

## Polímeros



All the contents of this journal, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution License. Fonte:

[https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282013000200012&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282013000200012&script=sci_arttext). Acesso em: 20 ago. 2020.

## REFERÊNCIA

CAMPELO, Nathália M.; MACHADO, Fabricio. Reciclagem de poli(estireno-divinilbenzeno) via processo de polimerização em massa-suspensão. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 212-222, fev. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/S0104-14282013005000020>. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282013000200012&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282013000200012&script=sci_arttext). Acesso em: 20 ago. 2020.

# Reciclagem de Poli(estireno-divinilbenzeno) via Processo de Polimerização em Massa-Suspensão

Nathália M. Campelo

Universidade Católica de Brasília, UCB

Instituto de Química, Universidade de Brasília, UnB

Fabricio Machado

Instituto de Química, Universidade de Brasília, UnB

**Resumo:** O presente trabalho trata da reutilização de resinas de troca iônica a base de estireno-divinil benzeno (Sty-DVB) na síntese de materiais poliméricos. Partículas micrométricas de poliestireno e poli(estireno-acrilato de etila) foram obtidas via processo de polimerização sequencial do tipo massa-suspensão. A técnica experimental proposta mostrou-se bastante apropriada para uma boa dispersão da carga microparticulada de Sty-DVB na matriz polimérica termoplástica. O material final apresentou boa estabilidade térmica, e perfil de degradação similar ao do poliestireno puro. Observou-se também que partículas poliméricas com morfologia esférica podem ser obtidas. Além disso, a incorporação de acrilato de etila à cadeia polimérica do poliestireno minimiza o efeito indesejável de fratura nas partículas poliméricas, melhorando as propriedades mecânicas do material final.

**Palavras-chave:** Reciclagem, estireno-divinilbenzeno, compósitos poliméricos, poliestireno.

## Recycling of Styrene-Divinylbenzene via Mass-Suspension Polymerization Process

**Abstract:** This work illustrates the reuse of ion exchange resins based on crosslinked styrene-divinyl benzene copolymer (Sty-DVB) for the production of polymeric materials. Micro-sized particles of polystyrene and poly(styrene-ethyl acrylate) were obtained by mass-suspension sequential polymerization process. With the proposed experimental technique it was possible to perform proper dispersion of the Sty-DVB in the thermoplastic matrix of polystyrene. The final material showed good thermal stability, and a degradation profile similar to that for pure polystyrene. It was also observed that polymer particles with spherical morphology can be obtained. In addition, the incorporation of ethyl acrylate into the polystyrene chains minimizes the undesirable effect of fracture in polymeric particles, improving the mechanical properties of the final material.

**Keywords:** Recycling, styrene-divinylbenzene copolymer, polymeric composites, polystyrene.

## Introdução

Com o avanço industrial, um dos maiores desafios atualmente é o desenvolvimento de técnicas que sejam mais seguras e menos agressivas ao meio ambiente, de modo que os processos sejam eficientes em termos de energia e matéria-prima, produzindo o mínimo de rejeitos possível. O reaproveitamento de resíduos surge como alternativa para a maioria das indústrias que buscam o desenvolvimento sustentável e econômico.

Neste cenário, a reciclagem mecânica, primária e secundária, são potencialmente atrativas, pois permitem que resíduos poliméricos (pós-industrial ou pós-consumo) sejam reaproveitados como fonte de matéria-prima na cadeia produtiva através de métodos tradicionais de processamento, de forma que os materiais finais apresentem características similares ou superiores àquelas observadas nos materiais poliméricos virgens, tidos como produtos de partida no processo de reuso dos plásticos<sup>[1-3]</sup>.

O tratamento dado ao resíduo polimérico depende sobretudo de sua natureza, como por exemplo, materiais termorrígidos (e seu grau de cura) ou termoplásticos, solubilidade em solventes orgânicos, suscetibilidade a hidrólise, a oxidação, e a degradação térmica e/ou química<sup>[4-10]</sup>.

O uso das resinas de troca iônica de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) tem crescido muito em vários processos químicos, como por exemplo, na descoloração de soluções orgânicas, sucos de frutas e como suportes catalíticos devido à seletividade, pureza do produto final e ao maior rendimento das reações, podendo ser utilizadas tanto em meio aquoso como meio orgânico. Estas

resinas se equivalem com ácidos minerais fortes, porém são menos oxidantes e corrosivas do que os mesmos<sup>[11-12]</sup>. É intrínseco aos materiais a base de resinas de Sty-DVB que a capacidade de troca iônica e a ação catalítica cessem com o tempo, transformando tais materiais poliméricos em verdadeiros passivos ambientais.

Para a síntese de compósitos proposto neste trabalho o processo de polimerização em massa-suspensão é o mais indicado devido à heterogeneidade do meio e, conseqüente dificuldade de dispersão apropriada das micropartículas da resina de Sty-DVB no princípio da polimerização. Esse processo é conduzido em duas fases, na primeira ocorre a polimerização em massa e, quando a conversão alcança determinado valor, adiciona-se à mistura altamente viscosa o estabilizante e o meio dispersante. Com essa técnica pode-se obter curvas de distribuição de tamanho de partícula mais estreitas<sup>[13-14]</sup>.

O objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento de grades de poliestireno, baseado na incorporação de resinas de poli(estireno-divinilbenzeno) via polimerização radicalar de estireno e estireno/acrilato de etila usando um processo de polimerização sequencial em massa-suspensão.

## Experimental

O estireno e o acrilato de etila foram utilizados como monômeros nas reações de polimerização, sendo fornecidos pela Aldrich (Sigma-Aldrich Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) com

pureza mínima de 99%. O iniciador peróxido de benzoíla (BPO, LUPEROX 78), com pureza de 75 wt. (%) (contendo 25 wt. (%) de água como estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 wt. (%)) foi gentilmente doado pela Arkema Química Ltda, São Paulo, Brasil. O poli(álcool vinílico) (PVA, DENKA POVAL B-24 com grau de hidrólise na faixa de 86-89%), utilizado como agente de suspensão, foi gentilmente doado pela Denka (Tóquio, Japão.) com 99% de pureza. A água destilada foi utilizada como meio suspensão na fase contínua das reações. A resina de estireno divinilbenzeno, Sty-DVB (funcionalizada com uma amina quaternária, apresentando densidade aparente de 680 kg/m<sup>3</sup> e tamanho médio de partícula de 610 µm), resíduo da indústria de refrigerantes, foi gentilmente doada pela Brasal Refrigerantes (Taguatinga - DF). O dodecilsulfato de sódio, fornecido pela Quimibrás (Quimibrás Indústrias Químicas S/A, Rio de Janeiro, Brasil), foi utilizado remoção de monômero residual na etapa de lavagem e recuperação do polímero final, e a hidroquinona fornecida pela Merck (Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizada para inibição da reação de polimerização no final do processo. Os produtos químicos foram utilizados como recebidos, sem a necessidade de nenhuma purificação adicional.

As reações de polimerização visando a incorporação da resina de Sty-DVB (resíduo do processo de descoloração de xaropes e sucos de fruta concentrados nas indústrias de bebidas e refrigerantes) na matriz termoplástica do poliestireno ou do copolímero de estireno/acrilato de etila foram realizadas em reator de vidro borossilicato de capacidade de 1L (Quickfit®, Staffordshire, Inglaterra), através do processo de polimerização sequencial em massa-suspensão, conduzida em duas etapas: **i**) polimerização em massa, caracterizada pela dispersão de micropartículas de Sty-DVB (tamanho médio de 25 µm, ver Figura 1) em estireno ou estireno/acrilato de etila foi conduzida a 85 °C sob agitação constante de 500 rpm; **ii**) polimerização em suspensão, caracterizada pela adição ao meio reacional altamente viscoso de água e agente de suspensão, PVA.

O reator de polimerização foi equipado com equipado com condensador de refluxo, acoplado a uma corrente de água fria (20 °C ≤ T ≤ 25 °C) e placa de aquecimento IKA® C-MAG HS 7 (IKA® Works, Inc., São Paulo, Brasil), com controle integrado de temperatura, incluindo uma sonda de temperatura Pt1000 usada

para monitoramento da temperatura do meio reacional. Um agitador mecânico IKA® RW 20 digital (IKA® Works, Inc., São Paulo, Brasil) equipado com impelidor do tipo hélice naval foi usado para garantir uma mistura adequada do meio de reação.

