

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO:
A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO POLIESTIRENO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção.

CÁSSIO MARCELO MASCIOLI

Florianópolis, Março de 2001.

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO:
A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO POLIESTIRENO**

CÁSSIO MARCELO MASCIOLI

Dissertação julgada para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Produção**, área de concentração **Engenharia de Avaliação e de Inovação Tecnológica** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Ariovaldo Bolzan, D.Sc.

Orientador

Prof. Ricardo Miranda Barcia, Ph.D.

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em
Eng. de Produção

Banca Examinadora:

Prof. Ariovaldo Bolzan, D.Sc.

Prof. Ricardo Antonio F. Machado, D.Sc.

Prof. Alejandro Martins Rodriguez, D.Sc.

Florianópolis, Março de 2001.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Ariovaldo Bolzan e Ricardo A. F. Machado pela orientação, amizade e pela grande oportunidade.

À Termotécnica Ltda como instituição e a todos os seus colaboradores sem excessões.

Ao PADCT III/FINEP pelo suporte financeiro.

A todos os amigos do Laboratório de Controle de Processos - EQA/CTC/UFSC, em especial a Marcos M. Mazzuco pelo desenvolvimento do software utilizado neste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela estrutura oferecida.

Ao povo brasileiro pela sua grande contribuição ao longo de toda a minha formação profissional.

Aos meus pais Ivone e Giuseppe pelo incentivo e pela ajuda em todos os momentos.

À Deus.

A todos, o meu muito obrigado.

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS	vi
	LISTA DE TABELAS	ix
	RESUMO	xi
	ABSTRACT	xii
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1 Introdução	3
	2.2 Polimerização em Suspensão	5
	2.3 Distribuição de Tamanho das Partículas	8
	2.4 Fenômenos de Superfície	16
	2.5 Lógica Difusa	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
	3.1 Introdução	25
	3.2 Descrição da Unidade Piloto	26
	3.3 Descrição do Reator Piloto	29
	3.4 Procedimentos Experimentais	29
	3.4.1 Materiais	29
	3.4.2 Procedimentos de Polimerização	30
	3.5 Procedimentos Experimentais Complementares	34
	3.5.1 Determinação da Distribuição de Tamanho das Partículas do Poliestireno	34
	3.5.2 Determinação de Monômero Residual por Cromatografia (Norma NBR 11934)	35
4	MODELAGEM DIFUSA DA FRAÇÃO DE FINOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL	37
	4.1 Introdução	37
	4.2 O Modelo Difuso	38

5	RESULTADOS	43
	5.1 Resultados das Reações	43
	5.2 Resultados do Modelo	61
6	CONCLUSÕES	64
	6.1 Conclusões	64
	6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	65
	BIBLIOGRAFIA	66
	APÊNDICES	
I	Fórmulas Estruturais e Moleculares dos Principais Reagentes Utilizados	77
II	Tempos de Meia-Vida e Mecanismos de Decomposição dos Iniciadores Peróxido de Dibenzoíla e Perbenzoato de t-Butila	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Conjunto difuso alto (Bittencourt, 1998).	21
Figura 3.1	Unidade piloto de polimerização.	26
Figura 3.2	Esquema representativo da unidade piloto de polimerização.	27
Figura 3.3	Cromatograma típico para conversão de monômero após duas horas de polimerização: conversão de 42 %.	36
Figura 4.1	Qualificadores para massa de surfactante (MS).	39
Figura 4.2	Qualificadores para massa de agente de suspensão (MAS).	40
Figura 4.3	Qualificadores para frequência de agitação (FA).	40
Figura 4.4	Qualificadores para partículas com diâmetros inferiores a 200 μ m (F_1).	40
Figura 4.5	Qualificadores para partículas com diâmetros entre 200 e 400 μ m (F_2).	41
Figura 5.1	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 1: [DBSS] = 0,0044% e reação 2: [DBSS] = 0,0023%.	44
Figura 5.2	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 3: [DSS] = 0,0044% e reação 4: [DSS] = 0,0023%.	46
Figura 5.3	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 1: [DBSS] = 0,0044% e reação 3: [DSS] = 0,0044%.	47
Figura 5.4	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 2: [DBSS] = 0,0023% e reação 4: [DSS] = 0,0023%.	47
Figura 5.5	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 5: [DSS] = 0,0098% e [TCP] = 0,446%.	49
Figura 5.6	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 6: [DSS] = 0,0089% e [TCP] = 0,357%.	49
Figura 5.7	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 7: [DSS] = 0,0062% e [TCP] = 0,357%.	50
Figura 5.8	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 8: [DSS] = 0,0062% [TCP] = 0,268%.	50

Figura 5.9	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 9: [DSS] = 0,0062% e [TCP] = 0,241%.	50
Figura 5.10	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 10: [DSS] = 0,0062% e [TCP] = 0,223%.	51
Figura 5.11	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 11: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,357%.	51
Figura 5.12	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 12: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,312%.	51
Figura 5.13	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 13: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,268%.	52
Figura 5.14	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 14: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,250%.	52
Figura 5.15	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 15: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,223%.	52
Figura 5.16	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 16: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,205%.	53
Figura 5.17	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 17: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,178%.	53
Figura 5.18	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 18: [DSS] = 0,0027% e [TCP] = 0,178%.	53
Figura 5.19	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 19: [DSS] = 0,0027% e [TCP] = 0,152%.	54
Figura 5.20	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 20: [DSS] = 0,0027% e [TCP] = 0,138%.	54
Figura 5.21	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 21: [DSS] ^ψ = 0,0023% e reação 22: [DBSS] ^ψ = 0,0023%.	56
Figura 5.22	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 23: [DSS] ^ψ = 0,0023% e reação 24: [DSS] ^ψ = 0,0023%.	58
Figura 5.23	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 4: [DSS] = 0,0023% e reação 21: [DSS] ^ψ = 0,0023%.	59

Figura 5.24	Distribuição de tamanho das partículas para a reação 21: [DSS] ^ψ = 0,0023% e [TCP] = 0,178%; reação 23: [DSS] ^ψ = 0,0023% e [TCP] = 0,116%; reação 24: [DSS] ^ψ = 0,0023% e [TCP] = 0,134%.	61
Figura 5.25	Comparação dos resultados experimentais e simulados para a fração F ₁ .	63
Figura 5.26	Comparação dos resultados experimentais e simulados para a fração F ₂ .	63
Figura II.1	Mecanismo de decomposição do Peróxido de Dibenzoíla.	78
Figura II.2	Mecanismo de decomposição do Perbenzoato de t-Butila.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais T-normas e T-conormas duais (Bittencourt, 1998).	22
Tabela 2.2	Principais operadores de implicação (Bittencourt, 1998).	22
Tabela 3.1	Legenda para equipamentos constantes na unidade piloto de polimerização.	27
Tabela 3.2	Formulação padrão de polimerização: DBPO, peróxido de dibenzoíla; TBPB, perbenzoato de t-butila; TCP, fosfato tricálcico; X, concentração percentual de surfactante baseada na massa de estireno; Y, concentração percentual de TCP baseada na massa de estireno.	30
Tabela 3.3	Concentrações de dodecil benzeno sulfonato de sódio e TCP utilizadas na primeira etapa de experimentos.	31
Tabela 3.4	Concentrações de dodecil sulfato de sódio e TCP utilizadas na segunda etapa de experimentos.	31
Tabela 3.5	Concentrações de dodecil sulfato de sódio e TCP utilizadas na terceira etapa de experimentos.	32
Tabela 3.6	Perfil de adição de surfactantes dodecil sulfato de sódio e dodecil benzeno sulfonato de sódio de acordo com a conversão de monômero realizado na quarta etapa de experimentos.	33
Tabela 3.7	Perfil de adição de surfactante dodecil sulfato de sódio de acordo com a conversão de monômero realizado na quinta etapa de experimentos.	33
Tabela 4.1	Regras difusas: MS, massa de surfactante; MAS, massa de agente de suspensão; FA, frequência de agitação; F ₁ , partículas com diâmetros inferiores a 200 μ m; F ₂ partículas com diâmetros entre 200 e 400 μ m; B, baixa; MB, média-baixa; M, média; A, alta; O, ótimo; R, ruim.	42
Tabela 5.1	Distribuição de tamanho das partículas para as reações 1 e 2.	43
Tabela 5.2	Distribuição de tamanho das partículas para as reações 3 e 4.	46
Tabela 5.3	Distribuição de tamanho das partículas para as reações 5 a 20.	49

Tabela 5.4	Distribuição de tamanho das partículas para as reações 21 e 22.	56
Tabela 5.5	Distribuição de tamanho das partículas para as reações 23 e 24.	58
Tabela 5.6	Dados experimentais utilizados na validação do modelo difuso.	62
Tabela II.1	Tempos de meia vida para o peróxido de dibenzoíla.	78
Tabela II.2	Tempos de meia vida para o perbenzoato de t-butila.	79

RESUMO

No processo de polimerização do estireno em suspensão a distribuição de tamanho das partículas é um importante parâmetro de qualidade. Este parâmetro é de particular importância no caso do poliestireno expansível. Neste tipo de processo, o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com distribuição de tamanhos bastante dispersa, e diâmetros variando entre 50 e 3000 μm . As partículas com diâmetros inferiores a 400 μm não apresentam aplicação industrial imediata sendo inicialmente consideradas rejeitos. Neste trabalho, polimerização do estireno em suspensão foi conduzida a fim de avaliar-se a influência de importantes constituintes do sistema estabilizante sobre a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno produzido, mais especificamente sobre a faixa com diâmetros inferiores a 400 μm . Surfactantes aniônicos dodecil benzeno sulfonato de sódio e dodecil sulfato de sódio em concentrações de 0,0023 a 0,0098% baseados na massa de estireno, adicionados ou não de acordo com a conversão, e agente de suspensão fosfato tricalcico em concentrações de 0,138 a 0,446% baseados na massa de estireno foram estudados. Os resultados experimentais mostraram que a fração de partículas com diâmetros inferiores a 200 μm são diretamente proporcionais a concentração de surfactante. Surfactante dodecil sulfato de sódio adicionado de acordo com a conversão mostrou efeito pronunciado sobre a minimização da fração com diâmetros inferiores a 400 μm . Neste trabalho, também é introduzida uma abordagem baseada em lógica difusa, para a modelagem de duas frações granulométricas geradas durante o processo de polimerização. A partir do conhecimento de um especialista, e com base em uma série de experimentos realizados em uma unidade piloto, um sistema baseado em regras foi construído. O modelo foi validado experimentalmente e apresentou boa concordância aos dados experimentais.

ABSTRACT

In suspension styrene polymerization the particle size distribution is an important parameter of quality. This parameter has a particular importance when it comes to expandable polystyrene. In this kind of process, the final product is obtained in the form of spherical particles with its size distribution very scattered and the diameter ranging from 50 to 3000 μm . The particles with diameters smaller than 400 μm do not fit immediate industrial application and so are initially considered rejects. In this work, styrene polymerization in suspension was conducted in order to assess the influence of important constituents of stability system about polystyrene sizes produced, more specifically about the range with diameters smaller than 400 μm . Anionic surfactants dodecyl benzene sodium sulfonate and dodecyl sodium sulfate in concentrations between 0,0023 to 0,0098% based on the styrene mass, added or not according to the conversion, and the suspension agent tricalcium phosphate in concentrations between 0,138 to 0,446% based in the styrene mass were studied. The experimental results showed that the fraction of particles with diameters smaller than 200 μm are directly proportional to the surfactant concentration. Dodecyl sodium sulfate surfactant added in accordance with the conversion showed good results about the fraction minimization with diameters smaller than 400 μm . This work also introduced an approach, based in fuzzy logic, for modeling of two granulometric fraction produced during the polymerization process. From the knowledge of an specialist, based on a set of experiments done in an experimental unit, a system based in rules was done. The model was validated experimentally and showed good accordance to the experimental data.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

No processo de polimerização do estireno em suspensão a distribuição de tamanho das partículas (DTP) é um importante parâmetro de qualidade. Este parâmetro é de particular importância no caso do poliestireno expansível (EPS)¹.

Neste tipo de processo, o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos, com diâmetros variando entre 50 e 3000 μm . Estas partículas são classificadas em frações com distribuições granulométricas específicas, conforme sua aplicação final. Assim, por exemplo, partículas com diâmetros entre 400 e 1000 μm são utilizadas para transformação de peças com dimensões inferiores conhecidas como moldados. Enquadram-se nesta categoria principalmente as embalagens técnicas para produtos eletro-eletrônicos e para a linha branca (refrigeradores, condicionadores de ar, freezers, etc). Por outro lado as partículas com diâmetros superiores a 1000 μm são utilizadas na transformação de peças com dimensões superiores conhecidas como blocos. Nesta categoria enquadram-se blocos com volumes variando entre 4,0 e 5,0 m^3 , e que posteriormente serão recortados em chapas de dimensões inferiores para usos diversos, como por exemplo, aplicações na construção civil. Já as partículas de EPS com diâmetros inferiores à 400 μm , conhecidas industrialmente como "finos", geradas na polimerização, apresentam uma série de inconvenientes inerentes tanto ao processo de polimerização quanto ao de transformação. Na planta de polimerização, devido a sua grande área superficial, diminuem sensivelmente a eficiência das peneiras, criando estrangulamentos no processo de classificação granulométrica. Além disso, segundo Ballova *et al.* (1995), podem afetar a operação normal das centrífugas resultando em eliminação de consideráveis quantidades deste material juntamente a água de tratamento. Inerente à transformação, o EPS com granulometria inferior a 400 μm não apresenta interesse industrial imediato sendo portanto, necessário seu reprocessamento. Este procedimento apesar de agregar maior valor ao polímero – cerca de 10% – gera um produto de qualidade inferior e com menor valor comercial.

O presente trabalho estuda a reação de polimerização do estireno mais especificamente a distribuição de tamanho das partículas, direcionando seus esforços no sentido de otimizar a fração com diâmetros inferiores à 400 μm . O termo otimização aqui empregado refere-se exclusivamente à minimização da fração em questão.

¹ Após sua transformação o EPS é mundialmente conhecido como Isopor, marca inicialmente registrada pela Basf.

Experimentalmente estudou-se a influência de dois importantes constituintes do sistema estabilizante e que afetam diretamente a DTP: o surfactante e o agente de suspensão. Foram realizados vários experimentos com os surfactantes, dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) e dodecil sulfato de sódio (DSS), em concentrações de 0,0023 a 0,0098% baseadas na massa de estireno. Também foram realizados experimentos em que estes mesmos surfactantes foram adicionados à reação de acordo com a conversão. O agente de suspensão utilizado em concentrações de 0,138 a 0,446% baseadas na massa de estireno foi o fosfato tricálcico (TCP). Neste trabalho também é apresentada a aplicação da modelagem difusa para a fração de partículas com diâmetros abaixo do desejado, os finos. O modelo, baseado no conhecimento de um especialista, apresentou boa concordância aos dados experimentais.

A apresentação deste trabalho está dividida em seis capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica onde são abordados tópicos referentes ao processo de polimerização e à modelagem difusa. O capítulo 3 descreve a unidade experimental, os reagentes utilizados e os procedimentos experimentais empregados durante a execução dos trabalhos. No capítulo 4 é apresentada a modelagem difusa para duas frações de poliestireno produzidas. O capítulo 5 dedica-se a exposição dos resultados alcançados bem como sua discussão. No capítulos 6 são apresentadas as considerações finais bem como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Em sistemas de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros líquidos contendo os iniciadores, são dispersados num meio contínuo (geralmente a água) em gotas com diâmetros variando entre 50 e 3000 μm , pela combinação de forte agitação e o uso de pequenas quantidades de agente de suspensão (estabilizantes). Se o monômero é um solvente para o polímero as partículas passam por um estágio altamente viscoso seguindo para a formação de pequenas pérolas de polímero. Em geral, a produção de pérolas (partículas) de poliestireno em suspensão é um processo de polimerização preparado através da composição de dois sistemas: um catalítico e um de estabilização.

Iniciadores usados em polimerização em suspensão são geralmente peróxidos orgânicos ou azo-compostos solúveis na fase monomérica, e a polimerização ocorre dentro das gotas de monômero. Típicas concentrações de iniciadores situam-se entre 0,1 e 0,5% baseadas na massa de monômero. Um simples cálculo mostra que as gotas de monômero são suficientemente grandes para conter um grande número de radicais livres, aproximadamente 10^8 , (Bishop, 1971).

A capacidade do agente de suspensão em manter a pérola em forma líquida, eficientemente dispersada na fase aquosa (contínua), durante os ciclos de temperatura e pressão que são requeridos durante a polimerização, é a primeira dificuldade. O agente de suspensão, em geral, recobre as gotas de monômero de estireno – as quais podem conter agente expander no seu interior, no caso de EPS – com um filme monomolecular de material sólido prevenindo a tendência de coalescência das gotas. A estabilidade do sistema em suspensão é função de importantes parâmetros de processo como *holdup* (fração volumétrica de estireno), tipo e concentração dos constituintes do sistema estabilizante (agentes de suspensão, surfactantes, etc.), grau de agitação, condições da água de processo (pH, condutividade, tensão interfacial), parâmetros do reator (*baffles*, geometria do reator, razão entre diâmetro do reator e impelidor), e outros fatores como curvas de temperatura e pressão durante a polimerização. Devido a todas estas variáveis, a estabilidade do sistema em suspensão é extremamente importante, não apenas pelo sucesso da polimerização sem falhas e perda de suspensão por coalescência, mas também por garantir cargas com efetivas distribuições de tamanhos de partículas.

Na seleção dos componentes do sistema estabilizante (agentes de suspensão, surfactantes, etc.), e do sistema catalítico (iniciadores), uma grande quantidade de procedimentos operacionais devem ser idealizados, e então utilizados, na polimerização do estireno. Certamente o Poli (álcool vinílico) (PVA), tem sido utilizado em muitos processos industriais (Haraguchi, *et al.*, U.S. Patent 5.837.740; Shinozaki *et al.*, U.S. Patent 5.693.683). Fofosfato tricálcico (TCP) produzido *in situ* ou adquirido comercialmente é outro agente de suspensão utilizado (Ballova *et al.*, U.S. Patent 5.464.915). Outros agentes de suspensão utilizados industrialmente em polimerização de estireno são Poli (pirrolidona vinílica) (PVP) (Scherzer *et al.*, U.S. Patent 5.591.778), e celulose hidroxietílica (HEC).

Segundo Yuan *et al.* (1991), a mais importante tarefa na operação prática de polimerização em suspensão é o controle da distribuição final do tamanho das partículas. A faixa usual do diâmetro das partículas do polímero em suspensão está normalmente entre 10 μm e 5000 μm . O tamanho exato depende do tipo de monômero, da mudança de viscosidade da fase dispersa com a conversão, do tipo e concentração de estabilizante e das condições de agitação no reator. A morfologia da partícula é uma importante característica para a aplicação do produto polimérico, particularmente nos casos de poliestireno expansível, resinas de troca iônica e poli(cloreto de vinila) – PVC.

Este capítulo pretende apresentar a informação disponível na literatura a respeito de polimerização em suspensão, distribuição de tamanho das partículas e fenômenos de superfície, dedicando-se seções independentes a cada um destes tópicos. A última seção deste capítulo apresenta uma revisão sobre Lógica Difusa, ferramenta utilizada na modelagem da distribuição de tamanho das partículas para duas frações de poliestireno produzido.

2.2 Polimerização em Suspensão

Em um típico sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros relativamente insolúveis em água, contendo iniciadores solúveis na fase monomérica, como peróxidos ou azo-compostos, são dispersos na fase aquosa contínua (ou seja, a reação de iniciação ocorre na fase orgânica) pela combinação de forte agitação e uso de pequenas quantidades de agente de suspensão (estabilizantes). A medida que a reação avança, as gotas de monômero são convertidas de um estado de alta mobilidade, passando por um estágio altamente viscoso, até alcançarem a forma de partículas sólidas de polímero. Este ponto é conhecido como Ponto de Identificação da Partícula (PIP), onde não ocorre mais quebraimento nem coalescência das partículas poliméricas, (Yuan *et al.*, 1991; Bishop, 1971; Mikos *et al.*, 1986; Odian, 1991; Vivaldo-Lima *et al.*, 1997).

O processo de polimerização em suspensão apresenta as seguintes vantagens se comparadas a outros processos de polimerização (massa e emulsão): fácil remoção de calor e controle de temperatura; menor viscosidade durante o processo de polimerização; menores níveis de impurezas no polímero formado (comparada à polimerização em emulsão); menores custos de separação (comparada à polimerização em emulsão); produto final em forma particulada. Por outro lado, entre as desvantagens aparecem: menor produtividade para a mesma capacidade do reator (comparada à polimerização em massa); investimentos para o tratamento da água de processo; polímero adere nas paredes, *baffles*, agitadores, e outras superfícies do reator; em escala industrial não se opera em regime contínuo; dificuldades no controle das propriedades do polímero final, (Yuan *et al.*, 1991).

