

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO PROCESSO PRODUTIVO DO POLIESTIRENO**  
**UTILIZANDO ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO FÍSICA**

**-Controle da Granulometria e Morfologia do Polímero -**

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

**CARLOS HENRIQUE NEVES**

Florianópolis, Fevereiro de 2002.

**ESTUDO DO PROCESSO PRODUTIVO DO POLIESTIRENO  
UTILIZANDO ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO FÍSICA  
-Controle da Granulometria e Morfologia do Polímero -**

Por

**Carlos Henrique Neves**

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

**Orientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. G. Ulson de Souza

**Coordenadora do CPGENQ**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio F. Machado

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza

**Florianópolis, 28 de Fevereiro de 2002.**

## AGRADECIMENTOS

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

Aos amigos do Laboratório de Controle de Processos – Eng. Química/ UFSC, em especial a Luis Henrique pelo desenvolvimento do software granulométrico e a Álvaro pelas análises de Microscopia Eletrônica.

A todos os demais amigos e família, em especial à Juliana, pela compreensão e incentivo nos momentos importantes.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao CNPq, pela infra-estrutura e suporte financeiro.

Principalmente à luz que guia e ilumina meus pensamentos e conhecimentos, possibilitando a realização de projetos que auxiliem o desenvolvimento sustentado, necessário ao bem estar das sociedades.

A todos o meu sincero carinho e agradecimento.

*”Para que consigamos promover mudanças necessárias e importantes, não podemos lutar contra as pessoas e seus ideais, mas sim penetrar no seu universo e convencê-las de que é real e possível o que estamos tentando realizar”*

(Carlos, um grande amigo...)

## RESUMO

Um dos polímeros com maior crescimento nos mais variados segmentos de mercado tem sido o EPS (Poliestireno Expansível), que consiste em uma matriz de poliestireno contendo um agente de expansão física. No passado utilizou-se os CFC's (cloro/flúor/carbonetos) como agentes de expansão, fortemente combatidos pelos órgãos ambientais devido a sua comprovada capacidade de destruir a camada de ozônio. Atualmente utiliza-se uma mistura de isômeros de pentano, reduzindo o impacto ambiental, mas gerando problemas sérios devido à sua elevada inflamabilidade.

Ao longo dos últimos anos, têm-se pesquisado o uso de novos agentes de expansão que eliminem ou reduzam os problemas de impacto ambiental e riscos de incêndio associados à emissão dos hidrocarbonetos voláteis durante o processamento do EPS. Recentes estudos desenvolveram o uso da água como agente de expansão para o EPS, este novo material foi chamado de W(EPS), do inglês Water Expandable Polystyrene.

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo dos principais aspectos e fundamentos envolvidos no processo de produção do EPS, focalizando a utilização de água como agente de expansão. Além disso, foi feita uma revisão teórica dos mais importantes trabalhos publicados e patentes registradas a este respeito, de modo a desenvolver um processo para produção de EPS em escala piloto, bem como uma metodologia de análise e caracterização do produto.

A metodologia experimental consistiu em uma investigação, em planta piloto, de algumas variáveis que determinam a Morfologia e a Distribuição de Tamanho de Partículas do W(EPS). Deste modo desenvolveu-se uma metodologia para a síntese, controle das características desejáveis e caracterização do W(EPS). Além disso, foi possível controlar a granulometria do material de modo a obter um valor de tamanho médio desejado e uma baixa quantidade de partículas com diâmetro inferior ao processável.

## ABSTRACT

One of the polymers with highest increasing in its consumption in different market segments has been the EPS (Expandable Polystyrene), which consists in a polystyrene matrix that contains a physical blowing agent. In past years, CFC (chlorine/fluorine/carbon) was used as blowing agents, but its utilization causes serious environmental problems as ozone layer destruction. Nowadays a pentane isomer mixture is used, reducing the environmental impact, but generating serious problems due to its high inflammability.

In the last years, new blowing agents have been researched with the objective of eliminate or reduce the environmental problem and fire risks associated with the emission of volatile organic compounds (generally used as physical blowing agents) during the EPS processing. The last studies developed the use of water as blowing agent for EPS, which currently is expanded with a pentane isomers mixture.

This work concerns a study of the main aspects and fundamentals in the styrene polymerization process, involving the water utilization as blowing agent. Besides, a review of the most important published works and registered patents in this field. The experimental methodology comprises a study in a pilot plant of the relevant variables that affect the morphology and Particle Size Distribution (PSD) of the W(EPS) (Water Expandable Polystyrene). In this way, it was developed a methodology for synthesis, control of the desirable properties and characterization of the W(EPS). Moreover, it was possible to control the particle size distribution in order to obtain a desired average size value and low amount of particles with diameter less than the required for processing.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre polimerização em cadeia e em etapas.....	09
Tabela 2.2 - HLB e suas aplicações.....	29
Tabela 2.3 - Número HLB para os Grupos Constituintes da molécula.....	29
Tabela 3.1 - Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição.....	44
Tabela 4.1 - Resumo das características dos surfactantes testados.....	75
Tabela 5.1 - Tamanho Médio, Tamanho máximo e Desvio padrão no tamanho das gotículas incorporadas, para diferentes tipos e concentrações de surfactante.....	88
Tabela 5.2 - Tamanho Médio, Tamanho Máximo e Desvio Padrão no tamanho das gotículas incorporadas, para diferentes velocidades de agitação.....	93
Tabela 5.3 - Tamanho Médio, Tamanho Máximo e Desvio Padrão no tamanho das gotículas incorporadas, para diferentes impelidores.....	95
Tabela 5.4 - Tamanho Médio, Tamanho Máximo e Desvio Padrão no tamanho das gotículas incorporadas, para diferentes tempos de emulsão-inversa.....	97
Tabela 5.5 - Análises de TGA nas amostras de W(EPS) utilizando o AOT.....	99
Tabela 5.6 - Resumo das condições dos testes apresentados no item 5.2.1.....	102
Tabela 5.7 - Resumo das condições dos testes apresentados no item 5.2.2.....	106
Tabela 5.8 - Resumo das condições dos testes apresentados no item 5.2.3.....	108

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação de cadeias macromoleculares.....	07
Figura 2.2 - Inibição e Retardamento em reações de polimerização.....	13
Figura 2.3 - Duas Formas de Emulsão: a) Água-em-óleo; b) Óleo-em-água.....	22
Figura 2.4 - Diagrama esquemático dos fenômenos envolvidos em uma emulsão.....	24
Figura 2.5 - Modelo de Stigter para a formação de micela em fase aquosa.....	26
Figura 2.6 - Gráfico da Concentração de Surfactante versus Condutividade elétrica.....	27
Figura 2.7 - Gráfico da Concentração de Surfactante versus Tensão superficial.....	28
Figura 3.1 - Fluxograma do processo de polimerização do estireno em suspensão.....	43
Figura 3.2 - Representação esquemática da camada de estabilizante na superfície da gota.....	49
Figura 3.3 - Esquema do movimento da partícula dentro do tanque agitado.....	54
Figura 3.4 - Esquema do equipamento utilizado pelos autores.....	55
Figura 3.5 - Características da Polimerização em Semi-Suspensão.....	59
Figura 3.6 - Razão de Expansão versus Tempo de Expansão, a diferentes temperaturas.....	63
Figura 3.7 - Razão Máxima de Expansão versus Quantidade de Agente de Expansão.....	64
Figura 4.1 – Esquema de montagem da unidade experimental.....	71
Figura 4.2 - Interface para análise de fotos no SizeMeter Program.....	79
Figura 5.1 - Influência da presença de eletrólito, na estabilidade da emulsão.....	83
Figura 5.2 - Influência da concentração de surfactante, na estabilidade da emulsão.....	84
Figura 5.3 - Estabilidade da emulsão versus Tipo e Forma de Adição de Surfactante. (Separação de fases).....	86
Figura 5.4 - Estabilidade da emulsão versus Tipo e Forma de Adição de Surfactante. (Sedimentação das gotículas).....	87
Figura 5.5 - Micrografias para uma amostra de W(EPS) utilizando 1% de DBSS.....	90
Figura 5.6 - Micrografias para uma amostra de W(EPS) utilizando 1,23% de AOT.....	90
Figura 5.7 - Micrografia do W(EPS) utilizando 0,74% de AOT e 300 RPM.....	93
Figura 5.8 - Micrografia do W(EPS) utilizando 0,74% de AOT e 600 RPM.....	94
Figura 5.9 - Micrografia do W(EPS) utilizando 0,74% de AOT e 900 RPM.....	94