Um estágio de condicionamento entre o(s) monômero(s) de reação e as micropartículas de Sty-DVB foi realizado antes da polimerização em massa-suspensão, para fins de compatibilização (inchamento das micropartículas de Sty-DVB visando a expansão da matriz porosa) e garantia apropriada de difusão do(s) monômero(s) através da estrutura porosa da resina de Sty-DVB. É caracterizado pelo contato íntimo entre os constituintes da reação de polimerização (primeira etapa de reação, via processo de polimerização em massa), garantido por agitação magnética vigorosa, a temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas. Ressalta-se que a temperatura ambiente, a decomposição térmica do iniciador peróxido de benzoíla é desprezível<sup>[13,15,16]</sup>, não ocorrendo polimerização de fato neste estágio do processo.

A polimerização em massa é caracterizada pelo uso de uma mistura reacional composta por cerca de 4,60 g de peróxido de benzoíla e 14 g da resina de Sty-DVB, dispersos em 140 g de estireno, mantidos sob condições isotérmicas de temperatura e agitação mecânica constante igual a 500 rpm. A reação de polimerização é mantida a 85 °C até que a conversão de 40% seja alcançada (cerca de 1 hora de reação). A etapa de polimerização em suspensão é caracterizada pela adição ao meio reacional de 2,0 g de PVA previamente dispersos em 400 mL de água destilada. O processo de polimerização em suspensão foi conduzido por 4 horas, sob agitação mecânica de 700 rpm e aquecimento de 85 °C constantes. Ao término da polimerização, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente e lavada com soluções de dodecilsulfato de sódio e hidroquinona, com a finalidade de eliminar o monômero residual e inibir a continuidade da polimerização, e em seguida seco em estufa mantida a 50 °C.

A distribuição de tamanho de partículas do material polimérico foi caracterizada por análise granulométrica de acordo com a ASTM D 1921 com o auxílio de um agitador eletromagnético de peneiras (Bertel, São Paulo, Brasil). A estabilidade térmica dos materiais poliméricos foi avaliada através de análises termogravimétricas

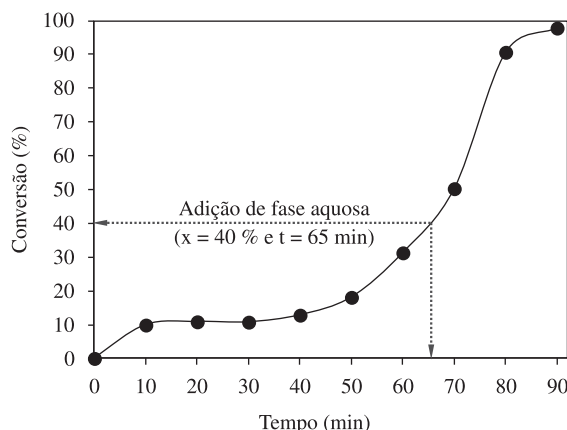


**Figura 1.** Micrografia do copolímero de estireno/divinilbenzeno. a) resíduo industrial; b) material microparticulado com tamanho médio de 25 µm após cominuição.

(TG/DTA) com o auxílio de uma termobalança Shimadzu modelo TA-60WS (Tóquio, Japão), operada a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio mantido a uma vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Já a morfologia das partículas poliméricas foi determinada através de microscopia eletrônica de varredura (Jeol, modelo JSM-7001F, Tóquio, Japão). As transições térmicas dos materiais poliméricos foram avaliadas via calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um calorímetro Shimadzu DSC-60 (Shimadzu Scientific Instruments, Maryland, USA) usando taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio mantido a uma vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

Os compósitos poliméricos, consistindo de micropartículas do copolímero de Sty-DVB com tamanho médio de  $25\text{ }\mu\text{m}$  dispersas na matriz termoplástica de poliestireno, foram obtidos via processo de polimerização sequencial do tipo massa-suspensão. A Figura 2 exemplifica o comportamento típico da primeira etapa da polimerização, caracterizada por um processo de polimerização em massa. Este estágio inicial de polimerização em massa tem um papel fundamental, pois assegura a homogeneidade do meio reacional e dispersão satisfatória das micropartículas da resina de Sty-DVB no princípio da polimerização, eliminando o efeito indesejável de segregação entre o monômero e carga de Sty-DVB (o que normalmente ocorre quando o processo de polimerização em suspensão clássico é empregado, resultando em pobre incorporação do material microparticulado). É importante enfatizar que o primeiro ponto experimental apresentado na Figura 2 corresponde à conversão medida imediatamente ao final da etapa de acondicionamento, o que evidencia uma formação desprezível de radicais livres do iniciador BPO. Como ilustrado na Figura 2, a solução aquosa de PVA é



**Figura 2.** Perfil de conversão da polimerização de estireno/Sty-DVB em massa.

**Tabela 1.** Tamanho médio de partícula, conversão e temperatura de transição vítrea dos materiais poliméricos.

Entrada	Amostra	Estireno (%)	Acrilato de Etila (%)	Agitação (rpm)	Dp ( $\mu\text{m}$ )	Conversão (%)	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	MS02: Sty/AE	93	7	700	139	98	80,1
2	MS01: Sty/AE	95	5	700	126	96	89,9
3	MS01	100	0	700	234	95	94,4
4	SUSP02 <sup>§</sup>	100	0	500	347	91	94,0
5	SUSP01 <sup>§</sup>	100	0	500	343	85	93,8
6	SUSP_PSty <sup>‡</sup>	100	0	700	194	93	96,2

<sup>‡</sup>Reação de polimerização de estireno na ausência de Sty-DVB. Em todas as outras reações foi utilizado uma fração mássica de 10% de Sty-DVB, em relação a massa total de monômeros. <sup>§</sup>Polimerização em suspensão clássica (sem etapa de polimerização em massa).

acrescentada ao sistema de polimerização, sob forte cisalhamento (frequência de agitação de 700 rpm), quando uma conversão de reação em torno de 40% é alcançada, o que corresponde a um tempo de reação de aproximadamente 65 minutos. A partir deste ponto, o meio de reação assume comportamento típico de uma polimerização em suspensão clássica<sup>[13]</sup>.

A Tabela 1 apresenta o tamanho médio de partícula, a conversão e a temperatura de transição vítrea (Tg) observados para cada condição experimental avaliada. Como pode ser observado, o tamanho médio de partícula (Dp) parece ser bastante influenciado pela agitação do meio reacional e pela concentração de acrilato de etila. Uma comparação entre as condições experimentais 1 e 2 com 3 e 6 revela que a Dp final é cerca de 35-60% inferior, provavelmente devido a um efeito estabilizante mais eficiente do agente de suspensão (PVA) em misturas contendo acrilato de etila. No caso particular da agitação, fica evidenciado que taxas de cisalhamento mais elevadas conduzem a obtenção de material polimérico com menor tamanho médio de partícula<sup>[17-20]</sup>. Uma comparação entre as condições experimentais 4-5 com 3, mostra que Dp sofre em média uma diminuição de aproximadamente 32%.

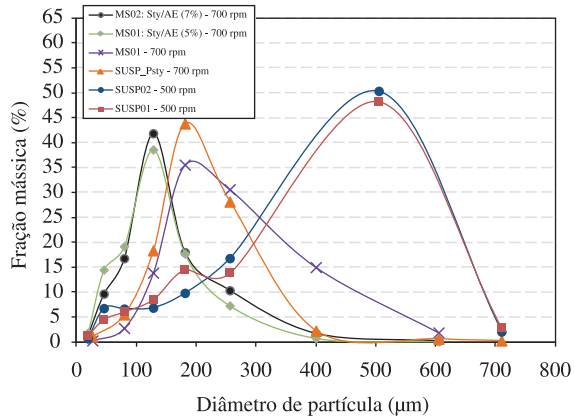
De acordo com a Tabela 1, conversões na faixa de 85% a 98% são atingidas. Além disso, observa-se que conversões mais elevadas são obtidas quando as reações são conduzidas na presença de acrilato de etila, como um resultado da elevada reatividade deste monômero. O efeito do acrilato de etila sobre a temperatura de transição vítrea também é observado. Como mostra a Tabela 1, a Tg dos materiais poliméricos é significativamente influenciada pela presença do comonômero, diminuindo à medida que a concentração de acrilato de etila aumenta, representando uma diferença máxima em torno de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em comparação com o valor determinado para o poliestireno puro, igual a  $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A mobilidade das cadeias poliméricas do copolímero de estireno/acrilato de etila é facilitada pela incorporação de acrilato de etila, quando comparada a mobilidade das cadeias do homopolímero de estireno. O abaixamento da Tg reflete o efeito da concentração de acrilato de etila no sistema, de forma que valores de Tg mais baixos são obtidos a medida que a concentração de acrilato de etila no copolímero aumenta.