Um número de importantes resinas comerciais são produzidas por polimerização em suspensão, incluindo polímeros e copolímeros de cloreto de vinila; resinas de estireno, principalmente poliestireno, poliestireno expansível (EPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), poli(estireno-acrilonitrila) (SAN), poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), resinas estirênicas de troca iônica; polímeros e copolímeros de metacrilato de metila e poli(acetato de vinila), (Yuan *et al.*, 1991). Pode-se distinguir três diferentes tipos de processos de polimerização em suspensão:

- polimerização em pérolas: o monômero é solvente do seu polímero. As gotas de monômero passam de um estado viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas. Alguns exemplos desse processo são: poli(metacrilato de metila), poliestireno expansível, e resinas de troca iônica baseadas no copolímero de estireno-divinilbenzeno;

- polimerização em meio precipitante: o monômero não é solvente do seu polímero. Uma polimerização por precipitação em massa ocorre em cada gota, e grãos opacos e irregulares ou em pó são formados no final. Um exemplo deste tipo de polimerização é a de formação do poli(cloreto de vinila), sendo que aproximadamente 75% do PVC é produzido assim;
- suspensão em massa: este é um processo em dois estágios. No primeiro estágio um elastômero é dissolvido em uma mistura líquida de monômero graftizante. A mistura é polimerizada inicialmente em um processo em massa. Quando a conversão atinge 25-30%, a massa reacional altamente viscosa é transferida para um reator contendo água e agentes estabilizantes. A reação prossegue até que a conversão desejada seja atingida. Um exemplo deste processo é a produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e polímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

Em contraste com a polimerização em emulsão, a taxa de agitação na suspensão é um fator determinante para a distribuição do tamanho de partícula final, já que é a principal causa da dispersão da fase orgânica na aquosa. A fase monomérica é sujeita a flutuações turbulentas de pressão ou forças de cisalhamento viscosas, que forçam o seu rompimento em pequenas gotas, assumindo uma forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas colidem com alta frequência e algumas destas colisões resultam em coalescência. Caso não ocorresse reação, após um determinado tempo seria atingido um equilíbrio dinâmico, levando a um tamanho médio de partícula estacionário. As gotas individuais não permaneceriam com o mesmo tamanho, mas ficariam sob uma cinética contínua de quebramento e coalescência. Mas isto não chega a ocorrer em um sistema de polimerização em suspensão, pois a reação se completa antes que estas gotas/partículas atinjam o equilíbrio, além disso, as cinéticas de coalescência e quebramento são alteradas ao longo da reação, conforme são modificadas as características reológicas das partículas com a conversão.

Quando o polímero é completamente miscível com o seu monômero (ex. estireno e metacrilato de metila), é observado um grande aumento da viscosidade da fase dispersa com a conversão, até que as partículas adquiram as características de uma partícula sólida. Há um estado intermediário crítico, em que as partículas se tornam pegajosas e tendem a se aglomerar. A aglomeração durante esta fase pode ser inibida pela ação do estabilizante, mas também pode ser minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua e pela rápida polimerização durante este estágio, (Vivaldo-Lima *et al.*, 1997).

O reator normalmente utilizado em reações de polimerização em suspensão é o tipo tanque agitado (STR), operando em regime de batelada. A fase monomérica é submetida a flutuações turbulentas de pressão e às forças viscosas, as quais a quebram em pequenas gotas que assumem a forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas sofrem constantes colisões, com algumas destas colisões resultando em coalescência. Gotas individuais não adquirem uma única identidade, sofrendo contínuo processo de quebra e coalescência. Em alguns casos, um dispersante apropriado pode ser utilizado induzindo a formação de um filme sobre a superfície da gota. Como resultado, pares de grupos de aglomerados que tendem a coalescer são quebrados pela ação da agitação antes de iniciar o período crítico de coalescência. Um estado estável é alcançado quando as gotas individuais mantêm suas identidades por prolongados períodos de tempo, (Hamielec & Totiba, 1992).

Se o objetivo é a produção de polímeros em suspensão em regime contínuo, o reator a ser utilizado deve apresentar características como: pequeno tempo de residência; ausência de instalações internas ou estrangulamentos; agitação intensiva e uniforme; grande área de troca térmica. Apesar dos grandes esforços realizados por inúmeros pesquisadores e da existência de algumas patentes registradas, (Machado, 2000), ainda não existem relatos de plantas de polimerização em suspensão operando em regime contínuo. Operações em regime contínuo apresentam dificuldades como:

- dificuldades em atingir elevadas conversões com reações relativamente lentas;
- polímero adere nas paredes e instalações internas do reator, bombas e tubulações;
- dificuldade na produção de um polímero com propriedades que assegurem a qualidade final do produto - distribuição do tamanho das partículas, peso molecular médio e índice de polidispersão;
- redução da taxa de troca térmica com o acréscimo da viscosidade do meio reacional.

Alternativas para se evitar a formação de incrustações nas paredes do reator e superfícies expostas tem sido propostas, como a condução da reação de polimerização sob irradiação ultra-sônica, (Hatate *et al.*, 1981). Apesar dos resultados experimentais mostrarem que a estratégia utilizada é eficaz na prevenção de aglomerados, a energia ultra-sônica interfere na cinética da reação.

Outra alternativa proposta é a condução da reação em duas etapas, num processo massa-suspensão. Neste tipo de configuração, ocorre a pré-polimerização em massa do monômero em um reator contínuo tipo CSTR até que a conversão entre 30 e 40% seja atingida. Em

seguida, a solução viscosa de polímero-monômero é bombeada para um reator tubular. Na entrada do reator a solução viscosa é misturada com o meio contínuo contendo o estabilizante e o tempo de residência é ajustado para que a conversão final desejada seja alcançada, (Reichert *et al.* 1983).

Nesta seção foram revisados alguns tópicos importantes sobre o processo de polimerização em suspensão, bem como discutidas suas principais vantagens e desvantagens relativamente a outros processos. Observa-se que importantes polímeros como PVC, EPS, PS são produzidos via polimerização em suspensão. Na próxima seção realiza-se uma revisão sobre a distribuição de tamanho das partículas, um importante parâmetro de qualidade no processo de polimerização em suspensão.

2.3 Distribuição de Tamanho das Partículas

Apesar do substancial esforço realizado por vários pesquisadores em compreender os mecanismos de formação das partículas e a relação entre suas propriedades e condições operacionais, o sucesso alcançado é bastante limitado, (Yuan *et al.*, 1991). Uma hipótese bastante aceita é de que a formação da suspensão, num processo de polimerização, é semelhante à quaisquer outras dispersões, (Konno *et al.*, 1982; Church & Shinnar, 1961; Chatzi *et al.*, 1991.a,b).

O processo de formação da suspensão mais aceito assume um mecanismo de três estágios. No primeiro ocorre a formação de uma dispersão líquido-líquido. O monômero é dispersado em pequenas gotas, estabilizadas pela ação combinada da agitação turbulenta e adição de agentes de suspensão (estabilizantes). No segundo estágio ocorre um equilíbrio dinâmico entre o quebraamento e a coalescência das gotas de monômero-polímero, que determina o tamanho final das partículas. Numa reação de polimerização em suspensão, a medida que a reação avança, a viscosidade das gotas aumenta com a conversão. As gotas quebram devido às interações com o fluxo turbulento e coalescem devido as colisões entre elas. No último estágio as partículas tornam-se sólidas. Após este ponto, chamado de ponto de identificação das partículas (PIP), (Bishop, 1971), a viscosidade das partículas poliméricas é grande o suficiente para que não ocorra mais quebraamento nem coalescência até que a conversão se complete, (Alvarez *et al.*, 1994; Odian, 1991; Biesenberger & Sebastian, 1983; Mano, 1985; Carafilakis, 1993; Lontra, 1991; Kalfas & Ray, 1993).

Para realização de estudos sobre os mecanismos de quebramento, costuma-se utilizar uma fração volumétrica da fase dispersa (*holdup*) pequena ou suficiente (menor que 5%) para que os fenômenos de coalescência possam ser desprezados. Numa dispersão com fração dispersa com significado prático (acima de 5%) as gotas colidem continuamente de forma que a coalescência não pode ser desprezada. Porém, destas colisões, somente uma pequena fração resulta em coalescência imediata, pois as gotas podem sofrer re-separação pela ação das flutuações do fluxo turbulento ou sofrerem repulsão devido às propriedades elásticas do filme protetor que as envolve. Nas colisões em que não ocorrem coalescência imediata nem re-separação, as forças atrativas tendem a decrescer a espessura do filme protetor, num processo difusivo, até que ocorra seu colapso, resultando na coalescência, (Shinnar, 1961; Church & Shinnar, 1961; Seinfeld, 1980). Desta forma, quando o interesse no estudo de uma dispersão é a obtenção de partículas com tamanho médio e distribuição de tamanhos com determinadas características, os dois mecanismos precisam ser considerados.

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados sob agitação, é formada uma dispersão, na qual ocorre simultaneamente um contínuo quebramento e coalescência das gotas. Segundo Shinnar (1961), o tamanho médio das gotas depende das condições de agitação, que afetam a dispersão de diversas formas:

- nas regiões de alto cisalhamento, perto do impelidor, as gotas sofrem quebramento;
- o fluxo turbulento e as flutuações de pressão ao longo da superfície da gota podem causar o seu quebramento;
- o fluxo turbulento pode acelerar (aumentando o número de colisões) ou diminuir (promovendo a re-separação) a coalescência das gotas.

Numa dispersão estes três fenômenos ocorrem simultaneamente sendo que os dois últimos ocorrem numa microescala de turbulência e o tamanho da gota é determinado pelo que acontece no volume de fluido ao seu redor. Neste pequeno volume as gotas são expostas às forças inerciais, devido às flutuações da velocidade turbulenta e às forças viscosas de cisalhamento. Se a deformação é grande as gotas tornam-se instáveis e quebram-se em dois ou mais fragmentos. Para que esta instabilidade seja alcançada, é necessário que a energia cinética da oscilação seja grande o suficiente para compensar o ganho de energia superficial devido ao quebramento, (Narsimhan *et al.*, 1979). Detalhes sobre as interações entre a macro e micro-mistura podem ser encontrados em Chen *et al.* (1996.b), Fan & Shastry (1973) e Nauman (1974).

Zhou & Kresta (1998) estudaram a forma da distribuição de tamanho de gotas em sistemas muito diluídos em função da frequência de agitação, sendo obtidas quatro diferentes formas. À baixas frequências foi obtida uma forma monomodal, mas com uma “cauda” comprida de grandes gotas. Ao aumentar-se a frequência de agitação, estas gotas maiores passam a quebrar-se, formando uma distribuição bimodal. Com frequências de agitação um pouco maiores, as partículas continuam a quebrar-se, formando uma distribuição monodispersa, mas com uma forma do tipo exponencial decrescente. Ao aumentar ainda mais a frequência, os tamanhos de gotas menores e maiores diminuem devido a coalescência das menores e ao quebramento das maiores, estreitando a distribuição e tornando-a mais simétrica.

As tentativas iniciais para quantificar as variáveis da polimerização em meio heterogêneo consideraram que as partículas poliméricas eram todas do mesmo tamanho. Esta hipótese foi inicialmente removida pelo uso de distribuições bem conhecidas, como normal, log-normal, Poisson, e binomial, para representar a distribuição do tamanho de partícula polimérica (DTP) de uma forma analítica. Entretanto, estas aproximações eram muito restritivas e não acompanhavam o desenvolvimento da DTP junto com a conversão, (Dimitratos *et al.*, 1994).

O uso de balanços de massa e energia é inadequado para modelar o desenvolvimento da DTP, ou propriedades diretamente relacionadas a ela. Assim, o balanço populacional deve ser empregado, por ser a única forma de se conseguir relacionar o desenvolvimento da DTP com os fenômenos de quebramento e coalescência. Discussões sobre balanços populacionais podem ser encontradas em Dimitratos *et al.* (1994), Ramkrishna (1985), Hulburt & Katz (1964) e Randolph (1964). Um balanço populacional genérico, que inclua as cinéticas de coalescência, quebramento, nucleação de novas partículas e crescimento, pode ser aplicado para o cálculo da evolução da distribuição de tamanhos de partículas em várias áreas, como suspensões coloidais, aerossóis, emulsões, polimerizações, moagem e cristalização, (Smith & Matsoukas, 1998). Os balanços populacionais foram usados por diversos pesquisadores em sistemas de polimerização em meio heterogêneo (Penlidis *et al.*, 1985; Alvarez *et al.*, 1994 e Semino & Ray, 1995. a, b).

Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos visando a modelagem matemática da distribuição de tamanhos de partícula nos sistemas de polimerização em meio heterogêneo; contudo, como estes sistemas são descritos por um sistema de equações integro-diferenciais parciais, onde as variáveis envolvidas podem ter uma ordem de grandeza que variam de 1 até

10^{10} , como é o caso do número de cadeias poliméricas por partícula, os sistemas são tratados normalmente de uma forma simplificada. Quando se utiliza um modelo mais complexo, este só é válido em um intervalo restrito. Por simplificação, na grande maioria dos trabalhos em que se calcula o tamanho das partículas considera-se a distribuição como monodispersa.

No caso de um sistema de polimerização Dimian *et al.* (1995), sugerem que a simulação de sua dinâmica pode ser aplicada em três níveis:

- operação: cinética global e regime térmico;
- descrição da qualidade do polímero: distribuição de peso molecular e morfologia da partícula;
- otimização: determinação das condições ótimas de operação, podendo considerar-se a multi-iniciação, não-isotermicidade, operação semi-batelada.

Em relação ao primeiro e ao terceiro nível, podem ser encontrados, na literatura, relatos de implementações experimentais com sucesso. Na descrição da qualidade do polímero o sucesso é apenas parcial, pois a obtenção de produtos poliméricos com morfologia controlada, atualmente, somente pode ser conseguida em poucos sistemas. Esta dificuldade deve-se, principalmente, a não existência de uma teoria definitiva que permita a correta descrição da morfologia e de sua dependência do meio e das condições experimentais. Além disso, a falta de sensores para medida em linha das propriedades do polímero que permitam a construção de um modelo matemático consistente é outra dificuldade existente.

O esforço realizado por inúmeros pesquisadores para a obtenção de modelos matemáticos que descrevam o comportamento de sistemas dispersos (Mayer *et al.*, 1996), visando a construção de um pacote computacional tem sido considerável, (Soni & Albright, 1981; Hill & Ng, 1997).

Um balanço populacional descreve a evolução da distribuição de tamanho das partículas em termos de suas propriedades e das interações partícula-partícula e com o meio que as envolve. A construção de um balanço populacional para um determinado sistema disperso é relativamente simples, (Ramkrishna, 1985; Himmelblau & Bischoff, 1968). A grande dificuldade encontra-se na explicitação das taxas de quebraamento e de coalescência pois ainda não surgiu uma teoria definitiva que descreva estes fenômenos. Desta forma, é comum a utilização de correlações empíricas para descrever o quebraamento, validadas em sistemas com fração dispersa pequena o suficiente para que a coalescência possa ser desprezada, e na ausência de impurezas. Estas situações, geralmente, não possuem interesse prático além do

modelo ser válido somente para a situação estudada. Estes casos tem sido preferencialmente estudados devido a grande complexidade das misturas líquido-líquido e sua dependência de um grande número de parâmetros. Assim, a maioria dos modelos e correlações existentes são para estes sistemas. Na realidade, em grande parte dos processos industriais, impurezas como agentes com atividade superficial encontram-se presentes, muitas vezes adicionados intencionalmente para manter a suspensão estável, como é o caso da polimerização em suspensão e em emulsão, (Zerfa & Brooks, 1996).

Sistemas de polimerização em suspensão oferecem uma dificuldade adicional na determinação das taxas de quebramento e coalescência devido ao grande crescimento da viscosidade com a conversão do monômero. São raros os trabalhos que discutem a modelagem da distribuição de tamanho das partículas nestes sistemas. Kiparissides (1996) apresenta uma revisão sobre o estado atual da engenharia de reatores de polimerização, e Kiparissides & Morris (1996) realizam uma boa discussão sobre a necessidade do desenvolvimento de sensores, para medidas das propriedades em linha, e modelos que descrevam o sistema polimérico em todas suas etapas de reação, incluindo a cinética e a morfologia do polímero.

A modelagem matemática do tamanho ou da distribuição de tamanho das partículas em sistemas dispersos tem sido abordada, tradicionalmente, a partir de correlações empíricas baseadas no número de Weber (W_e) ou através de balanços populacionais. O número de Weber (W_e) representa a razão entre as forças destrutivas e coesivas sendo calculado da seguinte forma:

$$W_e = \frac{N^2 D^3 \rho}{\sigma} \quad (2.1)$$

onde N é a frequência de agitação, D é o diâmetro do impelidor, ρ é a densidade e σ é a tensão interfacial.

Em uma dispersão em que não há transferência de massa entre as fases e não ocorre nucleação, as equações do balanço populacional que descrevem a distribuição de tamanho das partículas, num tanque agitado operando em regime de batelada, são descritas por (Ramkrishna, 1985; Alvarez *et al.*, 1994; Randolph, 1964; Hulburt & Katz, 1964; Valentas & Amundson, 1966; Valentas & Amundson, 1968; Bajpai & Ramkrishna, 1976; Delichatsios & Probstein, 1976; Seinfeld, 1980; Sovová, 1981; Sovová & Procházka, 1981; Konno *et al.*, 1983; Konno *et al.*, 1988; Tobin *et al.*, 1990; Chatzi & Kiparissides, 1992; Mayer *et al.*, 1996

e Hill & Ng, 1996):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [f(m, t) V N_T(t)] = & \frac{1}{2} \int_0^m V N_T^2(t) \kappa_c(m - \xi, \xi) f(\xi, t) f(m - \xi, t) d\xi - \\ & \int_0^\infty V N_T^2(t) \kappa_c(m, \xi) f(m, t) f(\xi, t) d\xi + \int_m^\infty V N_T(t) \kappa_q(\xi) \beta(\xi, m) \gamma(\xi) f(\xi, t) d\xi \\ & - V N_T(t) \kappa_q(m) f(m, t) \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde $f(m, t)$ é a fração de partículas com massa entre m e $m + dm$ por unidade de volume da fase aquosa. V é o volume da fase aquosa e $N_T(t)$ é o número total de partículas do sistema. A taxa de coalescência é descrita por $\kappa_c(m, \xi)$ e a taxa de quebramento por $\kappa_q(m)$. $\beta(\xi, m)$ é a função densidade de probabilidade de ocorrer quebramento da partícula de massa ξ , formando partículas de massa m e $\gamma(\xi)$ é o número de partículas formadas pelo quebramento da partícula de massa ξ .

O termo $f(m, t) dm$, que é a função densidade do número de partículas com massa m , é dado por:

$$f(m, t) dm = \frac{n(m, t) dm}{N_T(t)} \quad (2.3)$$

onde $n(m, t)$ é o número de partículas com massa m no instante t .

Da Equação (2.2), o termo que descreve a coalescência das partículas de massa m com as demais é representado por:

$$\int_0^\infty V N_T^2(t) \kappa_c(m, \xi) f(m, t) f(\xi, t) d\xi \quad (2.4)$$

enquanto as partículas de massa menor que m , que coalescem entre si, formando partículas com massa m são dadas por:

$$\frac{1}{2} \int_0^m V N_T^2(t) \kappa_c(m - \xi, \xi) f(\xi, t) f(m - \xi, t) d\xi \quad (2.5)$$

As partículas de massa m que sofrem quebramento são expressas por:

$$V N_T(t) \kappa_q(m) f(m, t) \quad (2.6)$$

e as de massa maior que m , que quebram, gerando partículas de massa m por:

$$\int_m^\infty V N_T(t) \kappa_q(\xi) \beta(\xi, m) \gamma(\xi) f(\xi, t) d\xi \quad (2.7)$$

Como o volume da fase contínua (água) é constante, a Equação (2.2) fica:

$$\begin{aligned} N_T(t) \frac{\partial}{\partial t} f(m, t) + f(m, t) \frac{\partial}{\partial t} N_T(t) = & \frac{1}{2} \int_0^m N_T^2(t) \kappa_c(m - \xi, \xi) f(\xi, t) f(m - \xi, t) d\xi \\ & - \int_0^\infty N_T^2(t) \kappa_c(m, \xi) f(m, t) f(\xi, t) d\xi + \int_m^\infty N_T(t) \kappa_q(\xi) \beta(\xi, m) \gamma(\xi) f(\xi, t) d\xi \\ & - N_T(t) \kappa_q(m) f(m, t) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Considerando-se que nem todos os choques resultam em coalescência, $\kappa_c(m, \xi)$ pode ser escrito como:

$$\kappa_c(m, \xi) = \alpha(m, \xi) \Theta(m, \xi) \quad (2.9)$$

onde $\alpha(m, \xi)$ descreve a frequência de colisão e $\Theta(m, \xi)$ a eficiência dos choques que resultam em coalescência.

A solução analítica da Equação (2.8) somente pode ser obtida para alguns casos específicos (Bapat *et al.*, 1983; Ramkrishna, 1985 e Dabral *et al.*, 1996) quando são definidas funções simples para as taxas de quebramento e de coalescência. Para a solução numérica várias metodologias tem sido utilizadas (Mikos *et al.*, 1986; Alvarez *et al.*, 1994; Wright & Ramkrishna, 1992; Kumar & Ramkrishna, 1996.a,b; Das, 1996; Chen *et al.*, 1996.a; Spicer & Pratsinis, 1996; Hill & Ng, 1996 e Alvarez, Jo. & Alvarez, Je., 1989).

Para quebramento e coalescência ocorrendo simultaneamente, Valentas & Amundson (1966) propõe um modelo que pode ser resolvido iterativamente. O sistema é resolvido numericamente e são analisados os efeitos de alguns parâmetros físicos, como temperatura e agitação. Obtém, também, uma solução analítica para o caso especial do equilíbrio num reator batelada.

A grande dificuldade na determinação numérica da distribuição de tamanhos das

partículas está na determinação das funções de quebramento e coalescência. Pode-se observar na literatura disponível sobre o assunto que não há um consenso entre os pesquisadores e diversos modelos tem sido propostos, com sucesso apenas parcial. Outro fator pouco considerado nos modelos matemáticos é a função das taxas de coalescência e quebramento em relação a posição no reator, (Alopaeus *et al.*, 1999).