Figura 5.10 - Micrografia do W(EPS) utilizando Impelidor tipo Turbina.....	96
Figura 5.11 - Micrografia do W(EPS) utilizando Impelidor tipo Hélice tripla.....	96
Figura 5.12 - Micrografia do W(EPS) com 135 min. de polimerização em emulsão-inversa..	98
Figura 5.13 - Micrografia do W(EPS) com 150 min. de polimerização em emulsão-inversa..	98
Figura 5.14 - DTP com impelidor tipo turbina em diferentes velocidades de agitação.....	103
Figura 5.15 - DTP utilizando diferentes impelidores.....	103
Figura 5.16 - Comparação entre DTP utilizando diferentes perfis de agitação.....	104
Figura 5.17 - Granulometria em função do tempo de emulsão-inversa. ( agitador tipo turbina).....	106
Figura 5.18 – Granulometria em função do tempo de emulsão-inversa. (agitador tipo hélice).....	107
Figura 5.19 - Granulometria para diferentes tempos de adição do PVP. (22,5 g de agente de expansão).....	109
Figura 5.20 - Granulometria para diferentes tempos de adição do PVP. (45,0 g de agente de expansão).....	109

## SUMÁRIO

<b>Cap 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Justificativa e Objetivos.....	4
1.2. Estrutura da Apresentação.....	5
<b>Cap 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>6</b>
2.1. Introdução aos Polímeros e aos Processos de Polimerização.....	6
2.1.1. Introdução.....	6
2.1.2. Classificação dos Polímeros.....	8
2.1.3. Avaliação das Propriedades dos Polímeros.....	19
2.2. Emulsões e Surfactantes.....	22
2.2.1. Introdução.....	22
2.2.2. Surfactantes.....	25
2.2.3. Estabilidade de uma Emulsão.....	31
2.2.4. Efeito do Surfactante na Cinética da Reação de Polimerização.....	34
<b>Cap 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>36</b>
3.1. Sistemas de Polimerização em Suspensão.....	36
3.1.1. Introdução.....	36
3.1.2. Reatores de Polimerização em Suspensão.....	38
3.1.3. A Cinética da reação de polimerização em suspensão.....	40
3.1.4. O fenômeno do Efeito Gel.....	41
3.2. Distribuição do Tamanho das Partícula Poliméricas.....	42
3.2.1. Introdução.....	42
3.2.2. Polimerização em suspensão do Estireno.....	42
3.2.3. Influência do tipo e concentração de estabilizante na distribuição de tamanho de partícula.....	44
3.2.4. Efeitos da agitação em sistemas dispersos líquido/líquido.....	51
3.3. Processo de polimerização em Semi-Suspensão.....	58
3.4. Processo de expansão do poliestireno.....	60
3.4.1. Processo de expansão do EPS convencional.....	60
3.4.2. Processo de expansão do EPS utilizando água, W(EPS).....	61
3.5. Processos de produção do EPS utilizando água como agente de expansão, W(EPS)....	65

<b>Cap 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>70</b>
4.1. Unidade experimental.....	70
4.2. Materiais de segurança.....	72
4.3. Condições de reação e carga dos reagentes.....	73
4.4. Reagentes.....	74
4.5. Metodologias de análise.....	76
<b>Cap 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>81</b>
5.1. Controle da Morfologia do W(EPS).....	81
5.1.1. Estudo e Seleção de Surfactantes.....	82
5.1.2. Influência de algumas variáveis operacionais na morfologia do W(EPS).....	91
5.1.3. Teor de água na Matriz Polimérica.....	99
5.2. Controle da Granulometria.....	101
5.2.1. Tipo de Impelidor e Velocidade de Agitação.....	101
5.2.2. Tempo de Pré-polimerização em emulsão-inversa.....	105
5.2.3. Tempo de Suspensão sem estabilizante.....	108
<b>Cap 6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>111</b>
<b>Cap 7 – SUGESTÕES.....</b>	<b>117</b>
<b>Cap 8 – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE A.1 – Resumo das patentes pesquisadas.....</b>	<b>123</b>
APÊNDICE A.1.1 – United States Patent No. 6,127,439.....	123
APÊNDICE A.1.2 – United States Patent No. 5,096,931.....	126
APÊNDICE A.1.3 – United States Patent No. 6,160,027.....	130
<b>APÊNDICE A.2 – Estudo do Processo em Semi-suspensão.....</b>	<b>135</b>
<b>APÊNDICE A.3 – Influência da ampliação das micrografias nos resultados de análise morfológica.....</b>	<b>140</b>
<b>APÊNDICE A.4 – Gráficos dos resultados emitidos na TGA.....</b>	<b>142</b>

## CAP 1 – INTRODUÇÃO

Um dos polímeros com maior e constante crescimento no mercado tem sido o poliestireno expansível (EPS)<sup>1</sup>, cujas aplicações estendem-se por diversas áreas como: embalagens para equipamentos eletro-eletrônicos, utilidades domésticas como conservadoras térmicas, isolantes acústicos e térmicos, bandejas para acondicionamento de alimentos, entre outras. Um mercado onde a aplicação de EPS sofreu grande crescimento nos últimos anos é a construção civil, sendo utilizado como isolante acústico e térmico, como blocos para confecção de pisos e lages e, até mesmo, podendo ser construídas paredes inteiriças de EPS, que recebem posterior acabamento com cimento.

O EPS (Poliestireno Expansível) consiste em um polímero obtido por polimerização em cadeias via radicais livres, do estireno. Esta polimerização é conduzida normalmente em suspensão, obtendo-se partículas esféricas com uma ampla faixa de tamanhos (geralmente entre 0,1 e 3,0 mm). Para que obtenha a característica de expandibilidade, deve-se incorporar um agente de expansão à matriz polimérica, que se caracteriza por uma substância capaz de vaporizar-se e expandir termicamente no interior do polímero, fazendo com que o mesmo tenha seu volume específico aumentado muitas vezes.

### **Processo de transformação do EPS**

O processo de transformação do poliestireno expandido pode ser realizado de diversas maneiras, as mais comuns são: Extrusão direta, formando o chamado poliestireno levemente expandido e Expansão em moldes, formando o EPS realmente, que tem maior aplicação.

Na extrusão direta o agente de expansão é misturado ao polímero em uma extrusora, sob pressão. O agente vaporiza-se com a redução da pressão após a saída da extrusora, da massa polimérica fundida, formando uma estrutura celular na matriz polimérica.

A expansão em moldes é conseguida com o aquecimento das partículas de EPS acima da T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea). Com isso o agente de expansão (que é incorporado ao polímero durante o processo de síntese) vaporiza-se no interior da massa altamente viscosa de polímero, formando também uma estrutura celular após o resfriamento.

---

<sup>1</sup> Após a transformação o EPS é mais conhecido como ISOPOR, marca registrada pela BASF no Brasil.

O processo de expansão em moldes é realizado em duas etapas. Na primeira as partículas são pré-expandidas com vapor ou ar quente em sistemas não confinados, em seguida são transferidas para silos onde permanecem em maturação para equalização entre a pressão externa e a interna, que sofreu redução após o resfriamento do material.

A redução na pressão interna cria um vácuo que deve ser compensado pela difusão de ar para dentro das pérolas pré-expandidas. A segunda etapa de expansão, chamada de moldagem, ocorre após a maturação, quando o material pré-expandido é carregado em um molde vazado onde recebe novo aquecimento com vapor ou ar quente, sendo que as partículas expandem-se e soldam-se umas as outras, formando uma peça.

Durante a pré-expansão e a moldagem ou durante a extrusão, a maior parte do agente de expansão escapa para fora das partículas, ficando retido na atmosfera dos silos e locais fechados ou sendo emitido para a atmosfera.

### **Agentes de Expansão**

Os agentes de expansão, também conhecidos como agentes de formação de espumas, são substâncias capazes de vaporizarem-se ou liberar gases no interior de uma matriz polimérica aquecida acima da sua T<sub>g</sub> (Temperatura de Transição Vítrea). Estes são normalmente classificados em agentes de expansão química ou física [Crevecoeur (1997)].

Os agentes de expansão química liberam gases como resultado de uma decomposição térmica ou reações com outros componentes da mistura polimérica. Alguns exemplos são sais inorgânicos como carbonato de amônio ou de metal alcalino e compostos orgânicos como azo- e diazo- compostos.

Os agentes de expansão física, por sua vez, produzem vapor como resultado da mudança de estado (evaporação) com a elevação da temperatura ou diminuição da pressão.

