto final PVOHM1 obtido via substituição nucleofílica a partir do intermediário mostrou também três estágios de perda de massa (entre 20 e 25% de perda de massa em cada estágio) correspondendo as  $T_{máx}$  270°C, 372°C e 466°C.

A característica similar do intermediário (PVOH1) e produto final (PVOHM1) em termos de  $T_{máx}$  e resíduo a 600°C (aproximadamente 25%) confirmam a modificação do PVOH e a formação de um material mais estável termicamente, condizente com a estrutura de sais quaternários de amônio.



**Figura 38-** TGA das amostras de poli(álcool vinílico) com as duas etapas de modificação.



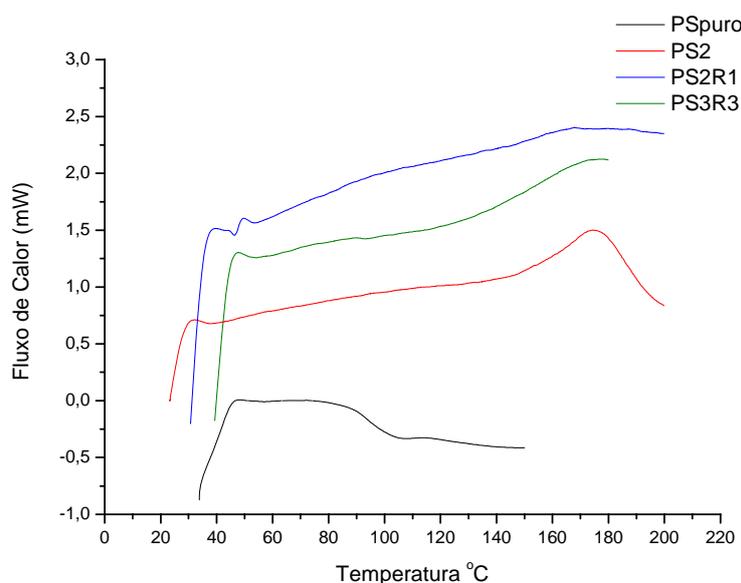
**Figura 39-** Derivada primeira do sistema de poli(álcool vinílico) após as duas etapas de modificação.

#### 4.2.5-CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com o intuito de verificar as alterações promovidas pela reação de Friedel Crafts e aminação redutiva de PS. O PS puro é um polímero amorfo (apresenta somente temperatura de transição vítrea,  $T_g$ ) e, em geral, esta condição manteve-se após as modificações.

Considerando ainda a similaridade das curvas de DSC dos intermediários das reações e produtos finais são mostradas somente as curvas relacionadas com a obtenção do PS3R3 (Figura 40), as demais constam em anexo. O PS apresenta uma  $T_g$  bem definida em 95°C, como mencionado acima, característico de um material amorfo. Com a reação de Friedel Crafts (formação do PS2) observa-se o desaparecimento da  $T_g$  e a formação de uma banda exotérmica em aproximadamente 170°C, provavelmente devido a um processo oxidativo de PS. As curvas de DSC para o PS2R1 (obtido por aminação redutiva). O produto final PS3R3 foram similares a do PS2, com desaparecimento da  $T_g$  característica amorfa do material. A característica das curvas de DSC após as modificações sugere a formação de materiais com características estruturais

extremamente diferentes do PS puro, além do desaparecimento da TG. É necessário ressaltar que não foram também observadas transições como temperatura de fusão ou de cristalização sugerindo a não formação de material ordenado ou cristalino. Esta característica concorda com a total insolubilidade e a alta estabilidade térmica dos produtos finais de reação (sais quaternários de amônio) discutidas anteriormente.



**Figura 40-** DSC dos poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R3.

#### 4.2.6- ENSAIOS DE CRESCIMENTO DE BACTÉRIAS NA PRESENÇA DE UM MATERIAL DESENVOLVIDO.

Os resultados associados com os ensaios bactericidas refletem o período de contato direto das bactérias com o material polimérico. A eficiência do material é comprovada pela formação de um halo, isto é, uma região onde o crescimento de microorganismos é inibido. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microbiologia da UFSC.

A Tabela 1 mostra o tamanho do halo formado pelo material ao entrar em contato com as placas de agar semeadas com as bactérias *Staphylococcus Aureus* e *Eschericia Coli*.

**Tabela 01-** Resultado do teste microbiológico

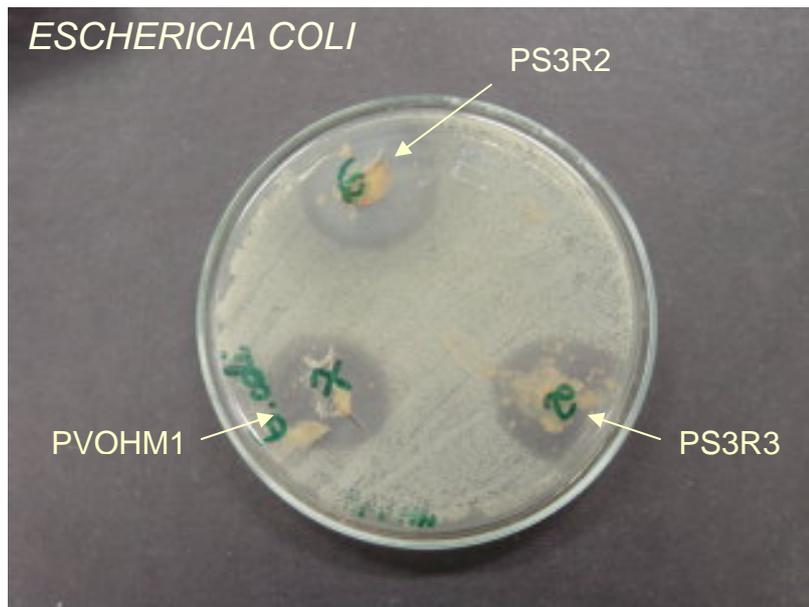
<b>Nome das amostras</b>	<b>HALO PARA <i>Staphylococcus Aureus</i> Gram Positiva</b>	<b>HALO PARA <i>Escherichia Coli</i> Gram Negativa</b>
PS3R1	22mm	25mm
PS3R2	21mm	30mm
PS3R3	-	24mm
PVOHM1	-	23mm

As figuras 41 e 42 mostram os resultados dos ensaios bactericidas com a bactéria *Escherichia Coli* (gram negativa). Como era esperado, o PS e o PVOH puros não mostraram nenhum efeito bactericida (não ocorreu a formação de um halo de inibição). Por outro lado, os produtos finais de síntese PS3R1, PS3R2, PS3R3 e PVOHM1 foram eficientes (presença de um halo) e inibiram o crescimento da bactéria *Escherichia Coli* (gram negativa). Estes resultados indicam que a amina presente nos produtos finais de síntese é responsável pela inibição, apresentando seletividade em relação à bactéria gram negativa (maior eficiência em relação a gram positiva). Com relação ao tamanho dos halos formados, os produtos PS3R1, PS3R3 e PVOHM1 foram similares ( tabela 01).

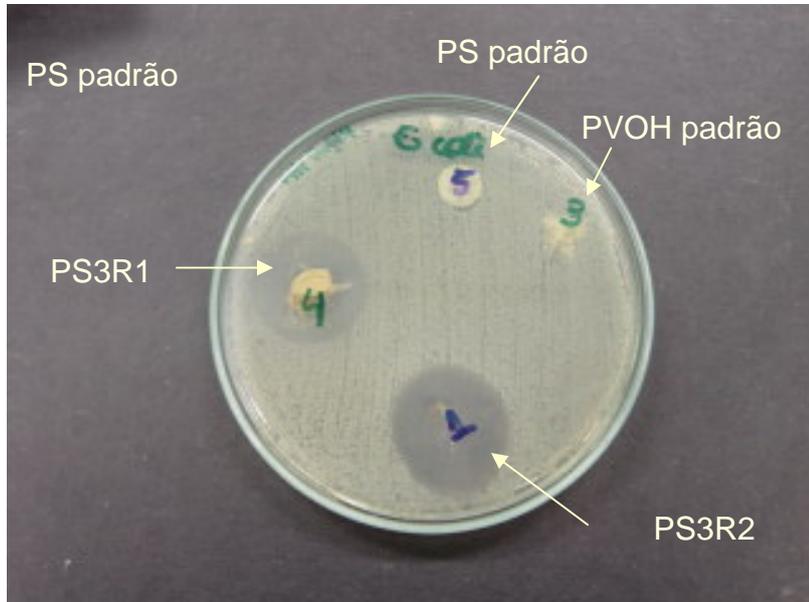
Um valor maior (30mm) foi observado para a amostra PS3R2. No entanto, no nosso entendimento, este valor não caracteriza uma diferença significativa na eficiência de inibição.

A inibição da bactéria *Staphylococcus Aureus* (gram positiva) foi observada somente nos produtos PS3R1 e PS3R2 (tabela 1, figuras 43 e 44).

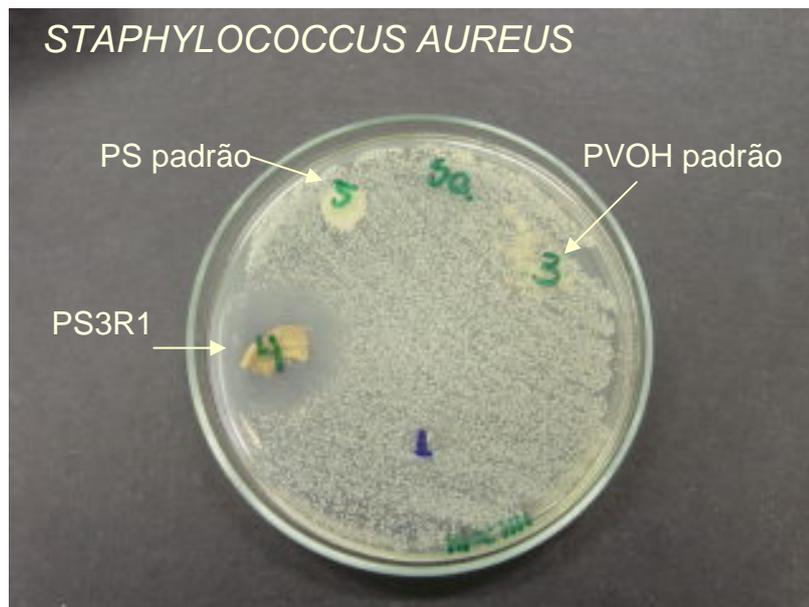
O presente trabalho obteve materiais bactericidas a partir do poli(álcool vinílico) e do poliestireno, cuja ação bacteriostática e bactericida foram comprovadas nos testes microbiológicos descritos acima.