A Figura 3 mostra a distribuição de tamanho de partículas (DTP) característica deste processo. Como pode ser observado, as DTPs dos polímeros obtidos em condições experimentais distintas são significativamente diferentes. Particularmente para as reações conduzidas na presença de acrilato de etila, DTPs estreitas são observadas. Comparativamente, DTPs largas são obtidas, quando a velocidade (frequência) de agitação é reduzida para 500 rpm. Como informação adicional, a Figura 3 também mostra que as DTPs obtidas em condições de agitação semelhantes são bastante similares (ver entradas 1-2 e 4-5), indicando que o processo de polimerização é bastante reprodutivo, o que reflete em última instância, o bom grau de misturação do meio reacional nas bateladas.



A Figura 4 mostra a morfologia típica de resinas de Sty-DVB (resíduo de processo de descoloração de xaropes e sucos de fruta concentrados) empregada nas polimerizações. O material particulado finamente dividido obtido através da cominuição das partículas de Sty-DVB apresenta morfologia bastante irregular,

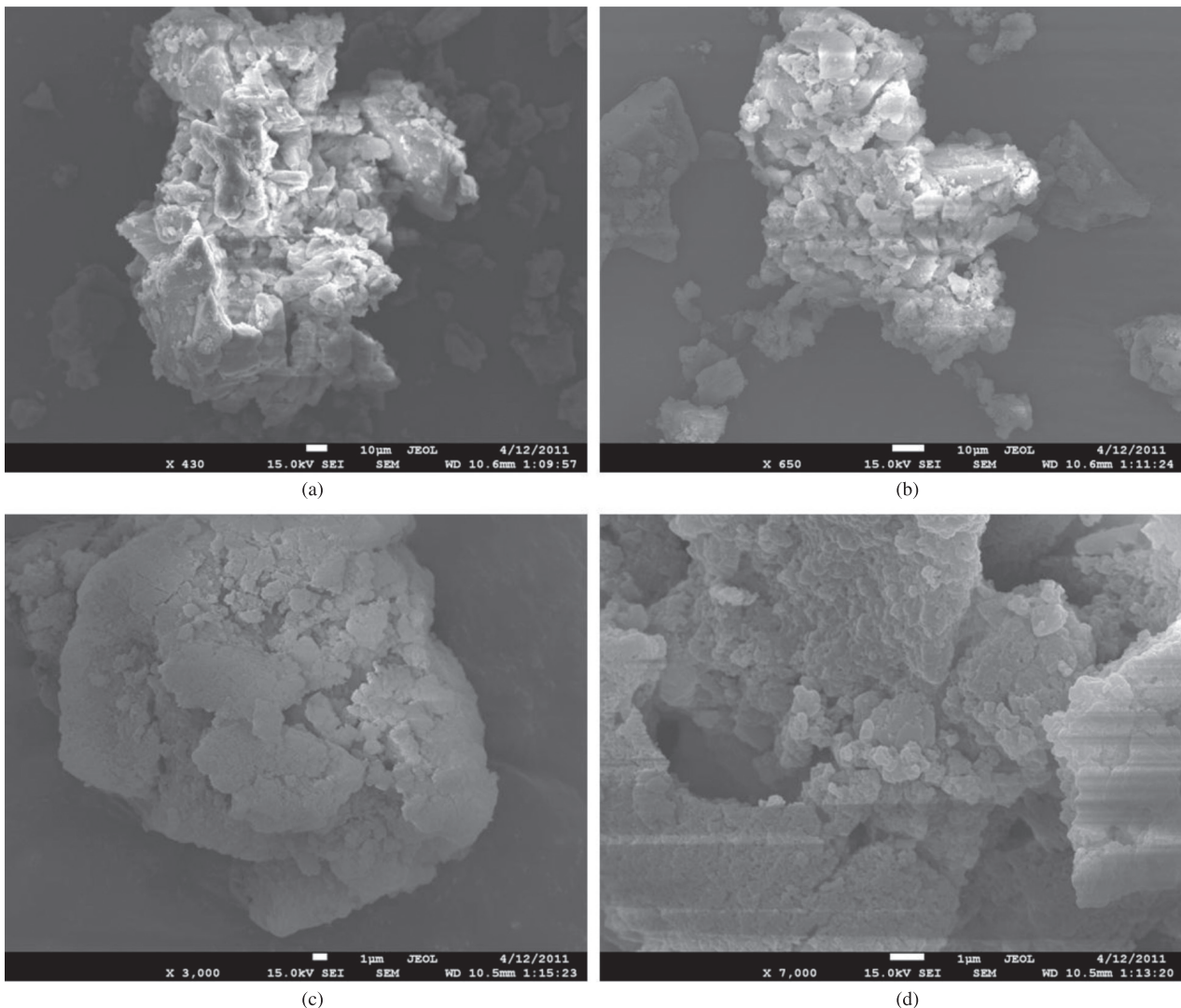


**Figura 3.** Distribuição de tamanho de partículas do composto polimérico.

multigranular e fragmentada. Sabe-se que materiais poliméricos a base de estireno/divinil benzeno apresentam como característica principal uma estrutura morfológica porosa<sup>[21]</sup>. No caso particular do material usado neste trabalho, observa-se que as partículas podem apresentar poros em torno de 1 µm.

A Figura 5 mostra a morfologia característica de partículas poliméricas de poliestireno puro obtidas via polimerização em suspensão. A estratégia experimental adotada conduz a formação de partículas poliméricas com boas características morfológicas, apresentando morfologia esférica e regular. As partículas de poliestireno apresentam diâmetro médio de partícula em torno de 194 µm (ver Tabela 1) e distribuição de tamanho de partícula relativamente estreita (ver Figura 3).

As Figuras 6-7 mostram a morfologia das partículas poliméricas obtidas através da incorporação de Sty-DVB na matriz termoplástica do poliestireno. Embora a resina de Sty-DVB seja distribuída uniformemente, não é incomum a obtenção de partículas poliméricas fraturadas (seccionadas na forma de semi-esfera e quarto de esfera) e/ou partículas esféricas apresentando diversos pontos potenciais de clivagem. Como podem ser observados, estes pontos de ruptura ao longo das partículas de polímero podem apresentar uma espessura relativamente regular em torno de 100-300 nm (ver Figuras 6 e 7).



**Figura 4.** Microscopia eletrônica de varredura do copolímero de estireno/divinilbenzeno usado como carga microparticulada nos materiais poliméricos.

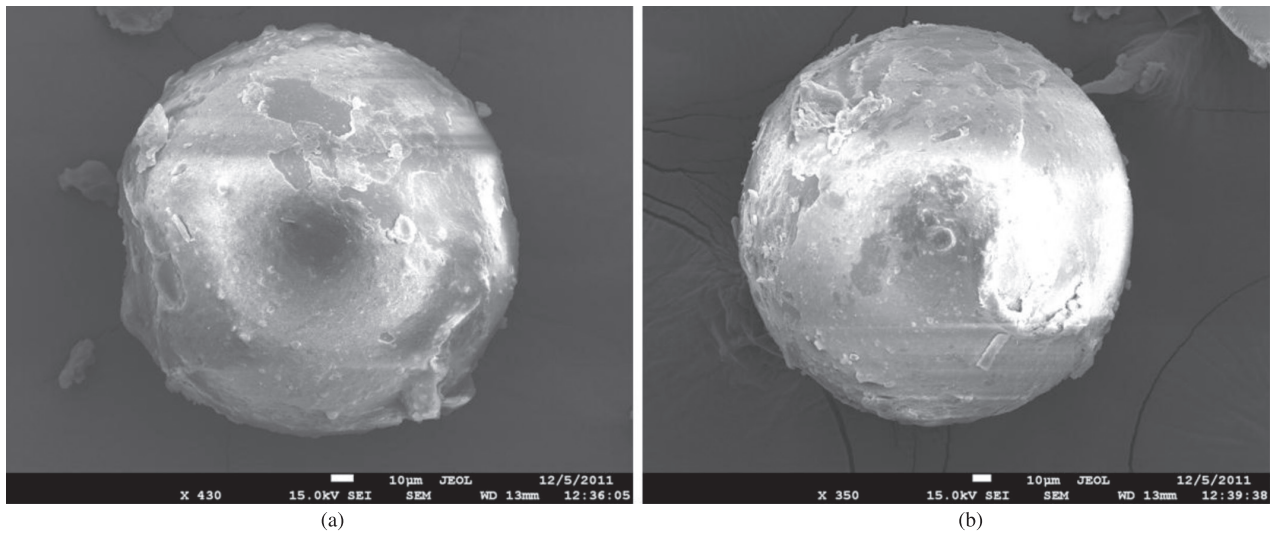


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura de partículas de poliestireno puro.