No passado utilizaram-se CFC's (cloro/flúor/carbonos) como agentes de expansão para reduzir a inflamabilidade do EPS, porém provou-se que estes compostos atacam a camada de ozônio na estratosfera, responsável pela proteção da superfície terrestre contra o excesso de raios ultra violeta-B, vindos do sol e nocivos aos seres vivos.

Muitos agentes de expansão física têm sido estudados na produção de EPS, cada um com uma característica particular [Crevecoeur (1997)].

Os principais deles são os hidrocarbonetos voláteis com 5 à 7 carbonos na cadeia como: o terc-pentano, que é retido muito bem pela matriz de poliestireno, gerando peças com baixa densidade e estrutura celular extremamente pequena; o iso-pentano possui melhor interação com a matriz de PS devido à sua estrutura, além de formar uma estrutura celular com melhores características quando comparado ao n-pentano; o hexano e o heptano também são utilizados na produção de EPS com baixa densidade.

### **Panorama atual**

Atualmente o agente de expansão mais comum para o EPS comercial é uma mistura de isômeros de pentano (n- e iso-pentano), que possui um ponto de ebulição entre 28 e 36 °C, sendo que a quantidade típica utilizada situa-se entre 5 e 8% em relação à massa de PS. Estudos mostram que o pentano, solúvel na matriz de PS, age como plastificante e redutor da Tg, facilitando a expansão.

A desvantagem é que os compostos orgânicos voláteis, principalmente os de baixo peso molecular como o pentano, possuem alta inflamabilidade e causam danos ao meio ambiente.

Durante o estágio de armazenamento, e principalmente, durante as etapas de expansão e maturação, a maior parte dos agentes de expansão escapa para fora das partículas de EPS, gerando ambientes saturados nos silos e locais fechados, além de boa parte ser lançada na atmosfera. A alta inflamabilidade destes agentes gera sérios riscos de explosões e incêndios, tanto nos silos e ambientes saturados, como nos reatores de polimerização, tornando necessário uma série de medidas e equipamentos de segurança que acabam encarecendo o processo. Por conta desta característica, os seguros contra incêndio das empresas que trabalham com pentano têm valores altíssimos, elevando de forma representativa os custos de produção.

Além disso, compostos orgânicos voláteis, como o pentano, sofrem foto-oxidação pelos raios solares dando origem a ozônio (O<sub>3</sub>) e CO<sub>2</sub> na baixa atmosfera [Crevecoeur *et al.* (1999)]. Estudos extensivos têm demonstrado que ozônio presente na baixa atmosfera representa um agente irritante para os pulmões e uma fitotoxina suspeita de causar o declínio das florestas norte-americanas e européias. Além disso, o CO<sub>2</sub> contribui para o aumento do efeito estufa, que tem trazido preocupações reais [Crevecoeur *et al.* (1999)].

Estima-se que a produção global de EPS seja superior à 1,5 milhões de toneladas/ano, resultando na emissão de aproximadamente 75.000 toneladas/ano de hidrocarbonetos voláteis para a atmosfera. Já existem sistemas capazes de recuperar estes vapores, porém o custo de tais equipamentos torna inviável sua implantação, uma vez que a transformação do EPS é feita de forma descentralizada e em pequenas escalas.

## 1.1. Justificativa e Objetivos

Tendo em vista os problemas apontados para o uso do pentano como agente de expansão para o EPS, principalmente os riscos de incêndio, diversas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de desenvolver novos agentes de expansão que eliminem ou minimizem tais problemas. Atualmente, estuda-se o uso da água como agente de expansão para o EPS, sendo que o material originado deste processo recebeu o nome de W(EPS), sigla em inglês que abrevia Water Expandable Polystyrene.

O Brasil figura entre os grandes transformadores de EPS, possuindo a maior empresa transformadora da América Latina, que processa quase 20 mil toneladas/ano. Apesar disto, as pesquisas nesta área são quase inexistentes, não havendo nenhum estudo sobre a utilização de água como agente de expansão para o EPS.

Observando este aspecto, a proposta desta dissertação é pesquisar os trabalhos e artigos publicados até agora, bem como as patentes registradas, envolvendo o uso de água como agente de expansão para o poliestireno. Além disso, propõe-se um estudo das principais características e variáveis que definem a morfologia e granulometria do polímero obtido.

Como objetivos práticos pretende-se:

- 1) Recolher informações e desenvolver uma metodologia de síntese do W(EPS) em escala piloto;
- 2) Selecionar um conjunto de parâmetros adequados ao controle das propriedades morfológicas do produto, principalmente da Distribuição Granulométrica;
- 3) Desenvolver uma metodologia de análise e caracterização do W(EPS);
- 4) Por fim pretende-se otimizar as condições operacionais de modo a atingir as características necessárias à aplicação final do EPS utilizando água como agente de expansão.

## **1.2. Estrutura da Apresentação**

Para facilitar a compreensão, este trabalho foi dividido em sete capítulos, o capítulo 1 traz a introdução. O capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica do processo de polimerização em suspensão e em semi-suspensão, uma breve revisão do processo de expansão do EPS convencional e do W(EPS) e uma revisão dos processos em desenvolvimento para a produção do W(EPS).

O capítulo 3 traz uma fundamentação teórica sobre alguns conceitos e comportamentos referentes aos polímeros, processos de obtenção e técnicas de análise, além de uma fundamentação sobre surfactantes, necessários à incorporação de água na matriz de poliestireno. O capítulo 4 apresenta os materiais e métodos utilizados neste trabalho, destacando-se as metodologias de análise utilizadas. O capítulo 5 traz os resultados obtidos e uma discussão sobre os pontos e comportamentos mais relevantes. No capítulo 6 estão apresentadas as conclusões obtidas com esta pesquisa experimental e teórica. Finalmente, o capítulo 7 traz as sugestões para continuidade desta pesquisa e possibilidade de novos trabalhos.

Além dos capítulos citados, os apêndices contêm, respectivamente, um resumo de algumas patentes, dois estudos para redução na dispersão da granulometria do poliestireno utilizando o processo de semi-suspensão e do efeito da ampliação nas micrografias sobre os resultados de morfologia do polímero, e por fim, os gráficos emitidos após a TGA (Análise Termo-Gravimétrica).

---

## CAP 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Introdução aos Polímeros e aos Processos de Polimerização

#### 2.1.1. Introdução

Por reações de polimerização entendem-se aquelas em que substâncias simples (monômeros) reagem entre si, combinando suas moléculas e formando moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica (“mero”). Por essa razão, os produtos desse tipo de reação são também conhecidos como polímeros. O número de vezes que a unidade básica na molécula do polímero é repetida representa o grau de polimerização. Via de regra, maiores graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto e, por isso, o objetivo da produção de polímeros para materiais plásticos será, em geral, o de obter os chamados altos polímeros. Entretanto, ao contrário do que ocorre com os produtos químicos comuns, os polímeros se constituem, na verdade, de uma mistura de moléculas com pesos moleculares variados, estatisticamente distribuídos em torno de um valor médio. Assim sendo, também o grau de polimerização é um valor médio, que dá uma indicação do comprimento médio das moléculas presentes na resina [Mano (1985)].

Polímeros cujas moléculas apresentam apenas um tipo de unidade básica (mero) são conhecidos como homopolímeros. Já quando apresentam dois ou mais meros distintos na molécula, fala-se em copolímeros, sendo a operação de obtenção conhecida como copolimerização. A copolimerização é freqüentemente praticada com o objetivo de alterar propriedades de um polímero, quer seja para melhorar seu desempenho em condições de serviço, quer para facilitar seu processamento [O dian (1991)].

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague (polímeros lineares) ou podem apresentar ramificações, cujo grau de complexidade pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então o que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas, ou polímero tridimensional. Como consequência imediata, surgem propriedades diferentes no produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade. Os ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, portanto diminuindo as interações moleculares, acarretam prejuízo às propriedades mecânicas, “plastificando” internamente o polímero.

A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas, “amarra” as cadeias, impedindo o seu deslizamento, umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel. A figura 2.1 representa essas estruturas de modo simplificado. Os polímeros usuais apresentam pesos moleculares que se situam entre  $10^3$  e  $10^6$  [Mano (1985); Odian (1991)].

