

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

Luiz Fernando Belchior Ribeiro

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIESTIRENO  
EXPANSÍVEL COM MORFOLOGIA CASCA-NÚCLEO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves

Florianópolis

2012



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ribeiro, Luiz Fernando Belchior  
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL  
COM MORFOLOGIA CASCA-NÚCLEO [dissertação] / Luiz Fernando  
Belchior Ribeiro ; orientador, Ricardo Antonio Francisco  
Machado ; co-orientador, Odinei Hess Gonçalves. -  
Florianópolis, SC, 2012.  
59 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Síntese de  
Polímeros. 3. Poliestireno expansível. 4. Morfologia Casca-  
núcleo. 5. Resistência química. I. Machado, Ricardo Antonio  
Francisco. II. Gonçalves, Odinei Hess. III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.



Luiz Fernando Belchior Ribeiro

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIESTIRENO  
EXPANSÍVEL COM MORFOLOGIA CASCA-NÚCLEO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 15 de Maio de 2012.

---

Prof. Carlos A. S. de Oliveira, Dr.  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio  
Francisco Machado  
Orientador

---

Prof. Dr. Odinei Hess  
Gonçalves  
Co-orientador

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Rodrigo Schlischtig  
UTFPR

---

Prof. Dr. Pedro Henrique  
Hermes de Araújo  
UFSC

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
UFSC



Essa dissertação é dedicada a todos aqueles que sempre me apoiaram ao longo do trabalho.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a meus familiares, que mesmo tão distante estão sempre presente.

Ao Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado por me integrar ao seu grupo de pesquisa e por todo o incentivo nestes dois anos de trabalho juntos. Ao Prof. Odinei Hess Gonçalves pela fundamental colaboração no desenvolvimento e discussões desse trabalho.

A todos os integrantes do Laboratório de Controle de Processos (LCP) pela amizade e colaborações no decorrer do mestrado. Em especial a Mariana Zimmermman a qual a ajuda e incentivo foram de fundamental importância para a conclusão deste trabalho.

Ao Núcleo de Manutenção – UFSC (NUMA), na pessoa de Valério de Oliveira Quadros, pelas ajudas prestadas na manutenção do Reator. Ao Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos – UFSC (PROFI), nas pessoas de Gabriel Junqueira e Jaqueline Moraes pelo ajuda nas análises de DSC e Resistência a Compressão. Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – UFSC (LCME), nas pessoas de Luciano de Oliveira e Eliana de Medeiros pelas análises de MET e na preparação de amostras.

Agradeço também a Patrícia Abade Ferreira, pela paciência, incentivo e companheirismo no decorrer desse último ano.

A todos meus amigos, meu muito obrigado.



## RESUMO

Nas últimas décadas a literatura aberta vem registrando um aumento no número de estudos em partículas poliméricas com morfologia casca-núcleo ou outros tipos de morfologia complexa. Esses tipos de partículas apresentam vantagens em relação a partículas poliméricas convencionais como a modificação da sua superfície e o melhoramento de propriedades, como resistência química e mecânica. Nesta dissertação foi realizada a síntese de partículas expansíveis com morfologia do tipo casca-núcleo e sua posterior expansão. O sistema de polimerização usado foi o de suspensão semeada, utilizando metacrilato de metila (MMA) como monômero formador da casca e partículas de poliestireno como sementes. As partículas foram sintetizadas variando-se o nível de conversão das sementes e a forma de adição do monômero formador da casca. Em uma segunda etapa, pentano foi utilizado como agente expensor e as partículas foram expandidas em estufa com um temperatura contralada. As partículas expandidas foram caracterizadas em relação à morfologia, resistência química e resistência à compressão e os resultados obtidos foram comparados com poliestireno expansível (EPS) convencional. Em relação às partículas não expandidas observou-se que a morfologia casca-núcleo foi atingida e que esta depende da forma de adição do MMA e do nível de conversão da semente de PS. Maiores tempos de inchamento geraram uma casca composta por domínios de PMMA maiores e a utilização de sementes de PS com menor nível de conversão permitiu uma maior entrada do monômero formador da casca, sendo possível visualizar domínios de PMMA próximos ao centro da partícula. Em relação às partículas expandidas, as propriedades de resistência química das partículas casca-núcleo foram melhoradas mesmo quando baixos tempos de inchamento foram utilizados na síntese. A resistência à compressão também foi melhorada, mas somente é significativa quando maiores tempo de inchamento foram empregados na síntese.

**Palavras-chave:** Poliestireno expansível, Poli(metacrilato de metila), Morfologia Casca-Núcleo, Resistência química e Resistência a compressão



## ABSTRACT

In the last decades, open literature has registered an increase in the number of studies on polymeric particles with core-shell or other types of complex morphology because these particles present remarkable advantages over conventional ones such as the modification of surface properties and the improvement of mechanical resistance. In this study the synthesis of expandable particles with core-shell morphology and its expansion have been carried. The polymerization system used was seeded suspension with methyl methacrylate (MMA) as the shell forming monomer and polystyrene particles as seeds. The particles were obtained by varying the seed conversion degree and also the way the shell forming monomer was added. In a second step, pentane was used as a blowing agent and particles were expanded in a controlled temperature oven. The expanded particles were characterized concerning their morphology, chemical and compression resistance and the results were compared to conventional expandable polystyrene (EPS). It was observed that the core-shell morphology was achieved and that it depends on the way that the MMA was added and also on the seed conversion level. A higher swelling time allowed the formation of a shell composed of larger PMMA clusters and the use of PS seed with lower conversion allowed greater monomer diffusion into the seed and was possible to visualize cluster of PMMA near the center of the particle. Regarding the expandable particles, the chemical resistance of core-shell particles was improved even when low swelling time was used in the synthesis. The mechanical resistance was also improved, but was only significant when higher swelling time were employed in the synthesis.

**Keywords:** Expandable polystyrene, poly (methyl methacrylate), Core-Shell Morphology, Chemical Resistance and Compressive Strength



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b>	Esquema do reator utilizado nas sínteses e impregnação de agente expander (Mazzuco 2001).....	<b>20</b>
<b>Figura 3.2</b>	Perfis de temperatura a serem utilizados ao longo dos experimentos com tempos de inchamento de (a) 0 minuto, (b) 90 minutos e (c) 130 minutos.....	<b>23</b>
<b>Figura 4.1</b>	Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 0 minuto; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x) .....	<b>34</b>
<b>Figura 4.2</b>	Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 90 minutos; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x).....	<b>35</b>
<b>Figura 4.3</b>	Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 130 minutos; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x).....	<b>36</b>
<b>Figura 4.4</b>	Imagens de MET das partículas casca-núcleo (Detalhe da superfície; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x).....	<b>38</b>
<b>Figura 4.5</b>	Espectro de infravermelho para as amostras casca-núcleo com diferentes tempos de inchamento na região de $1740\text{ cm}^{-1}$ .....	<b>39</b>
<b>Figura 4.6</b>	Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 90 minutos, semente 98,2% convertida; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 4000x).....	<b>40</b>
<b>Figura 4.7</b>	Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 90 minutos, semente 92% convertida; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 4000x e 6000x).....	<b>41</b>
<b>Figura 4.8</b>	Espectro de infravermelho para as amostras casca-núcleo com diferentes tempos de inchamento na região de $1740\text{ cm}^{-1}$ .....	<b>42</b>
<b>Figura 4.9</b>	Imagens de microscopia óptica das amostras expandidas (aumento 50x).....	<b>45</b>

<b>Figura 4.10</b>	Perda de PS pela dissolução em ciclohexano para as partículas não expandidas (PS, Reações R1, R2 e R3).....	<b>47</b>
<b>Figura 4.11</b>	Perda de PS pela dissolução de ciclohexano para as partículas expandidas. (EPS, Reações R1, R2 e R3 expandidas).....	<b>47</b>
<b>Figura 4.12</b>	Perda de PS pela dissolução de ciclohexano para as partículas não expandidas. (PS, Reações R4, R5).....	<b>49</b>
<b>Figura 4.13</b>	Gráfico de intervalo de confiança 95% para as médias da força de resistência a compressão com 50% de deformação para o EPS e para as reações R1, R2 e R3.....	<b>50</b>
<b>Figura 4.14</b>	Gráfico de intervalo de confiança 95% para as médias dos diâmetros o EPS e para as reações R1, R2 e R3 expandidas.....	<b>51</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Parâmetros importantes para controle da distribuição do tamanho de partículas (adaptado de Yan et. al., 1991).....	<b>5</b>
<b>Tabela 3.1</b>	Formulação utilizada na síntese do poliestireno.....	<b>19</b>
<b>Tabela 3.2</b>	Condição padrão utilizada como comparação nos testes de estabilidade.....	<b>21</b>
<b>Tabela 3.3</b>	Formulação a ser utilizada na síntese das partículas casca-núcleo utilizando sementes pré-produzidas.....	<b>22</b>
<b>Tabela 3.4</b>	Formulação a ser utilizada na síntese das partículas casca-núcleo utilizando sementes produzidas <i>in situ</i> .....	<b>24</b>
<b>Tabela 3.5</b>	Formulação utilizada na impregnação do agente expensor.....	<b>25</b>
<b>Tabela 4.1</b>	Resultado do teste de estabilidade reacional (Fatores operacionais).....	<b>29</b>
<b>Tabela 4.2</b>	Resultado do teste de estabilidade reacional (Fatores de formulação).....	<b>30</b>
<b>Tabela 4.3</b>	Relação das partículas casca-núcleo obtidas.....	<b>32</b>
<b>Tabela 4.4</b>	Resultados de Mw para as sementes e o PMMA incorporado nas partículas casca-núcleo.....	<b>33</b>
<b>Tabela 4.5</b>	Valores pentano incorporado nas partículas casca-núcleo e no PS padrão.....	<b>43</b>



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>PS</b>	- poliestireno
<b>PMMA</b>	- poli (metacrilato de metila)
<b>EPS</b>	- poliestireno expansível
<b>MMA</b>	- metacrilato de metila
<b>BPO</b>	- peróxido de benzofila
<b>PIP</b>	- ponto de identificação da partícula
<b>PVA</b>	- poli(álcool vinílico)
<b>PVP</b>	- poli(pirrolidona vinílica)
<b>THF</b>	- tetrahidrofurano
<b>MET</b>	- microscopia eletrônica de transmissão
<b>GPC</b>	- cromatografia por permeação em gel
<b>T<sub>g</sub></b>	- temperatura de transição vítrea
<b>M<sub>w</sub></b>	- massa molar ponderal média



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS.....	3
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.....	4
<b>2.1.1</b>	<b>Mecanismos de Formação de Gotas em Sistemas em Suspensão.....</b>	<b>6</b>
2.1.1.1	Fenômenos de Quebra das Gotas.....	6
2.1.1.2	Fenômenos de Coalescência.....	8
<b>2.1.2</b>	<b>Efeitos da Agitação e Adição de Estabilizantes na Formação e Manutenção de uma Suspensão.....</b>	<b>9</b>
2.2	EXPANSÃO DE POLÍMEROS VINÍLICOS.....	12
2.3	SÍNTESE DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO.....	13
<b>2.3.1</b>	<b>Partículas Estruturadas em Sistemas De Suspensão.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Caracterização de Partículas Casca-Núcleo.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
3.1	MATERIAIS.....	18
3.2	PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE.....	18
<b>3.2.1</b>	<b>Síntese das Sementes de Poliestireno.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Sistema Reacional – Síntese das Partículas Casca-Núcleo e Impregnação do Agente Expansor.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Síntese das Partículas Casca-Núcleo.....</b>	<b>20</b>
3.2.3.1	Testes de Estabilidade da Suspensão.....	21
3.2.3.2	Sistema Reacional Utilizando Sementes Pré-Produzidas.....	22
3.2.3.3	Sistema Reacional Utilizando Sementes Polimerizadas <i>In Situ</i> .....	24
3.3	IMPREGNAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR E EXPANSÃO.....	25
3.4	CARACTERIZAÇÃO.....	26
<b>3.4.1</b>	<b>Determinação da Massa Molar.....</b>	<b>26</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Concentração do Agente Expansor.....</b>	<b>26</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Composição das Partículas Casca-Núcleo.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Morfologia.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Resistência a Compressão.....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.6</b>	<b>Resistência Química.....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>29</b>
4.1	TESTES DE ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO.....	29
4.2	SÍNTESE DAS PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO.....	32
<b>4.2.1</b>	<b>Influência do Tempo de Inchamento sobre a Síntese Casca- Núcleo.....</b>	<b>33</b>

<b>4.2.2</b>	<b>Influência da Conversão da Semente sobre a Síntese Casca- Núcleo.....</b>	<b>40</b>
4.3	EXPANSÃO DAS PARTÍCULAS.....	42
4.4	ENSAIO DE DISSOLUÇÃO EM CICLOHEXANO.....	46
4.5	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NAS PARTÍCULAS EXPANDIDAS.....	49
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>55</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O poliestireno expansível (EPS), mais conhecido no Brasil pelo nome comercial Isopor®, é um polímero rígido com estrutura celular composto basicamente de 2% poliestireno e 98% de microcélulas contendo ar. Devido às suas características únicas, que combinam baixa densidade com elevada resistência à compressão, o EPS encontra aplicações em diversos segmentos, tais como, na indústria de construção civil, como artigos de consumo e no setor de embalagens.

A crescente demanda de mercado constantemente impulsiona as pesquisas na tentativa de encontrar soluções para a melhoria de suas propriedades. Um dos desafios encontrados para aplicações com EPS é no setor de embalagens para transporte e armazenamento de maquinários e equipamentos sensíveis. Nesses casos necessita-se que a embalagem possua boa resistência mecânica e que não sofra ataque químico de alguns solventes utilizados na lubrificação desses equipamentos. Para o caso do EPS, qualquer modificação deve ser feita preferencialmente na etapa de síntese, já que o agente expensor é adicionado durante a polimerização e as peças são moldadas sem etapas de processamento intermediárias. A moldagem de peças com partículas com morfologia diferenciada pode ser uma estratégia de interesse para o melhoramento de propriedades para o caso do EPS, agregando características de diferentes polímeros.