A distribuição de tamanhos obtida em um tanque agitado, com fração volumétrica da fase dispersa com interesse prático, é o resultado do quebramento e da coalescência, ocorrendo simultaneamente. A maneira mais prática de se avaliar a contribuição de cada um destes fenômenos é isolá-los pela escolha cuidadosa do sistema e das condições operacionais. Apesar de ser muito difícil isolar os efeitos destas taxas na distribuição dos tamanhos, algumas técnicas podem ser encontradas na literatura, (Tsouris & Tavlarides, 1994), para se tornar desprezível a influência de um dos fenômenos em relação ao outro.

Para reduzir a taxa de coalescência é comum a utilização de agentes com atividade superficial (estabilizantes), tornando o quebramento o fator dominante. Se o sistema é sujeito a uma grande taxa de coalescência, esta pode ser avaliada pela redução da frequência de agitação, (Nishikawa *et al.*, 1987). A evolução da distribuição de tamanhos para o novo estado estacionário é causada, de forma predominante, pelos fenômenos de coalescência.

São poucos os trabalhos existentes na literatura sobre a evolução do tamanho de partículas em sistemas de polimerização em suspensão. Dentre estes podemos citar os trabalhos a seguir:

Mikos *et al.* (1986) desenvolveram um modelo matemático para prever a DTP ao longo da reação em batelada de polimerização em suspensão usando um modelo de balanço populacional em que se considera a cinética de quebramento das partículas. Os autores não compararam os resultados com dados experimentais. Além disso, não foi considerada a cinética de coalescência entre as partículas e os efeitos reológicos.

Alvarez *et al.* (1991 e 1994) utilizaram um balanço populacional para descrever a evolução da DTP em um reator de polimerização em suspensão. Foram utilizados dados experimentais de dispersões líquido-líquido para estimar cinco parâmetros que descrevem as taxas de quebramento e coalescência. Os autores foram os primeiros a considerar de uma forma mais sistemática os efeitos da evolução da reologia nas partículas de monômero/polímero durante a polimerização. Porém, a complexidade do modelo, que é baseado na teoria da viscoelasticidade, o torna de difícil aplicação prática.

Araújo (1999) modelou a DTP do poliestireno produzido em suspensão na presença de poli (pirrolidona vinílica) como estabilizante. Para descrever os fenômenos de quebraamento e coalescência utilizou funções arbitrárias e bastante simples, que representaram com boa concordância os dados experimentais. Infelizmente o modelo proposto pelo autor não considera a geometria do reator nem variações na concentração do estabilizante, o que tornam sua aplicação bastante limitada.

Machado *et al.* (2000) propõem um modelo semelhante para o mesmo sistema, utilizando o fosfato tricalcico (TCP) e o dodecil benzeno sulfonato de sódio como estabilizantes. Apesar de mostrar boa concordância aos dados experimentais o modelo não considera a geometria do reator.

Nesta seção foram revisados importantes fenômenos que ocorrem ao longo de uma polimerização em suspensão principalmente os fenômenos de quebraamento e coalescência. Observa-se também que na maioria dos modelos existentes para predição da DTP não se consideram os mecanismos de quebraamento e coalescência conjuntamente. Na seção seguinte realiza-se uma revisão sobre os principais agentes de suspensão utilizados em polimerizações em suspensão, enfatizando principalmente a polimerização do estireno em suspensão.

2.4 Fenômenos de Superfície

Durante uma reação de polimerização a viscosidade da fase dispersa cresce de valores próximos à 1 cP até 10^4 cP, (Konno *et al.*, 1982). Assim pode-se imaginar o seguinte cenário: primeiro, uma suspensão de monômero e água pode ser estabilizada pela turbulência, sem a adição de estabilizantes. A medida que a reação prossegue, a viscosidade das gotas aumenta, resultando em grandes gotas de polímero-monômero devido aos fenômenos de coalescência. Num determinado ponto da reação, uma razão crítica de viscosidade entre a fase dispersa e contínua é alcançada e não ocorre mais quebraamento. A coalescência continua até que nova razão crítica de viscosidade seja alcançada. Neste ponto a viscosidade da fase dispersa é tão elevada que a coalescência cessa. O período de tempo entre estes dois estágios críticos é chamado de estágio viscoso. Durante este período, apenas um acréscimo na frequência de agitação não é suficiente para estabilizar a suspensão, sendo necessário a adição de um estabilizante.

Os agentes de suspensão (estabilizantes) são fatores chave na polimerização em suspensão. Numa dispersão líquido-líquido tendo a concentração da fase dispersa significado prático (acima de 5%), as gotas individuais de monômero colidem entre si continuamente, (Church & Shinnar, 1961).

Os agentes de suspensão diminuem a tensão interfacial melhorando a dispersão. Entretanto há evidências que os agentes de suspensão formam um filme ou película em torno da superfície da gota ajudando prevenir a coalescência e a aglomeração por um mecanismo análogo a estabilização estérica, utilizadas em polimerização por emulsão e dispersão. Algumas polimerizações utilizam baixas concentrações de protetores coloidais, aproximadamente 0,1% baseados na massa de monômero, com pequeno aumento na viscosidade da fase aquosa, e a adição de compostos inorgânicos insolúveis em água não aumentam esta viscosidade significativamente. Conseqüentemente, estabilizantes de suspensões são efetivos quando presentes na interface das gotas água/monômero e a tendência para adsorção interfacial é mais importante que o aumento da viscosidade da fase aquosa, quando escolhido um estabilizante efetivo, (Dawkins, 1989).

A boa eficiência dos agentes de suspensão dependem não somente do decréscimo da tensão interfacial mas também das propriedades mecânicas do filme protetor. Quando reduzem a tensão interfacial por meio de atividade superficial sua natureza química também deve ser considerada, (Horák *et al.*, 1981).

Para evitar uma coagulação desastrosa, o que levaria a perda da suspensão, esses processos de polimerização utilizam algum tipo de estabilizante para manter as gotas dispersas e evitar uma elevada taxa de coalescência. Os estabilizantes devem ser, preferencialmente, solúveis em água ou insolúveis nas duas fases pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa podem levar a alterações na estrutura do polímero, (Horak *et al.*, 1981). Vários produtos e formulações, obtidas geralmente de forma empírica, são utilizados como estabilizantes para produção de polímeros em suspensão, (Yuan *et al.*, 1991). Um grande número de estabilizantes e suas aplicações estão relatados em numerosas patentes na literatura ou estão retidas como segredo comercial.

Os três principais tipos de estabilizantes usados são:

- polímeros orgânicos solúveis em água: polímeros naturais, polímeros naturais modificados e polímeros sintéticos (ex.: Poli(álcool vinílico), Poli(pirrolidona vinílica);
- pós inorgânicos insolúveis finamente divididos (ex.: TCP);

- mistura de estabilizantes: polímeros orgânicos com pós inorgânicos ou pós inorgânicos com surfactantes.

Outros estabilizantes comumente utilizados em polimerização em suspensão são celulose hioxietílica (HEC) e celulose hidroxietílica hidrofobicamente modificadas (HMHEC). O uso de polímeros solúveis em água hidrofobicamente modificados como estabilizantes em polimerização em suspensão mostram algumas vantagens sobre os estabilizantes convencionais. Estes polímeros fortemente adsorvidos na interface da gota atuam como uma barreira para migração de monômero e radicais das gotas de monômero para a fase contínua, desse modo reduzindo grandemente a formação de partículas por emulsão, (Ahmed, 1984).

Crevecouer *et al.* (1997) produziram poliestireno expansível utilizando celulose hidroxietílica como agente de suspensão. Para tanto realizaram uma pré-polimerização do estireno até conversões entre 20 e 60%. A seguir esta massa foi transferida para um reator do tipo tanque agitado em regime de batelada onde então a polimerização foi concluída. Este procedimento, por gerar cargas com estreita distribuição de tamanho de partículas, apresenta potencial interesse para aplicações a níveis industriais.

Ballova *et al.* (1995) polimerizaram estireno em suspensão utilizando como sistema estabilizante TCP (produzido *in situ*), carbonato de cálcio e pequenas quantidades de alquil sulfato de sódio, introduzido na reação de acordo com a conversão do monômero. Este procedimento apresentou estreita distribuição de tamanho das partículas e baixos percentuais de partículas com diâmetros inferiores a 200 μm .

Scherzer *et al.* (1997) produziram poliestireno expansível via polimerização em suspensão utilizando como sistema estabilizante um sal complexo formado à partir de sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Poli (pirrolidona vinílica) K-90 – peso molecular de aproximadamente 360000 – adicionado de acordo com a conversão do monômero completou a estabilização do sistema.

O uso de somente um dispersante é frequentemente insuficiente para prover o necessário poder de dispersão da fase aquosa durante a polimerização de cloreto de vinila. Portanto dispersantes como poli (álcool vinílico) (PVA) e celulose hihroxipropilmetílica (HPMC) são utilizados juntamente com alguns aditivos. As partículas de PVC dependem acentuadamente da razão entre os componentes do sistema de dispersão e a eficiência deste sistema não é uma função do PVA e HPMC separadamente. HPMC regula a viscosidade da fase aquosa, enquanto PVA garante a baixa tensão interfacial, (Zilberman *et al.*, 1993).

Erbay *et al.* (1992) polimerizaram estireno utilizando como sistema de estabilização TCP e dodecil benzeno sulfonato de sódio concluindo que a influência da agitação, das quantidades de agentes de suspensão e do tempo de ciclo, exercem efeito pronunciado sobre a distribuição de tamanho das partículas.

No caso de monômeros com grupos funcionais reativos ou que reajam com a água que compõe o meio contínuo, recomenda-se sua substituição por fluídos perfluorocarbonados. Exemplos típicos são monômeros com grupos isocionatos e hidroxílicos. Os fluídos perfluorocarbonados apresentam baixa tensão interfacial (12-18 mN/m), enquanto os monômeros orgânicos possuem tensão interfacial entre 24-40 mN/m e a água 72 mN/m. Esta característica torna estes fluídos capazes de dispersarem monômeros orgânicos mesmo sem a presença de dispersantes (Zhu, 1996).

Os estabilizantes poliméricos hidrossolúveis, como PVP e PVA, agem de duas formas. Primeiro, diminuem a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água para promover a dispersão das gotas. Segundo, as moléculas do estabilizante são adsorvidas fisicamente ou por graftização através dos seus segmentos hidrofóbicos na superfície das gotas de monômero para produzir uma fina camada. Desta maneira, impedem a interpenetração das gotas por energia de repulsão (estabilização estérica). A estrutura do filme protetor formado depende da natureza do polímero utilizado como estabilizante, do meio dispersante e da interface. Em geral, as cadeias poliméricas adsorvidas são compostas por segmentos que estão em contato com a interface, segmentos unidos em sua parte inicial e segmentos que começam na interface e terminam na solução.

Em função das vantagens que apresentam, os estabilizantes poliméricos solúveis em água vêm substituindo os pós inorgânicos, historicamente utilizados como agentes de suspensão. Os estabilizantes poliméricos apresentam as seguintes vantagens, (Villalobos, 1989):

- morfologia e desempenho estáveis ao longo do tempo. Os pós inorgânicos sofrem mudanças morfológicas com o tempo, umidade e temperatura, o que afeta suas propriedades como estabilizantes;
- baixa sensibilidade as mudanças de pH e concentração de íons presentes na fase contínua. Pós inorgânicos possuem comportamento diferente em várias faixas de pH, da completa solubilização a baixos pH até a completa aglomeração, em pH elevado. Íons de metais polivalentes na fase aquosa podem causar a instabilidade da suspensão pela interferência com o mecanismo de estabilização eletrostática;

- podem ser usados em menores concentrações. Concentrações entre 0,1 a 0,5% (baseadas na massa de monômero) são suficientes para promover a estabilidade, enquanto concentrações entre 0,5 à 1,0% são necessárias para obter os mesmos resultados com pós inorgânicos. Além disso, os estabilizantes inorgânicos aderem à superfície das partículas, requerendo tratamento ácido para não comprometer a qualidade do produto final.

Pelas razões colocadas acima pode-se observar um crescimento significativo de estabilizantes poliméricos que venham a substituir os pós inorgânicos e que levem a produção de partículas com a faixa de distribuição granulométrica o mais estreita possível.

Nesta seção revisaram-se os principais agentes de suspensão utilizados em processos de polimerização, com ênfase principalmente no processo de polimerização do estireno em suspensão. Foram apresentados alguns agentes de suspensão efetivamente utilizados em polimerizações de estireno como PVP, PVA, TCP e surfactante, etc. Observa-se também, que em função de uma série de vantagens apresentadas pelos surfactantes poliméricos como PVP e PVA relativamente aos pós inorgânicos (TCP), existe uma forte tendência pela substituição destes últimos. Na próxima seção é realizada uma breve revisão sobre lógica difusa, ferramenta utilizada na modelagem da distribuição de tamanhos para duas frações de poliestireno obtidos na unidade piloto de polimerização descrita na seção 3.2.

2.5 Lógica Difusa

A teoria dos conjuntos difusos é o modelo mais tradicional para o tratamento da informação imprecisa e vaga. Este modelo, introduzido por (Zadeh, 1965), tem por objetivo permitir graduações na pertinência de um elemento a uma dada classe, ou seja, de possibilitar a um elemento de pertencer com maior ou menor intensidade àquela classe. Basicamente, isso se faz quando o grau de pertinência de um elemento ao conjunto, que na teoria dos conjuntos “clássica” assume apenas os valores 0 ou 1, passa a ser dado por um valor no intervalo dos números reais $[0,1]$.

Dado um universo de discurso X , um subconjunto difuso A de X é definido por uma função de pertinência que associa a cada elemento x de X o grau $m_A(x)$, compreendido entre 0 e 1, com o qual x pertence a A (Zadeh, 1965), conforme a Equação (2.10):

$$m_A: X \rightarrow [0,1] \quad (2.10)$$

Suponhamos que queiramos modelar o conceito “alto”. Usualmente, podemos dizer com certeza que uma pessoa que mede mais de 1,75m é alta, e que ela não é alta se tiver menos de 1,60m. Já uma pessoa que mede entre 1,60m e 1,75m será considerada tanto mais alta quanto mais sua altura se aproximar de 1,75m. Então podemos modelar o conceito “alto” pelo conjunto difuso A , definido no intervalo de 0,5m a 2,5m dado por:

$$\mathbf{m}_A(x) = \begin{cases} 1 & x > 1,75m \\ 0 & x < 1,60m \\ \frac{x-1,6}{0,15} & 1,60m \leq x \leq 1,75m \end{cases} \quad (2.11)$$

A Figura 2.1 ilustra o conjunto difuso “alto”.

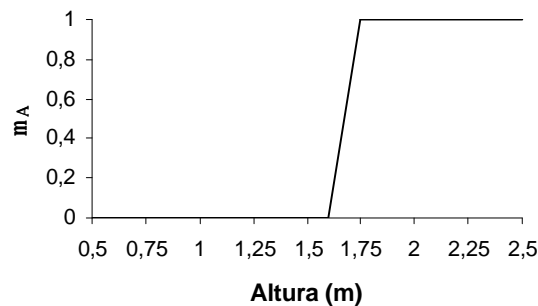


Figura 2.1 - Conjunto difuso alto (Bittencourt, 1998).

Na teoria dos conjuntos difusos, a negação $n: [0,1] \rightarrow [0,1]$ é implementada por uma família de operadores, sendo que o mais comumente utilizado é dado por $n(x) = 1 - x$. Ou seja, se \bar{A} representa a negação de A no universo Y , então utilizando a negação n temos $\mathbf{m}_{\bar{A}}(x) = 1 - \mathbf{m}_A(x)$.

Nesta teoria, a intersecção é implementada por uma família de operações – chamadas T – normas – e a união é implementada por uma família de operações – chamadas T - conormas, (Dubois & Prade, 1988). O conjunto das T -normas e T -conormas formam as normas triangulares.

Uma T-norma T e uma T-conorma \perp são duais em relação a uma operação de negação n se elas satisfizerem as relações de De Morgan, isto é, se $n(T(A,B)) = \perp(n(A), n(B))$ e $n(\perp(A,B)) = T(n(A), n(B))$. As T-normas e T-conormas duais, em relação à operação de negação 1- x , mais utilizadas são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Principais T-normas e T-conormas duais (Bittencourt, 1998).

T-norma	T-conorma	Nome
$\min(x, y)$	$\max(x, y)$	Zadeh
$x \cdot y$	$x + y - xy$	Probabilista
$\max(x + y - 1, 0)$	$\min(x + y, 1)$	Lukasiewicz
x , se $y = 1$	x , se $y = 0$	
y , se $x = 1$	y , se $x = 0$	Weber
0 se não	1 se não	

Os operadores de implicação $I: [0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$ são usados para modelar regras de inferência do tipo “Se [premissa] então [conclusão]”. Seja α o grau de compatibilidade entre as condições estabelecidas na premissa e os valores encontrados na realidade e C , definido em Z , o conjunto difuso presente na conclusão da regra. Então, para verificar-se o grau com que a premissa implica a conclusão, dados os valores encontrados na realidade, verifica-se o quanto α implica $m_C(z)$, verificando-se $I(\alpha, m_C(z))$ para todo $z \in Z$. A Tabela 2.2 traz as principais operações de implicação encontradas na literatura.

Tabela 2.2 - Principais operadores de implicação (Bittencourt, 1998).

Implicação	Nome
$\max(1 - x, y)$	Kleene
$\min(1 - x + y, 1)$	Lukasiewicz
$\min(x, y)$	Mandani
$x \cdot y$	Larsen

A utilização mais significativa da teoria dos conjuntos difusos em sistemas baseados em conhecimento são os controladores difusos. Um controlador difuso pode ser visto como um sistema especialista simplificado, onde a consequência de uma regra não é aplicada como

antecedente de outra. Isto porque as ações de controle são baseadas em um único nível de inferência. As regras de controle difuso são usualmente do tipo

$$R_j: \text{Se } x_1 \text{ é } A_{1j} \text{ e } \dots \text{ e } x_n \text{ é } A_{nj} \text{ então } y \text{ é } B_j \quad (2.12)$$

onde os A_{ij} e B_j são conjuntos difusos, e a implicação é implementada como uma função de implicação difusa. Em cada ciclo do processo, os valores das variáveis x_{ij} são medidos e então comparados aos conjuntos difusos A_{ij} nas regras, gerando uma medida da adequação dos valores medidos à premissa da regra. A implicação então utiliza esta medida de adequação e o conjunto difuso B_j na conclusão para obter um valor B_j^* para a variável de controle, em relação àquela regra. Os valores B_j^* são então agregados em uma única ação de controle C , utilizando uma T-norma ou T-conorma.

O emprego da lógica difusa é recomendável em situações que requeiram modelagem matemática extremamente complexa (reações químicas), em processos altamente não lineares (ajuste de controladores), e em situações que o especialista consiga descrever o processo com certo grau de precisão (sistemas de decisão). Por outro lado, o emprego da lógica difusa, não é recomendável onde já existam modelos matemáticos adequados que descrevam os processos com certo grau de precisão, e onde não se consiga extrair informação heurística do especialista suficiente para contemplar todo o domínio estudado.

López (1999), em sua dissertação de mestrado desenvolveu módulos de controle robustos baseados em lógica difusa e algoritmos genéticos para realizar duas tarefas de navegação em robótica móvel: evitar obstáculos e seguir paredes. Estas técnicas de controle, implementadas no simulador do robô móvel “Khepera”, apresentaram bons resultados referentes ao objetivo proposto.

Oliveira (1997), desenvolveu um algoritmo no qual aborda o emprego da inspeção visual automática utilizando a lógica difusa. O algoritmo utiliza técnicas de lógica difusa em imagens de cerâmicas lisas e foi aplicado no controle de qualidade de uma indústria cerâmica. Os defeitos são caracterizados como mancha e descasamento de tonalidade. Com o uso dos conceitos de função de pertinência, variáveis linguísticas e grupo de treinamento, as cerâmicas são classificadas em três classes de saída, sendo cada classe associado a um grau de qualidade.

Nesta seção foi realizada uma revisão sobre a teoria dos conjuntos difusos, a qual é preferencialmente indicada onde exista a disponibilidade de informação heurística à cerca do processo estudado. Como na maioria dos modelos existentes para a predição da DTP, principalmente por falta de informação fenomenológica, não se consideram todos os fenômenos envolvidos conjuntamente, um modelo baseado em lógica difusa é utilizado para descrever a distribuição de 2 faixas de tamanhos de partículas obtidas no processo de polimerização do estireno em suspensão.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Este capítulo apresenta a unidade piloto onde realizaram-se as etapas experimentais deste trabalho, descrevendo também cada uma destas etapas. As seções 3.2 e 3.3 dedicam-se respectivamente a unidade piloto e ao reator piloto de polimerização. A seção 3.4, apresenta os procedimentos experimentais, e está dividida em três sub-seções. A sub-seção 3.4.1 apresenta os reagentes utilizados nos experimentos, relevando algumas de suas características e propriedades. Na sub-seção 3.4.2 são apresentadas a formulação básica e as variações realizadas a respeito desta formulação e que correspondem a cada uma das cinco etapas experimentais realizadas, onde procurou-se avaliar o efeito dos surfactantes dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) e dodecil sulfato de sódio (DSS), e do agente de suspensão fosfato tricálcico (TCP) sobre a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno produzido, mais especificamente sobre a minimização da faixa com diâmetros inferiores a 400 μ m. A seção 3.5 finaliza este capítulo apresentando alguns procedimentos experimentais complementares.