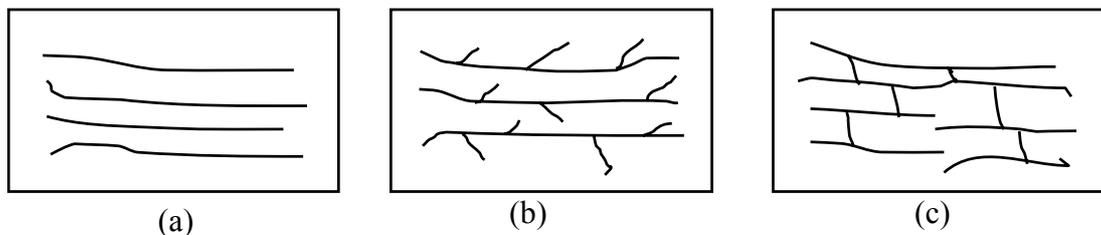


Figura 2.1 - Representação de cadeias macromoleculares. (a) Cadeia sem ramificação; (b) cadeia com ramificações; (c) cadeia reticulada, ou com ligações cruzadas, ou, ainda, tridimensional.

Qualquer que seja o método de preparação de uma determinada substância química - por exemplo, o etileno - uma vez purificado, suas propriedades físicas e químicas são as mesmas. Entretanto, conforme o processo de preparação adotado, o polietileno resultante muda de características físicas e, mesmo, químicas, passando de material flexível e macio a rígido e resistente, de aplicações bastante diferentes. Isso é devido à diferença de regularidade estrutural e de peso molecular, em cada caso. Em função dos mecanismos das reações envolvidas, resulta uma cadeia linear, porém com ramificações e insaturações de espaço a espaço, ou, então, um encadeamento de átomos de carbono metilênico, altamente regular.

Essa variação estrutural influi decisivamente nas propriedades do material: as ramificações atuam como “atrapalhadores” da proximidade dos segmentos de cadeia, e diminuem as interações desses segmentos, reduzindo a energia total envolvida nessas interações e a energia necessária para destruí-las e, do mesmo modo, a temperatura e a força necessárias a essa destruição. Em consequência, amaciam e flexibilizam o produto formado.

Portanto, as ramificações funcionam como *plastificantes internos* do polímero regular, sendo esse um caráter intrínseco, permanente, do material, em contraposição a igual efeito obtido através da adição de plastificantes externos, que são removíveis por meios físicos e, assim, vão modificando progressivamente as qualidades do produto [Mano (1985); Odian (1991)].

O peso molecular dos polímeros depende das condições de polimerização, para cada monômero. Para uma mesma estrutura macromolecular, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com o peso molecular; essa variação torna-se pouco expressiva quando esses pesos atingem ou excedem ordem de grandeza de  $10^5$  [O dian (1991)].

Paralelamente a esse aumento, podem ser esperados aumentos na viscosidade de suas soluções, na capacidade de formação de filmes, no ponto de amolecimento, na resistência à tração, na resistência ao impacto, etc., bem como diminuição de solubilidade. Verifica-se ainda que os produtos de poliadição têm pesos moleculares sempre mais elevados que os de policondensação, e que os produtos naturais tem pesos moleculares muito mais altos, sendo reduzidos por tratamentos físicos ou químicos.

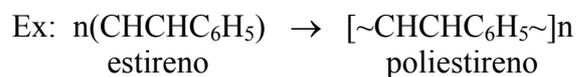
### 2.1.2. Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados de diferentes formas que vão desde as características do monômero utilizado até o processo de obtenção do polímero. As classificações mais comuns envolvem o mecanismo da reação, a seqüência da cadeia principal, a utilização industrial e o processo de obtenção [Flory (1981); Mano (1985); Odian (1991)].

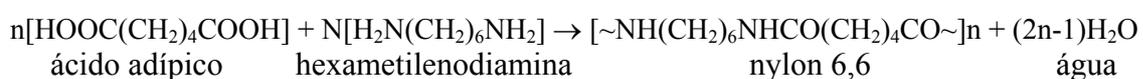
#### a) Mecanismo da reação

Em 1929, Carothers classificou as polimerizações em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros [O dian (1991); Flory (1981)]:

- Reação de **polimerização de adição** (poliadição) = Cadeia polimérica é formada através de reações de adição dos monômeros à macromolécula.



- Reação de **polimerização de condensação** (policondensação) = A reação ocorre entre monômeros polifuncionais ou entre monômeros diferentes, usualmente ocorrendo eliminação de moléculas baixo peso molecular, como água e amônia. Ex:



Em 1953, Flory aperfeiçoou esta classificação utilizando como critério o mecanismo de reação envolvido na polimerização, classificando-as como reações de polimerização em cadeia e em etapas, correspondendo, respectivamente, às poliadições e às policondensações. As polimerizações em cadeia e em etapas possuem características diferentes, como mostra a tabela 2.1. [Flory (1981)].

Tabela 2.1 – Comparação entre polimerização em cadeia e em etapas.

<b>Polimerização em cadeia</b>	<b>Polimerização em etapas</b>
Apenas o monômero e as espécies propagantes podem reagir entre si.	Quaisquer espécies moleculares presentes no sistema podem reagir.
A polimerização possui, no mínimo, dois processos cinéticos distintos.	A polimerização possui apenas um processo cinético.
A concentração dos monômeros decresce gradativamente durante a reação	O monômero é todo consumido no início da reação, restando menos de 1% no final da reação.
A velocidade da reação cresce com o tempo até alcançar um valor máximo, na qual permanece constante.	A velocidade da reação é máxima no início e decresce com o tempo.
Polímeros com um alto peso molecular se formam desde o início da reação, não se modificando com o tempo.	Um longo tempo reacional é necessário para se obter um polímero com elevado peso molecular, que cresce com o tempo.
A composição percentual do polímero é igual ao do mero que lhe deu origem.	A composição percentual do polímero é diferente do mero que lhe dá origem.

Com a classificação de Flory, alguns polímeros considerados como de adição, de forma incorreta (como os poliuretanos, que não liberam moléculas de baixo peso molecular, mas são obtidos por uma reação de condensação) receberam uma classificação mais precisa, sendo considerados provenientes de uma polimerização em etapas.

As reações de polimerização em cadeia apresentam 3 etapas bem distintas:

- 1 – Iniciação: Térmica  
Agentes químicos  
Raios UV ou  $\gamma$   
Catalisadores
- 2 – Propagação
- 3 – Terminação: Combinação  
Desproporcionamento  
Transferência de cadeia

A iniciação química tem larga aplicação industrial. Pode fornecer tanto radicais livres quanto íons, conforme o tipo de cisão, homolítica ou heterolítica, dos iniciadores. Na iniciação homolítica, uma substância capaz de formar radicais livres é adicionada ao sistema contendo monômero; haverá ataque à molécula monomérica, iniciando-se o processo.

Os produtos comumente empregados na iniciação homolítica normal são: peróxidos e hidroperóxidos orgânicos, azocompostos e persais. Alguns liberam radicais livres somente acima de determinadas temperaturas, enquanto que outros se decompõem sob a ação da luz ultravioleta. Do conhecimento desse comportamento decorre a sua escolha, bem como as condições da polimerização. Na propagação, o núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, formando-se novo núcleo reativo, de cadeia maior, e assim sucessivamente (é a fase de crescimento da macromolécula).

Na terminação, a desativação de uma molécula em crescimento, quer seja um radical livre ou um íon, pode ser conseguida por diferentes modos, sempre acarretando a terminação do crescimento da macromolécula. Assim, pode haver reação da cadeia em crescimento com as seguintes entidades químicas:

- outra cadeia em crescimento (combinação e desproporcionamento);
- outro radical livre ou íon (combinação);
- um monômero inativo (transferência de cadeia);
- um polímero inativo (transferência de cadeia; ramificação);
- uma molécula de solvente (transferência de cadeia);
- uma impureza (transferência de cadeia).

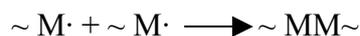
Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres, o processo é chamado de combinação. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, o processo chama-se desproporcionamento. Quando é causada pela reação com uma molécula inativa, a qual passa a radical livre, o processo é chamado de transferência de cadeia. Quando a transferência de cadeia é feita para uma molécula de polímero inativa, o radical livre é gerado em qualquer ponto ao longo da macromolécula, ocasionando, subseqüentemente, ramificações, e o processo chama-se ramificação.

As poliadições, como reações em cadeia orgânicas, são suscetíveis de inibição. A existência de um período de indução, depois do qual a reação corre seu curso normal, é bem conhecida em muitas poliadições. Aliás, um dos problemas nessas reações é justamente a conveniente purificação dos monômeros, ou melhor, a remoção dos estabilizadores, que são adicionados aos monômeros para aumentar sua vida útil durante a armazenagem.

