CRISTIANE NUNES LOPES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE PRODUZIDO ATRAVÉS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO *IN SITU*

Florianópolis, Outubro de 2007.

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CRISTIANE NUNES LOPES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE PRODUZIDO ATRAVÉS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO *IN SITU*

Tese, apresentada ao Programa de Pós-Gradução em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Co-orientadores: Prof[a]. Dr[a]. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Florianópolis, Outubro de 2007.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE PRODUZIDO ATRAVÉS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO *IN SITU*

Por

Cristiane Nunes Lopes

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração **Otimização e Controle de Processos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado **Orientador**	Prof[a]. Dr[a]. Regina de F. P. M. Moreira **Co-orientadora**
Prof. Dr. Pedro H. H. de Araújo **Co-orientador**	Prof. Dr. Agenor Furigo Jr. **Coordenador do CPENQ**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano Cancelier UNOCHAPECÓ	Prof[a]. Dr[a]. Maria da Glória B. Peruch (UNISUL)
Prof[a]. Dr[a]. Cláudia Sayer (UFSC)	Prof. Dr. Humberto Jorge José (UFSC)

"O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano."

(Isaac Newton)

Dedico este trabalho a minha mãe Sueli que em todos os momentos esteve ao meu lado sempre me apoiando e incentivando, por fim a memória de um grande homem que me ensinou a lutar pelos meus sonhos e a não desistir diante dos obstáculos, obrigada Pai.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter chegado até aqui e pelas pessoas que colocou em meu caminho.

À minha família, em especial aos meus pais Davi (*in memoriam*) e Sueli, pelo amor, apoio, amizade e compreensão em todos os momentos, pois, sem vocês nada disso teria sido possível.

Ao meu orientador, professor Ricardo Antonio Francisco Machado, por todo apoio recebido, dedicação e paciência durante a realização deste trabalho.

Aos professores Pedro Henrique Hermes de Araújo e Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, meus co-orientadores, que me acompanharam durante este trabalho com valiosas sugestões.

Aos professores Adriano Cancelier, Maria da Glória B. Peruch, Cláudia Sayer e Humberto Jorge José pela participação na banca examinadora.

Ao professor Wido Schreiner responsável pelo laboratório de superfície e interface, do departamento de física da Universidade Federal do Paraná, e ao técnico João Jorge Klein e ao bolsista Cássio, pela realização das análises de XPS.

Ao professor Eduardo Pinheiro do departamento de química (UFSC) por ter tornado possível à realização das análises de FTIR.

Ao Professor José Carlos da Cunha Petrus do departamento de engenharia química e engenharia de alimentos (UFSC) por disponibilizar a unidade de filtração utilizada na separação do grafite.

Ao colega Emerson Léo Schultz pela ajuda na realização do ensaio de tratamento térmico.

Aos colegas do LCP, pelos anos de convivência e pela troca de experiência que tornaram o desenvolvimento deste trabalho mais estimulante.

À amiga Cláudia Terezinha Kniess pela ajuda com as análises de DRX.

Á Fernanda Chechinatto pela realização das análises de GPC.

À amiga Heloísa Turatti Silva (Helô) pelo auxílio na tradução dos textos em francês.

Às amigas Letícia (Lele) e Patrícia (Pati) pelo incentivo constante, amizade, compreensão, bom humor, assim como, pelos momentos de descontração proporcionados.

Às bolsistas, Bruna, Débora e Francismara, pela ajuda com os experimentos.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização e conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve como principal objetivo a síntese e a caracterização do compósito de poliestireno (PS)/Grafite produzido através do processo de polimerização em suspensão do estireno, visando a obtenção de um material com propriedades diferenciadas. Para que isso fosse possível, realizou-se inicialmente, a caracterização da carga (grafite) incorporada ao polímero por espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS ou ESCA), adsorção de nitrogênio, composição química (método de Boehm), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Simultaneamente, investigou-se o efeito da incorporação de diferentes percentuais de grafite sobre a cinética da reação, assim como sobre a distribuição de tamanho de partícula (DTP). Também foi analisada a influência da química superficial e do tipo de iniciador sobre a cinética da reação de polimerização. Adicionalmente, as características do produto final tais como, massa molar, estabilidade térmica, percentual de grafite incorporado também foram investigadas. Os resultados obtidos para a composição química, FTIR e XPS revelaram a presença dos grupos funcionais oxigenados na superfície da carga. Observou-se para as reações com peróxido de benzoíla (BPO) que aumento da concentração de grafite no meio reacional provocou a redução da taxa de polimerização e o deslocamento da DTP para a região de maiores diâmetros. Verificou-se ainda que a alteração da química superficial do material resultou no aumento da taxa de reação, devido à redução na concentração de grupos funcionais carboxílicos. Para as reações com iniciador bifuncional L256 nenhuma modificação na cinética da reação foi verificada. Para o sistema PS/Grafite/BPO a massa molar média ponderal ($\overline{M_w}$) ficou em torno de 130.000 g/gmol, a qual foi superior à determinada para o PS convencional, sendo que para o iniciador L256, $\overline{M_w}$ não apresentou alteração em seu valor. Com relação, ao percentual de grafite incorporado pode-se observar uma incorporação de 63% para a reação com BPO contra 33% para a reação com L256. Paralelamente, observou-se que a adição de grafite a matriz de PS levou ao aumento da estabilidade térmica do polímero. Em relação, ao processo de polimerização em suspensão, foi possível concluir que o mesmo pode ser utilizado como rota alternativa para a obtenção do compósito de poliestireno/grafite.

ABSTRACT

The present work had as its main purpose the synthesis and characterization of a polystyrene (PS)/graphite composite produced by the styrene suspension polymerization process aiming, to obtain a material with different properties. In order to make this possible, the characterization of the graphite incorporated into the polymer was inittially carried out. This was made through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption, chemical composition (Boehm method), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Simultaneously, the effect of the incorporation of different percentages levels of graphite in the reaction kinetics was investigated, as well as in the particle size distribution. Also, the influence of surface chemical structure and the initiator type in the kinetics of polymerization reaction was analyzed. Subsequently, final product characteristics, such as molecular weight, thermal stability and fraction of graphite incorporated was evaluated. Results obtained for chemical composition, FTIR and XPS showed the presence of oxygenated functional groups on the graphite surface. It was observed in the reactions carried out using benzoyl peroxide (BPO) as initiator that a raise in graphite concentration in reaction medium had caused a decrease in polymerization rate and a displacement of the particle size distribution to greater diameters region. It was also verified that an alteration of the surface chemical structure of the material had resulted in a raise in the reaction rate, due to the decrease of functional groups concentration. In the reactions conducted using the bifunctional initiator L256, no changes in the reaction kinetics was observed. In the PS/graphite/BPO system, the average molecular weight ($\overline{M_w}$) was about 130.000 g/gmol, which was higher than that determined for conventional PS. Using L256 as initiator, no changes in the $\overline{M_w}$ was observed. Regarding the percentage of graphite added, it could be observed an incorporation of 63% in the reaction using BPO against 33% for the one conducted using L256. In parallel, it could be seen that the addition of graphite into the PS matrix led to a raise in the polymer thermal stability. With reference to the suspension polymerization process, it was possible to conclude that it can be applied as an alternative route to obtain polystyrene/graphite composite.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO. 32

FIGURA 2.2: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL DE UM MONOCRISTAL DE GRAFITE (COOPER, 1994). 41

FIGURA 2.3: ESQUEMA DE UM CRISTAL DE GRAFITE (a) HEXAGONAL E (b) ROMBOÉDRICO (PIERSON, 1993). 42

FIGURA 2.4: POSSÍVEIS ESTRUTURAS DOS GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NAS ARESTAS DE CARBONOS: (a) GRUPOS CARBOXILAS, (b) ANIDRIDOS CARBOXÍLICOS, (c) GRUPOS LACTONA, (d) LACTÓIS, (e) GRUPOS HIDROXILAS, (f) CARBONILAS, (g) QUINONAS, (h) OXIGÊNIO SUBSTITUINDO UM ÁTOMO DE CARBONO (OLIVEIRA *et al.*, 2000). 44

FIGURA 2.5: TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DE MATERIAIS CARBONÁCEOS (FIGUEIREDO *et al.*, 1999). 47

FIGURA 2.6: ESTRUTURA MOLECULAR DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO α - OLEFINICO (XU *et al.*, 1992). 49

FIGURA 3.1: UNIDADE EXPERIMENTAL (GONÇALVES, 2003). 58

FIGURA 3.2: DETALHE DO REATOR PILOTO (GONÇALVES, 2003). 59

FIGURA 3.3: (A) FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO COMPÓSITO, (B) VISTA DO REATOR PILOTO DURANTE A SÍNTESE DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE OBTIDO ATRAVÉS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO. 63

FIGURA 3.4 - REATOR TUBULAR USADO PARA TRATAMENTO TÉRMICO DO GRAFITE. 66

FIGURA 4.1: ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA O GRAFITE G1 (S/TRATAMENTO). 74

FIGURA 4.2: ESPECTRO DE XPS (C1S) OBTIDO PARA O GRAFITE G1. 76

FIGURA 4.3: ESPECTRO DE XPS (O 1S) OBTIDO PARA O GRAFITE G1. 76

FIGURA 4.4: ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2 A 77K DO GRAFITE G1. 78

FIGURA 4.5 DIFRATOGRAMA DO GRAFITE G1. 79

FIGURA 4.6: MICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS DO GRAFITE G1 UTILIZADO COMO CARGA NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO (AMPLIAÇÃO: 2800 VEZES). 80

FIGURA 4.7: EVOLUÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO, OBTIDO POR GRAVIMETRIA, PARA AS REAÇÕES BG0(0%), BG1(1%), BG3(3%) E BG (6%) COM DIFERENTES

PERCENTUAIS DE GRAFITE, TEMPERATURA DE REAÇÃO DE 90°C, N=600RPM E UTILIZANDO UMA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR (BPO) DE 0,142 mol/L ESTIRENO. 82

FIGURA 4.8: TAXA DE POLIMERIZAÇÃO RP EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO PARA AS REAÇÕES BG0(0%), BG1(1%), BG3(3%) E BG6(6%) COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE GRAFITE, UTILIZANDO UMA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR (BPO) DE 0,142 mol/L ESTIRENO, TEMPERATURA DE REAÇÃO DE 90°C E N=600RPM..... 85

FIGURA 4.9: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DAS REAÇÕES COM BPO (a) BG0, (b) BG1, (c) BG3 E (d) BG6 DETERMINADA POR PENEIRAMENTO. 87

FIGURA 4.10: EVOLUÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO PARA AS REAÇÕES BG0 (S/ GRAFITE), BG3d (TRATAMENTO TÉRMICO), BG3e(TRATADO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO) E BG3 (S/ TRATAMENTO), UTILIZANDO UMA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR (BPO) DE 0,142 moL/L ESTIRENO, TEMPERATURA DE REAÇÃO DE 90°C E N=600RPM. 90

FIGURA 4.11: ESPECTRO DE XPS REFERENTE A CAMADA C1S DO CARBONO OBTIDO PARA O GRAFITE G2 APÓS TRATAMENTO COM REALIZADO COM H_20_2..... 92

FIGURA 4.12: ESPECTRO DE XPS NA REGIÃO O1S DO GRAFITE G2 APÓS TRATAMENTO COM REALIZADO COM H_20_2. 92

FIGURA 4.13: DIFRATOGRAMA DO GRAFITE (A) S/TRATAMENTO E (B) TRATADO C/ PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. 94

FIGURA 4.14: EVOLUÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO PARA AS REAÇÕES REALIZADAS COM OS INICIADORES L256 (LMG0(0%) E LMG3(3%)) E BPO (BMG0 (0%) E BMG3(3%)) NAS CONCENTRAÇÕES DE 0,03 mol/L ESTIRENO, RESPECTIVAMENTE, TEMPERATURA DE REAÇÃO DE 90°C E N=600 RPM. 96

FIGURA 4.15: MECANISMO REACIONAL PROPOSTO PARA A ADSORÇÃO DO PERÓXIDO DE LAUROÍLA EM NEGRO DE FUMO (DONNET *et al.*, 1969). 99

FIGURA 4.16: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA PARA ADIÇÃO DE AGENTE ESTABILIZANTE EM (a) 15 E (b) 40 MINUTOS DE REAÇÃO, UTILIZANDO COMO INICIADOR L256 NA CONCENTRAÇÃO DE 0,03mol/L ESTIRENO E N: 600RPM. 101

FIGURA 4.17: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA PARA O COMPÓSITO DE PS/GRAFITE UTILIZANDO 0,152wt% DE PVP E O INICIADOR L256 NA CONCENTRAÇÃO DE 0,03mol/L ESTIRENO, TEMPO DE ADIÇÃO DO PVP AOS 40 MINUTOS DE REAÇÃO E N: 600RPM. 104

FIGURA 4.18: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA PARA O COMPÓSITO DE PS/GRAFITE UTILIZANDO 0,095wt% DE PVP E O INICIADOR L256 NA CONCENTRAÇÃO DE

0,03mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 600rpm. 104
Figura 4.19: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite utilizando o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 600rpm. 107
Figura 4.20: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite utilizando o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 450rpm. 107
Figura 4.21: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite utilizando 0,095wt% de PVP e o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 600rpm. 110
Figura 4.22: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite utilizando 0,095wt% de PVP e o iniciador L256 na concentração de 0,015mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 600rpm. 111
Figura 4.23: Cromatograma obtido por GPC para as reações: (a) BmG0 (0%) e BmG3 (3%), (b) LmG0 (0%) e LmG3 (3%) de grafite em relação à massa de monômero. 114
Figura 4.24: Distribuição de massa molar (MWD) das reações (a) BmG0, BmG3 e (b) LmG0, LmG3 apresentando diferentes percentuais de grafite em relação à massa de monômero..... 117
Figura 4.25: Curvas de TGA obtidas para: o poliestireno (branco ou convencional), grafite e para seu respectivo compósito utilizando como iniciador L256. 119
Figura 4.26: Desativação do radical polimérico devido à interação com os grupos funcionais presentes na superfície do sólido (DONNET, 1977). 121
Figura 4.27: Difratogramas: (A) compósito de PS/Grafite produzido via polimerização em suspensão do estireno utilizando o iniciador L256 na concentração 0,03 mol/L estireno e (B) poliestireno (puro)..... 123

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: FORMULAÇÃO MANTIDA DURANTE OS EXPERIMENTOS..... 63

TABELA 3.2: FORMULAÇÃO UTILIZADA NAS REAÇÕES COM INICIADOR L256. 64

TABELA 3.3: CONDIÇÕES OPERACIONAIS UTILIZADAS NAS REAÇÕES EM PRESENÇA DE DIFERENTES PERCENTUAIS DE GRAFITE. 65

TABELA 3.4: PARÂMETROS UTILIZADOS NAS REAÇÕES COM DIFERENTES TIPOS DE INICIADORES. 65

TABELA 3.5: CONDIÇÕES OPERACIONAIS UTILIZADAS NAS REAÇÕES COM OS DIFERENTES TIPOS DE GRAFITE TRATADOS. 68

TABELA 4.1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL DO GRAFITE G1 E G2 DETERMINADA ATRAVÉS DO MÉTODO DE BOEHM..... 91

TABELA 4.2: ÁREA SUPERFICIAL BET (m^2/g) E VOLUME DE MICROPOROS (cm^3/g) OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DE GRAFITE G1 E G2..... 95

TABELA 4.3: DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER (D_{32}) E DISPERSÃO DE TAMNHO DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DE AGENTE ESTABILIZANTE (PVP) UTILIZADO.....105

TABELA 4.4: DIÂMETROS MÉDIO DE SAUTER (d_{32}) E DISPERSÃO DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE FREQÜÊNCIA DE AGITAÇÃO. 108

TABELA 4.5: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DA DTP DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DENTRO DA FAIXA DE INTERESSE PARA PRODUÇÃO DO COMPÓSITO PS/GRAFITE……112

TABELA 4.6: MASSA MOLAR MÉDIA PONDERAL ($\overline{M_w}$) E ÍNDICE DE POLIDISPERSÃO (PI) PARA AS REAÇÕES BMGO, BMG3, LMG0 E LMG3..... 115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BG0	Reação com iniciador peróxido de benzoíla sem adição de grafite
BG1	Reação com iniciador peróxido de benzoíla c/ adição de 1wt% de grafite
BG3	Reação com iniciador peróxido de benzoíla c/ adição de 3wt% de grafite
BG6	Reação com iniciador peróxido de benzoíla c/ adição de 6wt% de grafite
BG3d	Reação com iniciador peróxido de benzoíla c/ adição de 3wt% de grafite submetido ao tratamento térmico
BG3e	Reação com iniciador peróxido de benzoíla c/ adição de 3wt% de grafite tratado com peróxido de hidrogênio
BmG0	Reação com iniciador peróxido de benzoíla na concentração 0,03 mol/ L estireno sem adição de grafite
BmG3	Reação com iniciador peróxido de benzoíla na concentração 0,03 mol/ L estireno c/ adição de 3 wt% de grafite
BPO	*Benzoyl Peroxide* (Peróxido de benzoíla)
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CEPIS	Centro Pan-Americano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente

DBSS	Dodecil benzeno sulfonato de sódio
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DRX	Difração de raios X
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EPS	Poliestireno expansível
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
G1	Amostra de grafite sem tratamento
G2	Grafite tratado c/ peróxido de hidrogênio
GE	Grafite expandido
GO	Óxido de grafite
GPC ou SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
GPPS	Poliestireno de propósito geral
HLB	*Hidrofile-lipofile balance* (balanço hidrofílico-lipofílico)
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
L256	Peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2- Etilhexanoil) Hexano
LCH	*Long Chain Hypothesis* (Hipótese da cadeia longa)
LmG0	Reação com iniciador L256 na concentração 0,03 mol/ L estireno sem adição de grafite
LmG3	Reação com iniciador L256 na concentração 0,03 mol/ L estireno c/ adição de 3wt% de grafite
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MWD	Molecular weight distribution (distribuição de peso molecular)
NF	Negro de fumo
PANi	Polianilina
PB	Polibutadieno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PES	Poliestireno sulfonado
PIP	Ponto de identificação de partícula
PMMA	Poli(metil metacrilato)
PS	Poliestireno
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVP	Poli(pirrolidona vinílica)
PVPF	Poli(fluoreto de vinilialeno)
TCP	Fosfato tricálcio
TGA	Análise termogravimétrica
T_{id}	Temperatura inicial de decomposição
WEPS	*Water expandable polystyrene*
XPS OU ESCA	*X Ray Photoelectric Spectroscopy* ou *Electro Spectroscopy for Chemical Analysis* (Espectroscopia fotoeletrônica de raios X)

LISTA DE SIMBOLOS

d_{32}	Diâmetro médio de sauter
D_i	Diâmetro da partícula i
D_m, Dn, $Dn+m$	Cadeias poliméricas inativas de tamanho m, n e n+m, respectivamente
$d_{máx}$	Diâmetro máximo
d_{min}	Diâmetro mínimo
I	Molécula de iniciador
k_d, k_{iq}, k_{it}, k_p, k_{tc}, k_{td}, k_{trm}, k_{trs}	Constantes das taxas das reações de dissociação do iniciador, iniciação química, iniciação térmica, terminação por combinação, terminação por desproporcionamento, transferência de cadeia ao monômero, terminação por transferência de cadeia ao solvente, respectivamente
k_{d_A} , k_{d_B}	Constantes cinéticas de decomposição do iniciador bifuncional A e B
M	Molécula de monômero
$\overline{M_w}$	Massa molar média ponderal
N	Freqüência de agitação (rpm)
P_1, P_m, P_n, P_{n+1}	Espécie iniciadora de cadeia, Cadeias poliméricas ativas de tamanho m, n e n+1, respectivamente
P_1^* , P_n' , P_{n+1}'	Polímero ‘vivo’ de tamanho 1, n e n+1 que não apresenta em sua estrutura grupos peróxidos não decompostos

Q_1, Q_n, Q_{n+1}	Polímero ‘vivo’ de tamanho 1, n e n+1 que apresenta na sua estrutura grupos peróxidos não decompostos (A);
$R.$	Radical ativo
R_A, R_B, $R^{'}$, $\tilde{R}$ e R	Radicais primários provenientes da decomposição do iniciador bifuncional que iniciarão as cadeias poliméricas
S	Molécula de solvente
S_1, S_n	Polímero ‘vivo’ que apresenta na sua estrutura grupos peróxidos não decompostos (B);
S_i	Área superficial da partícula i
T_1, T_n	Polímero ‘vivo’ com dois radicais
T_g	Temperatura de transição vítrea
U_n	Polímero ‘inativo’ que apresenta na sua estrutura um grupo peróxidos não decompostos (A)
$U^{'}_n$	Polímero ‘inativo’ que apresenta na sua estrutura dois grupos peróxido não-decompostos (A)
V_n	Polímero ‘inativo’ que apresenta na sua estrutura um grupo peróxido não decomposto (B)
$V^{'}_n$	Polímero ‘inativo’ que apresenta na sua estrutura dois grupos peróxido não-decompostos (B)
W_n	Polímero ‘inativo’ que apresenta em sua estrutura dois grupos peróxidos não decompostos (A) e (B);

SUMÁRIO

RESUMO VIII
ABSTRACT IX
LISTA DE FIGURAS X
LISTA DE TABELAS XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS XIV
LISTA DE SIMBOLOS XVII
CAPÍTULO I 1
1. INTRODUÇÃO 1
1.1 OBJETIVOS 2
CAPÍTULO II 5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1 ASPECTOS GERAIS ACERCA DA POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO 5
2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO 7
2.2.1 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GOTAS EM SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO 9
2.2.1.1 COALESCÊNCIA 10
2.2.1.2 QUEBRAMENTO 11
2.2.2 CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES 13
2.2.2.1 MECANISMO DE REAÇÃO PARA O INICIADOR MONOFUNCIONAL 13
2.2.2.2 MECANISMO DE REAÇÃO PARA O INICIADOR BIFUNCIONAL 17
2.2.3 FENÔMENOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO RELACIONADOS À DIFUSÃO 24
2.2.3.1 EFEITO GAIOLA (*CAGE EFFECT*) 24
2.1.3.2 EFEITO GEL *(GEL EFFECT)* 25
2.2.3.3 EFEITO VÍTREO (*GLASS EFFECT*) 25
2.3 ESTABILIZANTES E SUA FUNÇÃO NA FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO 26
2.3.1 EFEITOS DA AGITAÇÃO E ADIÇÃO DE ESTABILIZANTES NA FORMAÇÃO E MANUTENÇÃO DE UMA SUSPENSÃO 28
2.4 PRODUÇÃO E EXPANSÃO DO EPS CONVENCIONAL 31
2.5 POLIESTIRENO E RECICLAGEM 36

2.6 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS 38
2.6.1 CARBONO 39
2.6.1.1 GRAFITE – CONSIDERAÇÕES GERAIS 40
2.6.1.2 QUÍMICA SUPERFICIAL 43
2.6.1.3 MODIFICAÇÃO DA QUÍMICA SUPERFICIAL DE MATERIAS CARBONÁCEOS POR DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTOS 45
2.6.1.4 SUSPENSÕES CONTENDO GRAFITE 48
2.6.2 COMPÓSITOS COM GRAFITE 50
MATERIAL E MÉTODOS 56
3.1 REAGENTES 56
3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL 57
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GRAFITE 59
3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR) 59
3.3.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIO X (XPS OU ESCA) 60
3.3.3 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL 60
3.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 61
3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 61
3.3.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GRAFITE 61
3.4 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO POLIESTIRENO/GRAFITE 62
3.5 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO 64
3.6 TRATAMENTO DO GRAFITE 66
3.6.1 TRATAMENTO TÉRMICO 66
3.6.2 TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2) 67
3.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PS/GRAFITE 68
3.7.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA 68
3.7.2 MASSA MOLAR-CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (GPC OU SEC) 70
3.7.3 ESTABILIDADE TÉRMICA - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) 72
3.7.4 PERCENTUAL DE GRAFITE INCORPORADO À MATRIZ POLIMÉRICA 72
CAPÍTULO IV 73
RESULTADOS E DISCUSSÃO 73
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE 74
4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR) 74
4.1.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIO X (XPS OU ESCA) 75
4.1.3 ÁREA SUPERFICIAL 77

4.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 79
4.1.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL (MEV) 80
4.2 INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE GRAFITE NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO 81
4.3 INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE GRAFITE NA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP) 87
4.4 INFLUÊNCIA DA QUÍMICA SUPERFICIAL DO GRAFITE NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO 89
4.5 INFLUÊNCIA DO TIPO DE INICIADOR NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO EM PRESENÇA DE GRAFITE 95
4.6 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP) 100
4.6.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ADIÇÃO DO ESTABILIZANTE NA DTP DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE 101
4.6.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ESTABILIZANTE NA DTP DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE 103
4.6.3 INFLUÊNCIA DA FREQÜÊNCIA DE AGITAÇÃO (N) NA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE 106
4.6.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR NA DTP DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE 109
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE 112
4.7.1 MASSA MOLAR 113
4.7.2 ESTABILIDADE TÉRMICA 118
4.7.3 PERCENTUAL DE GRAFITE INCORPORADO A MATRIZ POLIMÉRICA 120
4.7.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE 122
CAPÍTULO V 125
CONCLUSÕES E SUGESTÕES 125
REFERÊNCIAS 129

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a produção de polímeros tem crescido bastante, em número e diversidade de materiais, fazendo com que estes sejam aplicados nas mais diversas áreas, desde o simples uso na fabricação de embalagens até aplicações específicas, como na confecção de tecidos, peças automotivas, na construção civil, o que tem justificado a intensa pesquisa no desenvolvimento de novos materiais e processos de síntese (CANCELIER, 2004).

Neste contexto, os compósitos de matriz polimérica surgem como uma alternativa para a obtenção de materiais com propriedades especiais que não poderiam ser obtidas quando apenas um dos componentes é usado (MANO, 1985).

Em função disso, vários trabalhos de pesquisa nesta área estão sendo realizados, enfocando não somente o uso de diferentes matrizes poliméricas ou cargas, mas também com intuito de estudar processos alternativos para obtenção destes materiais. Nesta busca constante por novas técnicas de síntese, os processos de polimerização despontam como uma solução viável para produção de compósitos do tipo poliestireno (PS)/grafite, onde propriedades do material como por exemplo, a condutividade térmica podem ser modificadas a partir da incorporação de grafite a matriz polimérica.

Cabe ressaltar, que atualmente existem vários processos utilizados na síntese de polímeros. Entretanto, no caso do poliestireno expansível um processo destaca-se em especial, a polimerização em suspensão, que apesar de ser o mais antigo, ainda é bastante usado, por ser este de domínio público, e adequado, inclusive, para produção em pequena escala.

Neste tipo de processo, o monômero e o iniciador são dispersos em um meio contínuo, geralmente água. A dispersão é mantida através da agitação intensa e do uso

de estabilizantes, também conhecidos como agentes de suspensão (YUAN *et al.*, 1991). Ao final da etapa de polimerização o produto é obtido na forma de partículas. Portanto, a incorporação do grafite deve ser realizada durante a síntese do polímero, de modo a garantir uma boa incorporação deste na matriz polimérica. O uso deste tipo de processo para síntese de materiais compósitos é bastante inovador, tendo em vista que a maioria dos processos utilizados consiste na extrusão, injeção, polimerização em massa ou mesmo na mistura do polímero fundido com a carga de grafite.

Logo, este trabalho tem como intuito mostrar que a técnica de polimerização em suspensão pode ser utilizada de forma prática na obtenção do compósito de poliestireno/grafite.

Paralelamente, também será realizada a reciclagem de poliestireno expansível (EPS) através da incorporação de partículas de EPS com tamanho de partícula inferior a 400μm, as quais são conhecidas industrialmente como “finos”, e que não apresentam aplicação direta, necessitando de reprocessamento para agregação de valor (MASCIOLLI, 2001). A utilização destas partículas como carga na reação implicará na redução da quantidade de monômero, o que resultará na redução dos custos de produção do material.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo da síntese e caracterização do compósito de poliestireno/grafite produzido através do processo de polimerização em suspensão do estireno, visando à obtenção de um material com propriedades térmicas diferenciadas.

Especificamente pretendeu-se:

a. Caracterizar as amostras de grafite utilizadas neste trabalho através das análises: espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X

(XPS ou ESCA), adsorção de nitrogênio (isoterma BET, área superficial, análise de microporosidade), composição química (método de Boehm), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo a formar uma base de conhecimento sobre as principais características do grafite utilizado como carga na reação possibilitando assim, o esclarecimentos dos possíveis mecanismos envolvidos no processo de obtenção do material;

b. Avaliar a influência da incorporação de diferentes percentuais de grafite na cinética da reação e na Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP);

c. Estudar a influência das características superficiais na cinética da reação de polimerização em suspensão do estireno na presença de grafite submetidos a diferentes tipos de tratamentos (térmico e químico);

d. Avaliar o efeito do tipo de iniciador na cinética da reação e na incorporação de grafite na matriz polimérica durante o processo de polimerização em suspensão;

e. Fornecer uma nova rota para a obtenção do compósito PS/Grafite, no diz respeito à utilização de diferentes compostos químicos na etapa de iniciação da reação;

f. Avaliar o comportamento da DTP em função dos parâmetros de processo, tais como agitação, concentração e tempo de adição do agente estabilizante, concentração de iniciador e percentual de poliestireno reciclado na carga da reação para o iniciador bifuncional L256;

g.Caracterizar o compósito de poliestireno/grafite utilizando as técnicas de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), análise granulométrica (peneiramento), estabilidade térmica (análise termogravimétrica - TGA), percentual de grafite incorporado, difração de raios X (DRX).

Para melhor compreensão do presente trabalho o mesmo foi dividido em cinco capítulos, sendo apresentado a seguir um breve resumo de cada um destes.

O Capítulo I traz a introdução e os objetivos propostos, enquanto que o capítulo II é dedicado à revisão bibliográfica, onde serão apresentados aspectos referentes ao processo de polimerização em suspensão do estireno, tendo em vista que este será utilizado na síntese do compósito de poliestireno/grafite. Também nesse

capítulo são descritas as principais propriedades e características do grafite. O capítulo III contém a descrição dos materiais e da metodologia adotada durante a realização dos experimentos. No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Para finalizar, no capítulo V, são relatas as principais conclusões, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão detalhada a respeito dos sistemas de polimerização em suspensão, tendo em vista que este será o processo utilizado na síntese do compósito de Poliestireno/Grafite. No decorrer do capítulo, serão também enfatizados alguns aspectos referentes às propriedades do grafite e dos compósitos a base de polímero/grafite.

2.1 ASPECTOS GERAIS ACERCA DA POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO

A primeira referência ao trabalho com estireno que se tem conhecimento pode ser atribuída ao isolamento de certas resinas derivadas de árvores, que quando destiladas em água, geravam um material oleoso de odor desagradável e que continha, em sua composição, a mesma razão entre carbono e hidrogênio apresentada pelo benzeno. É comum, no entanto, creditar a Bonastre (1831) o primeiro isolamento do monômero de estireno (BISHOP, 1971).

Entretanto, foi somente em 1839, que E. Simon divulgou seus primeiros estudos sobre a polimerização do monômero de estireno, onde relatou a transformação deste num material que apresentava um maior ordenamento, o qual foi interpretado por ele como sendo um óxido de estireno.

Outros investigadores como D' Arcet (1837), G. J. Mulder (1839), G. H. Gerhardt (1841), A. Glenard e C. H. Boudault (1844) conseguiram isolar o estireno a

partir de vários ingredientes como cânfora (*cássia oil*) e de uma resina conhecida como “sangue de dragão”.

Em 1845 dois químicos ingleses, Hoffman e Blyth, aqueceram estireno em tubos selados de vidro até 200°C e obtiveram um material sólido, o qual chamaram de metaestireno.

Algum tempo depois, F. E. Matthews patenteou um método de polimerização do estireno por processos térmicos e catalíticos, que geravam uma substância útil para a produção de artefatos que eram anteriormente feitos em madeira, borracha e vidro.

Entretanto, devido ao estireno ser altamente reativo, as operações de estocagem, refino e purificação eram, na época, muito difíceis. Em 1922, Moureau e Dufraisse descobriram que derivados de aminas aromáticas e fenóis retardavam a polimerização do estireno. Essa grande descoberta contribuiu de forma marcante para o aumento de quantidade disponível no mercado.

Do início dos anos 20, até meados da década de 30, ainda não se conseguia produzir poliestireno com a resistência mecânica desejada, pois após uma semana ou duas de uso as peças apresentavam pequenas rachaduras e podiam ser quebradas sob pouca pressão.

Então, em 1937 a Dow Chemicals Company introduziu um poliestireno de uso doméstico chamado Styron. Na produção deste material era usado o mesmo processo de pirólise catalítica, mas, devido às inovações nos processos de destilação e à possibilidade de uso de inibidores, o produto obtido era passível de ser comercializado. A Monsanto Chemical Company e a Bakelite Company seguiram o mesmo caminho, suprindo o mercado de plásticos com poliestireno, contudo, em 1932, apenas eram produzidos em torno de 90.000 kg de poliestireno. O grande impulso para a produção aconteceu devido ao aumento da demanda durante a segunda guerra mundial, atingindo a cifra de 32 mil toneladas, levando a um aumento de aproximadamente 250 vezes (GONÇALVES, 2003; SCHLISCHTING, 2003).

À medida que as técnicas de produção avançavam, alguns métodos de obtenção passaram a despontar como técnicas vantajosas para o preparo de poliestireno. Sob o ponto de vista econômico junto com os avanços nas técnicas de obtenção, vieram as

descobertas dos reais mecanismos das reações e do domínio das variáveis do processo tais como: temperatura, tempo de reação entre outras.

De acordo com Bishop (1971), o poliestireno expansível tem origem relativamente recente e a detentora da tecnologia era a Empresa Alemã Badische Anilin und Soda Fabrik, BASF, sendo que este foi primeiramente produzido na Grã-Bretanha em 1943 e foi introduzido alguns anos depois na América pela Koppers Company LTDA em 1954. Consequentemente todos os produtos nessa época faziam uso de tecnologia licenciada da Empresa Alemã BASF.

Desde então o processo original de produção mudou muito pouco durante seus aproximadamente 45 anos de existência, sendo que as mudanças mais significativas são resultados de sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas (VILLALOBOS, 1989).

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Em um típico sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros relativamente insolúveis em água contendo iniciadores solúveis em óleo, são dispersos na fase aquosa (contínua) pela combinação de forte agitação e o uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes) (MANO, 1985; ODIAN, 1981; VILLALOBOS, 1989). Enquanto as condições de agitação mecânica são mantidas, as gotas de monômero são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, para um estado altamente viscoso (conversão entre 20 e 60%), e então para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%).

Em função dessa mudança observada na viscosidade das gotas monômero/polimero com a conversão e devido à influência de uma série de parâmetros operacionais e geométricos, como por exemplo, tipo e concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator, uma das maiores dificuldades encontradas neste tipo de sistema é o controle da distribuição do tamanho

final das partículas de polímero, particularmente nos casos onde a morfologia da partícula é uma importante característica para a aplicação do produto final.

Além disso, é importante mencionar, que as reações de polimerização em suspensão podem ser classificadas em três diferentes processos (YUAN *et al*., 1991):

I. ***Polimerização em suspensão em pérola:*** neste caso, o monômero é o solvente do polímero. As gotas de monômeros passam por um estágio viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas, quando atingem o ponto de identificação da partícula (PIP).

II. ***Polimerização em suspensão em meio precipitante:*** neste caso o monômero não é solvente do polímero. À medida que o polímero vai sendo formado, este precipita dentro de cada uma das gotas resultando na formação de um produto final em forma de pó caracterizado por grãos opacos irregulares e porosos.

III. ***Polimerização em suspensão em massa:*** Também chamada de semi-suspensão, trata-se de um processo em dois estágios, onde a mistura é inicialmente polimerizada num processo em massa (pré-polimerização). Quando a conversão atinge entre 25 e 30%, a massa reacional altamente viscosa é transferida para um reator carregado com água e estabilizante, onde a reação prossegue até que a conversão desejada seja atingida (MAHABADI *et al*., 1996).

Quando comparada a outros processos de polimerização (massa, solução e emulsão) a polimerização em suspensão apresenta como vantagens (YUAN *et al.*, 1991; MACHADO, 2000):

- Fácil remoção de calor e controle da temperatura;
- Baixa viscosidade da fase contínua;
- Baixo nível de impurezas no produto polimérico, se comparado com a polimerização em emulsão;
- Produto final na forma de partículas.

Por outro lado, as principais desvantagens são:

- Baixa produtividade para capacidade de reator, se comparada com sistemas de polimerização em massa;

- Problemas no tratamento dos efluentes líquidos (água da fase contínua);

- Adesão de polímeros nas paredes do reator, chicanas e outras superfícies em contato com a suspensão;

- Dificuldade para a produção de um copolímero de composição homogênea durante uma batelada.

As reações de polimerização em suspensão são, em sua grande maioria, realizadas em reatores do tipo batelada. Isso se deve, principalmente, às dificuldades hidrodinâmicas apresentadas pela suspensão, uma vez que as gotas sofrem alterações de viscosidade ao longo da reação, apresentando-se, ao final desta em fase sólida, e por este motivo se tem grande dificuldade no controle da coalescência e da estabilidade da suspensão, o que acaba dificultando bastante o emprego de reatores contínuos nestes processos, apesar de alguns trabalhos estarem sendo desenvolvidos neste sentido (HATATE *et al.*, 1981; BROOKS *et al.*, 1997).

Segundo Vivaldo-Lima *et al.* (1997), apesar do processo de polimerização em suspensão ter sido extensivamente estudado ao longo dos últimos 50 anos, a situação é que seu entendimento é ainda muito limitado e seu conhecimento empírico é empregado no desenvolvimento de novos materiais e nos procedimentos de *scale-up*.

2.2.1 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GOTAS EM SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados sob agitação é formada uma dispersão, na qual ocorre simultaneamente um contínuo quebramento e coalescência das gotas (CALABRESE *et al.*, 1986). A estabilidade das gotas formadas, assim como o tamanho das mesmas, depende de uma série de fatores que influenciam de alguma forma as taxas de quebramento e coalescência do sistema (YUAN *et al.*, 1991). Na

prática, o processo de formação da suspensão mais aceito assume um mecanismo de três estágios.

No primeiro estágio, ocorre à formação de uma dispersão liquído-liquído onde o monômero, juntamente com o iniciador, é disperso em pequenas gotas pela ação combinada da agitação mecânica e adição de agentes de suspensão. No estágio seguinte, à medida que a reação prossegue, a fase monomérica é sujeita às flutuações turbulentas, que forçam o seu rompimento em pequenas gotas, que assumem forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas colidem com alta freqüência e algumas destas colisões resultam em coalescência (YUAN *et al.*, 1991). Neste estágio, a viscosidade das gotas de monômero/polímero aumenta em muitas vezes, passando por diversas etapas até atingirem a forma de partículas sólidas de polímero. Após este ponto, chamado de ponto de identificação de partículas (PIP), não ocorre mais quebramento nem coalescência e o diâmetro das mesmas permanece constante, sendo este definido como o terceiro estágio (BISHOP, 1971; VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997; ODIAN, 1981; YUAN *et al.*, 1991; MIKOS *et al.*, 1986).