3.2 Descrição da Unidade Piloto

A unidade piloto utilizada na parte experimental dessa dissertação está instalada junto à planta de polimerização de estireno da Termotécnica Ltda em Joinville, Santa Catarina. A Figura 3.1 mostra a unidade piloto de polimerização. Nela aparecem o reator e alguns periféricos. A Figura 3.2 mostra o esquema de funcionamento da unidade.



Figura 3.1 – Unidade piloto de polimerização.

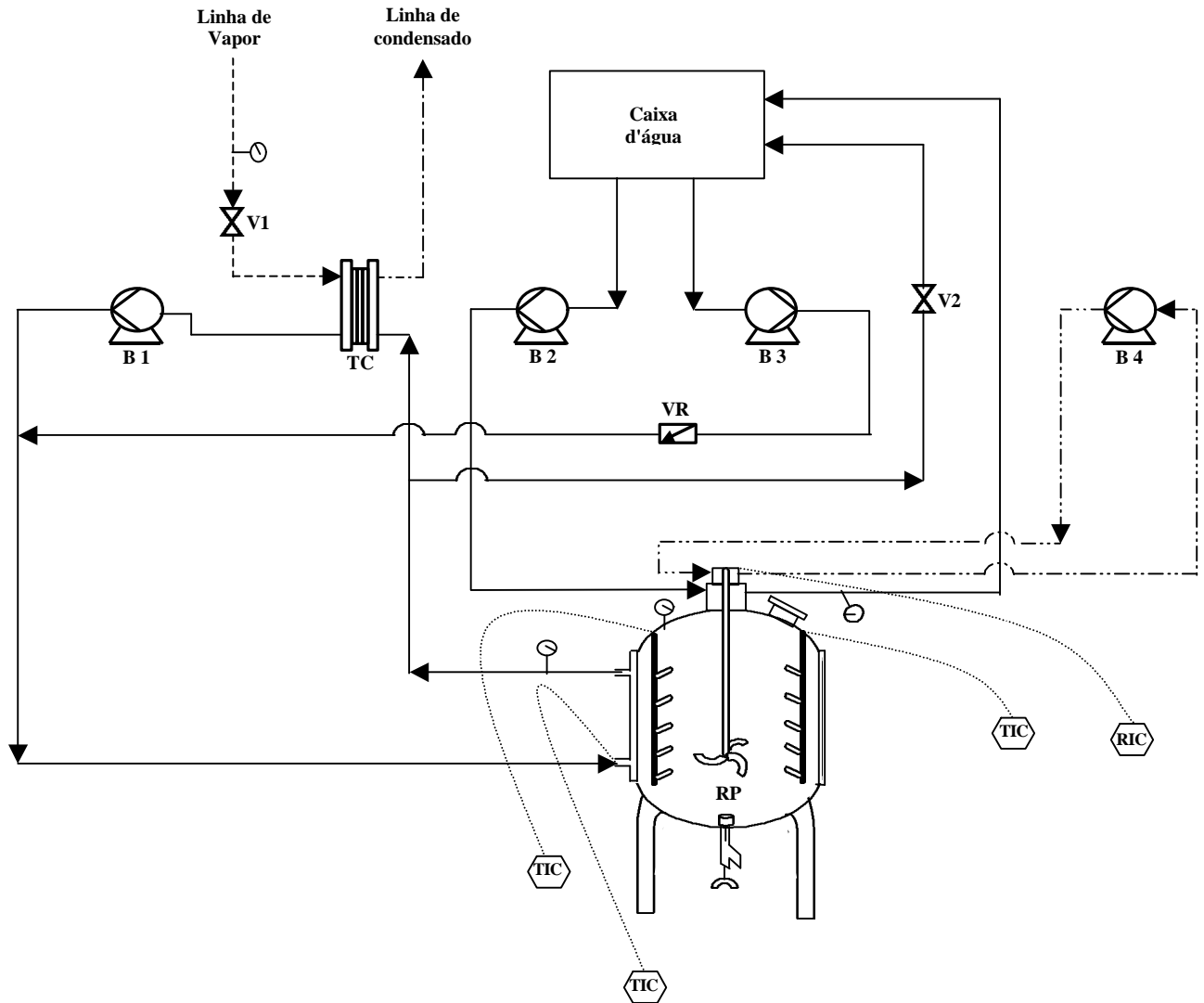


Figura 3.2 - Esquema representativo da unidade piloto de polimerização.

Tabela 3.1 - Legenda para equipamentos constantes na unidade piloto de polimerização.

Legenda	
B1 – Bomba de aquecimento	TIC – Controle e indicação de temperatura
B2 – Bomba do selo	RIC – Controle e indicação de rotação
B3 – Bomba de resfriamento	RP – Reator piloto
B4 – Bomba do motor hidráulico	----- Linha de vapor
TC – Trocador de calor à placas	- - - - - Linha de condensado
VR – Válvula de retenção	————— Linha de água
V1 – Válvula globo	- · - · - · - Linha de óleo
V2 – Válvula globo	·········· Conexão TIC e RIC

Como mostrado na Figura 3.2 a bomba de aquecimento B1 – bomba com duplo pistão, marca Indec, vazão de 2000 kg/h - conectada a entrada da camisa do reator e ao trocador de calor à placas TC – marca APV do Brasil indústria e Comércio Ltda., projetado para condensar todo o vapor alimentado até uma pressão de 8 Kgf/cm² e vazão de água de 2000 Kg/h - recircula a água na camisa do reator. Abrindo-se a válvula V1 – válvula globo 1 ½, marca Worcester – inicia-se o aquecimento do reator.

A válvula V2 – válvula globo ½, marca Worcester - faz a conexão entre a tubulação de água da saída da camisa do reator e a caixa d'água. Quando a válvula V2 é aberta retira-se água quente da camisa do reator. Automaticamente a válvula de retenção VR, quando a bomba de resfriamento B3 – bomba centrífuga, marca Darka, vazão de 20000 kg/h e pressão de trabalho 6 kgf/cm² – está ligada, repõe água fria na camisa.

A bomba do selo B2 – bomba centrífuga de alta pressão, marca Scheneider, vazão de 10000-15000 m³/h – conectada a caixa d'água e ao selo mecânico do reator, tem as finalidades de evitar a despressurização do reator pelo eixo do sistema de agitação, e refrigerar este mesmo sistema.

A bomba do motor hidráulico B4 – bomba de alta pressão 20-86 bar, marca Rexroth – acoplada a um variador de pressão, através de fluxo contínuo de óleo pelo motor hidráulico do sistema de agitação, aciona e mantém a agitação necessária com faixa de rotação entre 30 e 400 rpm.

Um manômetro tipo reto – marca Record, 0-10 Kgf/cm² – instalado na saída da camisa do reator é utilizado para medir a pressão interna da camisa, e que não deve ultrapassar 6 kgf/cm² (pressão de trabalho). Quando a pressão de trabalho for ultrapassada, retira-se água quente da camisa através da abertura da válvula V2.

As medidas de temperatura do meio reacional são realizadas por dois sensores tipo Pt100, marca Ecil, instalados no interior dos *baffles* do reator. O sinal é enviado para um indicador digital de temperatura no painel de controle (TIC)_s.

Um Pt100, marca Ecil, é utilizado para verificação de temperatura na entrada da camisa do reator. O sinal é enviado para um indicador digital de temperatura no painel de controle (TIC).

A frequência de agitação é monitorada por um sensor indutivo. O sinal é enviado para um tacômetro localizado no painel de controle (RIC).

3.3 Descrição do Reator Piloto

As reações foram realizadas em um reator de aço inox, encamisado, com volume de 250 litros, diâmetro de 0,60 m, e altura de lâmina 0,9 m. O sistema de agitação é composto por dois *baffles* e um impelidor. Cada *baffle* é constituído por um conjunto de 5 quebra ondas, com uma relação $\frac{d}{D}$ igual a $\frac{1}{5}$, onde D é o diâmetro do reator e d o comprimento dos quebra ondas. Os dois *baffles* estão dispostos de tal maneira que o ângulo formado entre eles é de 180° . O impelidor usado é do tipo lâmina curvada com diâmetro e largura de 0,3m e 0,07m respectivamente. A frequência de agitação pode ser ajustada pelo variador de pressão – acoplado à bomba B4 – descrito em 3.2.

3.4 Procedimentos Experimentais

3.4.1 Materiais

Monômero de estireno sem destilação de inibidor t-butilcatecol (12 ppm), com pureza superior a 99,60% (Norma ASTM D5135), produzido e fornecido pela Companhia Brasileira de Estireno (CBE) foi utilizado.

Os iniciadores peróxido de dibenzoila (75% de oxigênio ativo, 25% água) com tempo de meia vida ($t_{1/2}$) a 90°C de 75 minutos e perbenzoato de t-butila com $t_{1/2}$ a 120°C de 70 minutos foram fornecidos pela Elf Atochem Chemicals.

Surfactantes aniônicos dodecil sulfato de sódio (96% matéria ativa) e dodecil benzeno sulfonato de sódio (96% matéria ativa), fornecidos por Stepan Company.

Agente de suspensão fosfato tricálcico (TCP), grau alimentício, com diâmetro médio de partículas $3,4\ \mu\text{m}$, fornecido por Chemische Fabrik Budenheim.

Água desmineralizada com pH entre 6,0 e 7,5 e condutividade inferior a $2,0\ \mu\text{S}$, obtida junto a unidade de polimerização.

3.4.2 Procedimentos de Polimerização

Com o equipamento descrito nas seções 3.2 e 3.3, poliestireno foi produzido via polimerização em suspensão de acordo com formulação padrão apresentada na Tabela 3.2, onde X e Y representam respectivamente a concentração percentual de surfactante e TCP utilizadas nos experimentos. Todas as concentrações percentuais apresentadas nesta tabela baseiam-se na massa de estireno.

Tabela 3.2 - Formulação padrão de polimerização: DBPO, peróxido de dibenzoíla; TBPB, perbenzoato de t-butila; TCP, fosfato tricálcico; X, concentração percentual de surfactante baseada na massa de estireno; Y, concentração percentual de TCP baseada na massa de estireno.

Componente	Quantidade
Água	105,0 kg
Surfactante	X (%)
TCP	Y (%)
Estireno	112,0 kg
DBPO	0,450 (%)
TBPB	0,110 (%)

Após o carregamento de todos os reagentes no reator piloto de polimerização – a menos das quarta e quinta etapas onde o surfactante foi adicionado de acordo com a conversão do monômero, processo caracterizado como semi-contínuo, (El – Aasser & Sudol, 1997) – a mistura foi aquecida e polimerizada por um período de cinco horas a temperatura de 90 °C. Em todas os experimentos a frequência de agitação foi mantida constante em 150 rpm. O *holdup* (ϕ) – fração volumétrica de estireno – também permaneceu com valor constante de $\phi = 0,54$.

Seguindo os procedimentos de polimerização acima descritos, e com a formulação padrão baseada na Tabela 3.2, foram realizados cinco etapas de experimentos.

Na primeira etapa foram realizados dois experimentos (reações) utilizando-se o surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) em concentrações de 0,0044 e 0,0023%. A concentração de TCP, para os dois experimentos, manteve-se fixa em 0,178%. A Tabela 3.3 ilustra estes dados.

Tabela 3.3 - Concentrações de dodecil benzeno sulfonato de sódio e TCP utilizadas na primeira etapa de experimentos.

Reação	DBSS (%)	TCP (%)
1	0,0044	0,178
2	0,0023	0,178

Na segunda etapa foram realizados dois experimentos utilizando-se o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) em concentrações de 0,0044 e 0,0023%. A concentração de TCP para os dois experimentos foi fixada em 0,178%. A Tabela 3.4 ilustra estes dados.

Tabela 3.4 - Concentrações de dodecil sulfato de sódio e TCP utilizadas na segunda etapa de experimentos.

Reação	DSS (%)	TCP (%)
3	0,0044	0,178
4	0,0023	0,178

Na terceira etapa foram realizados um total de 16 experimentos para várias concentrações de surfactante dodecil sulfato de sódio e TCP. A Tabela 3.5 apresenta as respectivas concentrações de surfactante dodecil sulfato de sódio e TCP utilizadas na terceira etapa de experimentos.

Tabela 3.5 - Concentrações de dodecil sulfato de sódio e TCP utilizadas na terceira etapa de experimentos.

Reação	DSS (%)	TCP (%)
5	0,0098	0,446
6	0,0089	0,357
7	0,0062	0,357
8	0,0062	0,268
9	0,0062	0,241
10	0,0062	0,223
11	0,0044	0,357
12	0,0044	0,312
13	0,0044	0,268
14	0,0044	0,250
15	0,0044	0,223
16	0,0044	0,205
17	0,0044	0,178
18	0,0027	0,178
19	0,0027	0,152
20	0,0027	0,138

Na quarta etapa, os surfactantes dodecil sulfato de sódio e dodecil benzeno sulfonato de sódio, foram introduzidos na reação seguindo um perfil de adição, de acordo com a conversão de monômero. Os surfactantes em concentrações de 0,00026; 0,00026; 0,00044 e 0,0013% – o somatório destas concentrações correspondem aos mesmos 0,0023% utilizadas na primeira e segunda etapas – foram adicionados no instante em que as conversões eram de 19,29; 27,59; 42,04 e 49,92 % respectivamente. A conversão de monômero foi determinada seguindo os procedimentos da norma NBR 11934. A concentração de TCP utilizada em ambas reações foi de $Y = 0,178$ %. A Tabela 3.6 mostra o perfil de adição de surfactante realizado de acordo com a conversão de monômero.

Tabela 3.6 - Perfil de adição de surfactantes dodecil sulfato de sódio e dodecil benzeno sulfonato de sódio de acordo com a conversão de monômero realizado na quarta etapa de experimentos.

Conversão (%)	Reação 21		Reação 22	
	DSS (%)	TCP (%)	DBSS (%)	TCP (%)
0,00	-	0,178	-	0,178
19,29	0,00026	-	0,00026	-
27,59	0,00026	-	0,00026	-
42,04	0,00044	-	0,00044	-
49,92	0,0013	-	0,0013	-

Finalmente na quinta etapa realiza-se o mesmo perfil de adição de surfactante dodecil sulfato de sódio realizado na etapa anterior para diferentes concentrações de agente de suspensão (TCP). As concentrações de TCP para as reações 23 e 24 apresentaram valores de 0,116 e 0,134 % respectivamente. A Tabela 3.7 ilustra os dados para esta situação.

Tabela 3.7 - Perfil de adição de surfactante dodecil sulfato de sódio de acordo com a conversão de monômero realizados na quinta etapa de experimentos.

Conversão (%)	Reação 23		Reação 24	
	DSS (%)	TCP (%)	DSS (%)	TCP (%)
0,00	-	0,116	-	0,134
19,29	0,00026	-	0,00026	-
27,59	0,00026	-	0,00026	-
42,04	0,00044	-	0,00044	-
49,92	0,0013	-	0,0013	-

Ao final de cada reação uma amostra de aproximadamente 200,0 g de pérolas de poliestireno foi retirada para análise da distribuição de tamanho das partículas. O restante do poliestireno foi transferido para os reatores industriais onde procedeu-se a pentanização e a conversão do monômero residual, que neste momento era de aproximadamente 5%.

3.5 Procedimentos Experimentais Complementares

3.5.1 Determinação da Distribuição de Tamanho das Partículas do Poliestireno

Objetivo:

O objetivo deste método é a determinação da distribuição de tamanho das partículas do poliestireno produzido.

Equipamento:

- Conjunto de peneiras com dispositivo vibratório, marca Produtest, dispostas verticalmente e com as seguintes malhas em microns: 2500, 1300, 1000, 700, 500, 400, 350, 300, 200, prato;
- Bomba de vácuo, kitassato, funil e filtro de papel;
- Balança analítica com precisão de 0,01g;
- Equipamentos padrões de laboratório: pipetas, erlenmeyers, bequer, etc.

Procedimento:

De cada batelada produzida uma amostra de poliestireno, aproximadamente 200,0 g, é retirada para análise granulométrica. Após a secagem desta amostra, as pérolas de poliestireno são colocadas no conjunto de peneiras com abertura das malhas dispostas em ordem decrescente. O dispositivo vibratório é então acionado e o processo de classificação ocorre por um período de 15 minutos. O conteúdo retido em cada peneira é então pesado com precisão de 0,01g. Para evitar que pérolas fiquem aderidas nas malhas das peneiras um pincel é utilizado como auxiliar na remoção das mesmas. A fração mássica retida em cada peneira dividida pela massa total e multiplicada por 100 representa a percentagem em peso de cada fração, conforme a Equação (3.1) mostrada abaixo:

$$Malha Z = \frac{M_z}{M_t} \times 100 \quad (3.1)$$

onde: Malha Z = % mássica das pérolas retidas na malha Z;

M_z = massa das pérolas retidas na malha Z;

M_t = massa total das pérolas.

3.5.2 Determinação de Monômero de Estireno Residual por Cromatografia (Norma NBR 11934).

Objetivo:

O objetivo deste método é a determinação da conversão de monômero durante a polimerização.

Equipamento:

- Cromatógrafo Thermo Quest – CE Instruments, modelo Trace GC 2000 Series;
- Coluna empacotada, modelo CG 2444, suporte Chromosorb PWAW, fase 15% FFAP, diâmetro 1/8”, comprimento 15 pés;
- Microseringa Hamilton, 10µl;
- Equipamentos padrões de laboratório: balança analítica, pipetas, erlenmeyer, bequer, etc.

Procedimento:

Uma amostra de 0,2 µl, previamente preparada através da diluição de 1,5 g de polímero em 50 ml de clorofórmio (PA)² e 56 µl de o-xileno (PA), foi injetada no cromatógrafo. A temperatura da coluna, detector e vaporizador apresentavam valores de 60, 160 e 140 °C respectivamente. Para combustão usou-se uma mistura de H₂ e ar sintético, ao passo que N₂, a uma vazão de 50 ml/min, foi utilizado como gás de arraste. O cálculo do valor da conversão de monômero é dado pela Equação (3.2):

$$\% \text{ Monômero residual} = \frac{A \times 3,16}{B} \quad (3.2)$$

onde: A = área do pico de monômero;

B = área do pico de etilbenzeno.

² Pureza analítica.

A Figura 3.3 apresenta um cromatograma típico para a conversão de monômero após 2 horas de polimerização (conversão de 42%). Neste cromatograma estão identificados os tempos de retenção A e B, referentes respectivamente as áreas dos picos de monômero residual e etilbenzeno.

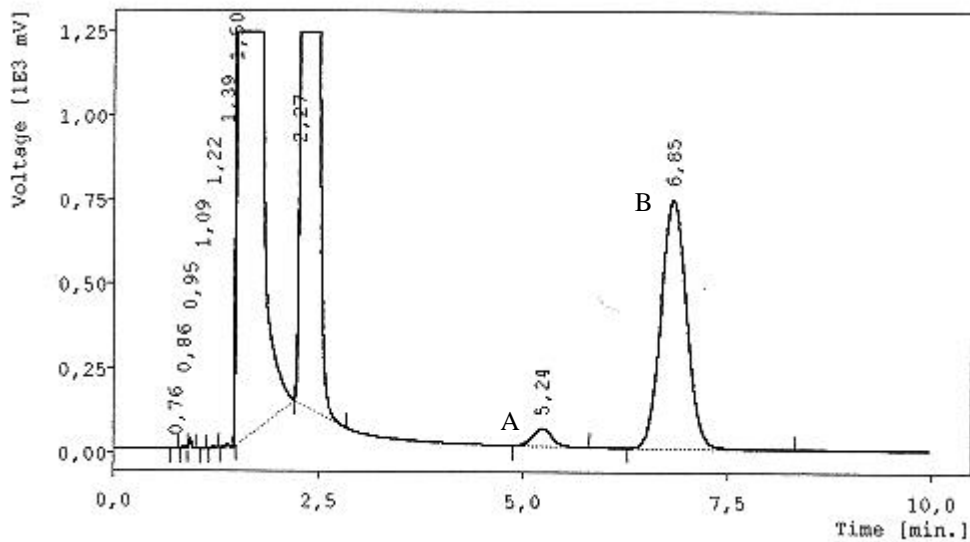


Figura 3.3 - Cromatograma típico para conversão de monômero após duas horas de polimerização: conversão de 42 %.

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM DIFUSA DA FRAÇÃO DE FINOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

4.1 Introdução

Como já colocado anteriormente, no processo de polimerização do estireno em suspensão o produto final é obtido na forma particulada, com larga faixa de distribuições de tamanhos. Estas partículas são agrupadas em frações com DTPs específicas, conforme sua aplicação final.

A reação é conduzida visando a obtenção de bateladas com distribuições granulométricas concentradas nas faixas de aplicação industrial. Porém, são produzidas também partículas fora do diâmetro desejado. Partículas com diâmetros reduzidos – abaixo de $400\mu\text{m}$, principalmente abaixo de $200\mu\text{m}$ – causam entupimento de peneiras, centrifugas, tubulações, comprometem a qualidade do produto final, etc. As partículas com diâmetros muito grandes – acima de $3000\mu\text{m}$ – provocam o surgimento do fenômeno conhecido como “olho de peixe”, que degradam as propriedades mecânicas e a aparência do produto final, além de necessitarem elevados tempos de moldagem. A fração com diâmetros grandes é produzida em menor quantidade e é facilmente separada durante o processo de classificação granulométrica. A fração de finos é particularmente problemática pelo grande volume de produção, pelo baixo valor comercial e pelas dificuldades que acrescenta aos processos posteriores de processamento.