Os inibidores podem agir de diversos modos. Podem impedir completamente a polimerização, combinando-se com os centros ativos assim que se formam, desativando-os. Podem, ainda, atuar removendo traços de iniciadores e sendo gradualmente consumidos. Assim, durante um certo período, não há substancialmente, qualquer polimerização, seguindo-se a reação normal, após o consumo do inibidor. Nesses casos, o período de inibição é proporcional à quantidade de inibidor inicialmente presente, e a velocidade de consumo do inibidor é independente de sua concentração, mas depende tão-somente da velocidade de geração de radicais, quer sejam eles gerados pela ação de um iniciador, quer por um processo térmico que prossiga independentemente da presença de um inibidor. Assim, a velocidade de consumo do inibidor é de ordem zero [O dian (1991); Flory (1981)].

Por outro lado, o inibidor pode não ser completamente efetivo e, nesse caso, não há total destruição dos centros ativos à medida que se formam; haverá alguma polimerização sem período de indução, mas a uma velocidade menor que a normal. Inibidores fortes, quando quase extinguidos, provavelmente atuam assim. No último caso, a reação ocorrerá em três estágios. No primeiro, todos os centros são destruídos, e não há polimerização; no segundo, os centros são parcialmente destruídos, dando polimerização parcial; e no terceiro, nenhum centro é destruído, o inibidor está todo consumido, e a polimerização prossegue normalmente.

Os retardadores reagem de maneira diversa, permitindo uma alternativa para o curso normal da propagação e da terminação. Se a reação ocorre muito mais depressa do que, por exemplo, o processo normal de combinação,



então o primeiro caso pode ser o mecanismo principal da terminação de cadeia, se há suficiente quantidade de X presente. O resultado é reduzir a velocidade do processo total, e também o comprimento médio das cadeias, deixando inalterada a velocidade de iniciação.

Ambos, retardadores e inibidores reduzem a velocidade total, mas por diferentes razões, e isso se reflete na cinética da reação. Alguns retardadores aparentes são mais bem classificados como inibidores fracos; sua ação, como desativadores parciais de fragmentos de iniciadores, deve ser distinguida da ação dos verdadeiros retardadores, que somente interferem com o crescimento e a terminação das cadeias [O'dian (1991); Flory (1981)].

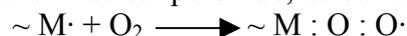
Os mecanismos exatos da inibição e do retardamento não são claros. Alguns inibidores e retardadores agem como destruidores de ativadores, mas, em muitos casos, sabe-se que os melhores inibidores podem também funcionar como antioxidantes, em outras reações. Como essas moléculas impedem a oxidação, por interrupção do crescimento da cadeia-radical livre, parece provável que, nas polimerizações, eles atuem semelhantemente, adicionando-se a um radical livre em crescimento, para formar moléculas incapazes de crescimento posterior. Tal adição não destrói, necessariamente, a natureza de radical livre da molécula em crescimento: se for mais difícil a adição de monômero ao adulto do que à cadeia normal, a reação será efetivamente inibida.

Se o inibidor é um radical livre, ele pode se combinar com uma cadeia em crescimento com radical livre, dando molécula inativa. Mas, se o radical livre escolhido para inibidor não é de baixa reatividade, ele tanto pode iniciar como terminar cadeias. Como, na realidade, o inibidor reage com a cadeia em crescimento, ele pode ser detectado por meios analíticos (átomos marcados).

Industrialmente, é muito importante conhecer-se tanto quanto possível sobre inibidores e retardadores, pois sua presença é útil para a estabilização dos monômeros, mas é preciso conhecer a sua ação na polimerização. Os inibidores podem ser do tipo que é efetivo na estocagem e na polimerização, ou que é ativo somente durante a estocagem, perdendo a sua ação nas condições de polimerização. No segundo caso, não é preciso removê-lo para se proceder à polimerização industrial. No primeiro caso, há necessidade de removê-lo por lavagem ou por destilação.

Os principais inibidores são: hidroquinona, p-t-butil-catecol, enxofre, cobre, oxigênio.

O oxigênio forma um radical peróxido, de baixa reatividade:



mas também pode prosseguir a reação, adicionando monômero:



Ao fim do período de indução pelo oxigênio, a reação começa a uma velocidade maior do que na ausência de oxigênio, e isso é explicado porque os peróxidos formados também são fontes de radicais livres. Assim, o oxigênio atua algumas vezes como inibidor, outras como iniciador, e outras, como comonômero.

Geralmente se reconhece que não há uma distinção rígida entre inibidores, retardadores, agentes de transferência de cadeia, mas que são gradações, como uma seqüência contínua. A classificação de uma fonte de radicais livres como um iniciador ou um inibidor depende do equilíbrio entre a velocidade de adição desses radicais aos monômeros, velocidade de crescimento das cadeias poliméricas, velocidade de interação entre os radicais (Figura 2.2).

Certos materiais são adicionados à mistura reacional ao fim da polimerização, para interrompê-la; são chamados terminadores (shortstops), e os mais importantes são a hidroquinona e os ditiocarbamatos alcalinos. No caso especial da fabricação de elastômeros, para que o produto obtido seja um polímero solúvel, trabalhável, ao invés de resistente, de difícil processamento no equipamento usual de borracha, torna-se necessário que se faça o controle do peso molecular pela adição de *modificadores ou reguladores*. Estes agem por transferência de cadeia, e os mais comumente empregados são mercáptan principalmente o dodecil-mercáptan (DDM), ou mercáptan laurílico. No caso de iniciação com persulfato, o DDM ainda atua como redutor na iniciação, além de agente de transferência de cadeia.

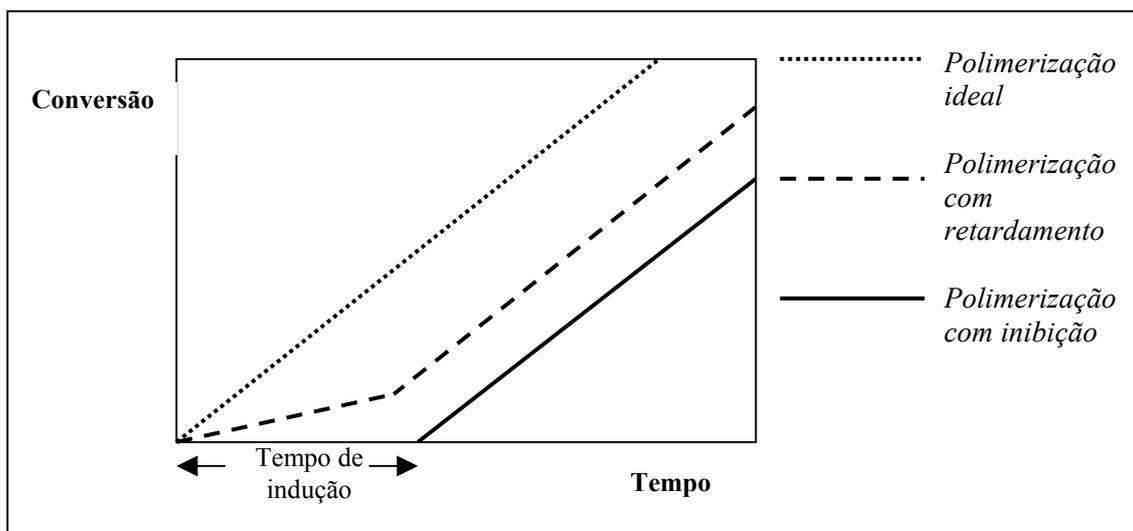


Figura 2.2. - Inibição e Retardamento em reações de polimerização.

As polimerizações em etapas ocorrem por um mecanismo catiônico ou aniônico, em que as reações componentes (iniciação, propagação e terminação) não possuem diferenças, ou seja, se processam com a mesma velocidade e com o mesmo tipo de reação. Neste caso, a reação ocorre de forma similar às reações de algumas moléculas de baixo peso molecular e, portanto, estão sujeitas a interferências de impurezas ou a ciclização da cadeia propagante ou do monômero, que competem com a polimerização [O dian (1991); Flory (1981)].

Quando se tem um único monômero bifuncional, como, por exemplo, um hidroxil-ácido, amino-ácido ou diácido, é preciso que a sua cadeia seja suficientemente grande para que não haja tendência à formação de compostos cíclicos, por lactonização, lactamização ou formação de anidrido cíclico.

A quantidade relativa dos monômeros empregados nas policondensações determina os grupamentos terminais das moléculas em crescimento e, uma vez esgotada do meio reacional o outro monômero, cessa o crescimento da macromolécula.

Quando se empregam monômeros tendo mais de dois grupos funcionais, polímeros ramificados ou polímeros reticulados podem ser obtidos; a polimerização é mais complexa, pela formação de gel, isto é, polímeros de peso molecular teoricamente infinito, ao lado de sol, que permanece solúvel e pode ser extraído da mistura reacional. À medida que o sol vai se transformando em gel, a mistura torna-se cada vez mais viscosa, até consistência de massa elástica e, finalmente, rígida.