Como mencionado anteriormente, as cinéticas de quebramento e coalescência afetam diretamente o tamanho das gotas de monômero, e consequentemente, a distribuição de Tamanho de Partícula (DTP), e por este motivo, neste trabalho optou-se por separar a coalescência do quebramento de forma a mostrar a importância que estas duas cinéticas exercem sobre o processo de polimerização em suspensão.

2.2.1.1 COALESCÊNCIA

Numa dispersão mantida sob agitação, a taxa de coalescência das gotas pode ser acelerada ou reduzida pela turbulência, dependendo das propriedades físicas dos constituintes do sistema.

Segundo Shinnar (1961), flutuações na velocidade local aumentam a probabilidade de colisão entre as gotas e as chances de ocorrer coalescência entre duas ou mais gotas. Porém, somente um pequeno número de colisões resultará em coalescência imediata. Isto é devido à existência de um filme líquido entre as gotas em colisão, que age como um amortecedor, fazendo com que estas sofram um ricochete.

Entretanto, se a redispersão não ocorrer e as duas gotas aderirem uma à outra, o filme protetor que as separa decresce gradativamente, devido a um processo difusivo, resultando na ruptura do filme e consequentemente, na coalescência das gotas.

Por outro lado, as flutuações de velocidade turbulenta podem fornecer energia suficiente para as duas gotas, promovendo a re-separação destas antes da coalescência ter ocorrido. Este efeito pode ser acentuado se for adicionado um colóide protetor que promova o recobrimento das gotas, aumentando o tempo necessário para a drenagem do filme protetor.

Entretanto, se o tanque não é homogêneo no que se refere à agitação, é provável que os fenômenos de coalescência ocorram por dois mecanismos: coalescência pela drenagem do filme protetor ou devido à coalescência imediata pelo choque violento entre as gotas (CHURCH & SHINNAR, 1961).

2.2.1.2 QUEBRAMENTO

Segundo Pacek *et al.* (1998) em um sistema onde não ocorresse reação, após um determinado tempo seria atingido um equilíbrio dinâmico, levando a um tamanho médio de partícula estacionário. As gotas individuais não permaneceriam com o mesmo tamanho, mas ficariam sob uma cinética contínua de quebramento e coalescência. Entretanto, isto não chega a ocorrer em um sistema de polimerização em suspensão, pois a reação se completa antes que estas gotas/partículas cheguem ao equilíbrio, além disso, as cinéticas de coalescência e quebramento são alteradas ao longo da reação, conforme são modificadas as características reológicas das partículas a medida que a conversão avança (POLACCO *et al.*, 1999).

Da mesma forma que as características reológicas exercem influência sobre a cinética de quebramento as condições de agitação, ou seja, as flutuações de velocidade turbulenta também afetarão a dispersão de diversas maneiras (SHINNAR, 1961):

I. Nas regiões de alto cisalhamento, perto do impelidor, as gotas sofrem quebramento;

II. As gotas se quebram devido a variações de pressão ao longo da sua superfície;

III. A coalescência pode ser acelerada (aumentando o número de colisões) ou desacelerada (promovendo a re-separação) pelo fluxo turbulento.

Numa dispersão, estes três processos ocorrem simultaneamente, sendo que os dois últimos ocorrem numa microescala de turbulência, e o tamanho da gota é determinado pelo que acontece no pequeno volume de fluído ao seu redor. Neste pequeno volume, a gota está exposta às forças inerciais devido às flutuações da velocidade turbulenta e às forças viscosas de cisalhamento. No entanto, se a deformação é grande, as gotas se tornam instáveis e rompem-se em dois ou mais fragmentos. Para que esta instabilidade seja alcançada, é necessário que a energia cinética da oscilação seja grande o suficiente para promover o ganho na energia superficial devido ao quebramento (NARSIMHAN *et al.*, 1979).

Entretanto, em um vaso agitado, o quebramento é confinado em uma pequena região muito próxima ao agitador, uma vez que a turbulência perto deste pode apresentar valores muito maiores que no fundo ou no topo do reator. Fora desta região, ou seja, na zona de relaxamento, ocorre não somente a coalescência, mas também a recirculação das gotas novamente para a região do agitador (zona de quebramento). Uma gota deformada pode relaxar na zona de circulação apenas parcialmente e entrar na zona do agitador em um estado deformado. Este processo pode continuar por muitos ciclos antes que a gota finalmente se quebre.

Segundo Church & Shinnar (1961) e Narsimhan *et al.* (1979) o mecanismo de quebramento da partícula não ocorre de forma binária e de uma única vez, mas por um processo de erosão da gota, formando inúmeros fragmentos de pequeno tamanho, o que explicaria o surgimento de bimodalidades na distribuição de tamanho das partículas observado por diversos autores.

2.2.2 CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

Considerando-se que a reação de formação do poliestireno será o foco de estudo deste trabalho, o esquema básico para a polimerização deste produto via radical livre é apresentado a seguir, para ambos os iniciadores utilizados na síntese do compósito de Poliestireno/Grafite. Inicialmente será apresentado o mecanismo reacional para o iniciador monofuncional, e na seqüência, para o iniciador bifuncional.

2.2.2.1 MECANISMO DE REAÇÃO PARA O INICIADOR MONOFUNCIONAL

A classificação dos polímeros quanto ao método de preparação, segundo a IUPAC (*International Unian of Pure and Applied Chemistry*) classifica o poliestireno como um polímero de adição que apresenta crescimento em cadeia. As reações de polimerização em cadeia são compostas basicamente por três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, as quais apresentam velocidades e mecanismos distintos, que serão mostrados detalhadamente a seguir, pelas Equações (2.1) a (2.8).

A primeira etapa do mecanismo reacional, a qual recebe o nome de iniciação química, consiste em duas reações, onde a primeira envolve a dissociação homolítica de uma molécula de iniciador em um par de radicais ativos (Equação 2.1),

$$I \xrightarrow{k_d} 2R \tag{2.1}$$

Enquanto que a segunda etapa se caracteriza pela adição do radical ativo, a molécula de monômero, levando à formação de um radical primário P_1, como mostra a Equação 2.2.

$$R + M \xrightarrow{k_i} P_1 \tag{2.2}$$

Onde:

k_d : Constante da taxa de dissociação;

k_i : Constante da taxa de iniciação química;

I : Molécula iniciador;

M: Molécula de monômero;

R: Radical ativo;

P_1: Espécie iniciadora de cadeia.

A iniciação também pode se dar somente pela ação de calor (iniciação térmica). Neste caso, têm-se a geração do radical ativo no monômero, (Equação 2.3).

$$3M \xrightarrow{k_{it}} 2P_1 \qquad (2.3)$$

Onde:

k_{it} : Constante da taxa de inicialização térmica.

Porém, no caso da polimerização do estireno, o mecanismo da iniciação térmica pode ser desprezado para temperaturas do meio reacional inferior a 100°C.

A seguir, na etapa de propagação, o crescimento da espécie iniciadora da cadeia (P_1), ocorre através de adições sucessivas de uma nova molécula de monômero ao radical formado na etapa anterior (Equação 2.4).

$$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \qquad (n \geq 2) \qquad (2.4)$$

Onde:

k_P *:* Constante da taxa de propagação;

P_n e P_{n+1}: Polímero “vivo” com respectivamente; *n ou n+1* unidades de repetição em sua cadeia.

Durante a etapa de propagação, para cada uma das reações que correm, associa-se uma taxa de reação diferente, pois macromoléculas com diferentes comprimentos de cadeia apresentam diferentes reatividades. Porém, constata-se que todas convergem rapidamente a um mesmo valor k_p, à medida que o tamanho das cadeias cresce (ODIAN, 1981).

É importante mencionar que durante o processo de polimerização via radicais livres é possível se ter a transferência do radical livre presente em uma cadeia em crescimento para outras espécies químicas, como monômero e o solvente, por exemplo.

Na transferência do radical ao monômero, uma cadeia de polímero “vivo” (representa o radical ativo, capaz de iniciar uma cadeia polimérica ou propagar uma cadeia já iniciada) transfere seu radical para uma unidade monomérica (Equação 2.5), resultando na formação de uma cadeia polimérica “morta” D_n (que representa o radical que já foi desativado, e não mais irá reagir dentro do sistema).

$$P_n + M \xrightarrow{k_{trm}} D_n + M \tag{2.5}$$

Onde:

k_{trm}: constante da taxa de transferência de cadeia ao monômero.

Também pode ocorrer a transferência do radical ao solvente, conforme pode ser observado na Equação 2.6, cuja interpretação é semelhante à transferência de cadeia ao monômero.

$$P_n + S \xrightarrow{k_{trs}} D_n + S \tag{2.6}$$

Onde:

S: Molécula de solvente

k_{trs}: constante da taxa de transferência de cadeia ao solvente.

Como no caso da polimerização em suspensão em pérola não são adicionados solventes, esta etapa da cinética pode, portanto, ser desprezada.

No entanto, em determinado momento, o crescimento da cadeia polimérica é interrompido (terminação), devido ao consumo do centro ativo (radical), que pode ocorrer de duas maneiras, por combinação, segundo a Equação (2.7) ou por desproporcionamento como mostra a Equação (2.8).

$$P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m} \qquad (n,m \geq 2) \tag{2.7}$$

$$P_n + P_m \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m \tag{2.8}$$

Onde:

P_n , P_m : Cadeias poliméricas ativas de tamanho n e m, respectivamente;

D_n, D_m *e* D_{m+n} : cadeia polimérica “morta” de tamanho n, m e n+m, respectivamente;

k_{tc} : Constante da taxa de terminação por combinação;

k_{td} : Constante da taxa de terminação por desproporcionamento.

Contudo, 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 de estireno a terminação por combinação é predominante.

Além disso, na maioria dos trabalhos sobre reações de polimerização em suspensão que podem ser encontrados na literatura, admite-se que a cinética da reação é semelhante à da polimerização em massa (BILLMEYER, 1984). Ou seja, considera-

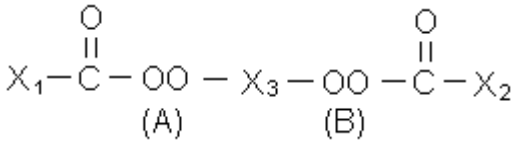
se que cada gota de monômero se comporta como um mini-reator em massa e o comportamento global do reator é o somatório do comportamento de cada gotícula em suspensão (BIESENBERGER & SEBASTIAN, 1983; BILLMEYER, 1984; MANO, 1985; KIM & CHOI, 1989, DOWDING & VINCENT, 2000).

2.2.2.2 MECANISMO DE REAÇÃO PARA O INICIADOR BIFUNCIONAL

Para sistemas com iniciadores bifuncionais, além das espécies poliméricas "vivas" e "mortas", têm-se as espécies "temporariamente inativas". Ou seja, como agora o iniciador é do tipo bifuncional, cada molécula de iniciador pode sofrer quebra da estrutura em dois pontos. Portanto, o termo radical "temporariamente inativo" aplica-se aos radicais que sofreram a quebra de um grupo ativo, enquanto que, o segundo grupo ativo ainda não sofreu decomposição, podendo vir a ser ativado durante o curso da polimerização (ARIOLI, 2004).

No entanto, para que possamos compreender melhor o mecanismo reacional da polimerização do estireno via radicais livres utilizando iniciadores bifuncionais serão apresentadas a seguir, as principais etapas envolvidas.

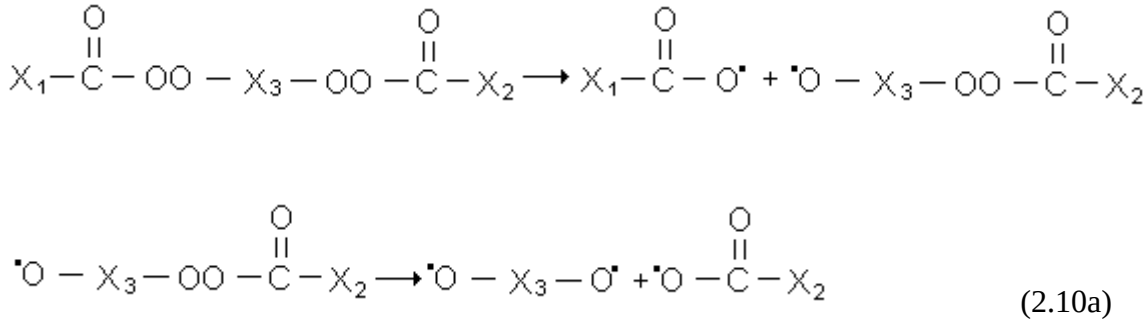
Inicialmente, vamos considerar que o iniciador bifuncional, apresenta a seguinte estrutura química, apresentada na Equação 2.9.



(2.9)

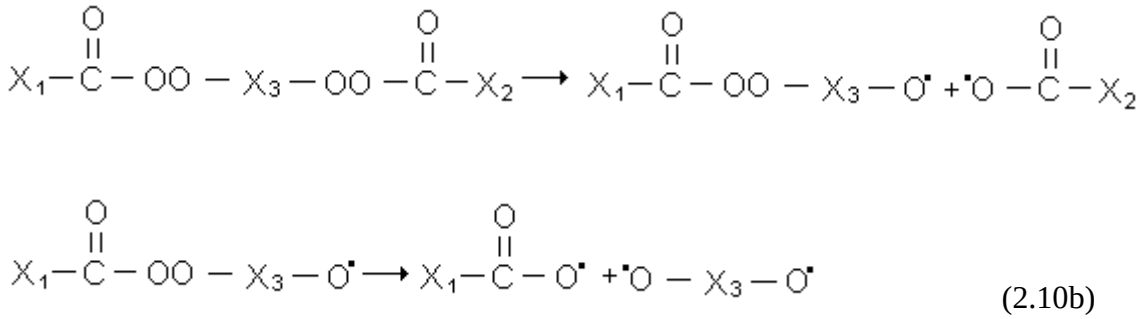
Onde: X_1, X_2 e X_3 são hidrocarbonetos ligantes e (A) e (B) os grupos que fornecerão os radicais livres ao sistema.

A decomposição deste iniciador pode seguir dois caminhos distintos, conforme pode ser visto nas Equações (2.10a) e (2.10b):



(2.10a)

ou



(2.10b)

Resumidamente, nas expressões (2.11) a (2.14) temos:

$$I \xrightarrow{k_{d_A}} R_B + R \tag{2.11}$$

$$I \xrightarrow{k_{d_B}} R_A + R' \tag{2.12}$$

$$R_A \xrightarrow{k_{d_A}} R + \tilde{R} \tag{2.13}$$

$$R_B \xrightarrow{k_{d_B}} \tilde{R} + R' \tag{2.14}$$

Onde:

I : iniciador bifuncional;

R_A, R_B, R', $\tilde{R}$ e R: radicais primários provenientes da decomposição do iniciador bifuncional que iniciarão as cadeias poliméricas;

k_{d_A}, k_{d_B} : constantes cinéticas de decomposição do iniciador bifuncional.

Na etapa de iniciação química representada através das Equações (2.15) a (2.19), os radicais primários provenientes da decomposição do iniciador reagem com uma molécula de monômero, produzindo diferentes espécies iniciadoras de cadeia que podem apresentar ou não em sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos.

$$R + M \xrightarrow{k_{iq}} P_1^* \tag{2.15}$$

$$R' + M \xrightarrow{k_{iq}} P_1^* \tag{2.16}$$

$$R_A + M \xrightarrow{k_{iq}} Q_1 \tag{2.17}$$

$$R_B + M \xrightarrow{k_{iq}} S_1 \tag{2.18}$$

$$\tilde{R} + M \xrightarrow{k_{iq}} T_1 \tag{2.19}$$

Onde:

M : monômero;

P_1^*: polímero ‘vivo’ que não apresenta na sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos;

Q_1: polímero ‘vivo’ que apresenta na sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos (A);

S_1 : polímero ‘vivo’ que apresenta na sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos (B);

T_1: polímero ‘vivo’ com dois radicais;

k_{iq} : constante cinética de iniciação química;

Como pode ser visto nas equações (2.15) à (2.19) algumas espécies poliméricas apresentam grupos peróxidos não decompostos em sua cadeia, logo, novas reações de re-iniciação adicionais irão ocorrer, como mostrado nas Equações (2.20) a (2.27):

$$Q_n \xrightarrow{k_{d_A}} R + T_n \qquad (n \geq 1) \tag{2.20}$$

$$S_n \xrightarrow{k_{d_B}} R^{'} + T_n \qquad (n \geq 1) \tag{2.21}$$

$$U_n \xrightarrow{k_{d_A}} R + P_n \qquad (n \geq 2) \tag{2.22}$$

$$V_n \xrightarrow{k_{d_B}} R^{'} + P_n \qquad (n \geq 2) \tag{2.23}$$

$$W_n \xrightarrow{k_{d_B}} R^{'} + Q_n \qquad (n \geq 2) \tag{2.24}$$

$$W_n \xrightarrow{k_{d_A}} R + S_n \qquad (n \geq 2) \tag{2.25}$$

$$U^{'}{}_n \xrightarrow{2k_{d_A}} R + Q_n \qquad (n \geq 2) \tag{2.26}$$

$$V^{'}{}_n \xrightarrow{2k_{d_B}} R^{'} + S_n \qquad (n \geq 2) \tag{2.27}$$

Onde:

$P_n^{'}$: polímero ‘vivo’ que não apresenta em sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos;

Q_n: polímero ‘vivo’ que apresenta na sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos (A);

S_n: polímero ‘vivo’ que apresenta na sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos (B);

T_n: polímero ‘vivo’ com dois radicais;

U_n: polímero ‘inativo’ que apresenta na sua estrutura um grupo peróxido não-decomposto (A);

V_n: polímero ‘inativo’ que apresenta na sua estrutura um grupo peróxido não-decomposto (B);

W_n: polímero ‘inativo’ que apresenta em sua estrutura dois grupos peróxidos não-decompostos (A) e (B);

U'_n: polímero ‘inativo’ que apresenta em sua estrutura dois grupos peróxidos não-decompostos (A);

V'_n: polímero ‘inativo’ que apresenta em sua estrutura dois grupos peróxidos não-decompostos (B);

Já etapa de iniciação térmica é representada genericamente pela Equação (2.3), apresentada anteriormente no item 2.2.2.1.

Após a etapa de iniciação ocorre a etapa de propagação, cujas reações envolvidas que são representadas através das Equações (2.28) a (2.31):

$$P_n' + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}' \qquad (n \geq 1) \tag{2.28}$$

$$Q_n + M \xrightarrow{k_p} Q_{n+1} \qquad (n \geq 1) \tag{2.29}$$

$$S_n + M \xrightarrow{k_p} S_{n+1} \qquad (n \geq 1) \tag{2.30}$$

$$T_n + M \xrightarrow{2k_p} T_{n+1} \qquad (n \geq 1) \tag{2.31}$$

Onde:

k_p: constante cinética para a etapa de propagação.

No caso do estireno, considera-se ainda como reação integrante do seu mecanismo as reações de transferência de cadeia, que podem ser representadas através das Equações (2.32) a (2.35):

$$P_n' + M \xrightarrow{k_{tm}} D_n + P_1^* \qquad (n \geq 1) \tag{2.32}$$

$$Q_n + M \xrightarrow{k_{tm}} U_n + P_1^* \qquad (n \geq 1) \tag{2.33}$$

$$S_n + M \xrightarrow{k_{tm}} V_n + P_1^* \qquad (n \geq 1) \tag{2.34}$$

$$T_n + M \xrightarrow{2k_{tm}} P_n' + P_1^* \qquad (n \geq 1) \tag{2.35}$$

Onde:

D_n: polímero ‘morto’ que não apresenta em sua estrutura grupos peróxidos não-decompostos;

k_{tm}: constante cinética para transferência de cadeia.

E por fim, as reações de terminação por combinação, que são expressas através das Equações (2.36) a (2.45):

$$P_n' + P_m \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.36}$$

$$P_n' + Q_m \xrightarrow{k_{tc}} U_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.37}$$

$$P_n' + S_m \xrightarrow{k_{tc}} V_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.38}$$

$$P_n' + T_m \xrightarrow{2k_{tc}} P_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.39}$$

$$Q_n + Q_m \xrightarrow{k_{tc}} U'_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.40}$$

$$Q_n + S_m \xrightarrow{k_{tc}} W_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.41}$$

$$Q_n + T_m \xrightarrow{2k_{tc}} Q_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.42}$$

$$S_n + S_m \xrightarrow{k_{tc}} V'_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.43}$$

$$S_n + T_m \xrightarrow{2k_{tc}} S_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.44}$$

$$T_n + T_m \xrightarrow{4k_{tc}} T_{n+m} \qquad (n,m \geq 1) \tag{2.45}$$

Onde:

k_{tc}: constante cinética para terminação por combinação.

É importante salientar ainda que em um processo de polimerização as taxas de reação descritas acima estão sujeitas, em algum momento, a limitações relacionadas à difusão das espécies químicas no meio e, portanto, estas devem ser levadas em conta no desenvolvimento de modelos cinéticos e simulações computacionais.

A seguir, serão apresentados os principais fenômenos cinéticos que ocorrem na reação de polimerização do poliestireno em suspensão. Estes fenômenos afetam principalmente as taxas de terminação e propagação, exercendo desta forma influência direta sobre a conversão de monômero, além de influenciar a curva de distribuição de pesos moleculares, afetando a qualidade do produto final.

2.2.3 FENÔMENOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO RELACIONADOS À DIFUSÃO

2.2.3.1 EFEITO GAIOLA (*CAGE EFFECT*)

Esse efeito está relacionado à eficiência do iniciador utilizado na reação de polimerização. Na comparação da quantidade de iniciador que se decompôs durante a reação frente àquela que efetivamente deu início à formação das cadeias poliméricas, observa-se que nem todos os radicais liberados, passíveis de reagirem, iniciam a formação de uma cadeia. Isso ocorre pela existência de reações paralelas no sistema, antes mesmo da formação da cadeia polimérica.

Na decomposição, a molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos e, por alguns instantes, antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais podem se recombinar, formando novamente a molécula de iniciador que os originou, ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si, formando uma molécula estável, incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda, estes radicais podem reagir com moléculas de monômero ou, simplesmente, se difundir para fora da gaiola (GONÇALVES, 2003).

Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou ainda reagir com um radical primário, também o desativando. Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical formar uma nova cadeia polimérica é muito maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que o desativem, devido a enorme quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer outra espécie (GONÇALVES, 2003).

2.1.3.2 EFEITO GEL *(GEL EFFECT)*

Durante a reação de polimerização ocorre o aumento da viscosidade da mistura reacional, o que incorre na redução da mobilidade das macrocadeias ativas, diminuindo a taxa de terminação dos radicais livres intermediários e tornando essa etapa controlada pela difusão molecular (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983).

Segundo Chiu *et al.* (1983), o processo de terminação é constituído de três etapas. Na primeira etapa, dois radicais poliméricos, separados no espaço, se movem um em direção ao outro por difusão translacional. Depois, através de um processo de orientação conformacional, denominado difusão segmental, as extremidades das cadeias se aproximam para então reagirem e formarem uma molécula de polímero não reativo. Na fase inicial da reação, a baixas conversões, o processo de terminação bimolecular é controlado pela difusão segmental e pela reação química que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento.

Entretanto, à medida que a reação prossegue, os radicais poliméricos presentes no meio reacional aumentam em número e tamanho, provocando o aumento da viscosidade do meio, dificultando o processo de difusão translacional, que neste momento, passa a controlar o processo de terminação bimolecular.

Esse fenômeno é também conhecido como Efeito Trommsdorff ou, ainda, Efeito Norrish-Smith ou, simplesmente, Efeito Gel. Para não incorrer em erros grosseiros, se faz necessária a inclusão do decréscimo da taxa de terminação decorrente do efeito gel nos modelos matemáticos que descrevem os sistemas de polimerização do estireno.

2.2.3.3 EFEITO VÍTREO (*GLASS EFFECT*)

Em polimerizações cuja temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), 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 T_g da mistura será igual à

temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (*glassy state*). Neste momento, devido ao fato das cadeias poliméricas estarem emaranhadas, a mobilidade das moléculas de monômero e de radicais poliméricos torna-se prejudicada e a taxa de propagação cai acentuadamente (MARTEN e HAMIELEC, 1982; TEFERA *et al*., 1996). Consequentemente, as cadeias ainda ativas passam a sofrer terminação por difusão reacional, também conhecida por terminação residual, sendo que neste caso os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação.

2.3 ESTABILIZANTES E SUA FUNÇÃO NA FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO

Os estabilizantes, também chamados de agentes de suspensão são fatores chave no processo de polimerização em suspensão, principalmente em duas etapas 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 uma coalescência catastrófica, o que pode levar a formação de uma massa única (TADROS, 1987; VIVALDO-LIMA *et al*., 1997; MACHADO, 2000) e a perda da suspensão.

Entretanto, para se obter suspensões estáveis, é necessário que as forças repulsivas entre as partículas excedam as forças atrativas. Neste caso, as forças repulsivas podem ser originadas através de três mecanismos: do desenvolvimento de cargas elétricas na gota, em decorrência da interação da sua superfície com o meio aquoso (estabilização eletrostática); da absorção superficial de polímeros de cadeias longas, que dificultam a aproximação das gotas por impedimento estérico (estabilização estérica); ou ainda podem ser resultantes 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 (MUNZER & TRANNSDORFF, 1977).

No processo de polimerização em suspensão, sistema utilizado neste estudo, os estabilizantes poliméricos hidrossolúveis não-iônicos, os quais serão são usados como agentes de suspensão no presente trabalho, produzem a estabilização do sistema através do mecanismo de estabilização estérica (MUNZER & TRANNSDORFF, 1977). Neste tipo de mecanismo ocorre adsorção de moléculas poliméricas (estabilizante) sobre a superfície das gotas da fase dispersa, formando uma espécie de colóide protetor ao redor destas, sendo que a parcela apolar da molécula é adsorvida (adsorção física) pela gota e a parcela polar fica em contato com a fase aquosa (TADROS, 1987; VILLALOBOS, 1989).

As gotas então, são envolvidas por um filme protetor e ficam impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de Van der Waals, e deste modo à suspensão permanece estável.

Machado (2000) estudou a eficiência dos estabilizantes na formação e recuperação da suspensão nas reações de polimerização do estireno. Para tal, foram testados quatro diferentes estabilizantes: Poli(Álcool vinílico) (PVA), Poli(pirrolidona vinílica) (PVP K-90), a combinação de Fosfato tricálcio (TCP) e dodecil benzeno sulfonato de sódio (TCP/DBSS) e Fosfato de cálcio grafitizado em uma matriz do Poliestireno Sulfonado (PES). Para a análise, este considerou a recuperação de uma suspensão após ocorrer a separação de fases (YUAN *et al*., 1991). De acordo com os resultados obtidos todos os estabilizantes testados foram capazes de recuperar e manter a suspensão, porém o PVA e PVP (K-90) mostraram-se mais eficientes que os demais, necessitando de uma menor concentração para que o objetivo proposto fosse atingido.

Entretanto, é importante salientar, que a seleção de um estabilizante adequado para uso em reação de polimerização deve ser realizada de acordo com a experiência do formulador (BAUMANN *et al*., 1997). Porém, em caso de instabilidade, o mesmo deve ser capaz de recuperar de forma rápida e eficiente a estabilidade da suspensão. Outra característica importante na utilização de um estabilizante, é que este deve ser totalmente insolúvel na fase monomérica, (Hórax *et al*.,1981), caso apresente

solubilidade, estes podem provocar alterações na morfologia das partículas do polímero.

2.3.1 EFEITOS DA AGITAÇÃO E ADIÇÃO DE ESTABILIZANTES NA FORMAÇÃO E MANUTENÇÃO DE UMA SUSPENSÃO

Chatzi & Kiparissides (1994) estudaram a distribuição dos tamanhos das gotas do cloreto de n-butila disperso em água, com fração volumétrica de 0,5 e estabilizado com diversos tipos de PVA e diferentes condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que, mantendo-se a concentração de estabilizante constante, o aumento da agitação favorece a formação de pequenas gotas e estreitamento da curva de distribuição de tamanho de partícula e, ainda, o surgimento de bimodalidades. Este fenômeno é devido aos efeitos de turbulência na superfície das gotas, fazendo com que estas se quebrem em pequenos pedaços. Este quebramento não ocorre em uma única etapa, mas aos poucos, causando a erosão da gota.

Tanaka (1985) mediu a variação do diâmetro das gotas nas vizinhanças do impelidor e em outras regiões de um tanque agitado equipado com chicanas. O sistema utilizado consistiu de água deionizada, como meio contínuo, e uma mistura de 4,6:1 de benzeno e tetracloreto de carbono, contendo 0,05% (em peso) de cloreto de sebacil, compondo uma fração volumétrica da fase dispersa de 10%. O sistema foi submetido à agitação e após 10 a 20 minutos, a agitação foi repentinamente interrompida e amostras da dispersão foram retiradas em vários pontos do reator. As análises de distribuição de tamanho mostraram que estes são maiores na região de circulação do que na região do impelidor. Esta diferença aumenta com a freqüência de agitação, enquanto os tamanhos diminuíram. Isto ocorre porque em condições turbulentas as gotas são quebradas na região do impelidor. São descarregadas desta região para a região de recirculação, onde sofrem coalescência, retornando, então, para a região do impelidor. Numa distância de aproximadamente 1/6 do diâmetro do impelidor o quebramento virtualmente não existe. A existência de uma zona de quebramento e outra de coalescência indicam que o sistema estudado não pode ser considerado homogêneo, no que diz respeito à agitação. Os autores modelaram o sistema dividindo

o tanque em duas regiões, a do impelidor e a de circulação obtendo uma boa aproximação com os dados experimentais.

Zerfa & Brooks (1996.a, b) assumiram que existe um diâmetro máximo, $d_{máx}$, acima do qual não existem gotas estáveis (controle pelo quebramento) e um diâmetro mínimo, d_{min}, abaixo do qual também não existem gotas estáveis (controle pela coalescência). A hipótese para existirem gotas com um diâmetro máximo estável assume que a energia cinética das oscilações da gota precisa ser suficiente para fornecer um ganho na energia superficial necessário para ocorrer o seu quebramento. Quando o comprimento da microescala de turbulência é maior que o diâmetro da gota, o quebramento ocorre devido às forças viscosas de cisalhamento. Partindo destas hipóteses estudaram a polimerização do cloreto de vinila, utilizando PVA e como fase contínua água, com diferentes concentrações na fase dispersa e condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que acréscimo na fração volumétrica da fase dispersa levam a um espalhamento da curva de distribuição. O crescimento das gotas é menos pronunciado para altas freqüências de agitação, pois esta afeta a dispersão aumentando o volume da região de quebramento e, conseqüentemente, diminuindo a região de coalescência.

Chatzi & Kiparissides (1992) estudaram a ocorrência de distribuições bimodais em reatores de polimerização do estireno em suspensão, sujeitos às baixas taxas de coalescência (fração volumétrica da fase dispersa de 0,01 e estabilizada com 0,1 g/l de PVA). Para todas as condições experimentais estudadas, observaram que a dispersão assume características de distribuição bimodal num pequeno intervalo de operação sob agitação. Observaram que o tempo de quebramento é muito menor que o tempo requerido para ocorrer coalescência e que este ocorre devido às forças viscosas de cisalhamento, flutuações turbulentas de pressão ou flutuações na velocidade relativa das partículas. Em relação ao quebramento devido às forças viscosas, dividiram o processo em dois estágios: no primeiro estágio, a gota alonga em gotas de fluido separadas por um filme delgado. No segundo estágio, a gota quebra formando várias gotas pequenas devido ao rompimento do filme delgado pelo qual elas estavam ligadas e somente em casos raros ocorrem quebramento em duas gotas de igual tamanho. Concluíram, também, que quando a velocidade relativa é suficiente para tornar a

partícula marginalmente instável, gotas menores são formadas pela erosão da gota maior, devido às flutuações na velocidade de circulação.

Um estudo bastante completo sobre os efeitos da concentração do poli (álcool vinílico), PVA, na distribuição de tamanho das partículas de poliestireno produzido em suspensão foi realizado por Konno *et al.* (1982). A fração volumétrica da fase dispersa foi variada de 0,1 à 0,5 e a concentração de estabilizante de 0,3 à 10 g/L. Os resultados experimentais mostraram que no estágio inicial da reação, onde a viscosidade da fase dispersa é menor que 50 cp (conversão abaixo de 30%), os tamanhos das gotas não dependem da concentração de PVA. Acima desta viscosidade, os tamanhos são influenciados pela variação da concentração do estabilizante. As curvas transientes de distribuição do tamanho das partículas revelaram uma forma bimodal à medida que a reação avança. A moda das gotas de menor tamanho permanece constante na posição enquanto que, a moda das gotas de maior tamanho move-se na direção de diâmetros maiores. O momento do surgimento da bimodalidade mostrou-se dependente da fração volumétrica da fase dispersa, sendo que para frações de 0,5, a forma bimodal pode ser observada desde o início da reação, enquanto que para frações volumétricas de 0,1, esta só ocorre a partir de viscosidade acima de 50 cp. Bimodalidades também foram observadas em situações em que ocorreram aglomerações. Em relação à variação da concentração de estabilizante, o tamanho médio das gotas foi praticamente o mesmo no estágio inicial de reação (conversões abaixo de 30%). Acima disto, o grande crescimento da viscosidade da fase dispersa promove um crescimento rápido do máximo tamanho estável da gota e, conseqüentemente, crescimento diferenciado do tamanho médio para cada concentração de estabilizante. Este fenômeno ocorre porque o filme de estabilizante adsorvido na superfície das gotas com dimensões próximas ao máximo tamanho estável se rompe devido à sua deformação, causada pela turbulência do meio.

Chatzi *et al.* (1991.a, b) utilizaram técnicas de difração a laser para obter a distribuição de tamanho transiente de sistemas dispersos em tanques agitados. Esta técnica permite medidas rápidas com pouca instrumentação e erros menores que os obtidos com técnicas fotográficas. O sistema estudado era constituído de estireno (1%) disperso em água e estabilizado com 0,1 g/L de PVA. Os resultados mostraram que a distribuição assume formas bimodais num pequeno intervalo de operação. Acréscimos

na freqüência de agitação causaram uma mudança de ambos as modas da distribuição para as regiões de menor diâmetro, pois a alta intensidade de turbulência é mais efetiva no quebramento das gotas. Acréscimos na temperatura provocaram uma redução de tamanho e estreitamento do maior modo da distribuição. À medida que a agitação diminui a contribuição da coalescência imediata também é reduzida. Este fenômeno ocorre quando a velocidade de aproximação ao longo da linha de centro das duas gotas em rota de colisão excede um valor crítico, o que é característico em situações de alta freqüência de agitação. Em condições turbulentas moderadas, a coalescência ocorre pela drenagem do filme protetor que envolve as duas gotas em contato. Consequentemente, um sistema onde a coalescência ocorre pela drenagem do filme, o tempo requerido para que isto aconteça é muito maior que o requerido para o quebramento da gota.

Pode-se perceber que, devido à complexidade de uma mistura líquido-líquido e sua dependência a um grande número de parâmetros, muitos pesquisadores preferem trabalhar com sistemas não coalescentes, isto é, com baixa fração volumétrica da fase dispersa ou ainda em sistemas sem reação química. Por isso, a maioria das correlações e modelos existentes atualmente não é realística, já que os processos industriais operam com frações volumétricas elevadas e sujeitas a presença de inúmeras impurezas com atividade superficial.

2.4 PRODUÇÃO E EXPANSÃO DO EPS CONVENCIONAL

O poliestireno é produzido em suspensão com basicamente, duas finalidades: a obtenção de poliestireno expansível (EPS) e do poliestireno de propósito geral (GPPS).

Quando o objetivo é a produção de EPS a reação é realizada em duas etapas. Inicialmente adiciona-se a água que constituirá o meio contínuo juntamente com o estabilizante em determinada concentração. A seguir, o estireno é carregado ao reator

através de seu bombeamento do tanque de armazenamento, passando por um medidor volumétrico ou mássico. De acordo com as propriedades finais desejadas, o iniciador é carregado. A reação é conduzida de acordo com as condições necessárias, sendo que durante a injeção do agente de expansão o reator é pressurizado e aquecido entre 105 a 120ºC permanecendo nesta temperatura até que ocorra a completa impregnação das pérolas pelo agente de expansão. Quando a conversão requerida é atingida, o reator é então resfriado a uma temperatura segura para descarga. Após a descarga, o produto final segue para um tanque de lavagem e, em seguida, para uma centrífuga onde ocorre a separação da água das partículas poliméricas. A seguir, as pérolas recebem aditivação superficial, de acordo com a aplicação a que se destina e, então, são armazenadas. Na Figura 2.1, pode-se observar um esquema completo da produção do PS, sendo que maiores detalhes a respeito dos processos de obtenção do EPS e GPPS podem ser encontrados em BISHOP (1971).

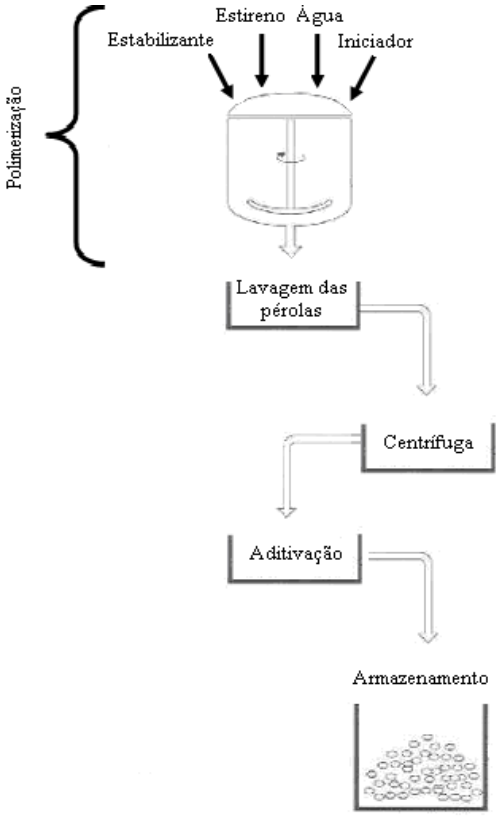


Figura 2.1: Fluxograma do processo de polimerização do estireno em suspensão.

Após a etapa de impregnação com o agente de expansão, o EPS convencional contém entre 7 e 10% de hidrocarbonetos orgânicos voláteis distribuídos de forma uniforme por toda a matriz polimérica (BILLMEYER, 1984).