Partículas com morfologia do tipo casca-núcleo, conhecida também pelo termo em inglês *core-shell*, apresentam uma série de vantagens sobre partículas convencionais. Como exemplo, o perfil de composição ao longo do raio das partículas casca-núcleo comprovadamente influencia, por exemplo, propriedades mecânicas, superficiais e de compatibilidade. A síntese de partículas casca-núcleo tem sido estudada nas últimas décadas, principalmente em sistemas de polimerização em emulsão e em dispersão, porém poucos são os trabalhos voltados para a polimerização em suspensão. Contudo, a forma de polimerização determina em larga escala a aplicabilidade do material produzido, característica marcante das sínteses poliméricas. Partículas em emulsão e em dispersão possuem tamanhos da ordem de nanômetros a poucos micrômetros, e não são apropriadas para a produção de EPS ou para aplicação em certos ramos industriais específicos. Tais partículas devem ser produzidas em sistemas de polimerização em suspensão, já que nesse sistema é possível a obtenção de partículas desde 10  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ .

Uma revisão da literatura sobre processos de obtenção de partículas casca-núcleo para polimerização em emulsão e dispersão permite concluir que os sistemas mais utilizados se baseiam em processos de dois estágios, onde o monômero formador da casca é adicionado sobre partículas sementes (previamente polimerizadas ou polimerizadas *in-situ*). No entanto, utilizar este tipo de sistema para polimerização em suspensão, onde as partículas formadas são relativamente maiores, temos que a absorção do monômero pelas partículas semente não é favorecida devido à baixa área superficial total. Por esse fato a síntese de partículas casca-núcleo utilizando sistema de polimerização em suspensão é descrita na literatura como uma tarefa difícil e desafiadora.

Nesse trabalho foi realizada a síntese de partículas expansíveis com morfologia casca-núcleo no sistema de polimerização em suspensão e a sua posterior expansão. O procedimento adotado foi o de suspensão semeada em dois estágios. O poliestireno (PS) foi escolhido como partícula formadora do núcleo, denominadas sementes, e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi utilizado como polímero formador da casca. A expansão foi realizada por aquecimento em estufa e as partículas expandidas obtidas foram caracterizadas em relação às propriedades de resistência a compressão e a sua resistência ao ataque de solvente orgânico. As propriedades das partículas casca-núcleo obtidas foram comparadas com EPS obtido de maneira convencional.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo da dissertação foi obter partículas casca-núcleo expansíveis utilizando PS como núcleo e PMMA como polímero formador da casca pelo sistema de suspensão semeada ou suspensão *in situ* com diferentes níveis de conversão do núcleo de PS.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

1. Verificar como o tempo de inchamento e a quantidade de monômero residual influenciam a morfologia interna das partículas casca-núcleo (distribuição das fases de PS e PMMA);
2. Medir qualitativamente a eficiência de incorporação de PMMA pelas sementes de PS para as diferentes rotas de síntese propostas;
3. Comparar o comportamento das partículas casca-núcleo com partículas de poliestireno puras em relação à dissolução em um solvente seletivo do poliestireno;
4. Comparar as partículas casca-núcleo expandidas com partículas expandidas de PS puro em relação às propriedades de resistência à compressão;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A primeira patente registrada sobre o processo de polimerização em suspensão data de 1909, registrada por Hoffman e Delbruch na Alemanha, conforme citado na revisão publicada por Dowding e Vincent (2000). Em um sistema típico de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros são dispersos por agitação vigorosa numa fase aquosa onde todos os monômeros são insolúveis ou pouco solúveis. Enquanto a suspensão é mantida, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estado altamente viscoso (conversão entre 20% e 60%), para partículas sólidas de polímero (Yuan *et al.*, 1991). Os iniciadores utilizados são solúveis na fase monomérica e, portanto, a polimerização ocorre nas gotas de monômero (Dowding e Vincent, 2000). O termo polimerização em pérola (*bead polymerization*, em inglês) é também utilizado para os sistemas em suspensão onde são formadas partículas que apresentam pouca porosidade como é o caso do poliestireno e do poli(metacrilato de metila).

A presença de agentes de suspensão, também conhecidos como agentes estabilizantes ou apenas estabilizantes, minimiza a coalescência das gotas de monômero e a adesão das partículas parcialmente polimerizadas no decorrer da reação. Como a maioria dos polímeros produzidos via suspensão geram pérolas acima de 30 micrômetros, essas partículas relativamente grandes podem ser separadas do meio contínuo por métodos simples como filtração e sedimentação.

Os reatores utilizados na polimerização em suspensão operam geralmente em regime de batelada, embora o regime de semi-batelada seja utilizado para controlar a composição de copolímeros (Leiza *et al.*, 1993). Não há informações sobre o uso de reatores contínuos para polimerização em suspensão operando em escala industrial. O maior desafio encontrado na operação de plantas de polimerização em suspensão é o controle da distribuição do tamanho final das partículas de polímero, pois o tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas dependem de uma série de fatores. Alguns desses fatores estão listados na tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Parâmetros importantes para controle da distribuição do tamanho de partículas.**

<b>Fatores Geométricos</b>	<b>Variáveis</b>
Reator	-tipo, tamanho, razão altura/diâmetro
Agitador	-tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator
Chicanas	-reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas
<b>Parâmetros Operacionais</b>	<b>Características afetadas</b>
Processo batelada ou contínuo	-distribuição e tamanho médio
Frequência de agitação/fração volumétrica de monômero	-estabilidade, taxas de quebra e coalescência
Temperatura do meio reacional	-estabilidade, tensão interfacial, cinética da reação
Estabilizantes: tipo, concentração e tempo de adição - se orgânico: massa molar, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes - se inorgânico: razão entre estabilizantes e surfactantes	-distribuição de tamanhos, tamanho médio, porosidade da partícula, estabilidade da suspensão, aglomerações nas paredes do reator e sistema de agitação

FONTE – Adaptado de Yuan *et al.*, 1991.

Na prática, os fatores geométricos do reator e do agitador são determinados, principalmente, pela produtividade requerida. Os parâmetros operacionais são determinados pela cinética da reação. Os fatores que restam para manipular a distribuição do tamanho das partículas são o tipo, tempo de adição e concentração de estabilizante e a intensidade de agitação.

Vivaldo-Lima et al. (1997) em seu artigo de revisão concluem que, apesar de o processo de polimerização em suspensão ter sido extensivamente estudado ao longo dos últimos 50 anos, a situação atual é que muito conhecimento empírico é empregado no desenvolvimento de novos materiais e nos procedimentos de ampliação de escala (scale-up). Os aspectos da polimerização em suspensão que ainda não foram totalmente esclarecidos são a variação do comportamento reológico da massa reacional durante a polimerização bem como as relações entre a

não-homogeneidade da dissipação de energia no reator e a cinética de polimerização e os fenômenos de quebra e coalescência

### **2.1.1 Mecanismos de Formação de Gotas em Sistemas em Suspensão**

Os mecanismos pelos quais são formadas as gotas numa suspensão em um tanque agitado são descritos de forma concisa por Shinnar (1961), Church e Shinnar (1961) e por Villalobos (1989).

Numa polimerização em suspensão, a quebra e a coalescência das gotas dispersas do monômero ocorrem simultaneamente devido às condições de turbulência existentes. A estabilidade das gotas formadas bem como o tamanho das gotas dependem de uma série de fatores, que influenciam de alguma forma as taxas de quebra e coalescência no sistema (Yuan et al., 1991). Com o avanço da polimerização, a viscosidade das gotas de monômero-polímero aumenta em muitas vezes, ou seja, o comportamento das gotas não é o mesmo durante a reação. Esse fato transforma quaisquer análises quantitativas numa polimerização em suspensão em um problema complexo (Hashim e Brooks, 2002).

O processo de polimerização em uma suspensão convencional pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio, um ou mais monômeros relativamente insolúveis em água, contendo iniciadores solúveis na fase monomérica, são dispersos na fase aquosa contínua pela combinação de forte agitação e adição de agentes de suspensão ou estabilizantes. À medida que a reação avança, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade até alcançarem o estágio em que atingem a forma de partículas sólidas de polímero. Este ponto é conhecido como Ponto de Identificação da Partícula (PIP), onde não ocorre mais quebra nem coalescência (Yuan et al., 1991; Bishop, 197; Odian, 1991; Vivaldo-Lima et al., 1997).

#### **2.1.1.1 Fenômenos de quebra das gotas**

Numa suspensão, se a agitação for mantida por um tempo suficientemente longo, um equilíbrio dinâmico entre quebra e coalescência das gotas se estabelece. O tamanho médio das gotas no equilíbrio depende, entre outros fatores, das condições de agitação, que afetam a dispersão de muitas maneiras. Assim, três situações devem ser consideradas: (1) as gotas se quebram nas regiões de altas tensões de

cisalhamento perto do agitador; (2) as gotas se quebram devido a variações de pressão ao longo da superfície da gota; (3) e a coalescência das gotas pode ser acelerada ou desacelerada pelo fluxo turbulento.

Shinnar (1961) e Church e Shinnar (1961) aplicam o conceito de isotropia local para explicar os fenômenos que resultam em quebra das gotas da fase dispersa. Segundo tal conceito, se o fluxo do sistema for turbulento o suficiente para garantir um valor alto para o número de Reynolds, as propriedades estatísticas do fluxo num pequeno volume de líquido serão independentes das propriedades do fluxo principal do sistema. Isso delinea duas escalas distintas de turbulência, a macroscópica e a microscópica, cada uma composta por frentes de turbulência de escalas diferentes. A energia cinética vinda do agitador é transferida para a escala macroscópica de turbulência e, então, para a escala microscópica, onde é dissipada. Considerando  $Re$  como o número de Reynolds,  $L$  como a escala do fluxo principal e  $\eta$  como a escala do fluxo onde ocorre a dissipação da energia cinética na forma de calor, então as condições para se assumir a isotropia local podem ser definidas como nas Equações (2.1) e (2.2):

$$Re \rightarrow \infty; \quad (2.1)$$

$$L \gg \eta \quad (2.2)$$

Ambas as condições são frequentemente satisfeitas no caso de reatores do tipo tanque agitado. De acordo com a isotropia local, a informação direcional do fluxo se perde, ou seja, o fluxo em microescala tem características isotrópicas, a despeito de o fluxo em macroescala ser essencialmente não-isotrópico. Além disso, a única informação transferida do fluxo em macroescala para o fluxo em microescala é a quantidade de energia cinética a ser dissipada. Considere-se o caso em que pequenas gotas encontram-se dispersas num líquido e que a turbulência numa pequena porção do sistema possa ser considerado isotrópico. Uma gota contida nessa pequena porção do sistema estará sujeita, então, a flutuações de velocidade (isotrópica) e a forças de cisalhamento viscoso. Nesse caso, a gota irá oscilar em torno de sua forma esférica e, se essas deformações forem suficientemente grandes, a gota pode se romper e se quebrar em diversos fragmentos. Para que a quebra ocorra, a energia cinética envolvida nessas oscilações deve ser maior que o ganho em energia superficial decorrente da quebra.

Villalobos (1989) divide os fenômenos de quebra em dois grupos dependendo da região do fluxo principal em que eles ocorrem.

Assim, os mecanismos de quebra que ocorrem na região do agitador devem ser diferentes daqueles em regiões longe do agitador. Os métodos clássicos usados para explicar e prever tamanhos de partículas em sistemas agitados tratam dos valores médios de diâmetros das partículas, como o diâmetro de Sauter,  $d$ , sem levar em conta que a distribuição de tamanhos deve variar ao longo do reator. Essa variação espacial deve-se às características não isotrópicas do fluxo macroscópico, já que a turbulência perto do agitador pode apresentar valores muito maiores que no fundo ou no topo do reator. O resultado é que a quebra das gotas ocorre principalmente perto do impelidor e, então, estas são dispersas por todo o reator.

#### 2.1.1.2 Fenômenos de 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. Flutuações na velocidade turbulenta local aumentam a taxa de colisão entre as gotas, aumentando a probabilidade de ocorrer a coalescência (Shinnar, 1961). Porém, um pequeno número destas colisões resulta em coalescência imediata. Isto se deve à existência de um filme de líquido, entre as gotas em colisão, que atua como um amortecedor, fazendo com que estas sofram um ricochete. Se a redispersão não ocorrer e as gotas permanecerem em contato, o filme protetor que as separa decresce gradativamente, num processo difusivo, até ocorrer a sua ruptura, resultando na coalescência. Por outro lado, se as flutuações de velocidade turbulenta possuírem energia cinética suficiente, estas irão promover a resseparação das gotas antes que ocorra a coalescência. Este efeito pode ser mais pronunciado se for adicionado um protetor coloidal que promova o recobrimento das gotas, aumentando o tempo necessário para a drenagem do filme protetor.

Sovová (1981) explica que, como o tanque agitado não é homogêneo no que diz respeito à agitação, é mais provável que os fenômenos de coalescência ocorram por dois mecanismos, coalescência pela drenagem do filme protetor ou coalescência imediata pelo choque violento entre as gotas.

### **2.1.2 Efeitos da Agitação e Adição de Estabilizantes na Formação e Manutenção de uma Suspensão**

Como em todo sistema de polimerização em meio disperso, o estudo do tamanho final das partículas em um sistema em suspensão merece atenção, dada a influência dessa propriedade na aplicabilidade final do polímero obtido. Além disso, a estabilidade do sistema disperso é importante na medida em que a quantidade de calor liberado durante a polimerização deve ser retirado de maneira eficiente a fim de evitar possíveis disparos térmicos (Platkowski e Reichert, 1999). A retirada de calor é garantida pela água do meio contínuo da suspensão e pela estabilidade do sistema.

Chatzi e Kiparissides (1994) estudaram a distribuição dos tamanhos das gotas do cloreto de n-butila disperso em água, com fração volumétrica da fase dispersa de 0,5 e estabilizado com diversos tipos de poli(álcool vinílico) e diferentes condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que, mantendo-se a concentração de estabilizante constante, acréscimos na frequência de agitação favoreceram a formação de pequenas gotas e estreitamento da curva de distribuição e, ainda, o surgimento de bimodalidades. Este fenômeno surgiu devido aos efeitos de turbulência na superfície das gotas, que promove a quebra por erosão das mesmas.

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 0,1. 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, sendo que esta diferença cresce com a frequência de agitação, enquanto os tamanhos decrescem. Isto ocorre porque em condições turbulentas as gotas são quebradas na região do impelidor, que são descarregadas desta região para a região de recirculação, onde sofrem coalescência, retornando, então, para a região do impelidor. A existência de uma zona de quebra e outra de coalescência indica 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 e Brooks (1996.a, b) assumiram que existe um diâmetro máximo,  $dm_{\max}$ , acima do qual não existem gotas estáveis (controle pela quebra) e um diâmetro mínimo,  $dm_{\min}$ , abaixo do qual também não existem gotas estáveis (controle pela coalescência). A hipótese básica 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 a sua quebra. Quando o comprimento da microescala de turbulência é maior que o diâmetro da gota, a quebra ocorre devido às forças viscosas de cisalhamento. Partindo destas hipóteses estudaram a polimerização do cloreto de vinila, utilizando PVA como estabilizante e água como fase contínua, com diferentes concentrações na fase dispersa e condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que acréscimos na fração volumétrica da fase dispersa levam a um espalhamento da curva de distribuição. O crescimento das gotas é menos pronunciado para altas frequências de agitação pois esta afeta a dispersão aumentando o volume da região de quebra e, conseqüentemente, diminuindo a região de coalescência.