A funcionalidade dos monômeros irá determinar a possibilidade de ligações cruzadas, isto é, a formação de polímero termorrígido. Por exemplo, a policondensação de um diácido com um diálcool dará origem a um termoplástico; mas, se for introduzida na reação certa proporção de um triálcool, já então poderá haver reação fora das extremidades da cadeia, e será obtido um termorrígido. Analogamente, se um diácido apresentar insaturação, após a sua policondensação com um diálcool, dando um éster insaturado, ainda poderá haver a formação de ligações cruzadas, por adição de um monômero olefínico adequado, como o estireno; formar-se-á, então, um termorrígido.

Outro mecanismo para se obter polímeros, é através de modificação química de outros polímeros já existentes, como por exemplo, a reação de alcoólise do poli(acetato de vinila), PVAc, para produção do poli(vinil álcool), PVA.

### ***b) Seqüência da cadeia principal***

De acordo com a seqüência e composição da cadeia principal, os polímeros podem ser classificados em homopolímeros ou copolímeros [Mano (1985)]:

- **Homopolímeros:** Apenas um tipo de monômero forma a cadeia do polímero.

- **Copolímeros:** A cadeia polimérica é formada por dois ou mais tipos diferentes de monômeros.

Os copolímeros se dividem ainda em:

1) Copolímero de bloco: Grandes seqüências de um tipo de monômero se alternam com seqüências de outro tipo de monômero.

2) Copolímero enxertado: Cadeia principal de um tipo de polímero e ramificações de outro.

3) Copolímero estrela: Molécula central de um tipo, com cadeias de outro tipo de polímero presas a ela. Forma-se uma espécie de estrela cujas pontas são as cadeias poliméricas e o centro é uma molécula de outra espécie.

Possuem propriedades óticas especiais e são bons condutores. Só se obtém sob condições bastante controladas.

4) Copolímero alternado: A cadeia principal é formada por dois tipos de monômeros, que se alternam um após o outro. Ex: .....A-B-A-B-A-B-A.....

Na prática o que se obtém é uma distribuição aleatória. Ex: ...A-A-B-A-B-B-B-A-A...

### ***c) Utilização Industrial***

Outra classificação dada aos polímeros diz respeito à utilização a que se destinam, podendo ser divididos em [O dian (1991)]:

**Elastômeros:** Borracha, ou elastômero é um material macromolecular que exhibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente, capaz de se recuperar rápida e energeticamente de grandes deformações. Deve retrair dentro de 1 minuto a menos de uma vez e meia o seu comprimento original, depois de ser esticado a duas vezes o seu comprimento e assim mantido por um minuto.

**Fibras:** Fibra é um material que apresenta grande ductilidade e resistência à tração, permitindo obter elevada razão entre comprimento e diâmetro. Composto principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Apresentam estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como os plásticos); resistem a variações de temperaturas de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ , sem apreciável alteração de suas propriedades mecânicas, sendo, em muitos casos, infusíveis. Alguns plásticos podem ser usados sob a forma de fibras.

**Plásticos:** O termo plástico vem do grego, e significa “adequando à moldagem”. Plásticos são materiais que contém, como componente principal, um polímero orgânico sintético, e se caracterizam porque, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, em algum estágio de seu processamento, tornam-se fluidos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão.

Os plásticos podem ainda ser divididos em dois grupos: "Termoplásticos" ou "Termorrígidos". As características de fusibilidade, que impõem diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos.

Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão, ou moldagem, por aquecimento e solidificação por resfriamento, podendo novamente sofrer este processo (propriedades reversíveis), são chamados termoplásticos (Ex: Poliestireno, Polietileno). Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem uma forma rígida, reticulada, com ligações cruzadas, tornando impossível o mesmo processamento novamente, são chamados termorrígidos (thermoset) (Ex: resina epoxídica).

Podemos ainda citar outros tipos de polímeros classificados quanto a sua utilização:

**Tintas:** polímero com pigmento, dissolvidos em um determinado solvente mais um veículo estabilizante da mistura.

**Cola:** polímero dissolvido em um solvente capaz de dissolver outro polímero que se deseja colar.

**Aglomerante:** polímero com propriedades de aglomerar partículas em suspensão.

**Polímeros com carga:** adição de cargas ao polímero, tornando-o excelente condutor ou isolante.

#### ***d) Processo de obtenção***

São quatro as principais técnicas empregadas industrialmente para reações de polimerização: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. A estas, acrescentam-se: a técnica de polimerização interfacial, mais recente que as outras, cujo emprego ainda não se estende aos produtos industriais e combinações de técnicas. As duas primeiras são em sistemas homogêneos; as quatro últimas, em sistemas heterogêneos [Mano (1985)].

##### *Polimerização em massa*

A técnica de polimerização em massa (*bulk polymerization*) emprega como solvente o próprio monômero, sem qualquer diluente. Além do monômero, é adicionado somente o iniciador da polimerização. Nos casos em que a iniciação é térmica ou por meio de radiações de baixa ou alta energia, tem-se apenas o monômero.

Em geral, a reação é fortemente exotérmica, e a viscosidade cresce rapidamente, tornando cada vez mais difícil a transferência de calor, havendo locais superaquecidos na massa reacional.

É difícil o controle da temperatura e, portanto, da uniformidade das condições de reação, o que causa variações no peso molecular, que apresenta larga curva de distribuição. A dificuldade de remoção dos vestígios de iniciador é uma das desvantagens dessa técnica.

Permite a obtenção de peças moldadas diretamente a partir do monômero, sem pressão, com excelentes qualidades ópticas. Tem amplo emprego na fabricação industrial de poli(metacrilato de metila).

##### *Polimerização em solução*

Na polimerização em solução, além do iniciador, usa-se um solvente dos monômeros, podendo ou não ser solvente dos polímeros formados. As vantagens são: facilidade de transferência de calor e, assim, homogeneidade de temperatura; obtenção do polímero, se desejado, em solução, e pronto para utilização em composições de revestimento, etc. As desvantagens são: retardamento da reação pelo solvente; dificuldade de remoção do solvente do polímero, o que pode causar efeito limitativo de seu emprego industrial (bolhas, rachaduras). É a técnica mais usada nas policondensações, embora também seja empregada em poliadições. Quando o polímero formado é insolúvel no meio reacional, a polimerização em solução toma o nome de *polimerização em leite de lama ou com precipitação*.

### *Polimerização em emulsão*

Na polimerização em emulsão, os monômeros se acham emulsionados em um meio contínuo não-solvente, geralmente água, contendo o iniciador ao qual se adiciona um emulsificante, comumente um sabão. É um processo largamente usado para poliadições. O tamanho de partícula emulsionada varia entre 1nm e 1 $\mu$ m. Além do iniciador e do emulsificante, outros ingredientes podem ser adicionados, conforme o caso: tamponadores de PH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização (modificadores), ativadores (agentes de redução), etc. Na polimerização em emulsão, a velocidade de reação é mais alta que no caso de polimerizações em massa ou em solução; os produtos formados têm pesos moleculares relativamente altos; e os iniciadores usados são hidrossolúveis. Os radicais livres se formam na fase aquosa e migram para a fase dispersa, onde a reação tem lugar. Apresenta as vantagens de fácil controle de temperatura, e conseqüente maior homogeneidade de peso molecular, de conduzir a elevados pesos moleculares, de rápida e alta conversão e fácil agitação (pois não há aumento de viscosidade). Como desvantagens, ressalta a dificuldade de completa remoção do emulsificante, restringindo as aplicações do material.

### *Polimerização em suspensão*

Neste tipo de polimerização a solução monômero/aditivos é dispersa, por meio de agitação e agentes de suspensão, em um meio contínuo, geralmente água, no qual é insolúvel.

Na polimerização em suspensão, o que realmente ocorre é uma polimerização em massa, dentro de cada gotícula suspensa. O tamanho das partículas dispersas é superior a 1 $\mu$ m, geralmente 1 a 10  $\mu$ m ou mais, o que exige agitação mecânica vigorosa e contínua. O iniciador deve ser solúvel no monômero. Usam-se estabilizadores para evitar a coalescência das gotículas viscosas de monômero-polímero em suspensão.

### *Polimerização interfacial*

A polimerização interfacial ocorre quando a reação é conduzida na interface de dois solventes insolúveis, cada um contendo um dos monômeros. A reação deve ser rápida para ser aplicada esta técnica.