No entanto, para que o agente de expansão possa expandir-se no interior da massa polimérica, é necessário que haja uma determinada diferença de pressão entre o interior e o exterior da partícula. Esta diferença de pressão surge do aumento na pressão de vapor do agente de expansão, gerada pelo aumento de temperatura durante o aquecimento das pérolas de EPS acima da temperatura de transição vítrea do material (Tg), fazendo com que a pressão do pentano aumente muito, forçando a expansão da matriz de poliestireno que se encontra em uma forma altamente viscosa.

A expansão tem como resultado a formação de uma estrutura celular poliédrica fechada e irregular; a distribuição de tamanhos é regulada entre 50 e 750 μm pelo tempo de expansão e pelo uso de agentes de nucleação, geralmente oligômeros olefínicos dissolvidos na matriz de poliestireno (CREVECOEUR *et al.*, 1999).

Da mesma forma, a utilização de agentes de expansão alternativos como a água, tem recebido bastante atenção na literatura. Segundo Crevecoeur (1997), o EPS contendo água ou WEPS (*Water Expandable Polystyrene*), pode ser utilizado para as mesmas aplicações que o EPS, que utiliza hidrocarbonetos voláteis como agente de expansão. Todavia, para que este apresente boas características de expansão e moldagem, as partículas poliméricas devem conter entre 3 e 15% em massa de água, distribuída de forma homogênea por toda a matriz polimérica, na forma de pequenas gotículas. Com a finalidade de alcançar estas características, deve-se promover uma emulsão inversa na matriz polimérica durante um estágio inicial de polimerização em massa. Esta massa viscosa, pré-polimerizada, é então suspensa em meio aquoso contendo os estabilizantes adequados, e desta forma a reação prossegue em suspensão até que a conversão desejada seja atingida.

Neves *et al.* (2002.a) verificaram a influência dos surfactantes e dos parâmetros operacionais (tipo de impelidor, freqüência de agitação e o tempo utilizado no estágio de emulsão inversa) na morfologia das partículas poliméricas de WEPS. Na faixa de valores estudado, estes verificaram que a concentração de surfactante não apresentava uma grande influência no tamanho das gotas do agente de expansão (água) nas pérolas

de poliestireno. Porém, observaram que esta propriedade é bastante afetada pelo tipo de surfactante utilizado. Segundo os autores, este efeito estaria associado a proporção entre a parte hidrofílica e lipofillica deste, que pode ser descrita pelo seu valor HLB (*Hidrofile-Lipofile Balance*) (LEAL-CALDERON & POULIN, 1999). Neste caso, verificou-se que para um menor valor HLB obtiveram-se melhores resultados, ou seja, menor diâmetro na formação das gotas de agente de expansão. Em outro trabalho, Neves *et al.* (2002.b), estudaram a influência de tais parâmetros no controle da distribuição dos tamanhos das pérolas de WEPS produzidas.

Gonçalves (2003) desenvolveu uma metodologia para a obtenção de EPS utilizando apenas água como agente de expansão. O autor utilizou técnicas de caracterização objetivando elucidar as relações entre as propriedades deste material e seu comportamento frente ao processo de expansão. Suscintamente, promoveu-se a incorporação da água nas pérolas de poliestireno para assim, promover a sua expansão. A água foi pulverizada, ou aspergida, sobre o monômero e, pela adição do surfactante, um sistema em emulsão foi formado. O produto final foi produzido em suspensão e a reação seguiu até que as gotas do monômero fossem convertidas em pérolas sólidas contendo o agente de expansão. Posteriormente, foram realizados testes em um reator de 5 litros visando à obtenção do material em maior escala. Os resultados obtidos para os testes realizados no reator de 5 litros mostraram uma boa reprodutividade quanto à incorporação de água e estrutura celular bem como para a massa molar e grau de conversão. As características relevantes do material foram determinadas: os valores de massa molar média ponderal situaram-se em torno de 165.000 g/mol, com grau de conversão em torno de 3% acima do valor máximo determinado pela legislação cabível, temperatura de transição vítrea do material foi de 78,95°C, o que pode ter favorecido, segundo o autor, a ocorrência de defeitos na estrutura celular formada na pré-expansão. Pela técnica de aspersão proposta foi possível a incorporação de 10,98% de água na matriz polimérica, o que resultou na expansão de aproximadamente 15 vezes do volume original das pérolas do polímero.

Lausberg *et al.* (2003) desenvolveram uma metodologia para a produção de polímeros estirênicos contendo água como o agente de expansão, através do processo de polimerização em suspensão do estireno na presença de um emulsificante auxiliar. O agente de suspensão utilizado consistia em uma mistura de água e de um líquido

orgânico miscível em água, não solvente do poliestireno e com ponto de ebulição abaixo de 100º C, sendo que este último tinha como funções abaixar o ponto de ebulição do agente de expansão, fazendo assim com que as partículas de polímero fossem expandidas a uma temperatura de 100 a 110º C e reduzir também a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero produzido, o que ajudaria na diminuição da temperatura de expansão. Neste estudo, a polimerização em suspensão foi realizada de duas formas: em um único estágio sem polimerização em massa precedente e em duas etapas, com a pré-polimerização do monômero até que uma conversão entre 15 a 30% fosse atingida. Em seguida a suspensão era formada pela adição da fase contínua e com o auxílio de um agente de suspensão era mantida estável até a completa polimerização. Em ambos os casos (um e dois estágios), o tamanho de partícula obtida era de 0,2 a 5 milímetros, as quais podiam ser expandidas com vapor em pré expansores convencionais. As partículas expandidas apresentavam densidades de 10 a 100 g/L podendo ser utilizadas nas mesmas aplicações do EPS convencional.

Da Costa (2006) desenvolveu uma metodologia para a obtenção de EPS utilizando em conjunto água e pentano com agentes de expansão. Com objetivo de avaliar as características do produto final três diferentes percentuais de pentano foram incorporados ao WEPS durante o processo de polimerização. A partir dos resultados obtidos verificou-se que a incorporação efetiva de pentano no material foi de aproximadamente 2,45%, 2,62% e 5,94% sendo que estes apresentavam 13,86% de água incorporada a matriz polimérica. A temperatura de transição vítrea (T_g) do material obtido foi de 66,23º C. Os valores de massa molar média ponderal situaram-se em torno de 183.000 g/gmol, e massa molar média numérica em torno de 157.000 g/gmol. Foram também determinados o diâmetro médio e distribuição do tamanho das partículas, os quais se situaram na faixa de 991 μm a 2.362 μm. O comportamento do material e as propriedades determinadas mostraram que a técnica de produção implementada foi eficaz e sugerem que o uso em conjunto de água e pentano como agentes de expansão é uma alternativa bastante viável para produção de poliestireno expansível.

2.5 POLIESTIRENO E RECICLAGEM

A viabilidade da reciclagem figura, atualmente, como uma das premissas básicas na concepção de novos materiais. A indústria e a comunidade científica têm dedicado esforços nesse sentido, desenvolvendo processos e métodos para a reciclagem dos mais diversos materiais, tratamento de efluentes, entre outros, a fim de gerar uma quantidade menor de resíduos, utilizar cada vez menos os recursos naturais não renováveis e propor alternativas de reciclagem aos materiais existentes. A população tem a sua parcela de contribuição nessa mudança de comportamento, exigindo de empresas e órgãos governamentais uma maior conscientização na preservação do meio ambiente (OLIVEIRA, 2006).

Em função dessa mudança de comportamento, nas últimas décadas a reciclagem de materiais poliméricos, mais exatamente de poliestireno, fez crescer a necessidade de se buscar metodologias viáveis para a reciclagem desses materiais, dentre as quais se podem citar a reciclagem primária, secundária e terciária (CEMPRE, 2004; CEPIS, 2004), que são definidas abaixo.

I. ***Reciclagem primária****:* corresponde à reciclagem do material pré-consumo, ainda na indústria geradora. Os resíduos destinados a essa recuperação são, em geral, produtos fora de especificação, rebarbas defeituosas, etc. São isentos de contaminação por materiais estranhos e destinam-se à fabricação de produtos de igual desempenho aos fabricados com matéria-prima virgem. A reciclagem desses materiais normalmente implica na mistura com a resina virgem, a fim de que o produto resultante tenha as características desejadas. No caso da produção de poliestireno expansível, partículas com diâmetros inferiores a 400 micrômetros não possuem aplicação direta, necessitando de reprocessamento para que possam ser utilizadas (MASCIOLI, 2001). Sendo assim, é possível considerar, então, que essa fração de partículas se constitui em um material passível de ser reciclado via reciclagem primária. Portanto, neste trabalho a reciclagem primária será utilizada como alternativa para o reaproveitamento das partículas com diâmetros inferiores a 400 micrômetros, as quais serão usadas como carga na reação de polimerização em suspensão.

II. ***Reciclagem secundária*****:** corresponde à reciclagem de produtos pós-consumo, diferindo da reciclagem primária apenas pela origem do material, o qual é proveniente, em sua maioria, de programas de coleta seletiva e do trabalho de catadores individuais ou que trabalham em regime de cooperativa. Previamente à recuperação desses polímeros, se faz necessária uma triagem para separá-los de outros materiais, tais como vidro, metal, papel, etc. e, também, para se efetuar a separação dos diferentes polímeros, a fim de facilitar o processo de reciclagem (OLIVEIRA, 2006).

III. ***Reciclagem terciária*****:** consiste na transformação de resíduos poliméricos em combustíveis e produtos químicos, através de processos termoquímicos. Um exemplo desse método de reciclagem é a pirólise que, ao contrário do processo de incineração, oferece a vantagem de gerar como produtos hidrocarbonetos leves e outros compostos de valor na indústria petroquímica (KAMINSKY, 1985). Além disso, a pirólise não necessita de aterros e gera menor quantidade de gases tóxicos do que a incineração, pois acontece na ausência de oxigênio (SONG e HYUN, 1999).

A recuperação de energia é, muitas vezes, definida como reciclagem quaternária. Porém, nesse método há a quebra de ligações moleculares, com o intuito de recuperar a energia proveniente desse rompimento. Entretanto, cabe salientar que a recuperação de energia não é uma forma de reciclagem e, portanto, não pode ser definida como um tipo quaternário de reciclagem.

Considerando o elevado poder calorífico dos materiais poliméricos, sua utilização como fonte de energia é considerada uma alternativa possível de ser implementada. Através de incineração, as cadeias poliméricas são convertidas em seus produtos de combustão. Entretanto, a presença do oxigênio na condução das reações leva à formação de compostos gasosos tóxicos, tornando-se um sério agravante do processo (KIRAN *et al.*, 2000).

No caso do poliestireno expandido (EPS) existem métodos de reciclagem e reaproveitamento desenvolvidos e em prática na atualidade. Segundo a ABRAPEX (2006), o EPS pode ser reintroduzido no processo produtivo como matéria-prima, pode ser utilizado na fabricação de concreto leve e na aeração do solo.

Estudos conduzidos por Schlischting (2003) demonstram a viabilidade da adição de EPS no processo de polimerização do estireno em suspensão como forma de reciclagem deste material. Nesse estudo, o autor avaliou a adição de EPS em percentuais de até 15% w/w na reação, em substituição à carga de monômero, com relação à distribuição de tamanho das partículas obtidas. Esse parâmetro é de interesse da indústria de transformação de plásticos no que diz respeito à aplicação do produto final. Nessa avaliação foi possível observar que a adição de poliestireno expandido na reação fornece um melhor controle da distribuição de tamanho de partículas, contribui para a redução do tempo da reação e, também, na quantidade de iniciador e de monômero utilizados. Essa constatação reflete de forma positiva sobre todos os custos envolvidos na cadeia produtiva desse polímero, contribuindo, também, para a promoção da reciclagem do EPS, causando menores impactos ambientais relativos à produção e ao consumo desse material.

Alguns anos mais tarde, Oliveira (2006) demonstrou a possibilidade da reciclagem de bandejas de alimentos pós-consumo produzidas a partir de poliestireno extrudado (XPS), através da reintrodução desse material no seu ciclo produtivo. Para tal, foi realizado um conjunto de experimentos que consistiram em reações de polimerização em suspensão do estireno com a adição de diferentes percentuais (1,0%, 2,5%, 5,0% e 10,0% w/w) de XPS. A partir dos resultados obtidos observou-se que o polímero resultante do processo apresentava as características adequadas para a aplicação desejada. A reciclagem de bandejas de alimentos pós-consumo se mostrou viável, representando uma alternativa ímpar na destinação deste tipo de resíduo.

2.6 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS

Tendo em vista que o objetivo deste trabalho é estudar a obtenção de compósitos poliméricos através do processo de polimerização em suspensão utilizando

como carga o carbono do tipo grafite, será, portanto, apresentado nesta seção uma breve revisão a respeito das principais características e propriedades deste material.

2.6.1 CARBONO

O carbono, cujo nome provém do latim *carbone,* que significa carvão, é o sexto elemento mais abundante no universo, podendo ser encontrado no sol, nas estrelas, nos cometas, na atmosfera da maioria dos planetas do sistema solar, assim como, em muitas das fontes de energia utilizadas pelo homem, como por exemplo, no carvão, no petróleo, no gás natural e em algumas rochas como a calcita ($CaCO_4$) e a magnesita ($MgCO_3$).

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica e o primeiro da família IV (Fagan, 2003) possuindo número atômico seis (Z=6), fato este que lhe confere a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^2$ (REYNOLDS, 1968). A partir desta configuração, um átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência, podendo estar hibridizado de três formas diferentes *sp*, sp^2 e sp^3 (RUSSEL, 1981).

Sob o ponto de vista químico, o carbono apresenta como grande versatilidade a tendência de ligar-se a outros elementos, formando diferentes compostos de várias formas e tamanhos, os quais poderão apresentar não somente ligações simples, mas também duplas e triplas.

Além do fato deste ligar-se a outros elementos deve-se mencionar ainda, que o mesmo é uma substância de baixa reatividade, sólida a temperatura ambiente, insolúvel em água, em ácidos e bases diluídos, assim como, em solventes orgânicos o que torna o carbono um elemento bastante interessante sob o ponto de vista tecnológico.

Contudo, foi somente a partir de 1960, que os estudos envolvendo materiais a base de carbono tiveram grande impulso devido a produção de diamantes sintéticos sob condições excepcionais de temperatura e pressão. Esta descoberta gerou um grande impacto na ciência do carbono, e teve como conseqüência imediata a síntese do

primeiro grafite pirolítico altamente orientado. Esta seqüência de descobertas incentivou os pesquisadores para o estudo de novas estruturas de carbono, dentre as quais se pode citar os fulerenos, que consistem de moléculas contendo 60 átomos de carbono (C_{60}), arranjados em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de "bola de futebol" (*buckyballs*), os nanotubos de carbono e os intercalados de grafite.

Como pode ser visto acima, existe uma infinidade de outras formas de carbono que apresentam importantes aplicações. Entretanto, neste trabalho apenas o grafite por ser objeto deste estudo será discutido com maior profundidade.

2.6.1.1 GRAFITE – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como mencionado anteriormente, o carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza onde se encontra livre sob três formas alotrópicas principais: diamante, carbono amorfo e o grafite. Particularmente, o grafite e o diamante são materiais que, embora sejam formados pela mesma substância química, possuem características e propriedades bastante distintas, as quais podem ser justificadas pelas diferentes estruturas apresentadas por estes materiais.

Por exemplo, o grafite é um material lamelar que apresenta uma estrutura cristalina formada por várias camadas ou planos paralelos de anéis aromáticos, condensados e arranjados num sistema hexagonal, onde cada átomo de carbono é ligado a três átomos vizinhos num ângulo de 120° (Cooper, 1994), sendo que a distância entre os aqueles que estão no mesmo plano é de 1,42 Å e a largura de cada anel é de 2,46Å (Oliveira *et al.*, 2000), enquanto que a distância interplanar entre duas camadas (ou folhas) de grafites consecutivas ao longo do eixo c é igual a 3,35Å (Cooper, 1994), como mostra a Figura 2.2.

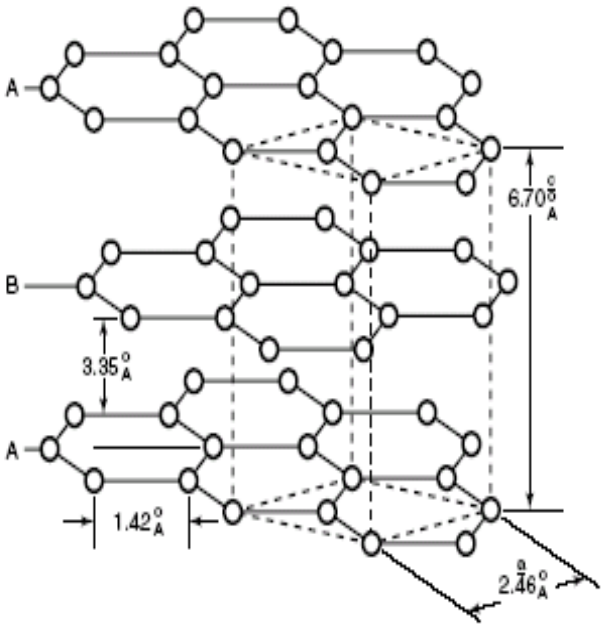
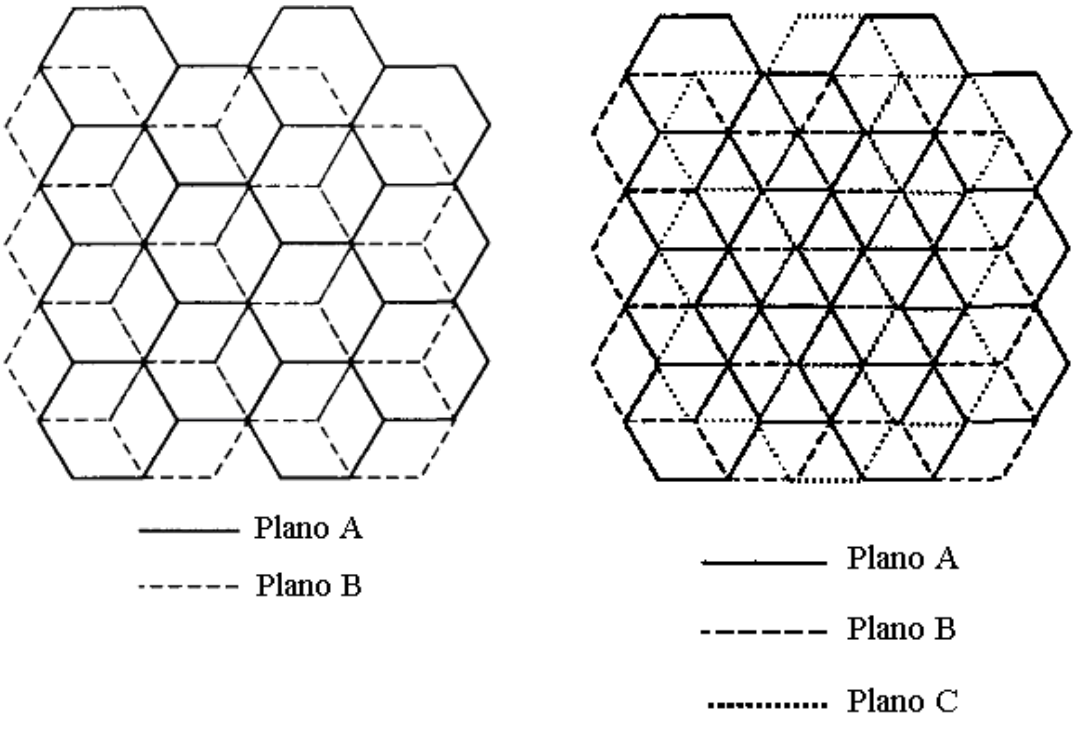


Figura 2.2: Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite (COOPER, 1994).

Segundo Pierson (1993) no grafite as camadas ou planos podem apresentar duas formas de empilhamento: hexagonal e romboédrico, como pode ser visto através da Figura 2.3.



(a) (b)

Figura 2.3: Esquema de um cristal de grafite (a) hexagonal e (b) romboédrico (PIERSON, 1993).

É importante também mencionar, que as ligações dentro das camadas de grafite são covalentes com hibridização sp^2, enquanto que as ligações entre átomos de carbono de camadas distintas são formadas por forças fracas do tipo π (FAGAN, 2003). A presença destas ligações fracas permite que uma folha de grafite possa deslizar uma sobre a outra, explicando portando o poder deste material em deixar traços em uma superfície, bem como, a sua atuação como lubrificante (CARRARO, 1977). Além disso, o fato do mesmo apresentar lamelas fracamente unidas entre si dá origem a uma outra propriedade importante, onde algumas pequenas moléculas ou íons acomodam-se entre os interstícios, modificando profundamente as propriedades do grafite hospedeiro (PERUCH, 2002). Os materiais resultantes deste processo recebem a denominação de compostos de intercalação de grafite (GIC´S - *Graphite Intercalation Compounds*). Entretanto, quando estes compostos são aquecidos a altas temperaturas, tem-se à vaporização da espécie intercalada (Celzard *et al.*, 2005), fato este que resulta na obtenção de um novo tipo de material, conhecido como grafite expandido.

Deve-se ressaltar ainda, que ao contrário do diamante que é um material transparente (Shriver, 2003), o grafite é um material opaco, que apresenta coloração que pode variar do preto ao cinza metálico. Em termos de propriedades mecânicas o grafite é um material extremamente mole apresentando dureza de 0,5 Mohs, enquanto o seu peso específico varia entre 2,1 e 2,3 g/cm^3. Além de ser um excelente condutor de calor, o grafite é um material altamente refratário, cujo ponto de fusão é aproximadamente 3650°C (KENAN, 1995).

Além das características mencionadas acima, as propriedades superficiais deste material também devem ser levadas em consideração, uma vez que estas exercem uma influência significativa sobre a reatividade do mesmo. Em função disso, no item abaixo uma breve revisão sobre este assunto será apresentada.

2.6.1.2 QUÍMICA SUPERFICIAL

Há mais de um século a química superficial de materiais carbonáceos tem sido objeto de estudo para muitos pesquisadores. Como conseqüência deste fato, inúmeros trabalhos nesta área têm sido desenvolvidos, utilizando-se vários substratos e uma grande variedade de técnicas experimentais tais como, espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS ou ESCA), difração de raios X (DRX), área superficial entre outras.

Segundo Rodriguez-Reinoso (1997), através da utilização destas técnicas tem sido possível verificar que a reatividade destes materiais é influenciada consideravelmente pela presença de grupos funcionais oxigenados em sua superfície, os quais podem ser encontrados ligados nas arestas das camadas de carbono, onde os átomos apresentam elétrons livres, favorecendo assim a quimissorção.

Entretanto, deve ficar claro que estes grupos não são formados exclusivamente pela reação com oxigênio presente no ar, mas estes também podem resultar da reação com vários outros gases oxidantes, ou ainda da reação com soluções oxidantes (JONG *et al*., 2004; BOEHM, 1994).

Deve-se mencionar que, embora existam muitos estudos sobre química superficial de materiais carbonáceos, a natureza precisa das estruturas carbono–oxigênio presentes na superfície dos mesmos ainda não se encontram inteiramente estabelecidas (JONG *et al.*, 2004). No entanto, os resultados de vários estudos utilizando diferentes técnicas experimentais tem tornado possível à identificação de uma grande variedade de complexos superficiais (grupos funcionais) oxigenados, cujas possíveis estruturas são apresentadas na Figura 2.4.

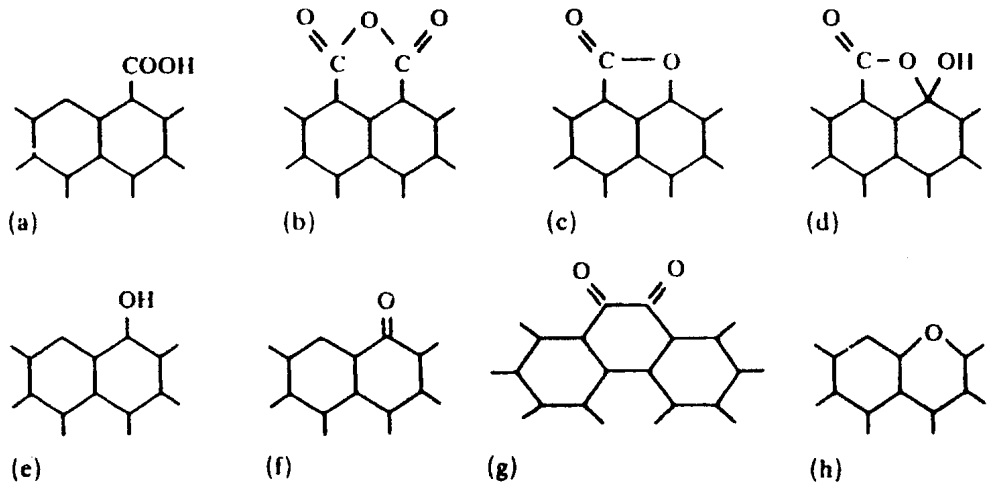


Figura 2.4: Possíveis estruturas dos grupos funcionais presentes nas arestas de carbonos: (a) grupos carboxilas, (b) anidridos carboxílicos, (c) grupos lactona, (d) lactóis, (e) grupos hidroxilas, (f) carbonilas, (g) quinonas, (h) oxigênio substituindo um átomo de carbono (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

De acordo com Moraru *et al*. (1980), a presença destes grupos funcionais propicia o desenvolvimento de cargas nas partículas de grafite, influenciando desta forma, a sorção de cátions e/ou ânions de soluções aquosas (BINIAK *et al.*, 1997).

É importante salientar, que a presença destes materiais em um meio reacional pode afetar de forma significativa a fixação ou mesmo a decomposição de peróxidos. Outros autores como Studebaker (1957) observaram um comportamento semelhante a este durante testes realizados com peróxido de benzoíla em tolueno na presença de

negro de fumo, onde se verificou que decomposição do peróxido era modificada à medida que área superficial do material utilizado variava.

Além disso, segundo estudos realizados por Szwarc (1956) estes materiais podem fixar em sua superfície, sob certas condições especiais, radicais livres através de reações de adição ou substituição em núcleos poliaromáticos.

Alguns anos depois Ohkita *et al.* (1975) realizaram um estudo cuidadoso das reações entre peróxidos orgânicos e negro de fumo, e propuseram que a fixação dos radicais livres provenientes da decomposição dos peróxidos na superfície destes substratos ocorria através da substituição de átomos de hidrogênio superficiais.

Donnet (1977), com base em estudos anteriores, propôs um mecanismo para fixação dos radicais livres provenientes da decomposição do peróxido de lauroíla em negro de fumo, onde considerou que os grupos funcionais presentes na superfície do substrato atuavam como sítios ativos.

Kalra *et al.* (1989), realizaram um estudo sobre o efeito destes materiais em vários sistemas reacionais e observaram para os diferentes casos investigados que algumas reações (oxidação Fe^{2+} para Fe^{3+}, etc.) eram catalisadas enquanto outras eram inibidas em presença de negro de fumo e carvões.

2.6.1.3 MODIFICAÇÃO DA QUÍMICA SUPERFICIAL DE MATERIAS CARBONÁCEOS POR DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTOS

A química superficial de materiais carbonáceos é determinada pela quantidade e pelos diferentes tipos de grupos funcionais (Moreno-Castilla *et al.*, 2000.c) presentes na superfície destes materiais, os quais podem ser eliminados ou mesmo introduzidos através da utilização de tratamentos térmicos a altas temperaturas ou ainda por meio de processos químicos, onde agentes oxidantes são empregados (MORENO-CASTILLA *et al.*, 1997.b).

Como exemplo deste tipo de comportamento, se pode citar o grafite que ao ser submetido a tempos prolongados de oxidação em solução aquosa, incorpora oxigênio ou grupos hidroxilas entre as camadas, fato este que resulta no aumento do

espaçamento interlamelar de 0,335 nm para 0,625 nm nos produtos oxidados e no acréscimo da concentração de grupos funcionais oxigenados (BOURLINOS *et al.*, 2007). Como pode ser constado através do exemplo acima, este tipo de tratamento quando empregado, além de propiciar a fixação de grupos funcionais na superfície do material pode também causar mudanças significativas na estrutura do mesmo (CHOMA *et al.*, 1999).

Este mesmo tipo de comportamento foi também observado no trabalho realizado por Titelman *et al.* (2005), onde óxidos de grafite (GO) foram sintetizados através do método proposto por *Hummers-Offeman*, que compreendeu inicialmente a oxidação do grafite natural com permanganato de potássio ($KMnO_4$) e ácido sulfúrico concentrado, tendo como etapas posteriores a hidrólise, lavagem e centrifugação do material. Com base nas análises realizadas os autores verificaram que a estrutura do GO era constituída por partículas apresentando poucas camadas e agregados muitos espessos. Além disso, estes também observaram que o material oxidado apresentava em sua superfície uma grande quantidade de grupos carboxílicos e sulfato.

Entretanto, assim como nos processos oxidativos é possível também inserir espécies intercalantes através da realização de tratamentos em meio gasoso. Neste contexto, pode-se destacar o estudo realizado por Li *et al.* (2007) que trataram nanopartículas de grafite utilizando vapor de bromo. De acordo com os resultados obtidos, a incorporação destas nanopartículas após a realização do tratamento em matrizes poliméricas resultou na obtenção de nanocompósitos com condutividade elétrica superior a observada para o material contendo grafite não submetido ao processo de bromação.

Paralelamente, tratamentos térmicos utilizando altas temperaturas e atmosferas inertes podem também ser utilizados a fim de se obter materiais mais hidrofóbicos com baixa concentração de grupos funcionais, pois, como pode ser visto através da Figura 2.5 estes grupos se decompõem quando estes materiais são aquecidos a temperaturas elevadas.

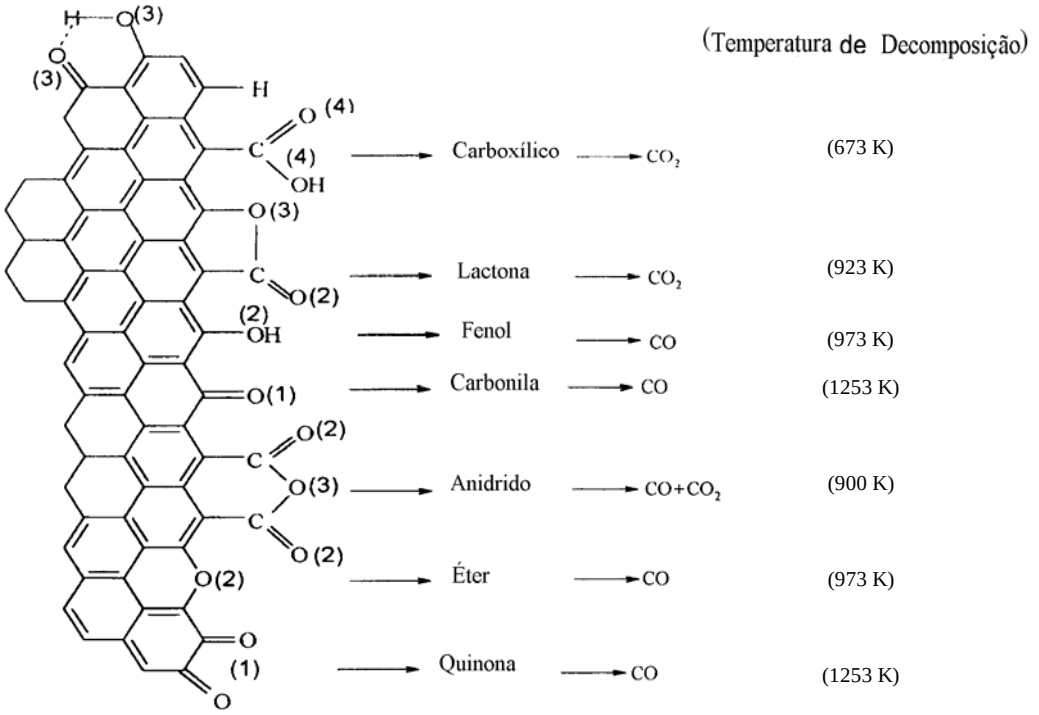


Figura 2.5: Temperatura de decomposição dos grupos funcionais presentes na superfície de materiais carbonáceos (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

Cabe ressaltar, que além da forma de aquecimento convencional em forno tubular usada no tratamento térmico de carvões, negros de fumo e grafites, processos alternativos empregando como fonte de aquecimento microondas estão sendo utilizados como uma nova rota para a modificação das propriedades superficiais destes materiais.

Este tipo de processo apresenta como vantagem o fato do tempo de aquecimento utilizado ser consideravelmente inferior ao empregado durante o tratamento térmico convencional. Como conseqüência, o consumo de gás inerte durante o processo será menor, sem mencionar é claro, o fato que os fornos de microondas, em geral são menores que os tradicionalmente usados para este fim (MENÉNDEZ *et al.*, 1999)

Por outro lado, assim como o tratamento por microondas, a utilização de plasma de oxigênio na funcionalização superficial de materiais hidrofóbicos tem se tornado uma técnica amplamente usada em escala experimental e industrial, quando se deseja obter materiais com alta molhabilidade (CVELBAR *et al.*, 2006).

Portanto, tendo vista o fato que a química superficial dos materiais carbonáceos pode ser alterada através da utilização de diferentes tipos de tratamento, testes adicionais visando investigar a influência deste parâmetro sobre a cinética da reação de polimerização do estireno em suspensão serão realizados no grafite utilizado como carga na reação, sendo que estes consistirão na modificação das propriedades superficiais do grafite através de tratamentos térmicos e químicos.

Como discutido nos itens 2.6.1.2 e 2.6.1.3 além do fato das características superficiais influenciarem na reatividade do material, a utilização deste material como carga pode modificar as propriedades reológicas do sistema durante a sua incorporação, dificultando o processamento do produto final. Portanto, em virtude desse fato, no item a seguir será apresentada uma breve discussão sobre este assunto.

2.6.1.4 SUSPENSÕES CONTENDO GRAFITE

Embora a baixa molhabilidade do grafite seja uma das principais vantagens com relação ao seu desempenho em altas temperaturas, essa característica dificulta o processamento dos materiais que contém essa matéria-prima, pois impede que haja uma adequada dispersão e homogeneização das partículas do material.

Em função disso, diversos métodos de tratamentos superfíciais tem sido estudados visando melhorar a molhabilidade e a dispersão das partículas de grafite em suspensão aquosa e em solventes orgânicos. Um dos métodos mais utilizados para este fim envolve a adsorção de agentes ativos na superfície destes materiais.

Geralmente, os principais agentes ativos utilizados para melhorar a molhabilidade e a dispersão das partículas de grafite em suspensões aquosas são os surfactantes, cujo efeito na superfície do grafite dependerá das suas propriedades estruturais e eletrostáticas, as quais determinam o seu comportamento de adsorção e orientação molecular na interface (SOMASUNDARAM *et al.*, 1996).

Por outro lado, deve-se também considerar que, a natureza da superfície sólida exerce uma grande influência na adsorção do surfactante na interface sólido/líquido (TADROS, 1987). Por exemplo, no caso de carbonos com alta hidrofobicidade como o

grafite, tem sido verificado que ocorre uma forte adsorção entre a superfície do substrato e os grupos hidrofóbicos do surfactante (Oliveira *et al.*, 2000), sendo que este mesmo comportamento foi observado por Somasundaran *et al.* (1996), em seus estudos sobre a adsorção do surfactante aniônico Aerosol-OT (AOT) sobre partículas de grafite.

Entretanto, deve-se mencionar que assim como os surfactantes, polímeros também têm sido utilizados para dispersar suspensões de grafite através do mecanismo estérico de estabilização após o molhamento prévio das partículas com o auxílio de surfactantes. Neste caso, a adsorção das moléculas poliméricas às partículas de grafite é favorecida pelas interações entre os grupos hidrofóbicos dos surfactantes e polímeros envolvidos (SOMASUNDARAN *et al.*, 1997). Um exemplo de tal interação é verificado na adsorção do polímero não-iônico Poli (pirrolidona vinilíca), PVP, sobre a superfície das partículas de grafite (ESUMI *et al.*,1995).

Yamanaka *et al.* (1997), também verificaram que a estabilização das suspensões de grafite utilizando os sistemas mistos surfactante-polímero é mais eficiente devido ao efeito estérico das camadas de polímeros adsorvidas.

Além dos sistemas mistos polímero-surfactante, um outro tipo de surfactante muito utilizado para auxiliar na dispersão de grafite são os copolímeros. Entre os copolímeros utilizados em suspensões aquosas de grafite destaca-se o anidrido α-olefinico, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.6.

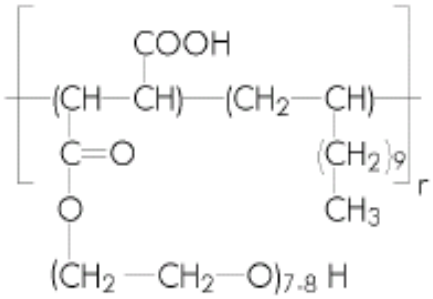


Figura 2.6: Estrutura molecular do copolímero de anidrido maleico α -olefinico (XU *et al.*, 1992).

Xu *et al*.(1992) observaram que o aumento da concentração desse copolímero torna as suspensões aquosas de grafite mais estáveis.

Yamanaka *et al.* (1997), observaram em seus estudos, que a modificação da hidroxietilcelulose, através da introdução de 1% em peso de grupos alquila em sua cadeia aumentava significativamente a adsorção desse polímero não-iônico nas partículas de grafite, devido à elevada afinidade entre os grupos hidrofóbicos adicionados e as partículas do material em questão.

2.6.2 COMPÓSITOS COM GRAFITE

Os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, onde o componente estrutural (descontínuo) e o componente matricial (contínuo) atuam conjuntamente de forma a apresentar características e propriedades satisfatórias (MANO, 1985).

Neste contexto surgem então, os compósitos de matriz polimérica em uma tentativa de combinar a versatilidade dos polímeros com as propriedades químicas, mecânicas, elétricas e térmicas dos materiais tradicionais (Santos *et al*., 2001) visando à obtenção de materiais com propriedades que não poderiam ser adquiridas com somente um dos componentes.

Como exemplo, podemos citar os compósitos de polímero/grafite e polímero/negro de fumo, que despontam como uma alternativa viável para aplicações onde propriedades como condutividade térmica e elétrica dos materiais poliméricos são exigidas (CHODÁK *et al.*, 2001). Em função disso, pesquisas recentes nesta área vêm sendo realizadas, dentre as quais merecem destaque a realizada por Chen *et al.* (2001), que utilizando um processo de polimerização *"in situ"* sintetizou um compósito de poli(metacrilato de metila) PMMA/grafite expandido contendo entre 1 e 10 wt % grafite em relação a massa de monômero, o qual foi posteriormente combinado com poli(cloreto de vinila) resultando em um material com excelente condutividade elétrica.