Chatzi & Kiparissides (1992) estudaram a ocorrência de distribuições bimodais em reatores de polimerização do estireno em suspensão, sujeito a 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 quebra 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 à quebra 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 ocorre quebra 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.

Konno et al. (1982) estudaram os efeitos da concentração do poli (álcool vinílico), PVA, na distribuição de tamanho das partículas de

poliestireno produzido em suspensão. A fração volumétrica da fase dispersa foi variada de 0,1 a 0,5 e a concentração de estabilizante de 0,3 a 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 avançou. A população das gotas de menor tamanho permaneceu constante na posição enquanto que a população das gotas de maior tamanho se moveu 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 pôde ser observada desde o início da reação, enquanto que para frações volumétricas de 0,1, esta só ocorreu 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 promoveu um crescimento rápido do máximo tamanho estável da gota e, conseqüentemente, crescimento diferenciado do tamanho médio para cada concentração de estabilizante.

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 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 frequência de agitação causaram uma mudança de ambos os modos da distribuição para as regiões de menor diâmetro, pois a alta intensidade de turbulência é mais efetiva na quebra das gotas. Acréscimos na temperatura provocaram uma redução de tamanho e estreitamento do maior modo da distribuição. Na medida em que a agitação diminuiu, a contribuição da coalescência imediata também foi reduzida. Este fenômeno ocorre quando a velocidade de aproximação ao longo da linha de centro das duas gotas em rota de colisão excedem um valor crítico, o que é característico em situações de alta frequência de agitação. Em condições turbulentas moderadas, a coalescência ocorre pela drenagem do filme protetor que envolve as duas gotas em contato.

Conseqüentemente, um sistema onde a coalescência ocorre pela drenagem do filme, o tempo requerido para que isto aconteça é maior que o requerido para a quebra 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 são realísticos, já que os processos industriais operam com frações volumétricas elevadas e sujeitos a presença de impurezas com atividade superficial.

## 2.2 EXPANSÃO DE POLÍMEROS VINÍLICOS

No início dos anos 1940 iniciou-se a produção em escala comercial de espumas de poliestireno, com o poliestireno expansível extrudado da Dow Chemicals em 1943 (Styrofoam®) e o poliestireno expansível produzido em suspensão (Styropor®) patenteado pela Basf (Gaeth, 1954; Stastny e Buchholz, 1956; Stastny, 1957). O fator mais importante no aumento da demanda do poliestireno expansível foi sua capacidade de ser moldado pela ação de aquecimento com vapor d'água em espumas leves, de baixo custo e de células fechadas. No final dos anos 1960, as formulações auto-extinguíveis promoveram um aumento considerável no consumo mundial de poliestireno expansível.

Polímeros termoplásticos expansíveis podem ser obtidos pela distribuição de líquidos de baixo ponto de ebulição no interior do material e posterior tratamento térmico (Lintner *et al.*, 1963). O processo de incorporação do agente expensor, frequentemente chamado de impregnação, pode ser conduzido após ou durante a polimerização em suspensão, ou ainda em pérolas que foram suspendidas novamente em água (Klodt e Gougeon, 2003). Uma grande variedade de líquidos de baixo ponto de ebulição pode atuar como agentes de expansão, podendo ser hidrocarbonetos alifáticos como o etano, etileno, propano, propeno, buteno, isobuteno, isômeros de pentano, acetileno, hexano, heptano, ou ainda misturas desses. Outros agentes de expansão possíveis são os clorofluorcarbonos e os tetraalquilssilanos (Morehouse e Tetreault, 1971).

Segundo Klodt e Gougeon (2003) a prática industrial atualmente utiliza n-pentano ou iso-pentano para a produção de EPS,

sendo a escolha das quantidades relativas dos dois um compromisso entre boas condições de moldagem e maiores tempos de estocagem das pérolas. Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura de pérolas de poliestireno expansível apresentam apenas uma temperatura de transição vítrea, um dos indicativos de que o poliestireno encontra-se dissolvido pelo pentano numa única fase. Para o caso do poliestireno, a concentração de saturação do pentano é da ordem de 10% em massa.

A concentração do agente expensor influencia o comportamento de expansão das pérolas. Patentes registradas tanto para o poliestireno quanto para o poli(metacrilato de metila) levam em conta concentrações de pentano entre 3,0% e 12% (Gaeth, 1954; Stastny e Buchholz, 1956; Stastny, 1957). Algumas patentes registram a formação de pérolas micrométricas monocelulares quando se utiliza concentrações em torno de 40% de isômeros de pentano (Morehouse e Tetreault, 1971).

Apesar de ser conhecido há alguns anos, a aplicação industrial do poli(metacrilato de metila) expandido é restrita devido ao seu alto custo. Gonçalves *et al.* (2009) estudou a expansão de partículas do PMMA produzidas em suspensão utilizando n-pentano como agente expensor, sendo a influência da temperatura e do tempo de expansão sobre a morfologia e a massa específica final das partículas expandidas avaliada. Foi observado que a expansão das partículas só ocorreu acima de 160°C. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do interior das partículas mostraram que essas possuem, inicialmente, uma estrutura de bolhas distribuídas na matriz do polímero e que estas, com o avanço da expansão passam a exibir um formato poliédrico irregular, semelhante ao poliestireno expandido.

A análise da literatura disponível permite concluir que a maior parte da informação disponível sobre a expansão de polímeros vinílicos concentra-se em patentes, que infelizmente não trazem informação detalhada sobre os procedimentos de síntese ou sobre as propriedades morfológicas do material expandido.

### 2.3 SÍNTESE DE PARTÍCULAS COM MORFOLOGIA CASCA-NÚCLEO

Partículas com morfologia do tipo casca-núcleo são aquelas em que um polímero constitui o núcleo e é envolvido por outro polímero formando uma ou mais cascas. Landfester (1996) comenta em seus trabalhos sobre partículas com morfologia complexa em emulsão que a síntese de partículas casca-núcleo não é trivial e que geralmente não

conduz à obtenção de uma morfologia ideal, ou seja, concêntrica e com separação completa de fases. Ao contrário, várias subestruturas casca-núcleo são comuns, como a formação de microdomínios ou do tipo duplo-hemisfério. O termo morfologia casca-núcleo é utilizado na literatura de forma genérica para denominar partículas que apresentam gradiente de composição ao longo do seu raio.

Grande parte dos trabalhos realizados sobre a síntese de partículas com morfologia casca-núcleo baseia-se em sistemas de polimerização em emulsão, sendo escassos os estudos em que sistemas de polimerização em suspensão foram utilizados.

### **2.3.1 Partículas Estruturadas em Sistemas de Suspensão**

Lenzi *et al.* (2003) propuseram uma metodologia para produção em polimerização em suspensão de partículas estruturadas do tipo casca-núcleo com larga distribuição de massa molar. As partículas, obtidas por polimerização em regime de semi-batelada, consistiram num núcleo formado por partículas típicas da polimerização em suspensão e numa casca formada por partículas submicrométricas típicas de polimerização em emulsão aderidas sobre o núcleo. A eficiência na formação da casca se mostrou dependente da conversão de monômero das sementes no momento do início da alimentação, e do tamanho das partículas originadas da suspensão.

Alguns trabalhos descrevem a produção de partículas de acrilonitrila/metacrilonitrila com morfologia casca-núcleo (Ali *et al.*, 2004; Kasai *et al.*, 1989; Kawaguchi *et al.*, 2005; Kolarz *et al.*, 2003). As partículas são compostas por um núcleo de um hidrocarboneto líquido e uma casca rígida formada por um polímero reticulado. Quando aquecidas, o hidrocarboneto evapora causando a expansão da casca. Apesar de a técnica ser eficiente para vários copolímeros de acrilonitrila, ela parece se restringir a partículas de diâmetros menores de 20 micrômetros e de núcleos líquidos.

Alguns autores utilizaram a técnica de enxerto para obter partículas casca-núcleo num sistema similar à polimerização em suspensão (Kohlhammer e Dobler, 1994; Kim *et al.*, 2001; Byun *et al.*, 2004). Nessa técnica, a polimerização do monômero-casca é iniciada diretamente na superfície do polímero-núcleo, através de grupos funcionais reativos dispostos na sua superfície. Estruturas com casca e núcleo concêntricos podem ser obtidas dessa maneira, sendo encontrados resultados satisfatórios para partículas de poucos

micrômetros de diâmetro. Contudo, existem desvantagens como a baixa taxa de polimerização, a relação inversa entre esta e o diâmetro das partículas e a baixa eficiência na formação da casca. A eficiência na formação da casca também se mostrou tanto maior quanto menor era a afinidade entre o polímero-núcleo e o monômero que originou a casca. A baixa eficiência de formação da casca ocorreu principalmente devido à formação excessiva de partículas secundárias.

Gonçalves *et al.* (2008) estudou a síntese de partículas casca-núcleo expansíveis produzidas em um sistema de suspensão semeada em dois estágios, utilizando partículas de poliestireno como sementes e metacrilato de metila como formador da casca. A adição do monômero junto ao iniciador foi feita a uma taxa constante de 0,9 g/min e variado o tempo de espera entre o final de sua adição e o início da reação, definido como tempo de inchamento. Os tempos de inchamento utilizados foram de 0, 90 e 130 minutos e foi verificada sua influência na morfologia e composição final da partícula. A caracterização da morfologia foi realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão e utilizando vapor de tetróxido de rutênio para tingir as partículas e distinguir as fases. Seus resultados mostraram que a morfologia das partículas se mostrou dependente da forma de adição do monômero formador da casca. Maiores tempos de inchamento permitiram a maior entrada de monômero nas sementes, aumentando assim a espessura da casca e a quantidade de poli(metacrilato de metila) formado sobre elas.

Gonçalves *et al.* (2009) verificou que, quando a incorporação do monômero formador da casca era baixa, partículas secundárias eram formadas, evidenciadas pelo aparecimento de aglomerados de forma irregular e pela mudança de aparência da fase aquosa de transparente para branca opaca. Em seu estudo foram utilizados diferentes tipos de monômero formador da casca que possuíam diferença significativa de solubilidade em água. Seus resultados mostraram que quanto maior a solubilidade do monômero em água maior era a fração de partículas secundárias formadas, indicando que um dos mecanismos possíveis para a sua formação é o de nucleação homogênea coagulativa. A morfologia da partícula secundária, analisada por Microscopia de Transmissão Eletrônica, constatou que elas são formadas por partículas submicrométricas que estão ou dispersas na fase aquosa ou formando aglomerados.

Besteti (2009) estudou morfologia de partículas poliméricas casca-núcleo produzidas pelo processo de polimerização simultânea em suspensão e emulsão com distintas composições do núcleo e da casca. Em seu trabalho verificou-se que quando a casca é constituída por

polímeros com temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) inferior à do meio reacional, ocorre a formação de um filme ao redor do núcleo. Já quando o valor da  $T_g$  do material da casca é superior à do meio reacional, ocorre a formação de uma casca porosa.

### 2.3.2 Caracterização de Partículas Casca-Núcleo

Em relação à caracterização morfológica das partículas, Takekoh et al. (2005) avaliaram o desempenho de diferentes técnicas espectrofotométricas no estudo da morfologia de partículas estruturadas obtidas em emulsão. Segundo os autores, as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia de Infravermelho podem facilmente distinguir compostos de composição química diferente, porém não contam com resolução espacial suficiente para visualização de camadas ou estruturas mais complexas. A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) possui a resolução necessária, mas geralmente é difícil discernir se as diferenças encontradas no mapeamento químico são devidas a diferenças em composição ou a não-homogeneidades na espessura da amostra. Além disso, as análises de MET apresentam alto custo. As análises baseadas em fluorescência de raios-X são apresentadas como possíveis de serem utilizadas para mapeamento químico. Os autores apresentam a técnica de Scanning Transmission X-ray Microscopy como uma alternativa para análise da morfologia de partículas estruturadas do tipo multicamadas de PS/PMMA e de estruturas casca-núcleo polidivinilbenzeno/poli(dimetacrilato de etileno). Contudo, a aplicabilidade da técnica é limitada obviamente pela disponibilidade do equipamento.

Ferguson et al. (2002) descrevem em detalhes o procedimento que utilizaram para a análise da morfologia através de Microscopia de Transmissão Eletrônica. Eles realizaram uma série de experimentos para formação de partículas casca-núcleo de poliestireno/poli(acetato de vinila) via polimerização em emulsão semeada em dois estágios. Tanto o modelo proposto quanto os resultados experimentais alcançados sugerem que a morfologia casca-núcleo desejada é extremamente influenciada pelo tamanho das partículas, para o caso de emulsão semeada estudado.

Landfester et al. (1996) utilizaram métodos baseados em Ressonância Magnética Nuclear e Microscopia de Transmissão Eletrônica para caracterizar partículas nanométricas casca-núcleo de

poli(acrilato de butila)/poli(metacrilato de metila), alcançando bons resultados.

Lange et al. (1988) avaliaram por MET a morfologia de partículas poliméricas, no caso uma estrutura composta por diversos núcleos de poli(acetato de vinila) dispersos numa matriz de poliestireno. As partículas foram produzidas via polimerização semeada em emulsão, com diâmetros de cerca de 250 nanômetros.

A técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica também foi utilizada por Herrera et al. (2006), Lee e Ishikawa (1983), Ma et al. (1999 a,b), Li et al. (2002) para avaliação da morfologia das partículas casca-núcleo obtidas em emulsão.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAIS

Para as reações de polimerização foram utilizados estireno, fornecido pela Termotécnica Ltda, adquirido da Innova S.A. (grau técnico e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm); metacrilato de metila, fornecido pela Rohm & Haas S.A. (grau técnico e concentração do inibidor (topanol-A) de 12 ppm). Os iniciadores usados foram o peróxido de benzoíla, (BPO, Sigma-Aldrich S.A., pureza mínima de 97%) e o peróxido de terc-butila (Akzo Nobel S.A., pureza de 97%). Como inibidor foi utilizada a p-benzoquinona (Sigma-Aldrich S.A., pureza de 98%) e como agente estabilizante foi utilizada a poli(pirrolidona vinílica), PVP, ( $M_v = 360.000 \text{ g/mol}$ , grau técnico), fornecida pela Termotécnica Ltda. Como meio contínuo foi utilizado água destilada. Ácido ascórbico (Sigma-Aldrich S.A., pureza de 99,5%) foi usado no preparo do meio contínuo, a fim de evitar a inibição pelo oxigênio. Cloreto de sódio PA, fornecido pela Vetec Química Fina Ltda, foi utilizado no meio contínuo com o objetivo de diminuir a solubilidade dos monômeros na água. N-pentano (grau técnico), produzido pela YPF Repsol A. S., e adquirido pela Termotécnica Ltda., foi utilizado como agente expensor.

Nas análises de caracterização foram utilizados tolueno (Vetec Ltda, pureza de 98%), clorofórmio (Vetec Ltda, pureza de 98%), ciclohexano (Vetec Ltda), tetrahidrofurano (Sigma-Aldrich S.A., pureza mínima de 97%), clorofórmio deuterado (Sigma-Aldrich S.A., grau analítico), ácido acético (Sigma-Aldrich S.A., pureza mínima de 99,7%). Todos os reagentes foram usados como recebidos.

### 3.2 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

#### 3.2.1 Síntese das sementes de poliestireno

A síntese do poliestireno foi realizada no reator piloto da empresa Termotécnica Ltda. O reator possui capacidade de 300 litros e sistema de agitação por chicanas. O reator foi carregado com a fase aquosa (água destilada e sais inorgânicos) e com o monômero contendo os iniciadores, nas quantidades descritas na Tabela 3.1, sob agitação de 150 rpm e a 30°C. O sistema foi então aquecido e quando a temperatura

atingiu 90°C o agente estabilizante, PVP, foi adicionado e a reação prosseguiu por 7 horas.

**Tabela 3.1 – Formulação utilizada na síntese do poliestireno.**

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada (kg)</b>
Estireno	112,3
Água	85,8
Poli(pirrolidona vinílica)	2,842
Peróxido de Terc-butila	0,193
Peróxido de benzoíla	0,354

### **3.2.2 Sistema Reacional – síntese das partículas casca-núcleo e impregnação do agente expensor**

Para todas as demais sínteses e as impregnações do agente expensor o sistema reacional utilizado foi um reator de aço inox 316L (Metalquim Ltda.) com capacidade de 5 litros e pressão máxima de operação de 15 kgf/cm<sup>2</sup>. O reator é equipado com um agitador do tipo turbina centrado que se estende até a base do equipamento e os sistemas de controle de temperatura necessários (trocador de calor, torre de resfriamento, caldeira para geração de vapor saturado e aquisição remota de dados em linha). Um esquema do reator é apresentado na figura 3.1.



Figura 3.1 – Esquema do reator utilizado nas sínteses e impregnação de agente expander (Mazzuco 2001).

### 3.2.3 Síntese das Partículas Casca-Núcleo

Para a síntese partículas casca-núcleo dois tipos de sistemas foram utilizados. Ambos os sistemas consistiam em processos de polimerização em suspensão operando em dois estágios, onde o monômero formador da casca (MMA) era adicionado sobre partículas-sementes (PS). A diferença entre eles estava no modo de obtenção das sementes, sendo que em um dos casos foram utilizadas sementes de PS pré-produzidas e no outro as sementes eram polimerizadas *in situ*.

Antes de se iniciar a síntese das partículas casca-núcleo foi necessário realizar testes preliminares com a finalidade de entender como a absorção do MMA pelas sementes de PS interfere na estabilidade da suspensão e dessa forma encontrar a condição ideal para a realização das sínteses. O detalhamento desse teste juntamente com os dois sistemas de síntese utilizados para obtenção das partículas casca-núcleo são apresentados a seguir.

### 3.2.3.1 Testes de estabilidade da suspensão

Os testes de estabilidade reacional foram realizados em capela utilizando um béquer de 250 ml. O béquer foi carregado com a fase aquosa (água, PVP e NaCl) e com as sementes de PS e então aquecido até a temperatura de alimentação do MMA. O sistema foi mantido por agitação magnética e a adição do MMA iniciava quando a temperatura requerida fosse atingida. A adição do MMA foi realizada utilizando uma micropipeta, e a taxa de adição refere-se à quantidade adicionada a cada minuto. A tabela 3.2 mostra as variáveis experimentais utilizadas juntamente com os valores usados para condição padrão. Com exceção da quantidade de água e polímero todos os outros fatores foram variados. Cada um era variado independentemente para níveis maiores e menores mantendo fixos os demais. A variável resposta usada para avaliar a estabilidade era o tempo em que as partículas sofriam coalescência desastrosa.

**Tabela 3.2 – Condição padrão utilizada como comparação nos testes de estabilidade.**

<b>Fator</b>	<b>Valor</b>
<b><i>Fatores Operacionais</i></b>	
Rotação	500 rpm
Taxa de Adição do MMA	148 µl/min.
Temperatura de Adição	50°C
<b><i>Fatores de Formulação</i></b>	
Água	120 g
Sementes de PS	32 g
NaCl	6 g
PVP	3,6 ml
Tamanho da Semente	710 – 1180 µm

### 3.2.3.2 Sistema reacional utilizando sementes pré-produzidas

Para esse sistema de síntese as sementes de poliestireno utilizadas foram aquelas obtidas conforme foi descrito no item 3.2.1. As sementes foram lavadas e separadas em diâmetros entre 710 à 1180 $\mu$ m. Nesse sistema três estratégias para a adição do monômero formador da casca foram avaliadas, variando o tempo de contato entre as sementes e o monômero/iniciador antes do início da reação (arbitrariamente definido como o tempo de inchamento). Em todas elas, porém, a carga inicial do reator consistiu em água destilada, sementes de PS, PVP e ácido ascórbico. A alimentação de monômero consistiu em metacrilato de metila e peróxido de benzoíla adicionados a 4,5 g/min. A formulação utilizada está descrita na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3 – Formulação a ser utilizada na síntese das partículas casca-núcleo utilizando sementes pré-produzidas.**

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada (g)</b>
Água destilada	3624,0
Sementes de poliestireno	969,0
Metacrilato de metila	302,0
Ácido ascórbico	5,4
Cloreto de sódio	181,2
Poli(vinil pirrolidona)	130,0
Peróxido de benzoíla	1,7

Na primeira estratégia, o reator com a carga inicial foi aquecido até a temperatura de reação (70°C) e, em seguida, monômero/iniciador foram alimentados; após a adição, a reação foi conduzida por 4 horas, quando o reator foi resfriado e descarregado. Nesse caso se considera que o tempo de inchamento foi de 0 minuto, pois monômero e iniciador são adicionados na temperatura de reação;

Na segunda estratégia, o reator com a carga inicial foi aquecido a 50°C e, em seguida, monômero/iniciador foram alimentados; com o término da alimentação, o reator foi aquecido a 70°C e a reação foi conduzida por 4 horas, quando o reator foi resfriado e descarregado.

Nesse caso se considera que o tempo de inchamento é de 90 minutos, levando-se em consideração o tempo de alimentação do monômero e o tempo necessário para que o reator atingisse a temperatura de reação (70°C);

Na terceira estratégia, o reator com a carga inicial foi aquecido a 50°C e, em seguida, monômero/iniciador foram alimentados; após o término da alimentação, o reator foi mantido a 50°C por mais 40 minutos e, então, foi aquecido a 70°C. A reação foi conduzida por 4 horas, quando o reator foi resfriado e descarregado. Nesse caso se considera que o tempo de inchamento é de 130 minutos, levando-se em consideração o tempo de alimentação do monômero, o tempo adicional em que foi mantido a 50°C e o tempo necessário para que o reator atinja a temperatura de reação (70°C).

Os perfis de temperatura utilizados nos experimentos estão apresentados na figura 3.2.

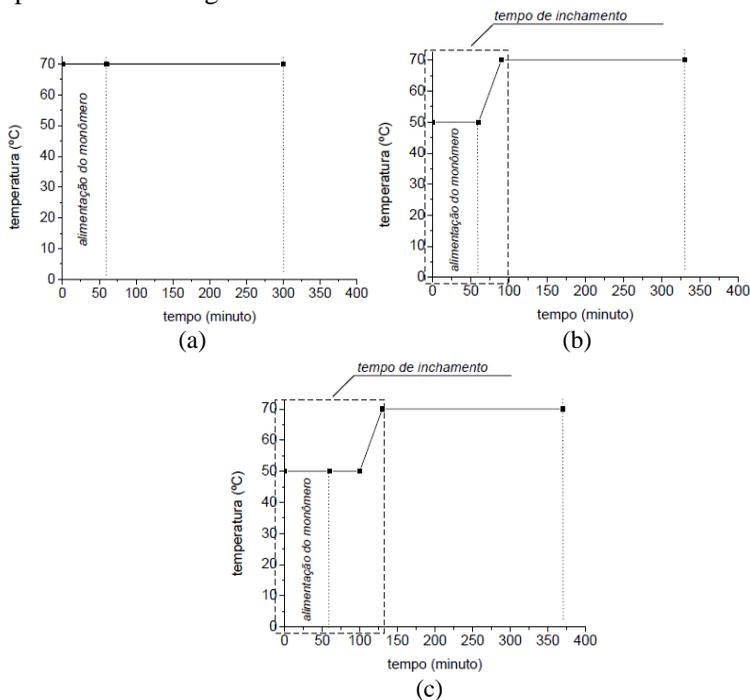


Figura 3.2 – Perfis de temperatura a serem utilizados ao longo dos experimentos com tempos de inchamento de (a) 0 minuto, (b) 90 minutos e (c) 130 minutos.

### 3.2.3.3 Sistema reacional utilizando sementes polimerizadas *in situ*

Nesse sistema reacional as sementes de PS foram produzidas *in situ* e em seguida o monômero formador da casca (MMA) foi alimentado. Duas estratégias foram testadas variando o índice de conversão das sementes antes de iniciar a alimentação MMA. Para essas reações o tempo de inchamento de 90 minutos foi fixado.

Para a síntese das partículas de poliestireno o reator foi inicialmente carregado com a fase aquosa (água destilada e sais inorgânicos) e com o monômero contendo o iniciador, sob agitação de 300 rpm e a 30°C. O sistema foi então aquecido até 90°C e uma hora após atingir esta temperatura o agente estabilizante, PVP, foi adicionado. Para primeira estratégia, obtenção da semente com alto índice de conversão, a reação foi conduzida por 7 horas e na segunda estratégia, sementes com baixo índice de conversão, o tempo de reação utilizado foi de 5 horas. A escolha desses tempos foi baseada em uma modelagem matemática do sistema para obter partículas com teoricamente 100% e 90% de conversão. Em ambos os casos, após atingir o tempo de reação, o sistema foi resfriado até 50°C e iniciou-se a alimentação do MMA seguida de sua polimerização do mesmo modo como está descrito na estratégia dois do item 3.2.3.1. As quantidades utilizadas nas sínteses estão descritas na Tabela 3.4.

Neste sistema além de ser avaliada a influência do monômero residual de estireno também foi verificada a influência da distribuição do tamanho de partículas na síntese das partículas casca-núcleo, já que para este caso a distribuição do tamanho de partícula era bem maior visto que não houve a etapa de separação granulométrica.

**Tabela 3.4 – Formulação a ser utilizada na síntese das partículas casca-núcleo utilizando sementes produzidas *in situ*.**

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada (g)</b>
<i>1ª Etapa - Síntese do PS</i>	
Água destilada	3624,0
Estireno	969,0
Sulfato de Magnésio	7,8

Tetrapirofosfato de sódio	5,5
Poli(vinil pirrolidona)	130,0
Peróxido de benzoíla	5,3
<i>2ª Etapa- Síntese partícula casca-núcleo</i>	
Metacrilato de metila	302,0
Ácido ascórbico	5,4
Cloreto de sódio	181,2
Peróxido de benzoíla	1,7

### 3.3 IMPREGNAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR E EXPANSÃO

Para a impregnação do agente expensor o reator foi carregado com a fase aquosa (água destilada e PVP) e as partículas do polímero a serem pentanizadas. O reator foi fechado e pressurizado com nitrogênio gasoso a  $1,0\text{kgf/cm}^2$  para garantir que a água não entrasse em ebulição por uma eventual perda de pressão durante a impregnação. O n-pentano foi adicionado quando o reator atingiu  $105^\circ\text{C}$  (por esta ser uma temperatura bastante próxima da  $T_g$  do poliestireno). A adição de todo n-pentano foi realizada em 30 minutos e, após o término da adição, o sistema foi aquecido lentamente até  $120^\circ\text{C}$  em uma rampa linear de 1 hora. Passadas 2 horas, o sistema foi resfriado e o material foi descarregado. A formulação utilizada é apresentada na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5 – Formulação utilizada na impregnação do agente expensor.**

Reagente	Quantidade Utilizada (g)
Polímero	900,0
Água destilada	3569,0
Poli(pirrolidona vinilica)	110,0
N-pentano	90,0

A expansão das partículas foi realizada em estufa à 100°C por 30 minutos. As reações casca-núcleo utilizando sementes obtidas *in situ*, por possuírem uma faixa granulométrica mais larga das demais reações, não puderam ser pentanizadas em condições semelhantes das demais. Em função disso as partículas para este sistema serão utilizadas apenas na forma não expandida.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 Determinação da Massa Molar

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

A amostra foi injetada a temperatura ambiente com volume igual a 20  $\mu$ L. A análise foi realizada a uma temperatura de 35°C e, para tanto, a coluna foi aquecida a partir de um forno CTO-20A. As massas molares foram determinadas a partir de uma curva de calibração baseada em padrões de poliestireno (massas molares de 580 a 3.800.000 g/mol).

Para as medidas das partículas casca-núcleo, o PMMA (polímero-casca) foi separado do poliestireno (polímero-núcleo). Uma amostra das partículas casca-núcleo foi dissolvida em clorofórmio e, depois de completamente dissolvida, ciclohexano foi lentamente adicionado até que ocorra a precipitação do PMMA. O precipitado foi separado por sedimentação e seco. Depois disso foram feitas sucessivas lavagens com ciclohexano a fim de retirar qualquer traço de PS.