A renovação da interface onde ocorre a reação é feita seja por remoção lenta e contínua do polímero formado entre as duas camadas líquidas, seja por agitação produzindo as gotículas dispersas em cuja superfície ocorre a reação de polimerização. Exemplo comum é a reação de cloreto de diácido com diamina.

#### *Técnicas combinadas de polimerização (Semi-suspensão)*

Mahabadi & Wright (1996) propuseram uma modificação no processo de polimerização em suspensão, o qual chamaram de semi-suspensão, obtendo partículas de diversos polímeros com uma dispersão bastante inferior, se comparada com aquelas obtidas pelo processo convencional.

Numa semi-suspensão, a reação é dividida em duas etapas. A primeira é conduzida apenas com a presença do monômero, iniciadores e coadjuvantes necessários num processo de polimerização em massa. Na segunda etapa, esta mistura homogênea é suspensa na fase contínua (usualmente água) na presença dos estabilizantes e tensoativos requeridos. A qualidade da dispersão, viscosidade e concentração da mistura de monômero-polímero preparada na primeira fase do processo afetam diretamente as taxas de quebraimento e coalescência durante a última etapa, que é mantida até que a conversão final desejada seja alcançada.

Apesar da cinética da reação de polimerização em suspensão de monômeros vinílicos não apresentar diferenças significativas daquela apresentada em massa, particularmente no caso do estireno, a forma como a água é adicionada ao meio pode levar à produção de bimodalidades na curva de distribuição de peso molecular. Isso acontece se esta é adicionada com temperaturas inferiores à de polimerização, provocando uma queda súbita nas taxas de polimerização.

### **2.1.3. Avaliação das propriedades dos polímeros**

A caracterização estrutural do produto polimérico é feita pelos métodos usuais em Química Orgânica. A avaliação tecnológica dos polímeros é feita através de suas características físicas, como produto “puro” e como composto moldado, conforme as propriedades investigadas e a natureza do polímero. A seguir serão relacionadas as principais técnicas de análise, com suas respectivas aplicações [Lucas (2001)].

---

### *Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

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

A determinação da presença de certos átomos ou grupamentos pode ser facilmente obtida. Da mesma forma, a taticidade dos monômeros vinílicos pode ser observada.

Também é possível observar as taxas de reação, isomerismo, relação interna e também realizar análises de conformação.

### *Espectroscopia de Infra –Vermelho (IR)*

Esta técnica é muito utilizada na determinação da estrutura e análise dos grupos funcionais do polímero, podendo ser utilizada na análise de amostras sólidas, líquidas ou gasosas.

Pode ainda ser utilizada para caracterizar misturas poliméricas (blendas), área interfacial, peso molecular, orientação das moléculas e degradação do produto.

### *Análise Termogravimétrica (TGA)*

Utilizada para observar as reações e mudanças físicas (massa) no material em função do aumento da temperatura.

A análise por TGA fornece uma medida quantitativa de qualquer mudança na massa do polímero associada com a degradação térmica ou transições que podem ocorrer. É um excelente método para se determinar a presença de ligações duplas no polímero.

### *Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)*

Utilizada para determinar as mudanças de energia na amostra analisada. Sua maior aplicação consiste na identificação de mudanças nas propriedades físicas do polímero em função da temperatura, ou seja, comportamento termo-físico.

Algumas das propriedades que podem ser determinadas por este método são:

**T<sub>g</sub>** - temperatura de transição vítrea;

**T<sub>m</sub>** - temperatura de fusão;

**T<sub>c</sub>** - temperatura de cristalização;

**T<sub>D</sub>** - temperatura de degradação ou decomposição.

---

*Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímeros*

É um método bastante simples que consiste na determinação da viscosidade de um polímero em solução. Através da viscosidade pode-se determinar o peso molecular do polímero.

Apesar de ser bastante simples este método possui a desvantagem de não ser absoluto, uma vez que os resultados são comparados com os valores encontrados para soluções padrão.

A expressão utilizada nesta análise é a de MARK – HOUWINK:

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

onde:

- K é uma constante para o sistema polímero-solvente a uma dada temperatura, dependendo da concentração do solvente.
- a pode variar entre 0,5 e 0,8 para cadeias flexíveis ou entre 0,8 e 1,0 para derivados de celulose e DNA e, ainda, entre 1,0 e 1,7 para moléculas longas de polieletrólitos.
- $[\eta]$  é a viscosidade relativa da solução de polímero.
- M é o peso molecular do polímero.

Os valores para K e a encontram-se tabelados para um grande número de soluções poliméricas no POLYMER HANDBOOK.

*Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)*

É o método mais apropriado e preciso para a determinação do peso molecular de polímeros.

O princípio baseia-se numa coluna empacotada com esferas gelatinosas porosas onde pequenas cadeias ficam retidas. As cadeias maiores passam pela coluna facilmente enquanto as pequenas são retiradas por arraste dos poros das esferas gelatinosas. Através de correlações matemáticas baseadas no tempo de retenção das cadeias, o peso molecular pode ser determinado.

## 2.2. Emulsões e Surfactantes

### 2.2.1. Introdução

Uma emulsão líquido/líquido pode ser definida como a dispersão de pequenas partículas de um determinado líquido em um meio contínuo constituído de outro líquido, sendo que a solubilidade entre os dois deve ser bastante reduzida.

Geralmente as emulsões envolvem uma fase aquosa, constituída por água ou uma solução aquosa, e uma fase insolúvel em água, geralmente hidrocarbonetos e aditivos. Dessa forma dois tipos básicos de emulsões podem ser definidos: o tipo água-em-óleo (W/O) e o tipo óleo-em-água (O/W), onde o termo óleo é utilizado para representar a fase insolúvel em água. A figura 2.3 ilustra os dois tipos de emulsão.

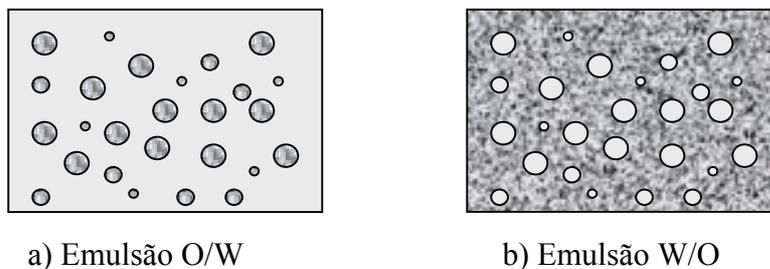


Figura 2.3 – Duas Formas de Emulsão: a) Óleo-em-água; b) Água-em-óleo

Um importante parâmetro na descrição de emulsões é a fração ou a razão entre o volume da fase dispersa e da fase contínua. Geralmente o líquido em maior quantidade na mistura forma a fase contínua, no meio da qual estão dispersas as partículas do outro líquido em menor quantidade, que forma a fase dispersa [Tadros (1984); Sharma (1994)].

Quando dois líquidos insolúveis e com diferentes densidades são colocados em contato, na ausência de agitação, observa-se a formação de duas camadas bem distintas, representando a forma mais estável deste sistema, ou seja, com a menor área interfacial. Durante a formação de uma emulsão, observa-se um grande aumento na área interfacial entre os líquidos, com conseqüente consumo de energia. Sendo assim muitos métodos de formação de emulsões necessitam de agitação para que se quebre a tensão interfacial e formem-se as pequenas partículas. Uma vez cessada a agitação, as partículas tendem a se aproximar, devido a forças atrativas de longa distância, principalmente do tipo Van Der Waals.

O estágio seguinte à aproximação e aglomeração (floculação) das partículas é a coalescência, que diminui a área superficial e a energia do sistema [Tadros (1984); Leal-Calderon e Poulin (1999)]. Partículas de pequeno diâmetro têm maior área superficial específica do que as de maior diâmetro, sendo assim as partículas menores tendem a coalescer. Além disso, pode haver sedimentação ou flotação das partículas caso haja diferença entre a densidade da fase dispersa e da contínua.

Em sistemas dispersos em geral observa-se um fenômeno conhecido como “Ostwald Ripening”, que acontece de forma espontânea e conduz o sistema a um estado mais estável. Pequenas partículas líquidas de uma emulsão possuem maior energia específica que partículas de maior diâmetro, dessa forma quando existe alguma solubilidade da fase dispersa na contínua, moléculas migram por difusão das pequenas partículas para as de maior diâmetro, diminuindo a energia do sistema. Isto faz com que o número de partículas diminua e a granulometria da dispersão aumente enquanto houver difusão no meio contínuo [Adamson e Gast (1997); Leal-Calderon e Poulin (1999)]. Este efeito tem maior relevância para emulsões que necessitem ser mantidas estáveis por longos períodos de tempo, porém, se necessário pode ser amenizado com o uso de surfactantes cuja parte voltada para a fase contínua possua pouca afinidade com a fase dispersa, repelindo suas moléculas que migram por difusão. Outra forma consiste em adicionar substâncias à fase contínua que diminuam a solubilidade da fase dispersa na mesma.