Ainda em 2001, Chodák *et al.* estudaram o efeito da incorporação de pós de grafite em poliestireno e polietileno de alta densidade (PEAD). As propriedades físicas (condutividade térmica e elétrica) foram determinadas para ambos os materiais, sendo que para compósito PEAD/grafite as propriedades mecânicas também foram investigadas. Os resultados experimentais mostraram o aumento da condutividade elétrica com o aumento da concentração de grafite para ambos os compósitos, sendo que um comportamento similar também foi observado para condutividade térmica. Com relação às propriedades mecânicas, observou-se para o compósito PEAD/grafite, que estas eram bastante afetadas pela incorporação de grafite na matriz polimérica.

Xiao *et al.* (2001), prepararam um compósito a base de PS e grafite esfoliado utilizando a técnica de polimerização *"in situ"*, e verificaram que com o aumento do percentual de grafite esfoliado no meio reacional, a massa molar do PS aumentou e a distribuição do peso molecular estreitou. Paralelamente, os resultados obtidos por análise dinâmico-mecânica (DMA) mostraram a existência de duas temperaturas de transição vítrea, enquanto que a temperatura inicial de decomposição térmica foi 28,66°C maior do que a obtida para o poliestireno (PS) puro.

Xu *et al.* (2001), obtiveram um nanocompósito intercalado de poli(álcool vínilico)/óxido de grafite (GO), o qual teve posteriormente suas propriedades térmicas e morfológicas avaliadas através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA ou TGA) e difração de raios X (DRX). Com base nos resultados obtidos por DSC os autores verificaram que a temperatura de transição vítrea (Tg) do PVA puro situava-se em 71,3°C, enquanto que, para o nanocompósito com 5% de GO este valor foi ligeiramente superior (80,8°C), sugerindo, portanto, que a Tg do material sofreu um acréscimo em seu valor quando o GO é utilizado como carga. Os autores também observaram a partir dos dados de TGA que o material apresentava uma perda de massa inferior a verificada para PVA puro, indicando que a adição de GO à matriz de PVA levou ao aumento na estabilidade térmica do nanocompósito. Em relação, aos resultados obtidos por DRX estes demonstraram que as cadeias poliméricas de PVA encontravam intercaladas entre as camadas de GO.

Hu *et al.* (2001), prepararam através do processo de esfoliação/absorção com posterior polimerização *"in situ"* nanocompósitos de acrilamida e poliacrilamida com

intercalados de óxido de grafite, e observaram a partir das análises de difração de raios X que o processo de polimerização provocou mudanças na orientação das moléculas intercaladas.

Um ano depois, Xiao *et al.* (2002), sintetizaram através de polimerização "*in situ*" em massa do estireno, um nanocompósito do tipo PS/grafite contento entre 1 a 15,5% wt de grafite, e verificaram através das análises realizadas que o produto final apresentava uma temperatura inicial de degradação térmica superior a do PS convencional.

No trabalho realizado por Wong *et al.* (2002), uma blenda de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com grafite expandido foi preparada e sua morfologia foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Paralelamente, as propriedades elétricas do material em função da concentração de grafite foram também determinadas. De acordo com os resultados obtidos foi possível observar o aumento da condutividade elétrica do material com o acréscimo de grafite expandido. Já a análise morfológica revelou que a espessura das intercamadas de grafite expandido era da ordem de nanômetros.

Zucolotto *et al.* (2002), prepararam compósitos condutores a base de poli(fluoreto de vinilialeno) e negro de fumo (NF) modificado com polianilina (PANI) por fusão. Segundo os autores a incorporação da polianilina ao negro de fumo era vantajosa, proporcionando maior facilidade no processamento do material. Com relação à estabilidade térmica, verificou-se para os compósitos PANI(PVPF/NF) um aumento da mesma.

Ding *et al.* (2003), utilizando o processo de polimerização em emulsão prepararam nanocompósitos a base de poliestireno e óxido de grafite e verificaram, através da técnica de difração de raios X (DRX), que o polímero encontrava-se intercalado entre as nanocamadas de grafite.

Chen *et al.* (2003), desenvolveram um novo processo para dispersão de grafite na forma de nanofolhas em uma matriz polimérica via polimerização "*in situ*" do monômero na presença de grafite expandido. O processo utilizado pelos autores permitiu a obtenção de filmes de nanocompósitos com condutividade elétrica mais

elevada do que a apresentada pelos compósitos preparados pelos métodos convencionais.

No trabalho realizado por Wilkie *et al.* (2004), nanocompósitos de poliestireno e óxido de grafite modificado foram preparados por polimerização *"in situ"* e na forma de blendas. O material resultante desses dois processos foi então comparado com nanocompósitos de grafite/PS e PS/argila. Segundo os autores as propriedades mecânicas do nanocompósito PS/óxido de grafite na forma de blenda eram superiores ao do material polimerizado "*in situ*". As análises termogravimétricas (TGA) realizadas revelaram que o óxido de grafite modificado degrada à 180°C liberando CO, CO_2 e H_2O, enquanto que, para o nanocompósito obtido através do processo polimerização a degradação ocorria a temperaturas mais baixas, havendo também a liberação de CO, CO_2 e H_2O e sais de amônia, assim como a evolução de voláteis típicos do poliestireno (PS). No entanto, para o nanocompósito na forma de blenda a perda de massa observada foi muito maior do que para o material produzido através do processo de polimerização.

Meng *et al.* (2004), desenvolveram um processo de síntese bastante simples visando à preparação de grafite esfoliado destinado a obtenção nanocompósitos poliméricos, cuja metodologia adotada consistia inicialmente, em submeter às nanofolhas de grafite a um processo de irradiação por microondas seguido de agitação intensa por aproximadamente 10 horas. O grafite resultante desta primeira etapa foi então, incorporado ao monômero de anilina e submetido ao processo de polimerização *"in situ"*. Ao final do processo o nanocompósito teve suas propriedades elétricas, térmicas e morfológicas investigadas. As análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que as folhas de grafite apresentavam uma escala de dispersão da ordem de nanômetros na matriz polimérica. As medidas de condutividade elétrica revelaram que o nanocompósito de polianilina/grafite esfoliado com 1,5wt% de carga apresentava uma condutividade de aproximadamente 33,3S/cm, a qual era seis vezes maior que a obtida para a PANI pura (5S/cm). Com relação análise térmica, os autores observaram que adição de grafite resultou no aumento da temperatura inicial de decomposição do nanocompósito.

No mesmo ano DU *et al.* (2004) utilizaram oligômeros de ciclo(4, 4'- oxi bis (benzeno)-disulfito) na produção de nanocompósitos de poli(arileno-disulfito)/grafite,

os quais tiveram suas propriedades mecânicas, elétricas e microestruturais posteriormente investigadas. Os resultados obtidos por MET mostraram que as nanofolhas de grafite encontravam-se dispersas homogeneamente por toda matriz polimérica, enquanto os ensaios mecânicos e elétricos realizados demonstraram que o nanocompósito apresentava boa resistência mecânica e alta condutividade elétrica, sendo esta última da ordem de 10^{-3}S/cm, indicando, portanto, que o material produzido poderia ser utilizado como um polímero condutor.

Mo *et al.* (2005), utilizando o processo de polimerização *"in situ"*, preparam nanocompósitos a base de poli(metacrilato de metila) (PMMA), $Ce(OH)_3$, Pr_2O_3 e grafite (PMMA/$Ce(OH)_3$,Pr_2O_3/grafite, os quais tiveram suas características morfológicas e térmicas avaliadas através das técnicas de microscopica eletrônica de varredura (MEV), microscopica eletrônica de transmissão (MET) e termogravimetria (TG). A partir dos resultados obtidos, por MEV e MET, foi possível verificar que as lâminas de grafite encontravam-se homogeneamente distribuídas na matriz polimérica, enquanto que a análise termogravimétrica demonstrou que introdução de nanopartículas inorgânicas de $Ce(OH)_3$ e Pr_2O_3 e de nanolâminas de grafite, na matriz de PMMA, ocasionava o aumento da estabilidade térmica do nanocompósito.

Bourdo *et al.* (2005) sintetizaram um compósito condutor utilizando polianilina e uma suspensão de grafite coloidal, e observaram a partir dos resultados de condutividade que a combinação destes dois materiais resultava em um produto com condutividade superior à apresentada pela polianilina e pelo grafite separadamente.

Wilkie *et al.* (2005), preparam nanocompósitos a base de poliamida–6 e grafite expansível. Para tal, realizaram a fusão do polímero a 260°C e adicionaram ao material diferentes percentuais de grafite (1 à 6 wt%). Os nanocompósitos obtidos a partir deste processo foram caracterizados por difração de raios X (DRX), calorimetria de cone, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Paralelamente, as propriedades mecânicas do material foram também avaliadas. A partir dos resultados obtidos por DRX, MET, os autores concluíram que os nanocompósitos produzidos apresentavam uma estrutura do tipo intercalada/esfoliada, sendo observado através das análise de calorimetria de cone uma redução na taxa de calor liberado. Com relação aos ensaios de TGA, verificou-se um

aumento da estabilidade térmica do material com adição de grafite sem que qualquer alteração nas propriedades mecânicas do material fossem observadas.

Meng *et al.* (2006), preparam uma grande variedade grafites expandidos (GE) através do processo de esfoliação por irradiação com microondas, os quais foram posteriormente utilizados na síntese do nanocompósitos aromáticos de polisulfeto/grafite expandido através do processo de polimerização ”*in situ*” por abertura do anel usando como percursor oligomeros de ciclo (arileno de disulfito). O material resultante deste processo teve suas características morfológicas, assim como suas propriedades mecânicas e condutividade elétrica investigadas. Através das análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), evidenciou-se a presença de uma nanoestrutura intercalada, sendo também observado que os nanocompósitos preparados a partir de GE com alta razão de expansão apresentavam condutividade elétrica superior a 120 s/cm e resistência à flexão inferior a obtida para o material sintetizado com GE de baixa razão de expansão.

Chen *et al.* (2006) sintetizaram através do processo de polimerização *“in situ”* utilizando irradiação ultrasônica, compósitos de poliéster insaturado com nanofolhas de grafite, e observaram a partir dos resultados experimentais que o material apresentava baixa composição de percolação assim como, baixa estabilidade térmica. Segundo os autores a redução verificada na estabilidade térmica do compósito estava relacionada ao fato do grau de ligações cruzadas presentes na resina insaturada ter diminuído, devido ao retardo causado pelos grupos funcionais presentes na superfície do grafite.

CAPÍTULO III

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados todos os procedimentos experimentais utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. O presente capítulo é dividido em itens, sendo inicialmente apresentada uma breve descrição dos reagentes utilizados, bem como, o detalhamento da unidade experimental, juntamente com,as análises utilizadas na caracterização do grafite. Também será encontrado neste capítulo o procedimento utilizado na obtenção do material, assim como a metodologia empregada na análise do compósito.

3.1 REAGENTES

As reações de polimerização em suspensão do estireno com grafite foram realizadas utilizando os seguintes reagentes: estireno fornecido pela Innova S/A, com um grau de pureza superior a 99,6%, e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm. O poliestireno (M_w=150.000) grau técnico utilizado foi fornecido pela Termotécnica Ltda, com tamanhos de partículas entre 300 e 710 μm. O grafite (G1) utilizado foi fornecido pela Cia. Nacional de Grafite Ltda, apresentando as seguintes características: 99,92% de carbono, 0,08% de cinzas, e 0,018% de umidade, com partículas de d_{50} igual a 6,20 μm. Como iniciadores foram utilizados o peróxido de benzoíla, BPO, (75% de oxigênio ativo, tempo de meia-vida de uma hora a 92°C) fornecido pela Elf Atochem Chemicals, em qualidade *p.a.* e o peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2- Etilhexanoil) Hexano (L256), (tempo de meia vida de uma hora a 86°C, sendo este fornecido pela Akzo-Nobel Química, também em grau técnico. Como agente estabilizante utilizou-se a poli(pirrolidona vinílica), PVP K-90 com massa molar média ponderal de 360.000 g/gmol, fornecido pela Sul Polímeros Ltda. O surfactante utilizado foi dodecil benzeno sulfonato de sódio (Sigma Aldrich, em grau

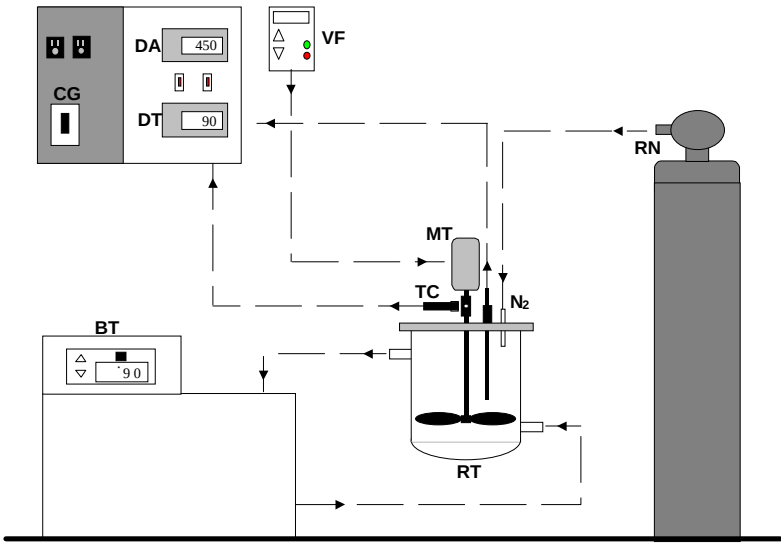
técnico). Como meio contínuo utilizou-se água destilada. No tratamento químico do grafite utilizou-se como agente oxidante peróxido de hidrogênio(H_2O_2 - marca Nuclear, em qualidade p.a.). Visando simular as condições reais de operação industrial, todos reagentes acima foram usados conforme recebidos, sem purificação adicional.

3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada neste estudo encontra-se alocada no Laboratório de Controle de Processos - LCP, no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo esta constituída de um reator piloto do tipo batelada encamisado e agitado, construído em vidro de borosilicato (FGG Equipamentos Científicos), com volume interno de um litro, diâmetro de 100 mm e bocais de alimentação e inspeção; um inversor de freqüência (marca μ*line*-WEG) conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv (marca Eberle), que possibilita o controle da agitação de 0 a 4.000 rpm; um agitador com impelidor tipo hélice tripla; um tacômetro digital da marca TaKoTron modelo TD2004-C com sensor ótico; um banho termocriostático, um termopar do tipo J (marca Ecil), com compensação eletrônica, conectado à um amplificador de sinal e a um conversor com display digital e um reservatório de nitrogênio gasoso.

A temperatura do meio reacional é controlada pelo banho termocriostático, que possui um controlador tipo proporcional-integral-derivativo (PID), existente no próprio equipamento. A freqüência de agitação é mantida pelo inversor de freqüência no valor especificado com uma precisão de +/- 5 rpm. A distância entre o impelidor e o fundo do reator é de 20 mm e sua haste possui inclinação de 20^o em relação à vertical, com o objetivo de amplificar a turbulência de agitação e para diminuir o efeito do vórtice (Mc CABE *et al.*, 1993). Nitrogênio gasoso é alimentado por um dos bocais de alimentação e a vazão é controlada por meio de uma válvula manual; com a

finalidade de evitar que o nitrogênio injetado no meio reacional arraste consigo vapores do monômero, utiliza-se um condensador conectado a um dos bocais do reator. Na Figura 3.1 pode-se observar um esquema da unidade experimental utilizada neste trabalho.



BT: banho termocriostático
CG: Chave geral
DA: *Display* taxa de agitação (rpm)
DT: *Display* de temperatura (°C)
MT: Motor trifásico
RN: Reservatório de nitrogênio
RT: Reator
TC: Tacomêtro
VF: Inversor de frequência

Figura 3.1: Unidade Experimental (GONÇALVES, 2003).

A seguir, na Figura 3.2, é possível observar o reator piloto utilizado neste trabalho com maiores detalhes.

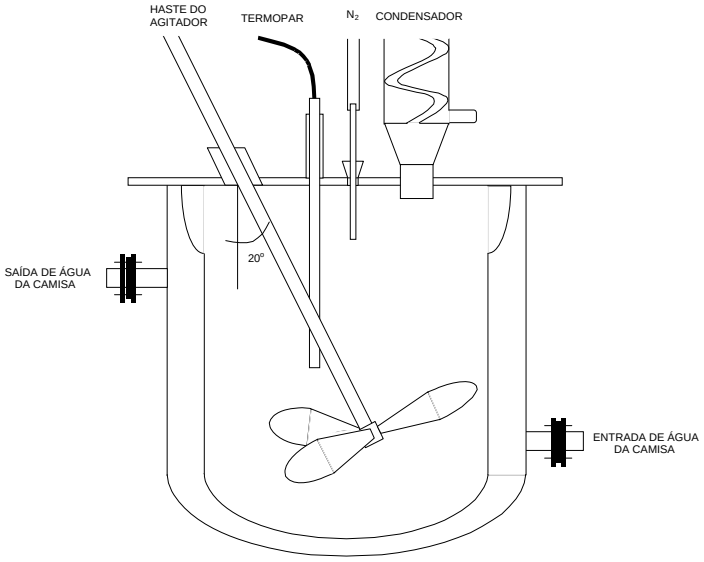


Figura 3.2: Detalhe do reator piloto (GONÇALVES, 2003).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GRAFITE

As amostras de grafite utilizadas neste trabalho foram caracterizadas através de espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia foto eletrônica de raios X (XPS), Difração de raios X (DRX) e medidas de área superficial. Estas análises serviram para formar uma base de conhecimento sobre as principais características do grafite que estava sendo utilizado, assim como obter dados científicos que poderiam ajudar a esclarecer os possíveis mecanismos das reações envolvidas no processo de síntese do compósito de Poliestireno/Grafite.

3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos num espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da marca Bomem, modelo FTLA 2000, utilizando a técnica da pastilha de KBr, a qual foi adicionado aproximadamente 0,2% de grafite. Os espectros das amostras de grafite foram tomados na região de 500 –

4000 cm^{-1}. Esta análise foi realizada na Central de Análise do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo esta amplamente aplicada ao estudo de superfícies sólidas, pois a mesma fornece informações a respeito do caráter das ligações entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido em estudo.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIO X (XPS OU ESCA)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X pode ser usada para identificar /quantificar grupos funcionais presentes na superfície dos materiais carbonosos, tendo em vista que através desta técnica é possível detectar-se diferentes estados de ligação(energias de ligação) das moléculas presentes na superfície do sólido, as quais podem ser associadas as ligações características de grupos funcionais superficiais específicos, permitindo assim, que a natureza química da superfície dos materiais carbonosos seja determinada. Neste trabalho, as análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas com o equipamento Multilab-ESCA3000 (VG Microtech). Esse equipamento utiliza raios-X de magnésio. Os espectros foram tomados sob vácuo ($\approx 5 \times 10^{-9}$ mbar), à temperatura ambiente. Para a deconvolução dos espectros foi utilizado o *software* XI-SDP 3.1 (XPS International). Esta análise foi realizada no Laboratório de Superfície e Interface, do Departamento de Física, da Universidade Federal do Paraná.

3.3.3 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL

O procedimento mais usado para determinação da área de materiais sólidos é o método de Brunauer-Emmett-Teller (método BET), o qual é baseado no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/Po formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. Neste trabalho, o ensaio para determinação da área superficial especifica das amostras de grafite G1 (s/tratamento) e G2 (tratado com peróxido de hidrogênio) foram realizados por gás-sorção no equipamento Autosorb-1 da Quantachrome, utilizando o nitrogênio como adsorbato. Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As amostras de grafite G1(sem tratamento) e G2(tratado com peróxido de hidrogênio), antes de serem submetidas à difração de raios X, foram submetidas a um processo de peneiramento em malha 200 mesh e depois secas a 80°C em estufa por 12 horas. Após a secagem as amostras foram analisadas por difração de raios X utilizando um difratômetro PHILIPS, modelo Xpert, funcionando a 40kV e 30mA, com velocidade de varredura de 2θ, de 0° a 120°, passo de 0,05° e tempo de passo de 1 segundo. A radiação empregada foi cobre K_α (1,5418Å). Esta técnica também foi usada na caracterização do compósito de PS/grafite, porém, utilizando uma velocidade de varredura de 2θ, de 0° a 80°, sendo que as demais condições usadas durante a análise foram às mesmas empregadas para o grafite. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina. Cabe ressaltar, que o uso da técnica de difração de raios X em materiais carbonáceos permite determinar o tamanho de cristalitos e, consequentemente, o grau de ordem ou de grafitização.

3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Esta técnica permite realizar estudos morfológicos de materiais sólidos. Para esta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca PHILIPS modelo XL-30 com filamento de tungstênio, acoplado com microsonda de energia dispersiva (EDS). Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GRAFITE

Visando a determinação da concentração dos grupos funcionais presentes na superfície do grafite a composição química do mesmo, antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio foi obtida pelo método de Boehm (Boehm, 1966) onde, 50 ml de soluções 0,1 N de NaOH, Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ foram adicionadas a três erlenmeyers

contendo cerca de 1g de grafite A seguir, os frascos foram agitadas durante 24 horas à 25 °C, sendo então filtradas. Uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulada com HCl 0,1 N, determinado-se a quantidade da base que neutralizou os superficiais presentes no sólido.

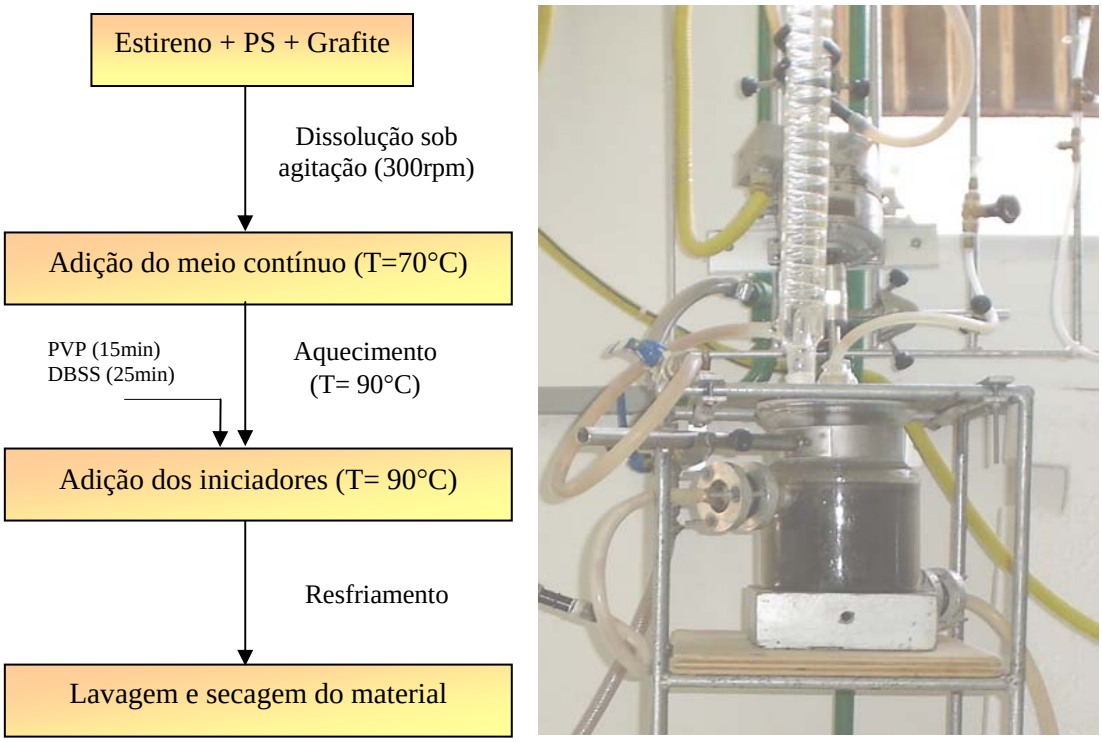
3.4 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO POLIESTIRENO/GRAFITE

De uma forma geral, o processo de obtenção do compósito poliestireno/grafite consistia, inicialmente, na dissolução do poliestireno grau técnico pelo monômero (estireno) sob leve agitação (300 rpm). Após a completa dissolução do poliestireno convencional, foi adicionado grafite ao meio reacional sob agitação. À parte, a água destilada usada como meio contínuo, foi aquecida a 70°C. Em seguida, o meio contínuo foi adicionado ao reator para ser formada a suspensão pela agitação imposta ao meio. O sistema foi então aquecido até que a temperatura de reação de 90°C fosse alcançada. Quando a temperatura de reação foi atingida o iniciador foi adicionado ao meio, dando início a reação. O agente estabilizante da suspensão (PVP) e o surfactante (DBSS) foram adicionados aos 15 e 25 minutos de reação, respectivamente. Após a polimerização alcançar a conversão pré-determinada, o sistema era resfriado e o material era descarregado do reator. Por fim, o produto final era submetido à lavagem com a finalidade de retirar o excesso de PVP aderido na superfície das pérolas de poliestireno/grafite formadas, e então, o material era seco por filtração a vácuo. A Tabela 3.1 mostra a formulação usada nos experimentos, a qual foi determinada a partir de ensaios preliminares.

Tabela 3.1: Formulação mantida durante os experimentos.

Reagentes	Quantidade utilizada (g)
Estireno	230,00
Água	525,00
Poliestireno	25,30
BPO	8,60
DBSS	0,24
PVP	0,80

Nas Figuras 3.3a e 3.3b, são apresentados o fluxograma do processo de obtenção do compósito e a vista geral do reator durante a síntese do compósito de poliestireno/grafite através do processo de polimerização em suspensão, respectivamente.



(a) (b)

Figura 3.3: (a) Fluxograma do processo de obtenção do compósito, (b) vista do reator piloto durante a síntese do compósito de poliestireno/grafite obtido através do processo de polimerização em suspensão.

As reações realizadas com o iniciador L256 seguem a mesma metodologia adotada nas reações com BPO. A seguir, na Tabela 3.2 é apresentada a formulação utilizada nas reações com L256.

Tabela 3.2: Formulação utilizada nas reações com iniciador L256.

Reagentes	Quantidade utilizada (g)
Estireno	230,00
Água	525,00
Poliestireno	25,30
L256	3,23
DBSS	0,24
PVP	0,80

3.5 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO

Esta etapa do trabalho teve como objetivo avaliar a influência da incorporação de grafite sobre a cinética da reação de polimerização do poliestireno produzido em suspensão. Para que fosse possível acompanhar a evolução da conversão de monômero durante a reação o método gravimétrico foi utilizado. Este método consiste na retirada de amostras poliestireno (PS)/grafite durante o processo de polimerização diretamente do reator. As amostras de PS/grafite coletadas eram colocadas em uma cápsula de alumínio, previamente pesada. A cápsula contendo a amostra era, então, pesada novamente e após a pesagem era adicionado ao recipiente 5 ml de tolueno (marca Nuclear, em qualidade *p.a.*) contendo 0,05g do inibidor p-benzoquinona (marca Synth, em qualidade *p.a.*) garantindo, assim, que a reação fosse instantaneamente interrompida. As amostras eram então levadas para uma estufa a vácuo (marca Marconi modelo MA 030), aquecida à temperatura de 100°C, sendo mantidas sob vácuo de 400 mmHg durante a secagem, até que a massa final da amostra fosse constante. Ao final da etapa de secagem, as cápsulas eram pesadas novamente, numa

balança analítica, e peso final era anotado. A seguir, na Tabela 3.3 são apresentados das condições experimentais utilizadas durante esta etapa do processo.

Tabela 3.3: Condições operacionais utilizadas nas reações em presença de diferentes percentuais de grafite.

Reação	Grafite[a] (%)	Agitação (rpm)	Temperatura de reação (°C)	Iniciador (BPO) (mol/L estireno)
BG0	0	600	90	0,142
BG1	1	600	90	0,142
BG3	3	600	90	0,142
BG6	6	600	90	0,142

[a] Percentual em relação a massa de monômero.

Paralelamente, com intuito de investigar o efeito do tipo de iniciador na cinética da reação de polimerização em suspensão do estireno na presença de grafite, foram realizadas uma série reações, conforme descrito no item 3.4, onde se utilizou como iniciadores o peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido 2,5-Dimetil–2,5-Di(2-Etilhexanoil) Hexano (iniciador bifuncional), conhecido comercialmente como Luperox 256 (L256). Na Tabela 3.4, são apresentadas as condições experimentais utilizadas durante esta fase do estudo.

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados nas reações com diferentes tipos de iniciadores.

Reação	Temperatura (ºC)	Grafite [a] (%)	Iniciador (mol/l estireno)	
			BPO	L256
BmG0	90	0	0,03	-
BmG3	90	3	0,03	-
LmG0	90	0	-	0,03
LmG3	90	3	-	0,03

[a] Percentual em relação a massa de monômero.

3.6 TRATAMENTO DO GRAFITE

Com o intuito de avaliar a influência das características superficiais na cinética da reação foram realizados dois tipos de tratamento no grafite (G1), os quais são descritos detalhadamente a seguir.

3.6.1 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico foi realizado em reator tubular de aço inox 310S a 1 atm de pressão, que é formado por um tubo cilíndrico com 700mm de comprimento e 20mm de diâmetro interno. O reator está apresentado na Figura 3.4.

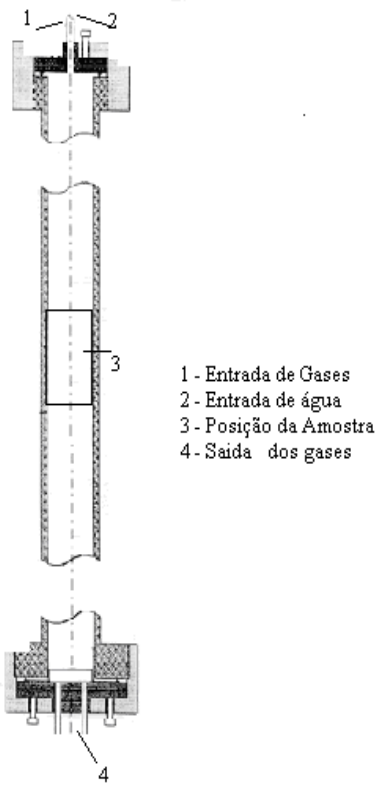


Figura 3.4 - Reator tubular usado para tratamento térmico do grafite (SCHULTZ, 2005).

Inicialmente, 6,88 gramas de grafite (G1) foram colocadas dentro de um forno vazado (reator), o qual foi posteriormente inserido na parte central do equipamento para que este se mantivesse na zona mais quente do reator. A seguir, a amostra foi aquecida lentamente a 900°C e mantida por aproximadamente 3 horas a esta temperatura. Para evitar qualquer tipo de oxidação e combustão do grafite durante o aquecimento, o leito do reator foi submetido a um fluxo contínuo de 0,1mL/min de N_2 (gás inerte, proveniente de um cilindro de N_2 padrão da White Martins). Após o término do tempo de aquecimento o reator foi removido do forno e o fluxo de N_2 foi aumentado para 1mL/min, promovendo assim o resfriamento do material. Após o resfriamento, o material foi adicionado imediatamente ao meio reacional, a fim de avaliar a influência deste na cinética da reação.

3.6.2 TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)

No tratamento realizado com peróxido de hidrogênio(H_2O_2 32-36,5%), aproximadamente 30 gramas de grafite (G1) foram adicionadas em 100 ml de H_2O_2 (marca Nuclear, em qualidade p.a.). A seguir, a solução de grafite e H_2O_2 foi aquecida a 40°C por 4 horas sob agitação constante. Após 4 horas de reação, o material foi resfriado a temperatura ambiente e separado por filtração a vácuo. Este foi então lavado com água destilada até que o pH 7 fosse obtido. Ao final desta, o grafite tratado foi seco à 80°C em uma estufa à vácuo marca Marconi modelo MA 030 por 5 horas. O grafite depois de seco foi armazenado adequadamente em um recipiente fechado, ao qual foi adicionado nitrogênio gasoso com a finalidade de evitar uma possível oxidação do material.

A seguir, na Tabela 3.5, são apresentadas, resumidamente, as condições utilizadas nas reações realizadas com os grafites tratados.

Tabela 3.5: Condições operacionais utilizadas nas reações com os diferentes tipos de grafite tratados.

Reação	Tratamento	Grafite[a] (%)	Iniciador (BPO) (mol/L estireno)
BG3d	Térmico	3	0,142
BG3e	C/H_2O_2	3	0,142

[a] Percentual em relação a massa de monômero.

As reações descritas na Tabela 3.5 foram realizadas à temperatura de 90°C utilizando uma freqüência de agitação de 600 rpm.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PS/GRAFITE

3.7.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica de um polímero fornece dados sobre a distribuição de tamanho das partículas (DTP). Embora a distribuição de tamanho não altere as propriedades físico-químicas do material, estes fatores são considerados importantes numa polimerização em suspensão e determinam a 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. Em particular para o poliestireno expansível, partículas com diâmetros abaixo de 400μm não possuem aplicação direta, necessitando de reprocessamento para que possam ser utilizadas (MASCIOLI, 2001).

Segundo Coulson e Richardson (1968) e Rawle (2003), existem vários métodos de análise para determinar a distribuição de tamanho de um sólido particulado, onde os parâmetros de interesse são o diâmetro linear médio (d_{10}), média superficial dos diâmetros (d_{32}) e a média volumétrica dos diâmetros (d_{43}).

Como pode ser visto acima, várias médias para o diâmetro podem ser utilizadas, porém, neste trabalho, optou-se por utilizar a média superficial dos diâmetros (d_{32}), ou diâmetro médio de Sauter, por ser este um dos mais utilizados no caso da polimerização em suspensão. Ele se baseia na superfície da partícula, sendo definido como mostra a Equação3.1.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i \, S_i}{\sum_{i=1}^{n} S_i} \tag{3.1}$$

Onde:

D_i = Diâmetro da partícula i;

S_i = Área superficial da partícula i.

A análise granulométrica das amostras de partículas de poliestireno/grafite foi realizada através de técnica de peneiramento, utilizando-se um conjunto de peneiras da série Tyler, marca Bertel, com dez peças. As frações da amostra retida em cada peneira foram medidas numa balança analítica, da marca GEHACA modelo BG-200. A seguir, são apresentados alguns dos parâmetros avaliados durante este estudo.

Para se avaliar a influência da adição de diferentes percentuais de grafite sobre distribuição de tamanho de partícula (DTP) realizaram-se quatro reações, as quais se encontram descritas detalhadamente na Tabela 3.2, sendo que o iniciador utilizado durante os testes foi peróxido de benzoíla (BPO).

Paralelamente, visando investigar a influência dos parâmetros do processo sobre a DTP para as reações utilizando o iniciador L256 foi realizado um conjunto de experimentos, os quais são descritos detalhadamente abaixo.

I. Para avaliar a influência do tempo de adição do agente estabilizante na distribuição de tamanho de partícula, duas reações foram realizadas utilizando-se a mesma quantidade de PVP (0,152% wt em relação à massa de água), o iniciador bifuncional L256 (0,03 mol/L estireno) e a freqüência de agitação de 600 rpm. A adição de PVP ao sistema foi realizada em uma única etapa, respeitando-se os seguintes tempos de

adição: (a) 15 e (b) 40 minutos após o início da reação (após adição do iniciador a 90°C);

II. Para o estudo da influência exercida pela concentração de estabilizante na distribuição de tamanho de partícula do compósito de PS/Grafite, foi utilizado como estabilizante a poli(pirrolidona vinílica), PVP, por ser este um dos estabilizantes mais utilizados na indústria. Com relação as reações, estas foram realizadas utilizando-se dois diferentes percentuais de PVP (0,152 e 0,095 wt% em relação a massa de água) e uma freqüência de agitação de 600 rpm. A concentração de iniciador (L256) utilizada foi de 0,03 mol/L de estireno;

III. Com objetivo, de verificar a dependência da distribuição de tamanho de partícula (DTP) em função da freqüência de agitação (N), foram realizadas duas reações utilizando a mesma formulação apresentada na Tabela 3.1, porém, usando como iniciador o peróxido 2,5-Dimetil–2,5-Di(2-etilhexanoil) hexano (L256) na concentração de 0,03mol/L estireno em substituição ao peróxido de benzoíla (BPO) e 5ml de PVP (0,095wt% em relação a massa de água), o qual foi adicionado ao sistema aos 40 minutos de reação. As freqüências de agitação utilizada para as reações foram de 450 e 600 rpm, respectivamente.

IV. Para os experimentos visando o estudo da influência da concentração de iniciador na DTP do compósito PS/Grafite foi utilizada uma freqüência de agitação 450 rpm, 5ml de agente estabilizante (PVP K90) e o iniciador L256 nas concentrações de 0,03 e 0,015 mol/L estireno. As concentrações de iniciador (L256) utilizadas foram estipuladas visando à obtenção de ciclos reacionais (tempo de reação) que não ultrapassassem 5 horas.

3.7.2 MASSA MOLAR - CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (GPC OU SEC)

Na cromatografia de exclusão por tamanho, uma solução com o polímero a ser analisado é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel (normalmente esferas de poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno e com

ligações cruzadas) possui porosidade com dimensões tal, permitindo às cadeias poliméricas entrarem neles excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nos poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores, atrasando com relação a estas. Ao final da coluna de separação, cadeias de massa molecular maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. O cálculo das massas moleculares médias características do polímero é realizado automaticamente com a utilização de *softwares* para a coleta dos dados (CANEVAROLO, 2002).

Entretanto, deve-se mencionar que, neste trabalho, para obtenção da massa molar do polímero produzido foi necessário primeiramente desenvolver uma metodologia que permitisse a completa remoção do grafite incorporado ao poliestireno. Para tal, as amostras passaram por um pré-tratamento de separação, que consistiu, inicialmente, na dissolução de duas gramas do compósito PS/Grafite em 100mL de clorofórmio (marca Nuclear, em qualidade *p.a*) a temperatura ambiente sob agitação constante. Após a completa dissolução da amostra, a solução contendo polímero e grafite foi centrifugada por 2 horas a 600 rpm em uma centrifuga da marca FANEM modelo 204-NR. Ao final da centrifugação, o grafite foi separado e a solução de clorofórmio e poliestireno foi submetida a um processo de filtração com a finalidade de eliminar qualquer traço de grafite presente em solução.

A solução filtrada foi colocada em uma placa de petri e levada para uma estufa à vácuo, marca Marconi modelo MA 030, sendo esta submetida à uma temperatura de 40°C e vácuo de 400 mmHg por três horas. Passado este tempo, a placa foi retirada da estufa sendo ao final desta etapa obtido um filme polimérico . A seguir, o filme isento de grafite era então utilizado para determinação do peso molecular do polímero produzido.

A distribuição da massa molar foi obtida por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), utilizando um cromatógrafo Waters dotado de um injetor automático e de três colunas dispostas em série da marca Waters ultrastyragel (10^3, 10^4 e 10^6Å) Durante a análise utilizou-se como fluído de arraste tetrahidrofurano (THF), o qual foi alimentado à 0,3 mL/min a uma temperatura de 35°C. A temperatura do refratômetro foi mantida a 40°C.