#### 3.4.2 Determinação da Concentração de Estireno e Agente Expansor

Para determinação da concentração de estireno residual e do agente expansor pentano foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo GC-2010AF acoplado a um *headspace* (modelo AOC-5000 Shimadzu), equipado com um detector por ionização de chama a temperatura de

220°C e um sistema de injeção *split/splitless* com taxa de *split* igual a 10 e temperatura igual a 200°C.

A programação linear da coluna do cromatógrafo gasoso (modelo RTX-5) utilizado para medição tanto de estireno quanto do pentano foi de iniciar a 50°C por 3 minutos, seguido por uma rampa até 190°C com uma vazão de nitrogênio igual a 1,39 ml/min.

As condições de operação do *headspace* foram de 4 minutos de incubação da amostra no forno com agitação baixa de 250 rpm. Para as medidas de concentração de estireno as temperaturas utilizadas foram de 90°C no forno e 110°C na seringa. Para as medidas do pentano a temperatura do forno foi mantida em 40°C e a da seringa em 60°C. O solvente utilizado para as amostras foi o clorofórmio.

O cálculo das concentrações de estireno e do pentano foram realizados a partir uma curva de calibração relacionando as áreas dos picos relativas ao pentano e ao estireno com concentrações conhecidas dos mesmos.

### 3.4.3 Composição das Partículas casca-núcleo

A composição das partículas casca-núcleo foi determinada apenas de forma qualitativa para comparação entre os sistemas de síntese utilizados. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio e analisadas em um equipamento de infravermelho (Shimadzu IRPrestige) utilizando o módulo ATR com um amostrador para trabalhar em fase líquida. A banda utilizada na comparação dos resultados foi o referente à deformação axial carbonila do PMMA (em cerca de 1740  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.4.4 Morfologia

A Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) foi utilizada para o estudo da morfologia das partículas casca-núcleo. O equipamento utilizado foi o microscópio JEM-1011 TEM do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, com voltagem de aceleração máxima do feixe de 100 kV. As partículas foram cortadas num ultramicrotomo, depositadas em uma grade de cobre e tingidas com vapor de tetróxido de rutênio por uma hora. Dessa forma, nas imagens o poliestireno aparece como cinza escuro e o poli(metacrilato de metila) aparece como cinza claro.

Para a análise da morfologia das partículas expandidas foi utilizado um microscópio óptico modelo Leica – DM4000M. A aquisição das imagens foi realizada por uma câmera modelo Leica – DC300 acoplada ao equipamento. As partículas foram cortadas a fim de que a sua estrutura interna fosse observada.

### **3.4.5 Resistência a Compressão**

O ensaio de resistência à compressão foi realizado nas partículas expandidas. Para a análise foi utilizado um equipamento analisador de textura modelo TA – XTZ com célula de carga de 50 kg. A compressão das partículas foi realizada a uma velocidade constante de 0,5mm/s até que 50% da deformação total fosse atingida. 10 partículas foram avaliadas para cada condição experimental.

### **3.4.6 Resistência Química**

As análises de dissolução em ciclohexano (solvente apenas do poliestireno e não do PMMA) foram realizadas adicionando 1 grama de partículas em 30 gramas de ciclohexano em um erlenmeyer de 250 ml, que foi mantido sob agitação branda utilizando um Shaker. Para a amostragem, a agitação foi cessada para que as partículas não dissolvidas precipitassem e, então, uma amostra da fase líquida foi depositada numa placa de petri e seca em estufa de convecção a 60°C até que não seja detectada perda de massa. A quantidade de poliestireno extraído pelo ciclohexano foi determinada gravimetricamente. Todas as medidas de massa foram realizadas em uma balança analítica com precisão de 0,0001g.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TESTES DE ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO

A estabilidade reacional foi testada com o intuito de entender como a absorção do MMA pelas sementes de PS interfere na estabilidade da suspensão e dessa forma encontrar a condição mais adequada para a síntese das partículas casca-núcleo em maior escala. A perda de estabilidade nesse sistema ocorre devido à baixa difusão do monômero alimentado para o interior das partículas sementes que gera um amolecimento mais acentuado na sua superfície e a torna mais susceptível a aglomeração.

Na condição escolhida como padrão, descrita no item 3.2.3.1, as partículas sofreram coalescência desastrosa, ou seja, perda de estabilidade, com 10 minutos. A seguir são apresentadas as tabelas com os níveis de cada fator testados e os resultados de tempo de perda de estabilidade obtido. Cada fator foi variado independentemente para níveis maiores e menores do padrão mantendo-se fixos os demais. Para facilitar a discussão eles foram divididos em fatores operacionais (tabela 4.1) e fatores de formulação (tabela 4.2).

**Tabela 4.1 – Resultado do teste de estabilidade reacional (Fatores operacionais).**

<b>Fatores</b>	<b>Nível</b>	<b>Tempo de perda de estabilidade (min)</b>
Rotação (rpm)	450	26
	650	6
Taxa de Adição do MMA ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	74	18
	249	5
Temperatura de Adição ( $^{\circ}\text{C}$ )	40	14
	60	7

**Tabela 4.2 – Resultado do teste de estabilidade reacional (Fatores de formulação).**

<b>Fatores</b>	<b>Nível</b>	<b>Tempo de perda de estabilidade (min)</b>
NaCl (g)	12	8
	0	14
PVP (ml)	1,8	6
	5,4	13
Tamanho da semente de PS (mm)	1,18-1,40	10
	0,50 - 0,71	20

Com relação aos fatores operacionais, observa-se que a rotação foi o fator que exerceu maior influência na estabilidade do sistema. O aumento da taxa de agitação leva ao aumento do número e da intensidade de choques entre as partículas (SHINNAR, 1961; CHURCH e SHINNAR, 1961), que começam a coalescer até que o sistema entre em colapso por estarem com a superfície amolecida devido ao inchamento pelo MMA. Dessa forma, observa-se que nesse sistema semi-batelada, o aumento da agitação prejudica a manutenção da estabilidade da suspensão.

O aumento da temperatura de alimentação levou à perda da estabilidade, o que pode ser explicado pela diminuição da viscosidade da mistura poliestireno/MMA que favoreceu a coalescência das partículas.

Para o caso da taxa de adição do monômero é possível perceber que uma maior taxa de adição leva a uma maior quantidade de monômero para inchar a partícula em um menor tempo, o que conduz a coalescência.

Analisando os fatores de formulação observa-se que uma maior quantidade de agente estabilizante, PVP, retardou a ocorrência da coalescência desastrosa. Os agentes estabilizantes são conhecidos por formarem um filme na superfície da gota/partícula polimérica e essa camada atua prevenindo a coalescência das partículas pelo mecanismo similar ao de estabilização estérica observado em sistemas de emulsão e dispersão (Vivaldo-Lima et. al. 1997).

A função do NaCl na síntese das partículas casca-núcleo é de diminuir a solubilidade do monômero na água (Gonçalves et al. 2009), fazendo com que a taxa de transferência de massa do monômero para a semente aumente. Dessa forma, o aumento da concentração de NaCl faz

com que a superfície das partículas amolecem mais rápido fazendo que processo de coalescência desastrosa ocorra mais cedo.

A perda da estabilidade da suspensão foi mais rápida quando sementes maiores foram utilizadas. Quanto maior o tamanho da semente menor é sua área superficial total e consequentemente menor é a taxa de difusão do monômero para seu interior. Dessa forma o efeito de amolecimento superficial ocorre mais rápido para partículas maiores conduzindo a perda de estabilidade mais cedo.

Embora os resultados obtidos no estudo de estabilidade permitiram entender como cada fator testado atua na manutenção da estabilidade do sistema, percebe-se que em nenhum dos casos foi possível manter a estabilidade por tempo suficiente para alimentarmos todo o MMA, que seria de 70 minutos. Isso ocorreu porque nenhum dos fatores avaliados teve grande impacto na melhora de absorção do MMA para o interior das sementes.

Um fator que não foi avaliado, e que poderia favorecer a absorção do MMA, refere-se à quantidade de monômero residual presente na semente. Devido à solubilidade do polímero formado no seu monômero temos que sua presença na partícula atua como um plastificante deixando-a mais amolecida, podendo dessa forma facilitar a absorção do MMA. Em todos os casos testados as sementes de PS utilizadas haviam sido lavadas e secas em uma estufa de convecção forçada por 24 horas a 60°C antes do início dos testes. Este procedimento poderia estar conduzindo a uma perda de monômero residual da partícula, tornando-a assim mais rígida. Para comprovar esse fato uma análise de cromatografia gasosa foi realizada em sementes secas em estufa e secas ao ar livre. Os resultados mostraram que o procedimento de secagem em estufa reduzia a concentração de estireno residual nas sementes de 3,9% para 1,8% em massa.

Devido a essa diferença significativa encontrada, o experimento de estabilidade reacional foi repetido nas condições padrões só que desta vez utilizando a semente seca ao ar livre, ou seja, com 3,9% de monômero residual ao invés de 1,8%. Neste caso o sistema não teve perda de estabilidade e a alimentação seguiu sem apresentar sinais de aglomeração até o final. Esse experimento mostra que, para o caso específico da semente utilizada, é necessário que a semente possua uma quantidade mínima de monômero residual para que o sistema de síntese proposto tenha uma boa estabilidade. Quando isto não ocorre, a semente encontra-se mais rígida, dificultando a difusão do monômero alimentado e fazendo com que tenhamos um amolecimento superficial muito

acentuado da partícula, facilitando sua aglomeração devido aos choques inerentes do sistema de suspensão.

Utilizando o teste de estabilidade reacional foi possível entender como os principais parâmetros da síntese de partículas casca-núcleo influenciam na estabilidade da suspensão. As informações retiradas deste estudo serviram como base para encontrar as condições adequadas para a síntese em maior escala.

#### 4.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO

As condições de tempo de inchamento, forma de obtenção das sementes de poliestireno e o grau de conversão das sementes são apresentadas na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 – Relação das partículas casca-núcleo obtidas.**

<b>Reação</b>	<b>Tempo de inchamento (min)</b>	<b>Sementes</b>	<b>Conversão semente (%)</b>
R1	0	obtidas previamente	96,1
R2	90	obtidas previamente	96,1
R3	130	obtidas previamente	96,1
R4	90	obtidas <i>in situ</i>	98,2
R5	90	obtidas <i>in situ</i>	92,0

A massa molar ponderal média (Mw) das sementes de PS utilizadas e do PMMA formado foram determinadas por GPC. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4 – Resultados de Mw para as sementes e o PMMA incorporado nas partículas casca-núcleo.**

<b>Reação</b>	<b>Mw da semente de PS (Daltons)</b>	<b>Mw do PMMA formado (Daltons)</b>
R1	280.000	1.500.000
R2	280.000	1.690.000
R3	280.000	1.730.000
R4	190.000	1.200.000
R5	190.000	1.120.000

Como os resultados encontrados para Mw das sementes de PS foram significativamente diferentes entre os dois tipos de sistema utilizados torna-se impossível a comparação direta entre os mesmos, já que a massa molar exerce influência no processo de difusão de monômero. Em função disso os resultados de composição e morfologia encontrados para as reações definidas como semeadas e as *in situ* são apresentados e discutidos separadamente.

Em relação aos resultados de Mw para o PMMA formado, observa-se que para todos os casos valores elevados foram obtidos, acima de  $10^6$  Daltons. Como o MMA encontra-se dissolvido nas sementes de PS, o crescimento das cadeias de PMMA ocorre desde o início da reação de polimerização com limitações difusionais. Essa limitação, conhecido na literatura como efeito gel, leva a diminuição da taxa de terminação das cadeias em crescimento, sendo responsável pelo elevado aumento das massas molares.

#### **4.2.1 Influência do Tempo de Inchamento sobre a Síntese Casca-Núcleo**

As Figuras de 4.1 a 4.3 apresentam a morfologia das partículas para as reações R1, R2 e R3. Cada uma das imagens representa uma posição aproximada na secção transversal da partícula. Para facilitar a visualização, as imagens das superfícies das partículas R1, R2 e R3 são apresentadas em detalhe na Figura 4.4.

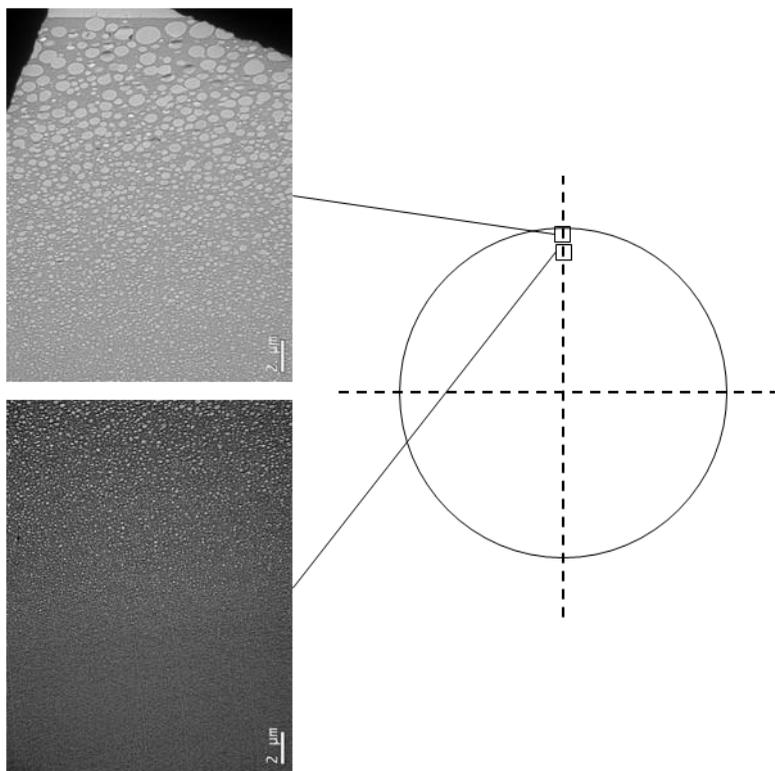


Figura 4.1 - Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 0 minuto; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x).