Um modelo que permita a determinação das condições de operação que minimizem a produção de partículas fora do tamanho especificado é de grande interesse prático. A modelagem matemática da distribuição do tamanho das partículas produzidas num reator de polimerização em suspensão, baseado em princípios fundamentais, resulta num sistema de equações integro-diferenciais parciais sem solução analítica e de grande complexidade numérica. Além disso, os modelos existentes na literatura técnica especializada são incapazes de descrever corretamente situações práticas e são validados apenas para condições muito específicas, (Machado, 1997). Por outro lado, é possível reunir o conhecimento heurístico sobre o processo para formar um modelo baseado em regras difusas.

Um modelo difuso, por não necessitar de conhecimento dos processos fenomenológicos, pode ser utilizado para descrever a distribuição de tamanho das partículas de maneira bastante adequada. Neste capítulo é apresentada a aplicação da modelagem difusa para a fração de

partículas com diâmetros abaixo do desejado, os finos. O modelo foi baseado no conhecimento de especialista e apresentou boa concordância aos dados experimentais.

4.2 O Modelo Difuso

Sistemas baseados em lógica difusa, (Zadeh, 1965), são indicados para a solução de problemas onde existe a disponibilidade de conhecimento heurístico. Esta disponibilidade se manifesta em três formas: regras do tipo SE ... ENTÃO, conceitos vagos (muito, pouco, alto, baixo, etc) e limites numéricos para estes conceitos, (Mamdani, 1981). As três formas possuem igual importância para o sucesso da solução requerida e dependem, em muitos casos, da coleta do conhecimento de um especialista.

Para este sistema foram utilizados um grupo de regras e conjuntos difusos onde o mecanismo de inferência é o de Mamdani, (Mamdani, 1974). A implicação em um sistema difuso de Mamdani pode ser caracterizada por uma regra do tipo:

SE [**Premissa 1** é **Qualificação 1**] E [... é ...] Então [**Consequente** é **Qualificação**].

Para dois universos de discurso o conector lógico, ou *T-norma*, **E**, originalmente definido por (Zadeh, 1965), é representado pela Equação (4.1).

$$m_{A \wedge B}(x, y) = \min(m_A(x), m_B(y)) \quad (4.1)$$

Uma forma compacta de apresentar uma implicação difusa do tipo *Se P1 é Q1 E P2 é Q2 Então C é Q*, é mostrada na Equação (4.2);

$$R = I(T(Q_1, Q_2), Q) \quad (4.2)$$

Onde: I= implicação (Se ... Então)

T= *T-norma*.

A função de pertinência gerada pela regra *r*, e portanto a relação difusa expressa pela Equação (4.2), é determinada pela Equação (4.3).

$$m_R(P_1, P_2, C) = I(T(m_{Q_1}(P_1), m_{Q_2}(P_2)), m_Q(C)) \quad (4.3)$$

Os resultados de todas as regras devem ser compostos de forma a produzir um único resultado. Os operadores de agregação são responsáveis por esta tarefa. Como a implicação de Mamdani é baseada em uma conjunção (*T-norma*) o operador de agregação deve estar

baseado em uma disjunção (*T-conorma* ou *S-norma*). Uma *T-conorma* típica é apresentada na Equação (4.4).

$$\mathbf{m}_{A \vee B}(x, y) = \max(\mathbf{m}_A(x), \mathbf{m}_B(y)) \quad (4.4)$$

O operador de agregação definido para um sistema de Mamdani com n regras corresponde a Equação (4.5);

$$R = \bigvee_n R_n \quad (4.5)$$

Finalmente, a função de pertinência (R), obtida a partir da agregação dos resultados das regras, é convertida para um valor \hat{A}_{real} (do conjunto dos números reais), conhecido como *crisp*, através do método do Centro de Área (COA), (Harris, 1994). A forma discreta do método do centro de área é apresentada na Equação (4.6).

$$COA = \frac{\sum_{i=1}^l L_i \mathbf{m}(L_i)}{\sum_{i=1}^l \mathbf{m}(L_i)} \quad (4.6)$$

onde: l = número de partições do domínio do universo de discurso (consequente);

L_i = valores discretos do universo de discurso;

$\mathbf{m}(L_i)$ = grau de pertinência para os valores discretos L_i .

A implementação do sistema especialista difuso está baseada nas Equações 4.1 a 4.6.

Para os universos de discursos Massa de Surfactante (MS), Massa de Agente de Suspensão (MAS), Frequência de Agitação (FA), Percentual de Partículas com Diâmetros Inferiores a 200 μm (F_1) e Percentual de Partículas com Diâmetros entre 200 e 400 μm (F_2) os qualificadores das Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 foram definidos.

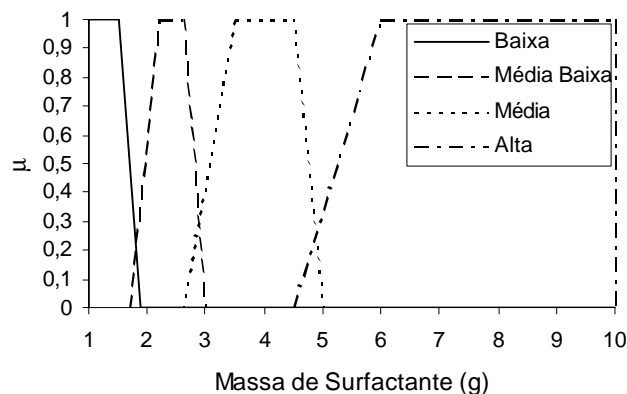


Figura 4.1 - Qualificadores para massa de surfactante (MS).

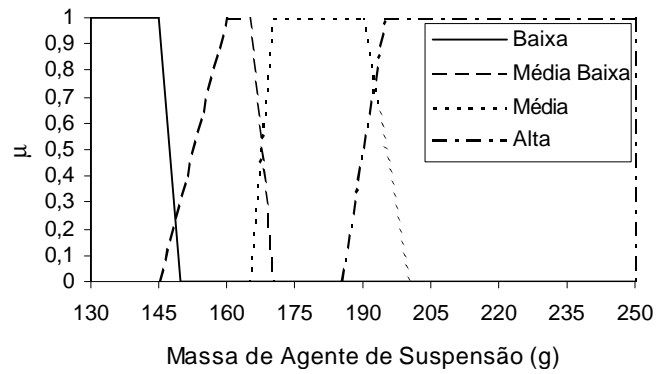


Figura 4.2 - Qualificadores para massa de agente de suspensão (MAS).

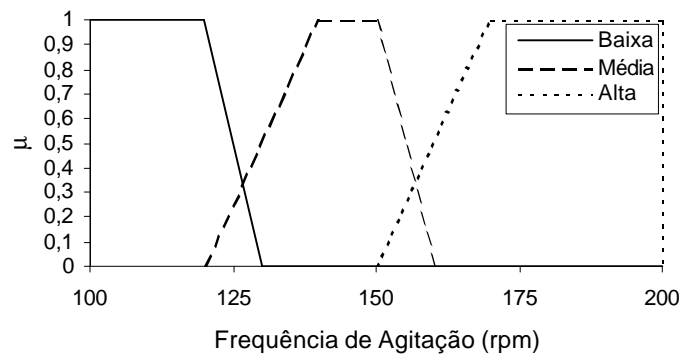


Figura 4.3 - Qualificadores para frequência de agitação (FA).

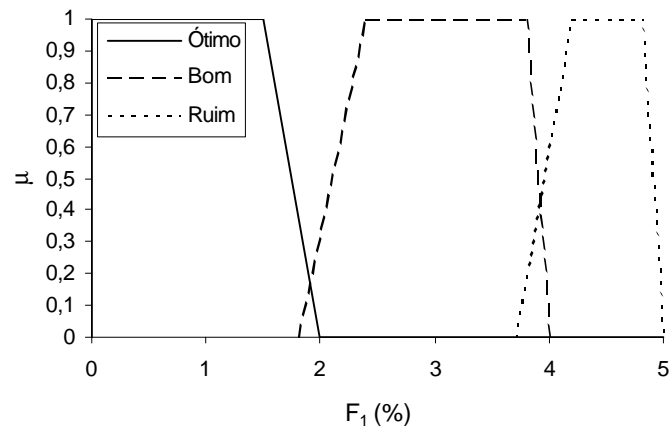


Figura 4.4 - Qualificadores para partículas com diâmetros inferiores a $200\mu\text{m}$ (F_1).

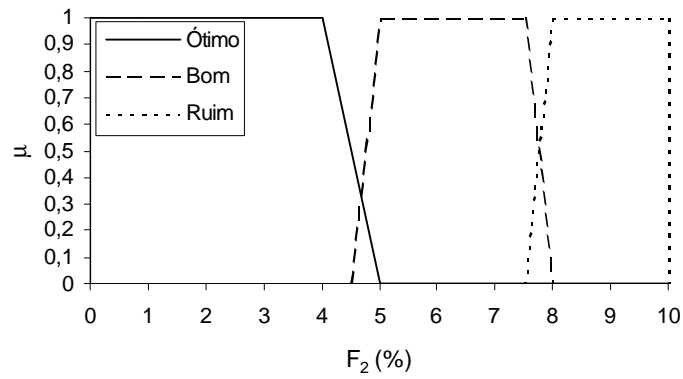


Figura 4.5 - Qualificadores para partículas com diâmetros entre 200 e 400 μ m (F_2).

Os suportes para todos os qualificadores foram definidos através de conhecimento do processo.

Através dos conjuntos das Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 foram formuladas as regras que modelam a formação de finos no processo de polimerização. Nota-se que a fração de finos está dividida em duas subfrações, F_1 e F_2 . As 48 regras resultantes são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Regras difusas: MS, massa de surfactante; MAS, massa de agente de suspensão; FA, frequência de agitação; F₁, partículas com diâmetros inferiores a 200µm; F₂, partículas com diâmetros entre 200 e 400 µm; B, baixa; MB, média-baixa; M, média; A, alta; O, ótimo; R, ruim.

Regra	MS	MAS	FA	F1	F2	Regra	MS	MAS	FA	F1	F2
1	B	B	B	R	R	25	M	B	B	R	R
2	B	B	M	R	R	26	M	B	M	R	R
3	B	B	A	R	R	27	M	B	A	R	R
4	B	MB	B	R	R	28	M	MB	B	Bom	Bom
5	B	MB	M	O	O	29	M	MB	M	Bom	R
6	B	MB	A	O	O	30	M	MB	A	Bom	R
7	B	M	B	O	Bom	31	M	M	B	Bom	R
8	B	M	M	O	R	32	M	M	M	R	R
9	B	M	A	O	R	33	M	M	A	R	R
10	B	A	B	Bom	Bom	34	M	A	B	R	R
11	B	A	M	Bom	R	35	M	A	M	R	R
12	B	A	A	R	R	36	M	A	A	R	R
13	MB	B	B	R	R	37	A	B	B	R	R
14	MB	B	M	R	R	38	A	B	M	R	R
15	MB	B	A	R	R	39	A	B	A	R	R
16	MB	MB	B	O	O	40	A	MB	B	R	R
17	MB	MB	M	O	Bom	41	A	MB	M	R	R
18	MB	MB	A	O	R	42	A	MB	A	R	R
19	MB	M	B	O	Bom	43	A	M	B	R	R
20	MB	M	M	O	Bom	44	A	M	M	R	R
21	MB	M	A	O	R	45	A	M	A	R	R
22	MB	A	B	Bom	R	46	A	A	B	R	R
23	MB	A	M	Bom	R	47	A	A	M	R	R
24	MB	A	A	Bom	R	48	A	A	A	R	R

Da mesma forma que para os qualificadores, as regras foram definidas através do conhecimento de um especialista.

Mais informações sobre a formação de sistemas difusos podem ser encontrados em Cancelier *et al.* (1999) e Jager (1995).

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo dedica-se integralmente a exposição dos resultados experimentais e a sua discussão, apresentando também os dados obtidos através das simulações realizadas com a modelagem difusa. A seção 5.1 apresenta os resultados das cinco etapas experimentais onde procurou-se avaliar o efeito dos surfactantes (DBSS e DSS) e do agente de suspensão (TCP), sobre a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno, mais especificamente sobre a faixa com diâmetros de partículas inferiores a $400\mu\text{m}$ (finos). Na seção 5.2 são apresentados os resultados da modelagem difusa juntamente com sua validação experimental.

5.1 Resultados das Reações

Inicialmente foram realizadas duas reações com o surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio. As reações 1 e 2 foram realizadas com concentrações de 0,0044 e 0,0023 % respectivamente. Desta forma procurou-se avaliar a influência da concentração do surfactante sobre a distribuição de tamanho das partículas. A Tabela 5.1 apresenta a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno para as reações 1 e 2. A Figura 5.1 apresenta o histograma referente às DTP_s para ambas reações.

Tabela 5.1 - Distribuição de tamanho das partículas para as reações 1 e 2.

Malha (μm)	PS (%)	
	Reação 1	Reação 2
Prato	4,66	3,78
200	2,16	3,85
300	1,35	3,39
350	2,28	2,93
400	4,07	13,00
500	14,04	39,01
700	58,00	31,44
1000	12,79	0,88
1300	0,65	1,07
2500	0,00	0,65

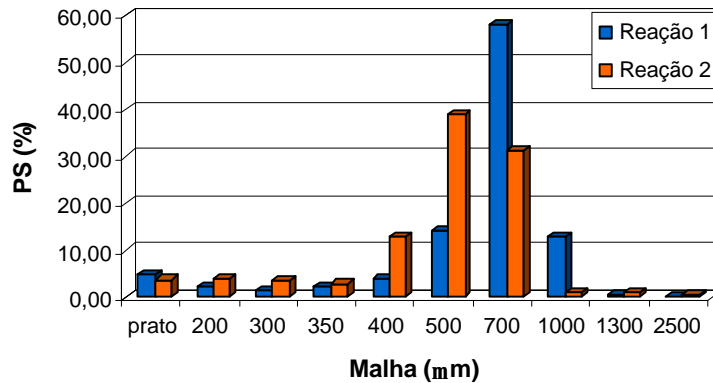


Figura 5.1 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 1: [DBSS] = 0,0044% e reação 2: [DBSS] = 0,0023%.

Analisando-se o histograma da Figura 5.1, observa-se que ambas reações produziram DTP_s predominantes diferentes. A reação 1, apresentando espectro granulométrico predominante de $700\mu\text{m}$, gerou 10,45% de finos. Já a reação 2, apresentando espectro granulométrico predominante de $500\mu\text{m}$, gerou 13,95% de finos. Observa-se ainda que apesar da reação 2 ter gerado um maior percentual de finos, sua sub-fração prato – partículas com diâmetros inferiores a $200\mu\text{m}$ e computada junto aos finos – foi inferior a correspondente sub-fração da reação 1. Cabe ressaltar que a sub-fração “prato”, devido a sua grande área superficial, é altamente crítica aos processos de centrifugação e classificação granulométrica.

Segundo Deslandes (1987), durante a reação de polimerização do estireno em suspensão, o TCP é responsável pela formação de um filme em torno das pérolas de polímero. Este filme divide-se em duas camadas. Partículas de TCP uniformemente distribuídas e densamente compactadas em torno das pérolas de polímero compõe a primeira camada. A segunda camada, mais espessa e composta por partículas de TCP de vários tamanhos, não recobrem uniformemente as pérolas criando espaços vazios os quais serão preenchidos com água ou monômero durante a reação. Consequentemente, esta camada representa uma região desordenada onde monômero e iniciador podem acumular-se polimerizando independentemente do resto da pérola. Pequenas pérolas de polímero com diâmetros variando entre $0,5$ e $2,0\mu\text{m}$ são formadas nestes espaços. Além do mais, estas pequenas pérolas também estão envolvidas com TCP e portanto estabilizadas.

De acordo com Brooks (1990) e Church & Shinnar (1961), os pós inorgânicos, quando em suspensão, são umedecidos pela água. Assim, quando duas gotas de monômero se aproximam uma da outra, a coalescência pode ser evitada pelas partículas do pó que se encontram na interface. Para evitar a aglomeração destes pós costuma-se adicionar surfactantes. Concentrações muito baixas, geralmente inferiores a concentração micelar crítica (CMC), podem promover a fina dispersão do pó insolúvel, sem alterações significativas na tensão superficial da água.

Como as reações 1 e 2 foram realizadas nas mesmas concentrações de TCP, pode-se explicar o fato da reação 2 ter apresentado menores percentuais para a sub-fração prato baseando-se no mecanismo de atuação do surfactante proposto por Brooks (1990) e Church & Shinnar (1961). Portanto, para um mesmo surfactante, reações com menores concentrações de surfactante – reação 2 – promoverão de maneira menos agressiva a dispersão do pó inorgânico (TCP), conseqüentemente gerando uma menor área superficial de recobrimento, o que implica em menores percentuais de pérolas com diâmetros reduzidos.

No entanto, Ballova *et al.* (1995), sugerem limites para as concentrações de surfactantes a serem utilizadas. Estes limites, diretamente associados às DTP_s das reações, devem situar-se entre 0,001 e 0,02% baseados na massa de estireno. Por exemplo, concentrações menores que 0,001% provocam pesada aderência de material polimerizado nas paredes, *baffles* e agitador do reator, favorecendo o aparecimento de zonas mortas com possíveis perdas de suspensão. Se por outro lado as concentrações de surfactante excederem 0,02% o resultado será a deterioração da DTP, com aumento da fração de finos, mais preferencialmente a sub-fração prato, e possível aglomeração do agente de suspensão (TCP) devido à trocas de sinais na carga do mesmo.

Desse modo a explanação de Ballova *et al.* (1995) sugere que além dos mecanismos propostos por (Brooks, 1990 e Church & Shinnar, 1961), existe ainda um terceiro mecanismo atuando na composição do sistema estabilizante: uma pequena formação micelar atuando eletrostaticamente na prevenção da coalescência das pérolas de EPS, principalmente nos estágios mais avançados da polimerização, aproximadamente entre 45 e 50% de conversão, no caso do estireno. Assim na avaliação das DTP_s geradas, estes três mecanismos – ação do TCP, dispersão do TCP pelo surfactante, e formação de micelas – devem ser considerados. Informações adicionais sobre formação micelar podem ser encontradas em Piirma (1992); Wasan, Ginn & Shah (1988); Lucassen-Reynders (1981) e Lovell & El-Aasser (1997).

Na segunda etapa foram realizadas duas reações com o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio em concentrações idênticas a da primeira etapa, respectivamente 0,0044 e 0,0023 %. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de se criar um parâmetro de comparação para as DTP_s geradas entre ambos surfactantes. A Tabela 5.2 apresenta a distribuição de tamanho das partículas para o poliestireno produzido nas reações 3 e 4. A Figura 5.2 apresenta o histograma referente às DTP_s para ambas reações.

Tabela 5.2 - Distribuição de tamanho das partículas para as reações 3 e 4.

Malha (μm)	PS (%)	
	Reação 3	Reação 4
Prato	3,20	1,90
200	1,23	0,72
300	1,13	0,95
350	1,17	1,66
400	2,70	11,58
500	7,68	34,76
700	49,04	45,41
1000	29,49	1,46
1300	4,36	1,38
2500	0,00	0,18

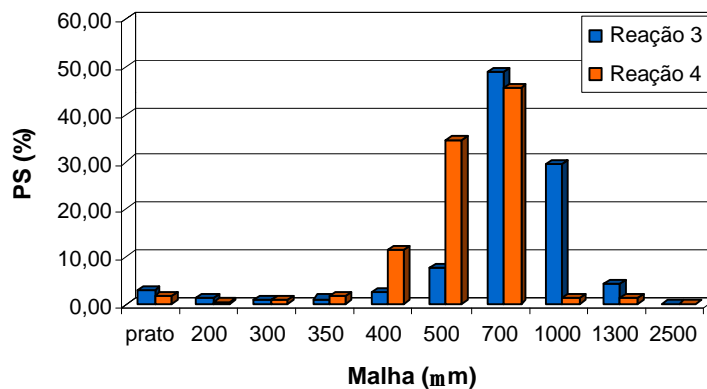


Figura 5.2 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 3: [DSS] = 0,0044% e reação 4: [DSS] = 0,0023%.

No histograma da Figura 5.2, observa-se que ambas reações forneceram DTP_s com espectro granulométrico predominante semelhantes. A reação 3, apresentando para a fração 700 μm um valor de 49,04%, gerou 6,73% de finos. Já a reação 4, apresentando para a fração 700 μm um valor de 45,41%, gerou 5,23% de finos. Nota-se também que apesar da reação 3 apresentar uma maior tendência no sentido da geração de pérolas com diâmetros maiores (29,49% contra 1,46% para a fração 1000 μm), sua sub-fração prato forneceu maiores valores do que a correspondente sub-fração para a reação 4. A sub-fração prato para as reações 3 e 4 apresentaram valores de 3,20 e 1,90 respectivamente.

A Figura 5.3 confronta as DTP_s das reações 1 e 3, realizadas respectivamente com os surfactantes DBSS e DSS em concentrações de 0,0044%, e a Figura 5.4 confronta as DTP_s das reações 2 e 4, realizadas respectivamente com os surfactantes DBSS e DSS em concentrações de 0,0023%.

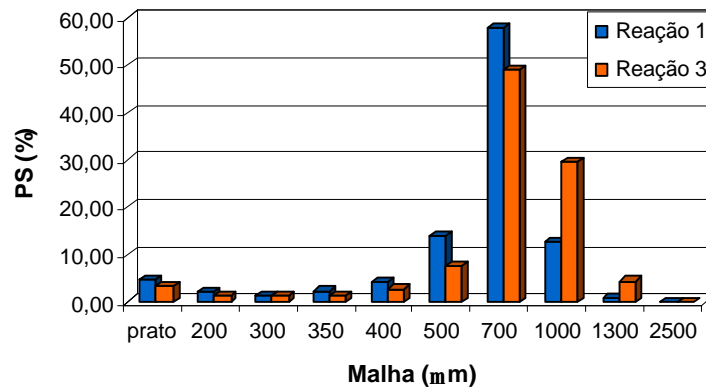


Figura 5.3 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 1: [DBSS] = 0,0044% e reação 3: [DSS] = 0,0044%.