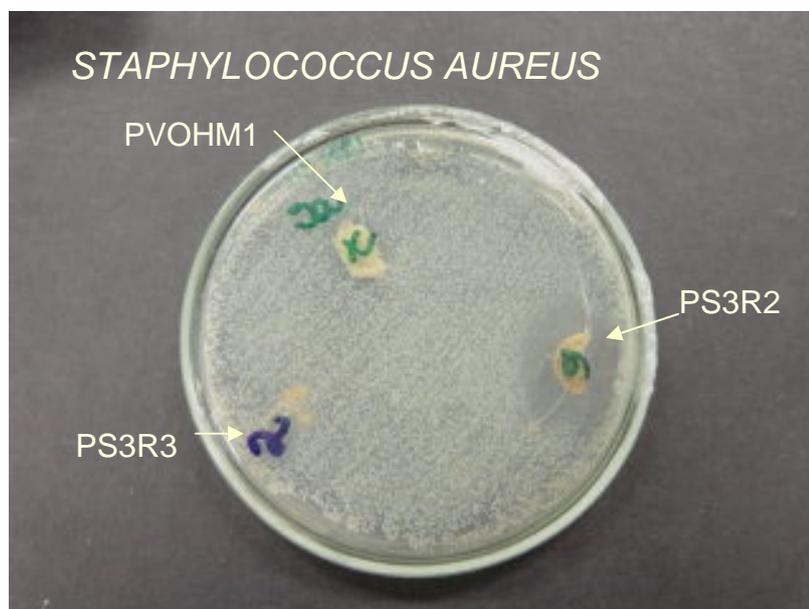
**Figura 41-** Ensaio bactericida com *Escherichia Coli*.



**Figura 42-** Ensaio bactericida com *Escherichia Coli*.



**Figura 43-** Ensaio bactericida com *Staphylococcus Aureus*.



**Figura 44-** Ensaio bactericida com *Staphylococcus Aureus*.

### 4.3-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PROVENIENTE DA INCORPORAÇÃO DO MATERIAL BACTERICIDA VIA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO

#### 4.3.1- CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (GPC)

A cromatografia de exclusão por tamanho também conhecida como cromatografia de permeação em gel ou cromatografia de filtração em gel é um dos métodos mais utilizados na separação e análise de materiais poliméricos. Por esta técnica é possível a determinação simultânea do peso molecular numérico médio, do peso molecular ponderal médio e, também, da distribuição de peso molecular.

A distribuição de peso molecular do polímero é uma das mais importantes variáveis no controle de qualidade de processos industriais, pois esta propriedade afeta diretamente as características da aplicação deste, como propriedades mecânicas, térmicas e fluidez (Takamatsu et al., 1988; Crowley e Choi, 1998). Curvas de distribuição de peso molecular podem ser obtidas por análises utilizando-se cromatógrafos de permeação de gel (GPC),

A Tabela 02 mostra os valores de distribuição mássica do poliestireno obtido na sua síntese em suspensão. O PS sintetizado possui massa molar ( $M_w$ ) de 41000 o que caracteriza um material com baixa resistência mecânica, um material frágil, não se referindo à sua plasticidade. As Figuras 45 e 46 mostram as curvas de distribuição dos pesos moleculares do polímero sintetizado. Para a realização deste ensaio dissolveu-se o poliestireno obtido em THF, como o material bactericida não foi solúvel em THF, a amostra foi previamente filtrada para a retirada de material insolúvel.

**Tabela 02** - Dados provenientes do GPC

<b>M<sub>n</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>p</sub></b>	<b>Polidispersidade</b>
21137	40920	50798	1.94

Sendo:

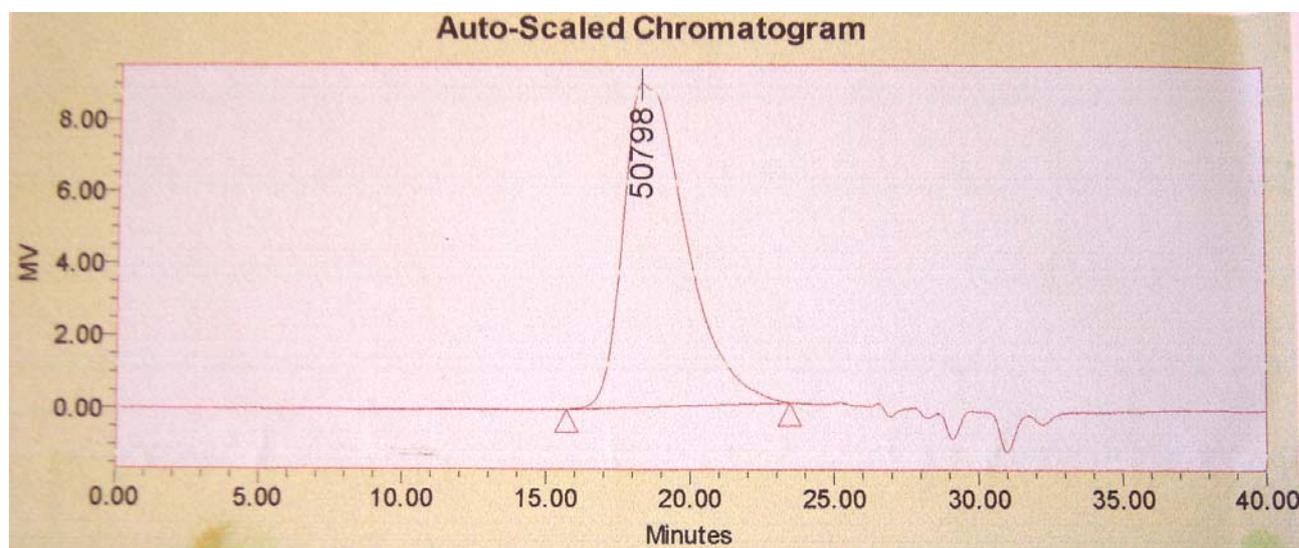
M<sub>n</sub>= peso molecular médio numérico

M<sub>w</sub>= peso molecular ponderal médio

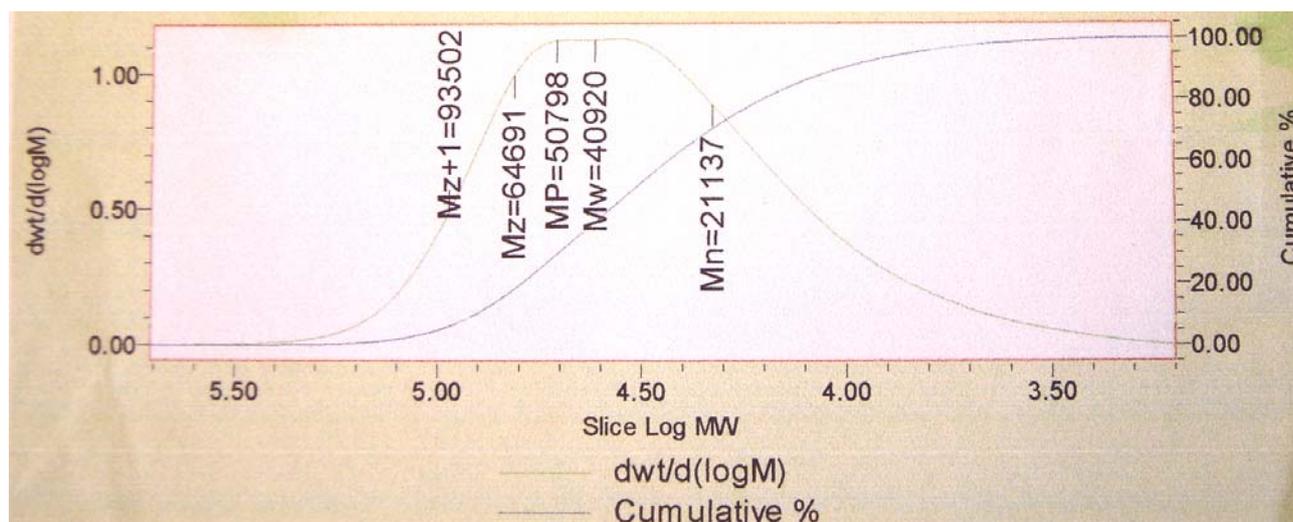
M<sub>p</sub>= peso médio ponderal

A cromatografia por exclusão de tamanho, a exemplo de outras técnicas cromatográficas, é uma técnica de separação. Para que esta técnica seja utilizada na determinação do peso molecular de uma amostra polimérica é necessário construir inicialmente uma curva de calibração. Para tanto, são utilizados padrões de polímeros monodispersos de pesos moleculares conhecidos. O polímero mais utilizado como padrão para a cromatografia de exclusão por tamanho é o poliestireno, uma vez que amostras monodispersas com peso molecular definido são facilmente obtidas através de polimerização aniônica.

As amostras de PS padrão são analisadas por GPC, nas mesmas condições em que serão analisadas as amostras de peso molecular desconhecido (figura 45). Após a análise cromatográfica, o logaritmo do peso molecular do poliestireno utilizado como padrão é colocado em gráfico em função do volume de eluição obtendo-se uma curva (Figura 46).



**Figura 45**-curva da distribuição do peso molecular médio ponderal obtida pelo GPC



**Figura 46**-Curva logarítmica do peso molecular comparando com a curva padrão de calibração, obtida pelo GPC

#### 4.3.2-DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS (DTP)

Uma operação de grande importância para uma reação de polimerização em suspensão é o controle da distribuição do tamanho das partículas do polímero formado. A faixa de distribuição do diâmetro de interesse depende muito da aplicação a que o polímero se destina (Bishop, 1971; Mascioli, 2001; Machado, 2000).

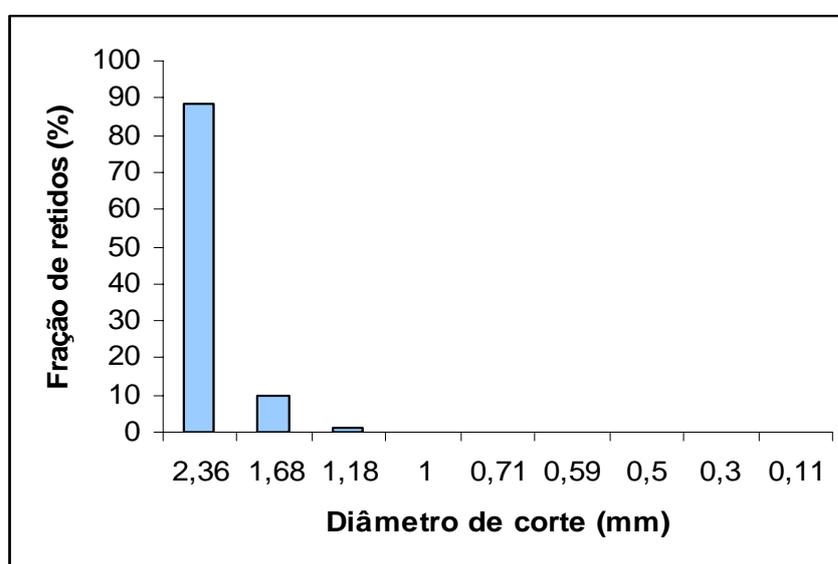
A definição do tamanho depende de parâmetros físico-químicos e geométricos do sistema de polimerização, como, por exemplo, o tipo de monômero, tipo/concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator. A morfologia da partícula é uma característica importante no produto polimérico final, particularmente nos casos de poliestireno expansível (EPS) e de propósito geral (GPPS), nas resinas de troca iônica, na produção de poli(cloreto de vinila) e nos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

Quando o objetivo é a obtenção de partículas poliméricas em suspensão para aplicações em separações cromatográficas, em resinas de troca iônica, na engenharia biomédica e biomecânica e nos componentes para a indústria eletro-eletrônica, aeroespacial e indústria farmacêutica, o controle da distribuição de tamanhos é um fator econômico de grande relevância. A tabela 03 e a figura 47 mostram os dados e o

histograma de distribuição de tamanho de partículas para a reação do poliestireno em suspensão com a incorporação do bactericida, respectivamente.