3.7.3 ESTABILIDADE TÉRMICA - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Neste tipo de análise uma balança sensível o bastante é utilizada para seguir as mudanças de massa de uma amostra em função do aumento da temperatura. Tais mudanças de peso podem estar relacionadas com uma série de transformações da amostra, como fenômenos de decomposição, desidratação, oxidação etc. Aplicações típicas, relacionadas aos materiais poliméricos, são a definição de temperaturas de decomposição e estabilidade térmica, determinação de cargas e outros materiais incorporados em matrizes poliméricas (GONÇALVES, 2003).

As análises foram conduzidas em um analisador termogravimétrico da marca Netzsch modelo STA 409EP, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de argônio suprida a 70 mL/min. Nesta etapa do trabalho, para fins comparativos, foram analisadas as amostras de grafite puro e de poliestireno com 0 e 3 wt% de grafite. Esta análise foi realizada no Centro de Tecnologia em Cerâmica e Materiais de Criciúma.

3.7.4 PERCENTUAL DE GRAFITE INCORPORADO À MATRIZ POLIMÉRICA

Para determinar da quantidade de grafite incorporado à matriz polimérica foram dissolvidos 10 gramas do compósito PS/Grafite em 50mL de tolueno (marca Nuclear, grau técnico) a 30°C sob agitação contínua. Após a completa dissolução do polímero, a solução final foi então centrifugada à 600rpm por aproximadamente 2 horas. Passado este tempo o sobrenadante foi separado. Contudo, para garantir que todo polímero fosse separado do grafite o procedimento descrito acima foi repetido várias vezes. Ao final do processo de separação a massa de grafite foi determinada através de pesagem em uma balança analítica da marca GEHACA (modelo BG-200). Este procedimento foi desenvolvido por LOPES (2006).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos deste trabalho, os quais são apresentados como segue.

Inicialmente, serão discutidos os resultados referentes à caracterização do grafite utilizado como carga na reação, os quais compreendem análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS ou ESCA), medidas de área superficial, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os experimentos realizados com diferentes percentuais de grafite (0, 1, 3 e 6 wt%) utilizando como iniciador peróxido de benzoíla (BPO), os quais tiveram como objetivo principal investigar a influência da incorporação deste material na cinética da reação, na distribuição de tamanho de partícula (DTP) e na taxa de polimerização (Rp) do poliestireno produzido em suspensão.

Neste capítulo serão também mostrados os resultados para análise da influência da utilização do grafite modificado através de tratamento térmico e químico (com peróxido de hidrogênio, H_2O_2) sobre a cinética da reação.

Paralelamente, serão apresentados os resultados para influência do tipo de iniciador na cinética da reação. Para tal, serão avaliados os peróxidos: benzoíla e 2,5-Dimetil - 2,5 - Di (2 – etilhexanoil) hexano (L256). Também, serão mostrados os resultados referentes à influência da concentração e do tempo de adição do estabilizante, da concentração de iniciador, da freqüência de agitação sobre a distribuição de tamanho de partícula (DTP) para as reações realizadas com o iniciador bifuncional L256.

Para finalizar, serão apresentadas algumas das principais características do material em estudo, tais como, massa molar, estabilidade térmica, percentual de grafite incorporado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE

4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Para, verificar a composição química do grafite utilizado como carga na reação o espectro de absorção de infravermelho do deste foi tomado na região entre 400-4000 cm^{-1}, sendo este apresentado na Figura 4.1.

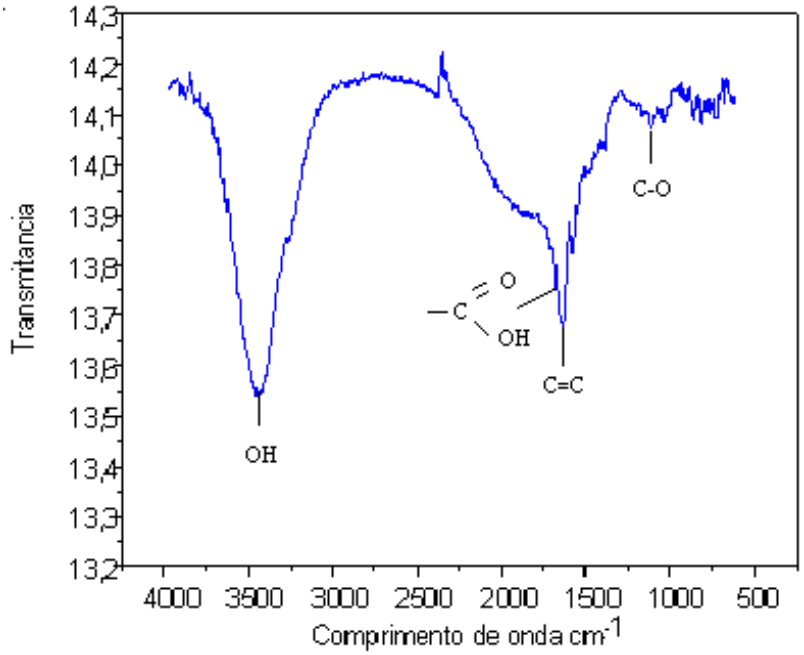


Figura 4.1: Espectro de absorção de infravermelho obtido para o grafite G1 (s/tratamento).

Segundo Montes-Morán *et al*. (2004), os átomos de oxigênio podem combinar-se com átomos de carbono formando um amplo espectro de funcionalidades, dentre as

quais se pode citar: as cetonas, os ésteres, os ácidos carboxílicos etc., que podem, na maioria dos casos, serem determinados experimentalmente.

Todavia, é importante salientar, que a presença destes óxidos superficiais sobre carvões, coque ou grafite tem considerável influência nas propriedades superficiais do substrato (MOREIRA, 1994).

Portanto, através da análises de FTIR apresentada na Figura 4.1, pode-se observar a presença de uma banda em 3400 cm^{-1}, referente a grupos hidroxilas (OH). Verifica-se também no espectro de absorção de infravermelho uma banda localizada a 1680 cm^{-1} que corresponde à existência de grupos carboxilas nas arestas das camadas de grafite, os quais podem ainda apresentar-se conjugados a grupos carbonila. Ainda com relação à Figura 4.1, observa-se a presença de duas bandas aproximadamente em 1640 e 1576 cm^{-1}, que é característica do estiramento C=C (Hontoria-lucas *et al.*, 1995), enquanto que, as bandas observadas em 1110 e 1038 cm^{-1} indicam a existência de grupos C-O que confirmam, portanto, a existência de grupos funcionais ou complexos superficiais oxigenados na superfície do material.

4.1.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIO X (XPS OU ESCA)

Através da utilização da espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS ou ESCA) é possível se obter informações a respeito da composição química e do estado de ligação dos elementos presentes em uma superfície sólida. No caso do grafite G1 (s/tratamento), esta análise foi utilizada com a finalidade de determinar a presença de grupos funcionais na superfície do sólido. Os resultados obtidos através desta análise são apresentados a seguir, nas Figura 4.2 e 4.3, onde é possível observar os espectros de XPS na região C1s e O1s para o grafite G1.

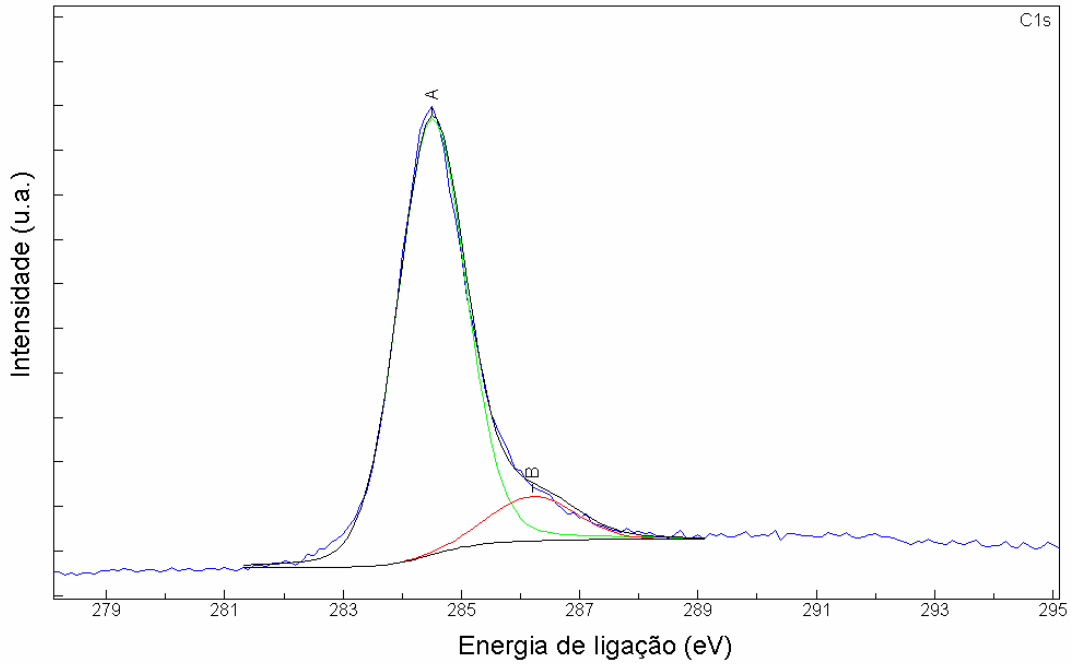


Figura 4.2: Espectro de XPS (C1s) obtido para o grafite G1.

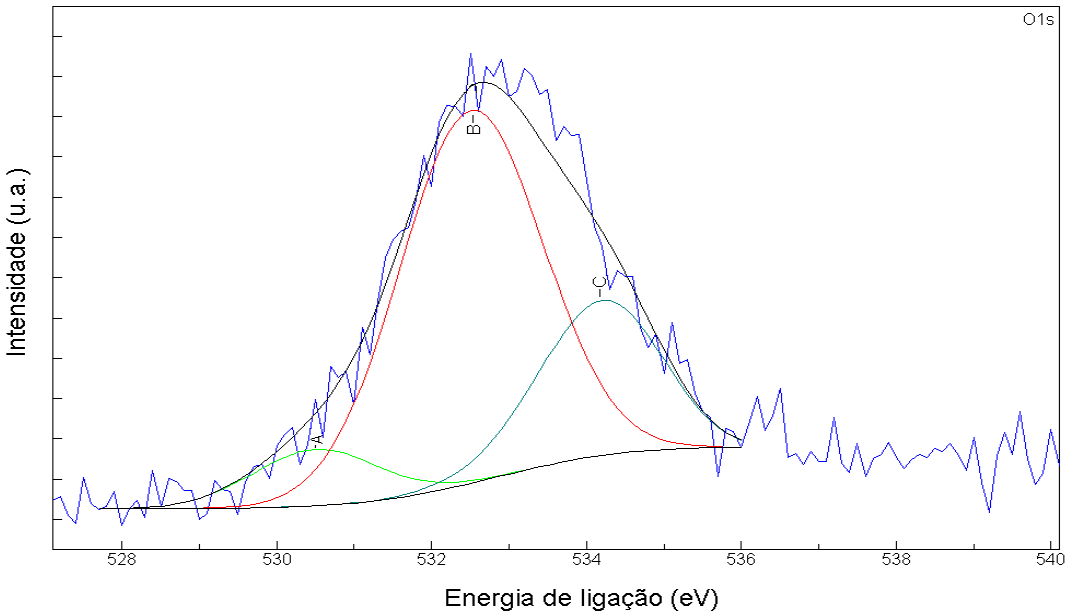


Figura 4.3: Espectro de XPS (O 1s) obtido para o grafite G1.

Analisando-se a Figura 4.2, é possível observar que o espectro de XPS para o grafite G1 correspondente ao orbital 1s do carbono apresenta um pico de maior intensidade a 284,50 eV (A) que corresponde a energia de ligação C-C típica de anel aromático.

Além disso, pode-se verificar também a presença de um pico de menor intensidade a 286,50 eV (B), cuja energia pode ser atribuída à ligação C-O, devido a presença de grupos superficiais oxigenados (Hontoria-Lucas *et al.*, 1995), indicando uma oxidação da amostra.

Com relação ao espectro de XPS obtido para o oxigênio 1s (Figura 4.3), verifica-se a presença de três picos com energia de ligação de 530,50 (A), 532,50 (B) e 534,20 eV (C). O primeiro pico localizado a 530,5 eV (A) corresponde a presença de grupos quinona, enquanto que, o pico assimétrico em aproximadamente 532,50 eV (B) similar ao observado em negro de fumo (Papirer *et al*., 1996), pode apresentar a contribuição de três tipos de oxigênio:

I. Oxigênio ligado através de dupla ligação a carbono, próximo 532,20 eV, indicando a presença de grupos ésteres ou anidridos;

II. Oxigênio ligado a carbono por ligação simples, em aproximadamente 532,60 eV, que podem ser relacionados a presença de éteres e fénois;

III. Oxigênio ligado a carbono através de ligação simples em estrutura aromática com energia de ligação de 533,10 eV (HONTORIA-LUCAS *et al.*, 1995).

Finalmente, o pico em 534,20 eV (C), cuja energia de ligação pode ser atribuída a carbono associado a grupos carboxílicos (FIGUEIREDO *et al*., 1999). Deve-se ressaltar que o fato do grafite apresentar em sua superfície grupos funcionais oxigenados é indesejável, pois estes poderão reagir com os radicais livres presentes no meio reacional retardando ou inibindo a reação de polimerização, o que influenciaria nas propriedades do produto final.

4.1.3 ÁREA SUPERFICIAL

Em geral, o conhecimento da área superficial e porosidade de um material sólido adsorvente podem ser alcançados pela construção de uma isoterma de adsorção, as quais são de grande importância no projeto de sistemas adsoventes. Portanto, visando avaliar as características texturais do material, tais como, área de superfície

específica uma isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K do grafite G1 foi determinada, sendo esta apresentada a seguir, na Figura 4.4.

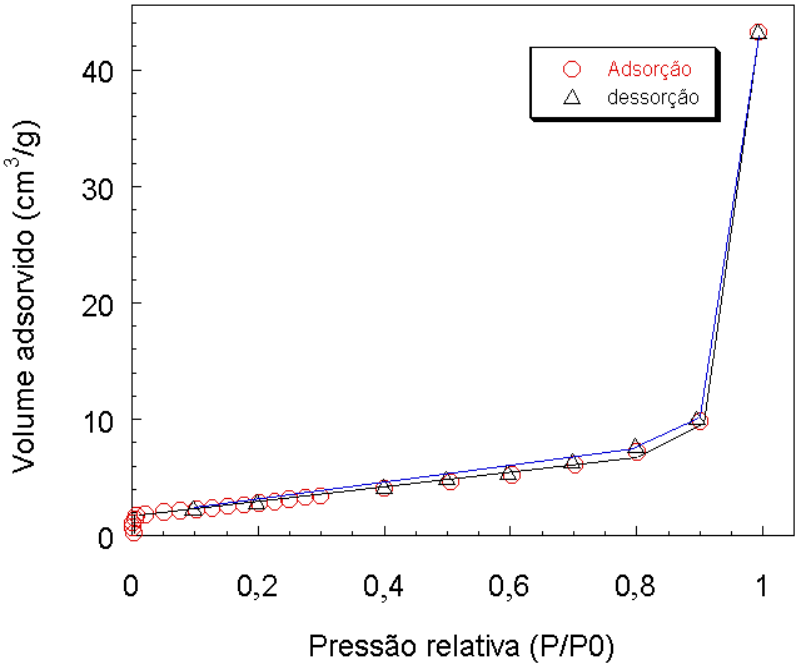


Figura 4.4: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K do grafite G1.

Como pode ser observado na Figura 4.4, o grafite G1 utilizado como carga na reação de polimerização apresenta, segundo a classificação da IUPAC, uma isoterma do tipo II, típica de superfícies pouco porosas.

Além disso, é possível verificar através da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 4.4) a ausência de histerese, indicando que o sólido em estudo não apresenta estrutura mesoporosa, e que o mesmo ainda possui um volume de microporos muito pequeno (6,405 x 10^{-3} cm^3/g).

Ainda com relação à Figura 4.4, observa-se para pressões relativas acima 0,9 um aumento no volume adsorvido, indicando que adsorção ocorre somente na superfície externa do adsorvente o que pode ser confirmado pelo fato do material não apresentar uma estrutura mesoporosa e um volume de microporos desprezível. Além disso, com base no resultado obtido para área BET, é possível verificar que o grafite

G1 apresenta somente área externa, sendo esta igual à área de superfície específica BET (11 m^2/g).

Cabe ressaltar, que a presença de grupos superficiais oxigenados presentes em carvões ativados, coques, negro de fumo e grafite, juntamente com a extensão da área superficial, definem as características adsorptivas destes materiais.

4.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O difratograma do grafite G1 utilizado como carga na reação de polimerização em suspensão é apresentado na Figura 4.5.

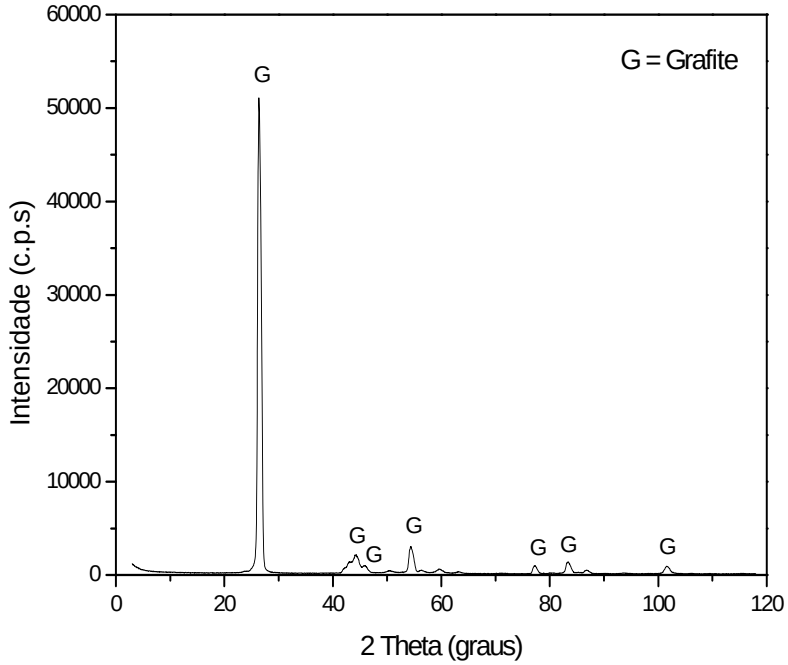


Figura 4.5 Difratograma do grafite G1.

Observa-se através da Figura 4.5 que o grafite G1 é um material predominantemente cristalino, apresentando picos bem definidos em 26,27, 42,12, 44,12, 45,77, 50,55, 54,09, 56,30, 59,57, 63, 31 77,37, 83,43 e 101,37° relativos a presença de carbono do tipo grafite. É possível constatar através do difratograma que a linha base ("*background*") é constante ao longo de toda a faixa angular, indicando,

portanto, a ausência de fase amorfa no intervalo de 2θ, compreendido entre de 5 e 120°.

Com relação à distância interplanar (d) os resultados obtidos para o material em estudo mostraram que esta é da ordem 3,38 Å (Hontoria-Lucas *et al.*, 1995), não apresentando variações significativas ao encontrado na literatura.

4.1.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito versátil e usada rotineiramente para análise microestrutural de materiais sólidos. Portanto, neste trabalho esta técnica foi utilizada para obtenção de informações a respeito da morfologia das partículas de grafite. A Figura 4.6 mostra uma imagem obtida por MEV para o grafite G1, utilizado como carga na reação de polimerização em suspensão do estireno, com ampliação de 2.800 vezes.

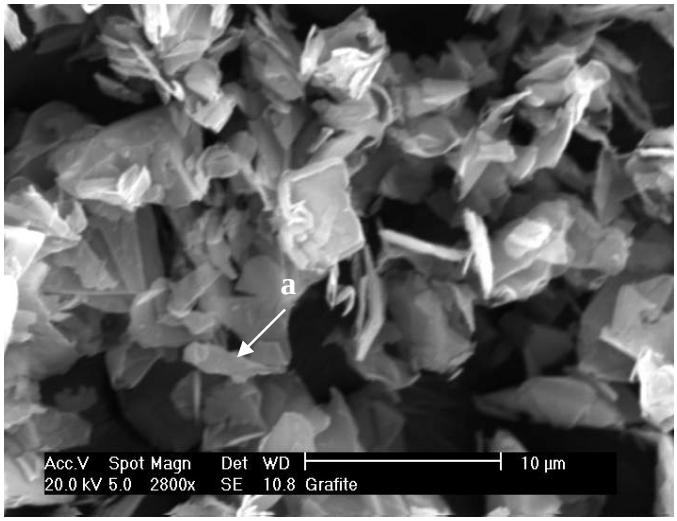


Figura 4.6: Micrografia das partículas do grafite G1 utilizado como carga na reação de polimerização em suspensão (ampliação: 2800 vezes).

A Figura 4.6, mostra a micrografia da amostra de grafite G1, onde se pode verificar a presença de lâminas muito finas de grafite (a), similares às observadas por

Miura *et al.* (2003), as quais apresentam arestas irregulares, onde os átomos de carbono geralmente se encontrariam ligados a átomos de oxigênio, formando grupos funcionais oxigenados superficiais. Entretanto, não foi possível determinar a espessura das lâminas de grafite, pois como pode ser observado através da Figura 4.6, estas se apresentam aglomeradas.

4.2 INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE GRAFITE NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Neste item, são apresentadas as curvas cinéticas para diferentes percentuais de grafite utilizados como carga na reação, a fim de mostrar a dependência da conversão de monômero em função deste parâmetro. Com intuito de avaliar a influência da adição do grafite na cinética da reação de polimerização em suspensão do estireno, realizou-se um conjunto de experimentos compreendendo um total de quatro reações, cujas condições experimentais utilizadas são apresentadas na Tabela 3.2.

A Figura 4.7, mostra os resultados para a evolução da conversão de monômero em função do tempo de polimerização, para as reações BG0 (0%), BG1 (1%), BG3 (3%) e BG6(6%) apresentando diferentes percentuais de grafite e utilizando uma concentração de iniciador (peróxido de benzoíla - BPO) de 0,142 mol/L estireno. A conversão de monômero foi determinada através do método gravimétrico, que se encontra descrito detalhadamente na seção 3.5.

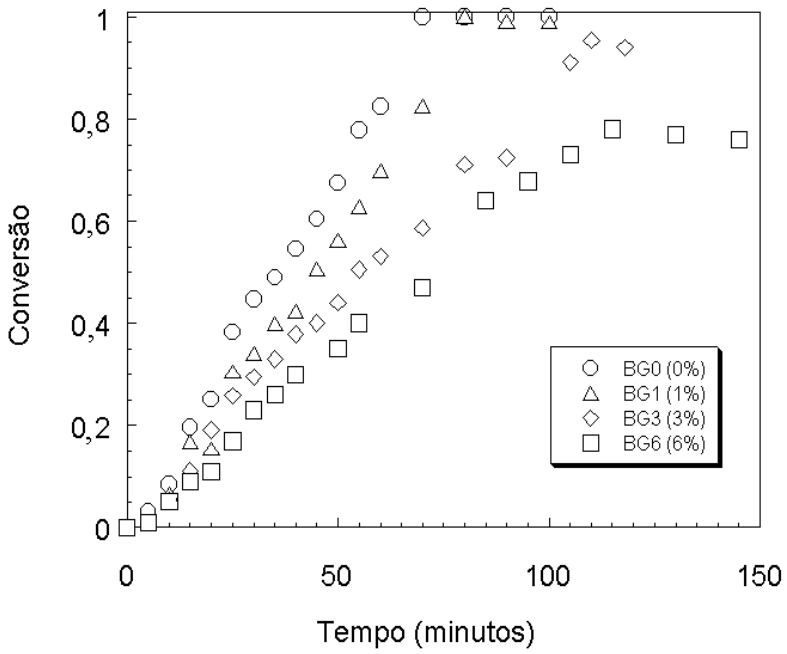


Figura 4.7: Evolução da conversão de monômero, obtido por gravimetria, para as reações com diferentes percentuais de grafite, temperatura de reação de 90°C, N: 600rpm, concentração de iniciador (BPO) de 0,142 mol/L estireno, 0,0152 wt% PVP e 0,24g de DBSS.

Analisando a Figura 4.7, verifica-se que com o aumento da concentração de grafite ocorre uma diminuição da taxa de reação e da conversão final. Observa-se que durante os primeiros 20 minutos de reação as curvas apresentam conversões semelhantes devido à concentração elevada de iniciador adicionado no início da reação. Contudo, é possível verificar a redução da taxa de reação, mesmo com concentrações de apenas 1wt% de grafite (reação BG1). Já as reações BG3 e BG6, com 3 e 6wt% de grafite, apresentam não somente uma maior diminuição da taxa de reação, mas também uma conversão limite em torno aos 95 e 75% de conversão, respectivamente.

Segundo Oliveira *et al.* (2000), uma possível explicação para a diminuição da taxa de reação com o aumento da concentração de grafite no meio reacional, pode estar relacionada ao fato do mesmo apresentar elétrons desemparelhados nas arestas das camadas de carbono, os quais são saturados principalmente por oxigênio e hidrogênio quando este é exposto ao ar, resultando na formação de diferentes grupos funcionais (carboxílicos, carbonila, quinonas, fenol e enol) que exercem um efeito pronunciado nas propriedades superficiais de carbonos, pois constituem sítios ativos

que aumentam a reatividade do material. Logo, os radicais livres provenientes da dissociação do iniciador, podem combinar-se com estes sítios ativos presentes na superfície do grafite, o que causaria a desativação dos mesmos e resultaria então na redução da concentração de radicais livres, existentes no meio reacional e, consequentemente, na diminuição da taxa de reação. Portanto, o aumento da concentração de grafite no meio reacional pode resultar na extinção dos radicais livres presentes no sistema, fazendo com que a reação atinja uma conversão limite como no caso da reação BG6.

Outros autores como Krauss *et al.* (1959), observaram um efeito semelhante a este na polimerização do estireno via radicais livres em presença de negro de fumo, onde constataram, através de estudos cinéticos, que os grupos funcionais (quinonas) presentes na superfície deste material eram responsáveis em grande parte pela inibição na reação.

Ohkita *et al*. (1980), observaram durante a polimerização do estireno em presença de negro de fumo utilizando como catalisador n-butillítio, que uma grande parcela do catalisador era consumida durante a reação, devido à interação deste com a superfície do material. Com base nestas observações, os autores concluíram que os grupos funcionais presentes na superfície do negro de fumo atuariam como sítios ativos capazes de capturar os radicais livres presentes no meio reacional.

Além disso, é importante salientar que o consumo dos radicais provenientes da decomposição do iniciador pode também estar relacionado ao fato destes apresentarem uma maior reatividade ou afinidade em relação ao grafite do que outros radicais. Como exemplo, deste tipo de comportamento pode-se citar o trabalho realizado Ohkita *et al.* (1975), onde se observou durante a polimerização do estireno em presença de negro de fumo utilizando-se AIBN como iniciador, uma taxa de reação superior à verificada para o sistema negro de fumo/estireno/ BPO, indicando, portanto, um menor consumo do radical 2, ciano-2 propil, em decorrência, de uma menor interação deste radical com a superfície da carga utilizada

Estudos realizados por outros autores como Wang *et al.* (2007) têm mostrado que o negro de fumo pode atuar como um seqüestrador (*scavenger*) de radicais, devido à presença de grupos funcionais oxigenados e dos anéis aromáticos condensados.

Sendo assim, é possível considerar que os radicais livres provenientes da decomposição do iniciador são ligados à superfície do material por meio de reações de adição com o anel aromático policondensado e com os grupos funcionais presentes na superfície do negro de fumo (TSUBOKAWA *et al.*, 1998). Portanto, o fato do grafite apresentar características muitos próximas as observadas no negro de fumo, existe, portanto, a possibilidade que este mesmo tipo de comportamento possa ocorrer quando este é utilizado como carga.

Por outro lado, é importante mencionar que o aparecimento destes sítios pode ser decorrente do deslocamento de átomos de carbono localizados nas arrestas dos arranjos aromáticos (Moreira, 1994), os quais apresentam uma energia superficial da ordem de 4 J/m^2 (Cooper, 1994) ou devido à impurezas inorgânicas presentes no material. Todavia, como o grafite utilizado neste trabalho apresenta 99,92% de carbono, o efeito devido à presença de impurezas pode ser negligenciado.

Paralelamente, investigou-se a influência dos diferentes percentuais de grafite na taxa de polimerização (Rp). A Figura 4.8 mostra a taxa de polimerização Rp em função da conversão de monômero para as reações BG0, BG1, BG3 e BG6 utilizando como iniciador BPO.

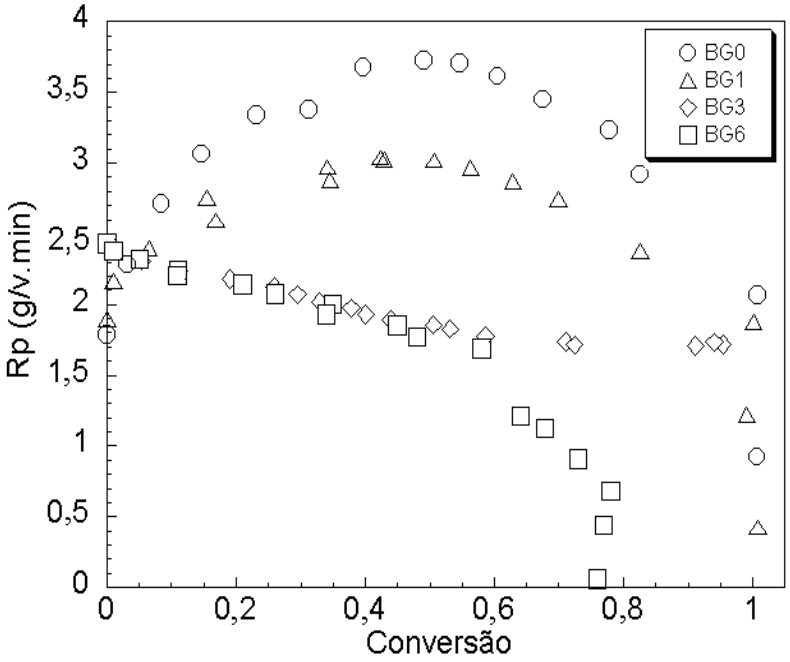


Figura 4.8: Taxa de polimerização Rp em função da conversão para as reações BG0(0%), BG1(1%), BG3(3%) e BG6(6%) de grafite, utilizando uma concentração de iniciador (BPO) de 0,142 mol/L estireno, temperatura de reação de 90°C, 0,152 wt% PVP, N: 600rpm e 0,24g de DBSS.

Como pode ser observado na Figura 4.8, a taxa de polimerização para a reação BG0 apresentou o comportamento esperado para polimerização do estireno em suspensão, sendo possível verificar que até 50% de conversão ocorreu o aumento da mesma para BG0 e BG1. Entretanto, à medida que a reação avança ocorre um aumento da concentração de polímero, o que contribui para o aumento da viscosidade da mistura reacional, que terá como resultado a redução da mobilidade das macro cadeias “vivas” e consequentemente o decréscimo da taxa de terminação.

Para as reações BG1, BG3 e BG6, verificou-se uma redução significativa em Rp que, conforme mencionado anteriormente, pode ser atribuída ao consumo de iniciador devido a uma possível interação deste com a superfície do grafite. Ou seja, à medida que a quantidade de grafite adicionado no meio reacional aumenta, o consumo de radicais livres provenientes da decomposição do iniciador é maior, devido ao aumento do número de sítios ativos capazes de interagir com os radicais presentes. Como conseqüência disso, haverá um decréscimo na concentração de iniciador no meio reacional, o que resultará na diminuição da taxa de polimerização.

Também é possível observar através da Figura 4.8 a redução do efeito gel com o aumento da concentração de grafite. Este tipo de comportamento pode estar relacionado ao fato do sistema apresentar uma maior taxa de terminação em decorrência de uma maior interação dos radicais poliméricos ativos com a superfície do material, pois conforme discutido no parágrafo anterior, o número de sítios ativos disponíveis tende a aumentar com o acréscimo da concentração da carga incorporada. Logo, a probabilidade destes radicais interagirem com a superfície do material para formar um radical inativo é maior. Neste caso, as cadeias poliméricas ativas poderiam sofrer um processo de terminação prematuro, o que resultaria na obtenção de oligômeros, como será demonstrado mais claramente no item 4.7.1 (Figura 4.23a). Em contrapartida, devido ao consumo de radicais provenientes da decomposição do iniciador cadeias de alta massa molar também serão produzidas. Com relação à viscosidade da fase dispersa, esta será afetada, pois, os oligômeros produzidos poderiam atuar como uma espécie de plastificantes causando, portanto, a redução da viscosidade do sistema.

Além disso, cabe observar que a taxa atingida para a reação BG1 é de aproximadamente 45% sendo este inferior ao obtido para a reação BG0. A diferença observada nestes dois casos, ao que se refere à conversão, pode estar relacionada ao fato do consumo de radicais no caso da reação BG1 ser maior, devido a uma possível interação destes radicais com a superfície do material incorporado Entretanto, ambas as reações apresentam o mesmo comportamento para Rp, enquanto que, para as reações com 3 e 6 wt% de grafite é possível notar uma redução contínua na taxa a medida que a reação avança, demonstrando que o efeito gel não é tão significativo nestes dois casos, sendo que para reação BG6 a conversão máxima foi limitada em 75% (Figura 4.7). Portanto, a redução observada na taxa de polimerização deve-se principalmente ao decréscimo na concentração de radicais livres presentes no meio reacional.

4.3 INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE GRAFITE NA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)

Para investigar a influência que a utilização de grafite como carga na reação de polimerização em suspensão do estireno causa na distribuição de tamanho de partícula (DTP) foram realizadas um conjunto de reações, as quais se encontram descritas detalhadamente na Tabela 3.2 utilizando diferentes percentuais deste material. A seguir, na Figura 4.9, é apresentado o resultado obtido para a distribuição de tamanho de partícula (DTP) das reações BG0, BG1, BG3 e BG6, contendo 0, 1, 3 e 6wt% de grafite, respectivamente, e utilizando como iniciador BPO.

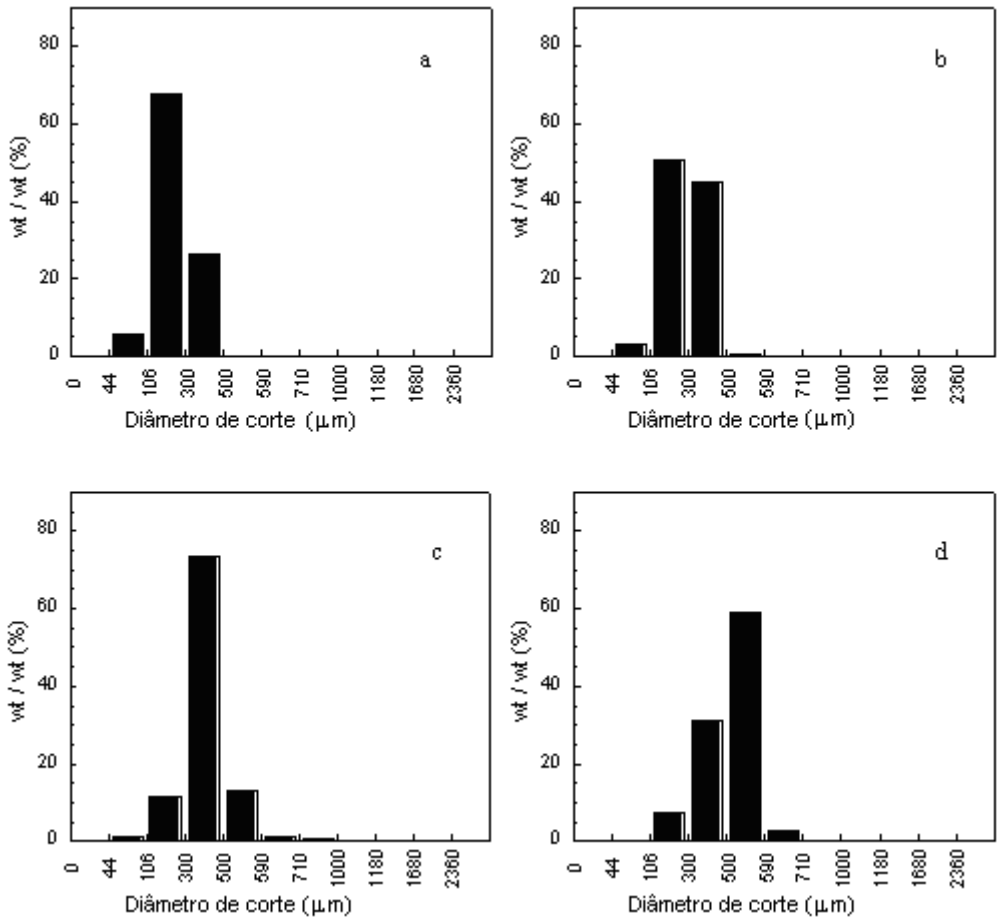


Figura 4.9: Distribuição de tamanho de partícula das reações com BPO (a) BG0, (b) BG1, (c) BG3 e (d) BG6 determinada por peneiramento, utilizando 0,152 wt% de PVP, N: 600rpm e 0,24g de DBSS.

Avaliando-se a Figura 4.9, que mostra os histogramas para as reações com diferentes percentuais de grafite (0, 1, 3 e 6wt%), e fazendo a comparação entre estas, fica claro que o aumento da concentração de grafite no meio reacional causa um deslocamento da curva de distribuição de tamanho de partícula para regiões de maiores diâmetros, sendo possível observar para reação BG0 que uma grande fração das partículas encontra-se abaixo de 300 μm, enquanto somente uma pequena fração de partículas da reação BG6 se encontra abaixo deste diâmetro.

Este comportamento pode ser explicado pelo fato do aumento da concentração de grafite no meio reacional causar o acréscimo no tempo de duração dos estágios da reação, que são fundamentais para a formação das partículas de polímero, tendo grande influência no tempo que a reação leva para passar de 20 a 60% de conversão (estágio viscoso), onde a taxa de coalescência das partículas é crítica afetando diretamente a distribuição de tamanho final. Após este estágio, aos 70% de conversão, as partículas atingem o ponto de identificação do processo e não ocorre mais alteração de tamanho.

Contudo, é importante mencionar que, em um processo de polimerização em suspensão, o quebramento e a coalescência das gotas dispersas do monômero ocorrem simultaneamente devido às condições de turbulência existentes. Conseqüentemente, a estabilidade das gotas formadas, bem como os tamanhos das gotas, dependem de uma série de fatores, que influenciam de várias formas as taxas de quebramento e coalescência (YUAN *et al*., 1991).