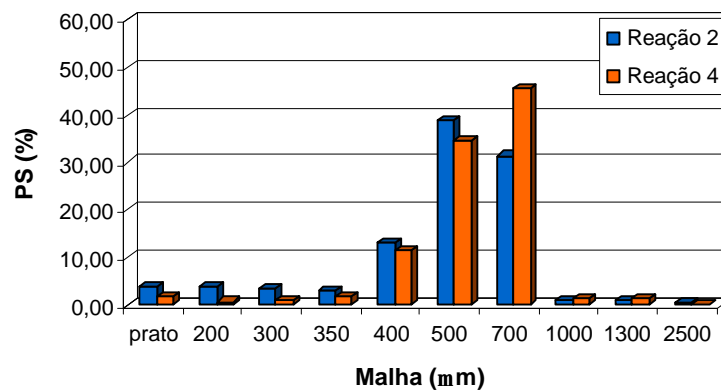


Figura 5.4 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 2: [DBSS] = 0,0023% e reação 4: [DSS] = 0,0023%.

Analisando-se os histogramas das Figuras 5.3 e 5.4 observa-se que as reações realizadas com o surfactante DSS foram as que produziram DTP_s com menores percentuais de finos. Em concentrações de 0,0044%, o surfactante DSS gerou para a fração finos e para a sub-fração prato valores de 6,73% e 3,20% respectivamente. Já o surfactante DBSS na mesma concentração gerou respectivamente valores de 10,45% e 4,66%. Em concentrações de 0,0023%, o surfactante DSS gerou para a fração finos e para a sub-fração prato valores de 5,23% e 1,90%, ao passo que o surfactante DBSS na mesma concentração gerou valores de 13,95% e 3,78%.

Segundo Klein & Daniels (1997), polimerizações em emulsão utilizam concentrações de surfactante situadas na faixa entre 1 a 6% baseados na massa de monômero(s), fornecendo DTP_s predominantes com diâmetros abaixo de 10µm. Além disso fatores como, evolução e distribuição de tamanho das partículas, desenvolvimento e distribuição de pesos moleculares, e perfis da taxa de polimerização durante o curso da reação, são diretamente influenciados por parâmetros da reação como *holdup*, tipo de monômero(s), tipo e concentração de surfactantes e iniciadores, curvas de pressão e temperatura, etc.

Mesmo não se utilizando, para nenhum experimento, concentrações de surfactante superiores a 0,01%, o aparecimento da sub-fração prato, sugere que uma pequena parcela da polimerização ocorre segundo um mecanismo de emulsão. Além disso, a composição dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos do surfactante, exercem considerável influência sobre as DTP_s geradas, (Klein & Daniels, 1997).

Em vista das reações realizadas com o surfactante dodecil sulfato de sódio (DSS) terem apresentado DTP_s com percentuais de finos inferiores às reações realizadas com o surfactante DBSS, optou-se por realizar uma série de experimentos (16) utilizando-se somente o surfactante DSS. As concentrações de DSS e TCP constam na terceira etapa de experimentos, sub-seção 3.4.2, capítulo 3. A Tabela 5.3 apresenta a distribuição de tamanho das partículas para o poliestireno produzido nestas reações. As Figuras 5.5 a 5.20 apresentam os histogramas referentes às DTP_s para as respectivas reações.

Tabela 5.3 - Distribuição de tamanho das partículas para as reações 5 a 20.

Malha (μm)	PS (%)															
	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19	R20
Prato	5,10	4,82	4,27	4,10	3,98	3,95	4,79	3,57	3,48	3,32	3,27	3,17	3,07	2,93	2,51	1,80
200	0,14	1,21	4,30	2,21	1,33	0,59	12,07	5,65	4,43	3,07	3,56	3,78	0,96	3,79	0,75	0,97
300	0,30	1,71	6,79	3,81	2,03	1,34	19,47	6,82	4,96	3,10	3,59	3,88	1,45	6,38	0,17	1,67
350	0,72	1,12	4,03	2,42	1,51	1,13	13,72	4,96	2,53	2,29	2,57	2,60	0,88	5,83	2,90	1,92
400	2,71	3,81	13,23	6,62	3,83	3,19	15,82	20,53	10,87	8,83	6,63	7,08	2,84	21,78	2,49	8,59
500	5,12	9,13	52,77	28,22	12,37	6,33	32,12	41,69	36,41	32,26	31,26	28,32	8,52	39,51	9,05	29,80
700	37,12	35,85	13,99	49,64	58,41	45,57	1,44	15,58	35,81	44,80	46,35	48,15	52,59	14,73	42,98	41,90
1000	37,51	37,52	0,49	1,87	14,27	33,15	0,17	0,50	0,73	1,27	1,24	1,73	23,97	1,68	26,78	4,04
1300	11,28	4,83	0,13	1,08	1,98	4,75	0,17	0,58	0,71	1,03	1,14	1,08	5,14	3,00	12,14	6,36
2500	0,00	0,00	0,00	0,03	0,29	0,00	0,23	0,12	0,07	0,03	0,39	0,21	0,58	0,37	0,23	2,95

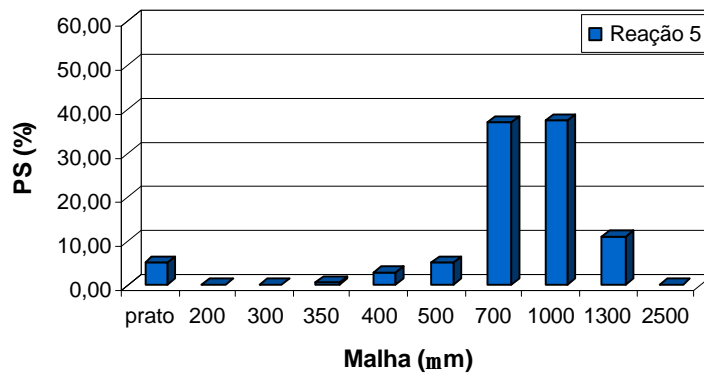


Figura 5.5 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 5: $[\text{DSS}] = 0,0098\%$ e $[\text{TCP}] = 0,446\%$.

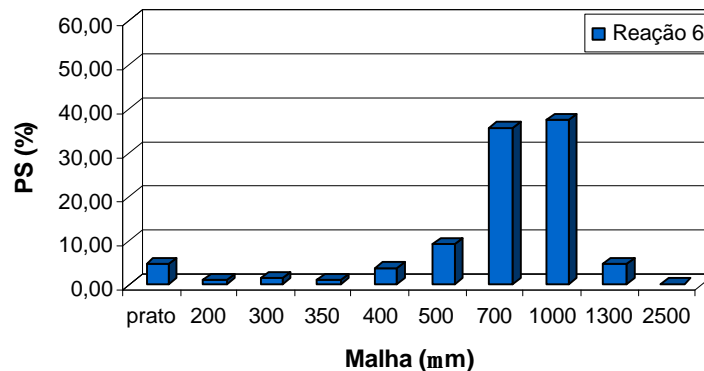


Figura 5.6 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 6: $[\text{DSS}] = 0,0089\%$ e $[\text{TCP}] = 0,357\%$.

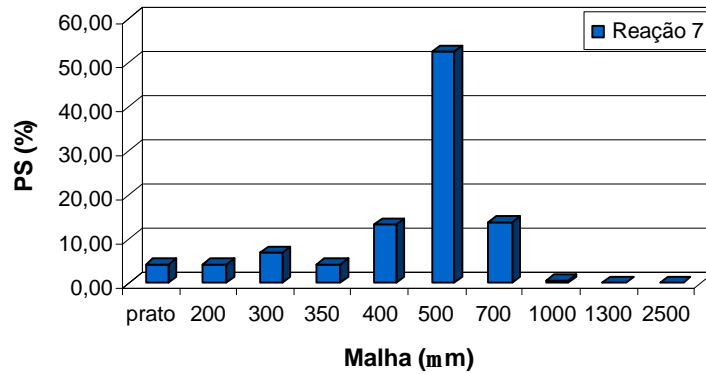


Figura 5.7 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 7: $[DSS] = 0,0062\%$ e $[TCP] = 0,357\%$.

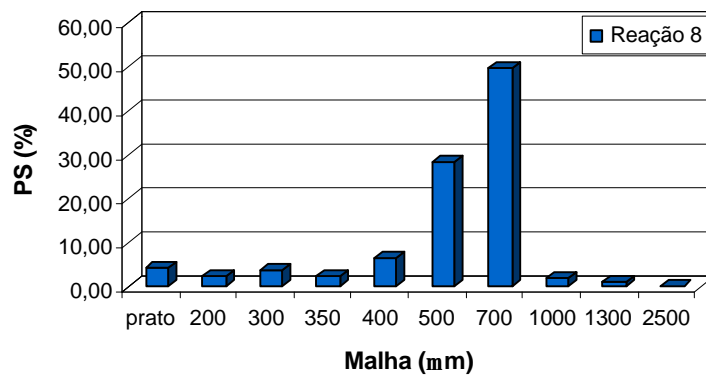


Figura 5.8 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 8: $[DSS] = 0,0062\%$ e $[TCP] = 0,268\%$.

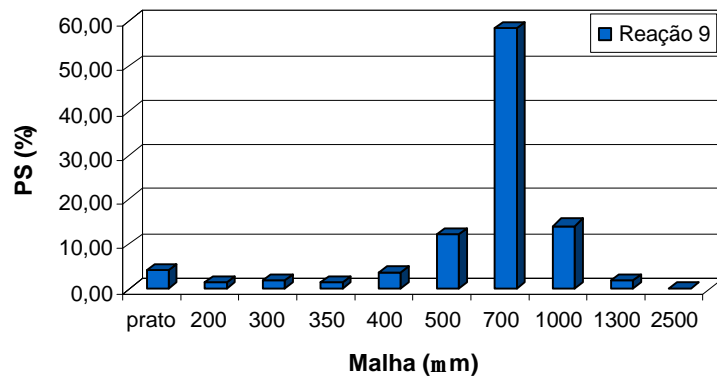


Figura 5.9 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 9: $[DSS] = 0,0062\%$ e $[TCP] = 0,241\%$.

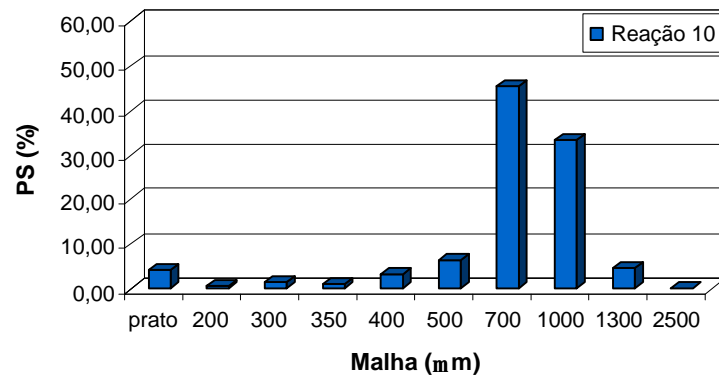


Figura 5.10 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 10: [DSS] = 0,0062% e [TCP] = 0,223%.

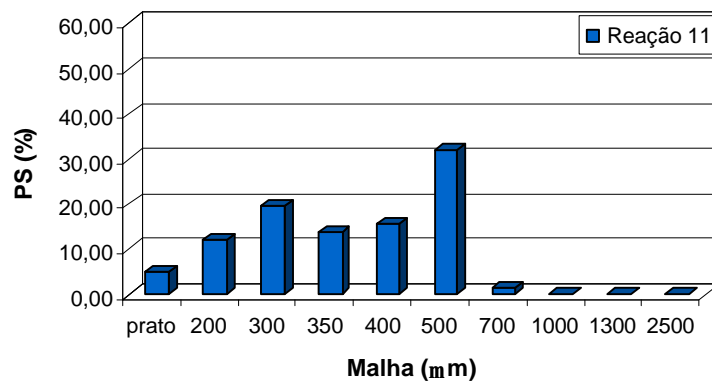


Figura 5.11 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 11: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,357%.

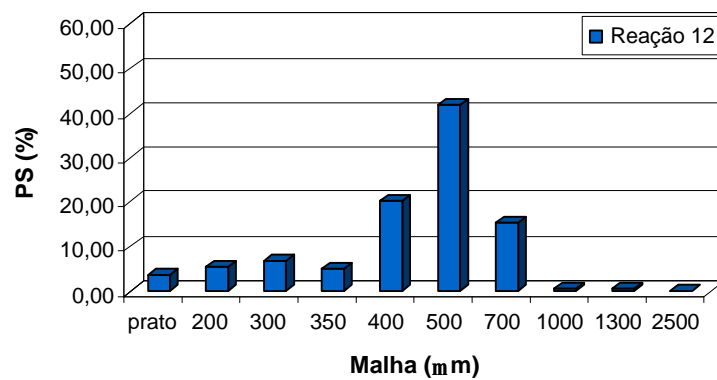


Figura 5.12 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 12: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,312%.

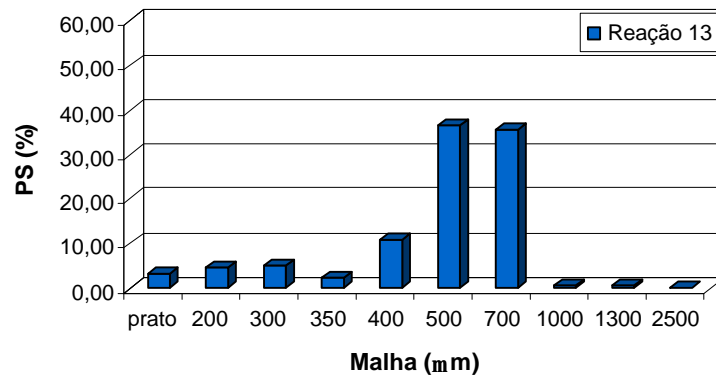


Figura 5.13 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 13: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,268%.

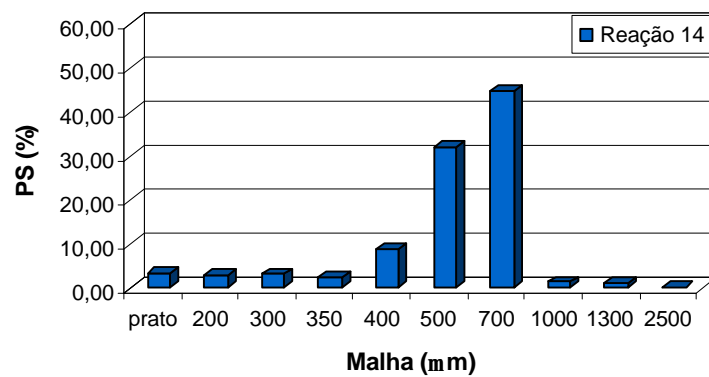


Figura 5.14 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 14: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,250%.

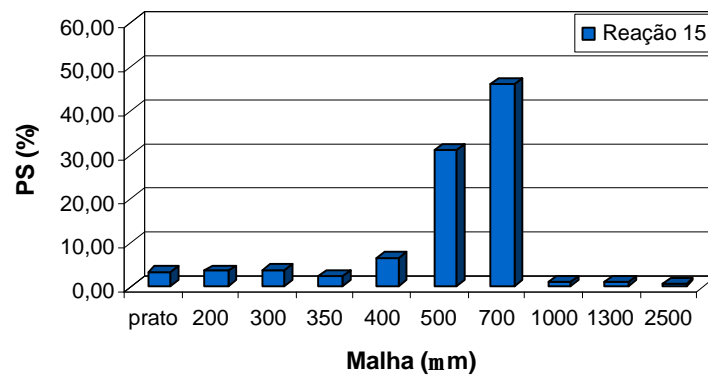


Figura 5.15 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 15: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,223%.

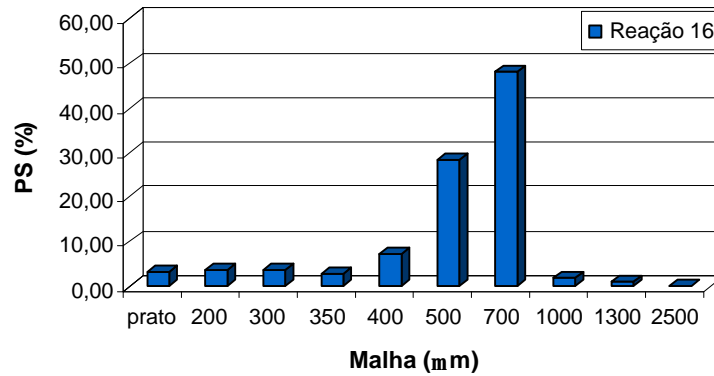


Figura 5.16 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 16: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,205%.

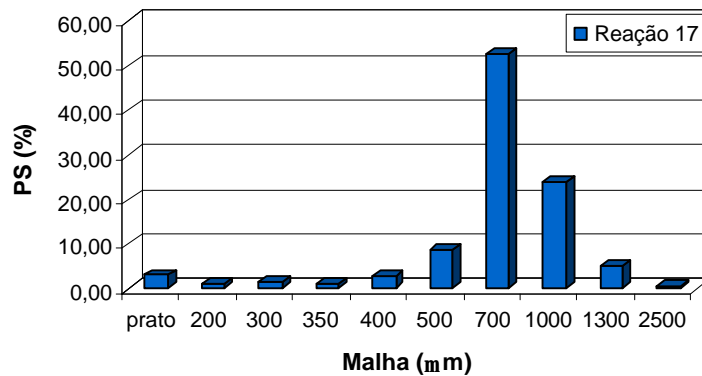


Figura 5.17 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 17: [DSS] = 0,0044% e [TCP] = 0,178%.

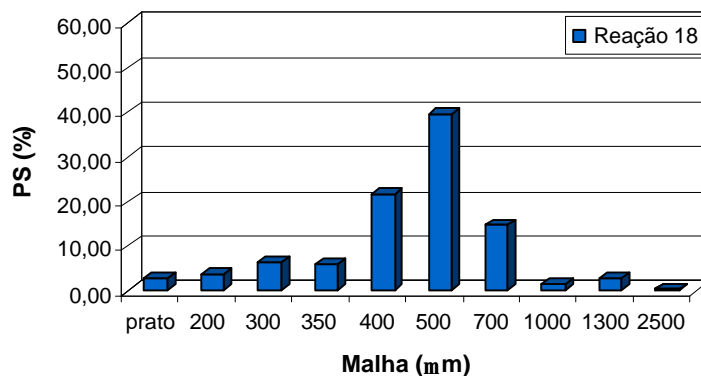


Figura 5.18 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 18: [DSS] = 0,0027% e [TCP] = 0,178%.

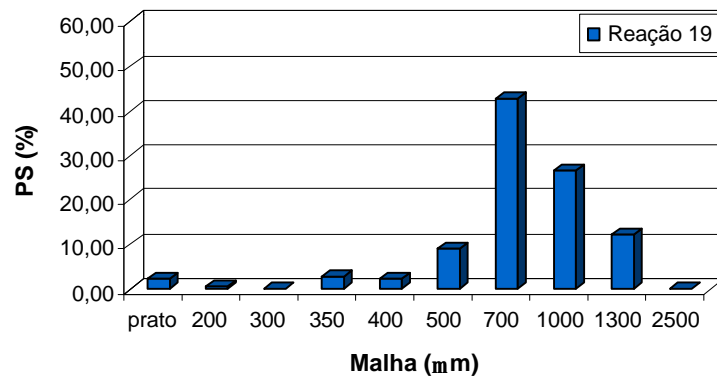


Figura 5.19 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 19: [DSS] = 0,0027% e [TCP] = 0,152%.

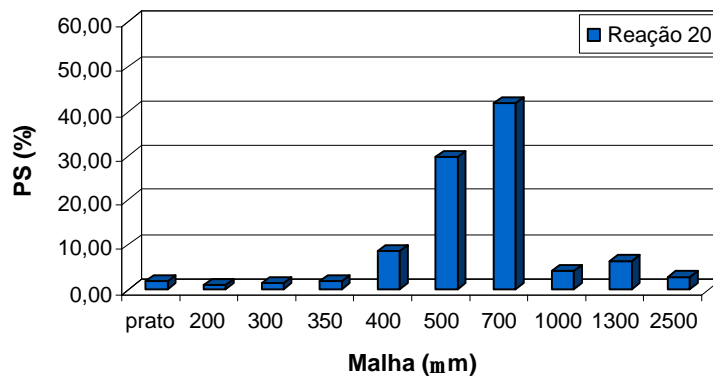


Figura 5.20 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 20: [DSS] = 0,0027% e [TCP] = 0,138%.

Agrupando-se as reações R7-R10, R11-R17 e R18-R20, realizadas respectivamente com concentrações de surfactante de 0,0062, 0,0044 e 0,0027%, e analisando-se individualmente as DTP_s geradas em cada grupo de reações, observa-se que:

- entre grupos, e para uma mesma concentração de TCP, a sub-fração prato e consequentemente a fração finos, apresentam comportamento diretamente proporcional à concentração de surfactante;
- para um mesmo grupo, isto é, mesma concentração de surfactante, a sub-fração prato e a fração finos apresentam comportamento diretamente proporcional à concentração de TCP;
- Nota-se também, que mesmo para altas concentrações de surfactante DSS, reações 5 e 6, a sub-fração prato não excedeu em nenhum experimento à valores superiores a 5,10%.