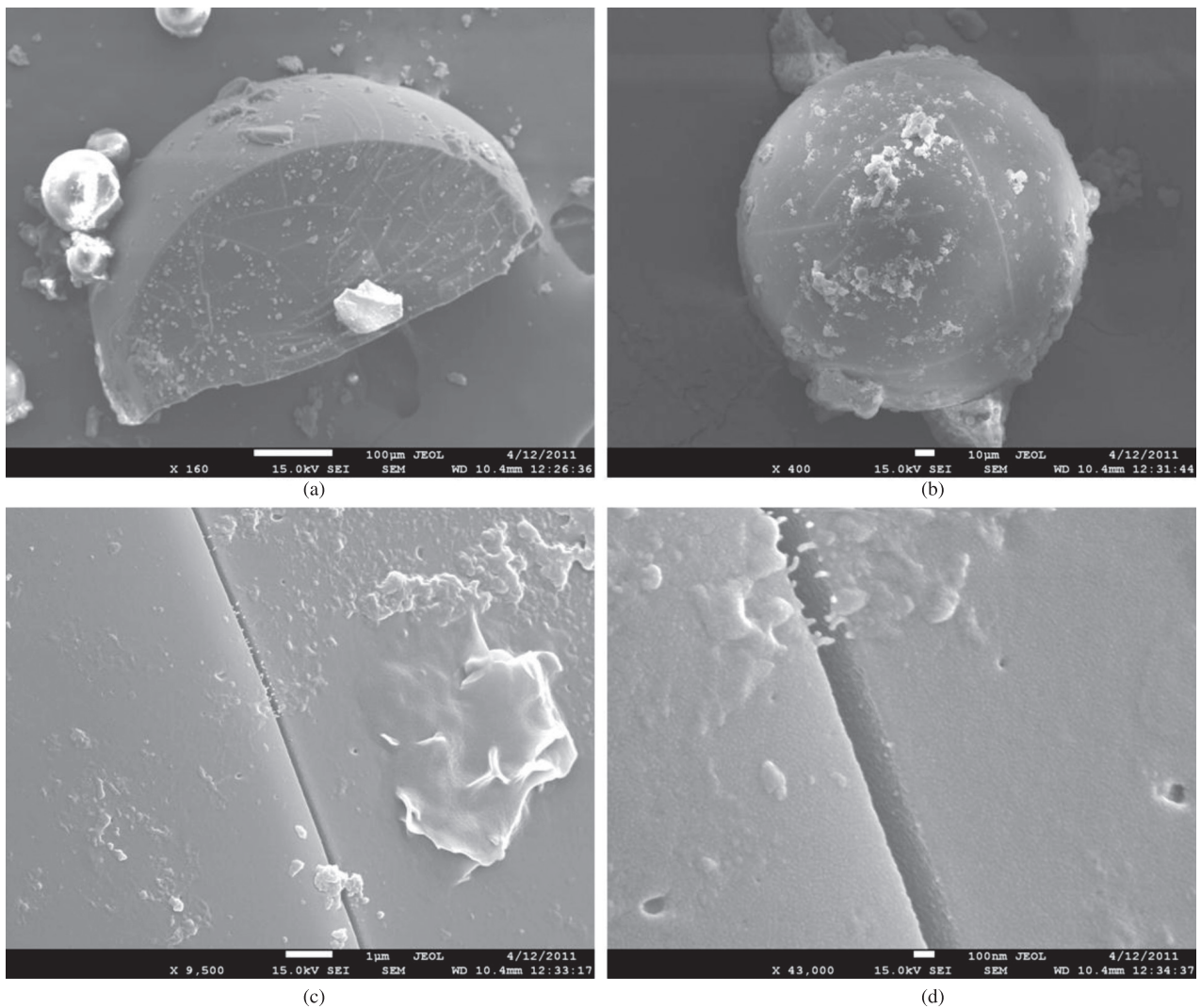
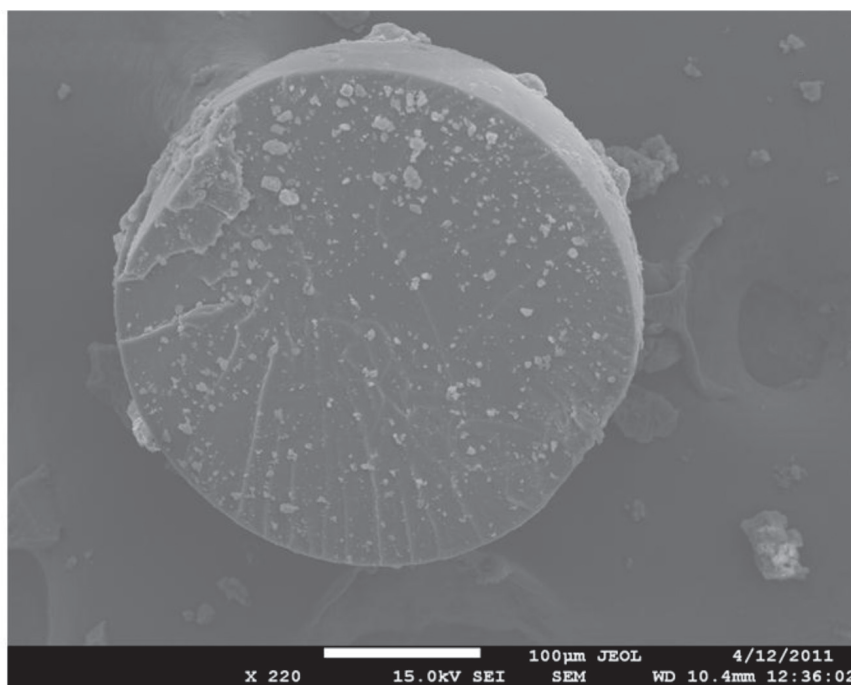
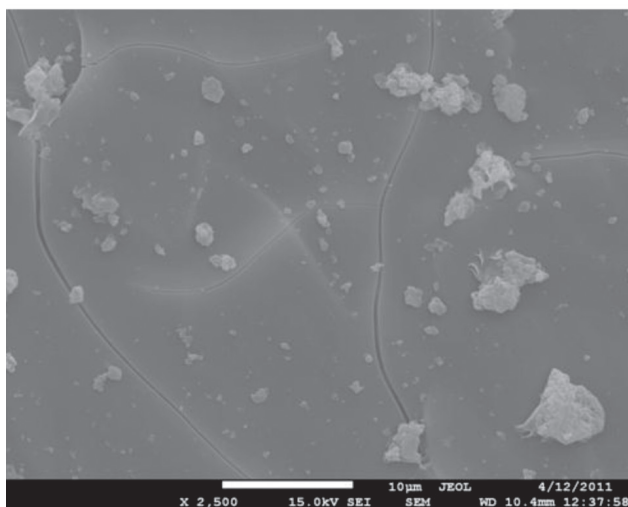


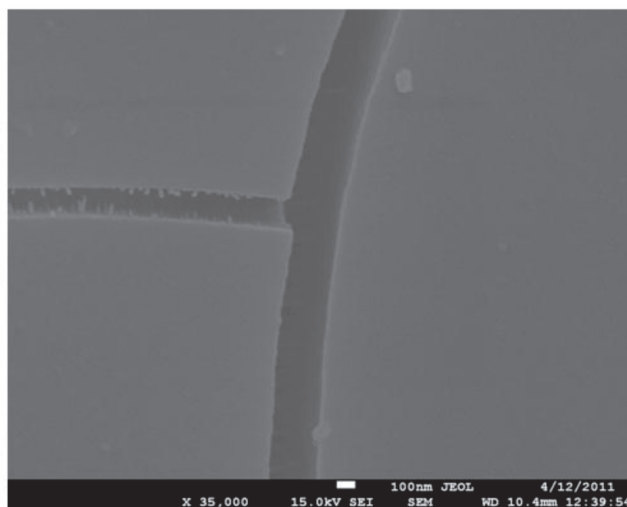
Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura do composto a base de poliestireno/sty-dvb. (a) partícula seccionada na forma de quarto de esfera; (b) partícula esférica com pontos de clivagem; (c, d) zoom da partícula esférica.