Segundo Machado (2000), o estudo da distribuição do tamanho de partículas nas reações de polimerização em suspensão é extremamente importante, considerando que a produção de partículas de poliestireno com uma distribuição mais estreita e com menor quantidade de formação de diâmetros inferiores a 400μm é desejada para produção de poliestireno expansível. As partículas abaixo deste diâmetro são indesejáveis, pois são consideradas rejeitos, com valor comercial inferior ao do monômero e, portanto, necessitam de reprocessamento para agregação de valor. Além disso, mais especificamente as partículas com diâmetros inferiores a 200μm, causam entupimento de peneiras, centrífugas e tubulações. Outro problema de se ter um espalhamento muito grande na curva de distribuição, além da formação dos finos, é a formação de partículas com tamanhos grandes, ou seja, com diâmetros superiores a

2.000μm, pois estas requerem maior tempo de processamento e maior consumo de energia para conformação de produto acabado. Quando o diâmetro fica acima de 3.000μm ocorre o surgimento do fenômeno conhecido como olho de peixe, que degradam as propriedades mecânicas e a aparência do produto final (MASCIOLI, 2001).

4.4 INFLUÊNCIA DA QUÍMICA SUPERFICIAL DO GRAFITE NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

Com intuito de avaliar a influência das características superficiais do grafite, mais exatamente da química superficial, na cinética da reação de polimerização em suspensão do estireno, realizou-se um conjunto de experimentos envolvendo tratamentos térmicos e químicos, os quais encontram-se descritos detalhadamente no Capítulo III. Na Figura 4.10 é apresentada a evolução da conversão de monômero para polimerização em suspensão do estireno em presença de grafite modificado quimicamente e termicamente utilizando como iniciador o peróxido de benzoíla (BPO).

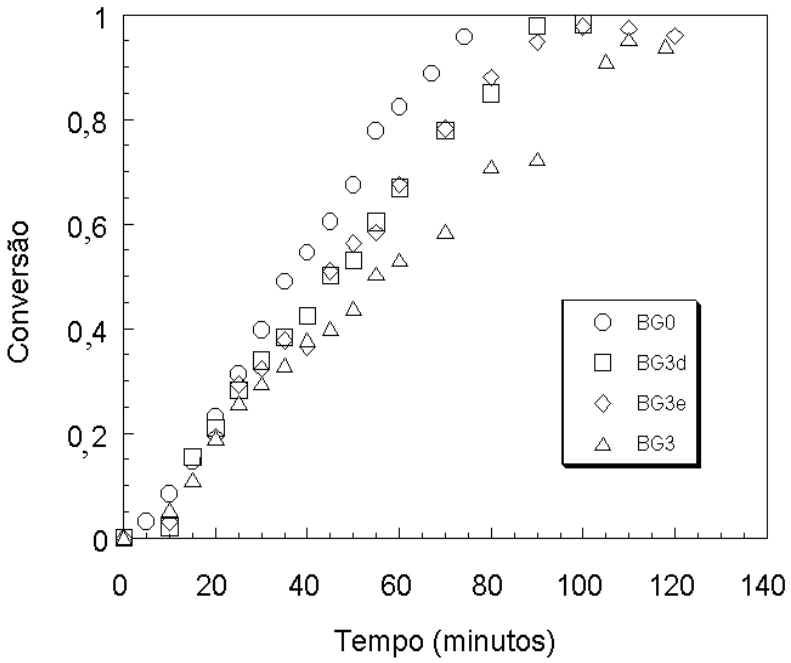


Figura 4.10: Evolução da conversão de monômero para as reações BG0(s/ grafite), BG3d (tratamento térmico), BG3e(tratado com peróxido de hidrogênio) e BG3(s/ tratamento), utilizando uma concentração de iniciador (BPO) de 0,142 mol/L estireno, temperatura de reação de 90°C, N: 600rpm e 0,24g de DBSS.

Avaliando-se a Figura 4.10, é possível constatar que ocorre o aumento da taxa de polimerização quando o grafite tratado termicamente foi utilizado como carga na reação. De acordo com Lahaye (1998) e Bansal *et al.* (1999), quando estes materiais são aquecidos a temperaturas superiores a 1.000°C (em atmosfera inerte ou sob vácuo), os grupos funcionais presentes em sua superfície são completamente destruídos, havendo a liberação de monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO_2), a diferentes temperaturas (Figueiredo *et al.*, 1999) conforme pode ser visto na Figura 2.5.

Entretanto, é possível constatar através da curva de conversão, que a capacidade do grafite retardar a polimerização não é completamente eliminada com o tratamento térmico. Neste caso, com base nos dados disponíveis na literatura, no que diz respeito à temperatura de composição dos grupos funcionais presentes na superfície de materiais carbonáceos, pode-se concluir que a temperatura (900°C) utilizada durante o processo de tratamento não foi suficiente para que a completa eliminação dos complexos oxigenados fosse alcançada. Logo, deve-se considerar que

dependendo da temperatura utilizada durante o tratamento alguns grupos funcionais podem persistir, sendo que durante o resfriamento novos grupos funcionais podem ser formados (PAPIRER *et al.*,1987).

Da mesma forma, pode-se verificar através da Figura 4.10, que o grafite tratado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) apresenta um comportamento similar ao observado no material tratado termicamente, sendo possível notar em ambos os casos o aumento na conversão de monômero em relação à reação BG3. Uma explicação possível para este comportamento deve-se à modificação da composição química superficial do sólido (grafite tratado com H_2O_2), conforme pode ser visualizado através dos resultados obtidos para análise química, os quais são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química superficial do grafite G1 e G2 determinada através do método de Boehm.

Grupos Funcionais	**N° de grupos funcionais (meq/100g)**	
	G1 (S/ Tratamento)	**G2 (Tratado c/ H_2O_2)**
Fenol, enol e carbonila	2,45	6,82
Ácidos carboxílicos	492,24	116,88

Como pode ser observado através da Tabela 4.1, o tratamento com H_2O_2 provocou a redução na quantidade de grupos carboxílicos, enquanto que, os complexos superficiais oxigenados fenol, carbonila e enol apresentaram um aumento na sua concentração. Segundo Suppan *et al.* (2002), dependendo do procedimento de oxidação utilizado, a superfície de materiais carbonáceos pode apresentar diferentes quantidades e tipos de funcionalidades superficiais (principalmente aquelas que apresentam grupos oxigenados). Para avaliar a presença dos grupos funcionais o grafite submetido ao tratamento com H_2O_2 foi caracterizado por XPS. Nas Figuras 4.11 e 4.12, são apresentados os espectros de XPS para o grafite G2 após o tratamento com H_2O_2 correspondente a camada 1s do carbono e do oxigênio, respectivamente.

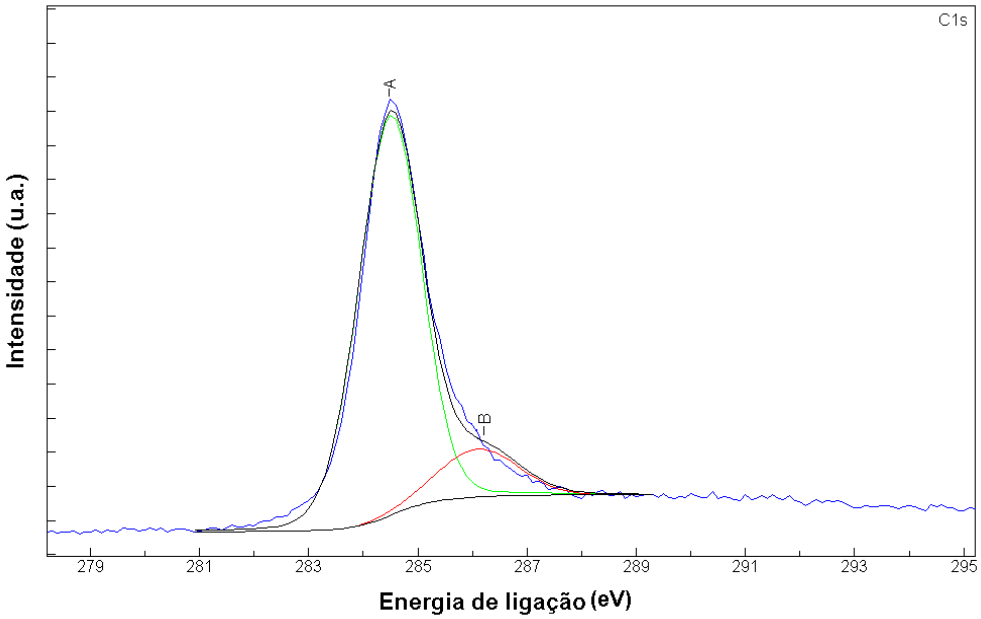


Figura 4.11: Espectro de XPS referente a camada C1s do carbono obtido para o grafite G2 após tratamento com realizado com H_2O_2.

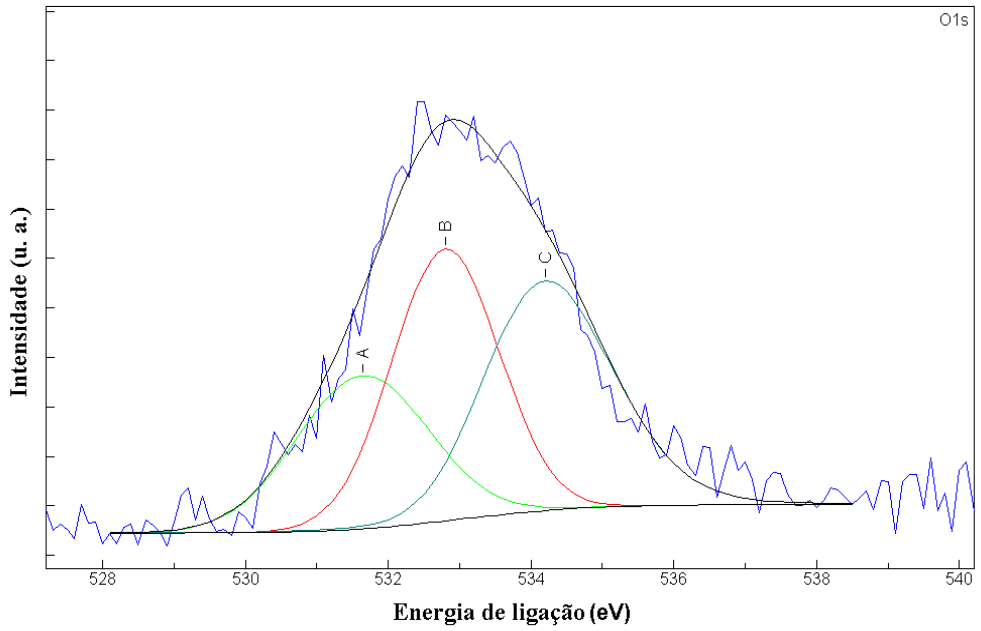


Figura 4.12: Espectro de XPS na região O1s do grafite G2 após o tratamento realizado com H_2O_2.

Com relação ao espectro de XPS na região C1s (Figura 4.11), é possível observar a presença de dois picos com energias de ligação de 284,5(A) e 286,10(B) similares à encontrada para o grafite G1.

Todavia, analisando-se a Figura 4.12, pode-se verificar a presença de três picos com energias de ligação de 531,64(A), 532,80 (B) e 534,20 eV (C). O primeiro pico em 531,64 eV indica a presença de oxigênio ligado a carbono de estrutura aromática através de dupla ligação, enquanto os demais picos são semelhantes aos picos observados para o grafite G1 (Figura 4.3) antes do tratamento realizado com H_2O_2.

Além disso, deve-se mencionar que através do tratamento realizado é possível que alguns grupos sejam parcialmente ou completamente eliminados, o que explicaria em parte, o aumento observado na conversão de monômero.

Estudos experimentais realizados por Choma *et al.* (1999), utilizando carvões ativados e negros de fumo submetidos a tratamentos oxidativos com peróxido de hidrogênio, ácido perclórico e nítrico, mostraram que o grau de oxidação de um carvão ativado e o tipo de grupo superficial criado durante o processo depende das condições de oxidação assim como, do tipo do agente oxidante utilizado.

Sendo assim, é possível concluir que a natureza e a concentração dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do grafite pode ser modificada através de tratamentos químicos ou térmicos (MORENO-CASTILLA *et al.*, 1999; CLAUDINO, 2003).

Contudo, é importante salientar, que o processo de oxidação quando realizado sob condições severas, pode causar mudanças significativas na estrutura e propriedades do material (BANSAL *et al.*,1999). Portanto, nesta etapa do trabalho foram realizadas algumas análises adicionais, as quais são apresentadas a seguir, com a finalidade de verificar se o tratamento oxidativo realizado com H_2O_2 provocou alterações na estrutura e nas propriedades do grafite G1.

Na Figura 4.13, são apresentados os difratogramas de raios X do grafite G1 (s/tratamento) e G2 (tratado com H_2O_2).

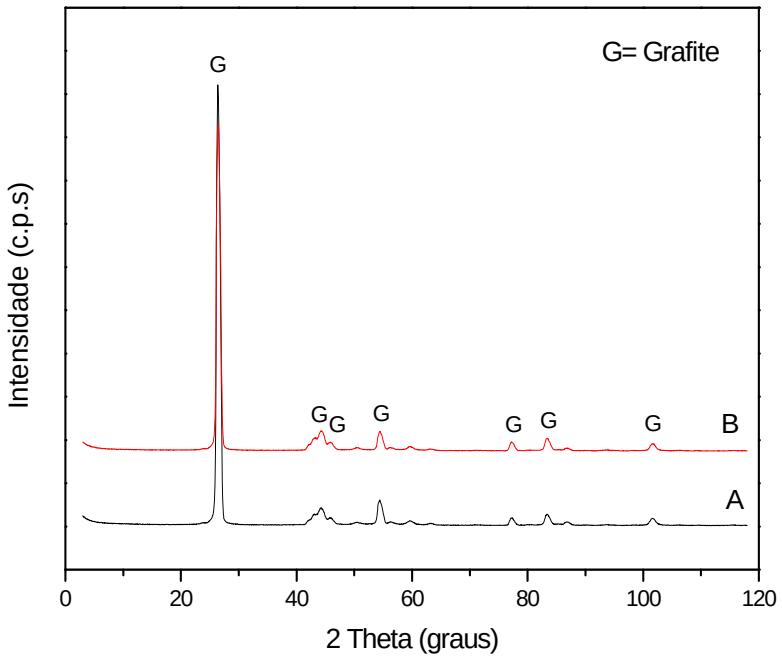


Figura 4.13: Difratograma do grafite (A) s/tratamento e (B) tratado c/ peróxido de hidrogênio.

Pode-se perceber através dos difratogramas apresentados na Figura 4.13 para o grafite G1 (s/tratamento) e G2 (tratado com H_2O_2), que os mesmos são similares, sendo possível verificar para a amostra G2 a presença de picos em 26,19, 42,81, 44,21, 46,09, 50,51, 54,35, 56,01, 59,48, 63,12, 77,18 e 83,29°, indicando que o tratamento realizado não causou alterações na fase cristalina do material. Além disso, através da análise dos valores do espaçamento interplanar (d) antes (3,38 Å) e depois do tratamento (3,40 Å), é possível verificar que em ambos os casos não ocorreu nenhuma mudança significativa neste parâmetro, sugerindo que a estrutura cristalina do material também não sofreu alterações devido ao tratamento realizado. Isto provavelmente deve-se ao fato do tratamento de oxidação ter sido realizado durante um período de tempo insuficiente para que ocorressem alterações significativas no material.

Segundo Hontoria-Lucas *et al.* (1995), para tempos prolongados de oxidação é possível constatar um decréscimo na intensidade do pico em 26,6° e o aparecimento de um novo pico referente ao óxido de grafite em 14,2°. A presença deste pico indica que ocorreu uma modificação na estrutura cristalina do material, que após o tratamento apresenta-se mais aberta que a do grafite original, facilitando assim, intercalação das moléculas em sua camadas. Entretanto, ao analisar-se o difratograma do grafite G2

observa-se a ausência de pico nesta região (2θ=14,2°), indicando que não ocorreram modificações na estrutura cristalina do grafite.

A seguir, na Tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos para o volume de microporos e área superficial (BET) do grafite G1(s/tratamento) e G2(tratado c/ H_2O_2), respectivamente.

Tabela 4.2: Área superficial BET (m^2/g) e volume de microporos (cm^3/g) obtidas para as amostras de grafite G1 e G2.

Amostras	Volume de microporos (cm^3/g)	Área superficial BET (m^2/g)
G1	$6,40 \times 10^{-3}$	10,9
G2	$6,39 \times 10^{-3}$	9,5

Como pode ser observado através da Tabela 4.2 a oxidação do grafite G1 com H_2O_2 não causou alterações significativas no volume de microporos e na área superficial BET determinados para a amostra G2, sugerindo portanto, que a principal motivo para a mudança observada nas propriedades adsorptivas do grafite tratado deve-se provavelmente, a redução no número de grupos funcionais presentes na superfície do material e não a alterações das suas características texturais.

4.5 INFLUÊNCIA DO TIPO DE INICIADOR NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO EM PRESENÇA DE GRAFITE

Com objetivo de avaliar o efeito do tipo de iniciador na cinética da reação de polimerização em suspensão do estireno na presença de grafite, um conjunto de experimentos foi realizado conforme descrito no item 3.5. A seguir, os resultados

obtidos para a evolução da conversão de monômero em função do tempo de reação na presença de 0 e 3wt% de grafite para as reações realizadas com os iniciadores BPO e L256 são apresentados na Figura 4.14.

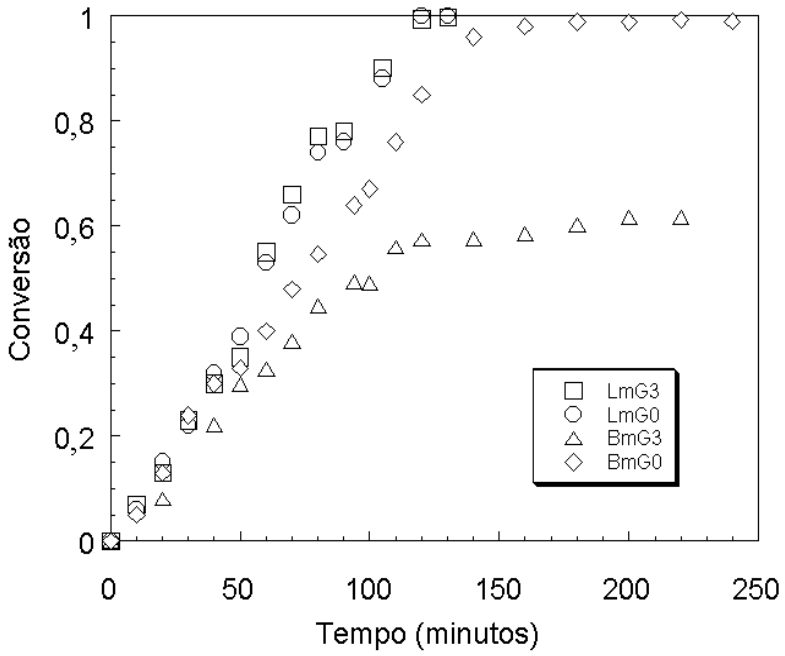


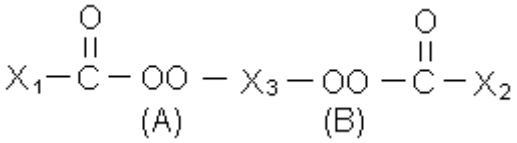
Figura 4.14: Evolução da conversão de monômero para as reações realizadas com os iniciadores L256 (LmG0(0%) e LmG3(3%)) e BPO (BmG0 (0%) e BmG3(3%)) nas concentrações de 0,03 mol/L estireno, respectivamente, temperatura de reação de 90°C, N: 600 rpm, 0,153 wt% PVP e 0,24g de DBSS.

Através da Figura 4.14 é possível verificar, para as reações sem (LmG0) e com grafite (LmG3) utilizando-se o iniciador bifuncional L256 que nenhuma mudança na cinética da reação ocorreu. Entretanto, para o BPO, observou-se uma redução significativa na conversão de monômero para reação BmG3.

Uma possível explicação para a diferença de comportamento observado entre os dois iniciadores utilizados, pode estar relacionada à diferença de reatividade dos radicais gerados durante a decomposição destes, devido ao fato dos mesmos apresentam estruturas químicas e eletrônicas distintas (GUERRERO-RUIZ *et al.*, 2004).

Ohkita *et al.* (1975), observaram um comportamento similar a este na polimerização do estireno na presença de negro de fumo utilizando como iniciadores AIBN e BPO. Segundo estes autores os radicais benzoatos gerados durante a decomposição do BPO reagiriam com a superfície do material, removendo átomos de hidrogênio do anel aromático, gerando um novo par de elétrons desemparelhados que passariam a agir como sítios ativos capazes de reagir com os radicais livres presentes no meio reacional. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para as reações utilizando AIBN, tendo em vista que o radical 2,ciano–2,propil apresentava baixa reatividade em relação ao negro de fumo. Sendo assim, é provável que os radicais gerados pela decomposição do iniciador bifuncional L256 também apresentem baixa reatividade em relação ao grafite.

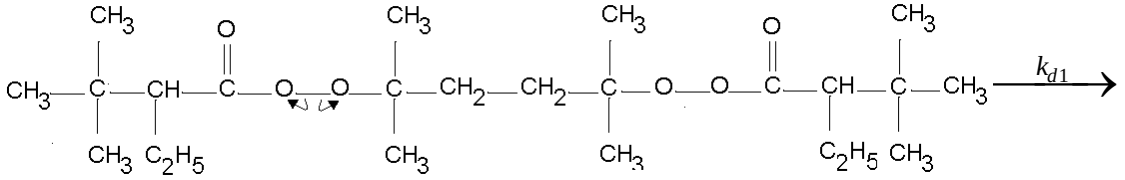
Também se pode observar através da Figura 4.14, que para uma mesma concentração de radicais de BPO e L256, uma maior conversão de monômero para o iniciador bifuncional (L256) foi obtida. Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo fato do número de radicais gerados por mol de iniciador ser maior para o L256, tendo em vista que este apresenta em sua estrutura química dois grupos ativos, como mostra a Equação 4.1.

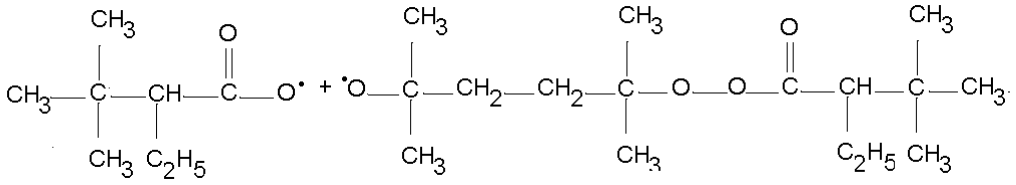


(4.1)

Onde: X_1, X_2 e X3 são hidrocarbonetos ligantes e (A) e (B) os grupos ativos que fornecerão os radicais livres ao sistema.

As ligações O-O presentes na estrutura podem quebrar termicamente e gerar para a L256, os seguintes radicais livres (Equação 4.2):

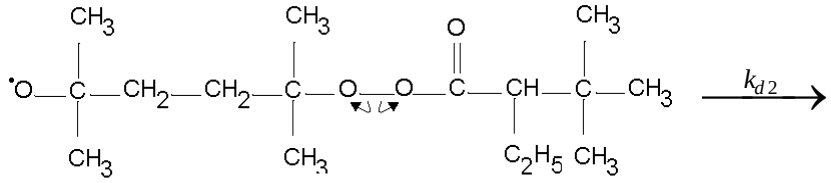




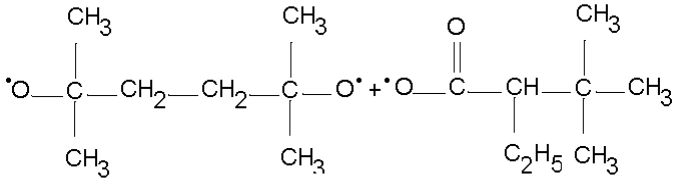
(4.2)

(A) (B)

O radical R_2-O-O-R_1 (B) (Eq. 4.2) apresenta em sua estrutura química um radical peróxido não decomposto, o qual pode vir a ser ativado durante a polimerização dando origem a novos radicais, como mostra a Equação 4.3.



(4.3)



Como pode ser visto nas Equações 4.2 e 4.3, o iniciador L256 pode sofrer quebra da estrutura em dois pontos. Logo, devido a esta decomposição seqüencial, característica deste tipo de iniciador, as moléculas de polímero sofrem múltiplos ciclos de reiniciação/propagação/terminação. Como resultado disto, é possível obter-se ao mesmo tempo altas taxas de polimerização e elevadas massas molares, assim como altos índices de polidispersão.

Por outro lado, no caso da reação BmG3, a redução observada para conversão de monômero pode estar também associada ao fato, dos radicais benzoatos provenientes da decomposição do iniciador, apresentarem uma maior interação com os grupos funcionais presentes nas partículas de grafite, os quais atuariam como sítios ativos, capturando os radicais livres presentes no meio causando a redução da concentração destes radicais, o que resultaria portanto, na queda da conversão.

Com base nesta informação, é possível considerar para o sistema em estudo (BPO/estireno/grafite), que a interação dos radicais benzoatos com as partículas de grafite pode ocorrer segundo um mecanismo similar ao proposto por Donnet *et al.* (1969) para o negro de fumo (N.F.) submetido ao tratamento com peróxido de lauroíla, o qual é apresentado abaixo, na Figura 4.15.

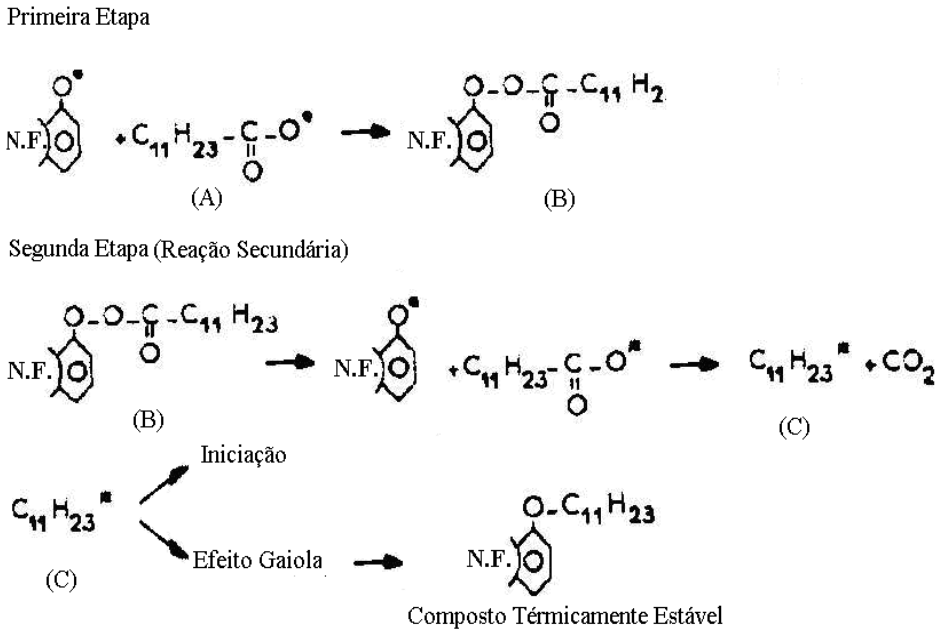


Figura 4.15: Mecanismo reacional proposto para a adsorção do peróxido de lauroíla em negro de fumo (DONNET *et al.*, 1969).

De acordo com este mecanismo, a interação entre os radicais livres provenientes da decomposição do iniciador com a superfície da carga seria constituída por duas etapas, onde na primeira ocorreria a adsorção da espécie A nos grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente, os quais atuariam como sítios ativos, capturando os radicais presentes no sistema (Donnet *et al.*, 1966; Donnet *et al.*, 1977),

resultando na formação de uma espécie B de baixa estabilidade. Na etapa seguinte a espécie B sofreria um novo processo decomposição gerando um novo radical C. Neste sistema o radical $C_{11}H_{23}^{\bullet}$ (C) poderá comportar-se de duas formas durante o processo de polimerização. Ou seja, este pode vir a participar da etapa iniciação ou ainda interagir novamente com a superfície do material incorporado, sendo o produto resultante desta interação estável termicamente. No segundo caso é possível considerar a possibilidade de um efeito gaiola entre os radicais $C_{11}H_{23}^{\bullet}$ e os sítios ativos existentes na superfície do material (DONNET *et al*., 1969).

Estudos posteriores realizado por Puri *et al.* (1971) sobre a decomposição do peróxido de benzoíla (BPO) em solução de tolueno à temperatura de 40ºC em presença de negro de fumo demonstraram que a reação entre o BPO e o negro de fumo era constituída por duas etapas, onde a primeira consistia na decomposição da molécula do iniciador, e a segunda era caracterizada pela quimissorção do radical benzoato em sítios ativos presentes na superfície do material.

Com base nos resultados apresentados até o momento é possível verificar que utilizando o iniciador bifuncional L256, o retardo observado para a reação de polimerização em suspensão do estireno com incorporação de grafite não é constatado para as condições avaliadas. Em função disso, este iniciador será usado em substituição ao BPO com intuito, de fornecer uma nova rota para a obtenção do compósito PS/Grafite, no diz respeito à utilização de diferentes compostos químicos na etapa de iniciação da reação. Entretanto, em alguns momentos durante a discussão dos resultados será realizada uma breve comparação entre algumas das características dos polímeros obtidos com estes dois iniciadores.

4.6 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)

Uma operação de grande importância para uma reação de polimerização em suspensão é o controle da distribuição de tamanho de partícula do polímero formado.

A faixa de distribuição do diâmetro de interesse depende muito da aplicação a que o polímero se destina, e geralmente situa-se entre 50 e 2000μm (BISHOP, 1971; MASCIOLI, 2001; MACHADO, 2000). Entretanto, é importante salientar que a DTP pode ser influenciada por uma série de parâmetros, como, por exemplo, tipo/concentração de estabilizante, condições de agitação, viscosidade da fase dispersa e contínua, etc. (CANCELIER, 2004). Em função disso, nos próximos itens a influência de alguns destes parâmetros na distribuição de tamanho de partícula serão avaliados para o sistema PS/Grafite (3wt%) /L256.

4.6.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ADIÇÃO DO ESTABILIZANTE NA DTP DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE

Para avaliar a influência do tempo de adição do agente estabilizante sobre a distribuição de tamanho de partícula, duas reações foram realizadas conforme descrito no item 3.8.1 para o iniciador L256. A Figura 4.16 mostra o histograma de distribuição de tamanho de partícula para tempos diferentes de adição de PVP ao meio reacional.

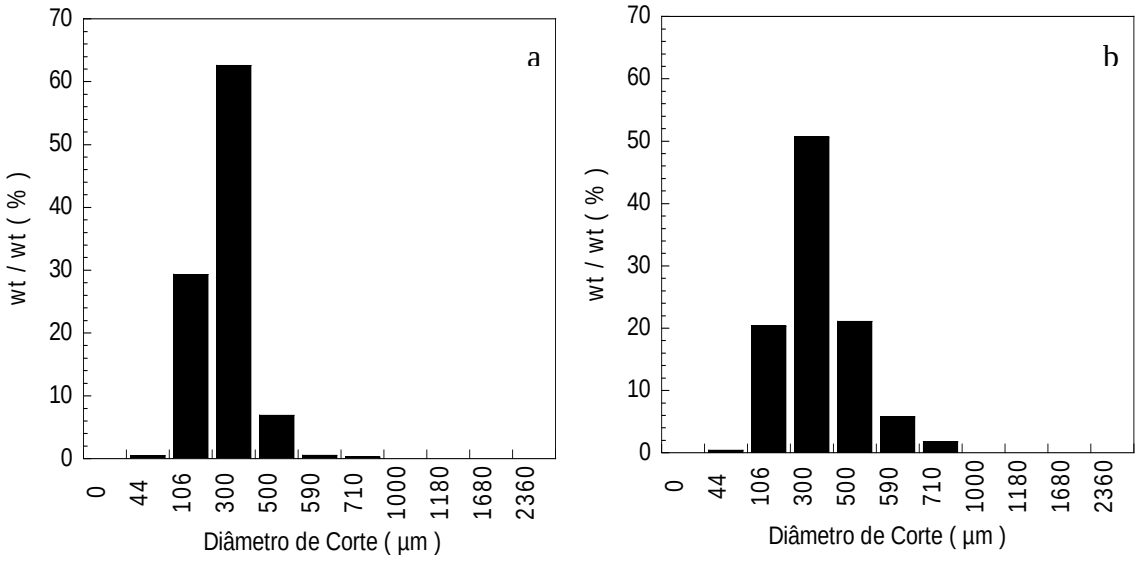


Figura 4.16: Distribuição de tamanho de partícula para adição de agente estabilizante em (a) 15 minutos e (b) 40 minutos de reação, utilizando como iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, N: 600rpm, 0,152 wt% PVP e 3 wt% grafite.

Analisando-se a Figura 4.16, pode-se observar que adição do estabilizante no início da reação de polimerização, tem como resultado a obtenção de partículas com diâmetros menores (a). Porém, se a adição for realizada durante a reação as distribuições formadas são mais espalhadas, sendo possível verificar o deslocamento da DTP para a região de tamanhos maiores (b).

Como mencionado anteriormente, o agente de suspensão atua como um filme protetor ou como uma espécie de barreira (estérica, eletrostática ou eletroestérica) entre as gotas impedindo que estas venham a aderir uma à outra durante o processo de polimerização. Além disso, a presença dessa barreira adicional pode prolongar o tempo de contato entre as gotas antes que estas venham a coalescer, aumento a probabilidade de separação das mesmas pela agitação. Logo, é possível considerar que na ausência de estabilizante menor será a resistência do filme líquido entre as gotas (Chatzi *et al.*, 1991b), o que poderá resultar em uma maior coalescência das gotas, e consequentemente, no aumento do tamanho das partículas de polímero.

Além disso, quando a adição do estabilizante ocorre durante o transcorrer da reação, é comum o aparecimento de partículas com diâmetros maiores, pois à medida que a conversão aumenta com o transcorrer do processo de polimerização, as forças viscosas tornam-se altas o suficiente para se oporem ao quebramento pelas forças turbulentas. Outros autores como Cancelier *et al.* (2002), estudaram a dependência da distribuição de tamanho e dos tamanhos médios das partículas de poliestireno expansível (EPS) em função do perfil de adição do agente estabilizante, e observaram através dos resultados obtidos que quanto maior o tempo de polimerização sem adição de estabilizante maior será o tamanho médio das partículas de polímero e menor a dispersão.

Gonçalves (2003) estudou a influência do tempo de adição do agente estabilizante sobre a DTP do WEPS produzido através do processo de polimerização em suspensão, e constatou a partir dos experimentos realizados que o diâmetro médio de Sauter apresentou o comportamento esperado, ou seja, o adiamento na adição do agente estabilizante resultou no aumento do diâmetro médio das partículas.

Da Costa (2006) analisou o efeito do tempo de adição do agente de suspensão sobre a DTP do EPS utilizando como agentes de expansão de água e verificou que

adição do estabilizante (PVP) após 60 minutos de reação forneceu 99% das partículas dentro da faixa de aplicação industrial (diâmetros de 991 μm a 2362 μm), enquanto que os tempos de adição de 20 e 40 minutos, forneceram 42 e 70%, respectivamente. Os valores de manipulação da distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de adição de PVP encontrados neste estudo conferem com os já realizados por Gonçalves (2003).

4.6.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ESTABILIZANTE NA DTP DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE

Com intuito de avaliar a influência exercida pela concentração de estabilizante sobre DTP do compósito de PS/Grafite, dois diferentes percentuais de PVP foram utilizados como mostrado no item 3.8.1 para as reações realizadas com o iniciador L256. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram a distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite, para as reações com 0,152 e 0,095 wt% de PVP (em relação à massa de água), respectivamente.

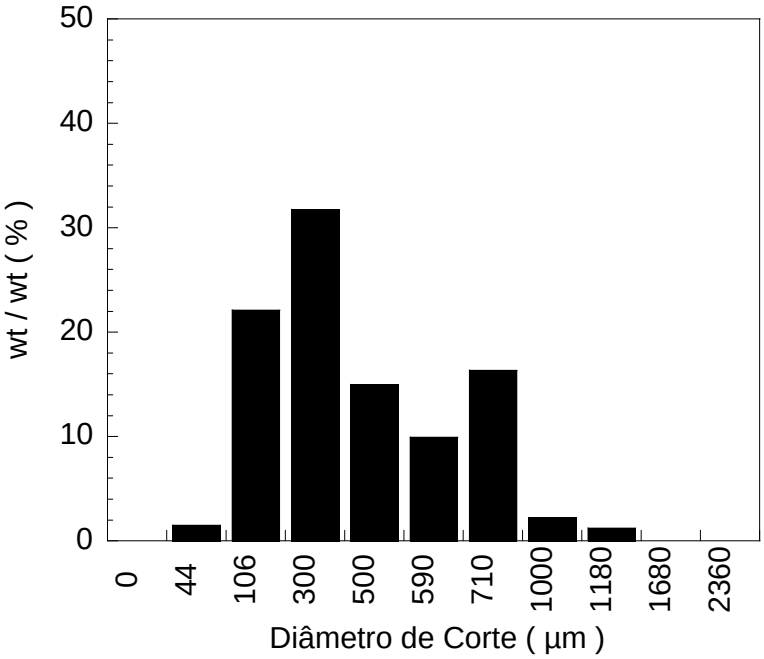


Figura 4.17: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite (3 wt%) utilizando 0,152wt% de PVP e o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 600rpm.

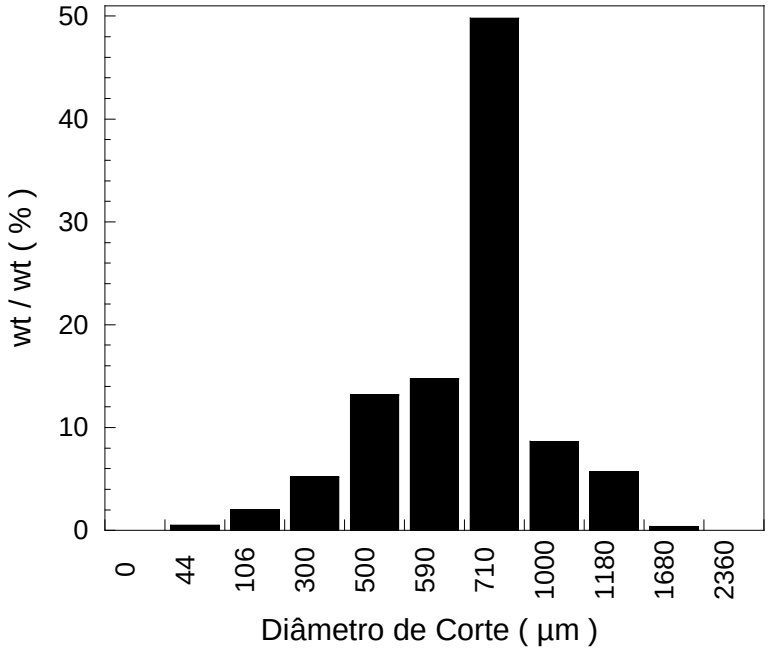


Figura 4.18: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite (3 wt%) utilizando 0,095wt% de PVP e o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 600rpm.