Na quarta etapa foram realizados dois experimentos onde os surfactantes DSS e DBSS foram introduzidos na reação de acordo com a conversão de monômero (ver procedimentos na sub-seção 3.4.2). As reações 21 e 22 foram realizadas respectivamente com os surfactantes DSS e DBSS.

De acordo com Ballova *et al.* (1995), este procedimento além de permitir a produção de polímeros de estireno utilizando tecnologia convencional, fornece cargas com DTP_s específicas e baixas concentrações de partículas com diâmetros reduzidos – inferiores a 200 μ m. A conversão sugerida para adição de surfactante situa-se numa faixa entre 15 e 45% . Já a concentração de surfactante situa-se numa faixa entre 0,001e 0,02 % baseados na massa de monômero.

Para El - Aasser & Sudol (1997), o procedimento de adição de surfactante de acordo com a conversão em polimerizações em emulsão, direcionam para diferentes perfis de nucleação e crescimento das partículas através do processo de polimerização. A vantagem deste procedimento esta na habilidade em exercer rigoroso controle sob vários aspectos de uma polimerização em emulsão, os quais incluem a taxa de polimerização e desta maneira a taxa de geração e remoção de calor da polimerização, o número de partículas, estabilidade coloidal e coalêscencia, bem como a morfologia da partícula.

A Tabela 5.4 apresenta a distribuição de tamanhos das partículas para as reações 21 e 22. A Figura 5.21 apresenta o histograma ilustrando graficamente estes dados.

Tabela 5.4 - Distribuição de tamanho das partículas para as reações 21 e 22.

Malha (μm)	PS (%)	
	Reação 21	Reação 22
Prato	0,91	5,71
200	0,25	15,03
300	0,52	20,09
350	0,67	13,11
400	4,27	14,70
500	22,63	13,12
700	58,68	10,40
1000	8,23	1,97
1300	2,41	3,83
2500	1,43	2,04

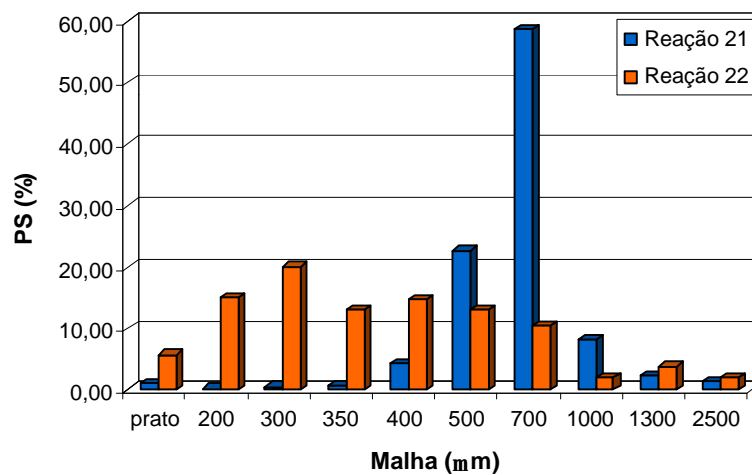


Figura 5.21 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 21: $[\text{DSS}]^\Psi = 0,0023\%$ e reação 22: $[\text{DBSS}]^\Psi = 0,0023\%$.

^Ψ Adicionado de acordo com a conversão seguindo os procedimentos descritos em 3.4.2.

Analisando-se o histograma da Figura 5.21 observa-se claramente uma grande diferença nas DTP_s predominantes geradas para ambos surfactantes. A reação 21, realizada com o surfactante DSS, apresentando uma DTP predominante em 700 μ m (58,68%), gerou 2,35% de finos. Nota-se que a sub-fração prato para esta reação apresentou um valor de 0,91%. Já a reação 22, realizada com o surfactante DBSS, apresentando uma DTP predominante de 300 μ m (20,09%), gerou 53,94% de finos e 5,71 % para a sub-fração prato.

Admitindo-se então que uma pequena parcela da polimerização ocorre segundo um mecanismo de emulsão, sugere-se que o surfactante DBSS atua de maneira mais intensa neste mecanismo do que o surfactante DSS. Neste ponto deve-se ficar bem claro que apesar do surfactante DSS apresentar concentração micelar crítica (CMC) igual a 0,085%, contra 0,100% do DBSS, o fato do grupo hidrofóbico do surfactante DBSS “ser mais semelhante” ao estireno do que o respectivo grupo hidrofóbico do surfactante DSS, provavelmente implique que o surfactante DBSS apresente uma maior energia de adsorção sobre a superfície das partículas de polímero estando diretamente correlacionado com o tamanho das partículas obtidas.

Na quinta etapa, em vista dos bons resultados obtidos com o surfactante DSS adicionado de acordo com a conversão, foram realizados dois experimentos em que mantendo-se fixo o perfil de adição de surfactante (concentração e tempo de adição de acordo com a conversão) variou-se a concentração de TCP. As reações 23 e 24 foram realizadas com concentrações de TCP de 0,116 e 0,134% respectivamente. A Tabela 5.5 apresenta a distribuição de tamanhos das partículas para o poliestireno produzido nestas reações. A Figura 5.22 apresenta o histograma ilustrando graficamente estes dados.

Tabela 5.5 - Distribuição de tamanho das partículas para as reações 23 e 24.

Malha (μm)	PS (%)	
	Reação 23	Reação 24
Prato	0,65	0,89
200	0,12	0,57
300	0,18	0,49
350	0,25	0,63
400	1,33	4,75
500	5,83	10,98
700	35,32	49,23
1000	28,39	22,37
1300	24,04	8,40
2500	3,89	1,69

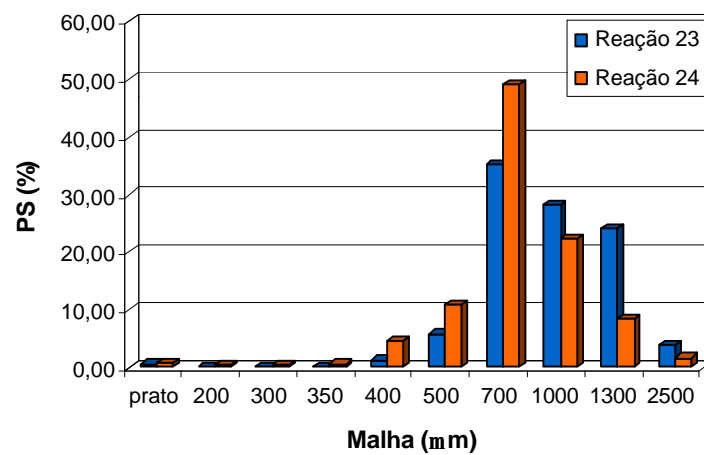


Figura 5.22 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 23: $[\text{DSS}]^\Psi = 0,0023\%$ e reação 24: $[\text{DSS}]^\Psi = 0,0023\%$.

Observando-se o histograma da Figura 5.22, pode-se notar claramente que ambas reações produziram DTP_s semelhantes (700µm), e baixos percentuais de finos. A reação 23 por exemplo, com uma DTP predominante de 700µm, gerou para a fração finos e para a sub-fração prato valores de 1,2 e 0,65% respectivamente. Já a reação 24, também com uma DTP predominante de 700µm, gerou para a fração finos e para a sub-fração prato valores de 2,58 e 0,89% respectivamente. Também neste caso, onde o surfactante foi adicionado de acordo com a conversão, pode-se verificar que a sub-fração prato e a fração finos tiveram variação diretamente proporcional à concentração de TCP.

O histograma da Figura 5.23, mostrado abaixo, compara os resultados entre as DTP_s geradas nas reações 4 e 21. Ambas reações, realizadas com as mesmas concentrações de DSS e TCP, diferem apenas no procedimento de adição de DSS, realizado no caso da reação 21, de acordo com a conversão de monômero.

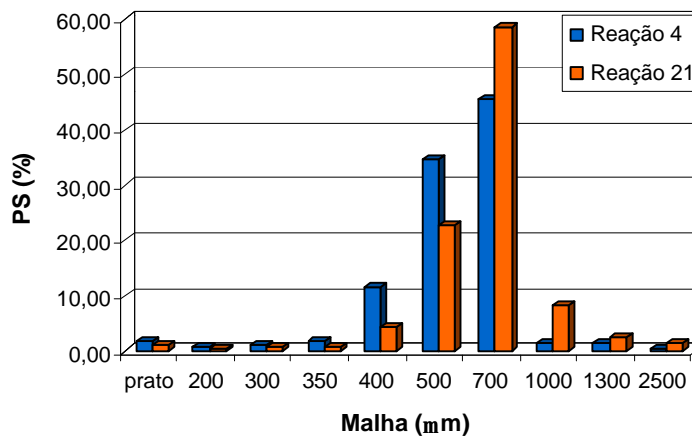


Figura 5.23 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 4: [DSS] = 0,0023% e reação 21: [DSS]^ψ = 0,0023%.

Neste histograma notamos que as duas reações produziram DTP_s predominantes semelhantes. A reação 4, com 45,41% de pérolas 700µm, forneceu para a sub-fração prato e para a fração finos valores de respectivamente 1,90 e 5,23%. Já a reação 21, com 58,68% de pérolas 700µm, forneceu para a sub-fração prato e para a fração finos valores de respectivamente 0,91 e 2,35%. Nota-se ainda, que a reação 4 apresentou uma maior tendência no sentido da geração de pérolas com diâmetros de 500µm, ao passo que na reação 21 essa tendência foi levemente orientada para a fração 1000µm.

Comparando-se os resultados experimentais obtidos acima aos encontrados em Ballova *et al.* (1995), observa-se boa concordância, principalmente no que concerne aos resultados obtidos para a sub-fração prato, realizados segundo os procedimentos de adição de surfactante de acordo com a conversão de monômero. Ballova *et al.* (1995), utilizando uma concentração de surfactante entre 0,003 e 0,02%, adicionados entre 15 e 45% de conversão, produziram uma carga com DTP predominante de 3000 μm , encontrando para a sub-fração prato valores de 0,2%. Neste trabalho, segundo os procedimentos de polimerização descritos na quarta etapa para o surfactante DSS, obteve-se uma carga com DTP predominante de 700 μm , encontrando para a sub-fração prato valores de 0,91%. Este valor está plenamente de acordo ao encontrado por Ballova *et al.* (1995) visto que, se a reação 21 fosse direcionada no sentido da geração de pérolas com diâmetros superiores (1000 μm), provavelmente a sua sub-fração prato apresentaria valores inferiores ao encontrado.

Por se tratar de uma patente, importantes parâmetros do processo de polimerização como, surfactante e sua exata concentração, tempo exato de adição de acordo com a conversão, geometria do reator, curvas de pressão e temperatura, frequência de agitação, entre outros, não estão completamente disponíveis em Ballova *et al.* (1995). Por outro lado, algumas informações apresentadas nesta patente apresentam considerável importância, como por exemplo:

- volume do reator utilizado: 11m³;
- *holdup*: 0,64;
- uma idéia do surfactante utilizado: mistura de alquil sulfato de sódio secundário de fórmula R – OSO₃Na, onde R é o grupo hidrofóbico contendo entre 8 e 18 átomos de carbono;
- componentes do sistema estabilizante além do surfactante: carbonato de cálcio (Ca CO₃), TCP produzido *in situ* a partir de cloreto de cálcio (CaCl₂) e fosfato trisódico (Na₃PO₄);
- concentração de pentano utilizada e tempo de pentanização;
- informações adicionais sobre a importância do controle de pH e condutividade.

O histograma da Figura 5.24 compara as DTP_s geradas nas reações 21, 23 e 24. Nestes experimentos realizou-se a adição do surfactante dodecil sulfato de sódio nas mesmas concentrações e seguindo o mesmo perfil de adição. A única variável para estes experimentos foi a concentração de TCP.

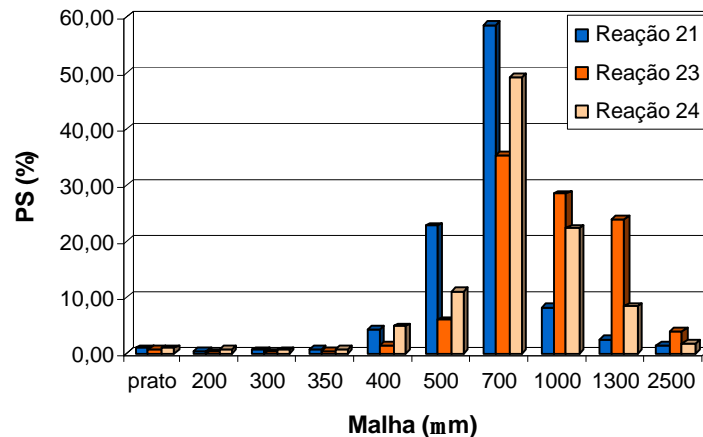


Figura 5.24 - Distribuição de tamanho das partículas para a reação 21: $[DSS]^w = 0,0023\%$ e $[TCP] = 0,178\%$; reação 23: $[DSS]^w = 0,0023\%$ e $[TCP] = 0,116\%$; reação 24: $[DSS]^w = 0,0023\%$ e $[TCP] = 0,134\%$.

Como pode-se observar no histograma da Figura 5.24, todas as reações realizadas através deste procedimento forneceram baixos percentuais para a fração finos e para a sub-fração prato.

5.2 Resultados do Modelo Difuso

Os dados para validação do modelo difuso foram obtidos a partir de 5 reações realizadas na unidade piloto descrita nas seções 3.2 e 3.3. O ciclo do processo em batelada, polimerização e pentanização, envolve aproximadamente 15 h, o que dificulta a coleta de dados. Este fato torna o conhecimento especialista ainda mais importante porque permite que seja estabelecida, ao menos, a tendência do processo com poucas experimentações. Como a obtenção do conhecimento do especialista é realizada através de entrevista, a precisão das informações obtidas é fortemente dependente da forma como as questões são formuladas. A experiência obtida neste trabalho, atenta ao fato de que as questões devem ser formuladas de forma numérica com alguma margem de incerteza. A seguinte questão parece adequada:

“Para uma massa de Surfactante de 2-3 gramas, uma massa de Agente de Suspensão de 145-150 gramas e com uma Frequência de agitação de 120-130 rpm, que percentual de finos seria esperado?”. Este tipo de questão parece adequada pois o especialista pode não estar familiarizado com a lógica difusa. Com esta estratégia as regras da tabela 4.1 foram obtidas.

Os experimentos apresentados na Tabela 5.6 foram utilizados para validar o modelo difuso.

Tabela 5.6 - Dados experimentais utilizados na validação do modelo difuso.

Massa de surfactante (g)	Massa de agente de suspensão (g)	Frequência de agitação (rpm)	F ₁ (%)	F ₂ (%)
2,60	171,87	149	1,12	5,98
2,65	182,78	124	1,89	6,12
2,88	176,92	138	0,81	7,53
1,17	151,81	198	0,93	6,47
2,40	154,75	143	1,39	8,35

A presença de 5 experimentos não é suficiente para validar completamente o modelo, sendo que não estão disponíveis experimentos abrangendo todos os limites dos conjuntos difusos. Os dados da Tabela 5.6 foram submetidos ao modelo e os resultados experimentais e simulados, para as frações F₁ e F₂, são apresentados nas Figuras 5.25 e 5.26.

Considerando-se as dificuldades para a realização dos experimentos, os erros presentes em qualquer experimentação e a imprecisão nas informações do especialista, as Figuras 5.25 e 5.26 mostram uma compatibilidade muito boa entre os dados experimentais e simulados.

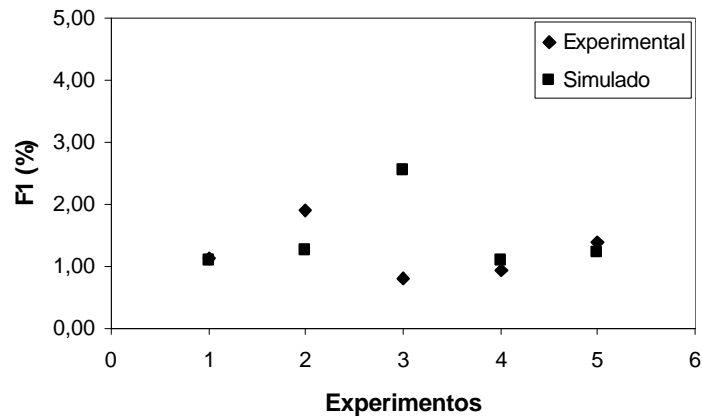


Figura 5.25 - Comparação dos resultados experimentais e simulados para a fração F_1 .

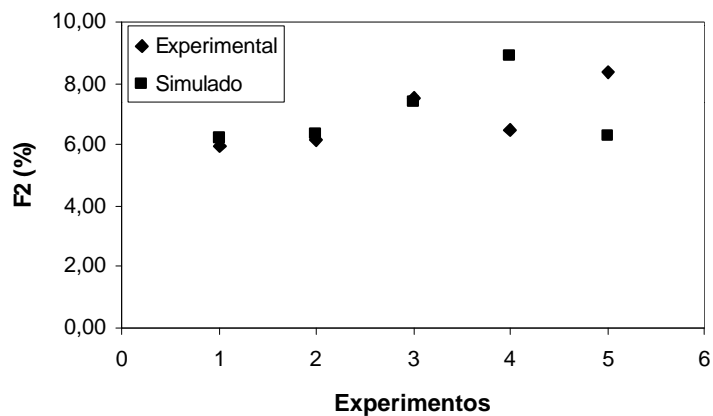


Figura 5.26 - Comparação dos resultados experimentais e simulados para a fração F_2 .

Podem ocorrer desvios entre os dados real e modelado devido ao fato que o conhecimento do especialista não reside sobre todo o domínio requerido no problema, o que força este a extrapolar seus conhecimentos além de seu domínio. Porém, a boa concordância obtida entre os dados experimentais e os modelados indicam que este é adequado para descrever o processo.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

6.1 Conclusões

No processo de polimerização do estireno em suspensão a distribuição de tamanho das partículas é fortemente influenciada pela concentração dos surfactantes e do agente de suspensão sendo os surfactantes principalmente utilizados na dispersão do agente de suspensão.

Uma pequena parcela da polimerização ocorre segundo um mecanismo de emulsão favorecendo o aparecimento de partículas com diâmetros inferiores a 200 μ m.

As concentrações de surfactante não devem exceder valores superiores às respectivas concentrações micelares críticas sob pena de perda de estabilidade e conseqüente perda da suspensão.

O surfactante dodecil sulfato de sódio mostrou eficiência superior na minimização da fração de finos relativamente ao surfactante dodecil benzeno sulfonato de sódio. Mesmo para altas concentrações de surfactante dodecil sulfato de sódio, não observou-se para a sub-fração prato, o aparecimento de cargas com percentuais superiores a 5,10%.

Para uma mesma concentração de agente de suspensão TCP, a concentração de partículas com diâmetros inferiores a 400 μ m, mais preferencialmente 200 μ m, é diretamente proporcional a concentração de surfactante.

Para uma mesma concentração de surfactante, a concentração de partículas com diâmetros inferiores a 400 μ m é diretamente proporcional a concentração de agente de suspensão TCP.

O surfactante dodecil sulfato de sódio adicionado de acordo com a conversão mostrou efeito pronunciado sobre a minimização da fração de finos, mais preferencialmente sobre a fração com diâmetros de partículas inferiores a 200 μ m, estando de acordo com os resultados encontrados por Ballova *et al.* (1995).

De uma forma geral, pode-se concluir que o procedimento de adição de surfactante dodecil sulfato de sódio de acordo com a conversão mostrou-se eficiente no controle da distribuição de tamanho das partículas geradas no processo de polimerização do estireno em suspensão, representando um forte apelo à nível industrial.

A predição quantitativa da distribuição de tamanho das partículas no processo de polimerização do estireno em suspensão é extremamente complexa. Os mecanismos exatos de quebraamento e coalescência que ocorrem durante a polimerização não estão totalmente

estabelecidos. O modelo difuso, construído a partir de base heurística fornecida por um especialista, não necessitando portanto dos conhecimentos fenomenológicos envolvidos no processo, apresentou boa concordância aos dados experimentais.

A inclusão de outras variáveis que possam influenciar o tamanho das partículas, e a ampliação do número de qualificadores para os universos de discursos adotados poderá permitir que se estude estratégias que levem a minimização da produção de partículas fora do diâmetro desejado.

A modelagem apresenta a vantagem de não necessitar do conhecimento fenomenológico do processo. A coleta de conhecimento do especialista é de extrema importância e pode comprometer o desempenho do modelo. O aumento do número de qualificadores para os universos de discurso adotados pode refinar o modelo, porém aumenta o número de regras e demanda maior conhecimento do especialista.

Cabe ressaltar, que os modelos existentes para predição da distribuição de tamanho das partículas além de trabalharem com baixos *holdup_s*, não consideram as cinéticas de quebraamento e coalescência conjuntamente, não sendo portanto interessantes a níveis práticos.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Determinados parâmetros de processo exercem efeito pronunciado sobre as DTP_s geradas no processo de polimerização do estireno em suspensão. Uma primeira sugestão visando futuros desenvolvimentos no sentido da obtenção de reações com baixos índices de dispersão seria o desenvolvimento de novos procedimentos de polimerização, como por exemplo novas curvas de pressão e temperatura.

Estudos de novos sistemas de estabilização utilizando surfactantes poliméricos como PVA e PVP seriam convenientes; bem como estudos da influência do *holdup*, frequência de agitação e geometria dos impelidores.