**Tabela 03-** Dados das frações mássicas do PS com bactericida e o diâmetro da peneira utilizada.

Massa (gramas)	Fração de retidos (%)	Diâmetro de corte (mm)
138,026	88,21827	2,360
15,437	10,08565	1,680
1,932	1,262258	1,180
0,281	0,183589	1,000
0,239	0,156149	0,710
0,030	0,019600	0,590
0,024	0,015680	0,500
0,070	0,045734	0,300
0,020	0,013067	0,106



**Figura 47-** Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de retidos

Pode-se observar pelo gráfico (Figura 47) ou pela tabela 03 acima que 88% das partículas se encontram dentro da faixa de diâmetro 2,36 mm. Dentro desta faixa de diâmetro de partículas este material poderia, por exemplo, ser utilizado para a fabricação

de blocos para o uso na construção civil. Observa-se que apenas 0,383 gramas, ou seja, 0,25% se encontram abaixo do diâmetro mínimo necessário para a aplicação industrial, o que demonstra um resultado excelente.

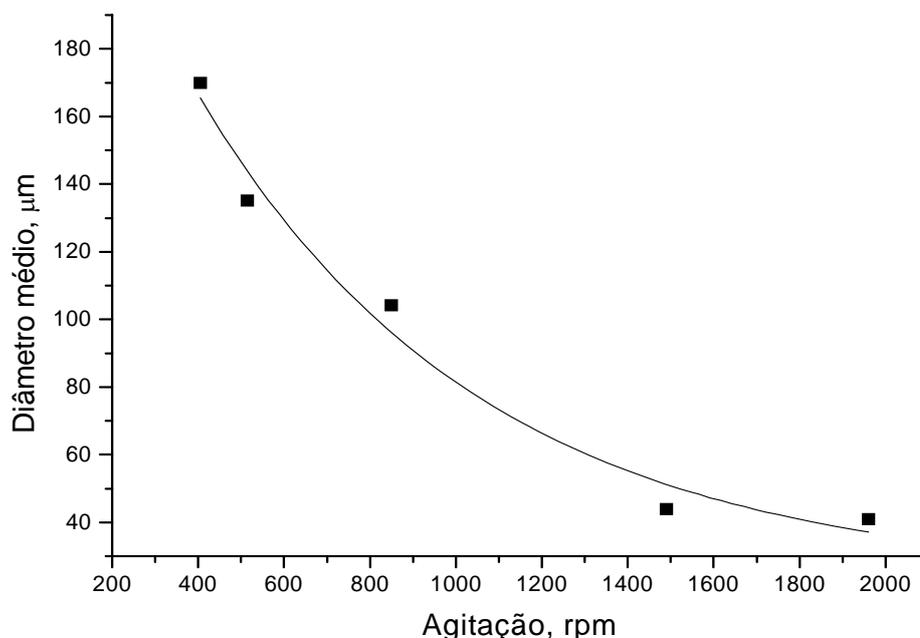
De forma geral, as principais variáveis que possuem influência na distribuição dos tamanhos de partículas em um processo de polimerização em suspensão, podem ser agrupadas, sendo apresentadas na Tabela 4 (Yuan *et al.*, 1991; Ni *et al.*, 1999; Baldyga *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 1997; Alvarez *et al.*, 1994; Langner *et al.*, 1980; Erbay *et al.*, 1992; Machado, 2000; Cancelier *et al.*, 2002).

**Tabela 4** - Variáveis que afetam a distribuição de tamanho das partículas de polímero.

<b>Fatores Geométricos</b>	<b>Variáveis</b>
Reator	tipo, tamanho, razão altura/diâmetro.
Agitador	tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator.
Chicanas	reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas.
<b>Parâmetros operacionais</b>	
a) processo batelada ou contínuo; b) tempo de reação (se processo em batelada); c) tempo de residência (se processo contínuo); d) tempo de polimerização em massa, se o processo for em semi-suspensão; e) frequência de agitação; f) fração volumétrica de monômero; g) temperatura da reação; h) estabilizantes: concentração, perfil de adição e tipo; - se orgânico (por exemplo, PVA): peso molecular, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes; - se inorgânico (por exemplo, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ): razão entre estabilizantes e surfactantes; i) eletrólitos: tipo e concentração; j) íons metálicos: tipo e concentração	
<b>Características físico-químicas</b>	
a) tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua; b) densidade da fase dispersa e contínua; c) viscosidade da fase dispersa e contínua; d) pH.	

Segundo YUAN *et al* (1991) à medida que a frequência de agitação aumenta, espera-se que ocorra uma redução no diâmetro médio das partículas poliméricas do

poliestireno produzido em suspensão (figura 48). Neste trabalho a síntese do PS ocorreu em agitação baixa (aproximadamente 400rpm) condizente, portanto, com o tamanho das partículas mostrado na tabela 3 e figura 47.



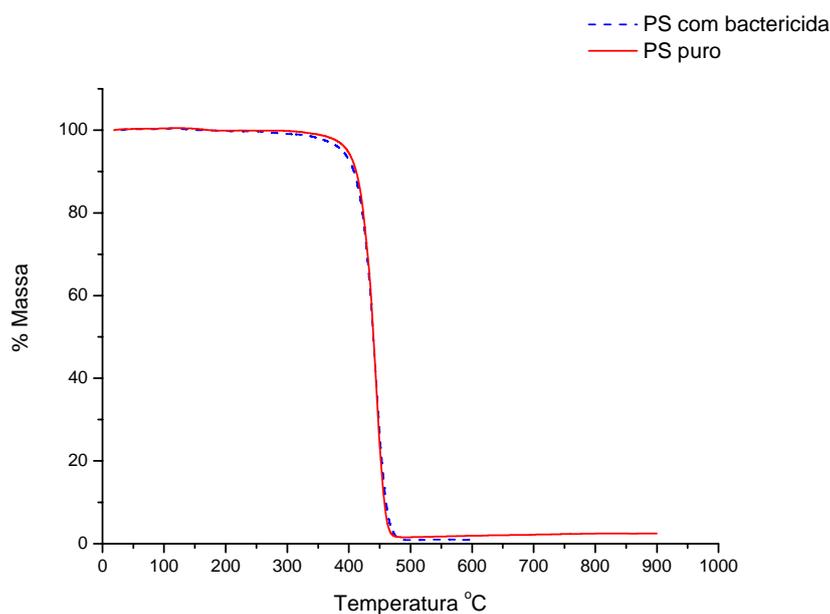
**Figura 48-** Gráfico do tamanho médio das partículas de poliestireno em função da frequência de agitação (MACHADO 2000).

Na prática, os fatores geométricos do reator e do agitador são determinados, principalmente, pela produtividade requerida. Os parâmetros operacionais são determinados pela cinética da reação, sendo que os fatores remanescentes para o controle da distribuição do tamanho das partículas são: a intensidade de agitação, tipo/concentração/perfil de adição de estabilizante e tempo de polimerização em massa (pré-polimerização).

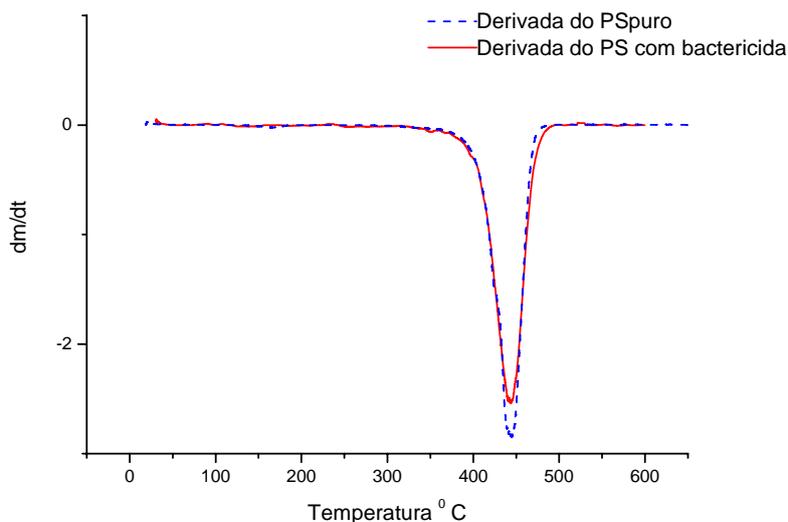
De acordo com a aplicação desejada podem-se modificar as principais variáveis que influenciam a distribuição dos tamanhos de partículas em um processo de polimerização em suspensão e assim obter partículas com tamanhos variados e desejáveis a determinada aplicação.

### 4.3.3- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As figuras 49 e 50 mostram as curvas de TG e dTG para as amostras de PS puro e PS polimerizado em suspensão na presença de material bactericida. Praticamente não foi observada nenhuma diferença entre as amostras sugerindo que a estabilidade do PS se mantém na presença de material bactericida. O pequeno deslocamento observado na curva de TG e a diminuição da intensidade da banda de dTG do PS com bactericida está associado ao efeito normalmente observado quando ocorre a adição ou incorporação de um novo componente em uma matriz polimérica. A característica das curvas sugere ainda a total ausência de água nas amostras de PS puro e PS com bactericida. É necessário destacar que para a análise por TG e DSC o material que é higroscópico, é triturado, peneirado e seco, ocorrendo, portanto, a eliminação de água adsorvida.



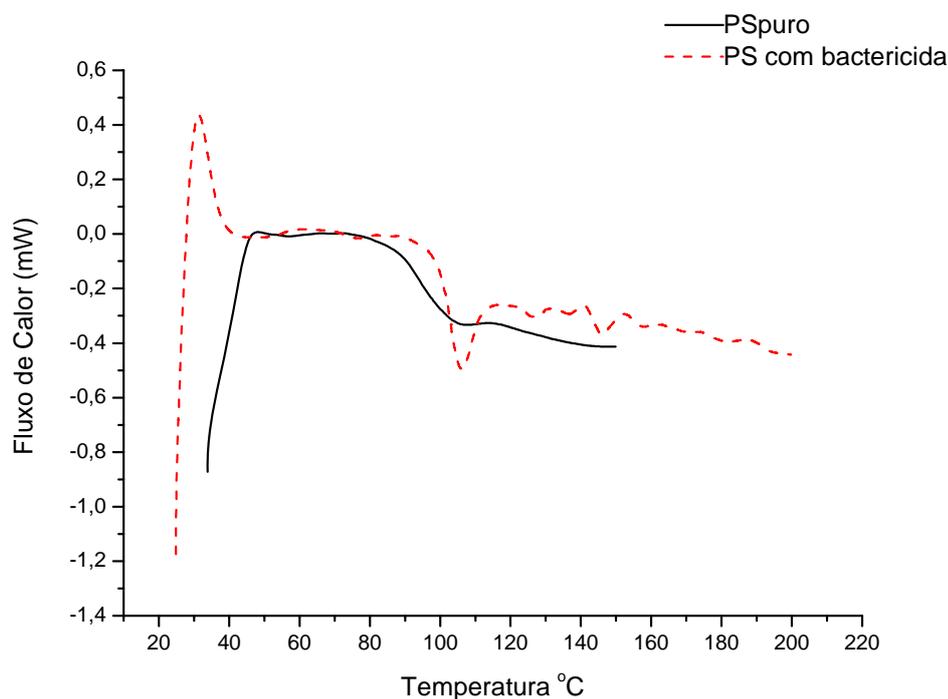
**FIGURA 49-** TGA do poliestireno sintetizado em suspensão puro e com o bactericida incorporado.