Durante os experimentos realizados foi verificado que aumentando o percentual de PVP, ocorre o deslocamento da DTP para a região de diâmetros menores, conforme mostra a Figura 4.17. Neste caso, pode-se observar claramente que a maior fração em massa de partículas encontra-se com diâmetros inferiores a 500μm apresentando um grande percentual com diâmetros de 300μm.

Uma possível explicação para o comportamento observado na Figura 4.17, pode estar relacionado ao fato do aumento na concentração de estabilizante em uma reação em suspensão, como no caso do PVP que é solúvel na fase aquosa, levar ao acréscimo na viscosidade da fase contínua (He *et al.*, 2002), o que resultaria, portanto, na redução da diferença de viscosidade entre as fases (contínua e dispersa) e no decréscimo da tensão superficial (KOSHY & KUMAR, 1988). Cabe ressaltar, que com o decréscimo da tensão superficial, as forças de turbulência passam a superar as forças de superfície a uma taxa maior, favorecendo assim, a taxa de quebramento, resultando, portanto, na redução do tamanho médio e no aumento na dispersão de tamanhos das partículas, conforme mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Diâmetro médio de Sauter (d_{32}) e dispersão de tamnho das partículas em função do percentual de agente estabilizante (PVP) utilizado.

Percentual de agente estabilizante (wt%) [a]	**Diâmetro médio das partículas (mm) – d_{32}**	**Dispersão de tamanho das partículas**
0,095	0,683	0,415
0,152	0,532	0,487

[a] percentual em relação a massa de água

Quanto à bimodalidade na distribuição de tamanho, Machado (2000) afirma que, à medida que a concentração de PVP vai sendo reduzida, a fração de pequenas partículas tende a deslocar-se para região de diâmetros maiores.

Segundo Cancelier (2004), a tendência do desaparecimento da bimodalidade com o aumento da concentração pode ser explicada através do mecanismo de adsorção do estabilizante polimérico na superfície das gotas de monômero/polímero. Ou seja, quando mais estabilizante é adicionado durante a reação maior será à disponibilidade

de cadeias do agente de suspensão capazes de promover uma cobertura homogênea das partículas. Logo, quando ocorre o quebramento de uma gota maior em gotas menores, as cadeias poliméricas do estabilizante são rapidamente adsorvidas, mantendo as gotas estáveis (WINSLOW & MATREYEK, 1951). Por outro lado, quando a quantidade de estabilizante não é suficientemente alta, apenas as gotas menores serão estabilizadas, assim as gotas de maiores diâmetros tenderão a coalescer com outras de grande diâmetro, favorecendo o surgimento da distribuição bimodal.

Entretanto, para os experimentos realizados a análise dos resultados obtidos, mostrou que a partir da utilização de um conjunto de peneiras se torna difícil afirmar se houve aumento ou a redução da bimodalidade em relação à variação da concentração de estabilizante, pois, como se sabe a diferença entre a abertura de uma peneira em relação à imediatamente superior, a qual aumenta à medida que se desloca para as peneiras de maior abertura, resulta em um agrupamento de partículas com tamanhos diferentes em faixas padrões (SCHLISCHTING, 2003).

Por outro lado, foi possível observar visualmente através de testes realizados utilizando-se quantidades de estabilizante inferiores a 0,095wt% (em relação à massa da água), que a manutenção da suspensão foi comprometida, ou seja, que ocorreu a coalescência completa da suspensão. Neste caso, recomenda-se que valores inferiores a este não sejam usados, a fim de garantir a estabilidade do sistema.

4.6.3 INFLUÊNCIA DA FREQÜÊNCIA DE AGITAÇÃO (N) NA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE

Com a finalidade de avaliar a dependência da DTP em função da freqüência de agitação (N), foi realizado um conjunto de experimentos conforme descrito no item 3.8.1 usando como iniciador o peróxido 2,5-Dimetil–2,5-Di(2-etilhexanoil) hexano (L256).

A seguir, nas Figuras 4.19 e 4.20 são apresentados os histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os experimentos realizados utilizando-se as freqüências de agitação de 600 e 450 rpm, respectivamente.

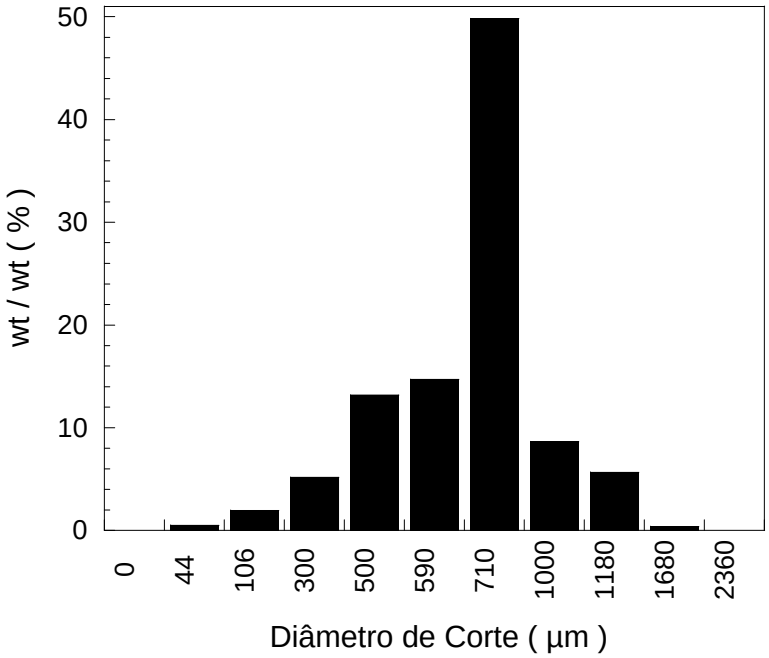


Figura 4.19: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite (3 wt%) utilizando o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, percentual de PVP 0,095 wt%, tempo de adição do estabilizante aos 40 minutos de reação e N: 600rpm.

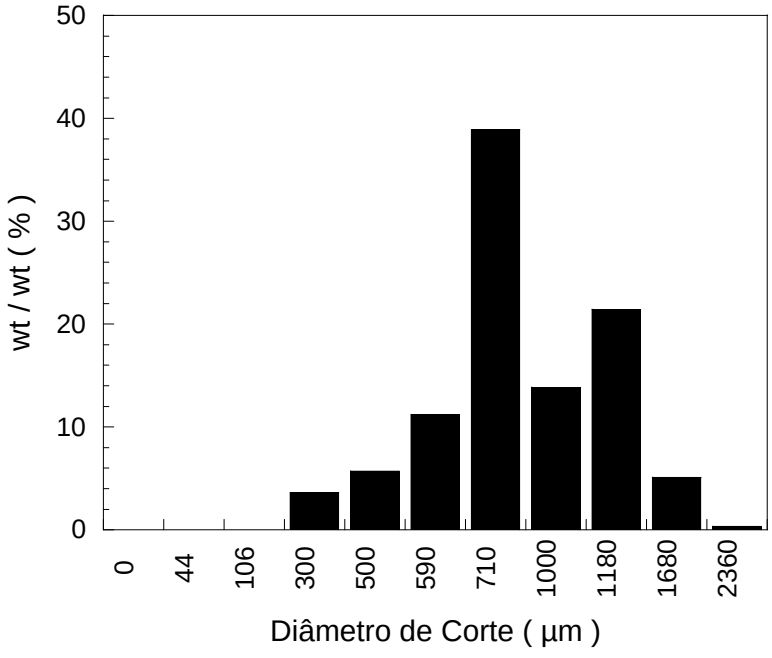


Figura 4.20: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite (3 wt%) utilizando o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, percentual de PVP 0,095 wt%, tempo de adição do estabilizante aos 40 minutos de reação e N: 450rpm.

Analisando o comportamento da distribuição de tamanho de partícula para as reações em suspensão do estireno com incorporação de grafite, é possível observar através da Figura 4.19 que o aumento na freqüência de agitação acarretou no deslocamento da DTP para região de menores diâmetros. Neste caso, pode-se considerar que o acréscimo na freqüência de agitação faz com que as forças de turbulência aumentem em relação às forças viscosas, favorecendo assim, a elevação da taxa de quebramento (Schlischting, 2003; Shinnar, 1961; Yuan *et al.*, 1991), tendo como conseqüência, a redução no tamanho médio das partículas, conforme mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Diâmetros médio de Sauter (d_{32}) e dispersão das partículas em função da variação de freqüência de agitação.

Freqüência de agitação (rpm)	**Diâmetro médio das partículas (mm) d_{32}**	**Dispersão de tamanho das partículas**
450	0,890	0,453
600	0,683	0,360

Os resultados apresentados na Tabela 4.4 reforçam os dados apresentados através da Figura 4.19, indicando que houve uma redução no tamanho médio das partículas com o aumento da freqüência de agitação. Por outro lado, é possível observar uma diminuição na dispersão de tamanhos para elevações na velocidade de agitação.

Yang *et al.* (2000), realizaram experimentos para diversas freqüências de agitação em um sistema disperso, onde a fase orgânica era composta por estireno e a fase contínua por uma solução aquosa de poli (álcool vinílico) (PVA). E igualmente, observaram que o aumento da freqüência de agitação produz partículas com diâmetros menores e menos dispersas.

Kalfas *et al.* (1993) também observaram, ao conduzirem reações de polimerização em suspensão do metacrilato de metila, que acréscimos na freqüência de agitação provocam deslocamento da curva de distribuição em direção às regiões de menores diâmetros.

Por outro lado, Alvarez *et al.* (1994) observaram que o decréscimo do tamanho das partículas de polímero com o acréscimo da freqüência de agitação não é uma regra, uma vez que a distribuição de tamanho também será influênciada pelo *holdup* do sistema. Logo, para um sistema com *holdup* variando entre 0,1 e 0,6 o acréscimo na freqüência de agitação favorece a estabilidade e a formação de pequenos tamanhos. Porém, para frações volumétricas da fase dispersa acima 0,7 a baixas concentrações de estabilizante o efeito é inverso, ou seja, à medida que a agitação aumenta os tamanhos das partículas também aumentam, pelo acréscimo da eficiência dos choques entre as partículas que resultam em coalescência.

Também se pode observar através da Figura 4.20, que o decréscimo na freqüência de agitação, leva ao aparecimento de distribuições bimodais. Chatzi e Kiparissides (1994) e Packet *et al.* (1998) também observaram um comportamento semelhante, em que sistemas dispersos produzem distribuições bimodais com grande espalhamento de tamanho.

Outra constatação interessante é que para a uma agitação menor (Figura 4.20) tem-se um deslocamento da curva de distribuição para região de maiores tamanhos. Isto ocorre por que as forças de coalescência são superiores às forças de quebramento para sistemas utilizando baixas agitações. Além disso, para o experimento realizado utilizando-se a freqüência de agitação de 450 rpm, pode-se verificar através da análise visual, que a suspensão manteve-se estável durante todo processo de polimerização. Entretanto, testes realizados utilizando-se valores de freqüência de agitação inferiores ao mencionado acima resultou em alta taxa coalescência, o que levou a formação de uma massa única, e posteriormente a perda da suspensão.

4.6.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR NA DTP DO COMPÓSITO DE PS/GRAFITE

Para os experimentos objetivando investigar a influência da concentração de iniciador sobre a DTP do compósito PS/Grafite foram utilizadas as condições descritas no item 3.8.1 para o iniciador L256. Nas Figuras 4.21 e 4.22 são apresentados os

histogramas para distribuição de tamanho de partícula para as reações utilizando o iniciador L256 nas concentrações 0,03 e 0,015 mol/L estireno.

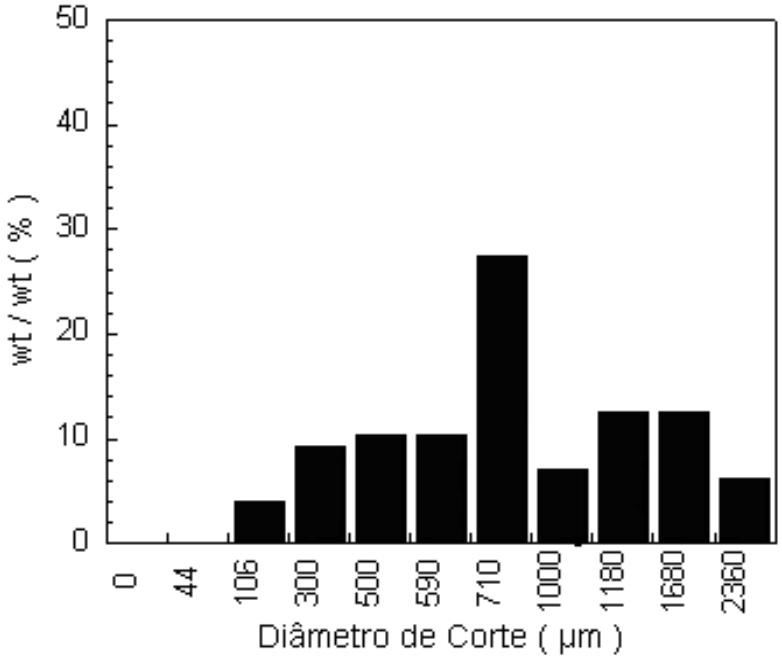


Figura 4.21: Distribuição de tamanho d partícula para o compósito de PS/Grafite (3wt%) utilizando 0,095wt% de PVP e o iniciador L256 na concentração de 0,03mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 450rpm.

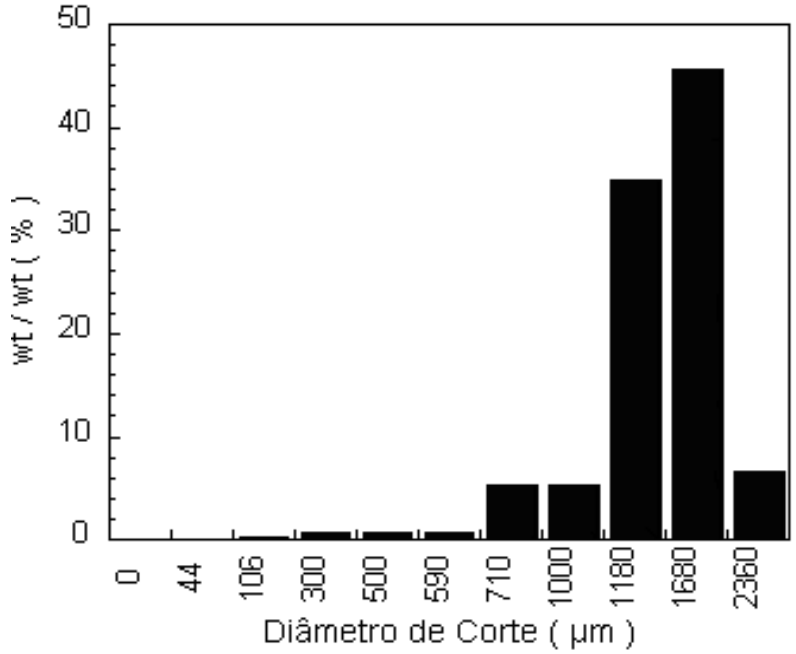


Figura 4.22: Distribuição de tamanho de partícula para o compósito de PS/Grafite utilizando 0,095wt% de PVP e o iniciador L256 na concentração de 0,015mol/L estireno, tempo de adição do PVP aos 40 minutos de reação e N: 450rpm.

Observando-se a Figura 4.22, pode-se constatar que a redução na concentração de iniciador provocou o deslocamento da DTP para região de maiores diâmetros. Isto pode ser explicado pelo fato do decréscimo da concentração de iniciador levar ao aumento da massa molecular do polímero, favorecendo, à elevação da viscosidade das gotas de polímero e, portanto, dificultando o quebramento.Além disso, quando menor a concentração de iniciador maior será o tempo que o sistema ficará sujeito às taxas de coalescência.

Machado (2000), utilizando PVA como estabilizante verificou a influência da cinética da reação de polimerização na distribuição de tamanho de partícula. Para tal, realizou-se um conjunto de experimentos utilizando três concentrações diferentes de BPO: 37,4 g/l, 44,86 g/l e 74,80g/l. Os resultados obtidos a partir dos testes realizados mostraram que a cinética exerce uma influência significativa sobre a DTP, sendo possível observar uma diferença de aproximadamente 8 % nos diâmetros médios entre as concentrações utilizadas. Experimentos adicionais foram realizados com outros tipos de estabilizantes. Em todos eles, verificou-se a mesma tendência na redução do tamanho das partículas à medida que cresce a concentração de iniciador.

No trabalho realizado por Alvarez *et al.* (1991), observou-se que a influência da cinética da reação na DTP era pronunciável somente quando a concentração de iniciador era quadruplicada. Este comportamento pode ser explicado pelo fato que elevadas concentrações de iniciador aceleram as mudanças na viscosidade das gotas de monômero/polímero, que alcançam rapidamente o ponto de identificação da partícula (PIP). Deve-se mencionar também que, para uma menor concentração de iniciador a reação permanece por um tempo maior no período do efeito gel, favorecendo assim, a coalescência entre as partículas resultando no deslocamento da DTP para região de maiores diâmetros.

Com base nos resultados obtidos a partir da análise granulométrica realizada para o sistema estireno/grafite/L256 foi possível estabelecer as condições ótimas para a obtenção da DTP de partículas de polímero dentro da faixa interesse para a produção do compósito de PS/Grafite (3wt%) expansível, as quais são apresentadas a seguir na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Condições utilizadas para obtenção da DTP de partículas de polímero dentro da faixa de interesse para produção do compósito PS/Grafite.

Parâmetros	**Condições utilizadas**
Concentração de iniciador (mol/L)	0,015
Freqüência de agitação (rpm)	450
Tempo de adição do PVP (min)	40
Percentual de agente Estabilizante[a] (wt%)	0,095

[a] percentual em relação a massa de água

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE

4.7.1 MASSA MOLAR

Uma das características mais importantes de um polímero é a sua massa molar, a qual não pode ser calculada como normalmente é feito com compostos puros de baixa massa molar, uma vez que estes consistem de um agrupamento de moléculas de vários tamanhos, ou seja, exibem normalmente uma distribuição de peso molecular sendo necessário, portanto, a utilização de técnicas especiais para determinação deste valor. Neste trabalho em questão, a técnica utilizada foi à cromatografia de exclusão por tamanho (SEC ou GPC), cujos resultados obtidos para os testes realizados com os iniciadores BPO (reações: BmG0 e BmG3) e L256 (reações: LmG0 e LmG3) na concentração de 0,03 mol/L estireno na presença de 0 e 3 wt% de grafite (em relação a massa de monômero) são apresentados na Figura 4.23 (a) e (b), respectivamente.

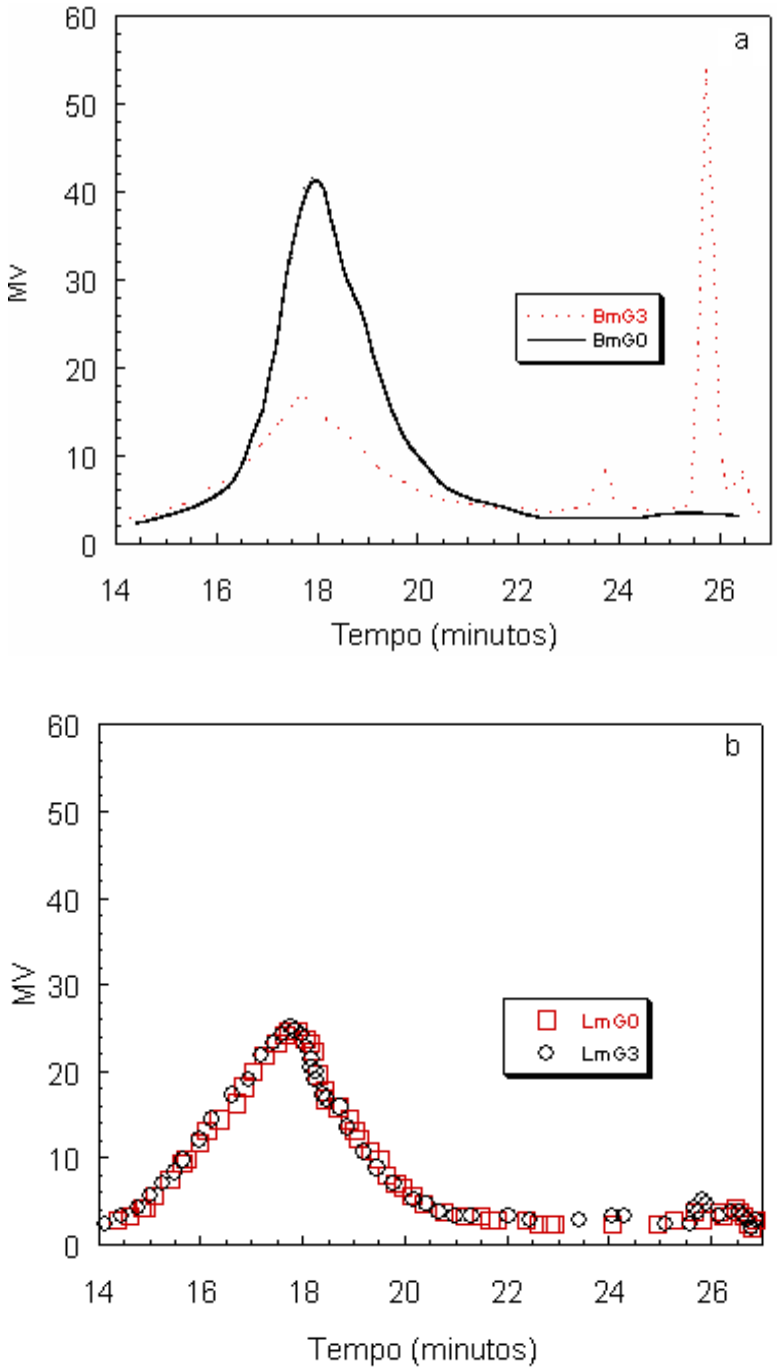


Figura 4.23: Cromatograma obtido por GPC para as reações: (a) BmG0 (0%) e BmG3 (3%), (b) LmG0 (0%) e LmG3 (3%) de grafite em relação à massa de monômero.

Observando a Figura 4.23 (a), é interessante notar no caso da reação BmG3 a presença de dois picos com intensidades diferentes, sendo que o primeiro situa-se entre 23,5 e 24 minutos e o segundo pode ser encontrado após 25 minutos do tempo de eluição. A presença destes picos pode ser atribuída a moléculas de baixa massa molar,

que devido ao fato de encontrarem-se fora da curva de calibração não tiveram seus valores quantificados. A reação com L256 e grafite (Figura 4.23b) também apresentou, um pequeno pico após 24 minutos do tempo de eluição, porém, este não foi tão significativo quanto o apresentado pela reação BmG3. Isto significa que a redução da concentração de radicais livres, quando comparada a reação sem grafite pode também ser atribuída no caso da reação BmG3 a interação dos radicais oligoméricos recentemente formados com a superfície do grafite.

Um comportamento semelhante a este foi observado na polimerização do estireno catalisada por *n*-butillítio na presença de negro de fumo, sendo que as cadeias poliméricas ativas formadas nos 20 minutos iniciais da polimerização eram totalmente terminadas devido à interação destas com a superfície do sólido (OHKITA *et al.*, 1980). Os resultados obtidos sugerem que reações de terminação anômalas acontecem na superfície do negro de fumo, sendo que neste caso as reações de combinação do polímero em crescimento com os grupos funcionais superficiais eram mais predominantes do que as reações de propagação.

A seguir, na Tabela 4.6, são apresentados as massas molares médias ponderal ($\overline{M_w}$) e o índice de polidispersão (PI) obtidos por GPC para as reações com BPO (BmG0 e BmG3) e L256 (LmG0 e LmG3) utilizando uma concentração de iniciador de 0,03 mol/l estireno em ambos os casos.

Tabela 4.6: Massa molar média ponderal ($\overline{M_w}$) e índice de polidispersão (PI) para as reações BmGO, BmG3, LmG0 e LmG3.

Reação	$\overline{M_w}$	**PI**
BmG0	87.100	2,29
BmG3	130.400	3,29
LmG0	194.200	3,07
LmG3	199.800	3,63

É interessante notar (Tabela 4.6) que massa molar média ponderal ($\overline{M_w}$) do polímero formado na reação BmG3 (com BPO) cresce com a incorporação de grafite.

Como se sabe polímeros de baixa massa molar são obtidos a partir da utilização de altas concentrações de iniciador, portanto, parece razoável assumir que o aumento na massa molar do polímero produzido na presença de grafite pode ser atribuído ao consumo de iniciador, devido a uma possível interação dos radicais livres provenientes da decomposição do BPO com a superfície do grafite.

Entretanto, para as reações com L256 nenhuma alteração significativa na massa molar do polímero produzido foi observada. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato dos radicais gerados durante a decomposição do iniciador bifuncional L256 apresentarem baixa reatividade em relação ao material usado como carga.

Também, é possível verificar (Tabela 4.6) que o índice de polidispersão obtido para o compósito de PS/grafite (reação BmG3) foi superior ao determinado para o poliestireno puro (reação BmG0), o que pode estar relacionado ao aumento da massa molar do polímero formado durante o processo de polimerização em suspensão do estireno em presença de grafite.

Por outro lado, pode-se observar para as reações com o iniciador L256 que $\overline{M_w}$ e índice de polidispersão (PI) foram superiores aos obtidos para as reações com BPO. Isto se deve ao fato do iniciador L256 apresentar em sua estrutura dois grupos ativos, conforme pode ser visto através da Equação 4.1, podendo assim, sofrer quebra da estrutura em dois pontos como mostra as Equações 4.2 e 4.3. Como resultado, desta decomposição seqüencial, as moléculas de polímero tendem a sofrer múltiplos ciclos de reiniciação/propagação/terminação, tornando possível à obtenção de massas molares elevadas, altos PI e altas taxas de polimerização (GONZALEZ, 1994).

Kim e Choi (1988) avaliaram o comportamento de um reator agitado, operando em regime contínuo, na polimerização em suspensão do estireno utilizando iniciadores bifuncionais. Os resultados foram comparados com polimerizações onde iniciadores monofuncionais foram empregados, mostrando que a utilização de iniciadores bifuncionais resulta na obtenção de polímeros com maior massa molar e maior conversão do que para o emprego de monofuncionais.

Paralelamente, a distribuição da massa molar (MWD) foi também investigada. Para tal, a escala considerada para cada amostra situou-se entre 14 e 23 minutos do

tempo de eluição. A Figura 4.24 (a) e (b), mostra os cromatogramas obtidos para MWD das reações com 0 e 3 wt% de grafite utilizando os iniciadores BPO e L256, respectivamente.

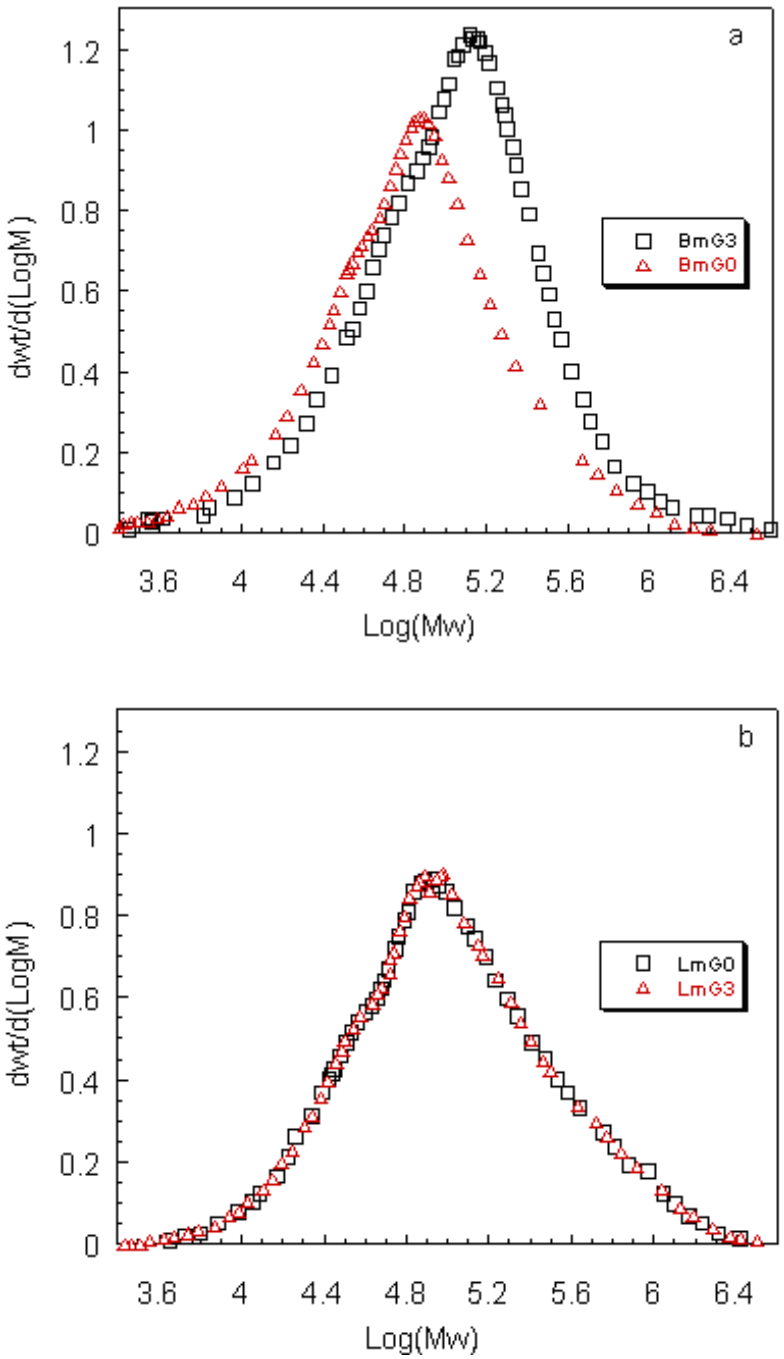


Figura 4.24: Distribuição de massa molar (MWD) das reações (a) BmG0, BmG3 e (b) LmG0, LmG3 apresentando diferentes percentuais de grafite em relação à massa de monômero.

Os cromatogramas obtidos por GPC (Figura 4.24a) para as reações com 0 e 3 wt% de grafite utilizando o iniciador peróxido de benzoíla (BPO) mostram que MWD para a reação BmG3 foi deslocada para região de maiores valores, sendo esta mais ampla do que o pico observado para a reação BmG0. Neste caso, é possível considerar que devido ao fato do grafite apresentar uma superfície bastante heterogênea, ou seja com presença de grupos funcionais, os radicais oligoméricos recentemente formados próximo a superfície das partículas de grafite ao interagirem com estes grupos sofreriam um processo de terminação, o que resultaria na obtenção de cadeias de baixo peso molecular na região próxima a superfície da carga (grafite). Por outro lado, o $\overline{M_w}$ aumenta devido à redução na quantidade de radicais vivos disponíveis para correr a terminação por combinação. Logo, ocorrerá preferencialmente a reação com o monômero, fazendo com que haja o aumento de $\overline{M_w}$.

Entretanto, para reação LmG3 (Figura 4.24b), nenhuma alteração na curva de MWD foi observada, o que era de se esperar, pois, conforme pode ser verificado através da Figura 4.14, a cinética da reação não é afetada de forma significativa pela adição de grafite ao sistema.

4.7.2 ESTABILIDADE TÉRMICA

Com intuito de avaliar a estabilidade térmica do compósito PS/Grafite, amostras de grafite, poliestireno e do compósito resultante da combinação destes dois materiais foram submetidas a análises termogravimétricas (TG ou TGA). Na Figura 4.25, são apresentadas as curvas de TGA obtidas para as três amostras citadas anteriormente.

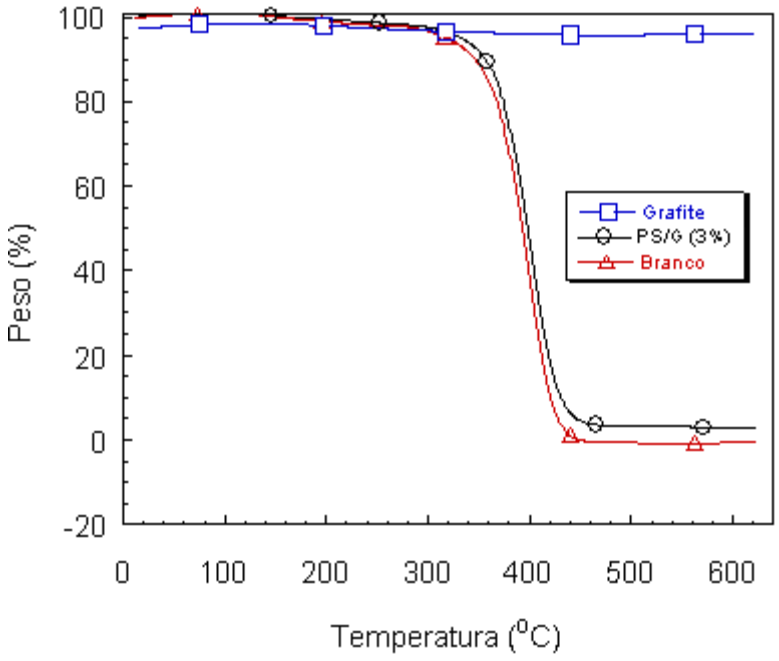


Figura 4.25: Curvas de TGA obtidas para: o poliestireno (branco ou convencional), grafite e para seu respectivo compósito.

O grafite utilizado como carga na reação (Figura 4.25) apresentou excelente estabilidade térmica, não sendo verificada nenhuma reação ou alteração na estrutura do material na faixa de temperatura analisada.

Paralelamente, foi possível verificar para o compósito uma perda de massa inferior à obtida para o poliestireno convencional, indicando, portanto, que a estabilidade térmica do polímero é melhorada com a adição de grafite, o que pode ser confirmado através dos resultados obtidos para temperatura inicial de decomposição térmica (T_{id}), sendo observado para o poliestireno convencional um valor de T_{id} aproximadamente 259°C, enquanto que, para o compósito esse valor foi da ordem de 276°C correspondendo a um acréscimo de 6,56% na temperatura de decomposição.

Outros autores como Zhang *et al.* (2004), observaram um comportamento semelhante a este para o nanocompósito de estireno-BA/GO com incorporação de 2 wt% de óxido de grafite, e atribuíram este aumento na estabilidade térmica do material ao fato das nanofolhas de óxido de grafite dispersas na matriz de Sty-BA restringirem o movimento das cadeias do copolímero. Ou seja, às partículas de grafite incorporadas ao poliestireno (PS) pode criar dentro da matriz polimérica um empacotamento

bastante denso (Yasmin *et al.,* 2004), o que poderia ocasionar a redução da mobilidade das cadeias de PS. Logo, é possível considerar que este mesmo tipo de comportamento possa ser apresentado pelo sistema (PS/Grafite) em estudo.

Por outro lado, as partículas de grafite podem alterar as propriedades de barreira do polímero (Balik *et al.*, 1999), causando à redução na capacidade de difusão dos produtos voláteis provenientes da degradação do material polimérico (Zhu *et al.*, 2001).

Também é possível constatar através da Figura 4.25 que o processo de degradação térmica do material em estudo ocorre em uma única etapa, sendo esta caracterizada pela geração de alguns produtos voláteis tais como, monômero residual, alguns oligômeros, benzeno e tolueno, os quais são gerados durante a decomposição do material (BRANDRUP *et al.*, 1999).

4.7.3 PERCENTUAL DE GRAFITE INCORPORADO A MATRIZ POLIMÉRICA

Em relação à quantidade de grafite incorporada, observou-se que para a reação BmG3, na qual o iniciador BPO um maior percentual de grafite (63%) foi incorporado a matriz polimérica, enquanto que para reação LmG3 realizada com o iniciador L256, apenas 33% de incorporação foi obtida. Esta diferença observada no percentual de grafite incorporado pode estar associada ao fato do radical benzoato apresentar uma maior reatividade em relação ao grafite, o que pode ser confirmado através da análise realizada para influência deste na cinética da reação (Figura 4.7).

Neste caso, é possível considerar que os radicais benzoatos ao reagirem com a superfície do grafite produziriam um novo par de elétrons desemparelhados (radical deslocalizado) provenientes da remoção de átomos de hidrogênio (Lopes *et al.*, 2005) dos anéis aromáticos conjugados, os quais passariam a atuar também como sítios ativos, pelos quais os radicais poliméricos competiriam para reagir. Logo, o fato do radical benzoato apresentar maior reatividade em relação ao material utilizado como carga, provocaria o aumento do número de elétrons desemparelhados, o que resultaria no favorecimento da incorporação de grafite no polímero.

Por outro lado, a grafitização das cadeias de poliestireno ativas na superfície do grafite pode ser também causada pela interação do polímero vivo com os grupos funcionais existentes na superfície do substrato. Sendo assim, a reação de grafitização pode ser obtida pela terminação (desativação) das cadeias poliméricas em crescimento na superfície do sólido, conforme mostra o mecanismo reacional apresentado na Figura 4.26 (DONNET, 1977). Segundo Ignatov *et al.* (1992) para o processo de polimerização via radical livre, a grafitização da cadeia polimérica na superfície do sólido ocorrerá através da extremidade final da cadeia.

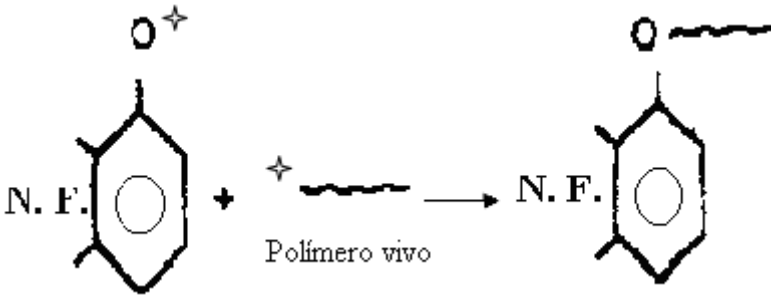


Figura 4.26: Desativação do radical polimérico devido à interação com os grupos funcionais presentes na superfície do sólido (DONNET, 1977).

Entretanto, deve-se observar em ambos os casos que o percentual de grafite incorporado foi inferior a 100%, devido ao fato de uma parte da carga ter ficado dispersa na fase aquosa. Uma possível explicação para este tipo de comportamento pode estar associada à utilização do surfactante dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) na reação de polimerização. Este surfactante além de reduzir a tensão interfacial entre as fases dispersa e contínua, pode também interferir na incorporação do grafite, pois, o mesmo apresenta em sua molécula dois grupos funcionais distintos, um grupo apolar ou hidrofóbico compatível com a superfície do sólido, e outro grupo polar ou hidrofílico que apresenta elevada afinidade pela fase aquosa. Logo, é possível supor que as partículas de grafite após interagirem com o surfactante passem a apresentar também afinidade com a água, fato este que pode resultar no decréscimo do percentual de grafite incorporado na matriz de poliestireno.