Uma sugestão final seria a obtenção de um conjunto mais expressivo de dados, obtidos a partir do especialista, resultando na construção de universos de discursos mais refinados – maior número de conjuntos difusos – contemplando assim todas as faixas de distribuição de tamanhos.

BIBLIOGRAFIA

AHMED, S., 1984, "Effects of Agitation, and the Nature of Protective Colloid on Particle Size During Suspension Polymerization", *J. Dispersion Sci. Technol.*, v. 5, pp. 421-423.

ALOPAEUS, V., KOSKINEN, J., KESKINEN, K. I., 1999, "Simulation of the Population Balances for Liquid-Liquid Systems in a Nonideal Stirred Tank. Part 1. Description and Qualitative Validation of the Model", *Chem. Engng. Sci.*, v. 54, pp. 5887-5899.

ALVAREZ, Je., ALVAREZ, Jo. & HERNÁNDEZ, M., 1994, "A Population Balance Approach for the Description of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors", *Chem. Engng. Sci.*, v. 49, pp. 99-113.

ALVAREZ, J., ALVAREZ, J. J., MARTINEZ, R. E., 1991, "Conformation of the Particle Size Distributions in Suspension Polymerisation. The Role of Kinetics, Polymer Viscosity and Suspension Agent", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 49, pp. 209-221.

ALVAREZ, Jo. & ALVAREZ, Je., 1989, "Solution of Dynamic Summation-Difference Equations by Adaptive Collocation", *Chem. Engng. Sci.*, v. 44, pp. 1161-1174.

ARAÚJO, P. H. H., 1999, *Distribuição de Tamanhos de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BAJPAI, R. K. & RAMKRISHNA, D., 1976, "A Coalescence Redispersion Model for Drop-Size Distribution in an Agitated Vessel", *Chem. Engng. Sci.*, v. 31, pp. 913-920.

BALLOVA, GALINA. D. *et al.*, 1995, *United States Patent 5.464.915*.

BAPAT, P. M., TAVLARIDES, L. L., SMITH, G. W., 1983, "Monte-Carlo Simulation of Mass Transfer in Liquid-Liquid Dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v. 38, pp. 2003-2013.

BIESENBERGER, J. A. & SEBASTIAN, D. H., 1983, *Principles of Polymers Science*, John Wiley & Sons, Inc., N. Y.

BISHOP, R. B., 1971, *Practical Polymerization for Polystyrene*, Cahners Publishing Co., Inc., MA.

BITTENCOURT, G., 1998, *Inteligência Artificial. Ferramentas e Teorias*, Editora da UFSC, Florianópolis, SC.

BROOKS, B. W., 1990, "Basic Aspects and Recent Developments in Suspension Polymerization", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, v. 35/36, pp. 11-140.

CANCELIER, A., CLAUMANN, C. A., MAZZUCCO, M. M., MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A., 1999, "Controle de Temperatura de um Tanque Encamisado Utilizando-se Lógica Difusa", *II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, Caderno de Resumos*, pp. 164-165, Florianópolis S.C. - Brasil.

CARAFILAKIS, S., 1993, *Estratégias Ótimas de Controle de um Reator Descontínuo de Polimerização Via Radicais Livres*, Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro.

CHATZI, E. G. & KIPARISSIDES, C., 1992, "Dynamic Simulation of Bimodal Drop Size Distributions in Low-Coalescence Batch Dispersion Systems", *Chem. Engng. Sci.*, v. 47, n. 02, pp. 445-456.

CHATZI, E. G., BOUTRIS, C. J. & KIPARISSIDES, C., 1991.a, "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.

CHATZI, E. G., BOUTRIS, C. J. & KIPARISSIDES, C., 1991.b, "On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels. 2. Effect of Stabilizer Concentration", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 30, pp. 1307-1313.

CHEN, M.-Q., HWANG, C. & SHIH, Y.-P., 1996.a, "A Wavelet-Galerkin Method for Solving Population Balance Equations", *Computers Chem. Engng.*, v. 20, n. 02, pp. 131-145.

CHEN, J., ZHENG, C. & CHEN, G., 1996.b, "Interaction of Macro and Micromixing on Particle Size Distribution in Reactive Precipitation", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, n. 10, pp. 1957-1977.

CHURCH, J. M. & SHINNAR, R., 1961, "Stabilizing Liquid-Liquid Dispersions by Agitation", *Ind. Engng. Chem.*, v. 53, n. 06, pp. 479-484.

CREVECOEUR, J. J., NELISSEN, L., LEMSTRA, P. J., 1999, "Water Expandable Polystyrene (WEPS) - Part 1. Strategy and Procedures", *Polymer* 40, pp. 3685 – 3689.

DABRAL, M. M., ROY, S. & BHASKARWAR, A. N., 1996, "General Kinetic Invariant Model of Dissolution of Large Polydisperse Particles", *The Chem. Engng. J.*, v. 61, pp. 161-170.

DAS, P. K., 1996, "Monte Carlo Simulation of Drop Breakage on the Basis of Drop Volume", *Computers Chem. Engng.*, v. 20, n. 03, pp. 307-313.

DAWKINS, J. V., 1989, "Aqueous Suspension Polymerizations. Chain Polymerization. II". In: *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization & Applications of Polymers*, edited by A. Geoffrey and J. C. Bevington; Pergamon Press: Oxford, Great Britain; vol. 4, cap. 14.

DELICHATSIOS, M. A. & PROBSTEIN, R. F., 1976, "The Effect of Coalescence on the Average Drop Size in Liquid-Liquid Dispersions", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, pp. 134-138.

DESLANDES, Y., 1987, "Morphology of Hydroxyapatite as Suspension Stabilizer in the Polymerization of Poly(Styrene-Co-Butadiene)", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.34, pp. 2249-2257.

DIMIAN, A., VAN DIEPEN, D., VAN DER WAL, G. A., 1995, "Dynamic Simulation of a PVC Suspension Reactor", *Comp. Chem. Engng.*, v. 19, Suppl., pp. S427-S432.

DIMITRATOS, J., ELIÇABE, G., GEORGAKIS, C., 1994, "Control of Emulsion Polymerisation Reactors", *AIChE J.*, v. 40, pp 1993-2021.

DUBOIS, D., PRADE, H., 1988, *Possibility Theory – Na Approach to the Computerized Processing of Uncertainty*. Academic Press.

EL-AASSER, M. S. & SUDOL, E. D., 1997, "Features of Emulsion Polymerization". In.: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, edited by P. A. Lovell and M. S. El-Aasser; John Wiley and Sons: Chichester, England; cap. 2.

ERBAY, E., BILGIÇ, T., KARALI, M. & SAVASÇI, Ö. T., 1992, "Polystyrene Suspension Polymerization: The Effect of Polymerization Parameters on Particle Size and Distribution, *Polym.-Plast. Techn. Engng.*, v. 31, pp. 589-605.

FAN, L. T. & SHASTRY, J. S., 1973, "Polymerization System Engineering - A Literature Review", *J. Polym. Sci: Macromol. Rev.*, v. 7, pp. 155-187.

HAMIELEC, A. E., TOTIBA, H., 1992, "Polymerization Processes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VHC Publishers, Inc.: New York; vol. A21, pp. 305-428.

HARAGUCHI, KENJI. *et al.*, 1998. *United States Patent 5.837.740*.

HARRIS, C. J., 1994, *Advances in Intelligent Control*, Taylor & Francis, Great Britain.

HATATE, Y, IKEURA, T., SHINONOME, M., KONDO, K., NAKASHIO, F., 1981, "Suspension Polymerization of Styrene Under Ultrasonic Irradiation", *J. Chem.Engng. Japan*, v. 14, pp. 38-43.

HILL, P. J. & NG, K. M., 1997, "Simulation of Solids Processes Accounting for Particle-Size Distribution, *AIChE J.*, v. 43, pp. 715-726.

HILL, P. J. & NG, K. M., 1996, "Statistics of Multiple Particle Breakage, *AIChE J.*, v. 42, n. 06, pp. 1600-1611.

HIMMEBLAU, D. M., BISCHOFF, K. B., 1968, *Process Analysis and Simulation-Deterministic Systems*, John Wiley e Sons, Inc., New York.

HORÁK, D., PELZBAUER, Z., SVEC, F. & KÁLAL, J., 1981, "Reactive Polymers. XXXIII. The Influence of the Suspension Stabilizer on the Morphology of a Suspension Polymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 26, pp. 3205-3211.

HULBURT, H. M & KATZ, S., 1964, "Some Problems in Particle Technology", *Chem. Engng. Sci.*, v. 19, pp. 555-574.

JAGER, R., 1995, *Fuzzy Logic in Control*, PhD Thesis, Technische Universiteit Delft, Amsterdam.

KALFAS, G. & RAY, W. H., 1993, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 1. Modeling and Simulations", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 1822-1830.

KLEIN, A. & DANIELS, E. S., 1997, "Formulation Components". In.: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, edited by P. A. Lovell and M. S. El-Aasser; John Wiley and Sons: Chichester, England; cap. 6.

KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, n. 10, pp. 1637-1659.

KIPARISSIDES, C. & MORRIS, J., 1996, "Intelligent Manufacturing of Polymers", *Comp. Chem. Engng.*, v 20, Suppl., pp. S1113-S1118.

KONNO, M., ARAI, K. & SAITO, S., 1982, "The Effect of Stabilizer on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension Polymerization of Styrene", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 15, pp. 131-135.

KONNO, M., AOKI, M & SAITO, S., 1983, "Scale Effect on Breakup Process in Liquid-Liquid Agitated Tanks", *J. of Chem. Engng. Japan*, v. 16, n. 04, pp. 312-319.

KONNO, M., MUTO, T. & SAITO, S., 1988, "Coalescence of Dispersed Drops in an Agitated Tank", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 21, n. 04, pp. 335-338.

KUMAR, S. & RAMKRISHNA, D., 1996.a, "On the Solution of Population Balance Equations by Discretization - I. A Fixed Pivot Technique", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, n. 08, pp. 1311-1332.

KUMAR, S. & RAMKRISHNA, D., 1996.b, "On the Solution of Population Balance Equations by Discretization - II. A Moving Pivot Technique", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, n. 08, pp. 1333-1342.

LONTRA, H. C., 1991, "Modelagem e Simulação de um Reator Batelada de Polimerização de Estireno em Suspensão", In: *Anais do Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, SP, pp. 619-623.

LÓPEZ, A. L., 1999, *Controle nebuloso e algoritmos genéticos: uma aplicação ao robô móvel Khepera*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC.

LOVELL, P. A., & EL - ASSER, M. S., 1997, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; John Wiley & Sons Ltd, England.

LUCASSEN-REYNDERS, E. H., 1981, *Anionic Surfactants - Physical Chemistry of Surfactant Action*; Marcel Dekker, New York.

- MACHADO, R. A. F., 1997, "Modelagem e Simulação da Distribuição de Partículas Poliméricas Produzidas em Suspensão", *Exame de Qualificação ao Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ*.
- MACHADO, R. A. F., PINTO, J. C., ARAÚJO, P. H. H., BOLZAN, A., 2000, "Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization", *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, pp. 395-405.
- MACHADO, R. A. F., 2000, *Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas de Polimerização em Suspensão*, Tese de Doutorado, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio Janeiro.
- MAMDANI, E. H., 1974, "Application of Fuzzy Algorithm for Control of Simple Dynamic Plant", *Proc. IEEE*, 121, 1585-1888.
- MAMDANI, E. H., 1981, "Advances in the Linguistic Syntesis of Fuzzy Controllers In Fuzzy Reasoning and Its Applications", *Academic Press*, London.
- MANO, E. B., 1985, *Introdução a polímeros*, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP.
- MAYER, M. J. J., MEULDIJK, J. & THOENES, D., 1996, "Dynamic Modeling of Limited Particle Coagulation in Emulsion Polymerization", *J. Applied Polym. Sci*, v. 59, pp. 83-90.
- MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G. & PEPPAS, N. A., 1986, "Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 31, pp. 2647-2659.
- NARSIMHAN, G., GUPTA, J. P. & RAMKRISHNA, D., 1979, "A Model for Transitional Breakage Probability of Droplets in Agitated Lean Liquid-Liquid Dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v. 14, pp. 257-265.
- NAUMAN, E. B., 1974, "Mixing in Polymer Reactors", *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, v. C10, pp. 75-112.

NISHIKAWA, M., MORI, F. & FUJIEDA, S., 1987, "Average Drop Size in a Liquid-Liquid Phase Mixing Vessel", *J. of Chem. Engng. Japan*, v. 20, n. 01, pp. 82-88.

ODIAN, G., 1991, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., 3rd. Ed., New York..

OLIVEIRA, E. L., 1997, *Inspeção Automática de Cerâmicas Lisas Via Lógica Difusa*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC.

PENLIDIS, A., MacGREGOR, J. F., HAMIELEC, A. E., 1985, "Dynamic Modeling of Emulsion Polymerization Reactors", *AIChE J.*, v. 31, pp. 881-889.

PIIRMA, I., 1992, *Polimeric Surfactants*, Marcel Dekker, New York.

RAMKRISHNA, D., 1985, "The Status of Population Balances", *Reviews in Chem. Engng.*, v. 03, n. 01, pp. 49-95.

RANDOLPH, A. D., 1964, "A Population Balance for Countable Entities - Note to the Editor", *Canadian J. Chem. Engng.*, dec. 1964, pp. 280-281.

REICHERT, K. H., MORITZ, H. -U., GABEL, Ch., & DEIRINGER, G., 1983, "Continuous Suspension Polymerization of Bead Type Polymers". In.: *Polymer Reaction Engineering – Influence on Reaction Engineering on Polymer Properties*, edited by K. H. Reichert and W. Geiseler; Hanser publishers, Munich, Germany, pp. 153-174.

SCHERZER, DIETRICH *et al.*, 1997. *United States Patent 5.591.778*.

SEINFELD, J. H., 1980, "Dynamics of Aerosols", In.: *Dynamics and Modelling of Reactive Systems*; Academic Press, N.Y., editado por STEWART, W. E., RAY, W. H. & CONLEY, C. C.

SEMINO, D. & RAY, W. H., 1995.a, "Control of Systems Described by Population Balance Equations -I. Controllability Analysis", *Chem. Engng. Sci.*, v. 50, pp. 1805-1824.

SEMINO, D. & RAY, W. H., 1995.b, "Control of Systems Described by Population Balance Equations -II. Emulsion Polymerization with Constrained Control Action", *Chem. Engng. Sci.*, v. 50, pp. 1825-1839.

SHINNAR, R., 1961, "On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels", *J. Fluid Mech.*, v. 10, pp. 259-275.

SHINOZAKI, HIROKI. *et al.*, 1997. *United States Patent* 5.693.683.

SMITH, M., MATSOUKAS, T., 1998, "Constant-Number Monte Carlo Simulation of Population Balances", *Chem. Engng. Sci.*, v.53, pp 1777-1786.

SONI, Y. & ALBRIGHT, L. F., 1981, "Optimum Design and Operation of Batch Reactor for Polymerization", *J. of Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, v. 36, pp. 113-132.

SOVOVÁ, H., 1981, "Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel - II - Comparison of Model and Experiments", *Chem. Engng. Sci.*, v. 36, pp. 1567-1573.

SOVOVÁ, H. & PROCHÁZKA, J., 1981, "Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel - I. Comparison of Continuous and Discrete Models", *Chem. Engng. Sci.*, v. 36, pp. 163-171.

SPICER, P. T. & PRATSINIS, S. E., 1996, "Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle-Size Distribution", *AIChE J.*, v. 42, n. 06, pp. 1612-1620.

TOBIN, T., MURALIDHAR, R., WRIGHT, H. & RAMKRISHNA, D., 1990, "Determination of Coalescence Frequencies in Liquid-Liquid Dispersions: Effect of Drop Size Dependence", *Chem. Engng. Sci.*, v. 45, pp. 3491-3504.

TSOURIS, C. & TAVLARIDES, L. L., 1994, "Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions", *AIChE J.*, v. 40, pp. 395-406.

VALENTAS, K. J. & AMUNDSON, N. R., 1968, "Influence of Droplet Size-Age Distribution on Rate Processes in Dispersed-Phase Systems", *I&C Fundamentals*, v. 7, pp. 66-72.

VALENTAS, K. H. & AMUNDSON, N. R., 1966, "Breakage and Coalescence in Dispersed Phase Systems", *I&C Fundamentals*, v. 05, pp. 533-542.

VILLALOBOS, M. A., 1989, *Suspension Polymerization of Styrene Through Bifunctional Initiators*. M. Sc. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canadá.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P.E., HAMIELEC, A.E., PENLIDIS, A., 1997, "An Updated Review on Suspension Polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, pp. 939-965.

WASAN, D.T., GINN, M.E. & SHAH, D.O., 1988, *Surfactants in Chemical/Process Engineering*, Marcel Dekker, New York.

WRIGHT, H. & RAMKRISHNA, D., 1992, "Solutions of Inverse Problems in Population Balances - I. Aggregation kinetics", *Comp. Chem. Engng.*, v. 16, pp. 1019-1038.

YUAN, H. G., KALFAS, G. & RAY, W. H., 1991, "Suspension Polymerization - A Review", *JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.*, pp. 215-259.

ZADEH, L. A., 1965, "Probability of Fuzzy Events", *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, v.8, pp. 338-353.

ZERFA, M. & BROOKS, B. W., 1996, "Prediction of Vinyl Chloride Drop Sizes in Stabilised Liquid-Liquid Agitated Dispersion", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, n. 12, pp. 3223-3233.

ZHOU, G., KRESTA, M., 1998, "Correlation of Mean Drop Size and Minimum Drop Size with the Turbulence Energy Dissipation and the Flow in an Agitated Tank", *Chem. Engng. Sci.*, v. 53, pp. 2063-2079.

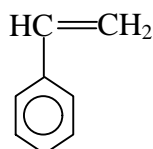
ZHU, D.-W., 1996, "Perfluorocarbon Fluids: Universal Suspension Polymerization Media, *Macromolecules*", v. 9, pp. 2813-2817.

ZILBERMAN, E. N., LERNER, F., JOSEPH, H. M., ALON, M., 1993, "Properties of Hydroxypropyl Methylcellulose-Polyvinyl Alcohol Water Systems, Dispersants in Vinyl Chloride Suspension Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 48, pp. 435-442.

Apêndice I – Fórmulas Estruturais e Moleculares dos Principais Reagentes Utilizados

Estireno:

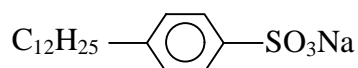
Densidade: 0,905 g/cm³



Dodecil benzeno sulfonato de sódio:

pH (1% em H₂O): 6,0 - 7,5

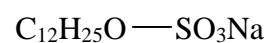
matéria ativa: 90 - 93%



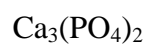
Dodecil sulfato de sódio:

pH (1% em H₂O): 9,0 - 10,0

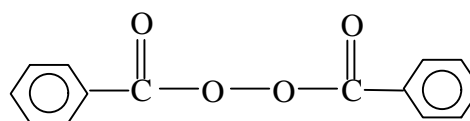
matéria ativa: 95 - 97%



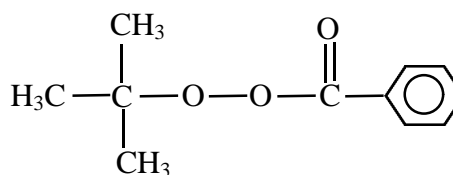
Fosfato tricalcico (TCP):



Peróxido de Dibenzoíla:



Perbenzoato t- butila:



Apêndice II – Tempos de Meia-Vida e Mecanismos de Decomposição dos Iniciadores Peróxido de Dibenzoíla e Perbenzoato de t-Butila

Peróxido de Dibenzoíla:

Peso Molecular: 242,2 g/mol;

Oxigênio ativo: 4,88 - 5,02%;

Pureza: 75,0%

Tabela II.1 - Tempos de meia vida
para o peróxido de dibenzoíla.

T (°C)	t (h)
50,0	110,0
60,0	34,0
71,0	10,0
80,0	3,6
92,0	1,0
112,0	0,1
130,0	0,01

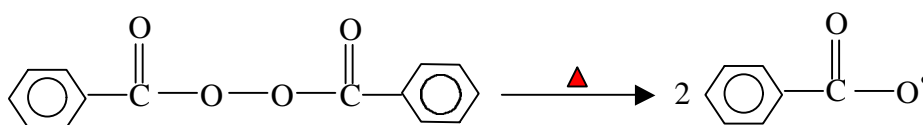


Figura II.1 - Mecanismo de decomposição do peróxido de Dibenzoíla.

Perbenzoato de t-butila:

Peso Molecular: 194,2 g/mol;

Oxigênio ativo: 8,07%;

Pureza: 75,0%

Tabela II.2 - Tempos de meia vida
para o perbenzoato de t-butila.

T (°C)	t (h)
90,0	70,0
107,0	10,0
110,0	7,0
120,0	2,4
125,0	1,4
127,0	1,0
147,0	0,1

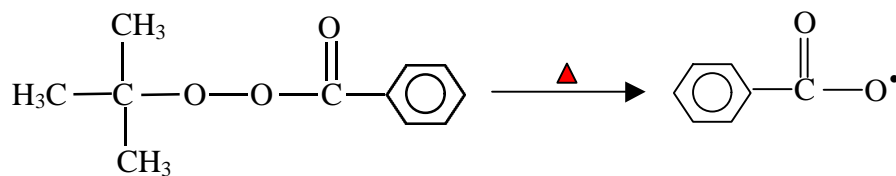


Figura II.2 - Mecanismo de decomposição do Perbenzoato de t-Butila.