(a)



(b)



(c)

**Figura 7.** Microscopia eletrônica de varredura do compósito a base de poliestireno/Sty-DVB. (a) partícula seccionada na forma de semi-esfera; (b, c) zoom da partícula semi-esférica.

É importante considerar que as partículas de Sty-DVB não são simplesmente encapsuladas pelo poliestireno, formando assim estruturas poliméricas bem distintas (estrutura termorrígida originária de Sty-DVB e matriz termoplástica de poliestireno). Graças à natureza porosa do Sty-DVB, é esperado que as cadeias poliméricas de poliestireno cresçam na estrutura porosa, ocupando o espaço disponível. Espera-se também que esta estrutura porosa inicial não seja preservada, e que fragmente devido ao aparecimento de forças hidráulicas geradas pela massa de poliestireno em formação, fenômeno similar ao observado na fragmentação da estrutura multigranular de suportes catalíticos a base de  $MgCl_2$ , comumente usados em catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos<sup>[22]</sup>.

O aparecimento de fissuras na superfície das partículas pode refletir a capacidade da partícula polimérica dissipar de forma apropriada a energia acumulada no interior dos poros das partículas de Sty-DVB, à medida que o estireno vai sendo transformado em polímero. Contudo, parece razoável considerar que devido conversão lenta da massa reacional (caracterizada por uma fase monomérica na forma de microgotas encapsulando uma ou mais partículas de Sty-DVB, que passa de um estado líquido, a um meio de elevada viscosidade, culminando numa partícula polimérica sólida rígida<sup>[13]</sup>, o estresse máximo que conduz a fratura das partículas ocorra principalmente quando o ponto de identificação de partícula (PIP) é alcançado (normalmente em conversões na faixa de 65 a 80%, dependendo das condições de reação).

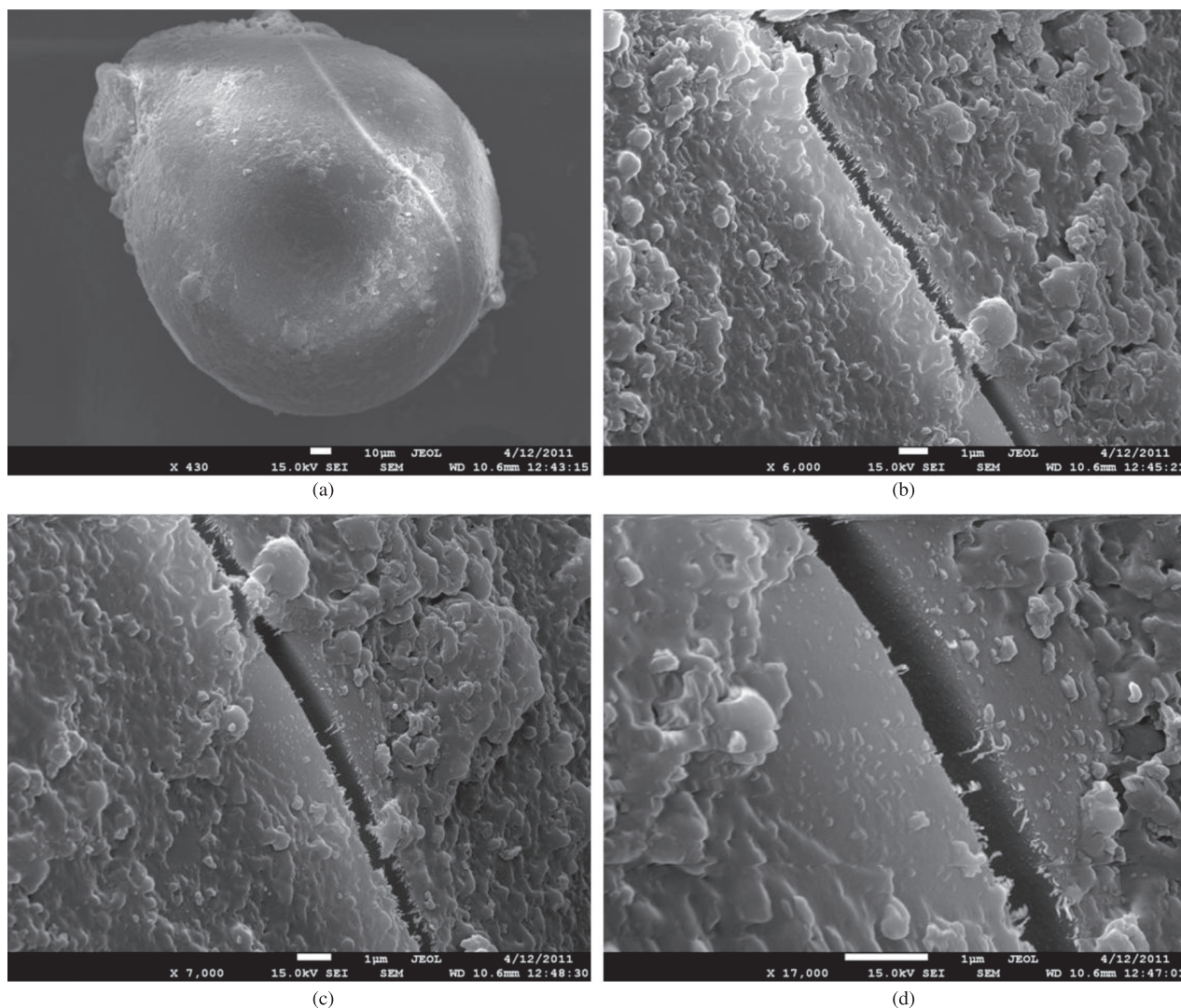


O Poliestireno é considerado um material duro e quebradiço por natureza, o que em comunhão com a carga de Sty-DVB usada, pode conferir ao material compósito pouca resistência e capacidade limitada de liberar energia acumulada nos poros das partículas de Sty-DVB. Uma alternativa atrativa que visa minimizar esta característica indesejável consiste basicamente em incorporar um comonômero a cadeia polimérica do poliestireno, originando um material com propriedades mecânicas superiores a do poliestireno puro. Tal característica indesejável tende a ser minimizada pela incorporação de um comonômero responsável pelo melhoramento das propriedades mecânicas

Devido à natureza elastomérica do homopolímero de acrilato de etila,<sup>[23]</sup> espera-se que o encapsulamento das micropartículas de Sty-DVB, por uma matriz de um copolímero de estireno/acrilato de etila melhore a capacidade das partículas do material compósito em liberar a energia acumulada no interior dos poros das partículas de Sty-DVB, e conseqüentemente conduza a uma redução da incidência de partículas fraturadas, como efeito benéfico das forças adesivas das moléculas poli(estireno-acrilato de etila).