Além disso, o baixo percentual de grafite incorporado na reação LmG3 pode indicar que concentração de grafite presente no meio reacional é inferior à apresentada pela reação BmG3. Logo, é possível considerar que no caso da reação BmG3 a taxa de reação dos radicais livres com o grafite deve ser superior a da reação LmG3.

Cabe ressaltar, que o percentual de cadeias poliméricas grafitizadas em partículas de negro de fumo ou mesmo sílica durante o processo de polimerização pode ser alterado se a carga utilizada for submetida a um processo de funcionalização (Tsubokawa *et al.*, 1997), fato este que tem sido comprovado através dos trabalhos desenvolvidos por LIU *et al.* (2003), CHIU *et al.* (2005), BILLON *et al*. (2005) e WANG *et al.* (2007).

4.7.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DO COMPÓSITO DE POLIESTIRENO/GRAFITE

Com intuito de verificar se o grafite utilizado como carga sofreu algum tipo de alteração em sua microestrutura após sua incorporação a matriz polimérica durante o processo de polimerização, análises adicionas de difração de raios X foram realizadas no poliestireno (puro) e no seu respectivo compósito com grafite. Cabe ressaltar, que na obtenção do compósito Poliestireno (PS)/Grafite foi utilizado o iniciador L256 na concentração 0,03 mol/l estireno.

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de poliestireno e para o compósito de PS/Grafite são apresentados na Figura 4.27.

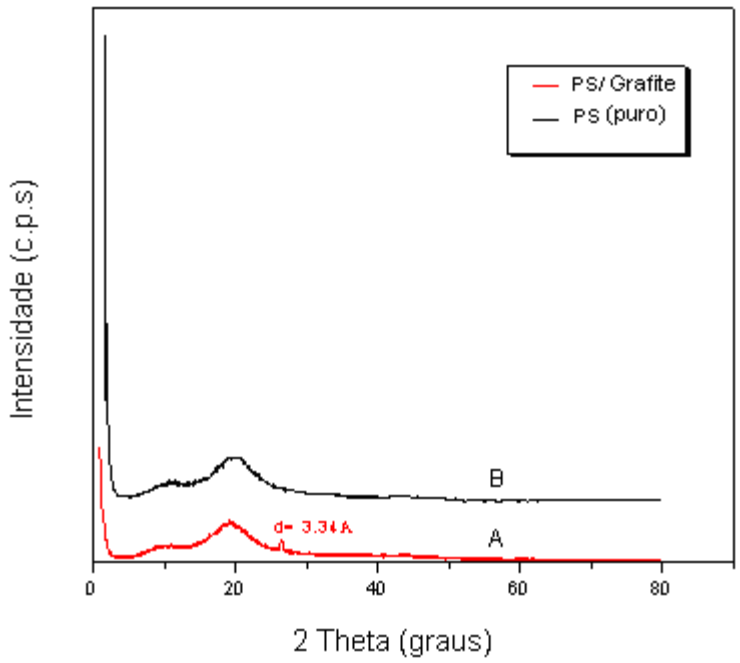


Figura 4.27: Difratogramas: (A) compósito de PS/Grafite produzido via polimerização em suspensão do estireno utilizando o iniciador L256 na concentração 0,03 mol/L estireno e (B) poliestireno (puro).

Analisando-se o difratograma obtido para o compósito (Figura 4.27A), é possível verificar a presença de um pico de baixa intensidade em 2θ = 26,6°, similar ao observado para a amostra de grafite (Figura 4.5), indicando que a estrutura cristalina da carga é mantida. Logo, pode-se concluir que o processo de polimerização em suspensão utilizado na síntese do material não provocou alterações na microestrutura do grafite.

Todavia, quando comparamos os difratogramas apresentados nas Figuras 4.27A e 4.5 é possível observar a ausência de picos para valores de 2θ superiores a 26,6°. Isto se deve ao fato dos picos existentes neste intervalo 2θ estarem localizados em uma região de ruído.

Outros autores como Wang *et al.* (2004), observaram um comportamento similar a este para o compósito de poliestireno/grafite expandido sintetizado através da polimerização catiônica do estireno, e concluíram a partir dos resultados obtidos por DRX e microscópica eletrônica de transmissão (MET) que o polímero apresentava-se intercalado entre as lamelas de grafite.

Entretanto, para o grafite utilizado neste trabalho este tipo de comportamento não foi verificado, pois, como pode ser observado nos difratogramas (Figura 4.5 e 4.27A), a distância interplanar (d) antes e após a incorporação do material na matriz de poliestireno não apresentou alteração em seu valor, indicando portanto, que não ocorreu a intercalação do polímero.

Por outro lado, deve-se ressaltar que a utilização de cargas submetidas a tratamentos adicionais como, por exemplo, expansão, oxidação, entre outros, pode resultar em modificações na estrutura cristalina do grafite e, portanto vir a auxiliar na intercalação do polímero entre as lamelas do material. Porém, é importante mencionar que a carga utilizada neste trabalho não sofreu nenhum tipo de tratamento prévio antes do processo de polimerização, o que vêm apenas a reforçar a possibilidade de não haver ocorrido à intercalação das cadeias poliestireno.

Ainda com relação Figura 4.27A, é possível observar para o intervalo de 2θ compreendido entre 5 e 24°, a presença de halo amorfo que pode ser atribuído a matriz de poliestireno.

No capítulo V serão apresentadas as conclusões finais, juntamente com as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de polimerização em suspensão pode ser utilizado de forma eficiente para a produção do compósito de poliestireno/grafite *in situ* como uma forma alternativa aos materiais obtidos por extrusão. Paralelamente, algumas conclusões específicas serão também apresentadas.

Primeiramente, com relação à caracterização do grafite utilizado como carga na reação, foi possível observar através das análises FTIR e XPS a presença de diferentes grupos funcionais oxigenados na superfície do mesmo, os quais atuam como sítios ativos que aumentam a sua reatividade.

Através da caracterização textural foi observado que grafite apresenta um volume de micro poros desprezível possuindo apenas área externa, sendo esta igual à área BET (11 m^2/g).

Também foi possível constatar para as reações com BPO que a adição de grafite no meio reacional causa alterações significativas na cinética da reação de polimerização, ou seja, a taxa de conversão de monômero foi modificada. À medida que o percentual de grafite no meio reacional é acrescido a velocidade de reação decresce indicando uma possível interação entre as partículas de grafite com os radicais livres presentes no meio reacional. Logo, a reação ocorre de forma mais lenta devido ao consumo dos radicais benzoato provenientes da decomposição do iniciador.

Paralelamente, observou-se para as reações BG1, BG3 e BG6 que o aumento da concentração de grafite resultou na redução do efeito gel. Fato este que pode estar associado à elevação da taxa de terminação em decorrência de uma maior interação dos radicais poliméricos ativos com a superfície do material, uma vez que o número de sítios ativos disponíveis tende a aumentar com o acréscimo da concentração da carga incorporada. Logo, a probabilidade destes radicais interagirem com a superfície do material para formar um radical inativo é maior.

Com relação aos tratamentos realizados com peróxido de hidrogênio e através de aquecimento foi possível observar em ambos os casos (reações BG3d e BG3e) um aumento significativo na taxa de conversão monômero em relação à reação BG3, fato este que pode estar relacionado com a redução na concentração dos grupos superficiais, presentes no material.

Observou-se ainda para as reações realizadas com BPO, que o aumento do percentual de grafite no sistema provocou o deslocamento da curva de distribuição de tamanho de partícula (DTP) para a região de maior diâmetro. Ou seja, o aumento da concentração de grafite no meio reacional ocasionou a redução na concentração de radicais livres provenientes da decomposição do iniciador, devido a uma maior interação destes com a superfície da carga, o que resultou em um acréscimo no tempo de duração dos estágios da reação que são fundamentais para a formação das partículas de polímero, exercendo desta forma, grande influência no tempo que a reação leva para passar de 20 à 60 % de conversão, que é o estágio viscoso, onde a taxa de coalescência das partículas é crítica afetando diretamente a distribuição de tamanho final das partículas.

Em relação, ao efeito do iniciador na cinética da reação de polimerização em suspensão do compósito de poliestireno/grafite pode-se constatar uma redução significativa na taxa de reação quando o iniciador monofuncional peróxido benzoíla (BPO) é utilizado na reação, enquanto que para iniciador bifuncional L256 nenhuma alteração na taxa de reação foi verificada. Uma possível explicação para o comportamento observado pode estar relacionado ao fato dos radicais livres formados durante a decomposição de ambos os iniciadores apresentarem diferentes reatividades em relação ao grafite.

Para a distribuição de tamanho de partícula verificou-se para o iniciador L256 que através da manipulação das variáveis de processo tempo de adição/concentração de agente estabilizante, concentração de iniciador e freqüência de agitação foi possível se avaliar as condições ideais de processo que permitissem a obtenção de partículas de polímero na faixa de interesse para produção do compósito de poliestireno/grafite expansível.

Através da caracterização do compósito foi possível observar, que o polímero

obtido na reação com BPO em presença de grafite apresentou um aumento em sua massa molar média ponderal ($\overline{M_w}$), fato este que pode ser atribuído ao consumo de iniciador, devido a uma possível interação dos radicais livres provenientes da decomposição do BPO com a superfície do grafite. Entretanto, para o iniciador L256 nenhuma alteração na massa molar foi observada para o compósito. Também verificou-se que MWD para a reação com BPO e 3 wt% de grafite foi deslocada para a região de maiores valores, enquanto que para o iniciador L256 nenhuma mudança significativa em MWD foi constatada.

Observou-se também o aumento do índice de polidispersão para o polímero produzido na presença de grafite utilizando-se o iniciador BPO. Comportamento este que pode estar relacionado ao aumento da massa molar do poliestireno, devido a uma possível interação entre os radicais livres provenientes da decomposição do iniciador e as partículas de grafite.

Por outro lado, pode-se verificar para as reações com o iniciador L256 que $\overline{M_w}$ e índice de polidispersão (PI) foram superiores aos obtidos para as reações com BPO. Isto se deve ao fato do iniciador L256 apresentar em sua estrutura dois grupos ativos podendo, portanto, sofrer quebra da estrutura em dois pontos. Em conseqüência, desta decomposição seqüencial, as moléculas de polímero tendem a sofrer múltiplos ciclos de reiniciação/propagação/terminação, tornando possível à obtenção de massas molares elevadas, altos PI e altas taxas de polimerização.

A partir dos resultados obtidos por TGA pode-se constatar que a incorporação de grafite ao poliestireno (PS) resultou em um aumento de aproximadamente 6,56% na temperatura inicial de decomposição do polímero. Sendo assim, é possível concluir que a incorporação de grafite na matriz polimérica tem como uma das características principais o aumentou da estabilidade térmica do compósito em relação ao PS convencional.

Observou-se também que para reação com BPO um maior percentual de grafite foi incorporado a matriz polimérica (63%), enquanto que, para o iniciador L256 apenas 33% de incorporação foi obtida. Neste caso, é possível considerar que o fato dos radicais benzoatos apresentam maior reatividade em relação ao grafite, faz com

que estes radicais ao reagirem com o grafite, venham a produzir novos sítios ativos, pelos quais os radicais poliméricos em crescimento competem para reagir.

Com relação à análise de difração de raios x realizada no compósito foi possível observar que mesmo após a reação de polimerização a estrutura cristalina do grafite foi mantida. Paralelamente, pode-se também verificar a presença de um halo amorfo no intervalo de 2θ= 5 a 24° referente à matriz poliestireno.

Como sugestões para futuros trabalhos propõem-se:

- Utilizar como carga na reação de polimerização intercalados de grafite, assim como grafites funcionalizados;
- Avaliar as propriedades mecânicas do compósito;
- Estudar a síntese de outros polímeros utilizando o processo de polimerização em suspensão com incorporação de grafite ou de negro de fumo;
- Implementar um modelo cinético para a reação de polimerização, que descreva a evolução da conversão de monômero com o tempo de reação utilizando-se como iniciador o peróxido de benzoíla, de forma que o mesmo possa ser utilizado para descrever a massa molar ponderal média e numérica, considerando os diferentes percentuais de grafite utilizados. Realizar a validação do modelo proposto através da comparação com dados experimentais.

REFERÊNCIAS

ABRAPEX (Associação Brasileira do Poliestireno Expandido). Matérias Diversas. Disponível em; http://www.abrapex.com.br. Acesso em: setembro de 2006.

ALVAREZ, J.; ALVAREZ, J. J.; MARTINEZ, R.E. - Conformation of the particle size distribuitions in the suspension polymerization. The role of kinetics, polymer viscosity and suspension agent. **Journal Appl. Polym. Sci.,** v. 49, pp. 209-221, 1991.

ALVAREZ, J.; ALVAREZ, J.; HERNÁNDEZ, M. - A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors. **Chem. Engng. Sci.**, v.49, pp.99-113, 1994.

ARIOLI, R. - **A utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão**, 2004 - Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

BALIK, C. M.; SPONTAK, R. J.; BUSICK, D. N. - Effects of graphite content on the morphology and barrier properties of poly(vinylidene fluoride) composites. **Polymer,** v. 40, pp. 6023-6029, 1999.

BANSAL, R. C.; AGGARWAL, D. GOYAL, M. - Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. **Carbon**, v. 37, pp. 1989-1997, 1999.

BAUMANN, C.; FEUSTEL, D.; HELD, U.; HÖFER,R. - Stabilizing systems for the production of polymer dispersions. Henkel-Referate, v.33, pp. 121-126, 1997.

BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H. - Principles of polymer science, John Willey & Sons, Inc., N. Y., 1983.

BILLMEYER, F. W. - **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: John Willey & Soons, Inc., 1984.

BILLON, L.; INOUBLI, R.; DAGRÉOU, S.; KHOUKH, A.; ROBY, F.; PEYRELASSE, J. – 'Graft from' polymerization on colloidalsilica particles: elaboration of alkoxyamine grafted surface by in situ trapping of carbon radicals. Polymer, v. 46, pp. 2486-2496, 2005.

BINIAK, S.; SZYMANSKI, G.; SIEDLEWSKI, J.; SWIATKOWSKI, A. - The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, v. 35, pp. 1799-1810, 1997.

BISHOP, R. B. - **Pratical Polymerization for Polystyrene**. Massuchusetts: Cahners Publishing Co., Inc., 1971.

BOEHM, H. P. - **In.: Advances in Catalysis**, v. 16, Academic Press, New York, 1966.

BOEHM, H. P. - Some aspects oh the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, pp. 759-769, 1994.

BOURDO, S. E.; VISWANATHAN, T. - Grafite/Polyaniline (GP) composites: synthesis and characterization. **Carbon**, v.43, pp. 2983-2988, 2005.

BOURLINOS, A. B.; STERIOTIS, Th. A.; KARAKASSIDES, M.; SANAKIS, Y.; TZITZIOS, V.; TRAPALIS, C.; KOUVELOS, E.; STUBOS, A. – Synthesis, characterization and gas sorption properties of a molecularly-derived graphite oxide-like foam. **Carbon**, v.45, pp. 852-857, 2007.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. – Polymer Handbook, v. I, 4ª edição, Ed. A. Wiley – Interscience Publication, New York, 1999.

BROOKS, B. W. - Why are polymerizations reactors special. **Ind. Eng. Chem. Res**., v. 36, pp. 1158-1162, 1987.

CALABRESE, R. V.; CHANG, T. P. K.; DANG, P. T. - Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors - Part I: effect of dispeserd-phase viscosity. **AIChE Journal**, v 32, n. 4, pp 657-666, 1986.

CANCELIER, A.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. – Estudo da influência de perfis de adição do estabilizante no tamanho e distribuição dos tamanhos de partículas

poliméricas em reações de polimerização em suspensão. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, XV, 2002, Natal, Anais, **CD-ROOM**, 6p.

CANCELIER, A. - **Otimização e controle do processo de produção do poliestireno em suspensão**, 2004 – Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

CANEVAROLO JR.; S. V. - Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber Editora Ltda., São Paulo, 2002.

CARRARO, F. L. - Química por Fernando Luiz Carraro. **Química Industrial**. Enciclopédia globo para cursos fundamental e médio. Editora Globo, 1977.

CELZARD, A.; MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. - Modelling of exfoliated graphite. **Progress in Materials Science**, v. 50, pp. 93–179, 2005.

CEMPRE. Fichas Técnicas. Disponível em: <http://www.cempre.org.br>. Acesso em: Janeiro de 2004.

CEPIS. Lixo municipal: Manual de gerenciamento integrado – Plásticos. Disponível em: <http://www.cepis.ops-oms.org>. Acesso em Janeiro de 2004.

CHATZI, E. G.; BOUTRIS, C. J.; KIPARISSIDES, C. - On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 1. Effects of temperature and impeller speed. **Ind. Engng. Chem. Res**., v. 30, pp. 536-543, 1991, a.

CHATZI, E. G.; BOUTRIS, C. J.; KIPARISSIDES, C. - On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 2. Effect of stabilizer concentration. **Ind. Engng. Chem. Res.**, v. 30, pp. 1307-1313, 1991, b.

CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. - Dynamic simulation of bimodal drop size distributions in low-coalescence batch dispersion systems. **Chem. Engng. Sci**., v. 47, pp. 445-456, 1992.

CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. - Drop size distributions in high holdup fraction dispersion systems: effect of the degree of hydrolysis of PVA stabilizer. **Chem. Engng. Sci**. v. 49, pp. 5039-5052, 1994.

CHEN, G.; WU, C.; WENG, W.; WU, D.; YAN, W. - Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite. **Polymer**, v. 44, pp. 1781-1784, 2003.

CHEN, G.; WU, D.; HONGFEI, L.; LU, W. - Unsaturated polyester resin/graphite nnosheet conducting composites with a low percolation threshold. **Polymer**, v. 47, pp. 4440-4444, 2006.

CHEN, G. H.; WU, D.J.; WENG, W.G.; YAN, W.L. - Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, pp. 2148-2154, 2001.

CHIU, W.Y; CARRAT, G. M.; SOONG, D. S. - A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. **Macromolecules**, v. 16, pp 348-357, 1983.

CHIU, W-Y.; LEE, C-F.; YANG, C-C.; WANG, L-Y. – Novel amphiphilic carbon black composite nanoparticles from TEMPO-terminated polymer and TEMPO-terminated block copolymer grafted carbon black. **Polymer**, v.46, pp. 5514-5523, 2005.

CHODÁK , I.; KRUPA, I. - Physical properties of thermoplastic graphite composites. European Polymer Journal, v. 37, pp. 2159-2168, 2001.

CHOMA, J.; BURAKIEWICZ-MORTKA, W.; JARONIEC, M.; LI, Z.; KLINIK, J. - Monitoring changes in surface and structural properties of porous carbons modified by different oxidizing agents. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 214, pp. 438-446, 1999.

CHURCH, J. M.; SHINNAR, R. - Stabilizing liquid-liquid dispersions by agitation. **Ind. Engng. Chem.**, v. 53, pp. 479-484, 1961.

CLAUDINO, A. - **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**, 2003 – Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

COOPER, C. F. - Graphite, nature's unique raw material. **J. Can. Ceram. Soc.**, v. 63, n. 3, pp. 197-208, 1994.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. - **Chemical Engineering**. 2. ed. New York: Pergamon Press Inc., 1968.

CREVECOEUR, J.J. - **Water expandable polystyrene (WEPS)**. 1997. Tese de Pós-doutoramento - Eindhovem University of Technology, Eindhoven.

CREVECOEUR, J. J.; NELISSEN, L.; LEMSTRA, P.J. - Water expandable poystyrene (WEPS) Part 1. Strategy and procedures. **Polymer**, v.40, pp. 3685-3689, 1999.

CVELBAR, U.; MARKOLI, B.; POBERAJ, I.; ZALAR, A., KOSEC, L., SPAIC´, S. – Formation of functional groups on graphite during oxygen plasma treatment. **Applied surface Science**, v.253, pp. 1861-1865, 2006.

DA COSTA, L. A. - **Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego conjunto de água e pentano como agentes de expansão**, 2006 – Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

DING, R.; HU, Y.; GUI., Z.; ZONG, R.; CHEN, Z.; FAN, W. - Preparation and characterization of polystyrene/graphite nanocomposite by emulsion polymerization. **Polymer Degradation and Stability**,v.81, pp 473-476, 2003.

DONNET, J. B. - Structure and reactivity of carbon. **Tanso**, v.88, pp. 12-33, 1977.

DONNET, J. B.; METZGER, J.; RIESS, G. - Étude de la réactivité du noir de carbone avec les radicaux libres. **Peintures–Pigments-Vernis**, v. 42, pp. 76-82, 1966.

DONNET, J. B.; VIDAL, A.; RIESS, G. – Grafting of macromolecules on surface of amorphous carbon. Polymerization of styrene in the presence of carbon black treated with lauroyl peroxide. **Kinet. Mech. Polyreactions, Int. Symp. Macromol. Chem.**, v. 2, pp. 201-205, 1969.

DOWDING, P. J.; VICENT, B. – Suspension polymerization to form polymer beads. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 161, pp. 259-269, 2000.

DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y.Z.; HAY, A.S. - Synthesis and properties of poly(4,4'-oxibis(benzene) disulfide)/graphite nanocomposites via in situ ring-opening polymerization of macrocyclic oligomers. **Polymer**, v. 45, pp. 6713-6718, 2004.

ESUMI, K.; OTSUKA, H. - Interaction between poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and anionic hydrocarbon/fluorocarbom surfactant on hydrophobic graphite. **J. Colloid and Interface Sci.**, v. 170, pp. 113-119, 1995.

FAGAN, S. B. – **Funcionalização de nanotubos de carbono: uma abordagem de primeiros princípios,** 2003 **–** Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/ Rio Grande do Sul.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. - Modification of surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, pp. 1379-1389, 1999.

GONÇALVES. O. H. - **Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego de um agente de expansão alternativo**, 2003 **-** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

GONZALEZ, H. O. – Styrene polymerization with mixtures of monofunctional and bifunctional initiators. Proceedings, 2nd Ibero-American Polymer Symposium/ 4th Latin-Americam Polymer Symposium and 6th International Macromolecular colloquium, v. I, pp. 570-572, 1994.

GUERRERO-RUIZ, A.; CASTILLEJOS-LOPÉZ, E.; NEVSKAIA, D. M.; MUÑOZ, V.; RODRÌGUEZ-RAMOS, I. – Specific interactions between aromatic electrons of organic compounds and graphite surfaces as detected by immersion calorimetry. Langmuir, v, 20, pp. 1013-1015, 2004.

HATATE, Y.; IKEURA, T.; SHINONOME, M.; KONDO, K.; NAKASHIO, F. - Suspension polymerization of styrene undr ultrasonic irradiation. **J. Chem. Engng. Japan**, v. 14, pp.38-43, 1981.

HE, Y.; HOWES, T.; LITSTER, J.; KO, G. H. - Experimental study of drop-interface coalescence in the presence of polymer stabilisers**. Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 207, pp. 89-104, 2002.

HONTORIA-LUCAS, C.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D.; ROJAS-CERVANTES, M. L.; MARTÍN-ARANDA, R. M. - Study of oxygen-containing groups in series of graphite oxides: physical and chemical characterization. **Carbon**, v. 33, pp.1585-1592, 1995.

HORÁX, D.; PELZBAUER, Z.; SVEC, F.; KÁLAL, J. - Reactive polymers XXXIII – The influence of the suspension stabilizer on the morphology of suspension polymer. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 26, pp. 3205-3211, 1981.

HU, Y.; XU, J.; SONG, L.; WANG, Q.; FAN, W. - Preparation and characterization of polyacrylamide/intercalated graphite oxide. **Materials Research bulletin**, v. 36, pp. 1833-1836, 2001.

IGNATOV, V. N.; KUZNETSOV, A. I.; VASNEV, V. A.; GRIBOVA, I. A.; VINOGRADOVA, S. V.; GUREEVA, G. I.; LAVRUKHIN, B. D.; KRASNOV, A. I. - Polycondensation in the presence of a filler as a new way to create polymer multicomponent systems with prespecified properties. **Macromolecules**, v.25, pp. 1652-1657, 1992.

JONG, P.; TOEBES, M. L.; VAN HEESWIJK, J. M. P.; BITTER, J. H.; VAN DILLEN, A. J. - The influence of oxidation on texture and the number of oxygen – containing surface groups of carbon nanofibers. **Carbon**, v. 42, pp. 307-315, 2004.

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.

KALRA, K. C.; KATYAL. P.; SINGH, K. C. - Catalytic reactions of carbons. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 48, pp. 186-192, 1989.

KAMINSKY, W. - Thermal recycling of polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 08, pp. 439-448, 1985.

KENAN, W. - Why graphite. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v.16, n. 1. pp. 178-180, 1995.

KIM, K. J., CHOI, K. Y. - Steady state behavior of a continuous stirred tank reactor for styrene polymerization with bifunctional free-radical initiators. **Chem. Engng. Sci.**, v. 43, n° 4, pp. 965-977, 1988.

KIM, K. J., CHOI, K. Y. - Modeling of free radical polymerization of styrene catalized by unsymmetrical bifunctional initiators. **Chem. Engng. Sci.**, v. 44, n° 2, pp. 297-312, 1989.

KIRAN, N.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. - Recycling of plastic wastes via pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 29, pp. 273-283, 2000.

KONNO, M.; ARAI, K.; SAITO, S. - The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene. **J. Chem. Engng. Japan**, v. 15, pp. 131-135, 1982.

KOSHY, A.; DAS, T. R.; KUMAR, R. - Efects of surfactants on drop breakage in turbulent liquid dispersions. **Chem. Engng. Sci.;** v. 43, pp. 649-659, 1988.

KRAUS, G.; GRUVER, J. T.; ROLLMANN, K.W. - Inhibition of polymerization by carbon blacks. **Journal of Polymer Science**, v. 36, pp. 564-565, 1959.

LAHAYE, J. - The chemistry of carbon surfaces. **Fuel**, v. 77. pp. 543-547, 1998.

LAUSBERG, D. *et al.*. **United States Patent nº 6.545.062**, 2003.

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.

LI, J.; VAISMAN, L.; MAROM, G.; KIM, JANG-KYO. - Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites. **Carbon**, v. 45, pp. 744-750, 2007.

LIU, T.; JIA, S.; KOWALEWSKI, T.; MATYJASZEWSKI, K. – Grafting poly(n-butyl acrylate) from a functionalized carbon black surface by atom transfer radical polymerization. **Langmuir**, v. 19, pp. 6342-6345, 2003.

LOPES, C. N.; MOREIRA, R. F. P. M.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO, R. A. F. - Effect of initiator on the incorporation of graphite into polymer matrix during suspension polymerization. **Macromol. Symp**, v. 229, pp. 72-80, 2005.

LOPES, C. N. – **Síntese e caracterização do compósito de Poliestireno/grafite produzido através do processo de polimerização em suspensão**, 2006, Exame de Qualificação, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

MACHADO, R. A. F. - **Modelagem e simulação da distribuição de tamanho de partículas produzidas em suspensão**, 2000**.** Tese de doutoramento, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

MAHABADY, H. K.; WRIGHT, D. - Semi-Suspension polymerization process. **Macromol. Symp**., v. 111, pp. 133-146, 1996.

MANO, E. B. - **Introdução a polímeros**. Ed Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP, 1985.

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.

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/Santa Catarina.

McCABE, W. L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. - **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed., New York, McGraw Hill, 1993.

MENÉNDEZ, J. A.; MENÉNDEZ, E. M.; IGLESIAS, M. J.; GARCÍA, A.; PIS, J. J. - Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments. **Carbon**, v. 37, pp. 1115-1121, 1999.

MENG, Y.Z.; DU, X. S.; XIAO, M. - Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.40, pp. 1489-

1493, 2004.

MENG, Y.Z.; SONG, L. N.; XIAO, M. - Electrically conductive nanocomposites of aromatic polydisulfide/expanded graphite, Composites Science and Technology, Article in Press, 2006.

MIKOS, A. G.; TAKOUDIS, C. G.; PEPPAS, N. A. - Reaction engineering aspects of suspension polymerization, **J. Appl. Polym. Sci**., v. 31, pp. 2647-2659, 1986.

MIURA, K.; YANAZAWA, H. - Anomalies in standard gas adsorption isotherms of N_2 and Ar on graphite at 77 K. **Carbon**, v. 41, pp.151-156, 2003.

MO, Z.; SUN, Y.; CHEN, H.; ZHANG, P.; ZUO, D.; LIU; Y.; LI, H. - Preparation and characterization of a PMMA/$Ce(OH)_3$,Pr_2O_3/grafite nanosheet composite. **Polymer**, v. 46, pp. 12670-12676, 2005.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. - On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, pp. 1219-1224, 2004.

MORARU, V. N.; OVCHARENKO, F. D.; MORARU, D. V. - Effects of pH and ionic strengh of electrolyte solutions on the ζ- potential, stability, and rheological properties of aqueous graphite dispersions. Colloid J. URSS, v.42, n° 5, pp. 738-743, 1980.

MOREIRA, R. F. P. M. - **Estudos sobre a formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre em matrizes carbonáceas**, 1994 – Tese de doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/ Santa Catarina.

MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.; MUEDEN, A - The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(NH_4)_2S_2O_8$. **Carbon**, v. 35, pp. 1619-1626, 1997.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; STOECKLI, F.; CARRASCO-MARIN, F. - On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques. **Carbon**, v. 37, pp. 1215-1221, 1999.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. - Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, pp. 1995-2001, 2000.

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

NARSIMHAN, G.; GUPTA, J. P.; RAMKRISHNA, D. - A model for transitional breakage probability od droplets in agitated lean liquid-liquid dispersions. **Chem. Engng. Sci.**, v.14, pp.257-265, 1979.

NEVES, C. H.; GONÇALVES, O. H.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. - Production and characterization of water expandable polystyrene. In: CONGRESO CHILENO DE INGENIERÍA QUÍMICA, XV, 2002 a, Universidad de Magallanes, Chile, **Anais CD-ROM**, 6p.

NEVES, C. H.; GONÇALVES, O. H.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. - Granulometric control in semi-suspension process for expandable polystyrene, EPS which makes use of water as expanding agent. In: CONGRESO CHILENO DE INGENIERÍA QUÍMICA, XV, 2002 b, Universidad de Magallanes, Chile, **Anais CD-ROM**, 6p.

ODIAN, G. - **Principles of Polymerization.** 3. ed. New York: John Willey e Soons, Inc., 1981.

OHKITA, K.; TSUBOKAWA, N.; SAITOH, E.; NODA, M. - The free radical polymerization of vinyl monomers in the presence of carbon black. **Carbon**, v. 13, pp. 443-448, 1975

OHKITA, K.; NAKAYAMA, N.; SHIMOMURA, M. - The polymerization of styrene catalyzed by n-butyllithium in the presence of carbon black. **Carbon**, v. 18, pp. 277-280, 1980.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. - Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, pp. 186-195, 2000.

OLIVEIRA, P. F. – **Reciclagem de embalagens de alimentos produzidas a partir de poliestireno extrusado pós-consumo**, 2006 - Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

PACEK, A. W.; MAN, C.C.; NIENOW, A. W. - On the sauter mean diameter and size distributions in the turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel. **Chem. Engng. Sci.**; v.53, pp. 2005-2011, 1998.

PAPIRER, E.; LI, S.; DONNET, J. B. - Contribution to the study of basic surface groups on carbons. **Carbon**, v. 25, pp. 243-347, 1987.

PAPIRER, E.; LACROIX, R.; DONNET, J. B. - Chemical modifications and surface properties of carbon blacks. **Carbon**, v. 34, pp. 1521-1529, 1996.

PERUCH, M. G. B. - **Mecamismo da redução de SO_2 utilizando carvão vegetal ativado e grafite**, 2002 – Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

PIERSON, O. H. – **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, Processing and Applications**, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993.

POLACCO, G.; PALLA, M.; SEMONO, D. – Measurements of particule-size distribution during suspensión polymerization. **Polym. Int.**, v. 48, pp. 392-397, 1999.

PURI, B. R.; SUD, V. K.; KALRA, K.C. - Studiesin catalytic of carbon; Part II: Catalytic decomposition of benzoyl peroxide. **Indian Journal of Chemistry**, v. 9, pp. 966-969, 1971.

RAWLE, A. - Basic Principles of particle size analysis. Disponível em: <http://www.malvern.co.uk/malvern/rw_malvern.nsf/vwa_docref/IWTM%20particle%20size>. Acesso em: Fevereiro de 2003.

REYNOLDS, W. N. - **Physical Properties of Graphite.** Elsevier Publishing Co. Ltd., New York, 1968.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. - Activated carbon: structure, characterization, prepartion and applications. In: MARSH, H.; HEINTZ, E.A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. - Introduction to carbon technologies. Editors H. Marsh, E. A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, Chapter 2, 1997.

RUSSEL, J. B. - **Química Geral.** MCGraw-Hill do Brasil, São Paulo, 1981.

SANTOS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; DEFACIO, R.; AVLYANOV, J. - Compósitos de borracha natural com compostos condutivos a base de negro de fumo e polímero condutor . **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, pp. 126-134, 2001.

SCHILISCHTING, R**. - Influência da adição de poliestireno expandido no processo de polimerização do estireno em suspensão**, 2003 – Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

SCHULTZ, E. L. – **Redução de óxido nítrico usando materiais carbonosos obtidos de turfa**, 2005 – Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/Santa Catarina.

SHINNAR, R. - On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels, **J. Fluid Mech.**, v. 10, pp. 259-275, 1961.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. - **Química Inorgânica**. 3ª Ed., Bookman, São Paulo, 2003.

SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. - Adsorption of aerosol-OT on graphite from aqueous and non-aqueous media. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 117, pp. 227-233, 1996.

SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. - Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface**. Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 123, pp. 491-513, 1997.

SONG, H. S.; HYUN, C. J. - An optimization study on the pyrolysis of polystyrene in a batch reactor. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 16(3), pp. 316-324, 1999.

STUDEBAKER, M. L. - The chemistry of carbon black and reinforcement. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 30, pp. 1400-1483, 1957.

SUPPAN, S.; TRAWCZYNSKI, J.; SAYAG, C.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. - Surface acidity of the activated CBC. **Fuel Processing Tecnology**, v. 77, pp. 317-324, 2002.

SZWARC, M. - The action of carbon blacks in stabilizing polymeric materials. **Journal of Polymer Science**, v. 19, pp.589-590, 1956.

TADROS, Th. F. - **Solid/Liquid Dispersions.** London: Academic Press, Inc., 1987.

TANAKA, M. - Local droplet diameter variation in a stirred tank. **Can. J. Chem. Engng**., v. 63, pg. 723-727, 1985.

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.

TITELMAN, G.I.; GELMAN, V.; BRON, S.; KHALFIN, R.L.; COHEN, Y.; BIANCO-PELED, H. - Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. **Carbon**, v. 43, pp. 641-649, 2005.

TSUBOKAWA, N.; SHIRAI, Y. – Grafting of polymers onto ultrafine inorganic particle: graft polymerization of vinyl monomers initiated by the system consisting of trichloroacetyl groups on the surface and molybdenum hexacerbonyl. **Reactive & Functional Polymers**, v. 32, pp. 153-160, 1997.

TSUBOKAWA, N.; MACHIDA, S.; YOSHIKAWA, S. – Polymer grafting onto carbon black by use of TEMPO-terminated polystyrene with controlled molecular weight. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 36, pp. 3165-3172, 1998.

VILLALOBOS, M. A. - Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators. 1989. Dissertação de Mestrado - McMaster University, Hamilton, Ontário, Canadá.

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.

WANG, WEN-PING; PAN, CAI-Yuan - Preparation and characterization of polystyrene/graphite composite prepared by cationic grafting polymerization. **Polymer**, v. 45, pp. 3987-3995, 2004.

WANG, L.; YANG, Q.; XIANG, W.; ZHOU, J.; LI, J. – Grafting polymers onto carbon black surface by trapping polymers radicals. **Polymer**, v.48, pp. 2866-2873, 2007.

WILKIE, C. A.; UHL, F.M. - Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxides. **Polymer Degradation and Stability**,v.84, pp.215-226, 2004.

WILKIE, C. A.; UHL, F.M.; YAO, Q.; NAKAJIMA, H.; MANIAS, E. - Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.89, pp.70-84, 2005.

WINSLOW, F. H.; MATREYEK, W. - Particle size in suspension polymerization**. Ind. & Engng. Chem.**; v.43, pp. 1108-1116, 1951.

WONG, S. C.; ZHENG, W. - Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, pp. 1-11, 2002.

XIAO, P.; GONG, K.; XIAO, M. - Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique. **Polymer**, v. 42, pp. 4813-4816, 2001.

XIAO, M.; SUN, L.; LIU, J.; LI, Y.; GONG, K. - Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. **Polymer**, v. 43, pp. 2245-2248, 2002.

XU, J.; YUAN, H.; SONG, L.; WANG, Q.; FAN, W.; LIAO, G.; CHEN, Z. - Thermal analysis of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, pp. 29-31, 2001.

XU, Q.; MALTESH, C.; SOMASUNDARAM, P. - Stability of graphite suspension in

the presence of an amphiphilic comb-likepolymer. **J. Disper. Sci. Technol**, v. 13, pp. 195-200, 1992.

YAMANAKA, Y.; ESUMI, K. - Adsorption of hydroxyethylcellulose or hydrophobically modified cellulose and anionic surfactant from their binary mixtures on particles. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 122, pp. 121-133, 1997.

YANG, B.; TAKSHASHI, K.; TAKEISHI, M. - Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol). **Ind. Eng. Chem. Res.,** v.39, pp. 2085-2090, 2000.

YASMIN, A.; DANIEL, I. M. - Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. **Polymer**, v. 45, pp. 8211-8219, 2004.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H. - Suspension polymerization - A review. **JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.**, pp. 215-259, 1991.

ZERFA, M.; BROOKS, B. W. - Drop coalescence processes in suspension polymerization of vinyl chloride. **J. Appl. Polym. Sci.,** v. 60, pp. 2077-2086, 1996.a.

ZERFA, M.; BROOKS, B. W. - Prediction of vinyl chloride drop sizes in stabilized liquid-liquid agitated dispersion. **Chem. Engng. Sci.,** v. 51, pp. 3223-3233, 1996.b.

ZHANG, R.; HU, Y.; XU, J.; FAN, W.; CHEN, Z. - Flammability and thermal satability studies of styrene-butyl acrylate copolymer/graphite oxide nanocomposite. **Polymer Degradation ans Stability**, v. 85, pp. 583-588, 2004.

ZHU, J.; UHL, F. U.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. - Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chem. Mater.**, v.13, pp. 4649-4654, 2001.

ZUCOLOTTO, V.; FILHO, R. G.; MATTOSO, L. H. C.; AVLYANOV, J. - Influencia de negro de fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com poli(fluoreto de vinilideno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12 pp. 213-219, 2002.

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