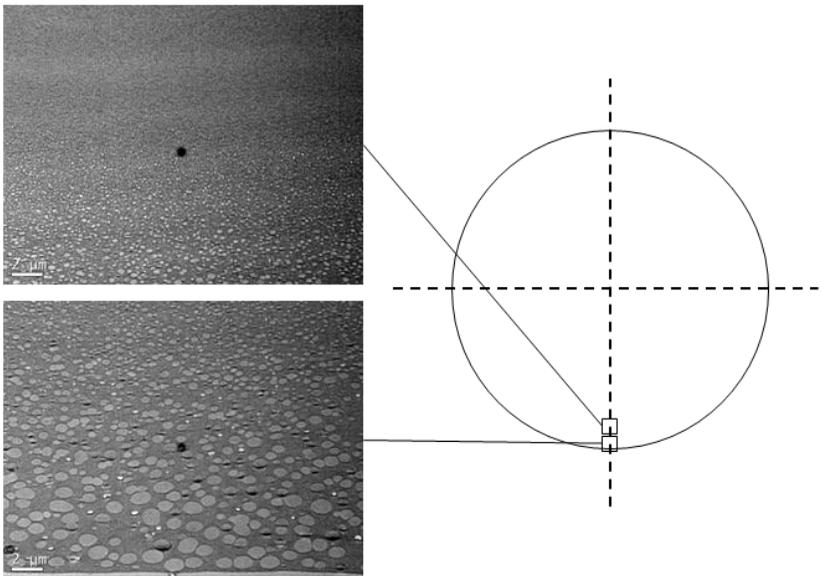


Figura 4.2 - Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 90 minutos; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x).

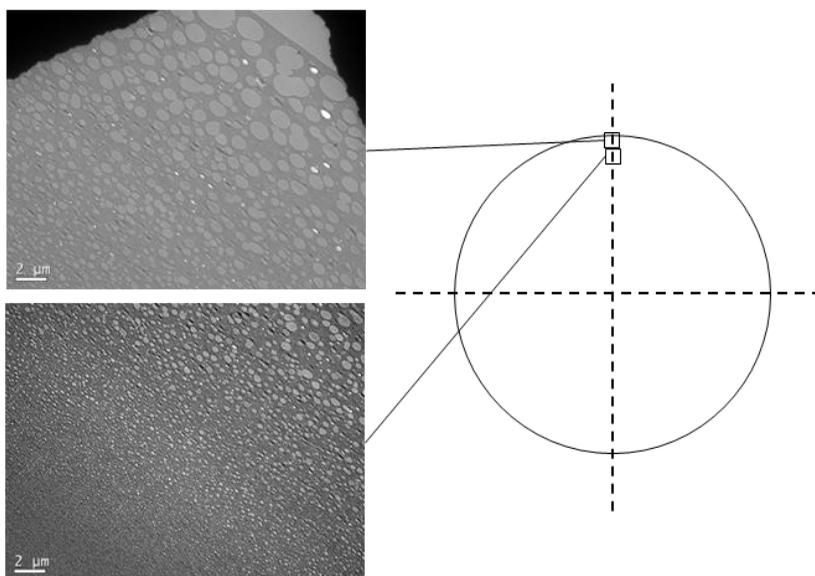
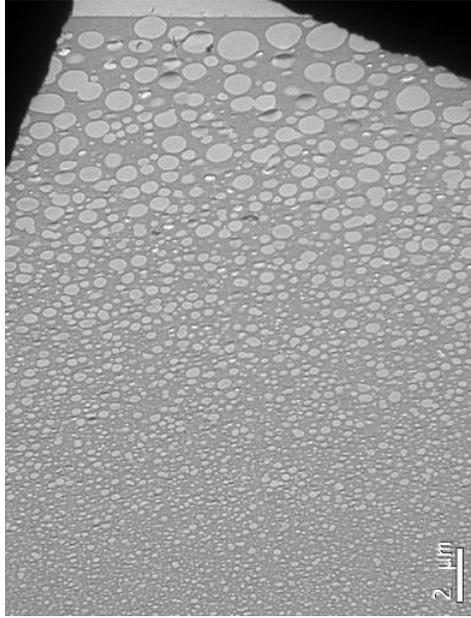
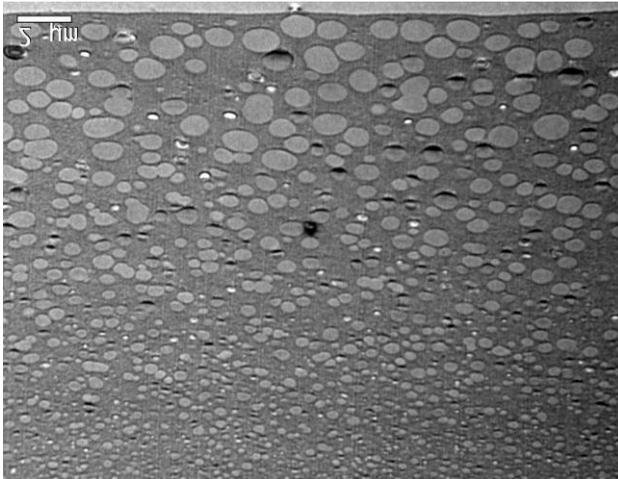


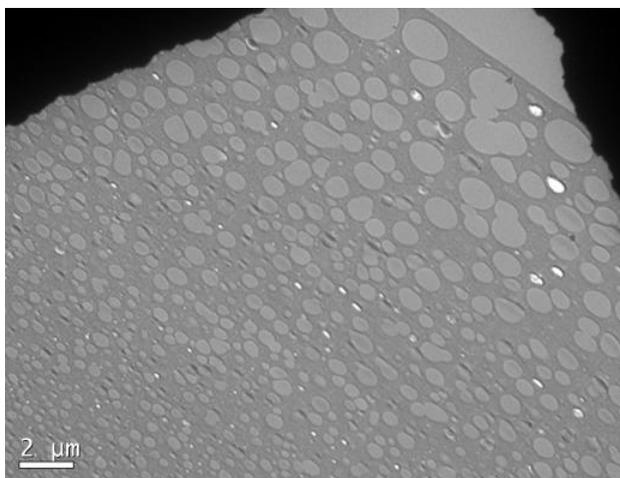
Figura 4.3 - Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 130 minutos; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x).



(a) R1



(b) R2



(c) R3

Figura 4.4 - Imagens de MET das partículas casca-núcleo (Detalhe da superfície; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 6000x).

Pode-se observar pelas imagens de MET que a morfologia casca-núcleo foi obtida, sendo claro a existência de um gradiente de composição ao longo do raio da partícula. Essas partículas são compostas por uma casca formada por domínios de PMMA dispersos na matriz de PS. Esses domínios estão presentes em maiores tamanhos e quantidades na superfície e diminuem à medida que se aproxima do centro da partícula. A formação desses domínios acontece quando o MMA, que inicialmente se encontra dissolvido na matriz de PS, inicia seu processo de polimerização. Em um determinado momento, ocorre separação de fases, pois o PMMA e o PS não são miscíveis e os domínios de PMMA são formados.

Comparando as imagens de MET obtidas para as reações R1, R2 e R3 nota-se que a morfologia foi, aparentemente, pouco afetada pelo aumento do tempo de inchamento, não sendo possível afirmar que maiores tempo de inchamento permitiram a maior entrada de monômero para o interior da partícula, ou seja, não se pode afirmar que uma casca mais espessa tenha sido formada. Esse resultado não é compatível com os alcançados por Gonçalves et. al. (2008), onde ficou evidente a influência do tempo de inchamento na síntese de partículas casca-núcleo. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que esses

autores utilizaram sementes com menor massa molar (180.000 g/mol). Com uma maior massa molar da semente de PS a difusão de MMA é dificultada fazendo com que taxa de absorção seja baixa para todos os casos. Isso explica também porque nos testes de estabilidade suspensão só foi possível manter a estabilidade do sistema com uma semente menos convertida, já que uma maior quantidade de monômero residual amolece a semente, compensando a menor difusão do MMA devido à maior massa molar.

Embora não se tenha observado diferenças entre a espessura da casca formada nos três casos nota-se que os agregados formados na superfície das partículas são maiores para as reações com maiores tempos de inchamento (Figura 4.4). Isso sugere que maiores tempos de inchamento podem não ter permitido uma entrada mais profunda do monômero formador da casca, porém induziu a formação uma casca com concentração maior de PMMA. Para comprovar esse fato foram realizadas análises de infravermelho das partículas de forma a comparar qualitativamente a absorção de MMA pelos diferentes sistemas. A figura 4.5 mostra a região do espectro relativo à banda da deformação axial carbonila do PMMA em cerca de  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

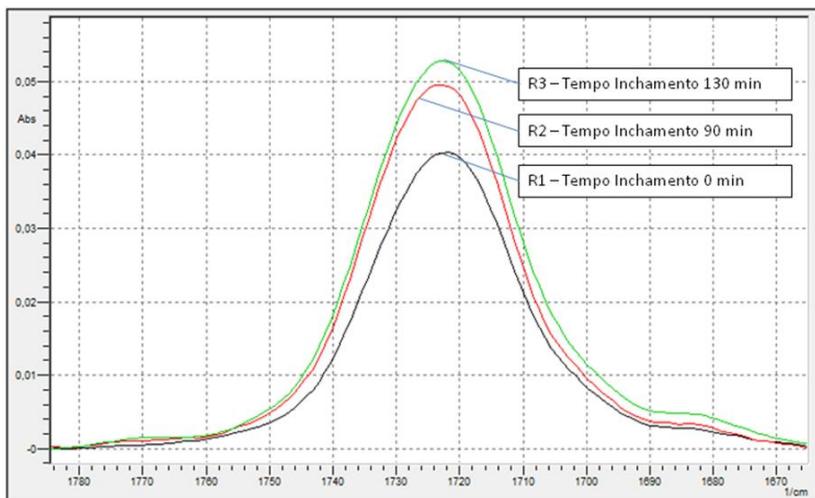


Figura 4.5 - Espectro de infravermelho para as amostras casca-núcleo com diferentes tempos de inchamento na região de  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

Pela análise dos espectros é possível perceber que quanto maior foi o tempo de inchamento maior foi a intensidade da banda referente à presença de PMMA. No entanto percebe-se que entre as reações R2 e R3 a diferença foi pequena, mostrando que acima de 90 minutos de tempo de inchamento, para o sistema avaliado, a absorção do MMA pelas sementes começa a não ser tão relevante.

#### 4.2.2 Influência da Conversão da Semente sobre a Síntese Casca-Núcleo

Para verificar a real conversão das sementes nas duas condições de síntese *in situ* testada, reações R4 e R5, uma amostra de PS foi retirada antes de se iniciar a adição do MMA. Os valores de conversão encontrados foram de 98,2% para a semente da reação R4 e 92% para a semente da reação R5.

As imagens de MET das partículas casca-núcleo das reações R4 e R5 junto com uma representação gráfica identificando a região transversal aproximada onde as imagens foram obtidas são apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7.

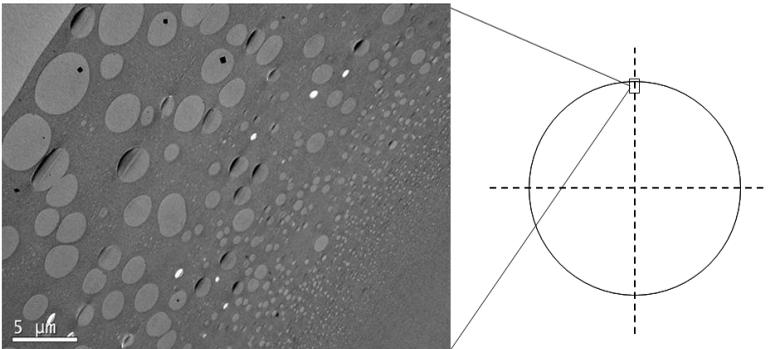


Figura 4.6 - Imagem de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 90 minuto, semente 98,2% convertida; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 4000x).

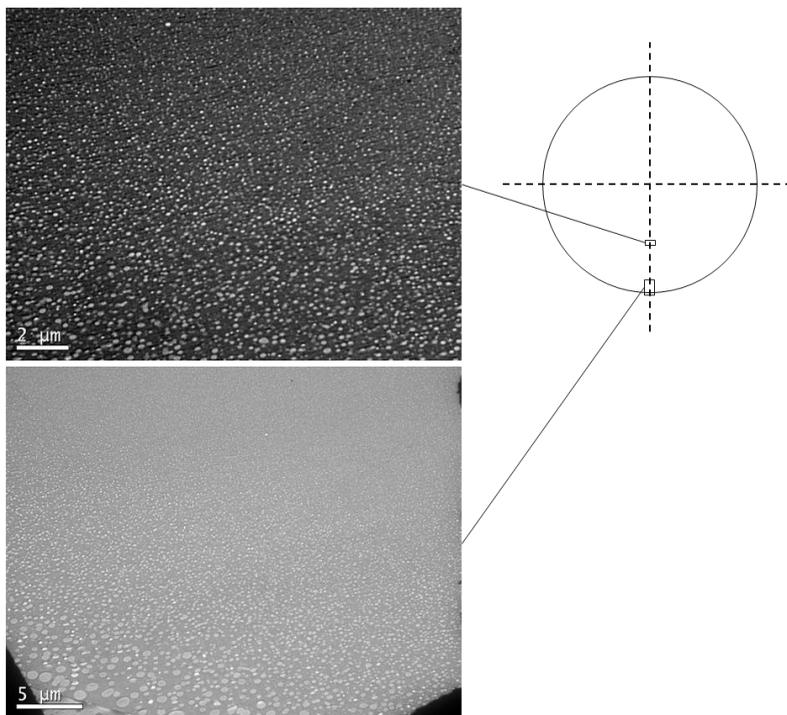


Figura 4.7 - Imagens de MET e representação da seção transversal de uma partícula casca-núcleo (tempo de inchamento de 90 minutos, semente 92% convertida; PMMA aparece em cinza claro e PS aparece em cinza escuro; 4000x e 6000x).

Comparando as imagens de MET das reações R4 e R5 percebe-se que os tamanhos dos domínios de PMMA foram fortemente influenciados pelo grau de conversão das sementes, pois o menor grau de conversão levou à formação de domínios menores. Também pode ser observado que houve um aumento da espessura da casca da partícula, ou seja, houve formação de domínios de PMMA em pontos mais próximos ao centro da partícula. Quando uma semente com menor concentração de estireno residual foi utilizada, mais rígida estava sua estrutura dificultando a difusão do MMA para seu interior.

Para avaliar qualitativamente a influência da conversão da semente na quantidade de PMMA incorporado na matriz de PS as partículas casca-núcleo foram caracterizadas por infravermelho. A figura 4.8 apresenta a região do espectro relativo à banda da deformação axial da carbonila do PMMA para as reações R4 e R5.