**FIGURA 50-** Derivada primeira do sistema poliestireno sintetizado em suspensão puro e com o bactericida incorporado.

#### 4.3.4-CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Na figura 51 são mostradas as curvas de DSC para o PS puro e obtido via polimerização do estireno por suspensão na presença do material bactericida. A presença do material bactericida deslocou para aproximadamente 100°C a TG do PS, sugerindo um pequeno efeito com diminuição da mobilidade do material polimerizado. Geralmente, a presença de aditivos tende a diminuir a TG do material polimérico. Neste caso, o material bactericida adicionado no processo de polimerização, mesmo em quantidade (0,89g) parece induzir um certo ordenamento ao PS obtido.



**Figura 51-** DSC do poliestireno sintetizado em suspensão puro e com o bactericida.

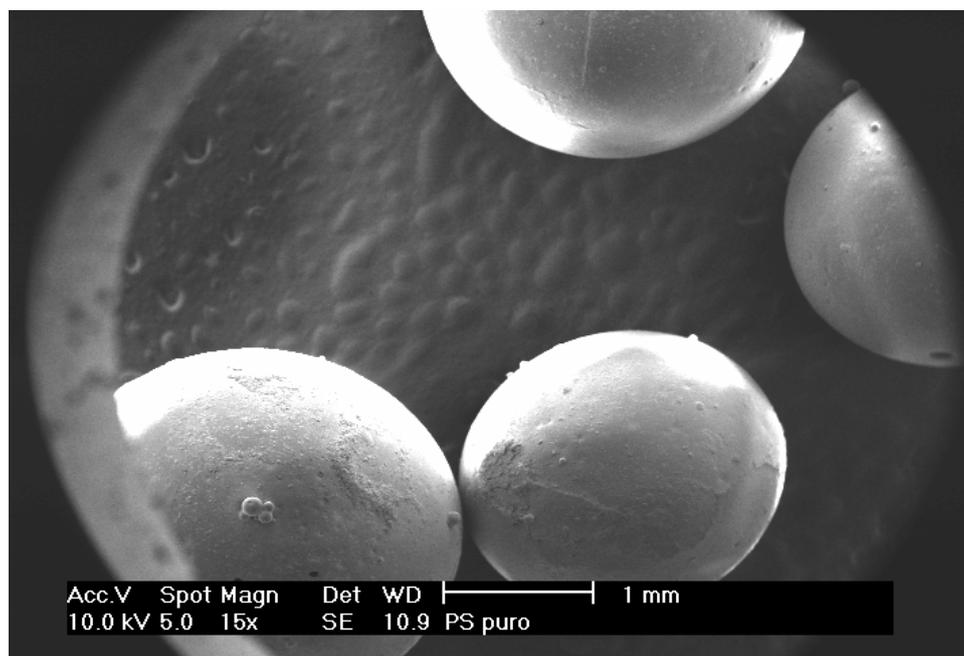
#### 4.3.5- MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de MEV foi realizada com o objetivo de avaliar a morfologia do produto final (pérolas de PS) obtidas pela polimerização do estireno na presença do material bactericida (sal quaternário de amônio). Principalmente, o interesse foi comparar as pérolas com e sem bactericida visando avaliar possíveis mudanças morfológicas do novo material.

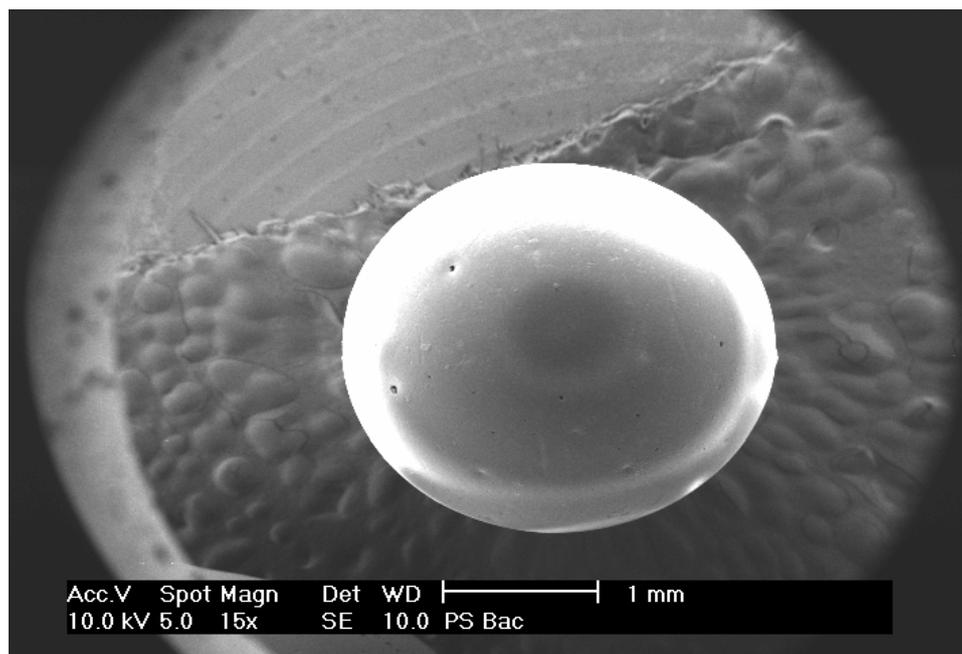
A figuras 52 e 53 mostram pérolas de PS puro (sem bactericida) e com o bactericida incorporado respectivamente. Pela análise externa das pérolas (aumento de 15X) não é possível identificar mudanças em termos da morfologia, tamanho, porosidade, etc.. Pode-se observar, no entanto, uma formação regular nas pérolas com característica oval. Geralmente processos de polimerização em suspensão geram partículas esféricas, portanto, diferentes das obtidas com PS neste trabalho. Por outro lado, a formação de pérolas ovais neste caso, deve-se a difícil estabilização do sistema que depende do tipo

de estabilizante utilizado. Embora, aparentemente o estabilizante utilizado na polimerização (PVOH) não foi totalmente adequado, a utilização, eficiência e manipulação das pérolas esféricas ou ovais devem ser similares.

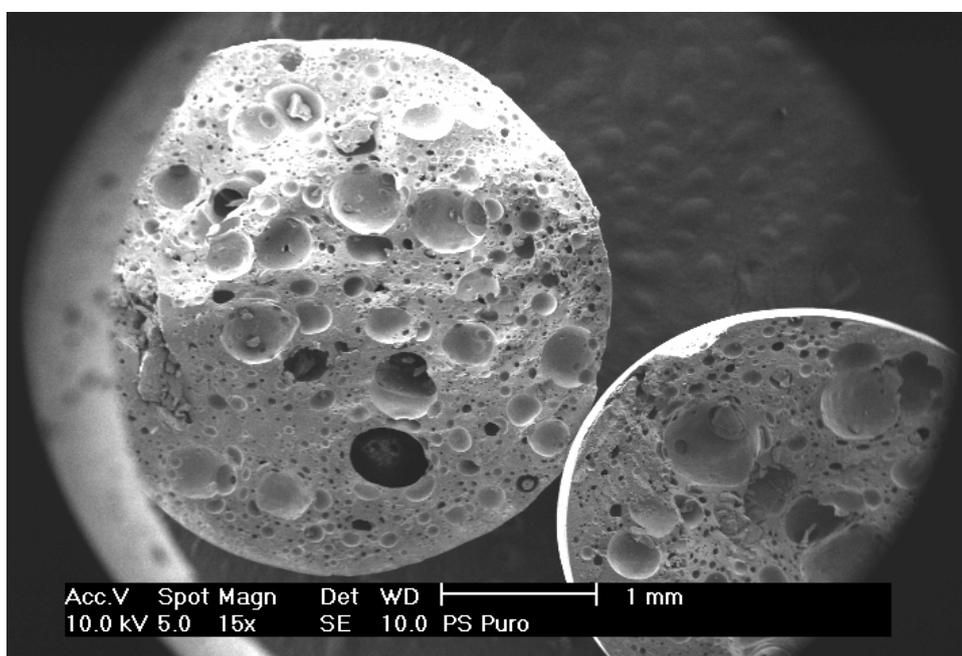
Uma análise mais detalhada (com diferentes ampliações) foi realizada em pérolas fraturadas, analisando-as, portanto a parte interna da partícula. Por exemplo, nas figuras 54 e 55 são comparadas pérolas fraturadas com aumento de 15 vezes. De maneira geral as superfícies fraturadas apresentam similaridade, observando-se, no entanto, na ausência do material bactericida, um certo grau de porosidade e regiões (vazios) que aparentemente retêm água incorporada durante a polimerização. Com a incorporação do bactericida (figura 55) estas regiões continuam presentes porém com tamanhos relativamente menores.



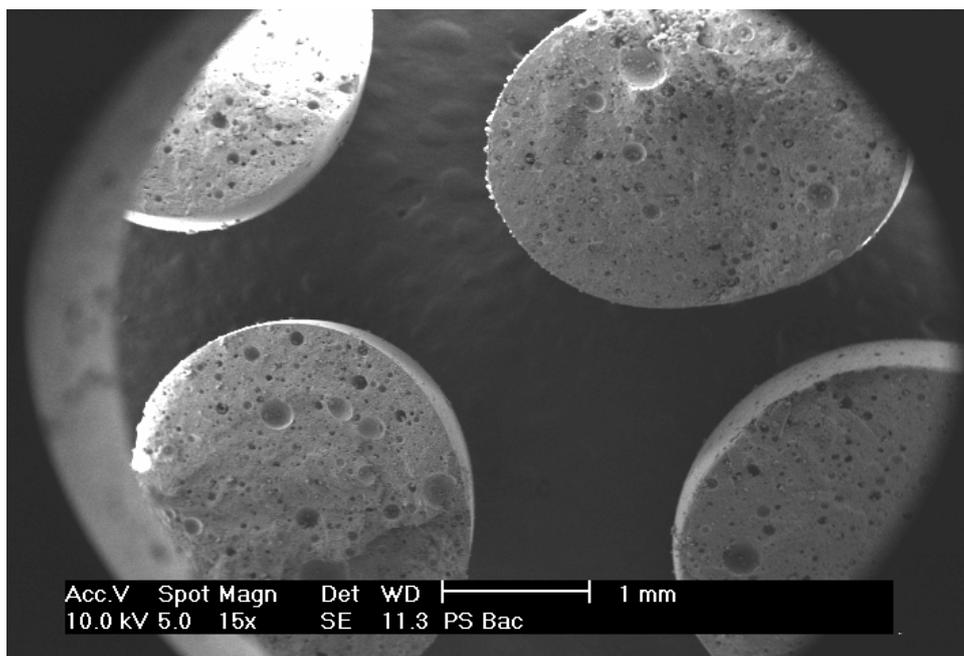
**Figura 52-** Microscopia eletrônica de varredura de quatro pérolas de PS puro, ampliação de 15 vezes.



**Figura 53-** Microscopia eletrônica de varredura de uma pérola de PS com o bactericida, ampliação de 15 vezes



**Figura 54-** Microscopia eletrônica de varredura do interior de uma pérola partida ao meio de PS puro, ampliação de 15 vezes.