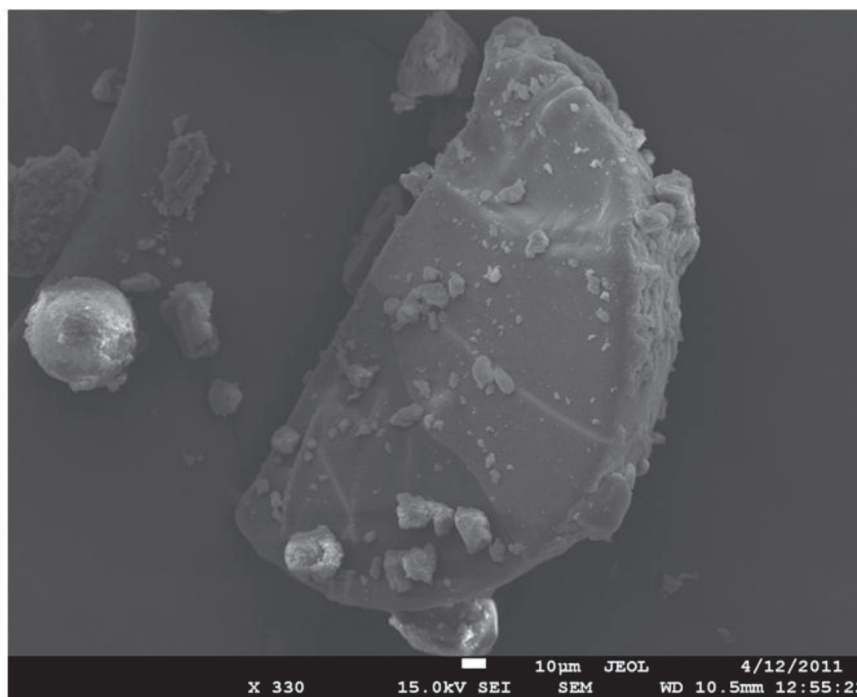
Resultados apresentados nas Figuras 8 a 10 indicam que existe um limite mínimo de composição de acrilato de etila na cadeia do copolímero necessário para eliminar de forma significativa a formação de fissuras na superfície das partículas do compósito polimérico. Embora a incorporação de acrilato de etila apresente um efeito benéfico, observa-se que partículas poliméricas contendo estireno/acrilato de etila, com 5 wt. (%) de acrilato de etila em sua composição (ver Figura 8) apresenta como característica principal a formação de fendas distribuídas ao longo da partícula. Como mostrado nas Figuras 8b, c as partículas poliméricas apresentam textura significativamente diferente daquela observada nas partículas dos compósitos de poliestireno/Sty-DVB, mostrando a formação de cadeias poliméricas do copolímero de estireno/acrilato de etila em regiões próximas as fissuras. No caso particular da Figura 8, a concentração de acrilato de etila incorporada não foi capaz de inibir a fratura da partícula polimérica.

A Figura 9 exemplifica a formação de partículas poliméricas totalmente fraturadas, na forma de semi-esfera e de quarto de esfera. A despeito deste comportamento, a textura das partículas é relativamente distinta, em morfologia do homopolímero de estireno.

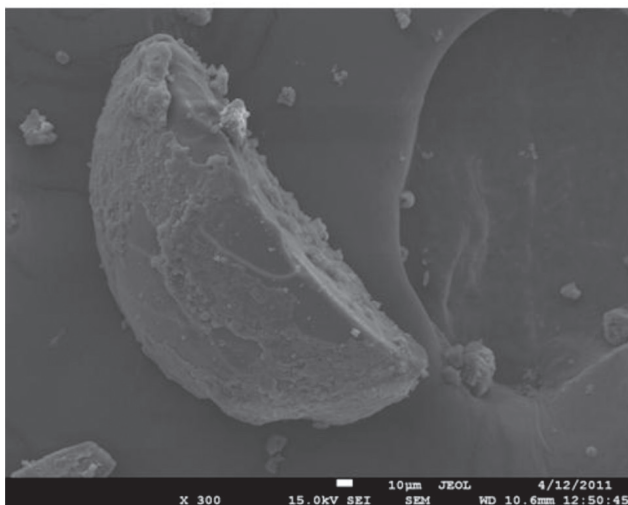


**Figura 8.** Microscopia eletrônica de varredura do compósito a base de poli(estireno-acrilato de etila)/Sty-DVB, contendo 5 wt. (%) de acrilato de etila. (a) partícula do compósito; (b-d) zoom da partícula exemplificando a formação de fissuras.

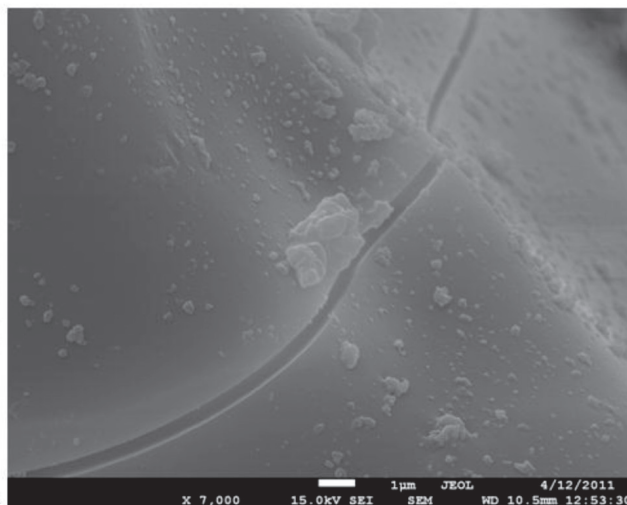




(a)



(b)



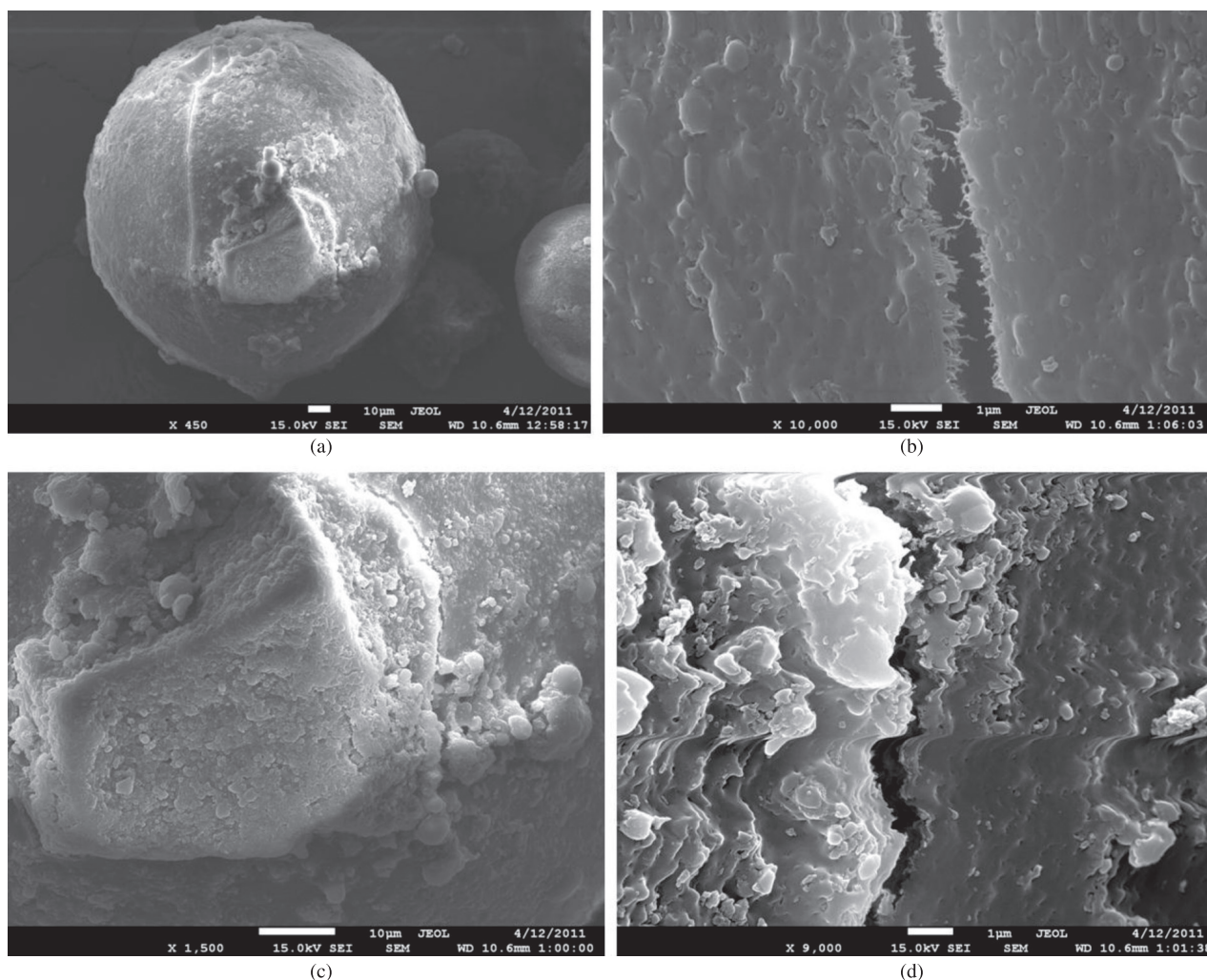
(c)

**Figura 9.** Microscopia eletrônica de varredura do compósito a base de poli(estireno-acrilato de etila)/Sty-DVB, contendo 5 wt. (%) de acrilato de etila. (a) partícula seccionada na forma de quarto de esfera; (b) partícula seccionada na forma de semi-esfera; (c) zoom da partícula semi-esférica.