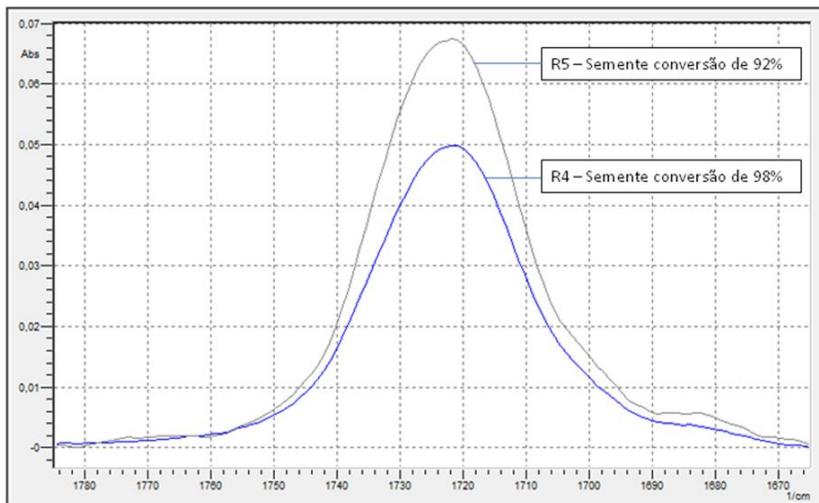


Figura 4.8 - Espectro de infravermelho para as amostras casca-núcleo com diferentes tempos de inchamento na região de  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

Pela análise dos espectros observa-se que a reação R5 apresentou uma maior intensidade banda referente à presença do PMMA, mostrando que utilizando sementes menos convertidas temos que a absorção de MMA foi facilitada originando uma maior quantidade de PMMA incorporado na matriz de PS.

Os resultados atingidos para os sistemas de polimerização estudados indicam que a síntese de partículas casca-núcleo depende diretamente do mecanismo de difusão do monômero formador da casca, que é fortemente influenciada pela massa molar e nível de conversão da partícula semente.

### 4.3 EXPANSÃO DAS PARTÍCULAS

As reações casca-núcleo utilizando sementes obtidas *in situ* (R4 e R5), por possuírem uma faixa granulométrica mais larga das demais reações, não puderam ser pentanizadas em condições semelhantes das demais. Em função disso são apresentados somente os resultados de expansão para as reações R1, R2 e R3.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de incorporação de pentano medido por cromatografia gasosa para o PS padrão e para as

reações R1, R2 e R3. A Figura 4.9 apresenta as micrografias ópticas das partículas expandidas.

**Tabela 4.5 - Valores pentano incorporado nas partículas casca-núcleo e no PS padrão.**

<b>Reação</b>	<b>Concentração de pentano (%massa)</b>
PS padrão	1,59
R1	1,43
R2	1,65
R3	1,59

Os resultados de concentração de pentano encontrado para todos os casos estão abaixo dos valores usualmente encontrados para o EPS padrão, que deve ser em torno de 6 a 7% em massa. Devido à baixa solubilidade do agente expensor na partícula polimérica, a prática industrial recomenda que o agente expensor deva ser adicionado durante a polimerização, em conversões de 65 a 85% (Klodt e Gougeon 2003). Como para o caso de estudo a impregnação do agente expensor é feita no final da polimerização, ou seja, próximo a 100% de conversão da partícula, a difusão do pentano para o interior da mesma foi dificultado. Aliado a isso, algumas restrições impostas pela utilização de reator em escala laboratorial, como a baixa razão de sólidos e limitações de pressão de trabalho, dificultaram ainda mais o processo de impregnação.

Embora as quantidades de pentano incorporado tenham sido baixas, a porcentagem medida para todos os casos analisados foram muito próximas. Assim sendo, torna-se possível a comparação do processo de expansão entre as partículas.



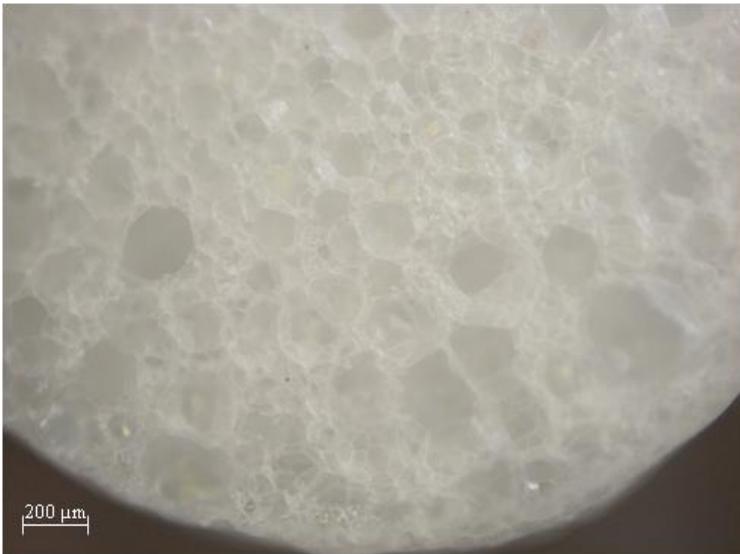
(a) PS



(b) R1



(c) R2



(d) R3

Figura 4.9 - Imagens de microscopia óptica das amostras expandidas (aumento 50x).

Em termos de homogeneidade da expansão é possível observar que a estrutura expandida na reação R1 é mais parecida com o PS padrão, enquanto que as reações R2 e R3 apresentaram uma expansão menos uniforme, com uma distribuição de tamanho de células mais larga. Como as partículas apresentavam a mesma quantidade de agente expensor e a expansão foi realizada nas mesmas condições, pode-se atribuir o comportamento de expansão observado a uma maior concentração de PMMA nas partículas das reações R3 e R4. Em estudos realizados sobre a obtenção de PMMA expansível, Gonçalves et. al. (2009) só conseguiram obter o PMMA na sua forma expandida utilizando temperaturas acima de 170°C. Esse estudo mostra que partículas de PMMA necessitam de maiores temperaturas que o PS para que consigam atingir a viscosidade adequada para formação da estrutura expandida. Como para o sistema utilizado a temperatura de expansão foi de 100°C, pode-se inferir que a não homogeneidade da expansão para as partículas das reações R2 e R3 estão vinculadas aos domínios de PMMA que estão presentes em maior quantidade. Esses domínios, por não expandirem adequadamente, acabam por dificultar a expansão do PS.

#### 4.4 ENSAIO DE DISSOLUÇÃO EM CICLOHEXANO

As partículas casca-núcleo foram comparadas a partículas de poliestireno puro em relação à resistência à dissolução em ciclohexano, simulado pela imersão das partículas nesse solvente. Ele foi escolhido por ser um bom solvente do poliestireno e um não-solvente do poli(metacrilato de metila).

Novamente, pela mesma razão já discutida no item 4.2, os resultados serão apresentados e discutidos separados para os dois tipos de sistemas utilizados (os com sementes pré-produzidas e com sementes obtidas *in situ*). Para todos os casos apresentados os gráficos representam a porcentagem de poliestireno que foi extraída pelo solvente, determinada gravimetricamente.

O gráfico da Figura 4.10 mostra os resultados obtidos para as amostra não expandidas das reações R1, R2 e R3 e para o PS puro. A Figura 4.11 mostra o ensaio de dissolução com as partículas expandidas.

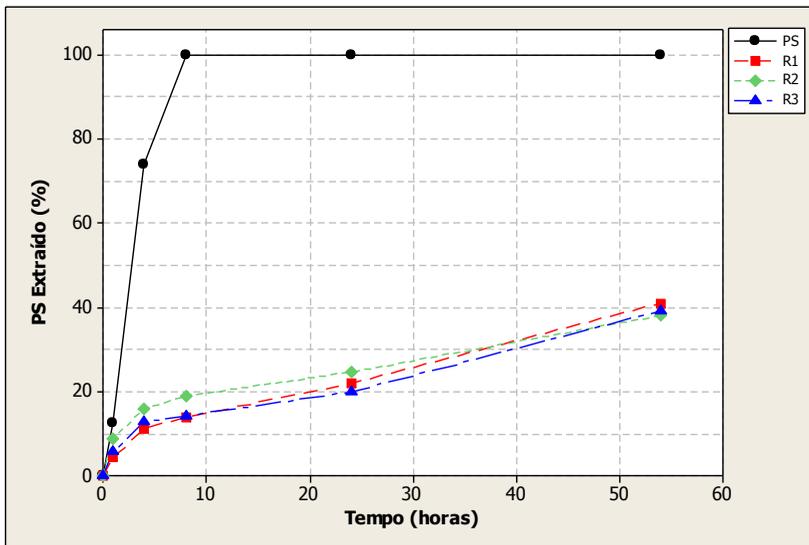


Figura 4.10 – Perda de PS pela dissolução em ciclohexano para as partículas não expandidas (Reações R1, R2 e R3).

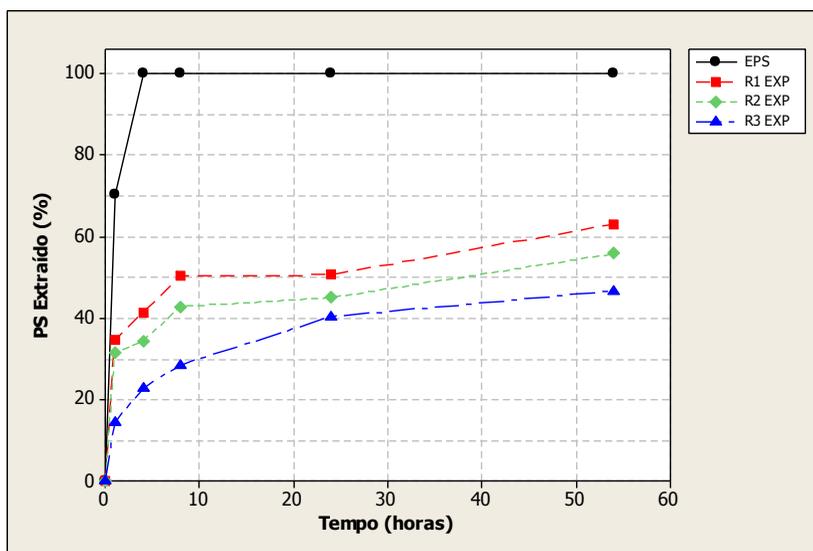


Figura 4.11 – Perda de PS pela dissolução de ciclohexano para as partículas expandidas. (Reações R1, R2 e R3).

Para todos os casos mostrados a morfologia casca-núcleo retardou a extração de PS, e mesmo para tempos longos não houve a extração de todo PS. Isso ocorre devido à presença de domínios de PMMA na superfície das partículas que por dificultar a difusão do solvente para o interior da partícula retarda a extração do PS.

Observa-se também que o comportamento de extração de PS para as três partículas casca-núcleo avaliadas foi muito semelhante. Isso mostra que a diferença encontrada na morfologia das partículas para as reações com diferentes tempos de inchamento não foi significativa a ponto de se notar diferença no ensaio de dissolução em ciclohexano.

Para o ensaio de dissolução com as partículas expandidas observa-se que a extração de PS ocorreu de forma mais rápida. A morfologia gerada pelo processo de expansão faz com que a difusão do solvente para dentro da partícula seja facilitada, pois a estrutura celular formada possui paredes finas e uma maior área de ataque do solvente.

Para o caso das partículas R1, R2 e R3 expandidas fica evidente a diferença entre o comportamento de extração de PS. O processo de expansão dessas partículas gera um afastamento dos domínios de PMMA diminuindo a eficiência de proteção da “casca”. Nesse caso, como as reações com maiores tempos de inchamento tiveram a formação de domínios de PMMA com maior tamanho perto da superfície, essas tiveram melhor desempenho em dificultar o ataque do ciclohexano.

Para as reações utilizando sementes obtidas *in situ* (R4 e R5), como não passaram pelo processo de expansão, somente são apresentados os resultados para as partículas não expandidas, mostrados no gráfico da figura 4.12.

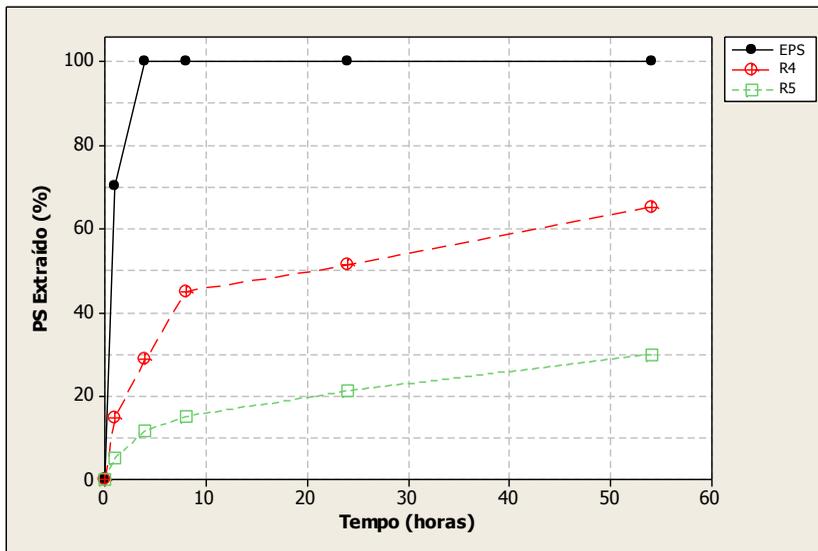


Figura 4.12 – Perda de PS pela dissolução de ciclohexano para as partículas não expandidas. (Reações R4, R5).

Para essas reações verifica-se facilmente a influência da morfologia casca-núcleo no ensaio de dissolução em ciclohexano. As imagens de MET das partículas da reação R5 revelaram uma morfologia com domínios pequenos de PMMA, porém estes estão densamente agrupados na superfície ao contrário da morfologia das partículas da reação R4 onde os domínios de PMMA apesar de serem consideravelmente maiores estão mais espalhados. Dessa forma temos que a difusão do solvente é mais dificultada nas partículas da reação R5, ocasionando uma melhor eficiência de proteção ao ataque de ciclohexano e assim uma menor quantidade de PS é extraída.

#### 4.5 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NAS PARTÍCULAS EXPANDIDAS

O ensaio de resistência à compressão foi realizado para as partículas casca-núcleo expandidas bem como para as partículas de poliestireno expandido puro. Para cada condição foram realizadas dez análises e a Figura 4.13 mostra a representação gráfica do intervalo de confiança de 95% para as médias encontradas.