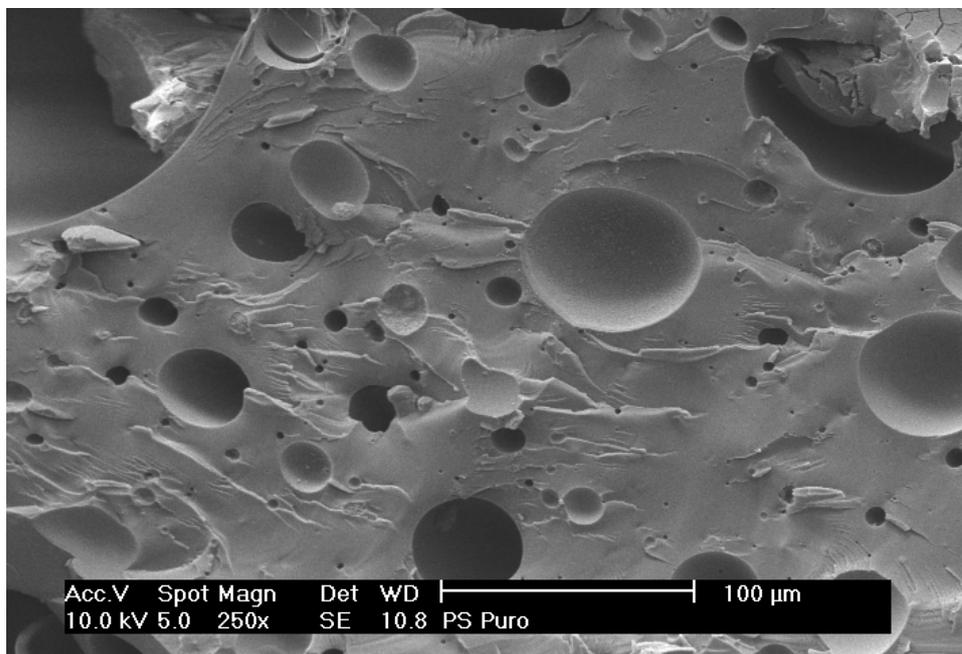


**Figura 55-** Microscopia eletrônica de varredura do interior de uma pérola partida ao meio de PS com bactericida ampliação de 15 vezes

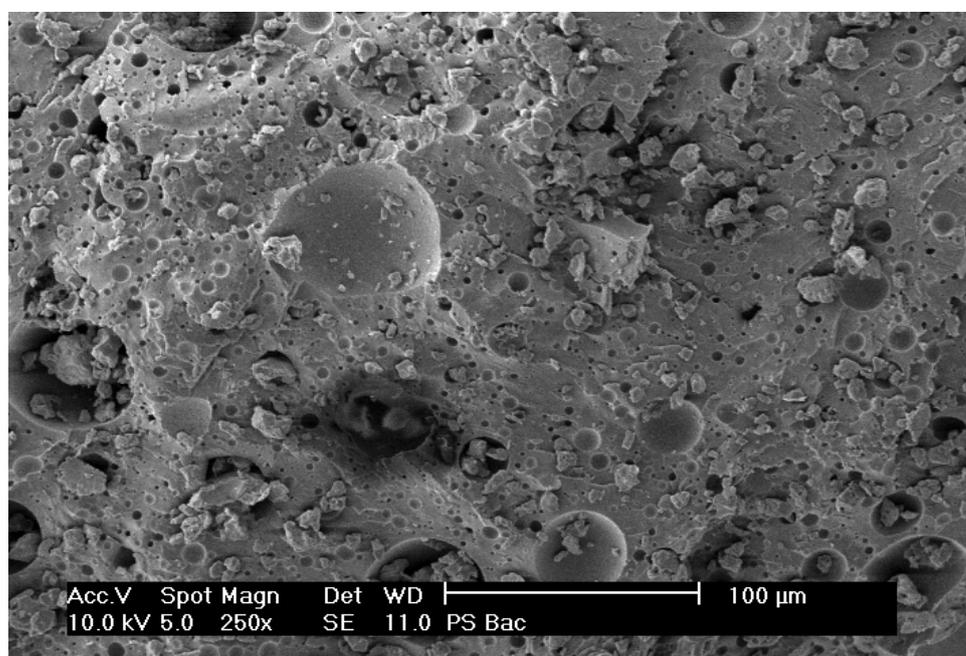
Com ampliações de 250 vezes (figuras 56 e 57) foi possível observar diferenças significativas na morfologia das superfícies da fratura. Especialmente na fratura da figura 57, a presença do material bactericida incorporado aumentou a rugosidade da superfície resultado da instabilidade do sistema devido à carga bactericida adicionada. Comparativamente ao sistema sem bactericida (figura 56) cuja superfície apresenta-se mais homogênea e com poucas regiões que sugerem presença de água, a micrografia da figura 56 mostra uma superfície homogênea e com regiões associadas à presença de água incorporada tanto devido ao processo de polimerização como em função da característica higroscópica do material bactericida (água incorporada) comprovada pelas curvas de TG.

Esta diferença pode ser melhor visualizada nas figuras 58 e 59 que mostram os dois sistemas com aumento de 100 vezes. Tipicamente a superfície de PS sem bactericida é lisa e homogênea com somente alguma partícula de água presente. Por outro lado, com a presença de bactericida a superfície apresenta rugosidade, é heterogênea e caracteriza-se por apresentar uma grande quantidade de água distribuída

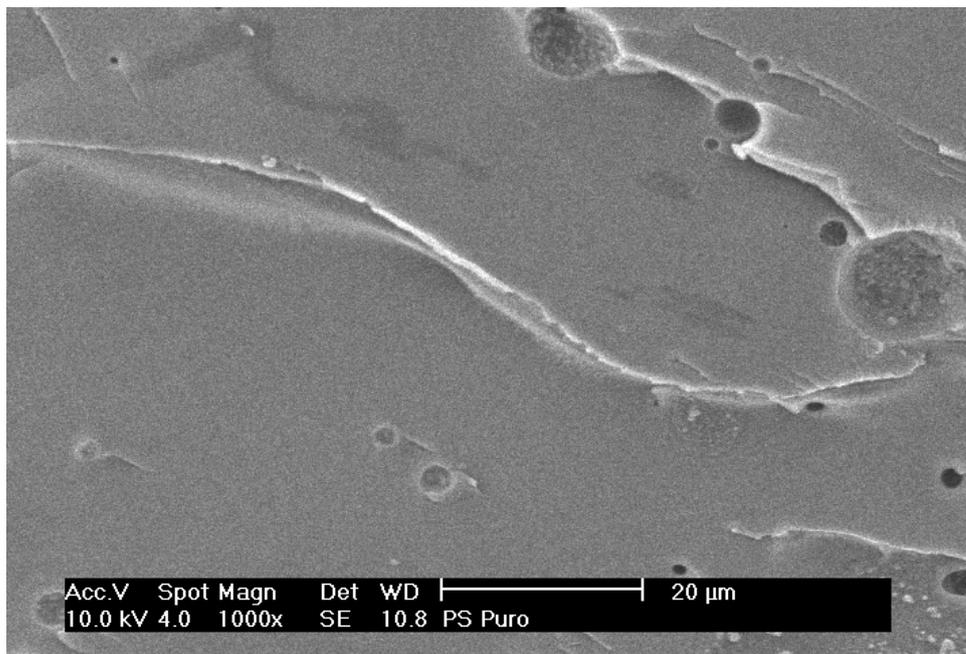
na matriz de PS. Essa diferença na morfologia e a presença de água é reflexo da instabilização do sistema devido à incorporação do material bactericida.



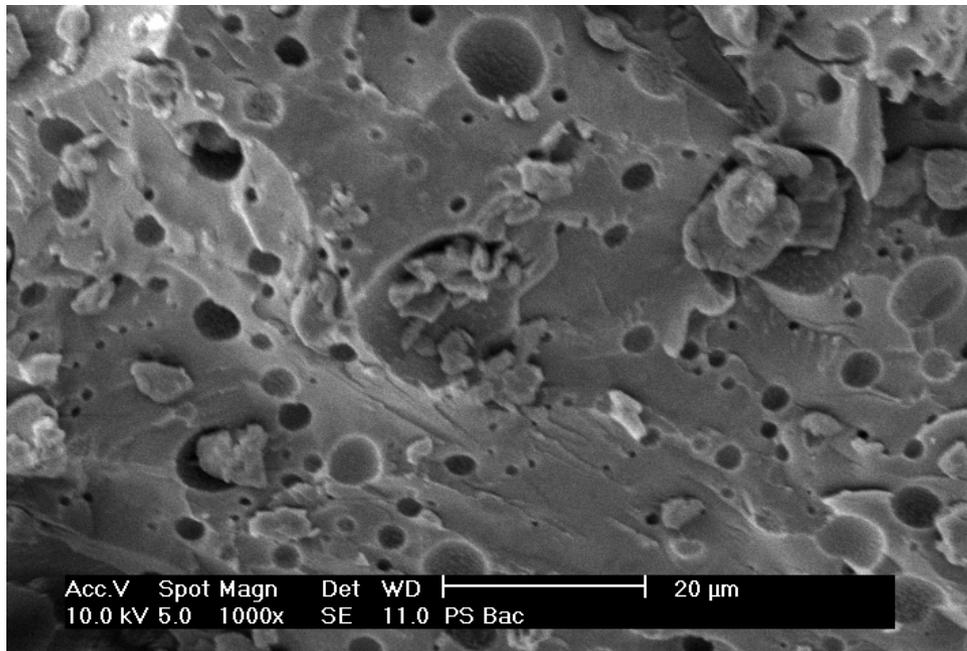
**Figura 56-** Microscopia eletrônica de varredura do interior de uma pérola partida ao meio de PS puro, ampliação de 250 vezes



**Figura 57-** Microscopia eletrônica de varredura do interior de uma pérola partida ao meio de PS com bactericida ampliação de 250 vezes



**Figura 58-** Microscopia eletrônica de varredura do interior de uma pérola partida ao meio de PS puro, ampliação de 1000 vezes



**Figura 59-** Microscopia eletrônica de varredura do interior de uma pérola partida ao meio de PS com bactericida ampliação de 1000 vezes



**Figura 60-** Fotografia das pérolas obtidas na polimerização em suspensão do poliestireno com o material bactericida.

A figura 60 mostra a foto de uma grande quantidade de pérolas obtidas no processo de polimerização do estireno na presença do material bactericida. A análise visual sugere uma certa homogeneidade tanto em relação ao tamanho como na forma das pérolas. São observadas, por exemplo, pérolas com características ovais e cilíndricas e com os mais variados tamanhos. Conforme mencionado acima, esta variação com relação ao tamanho e forma é resultado da baixa estabilização do processo de polimerização com a presença da carga (material bactericida). Outro aspecto importante e que confirma a incorporação do material bactericida na matriz de PS é a coloração bege característica dos materiais que contêm sais quaternários de amônio sintetizados nesta tese.

A análise da influência do tipo e da concentração do estabilizante na distribuição de tamanho e morfologia das partículas se faz necessária para determinação daqueles estabilizantes que apresentam as melhores características, estabilizando eficazmente as reações de polimerização em suspensão com a adição de material bactericida, o que não foi possível realizar nesta tese.

## 5.CONCLUSÕES

---

A síntese de matérias biocidas no Brasil é um projeto inédito e de extrema importância tecnológica. No Brasil atualmente não se produz polímeros cuja cadeia polimérica possua componentes bactericidas e não existe no mercado mundial até o momento, poliestireno e poli(álcool vinílico) com propriedades bactericidas.

As sínteses apresentadas se mostraram eficientes e vantajosas do ponto de vista econômico e social, a saber:

➤ *impacto econômico* → desenvolvimento de novos produtos de elevado valor agregado capacitando empresas a ampliar o mercado de atuação a nível nacional e internacional;

➤ *O impacto social* → a aplicação de produtos bactericidas na vida cotidiana da população contribuirá como uma medida preventiva de contaminações / infecções.