A Figura 10 também mostra a morfologia característica das partículas poliméricas. Neste caso, o efeito do encapsulamento inadequado das micropartículas de Sty-DVB fica evidenciado, mostrando parte da partícula de Sty-DVB fica exposta. Apesar disto, este tipo de problema pode ser eliminado significativamente, já que o tamanho de gotas de monômero, que serão convertidas a polímero, pode ser facilmente controlado pela manipulação de variáveis de processo, como por exemplo, a velocidade (frequência) de agitação do meio reacional e/ou a concentração de agente de suspensão, bem como o tamanho característico da carga microparticulada de Sty-DVB. Neste sentido, é evidente que as partículas de Sty-DVB devem a princípio possuir diâmetro médio inferior ao das microgotas de monômero.

A Figura 11 mostra que para uma concentração de acrilato de etila na faixa de 7 wt. (%), a incidência de fendas na superfície das partículas desaparece completamente, provavelmente devido a função de elastômero do acrilato de etila, que pode favorecer as propriedades mecânicas do material final, tornando-o menos quebradiço. Vale salientar que para as condições experimentais avaliadas neste trabalho, concentrações de acrilato de etila em torno de 10 wt. (%) são desfavoráveis para a obtenção de partículas poliméricas esféricas, conduzindo a um pobre encapsulamento, a formação de incrustação e material aglomerado no reator.

A estabilidade térmica dos materiais poliméricos foi observada através de análises termogravimétricas. Os perfis de decomposição térmica são apresentados comparativamente



**Figura 10.** Microscopia eletrônica de varredura do compósito a base de poli(estireno-acrilato de etila)/Sty-DVB, contendo 5 wt. (%) de acrilato de etila. (a) partícula do compósito; (b) zoom da partícula exemplificando a formação de fissuras; (c) resina de Sty-DVB não encapsulada; (d) zoom da fissura em torno do fragmento de Sty-DVB não encapsulado.

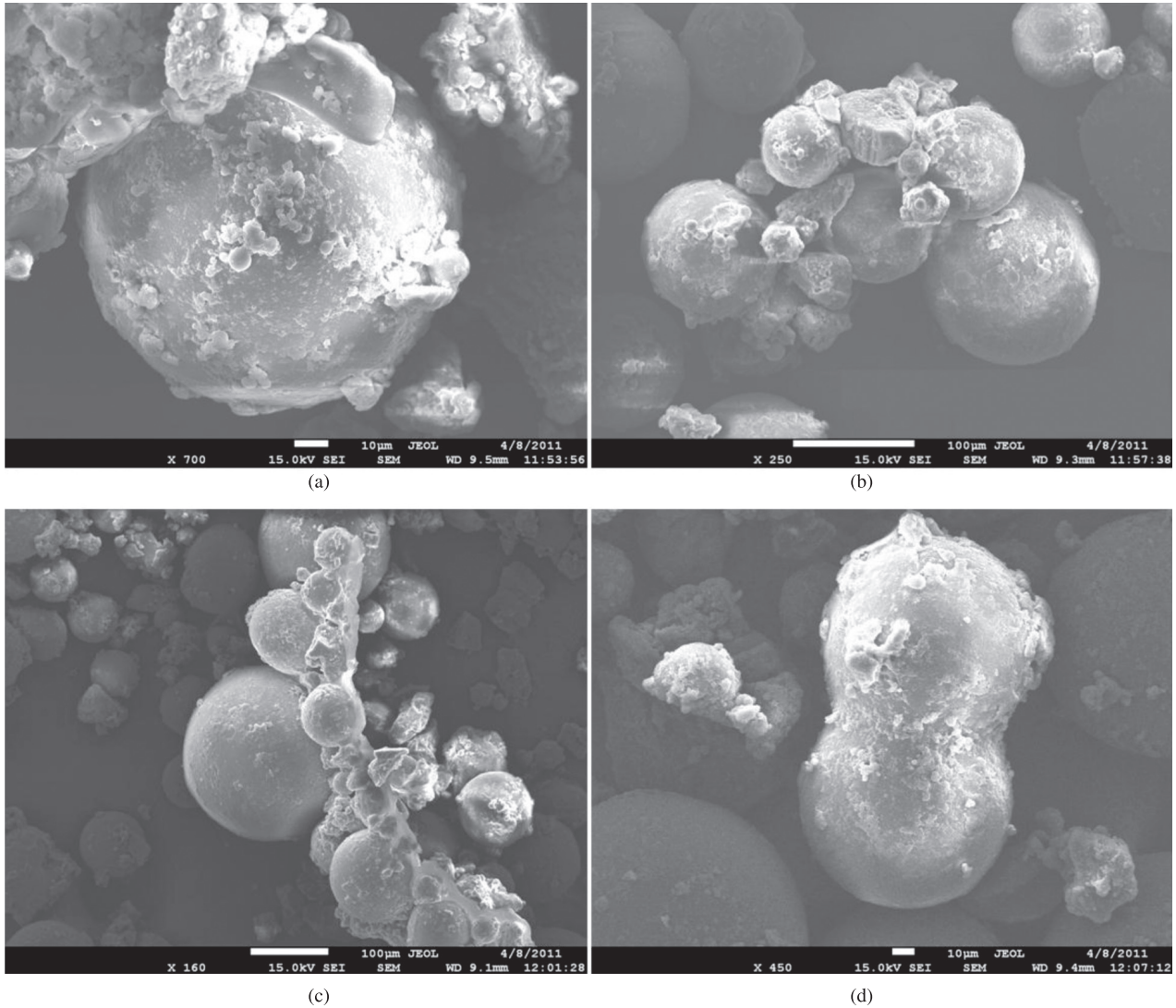
na Figura 12. Inicialmente, é importante observar o perfil de decomposição apresentado na Figura 12a. De acordo com os perfis de degradação térmica dos materiais, resinas poliméricas com diferentes faixas de tamanho de partícula apresentam o mesmo comportamento. Este dado deve ser levado em consideração, principalmente porque valida a estratégia experimental utilizada, mostrando que as micropartículas de Sty-DVB foram distribuídas uniformemente na matriz termoplástica de poliestireno e do copolímero de estireno/acrilato de etila. Em particular, deve-se atentar para o fato de que a realização de uma etapa de polimerização em massa no princípio da polimerização é bastante apropriada principalmente devido à heterogeneidade do meio reacional (monômero líquido e micropartículas de Sty-DVB), caracterizada por diferenças de densidade significativa entre o monômero e o Sty-DVB.

A Figura 12b mostra os perfis de degradação térmica do material final obtido em diferentes condições experimentais. Observa-se que o material compósito apresenta perfis de decomposição similares aquele observado para o poliestireno puro, apresentando degradação completa na faixa de temperatura entre 280 a 600 °C, mostrando que o compósito apresenta boa estabilidade térmica.

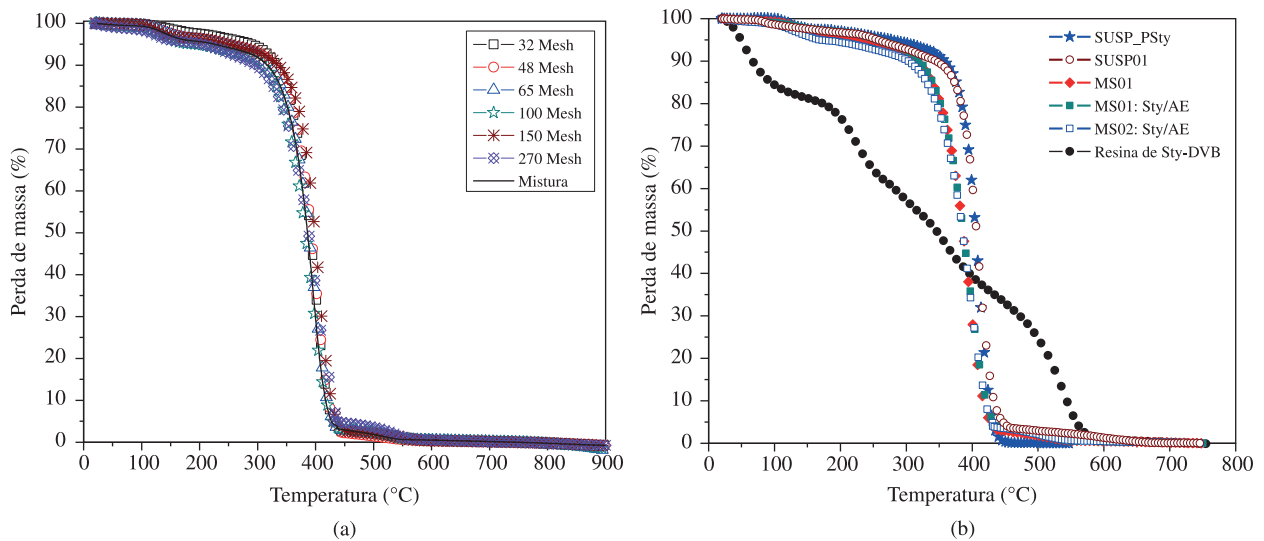
Adicionalmente, a estabilidade térmica do compósito no final do processo de degradação térmica é aumentada em aproximadamente 50 °C, quando comparada ao poliestireno.