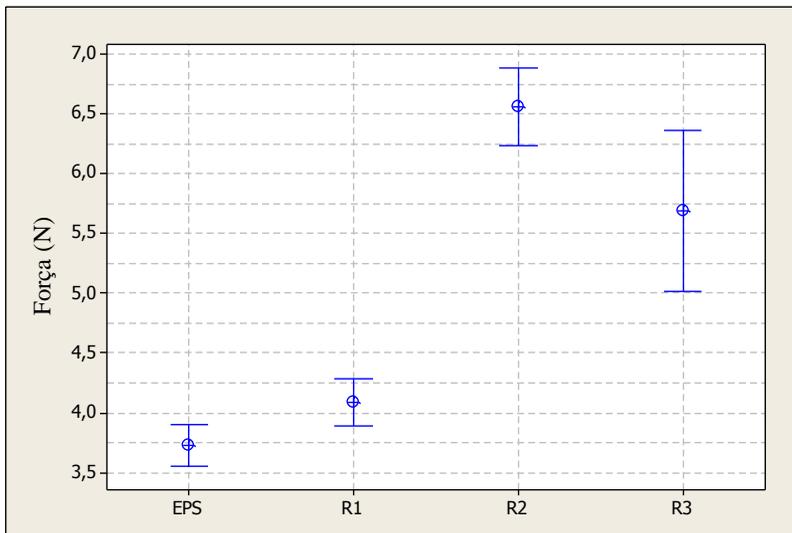


Figura 4.13 – Gráfico de intervalo de confiança 95% para as médias da força de resistência a compressão com 50% de deformação para o EPS e para as reações R1, R2 e R3.

Os resultados obtidos de resistência à compressão mostram que para o EPS e para a reação R1 a diferença encontrada não foi significativa. No entanto, comparando essas reações com as reações R2 e R3 nota-se que a maior presença de PMMA elevou a resistência à compressão das partículas analisadas. Observa-se que a partícula da reação R3 apresentou um maior intervalo em comparação com as demais e esse resultado deve estar associado ao fato da expansão desta partícula ter sido menos uniforme.

Todas as partículas analisadas foram separadas granulometricamente em diâmetros de 1 à 1,18mm antes de serem expandidas. Dessa forma, a avaliação do diâmetro após a expansão nos fornece uma ideia do nível de expansão de cada amostra. A média dos valores encontrados para um intervalo de confiança de 95% é apresentado na figura 4.14. Analisando os resultados obtidos observa-se que as partículas das reações R2 e R3 apresentaram uma menor expansão. Isso pode ser explicado pela maior presença de PMMA que pode atuar dificultando a expansão das partículas.

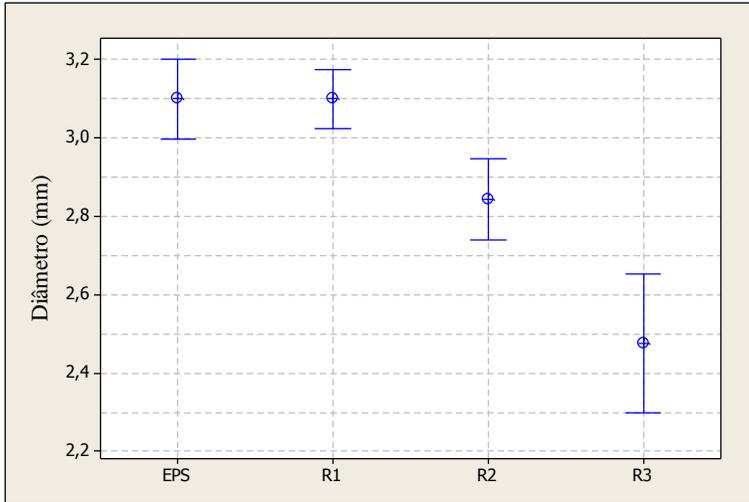


Figura 4.14 – Gráfico de intervalo de confiança 95% para as médias dos diâmetros o EPS e para as reações R1, R2 e R3 expandidas.

## 5 CONCLUSÕES

Partículas expansíveis com morfologia casca-núcleo foram produzidas em sistema de polimerização em suspensão semeada, utilizando PS como polímero núcleo e MMA como monômero formador da casca. Nesses sistemas foi investigada a influência da forma de adição do MMA e do nível de conversão das sementes PS na morfologia casca-núcleo formada.

Em todas as condições avaliadas foram obtidas partículas composta por um núcleo de PS e uma casca formada por domínios de PMMA dispersos na matriz de PS. A forma de adição do MMA foi avaliada utilizando três diferentes tempos de inchamento da semente. A análise da morfologia revelou que maiores domínios de PMMA foram formados próximos à superfície, indicando que maiores tempos de inchamento permitiram uma maior absorção de MMA pela semente de PS. Espectroscopia de infravermelho foi utilizada para confirmar de forma qualitativa a influência do tempo de inchamento na absorção de MMA pelas sementes. A análise dos espectros mostrou que a banda relativa à carbonila do PMMA (em cerca de  $1740\text{ cm}^{-1}$ ) foi mais intensa para as partículas casca-núcleo que tiveram maior tempo de inchamento, evidenciando houve uma maior incorporação de PMMA para as reações R2 e R3.

A avaliação do nível de conversão da semente mostrou ter forte influência na morfologia casca núcleo obtida. A utilização de sementes menos convertidas facilitou a absorção de MMA pelas sementes e foi possível visualizar domínios de PMMA presentes até próximos ao centro da partícula. A análise dos espectros de infravermelho dessas partículas mostrou que a banda relativa à carbonila do PMMA para a reação R5 foi consideravelmente maior que da reação R4, evidenciando que a menor conversão da semente facilita a absorção do MMA.

A resistência química das partículas foi avaliada através de ensaio de dissolução em ciclohexano que é bom solvente do PS e um não solvente do PMMA. Para todos os sistemas avaliados observou-se que a presença de domínios de PMMA nas partículas obtidas dificultou a extração do PS. Para as partículas obtidas utilizando sementes pré-produzidas, não se observou diferença entre elas em relação ao comportamento de resistência química quando estas foram testadas na forma não expandidas. Já quando essas partículas foram avaliadas na forma expandida, devido ao afastamento dos domínios de PMMA resultante do processo de expansão, percebeu-se que as partículas com maiores tempo de inchamento apresentaram melhores resultados, devido

aos maiores domínios de PMMA dessas partículas presentes na superfície. Em relação às partículas obtidas utilizando sementes de PS polimerizadas *in situ* observou-se que melhores resultados foram obtidos quando sementes menos convertidas são utilizadas. Esse comportamento é devido a maior quantidade de domínios de PMMA dessas partículas que estão densamente agrupados na superfície.

O comportamento mecânico das partículas expandidas foi avaliado por meio do ensaio de resistência a compressão com 50% de deformação e os valores obtidos foram comparando com o EPS convencional. Os resultados mostram que não houve diferença significativa entre o EPS e a reação em que a semente de PS não foi inchada com o MMA. Já para as reações utilizando 90 e 130 minutos de tempo de inchamento nota-se que a presença de maiores domínios de PMMA elevou a resistência à compressão das partículas analisadas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Medir de forma quantitativa a concentração de PMMA nas partículas casca-núcleo;
- Desenvolver uma modelagem matemática do sistema de obtenção de partículas casca-núcleo em suspensão de modo a entender os principais mecanismos atuantes na polimerização e difusão do metacrilato de metila (MMA) no núcleo de PS;
- Verificar e quantificar a formação de copolímero quando se utiliza sementes de PS com menores índices de conversão;
- Utilizar agentes de transferência de cadeia para reduzir a massa molar do PMMA formado para facilitar a expansão das partículas casca-núcleo;
- Realizar a moldagem das partículas casca-núcleo expandidas e avaliar as propriedades mecânicas da espuma comparadas com espumas de PMMA e PS moldados de maneira similar;
- Moldar as partículas casca-núcleo expandidas e avaliar casos reais onde a resistência química da espuma é exigida.

## REFERÊNCIAS

- ALI, M. M.; STOVER, H. D. H. **Microencapsulation of polar liquids in copolymer shells.** Patent n. US6828025, 2004.
- BESTETI, M. D. **Produção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e emulsão.** 2009. 159f.. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal, Rio de Janeiro, 2009.
- BISHOP, R. B. **Practical polymerization for polystyrene.** Massachusetts: Cahners Publishing Co., Inc., 1971.
- BYUN, J.; KIM, J.; CHUNG, W.; LEE, Y. **Surface-Grafted Polystyrene Beads with Comb-Like Poly(ethylene glycol) Chains: Preparation and Biological Application.** Macromolecular Bioscience, v. 4, p.512-519, 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.** Chemical Engineering Science, v. 47, p. 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.** Chemical Engineering Science, v. 49, p. 5039-5052, 1994.
- CHURCH, J. M.; SHINNAR, R.. **Stabilizing liquid-liquid dispersions by agitation.** Ind. Engng. Chem., v. 53, pp. 479-484, 1961.

DOWDING, P. J.; VINCENT, B. **Suspension polymerisation to form polymer beads.** Colloids And Surfaces A: Physicochemical. and Engineering. Aspects, v. 161, p.259-269, 2000.

FERGUSON, C. J.; RUSSELL, G. T.; GILBERT, R. G. **Synthesis of latices with polystyrene cores and poly(vinyl acetate) shells. 1. Use of polystyrene seeds.** Polymer, n. 43, p. 6371-6382, 2002.

GAETH, R. **Production of porous materials from film-forming organic thermoplastics masses.** Patent n. US2681321, 1954.

GONÇALVES, O. H.; ASUA, J. M.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO R. A. F. **Synthesis of PS/PMMA Core-Shell Structured Particles by Seeded Suspension Polymerization.** Macromolecules, n°41, p.6960-6964, 2008.

GONÇALVES, O. H.; ASUA, J. M.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO R. A. F. **Secondary Particle Formation in Seeded Suspension Polymerization.** Polymer, v. 50, pp. 375-381, 2009.

GONÇALVES, O. H.; STAUDT, T.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO R. A. F. **Foaming of poly(methyl methacrylate) particles.** Materials Science and Engineering., C29, pp. 479-484, 2009.

HASHIM, S.; BROOKS, B. W.. **Drop suspension mixing in suspension polymerisation.** Chem. Engng. Sci, v. 57, pp. 3703-3714. 2002

HERRERA, V.; PIRRI R.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. Effect of in-Situ-Produced Block Copolymer on Latex Particle Morphology. **Macromolecules**, n. 39, p. 6969-6974, 2006.

KASAI, Y. K.; HATTORI, A. M.; TAKEUCHI, H.; SAKURAI, N. **Capsule-shaped polymer particles and the process for the production thereof.** United States Patent 4798691, 1989.

KAWAGUCHI, Y.; ITAMURA, Y.; ONIMURA, K.; OISHI, T. **Effects of the Chemical Structure on the Heat Resistance of Thermoplastic Expandable Microspheres.** Journal of Applied Polymer Science, v. 96, p. 1306–1312, 2005.

KIM M. K.; PARK I. S.; PARK H. D.; WEE W. R.; LEE J. H.; PARK K. D.; KIM S. H.; KIM Y. H. **Effect of poly(ethylene glycol) graft polymerization of poly(methyl methacrylate) on cell adhesion In vitro and in vivo study.** Journal of Cataract and Refractive Surgery., v. 27, p.766-744, 2001.

KLODT, R; GOUGEON, B. **Particle Foam Based on Expandable Polystyrene (EPS)**, in Modern Styrenic Polymers.:Polystyrenes and Styrenic Copolymers. New York: Ed. John Wiley & Sons, 2003.

KOHLHAMMER, K.; DOBLER, W. **Graft and core-shell copolymers with an improved bond between graft base and grafted polymer phase.** Patent n. CA2155010. 1994.

KOLARZ, B. N.; TROCHIMCZUK, A. W.; WOJACZYSKA, M.; Drewniak, M. **Structure and some properties of methacrylonitrile/divinylbenzene macroporous copolymers.** Angewandte Makromolekulare Chemie, n. 217, p. 19-29, 2003.

KONNO, M.; ARAI, K.; SAITO, S. **The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene.** Journal of Chemical Engineering of Japan, v.15, p. 131-135, 1982.

LANDFESTER, K.; BOEFFEL, C.; LAMBLA, M.; SPIESS, H. W. **Characterization of Interfaces in Core-Shell Polymers by Advanced Solid-State NMR Methods.** Macromolecules, n. 29, p. 5972-5980, 1996.

LANGE, J.; HERGETH, W. D.; WARTEWIG, S. **Infrared spectroscopy of polymeric core-shell latexes.** Acta Polymerica, v. 39, n. 9. p. 479-481, 1988.

LEE, D. I.; ISHIKAWA, T. **The Formation of "Inverted" Core-Shell Latexes.** Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, n. 21, p. 147-154, 1983.

LENZI, M. K.; SILVA, F. M.; LIMA, E. L.; PINTO., J. C. **Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes.** Journal of Applied Polymer Science, v. 89, p.3021-3038, 2003.

LI, P.; ZHU, J.; SUNINTABOON, P.; HARRIS, F. W. **New Route to Amphiphilic Core-Shell Polymer Nanospheres: Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate from Water-Soluble Polymer Chains Containing Amino Groups.** *Langmuir*, n. 18. p. 8641-8646, 2002.

MA, G. H.; NAGAI, M.; OMI, S. **Study on Preparation and Morphology of Uniform Artificial Polystyrene-Poly(methyl methacrylate) Composite Microspheres by Employing the SPG (Shirasu Porous Glass) Membrane Emulsification Technique.** *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 214, p. 264-282, 1999.

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

PLATKOWSKI, K.; REICHERT, K.-H. **Short Stopping of Runaway Methyl Methacrylate Polymerizations.** *Chem. Eng. Technol.* 1999, 22, 1035.

SOVOVÁ, H. **Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel - II - comparison of model and experiments.** *Chemical Engineering Science*, v. 36, p. 1567-1573, 1981.

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

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

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

TANAKA, M. **Local droplet diameter variation in a stirred tank.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 63, pg. 723-727, 1985.

TAKEKOH, R.; OKUBO, M.; ARAKI, T.; STÖVER, H. D. H.; HITCHCOCK, A. P. **Quantitative Chemical Mapping of Nanostructured "Onionlike" Poly(methyl methacrylate)/Polystyrene**

**Composite Particles by Soft X-ray Microscopy.** *Macromolecules*, n. 38, p. 542-551, 2005.

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

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.E.; HAMIELEC, A.E.; PENLIDIS, A. **An updated review on suspension polymerization.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 939-965, 1997.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H. **Suspension Polymerization - A Review.** *Macromolecules Science Phys.*, C31, 215–299, 1991.

ZERFA, M.; BROOKS, B. W. **Drop coalescence processes in suspension polymerization of vinyl chloride.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 60, p. 2077-2086, 1996.a.

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