O presente trabalho obteve materiais bactericidas a partir do poli(álcool vinílico) e do poliestireno, cuja ação bacteriostática e bactericida foram comprovadas em testes microbiológicos.

Observa-se que o material sintetizado é eficiente para eliminar as bactérias inibindo seu crescimento (observa-se um halo ao redor da cultura de bactérias).

O material é mais eficiente para bactérias do tipo gram negativas que são usualmente mais resistentes a bactericidas comuns.

O material também possui atividade para as bactérias gram positivas, dependendo do biocida sintetizado.

Em relação as bactérias do tipo Gram Negativas, o material sintetizado proveniente do poliestireno possui maior eficiência do que o material sintetizado a partir do poli(álcool vinílico), pois este material não possui atividade bactericida para as bacterias gram negativas.

Embora as amins e os compostos halogenados são indiscutivelmente prejudiciais a saúde, este trabalho não se trata de compostos halogenados ou

aminas na forma de sais, mas sim de um polímero que possui grupos aminas e cuja caracterização em relação a sua toxicidade será foco de trabalhos futuros.

A reação de incorporação do bactericida em reações de síntese de poliestireno em suspensão se mostrou eficaz e simples permitindo concluir que:

➤ É possível a incorporação do bactericida sintetizado em reações de polimerização em suspensão do poliestireno.

➤ O material bactericida desestabiliza o sistema de polimerização em suspensão do poliestireno e conseqüentemente ocasiona a incorporação de água no interior das pérolas do poliestireno.

➤ O poliestireno bactericida obtido possui características semelhantes aos poliestireno sintetizado sem a incorporação do bactericida.

➤ O bactericida possui cor amarelada e confere as pérolas de PS sintetizados com a sua incorporação uma coloração amarelada em relação ao PS puro, o que demonstra claramente que o bactericida está presente na superfície das pérolas.

➤ É necessário realizar um estudo microbiológico que determine a quantidade mínima necessária do bactericida envolvido no seu efeito bactericida e bacteriostático.

➤ Os produtos das reações realizadas foram confirmados por espectroscopia eletrônica de infravermelho e ressonância magnética nuclear.

## 6.SUGESTÕES

---

Para trabalhos futuros sugere-se:

- A incorporação destes materiais bactericidas em embalagens na forma de filmes, ou em polimerizações em emulsão do PVOH, já que ele atua como colóide protetor, auxiliando na estabilização das partículas de polímero produzidas por polimerização em emulsão (MCKENNA et al., 1997).
- Realizar testes microbiológicos dos produtos obtidos com fungos.
- Realizar testes bactericidas com diversos tipos de bactérias (não estudadas neste trabalho).
- Realizar estudo de tempo de vida útil deste material em sua função bactericida.
- Determinar a quantidade inibitória mínima dos compostos obtidos.
- Estudar a possível causa da insolubilidade do material obtido.
- Otimizar as reações químicas envolvidas.
- Estudar as possíveis interações deste material obtido com alimentos e farmacos.
- Estudar a quantidade mínima de material sintetizado na incorporação de novos materiais afim de se obter uma eficiência na sua ação bactericida/bacteriostática .
- Quantificar a eficiência dos materiais biocidas através de testes microbiológicos específicos.
- Realizar ensaios com os polímeros obtidos como bactericida para se avaliar suas propriedades microbiológicas.
- Analisar a quantidade necessária de bactericida a ser incorporado para se obter uma eficiência bactericida.
- Estudar o comportamento anti bacteriano do material polimérico envelhecido.
- Estudar o comportamento anti bacteriano do material produzido em suspensão.

- 
- Realizar ensaios da síntese de poliestireno em suspensão com a incorporação do bactericida em escalas semi-piloto.
  - Realizar ensaios de expansão do produto e caracterizá-lo para o futuro emprego deste material em embalagens alimentícias.
  - Estudar a toxicidade dos materiais sintetizados.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. ALBRIGHT, L. F., BILD, C. G., "Designing Reaction Vessels for polymerization". Chemical Engineering, pp. 121-128, sept. 1975.
2. ALLINGER, N.L *et al.*, Química Orgânica, 2ed, Editora LTC, 1976.
3. ANDRADE *et al*; Dicionário de polímeros, editora Interciência, rio de janeiro 2001.
4. ATSUMI, K., Saito, T., Komori, M., Process for producing an antibacterial ceramic material, United States Patent 5,151,122 , 1992.
5. BATYRBEKOV, E. O.; Iskakov, R. & Zhubanov, B. A. –Makromol. Symp., 127, p.251 (1998). BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H. Principles of Polymer Science. John Wiley e Sons, Inc., New York. 1983,
6. BAUER, A.W., *et al.*, Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disc Method, Am. J. Clin. Pathol. 45, p. 493-496, 1966.
7. BILLMEYER, F. W., Jr.: "Textbook of Polymer Science," 3rd ed., Wiley & Sons, New York, 1984.
8. BISHOP, R. B., 1971, *Practical Polymerization for Polystyrene*, Cahners Publishing Co., Inc., Massachusetts.
9. BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Aspectos gerais do poliestireno, Revista do BNDES. Disponível em: <www.bndes.gov.br>, Acesso em: dezembro de 2002.
10. BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Complexo químico, Revista do BNDES. Disponível em: <www.bndes.gov.br>, Acesso em: Dezembro de 2002.
11. BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Poliestireno, Revista do BNDES. Disponível em: <www.bndes.gov.br>, Acesso em: Dezembro de 2002.a.
12. Boulange-Petermann, L.; Jullien, C.; Dubois, P. E.; Benezech, T.; Faille, C. (2004) *Influence of surface chemistry on the hygienic status of industrial stainless steel*. Biofouling. 20, 25-33
13. BRANDRUP, J. & Immergut, E. H. – "Polymer Handbook", John-Wiley, New York, 3ª edição, p. VII/12(1989). BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H. "Polymer Handbook". 2ª ed., Wiley-Interscience, New York. 1966

14. BROLLO, M. J. e Silva, M. M., Política e Gestão Ambiental em Resíduos Sólidos: Revisão e Análise sobre a Atual Situação no Brasil, 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Retirado do site <http://www.resol.com.br> em 17 de outubro de 2001.)
15. CAMPBELI, P., Srinivasan, R., Knoell, T., Phipps, D., Ishida, K., Safarik, T., Cormack, H., CAVIN, L.; ROUGE, A.; MEYER, TH.; RENKEN, A.. Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil hexanoil peroxi)hexano. *Polymer*, v. 41, pp. 3925-3935, 2000.
16. CHARACKLIS, W. G., Marshall, K. C. (1990) *Biofilm: A basis for an interdisciplinary approach*. In: Characklis, W. G., Marshall, K. C (eds) *Biofilms*. John Wiley and Sons Inc. New York
17. CHUNG, S. I.; WASAN, D. T. Dynamic stability of liquid-liquid dispersions containing polymeric suspension stabilizers. *Colloids and Surfaces*, v. 29, p. 323-336, 1988. Dezembro de 2002.b.
18. CORAZZA FILHO, E. C. Termoplásticos: os materiais e suas transformações. 4.ed. São Paulo, s.n., 1995.
19. COSTERTON, J. W., Cheng, K. J., Geesey, G. G., Ladd, T. I., Nickel, J. C., Dasgupta, M. e Marrie, T. J. (1987) *Bacterial biofilms in nature and disease*. *Ann. Ver. Microbiol.* 41, 435- 464
20. COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. *Chemical Engineering*, 2nd ed. New York: Pergamon Press Inc. 1968.
21. COWIE, J. M. G. – “Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials”, *Chapman and Hall, New York, 2ª edição (1991)*
22. CRAWFORD, R. J. *Plastics engineering*. Cingapura, Pergamon Press, 1989.
23. CREVECOEUR, J. J. *et al.* Process for the preparation of polymer particles. USA Patent. nº 6.160.027. 12 dez. 2000.
24. DOWDING, P. J.; VINCENT, B. Suspension polymerisation to form polymer bead. *Colloids and Surfaces – A: Physicochem. Engng. Aspects.*, v. 161, p. 259-269, 2000.
25. ELIAS, H.G..” Macromolecules”, *Plenum press*, V.01, 2ª edição, N.Y., 1984.a.
26. ELIAS, H.G..” Macromolecules”, *Plenum press*, V.02, 2ª edição, N.Y., 1984.b

27. ERBAY, E.; BILGIÇ, T.; KARALI, M.; SAVASÇI, Ö. T. Polystyrene suspension polymerization: the effect of polymerization parameters on particle size and distribution. *Polym.-Plast. Techn. Eng.*, v. 31, p. 589-605, 1992.
28. FINCH, C. A. *et al.* Polyvinyl alcohol properties and applications. Londres: John Wiley & Sons. 1973.
29. FRANCA, A.B.M ET AL.,1997,“Estudo Comparativo entre Laje Convencional e Laje Com Bloco de EPS bas Modernas construções de Concreto Armado”. João Pessoa, UFP- Universidade Federal da Paraíba.
30. FRIED, J.R. *Polymer Science and Technology*. New Jersey, Prentice Hall PTR,1995
31. GOETZ A., Water Sanitation With Silver, J. American Water Works Association, vol.35, 579-584, 1943.
32. GOMIDE, R. Operações unitárias: operações com sistemas sólidos granulares. v. 1,São Paulo: Edição do Autor, 1980.
33. GRAPSKI, Jason A.; COOPER, Stuart L. Synthesis and characterization of non-leaching Biocidal polyurethanes. *Biomaterials*. v. 22, p. 2239-2246, 2001.
34. GREGÁN, Fridrich. *et al.* Stereoisomeric effect on antimicrobial activity of a series of quaternary ammonium salts. *Il Farmaco*. v. 53, p. 41-48, 1998.
35. HANI, *et al.* Process for incorporating biocides into a liquid dispersion. USA Patent. nº 5.929.132, 27 jul. 1999.
36. HAZZIZA-LASKAR, J.; NURDIN, N.; SAUVET, G. Biocidal polymers active by contact. I. Syntesis of polybutadiene with pendant quaternary ammonium groups. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 50, p. 651-662, 1993.
37. [http://www.acne.com.br/bacterias/bac\\_princ.htm](http://www.acne.com.br/bacterias/bac_princ.htm) acessado em julho de 2001.
38. <http://www.terravista.pt/bilene/5547/biologia/Celula/Bact24.htm> acessado em julho de 2001.
39. ISHIKAWA, M. Y., Katoh-Kubo K., Tsuchido, T. (2002) *Antibacterial activity of surfactants against Escherichia coli cell is influenced by carbon source and anaerobiosis*. *Journal of Applied Microbiology*. 93, 302-309
40. ISHIKAWA, S.; Matsumura, Y; Yoshizako, F.; Tsuchido, T. (2002) *Characterization of a cationic surfactant-resistant mutant isolated spontaneously from Escherichia coli*. *Journal of Applied Microbiology*. 92, 261-26

41. ITTENBERG, D. *et al.* Expandable styrene polymers. USA Patent nº 5.096.931. 17 mar. 1992.
42. JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys., pp. 215-259. 1991.
43. JUDY BREWER, "Historical time-line of polymers", Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois (UIUC), 17 de Fevereiro de 2003:
44. KALFAS, G.; RAY, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes 1. Modeling and simulations. *Ind. Engng. Chem. Res.*, v.32, p. 1822-1830, 1993.
45. KALFAS, G.; YUAN, H.; RAY, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes 2. Experiments in batch reactors. *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 1831-1838, 1993.
46. LEAL-CALDERON, F.; POULIN, P.. Progress in understanding emulsion metastability and surface forces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 04, pp. 223-230, 1999.
47. LIDE, D. R. – "Handbook of Chemistry and Physics", *The Chemical Rubber Co., Florida, 76a edição (1995)*. Marten, F. L. – "Vinyl alcohol polymers", *in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 17, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G.
48. LIU, J. H.; Chung, Y. C. & Li, M. T. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, p.1441 (1995).
49. LUTEY, R. W. (1995) *Process cooling water*. *In: Hand book of biocides and preservative*. Use ed. Rossmore, H. W. 50-82. London. Blackie Academic and Professional.
50. MACHADO, R. A. F. Modelagem e Simulação da Distribuição do Tamanho das Partículas em Sistemas de Polimerização em Suspensão. 2000. Tese (Doutorado em engenharia química) - PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – Brasil.
51. MANO, E.B. *et al.*, Polímeros como materiais de engenharia, São Paulo, Edgard Bûcher, 1991.
52. MARTEN, F. L. – "Vinyl alcohol polymers", *in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 17, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger & G. Menges (eds.), John-Wiley, New York (1985).

53. MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E.. High conversion diffusion controlled polymerization of styrene – I. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, pp. 489-505, 1982.
54. MASCIOLI, C. M.. Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno. 2001. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
55. MCDONELL G, Russell AD. Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance. *Clin Microbiol Rev* 1999;12:147-79.
56. MCKENNA, T. F.; A. Villanueva. "Effect of Solvent on the Rate constants in Solution Polymerization. Part II: Vinyl Acetate". *Journal of Polymeric Science. Part A: Polym. Chem.* v. 37, 2001.
57. MCKENNA, T.F.; Martins Dos Santos, A.; Guillot, J. "Emulsion Copolymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of Acrylic and Methacrylic Acids: Effect of pH on reaction kinetics and carboxyl group distribution". *J. Appl. Polym. Science*, v. 65, 2343-55, 1997.
58. MERIANOS JJ. Quaternary ammonium compounds. In: Block SS. *Disinfection, sterilization, and preservation* .4th ed. Philadelphia: Lea & Febiger; 1991. p. 225-55.
59. MILLER, C. A.; NEOGI, P. Interfacial phenomena: equilibrium and dynamic effects. New York: Marcel Dekker Inc., 1985.
60. MIYAGI, Fumie, Timenetsky Jorge e Alterthum Flávio, Avaliação da contaminação bacteriana em desinfetantes de uso domiciliar Evaluation of bacterial contamination in disinfectants for domestic use. *Journal of Public Health Revista de Saúde Pública Faculdade de Saúde Pública da USP VOLUME 34 NÚMERO 5 OUTUBRO 2000* p. 444-48
61. MORRISON, R. T. & Boyd, R. N. – "Organic Chemistry", *Prentice Hall, New Jersey, 6th edition (1992)*.
62. MORTON, L. H. G.; Surman, S. B. (1994) *Biofilms in biodeterioration – a review*. *International Biodeterioration & Biodegradation*
63. MUNZER, M., TROMMSDORFF, E., Polymerizations in Suspension, in: *High Polymers*, Interscience, New York, vol. 29, pp. 106-142, 1977.

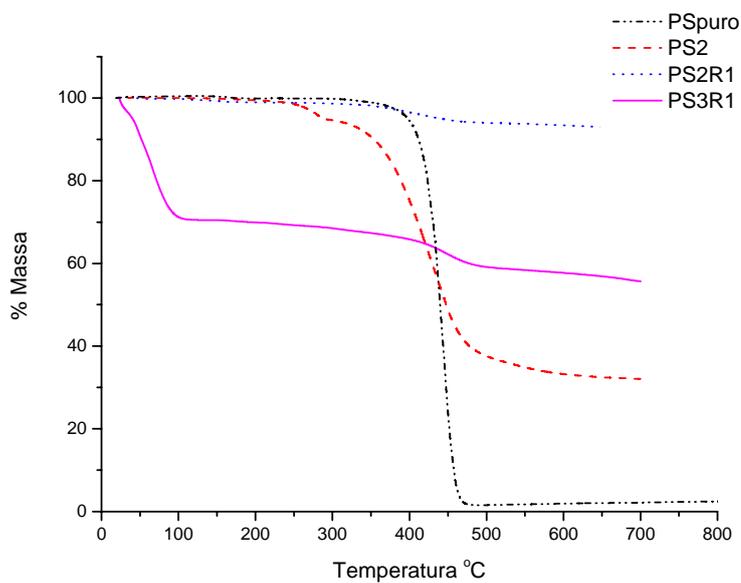
64. NEU, T. R. (1996) *Significance of bacterial surface active compounds in interaction of bacteria with interface*. Microbiol. Rev. 60, 151-166
65. O'DRISCOLL, K. F.; BEVINGTON, J. C.. The effect of multifunctional initiators on molecular weight in free radical polymerization. Eur. Polym. J., v. 21, pp. 1039-1043, 1985.
66. ODIAN, G. Principles of Polymerization. John Willey e Soons, Inc., 3<sup>nd</sup>. Ed., New York. 1991.
67. OKAYA, T.; Suzuki, A. & Kikuchi, K. – Coll. And Surf.A: Physicochem and Eng. Asp., 153, p.123 (1999).
68. OKU, T., Shigeru, K., Yazawa, T., Ijima, T., Kumakura, N., Anti-bacterial and Anti-fungal Glaze Composition for Ceramic Products, United States Patent 5,807,641, 1998.
69. OSSWALD, T. A., y G. Menges: "Materials Science of Polymers for Engineers", Hanser/Gardner Publications, Inc., Munich, 1996.
70. PANDOLFELLI, V.C. et al. Defloculação e propriedades reológicas d suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos Cerâmica industrial, São Paulo, v.2, n. 5-6, set/dez. 1997. 34-37 p.
71. PELCZAR Jr, M. J., Chan, E. C. S. , Krieg, N. R., Edwards, D. D., Pelczar, M. RF., Microbiologia Conceitos e Aplicações, Vol1, 2a Edição Makron Books do Brasil Editora LTDA, São Paulo, 1998.
72. PRISYAZHNYUK, A. I.; IVANCHEV, S. S. Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization. Polym. Sci. USSR, v. 12, pp. 514-524, 1970.
73. RAWLE, A., Basic principles of particle size analysis. Disponível em: <[http://www.malvern.co.uk/malvern/rw\\_malvern.nsf/vwa\\_docref/IWTM%20particle%20siz](http://www.malvern.co.uk/malvern/rw_malvern.nsf/vwa_docref/IWTM%20particle%20siz)>, Acesso em: Janeiro de 2003.
74. RENKEN, A.; HUNKELER, D.. Effect of the surfactant blend composition on the properties of polymerizing acrylamide-based inverse-emulsion: characterization by smallangle neutron scattering and quasi-elastic light scattering. Polymer, v. 40, pp. 3545-3554,1999.

75. RIDWAY, H. (1999) *Quantitative structure-activity relation (QSAR) analysis of surfactants influencing attachment of a Mycobacterium Sp. To cellulose acetate and aromatic polyamide reserve osmosis membrane*. Biotech. Bioeng. 64, 527-544
76. SAKURADA, Ichiro. Polyvynil alcohol fibers. EUA: Editora Marcel Dekker. 1985.
77. SARANTOPOULOS, Claire et al., "Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades", editora CETEA, 2002.
78. SAUNDERS, K. J. – "Organic Polymer Chemistry", *Chapman and Hall, London* (1973).
79. SCRIBAN, René *et al.*, Biotecnología, Editora Manole Ltda 1985.
80. SENUMA, Masao. *et al.* Synthesis and antibacterial activity of copolymers having a quaternary ammonium salt side group. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 37, p. 2837-2843, 1989.
81. SILVEIRA. J.L., et al. "Análise comparativa entre materiais empregados na construção de câmeras frigorífica, Styroblock e Alvenaria de tijolos maciços": Transferência de calor y matéria, 7, Salta, Argentina. Anais do 7º LATCYM. Salta: INIQUI- instituto de investigaciones para la industria química, 1998, pg 476-480.
82. SMÂNIA JR, A, *et al.*, Adaptation of Traditional Microbiological Tests For Evaluation of Cerâmica and Polymeric Materials With Antimicrobial Properties, XXI Congresso Brasileiro de Microbiologia, Foz do Iguaçu, 2001.
83. SUGIURA, *et al.*, Microbicides, United States Patent, 5,296,238, 22 de março de 1994.
84. TABATA, A.; Nagamune, H.; MAEDA, T.; MURAKAMI, K.; MIYAKE, Y.; KOURAI, H. (2003), "Correlation between Resistance of *Pseudomonas aeruginosa* to Quaternary Ammonium Compounds and Expression of Outer Membrane Protein OprR". *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 47, 2093-2099
85. TADROS, Th. F. Solid/liquid dispersions. London: Academic Press, 1987. 331p.
86. TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.. Modeling of free radical polymerization up to high conversion I - Method for the selection of models by simultaneous parameter estimation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, pp. 1649-1661, 1996.

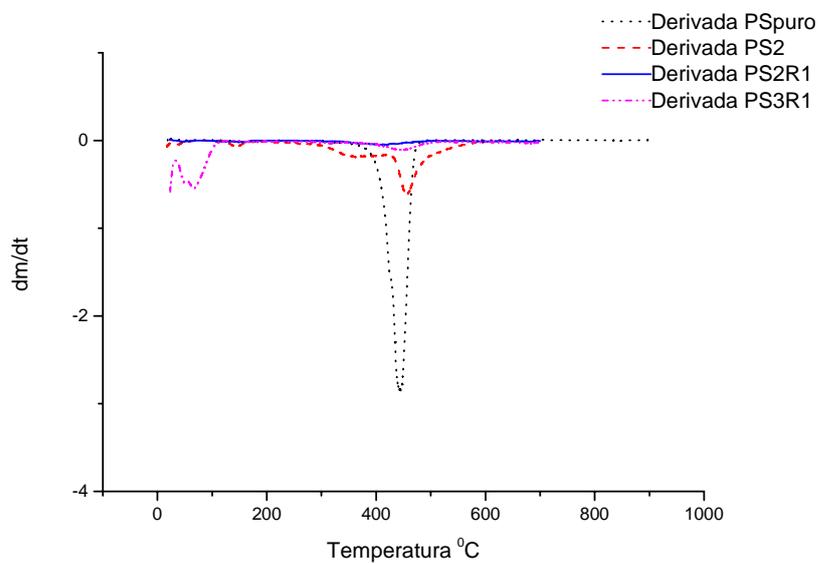
87. TROMMSDORFF, E.; Schildnecht, C. E.. Polymerizations in Suspensions, in: High Polymers, Interscience, New York, vol. 10, pp. 69-107, 1967.
88. VILLALOBOS, M. A.. Suspension polymerization of styrene through bifuncional initiators. 1989. Dissertação de Mestrado - McMaster University, Hamilton, Ontário, Canadá.
89. VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.. Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifuncional initiators. J. Appl. Polym. Sci., v. 42, pp.629-641, 1991.
90. VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.E.; HAMIELEC, A.E.; PENLIDIS, A.. An updated review on suspension polymerization. Ind. Eng. Chem. Res., v. 36, pp. 939-965, 1997.
91. VOGEL, A.I., Química Orgânica, Análise Orgânica Qualitativa, v. 3,3ª edição, 1986.
92. WANG, S. E.; Fang, T. R.; Li, Y.; Zhang, H. F. & Mo, Z. S.– Polym Bull., 35, p.351 (1995).
93. Wang, Y. F.; Chen, T. M.; Li, Y. J.; Kitamura, M. & Nakaya, T. – Macromolecules, 29, p.5819 (1996).
94. WATTERSON, III, *et al.* Antimicrobial fiberglass reinforced plastic composite. USA Patent. nº 5.919.554, 6 jul. 1999.
95. WETTLING, *et al.* Biocide material and method of preparation of said material. USA Patent. nº 6.437.021, 20 august 2002.
96. YOON, W. J.; CHOI, K. Y.. Free-radical polymerization of styrene with a binary mixture of symmetrical bifuncional initiators. J. Appl. Polym. Sci., v. 46, pp. 1353-1367, 1992.
97. YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H.. Suspension polymerization - A review. JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys., pp. 215-259, 1991.
98. ZOTTOLA, E. A., SASAHARA, K. C. (1994) *Microbial biofilme in the food processing industry-should they be concerned?* Int. J. Food Microbiol. 23, 125-148