É interessante considerar ainda que, uma comparação entre os perfis de degradação térmica do poliestireno puro e do compósito de poliestireno/Sty-DVB, ambos obtidos via polimerização em suspensão clássica, mostra que as amostras apresentam estabilidade térmica bem similar. Este comportamento está intimamente ligado a dispersão inapropriada de Sty-DVB na matriz termoplástica de poliestireno, quando o procedimento de polimerização em suspensão clássico é adotado. Neste caso, as micropartículas de Sty-DVB não são encapsuladas pela massa polimérica de poliestireno, de forma que no final da reação são obtidos poliestireno e Sty-DVB em fases distintas.

A Figura 13 mostra os perfis térmicos obtidos via caracterização por DSC. Observa-se que a temperatura de transição vítrea dos compósitos poliméricos é similar àquela observada para o poliestireno puro. No caso particular dos materiais poliméricos que apresentam acrilato de etila em sua composição, a  $T_g$  é bastante afetada, o que reflete o caráter elastomérico das cadeias poliméricas contendo acrilato de etila.



**Figura 11.** Microscopia eletrônica de varredura do composto a base de poli(estireno-acrilato de etila)/Sty-DVB, contendo 7 wt. (%) de acrilato de etila.



**Figura 12.** Análise Termogravimétrica dos materiais poliméricos. (a) composto – poliestireno/Sty-DVB obtido em massa-suspensão; (b) perfil de estabilidade térmica dos compostos poliméricos.



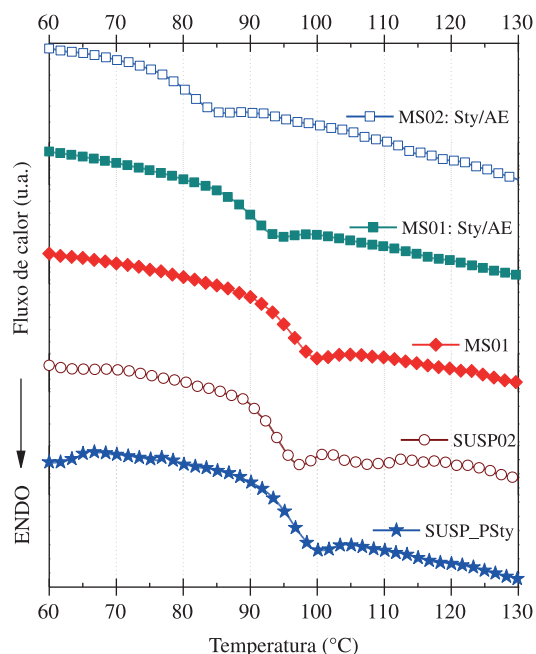


Figura 13. Temperatura de transição vítrea dos materiais poliméricos.

## Conclusões

Compósitos poliméricos foram obtidos com sucesso, apresentando uma boa dispersão da carga microparticulada (resina de Sty-DVB, resíduo da indústria de bebidas e refrigerantes, utilizada para descoloração de sucos e xaropes) na matriz polimérica termoplástica. O material final apresentou boa estabilidade térmica, apresentando perfil de degradação similar ao obtido para o poliestireno puro.

Partículas poliméricas com morfologia esférica são obtidas. A incorporação de acrilato de etila a cadeia polimérica do poliestireno é desejável, pois elimina o efeito indesejável de fratura nas partículas poliméricas e melhora as propriedades mecânicas do material final, aumentando o escopo de aplicação do material polimérico.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio à pesquisa. FM agradece a Arkema, a DENKA e a Brasal Refrigerantes pela doação de reagentes e aditivos, ao Laboratório de Materiais e Combustíveis/ Instituto de Química - UnB e ao Laboratório Microscopia Eletrônica e Virologia/ Instituto de Biologia - UnB pelo suporte à pesquisa.

## Referências Bibliográficas

- Spinacé, M. A. D. S. & Paoli, M. A. D. - *Quim. Nova*, **28**, p.65 (2005). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100014>
- Melo, C. K. - *“Reciclagem de materiais poliméricos por incorporação in situ na polimerização em suspensão do estireno”*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2009).

- Dubey, A.; Tewari, A. & Chaturvedi, M. K. - *VSRD-TNTJ*, **1**, p.30 (2010).
- Kalyon, D. M. & Fares, N. - *Plast. Rubber Process. Appl.*, **5**, p.369 (1985).
- Grigoryeva, O., Fainleib, A.; Stepanenko, L.; Sergeeva, L. & Pissis, P. - *Polym. Eng. Sci.*, **45**, p.801 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20343>
- Ferreira, C. T.; Fonseca, J. B. D. & Saron, C. - *Polímeros*, **21**, p.118 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000029>
- Krawczak, P. - *Express Polym. Lett.*, **5**, p.838 (2011). <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.82>
- Dweik, H. S.; Ziara, M. M. & Hadidoun, M. S. - *Int. J. Polym. Mater.*, **57**, p.635 (2008). <http://dx.doi.org/10.1080/00914030701551089>
- Steenkamer, D. A. & Sullivan, J. L. - *Compos.: Part B*, **29**, p.745 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-8368\(98\)00016-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-8368(98)00016-X)
- Aizpurua, B.; Franco, M.; Corcuera, M. A.; Riccardi, C. C. & Mondragon, I. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, p.1269 (2000). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000523\)76:8<1269::AID-APP7>3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000523)76:8<1269::AID-APP7>3.0.CO;2-Q)
- Coutinho, F. M. B.; Aponte, M. L.; Barbosa, C. C. R.; Costa, V. G.; Lachter, E. R. & Tabak, D. - *Polímeros*, **13**, p.141 (2003). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000300003>
- De Rezende, S. M.; De Castro Reis, M.; Reid, M. G.; Lúcio Silva Junior, P.; Coutinho, F. M. B.; Da Silva San Gil, R. A. & Lachter, E. R. - *Appl. Catal., A*, **349**, p.198 (2008).
- Machado, F.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - *Polímeros*, **17**, p.166 (2007).
- Yuan, H. G.; Kalfas, G. & Ray, W. R. - *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C31**, p.215 (1991). <http://dx.doi.org/10.1080/15321799108021924>
- Kresser, T. O. J. - *“Polyolefin Plastics”*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1969).
- Odian, G. - *“Principles of Polymerization”*, 4. ed., Wiley-Interscience, New York (2004).
- Abu-Ayana, Y. & Mohsen, R. - *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **44**, p.1503 (2005). <http://dx.doi.org/10.1080/03602550500207709>
- Jahanzad, F.; Sajjadi, S. & Brooks, B. W. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, p.4112 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/ie048827f>
- Machado, R. A. F.; Pinto, J. C.; Araújo, P. H. H. & Bolzan, A. - *Braz. J. Chem. Eng.*, **17**, p.395 (2000). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322000000400004>
- Tsouris, C. & Tavlarides, L. L. - *AIChE J.*, **40**, p.395 (1994). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690400303>
- Neves, M. A. F. S.; Dias, M. L. & Coutinho, F. M. B. - *Polímeros*, **7**, p.71 (1997). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281997000300011>
- Machado, F. & Pinto, J. C. - *Polímeros*, **21**, p.321 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000058>
- Wen, J. - *“Poly(ethyl acrylate)”*, in: *Polymer Data Handbook*, J.E.Mark, p.483, Oxford University Press, New York (1999).

Enviado: 12/08/11  
Reenviado: 25/03/12  
Aceito: 14/04/12