**ANEXOS- GRÁFICOS DE TGA E DSC**

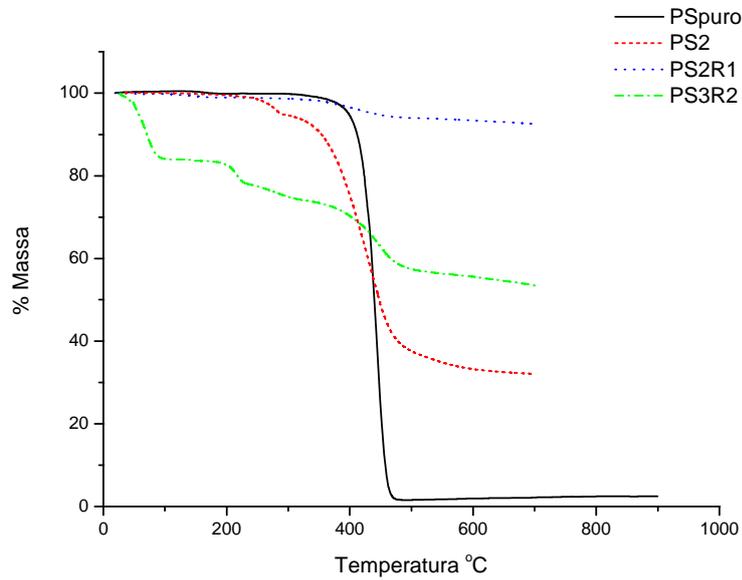
---



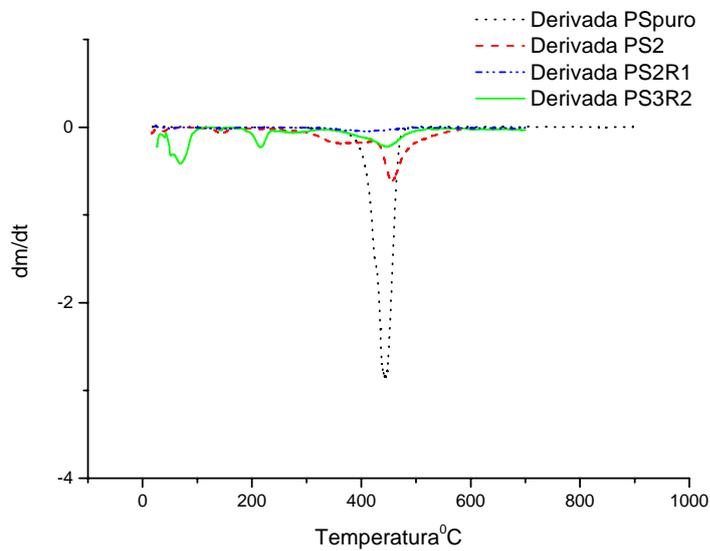
**Figura 61-**TGA dos poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R1.



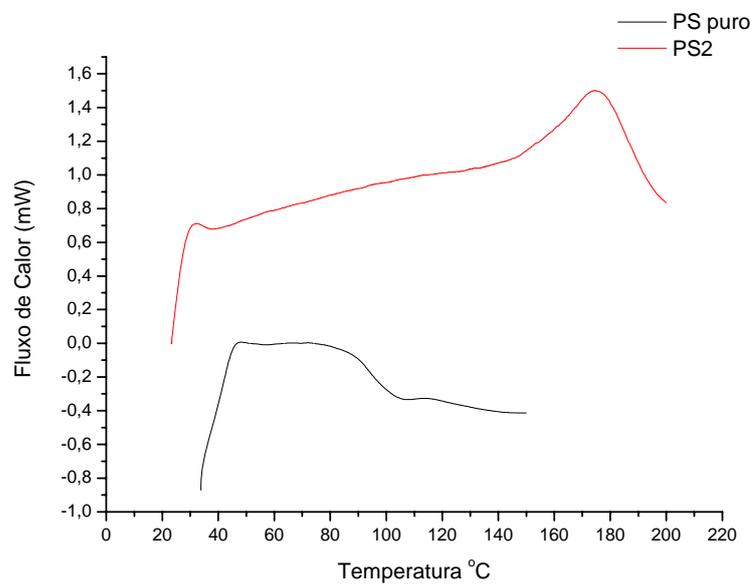
**Figura 62-** Derivada primeira do sistema poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R1.



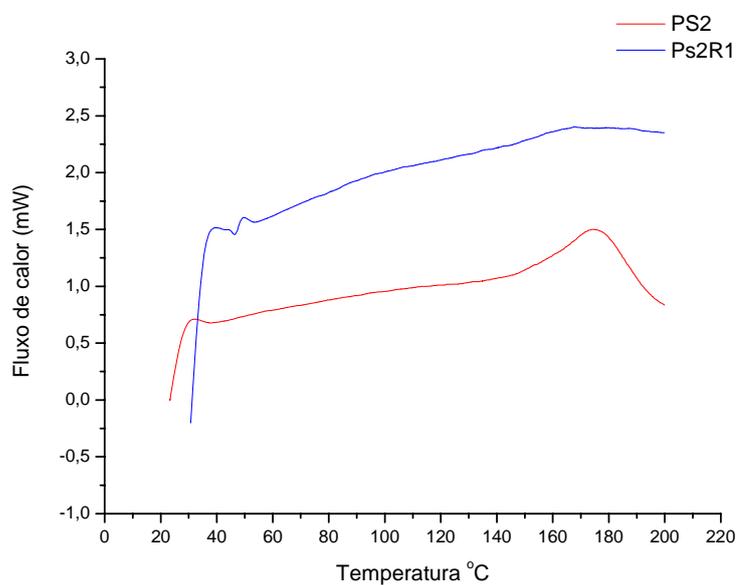
**Figura 63-**TGA dos poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra



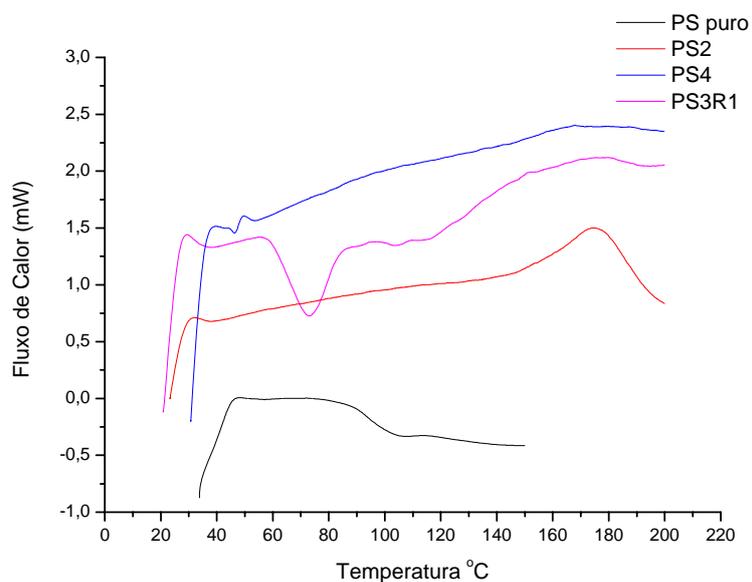
**Figura 64-** Derivada primeira do sistema poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R2



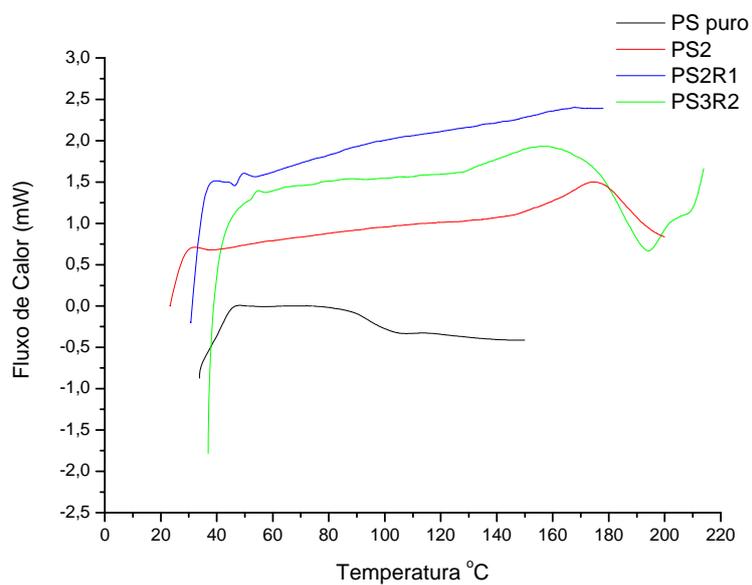
**Figura 65-** DSC do poliestireno puro e após a primeira etapa de modificação.



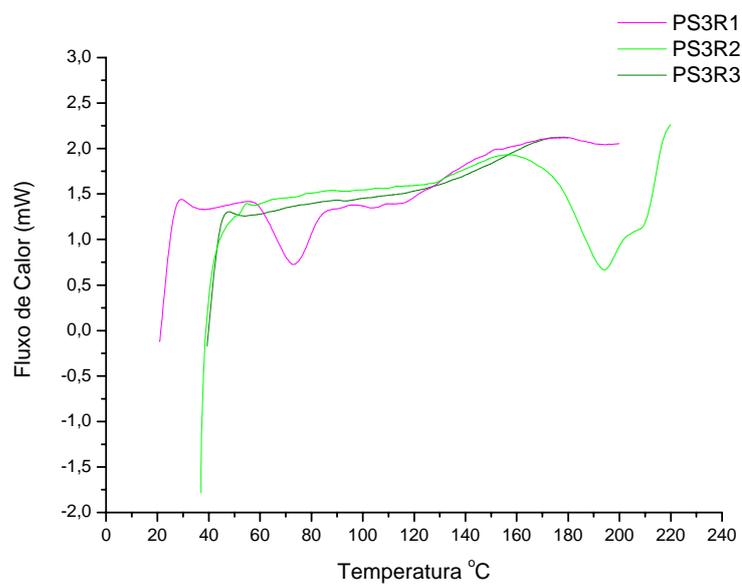
**Figura 66-** DSC do poliestireno após a primeira etapa de modificação e a segunda etapa de modificação



**Figura 67-** DSC dos poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R1



**Figura 68-** DSC do dos poliestirenos em todas as etapas de formação da amostra PS3R2.



**Figura 69-** DSCs dos poliestirenos após a terceira etapa de modificação.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)