Um diagrama esquemático dos fenômenos ocorridos durante a formação e quebra de uma emulsão pode ser observado na figura 2.4, que ilustra uma emulsão onde a fase dispersa é mais densa que a contínua, por isso observa-se sedimentação, podendo haver flotação no caso de inversão das densidades.

O aumento na energia interfacial durante a emulsificação, que é diretamente proporcional ao aumento na área interfacial, pode ser amenizado com o uso de um surfactante, servindo para facilitar a formação e manutenção da emulsão. Surfactantes são substâncias que, em baixas concentrações, têm a capacidade de ser absorvidas na interface de dispersões líquidas, reduzindo a tensão interfacial. A absorção na interface dos líquidos é consequência da estrutura molecular dos surfactantes, sendo constituída por duas partes: uma parte polar ou iônica que interage fortemente com a fase aquosa através de forças do tipo dipolo-dipolo ou íon-dipolo e outra parte alifática não-polar, que interage bem com a fase orgânica. A parte polar hidrofílica é chamada cabeça e a parte não-polar lipofílica é chamada rabo do surfactante [Crevecoeur (1997); Adamson e Gast (1997)].

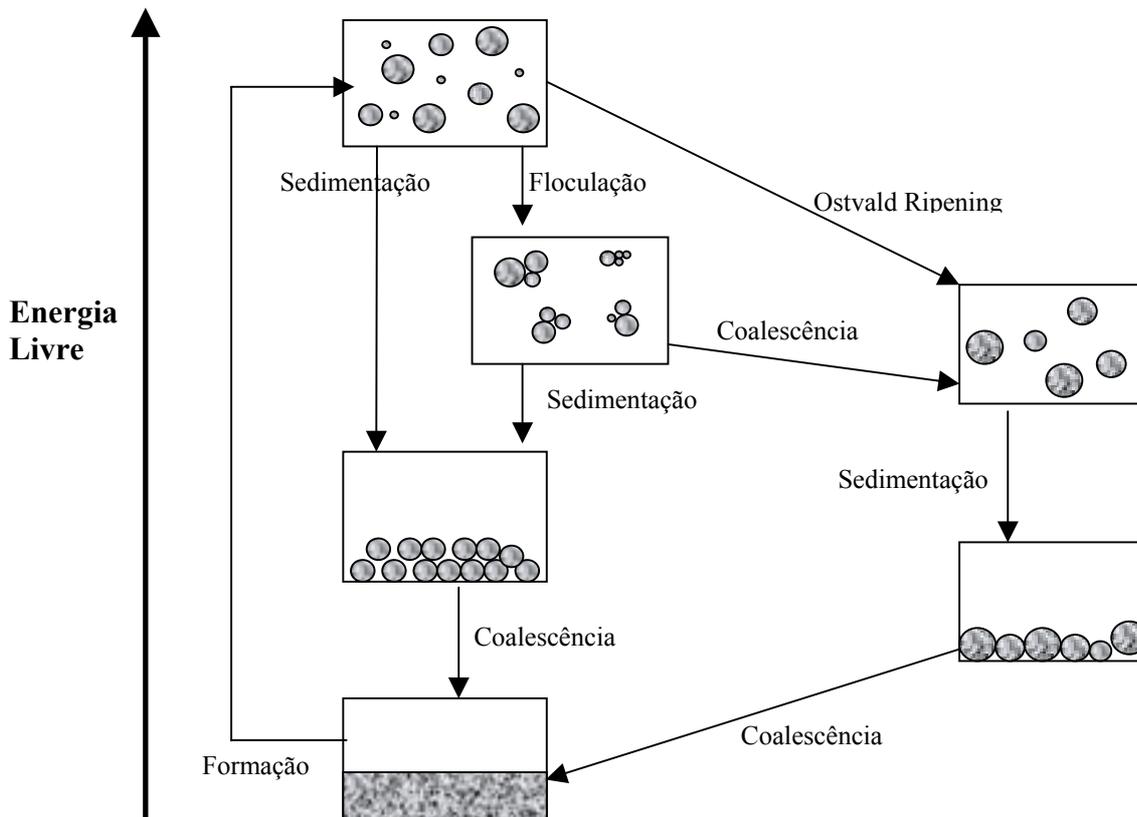


Figura 2.4 – Diagrama esquemático dos fenômenos envolvidos em uma emulsão.

Um processo para polimerização via emulsão do tipo água-em-óleo foi proposto pela primeira vez por Vanderhoff em 1962, como uma alternativa para a produção de polímeros acrílicos hidrossolúveis.

Tais reações de polimerização são altamente exotérmicas, como a polimerização da acrilamida com uma entalpia de reação de  $81,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , além disso as soluções aquosas destes polímeros costumam ser muito viscosas, resultando ambos os efeitos em difícil remoção de calor e controle na temperatura reacional [Henken e Hunkeler (1999)]. Este processo recebeu o nome de emulsão-inversa e vem sendo desenvolvido ao longo de quatro décadas, envolvendo o uso de fases contínuas aromáticas ou parafínicas e vários sistemas emulsificantes não-iônicos. O uso de surfactantes não-iônicos se deve, principalmente, a alterações cinéticas provocadas pela interação entre os participantes da reação e os surfactantes iônicos.

### 2.2.2. Surfactantes

Os líquidos tendem a adotar uma forma que minimize sua área de superfície, numa tentativa de manter as moléculas com um maior número possível de vizinhos semelhantes. As gotas de líquidos tendem a assumir a forma esférica, pois a esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Para se perturbar a superfície de um líquido é necessário se realizar algum trabalho. A razão entre o trabalho realizado e a área de deslocamento na superfície do líquido é chamada de tensão superficial. Este fenômeno confere ao líquido uma "casca" de moléculas na superfície, produto de um desbalanceamento das forças intermoleculares no líquido. A tensão superficial de um líquido pode ser diminuída pela adição de surfactantes [Tadros (1984); QMCWEB (2001)].

Como abordado na introdução, um surfactante possui uma parte lipofílica (rabo) e uma parte hidrofílica (cabeça), que lhe permite interagir com ambas as fases, aquosa e orgânica, de uma emulsão. Esta dupla solubilidade faz com que a região de maior estabilidade para tal molécula seja na interface entre os dois líquidos. Quando um surfactante é adicionado à água suas moléculas tentam se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água: os grupos polares ficam na solução aquosa, próximo à superfície, e os grupos apolares ficam na interface água-óleo, minimizando o contato com a água. Isto gera uma diminuição na tensão superficial da água, pois provoca um desarranjo de sua superfície. O mesmo serve para surfactantes solúveis em óleo.

#### *O Processo de micelização:*

Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa ou oleosa, a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas. A concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração crítica micelar, cmc, que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante.

A principal razão que leva os monômeros de surfactante a se associarem sobre a forma de micelas é a diminuição da área de contato entre: as cadeias hidrocarbônicas apolares do surfactante e a água, ou a entre as cabeças polares e a fase oleosa.

A formação do agregado em solução aquosa, porém, leva o surfactante a uma situação onde os grupos hidrofílicos (cabeças) estão muito próximos, gerando uma repulsão eletrostática que se opõe ao processo de micelização.

Aqui os contraíons, desempenham um papel fundamental: quando em concentração suficiente (proveniente da própria ionização do surfactante ou, ainda, como aditivos à solução), blindam a carga do agregado, diminuindo o potencial elétrico e a repulsão entre as cabeças dos monômeros. O mesmo efeito se observa na formação de emulsões inversas, onde as cabeças polares do surfactante estão bastante próximas no interior das gotículas da fase oleosa dispersa.

Os surfactantes iônicos se dissociam, em solução aquosa, resultando em duas espécies hidratadas: um cátion e um ânion, ou seja, o monômero do surfactante e seu respectivo contraíon. O DSS (Dodecil Sulfato de Sódio), por exemplo, é um surfactante aniônico, e seu contraíon é o cátion  $\text{Na}^+$ .

### *O Modelo de Stigter*

Diversos são os modelos que tentam ilustrar a forma e comportamento de uma micela. Dentre os mais aceitos, destaca-se o modelo de Stigter. Os monômeros, segundo Stigter, se organizariam em forma esférica em solução aquosa, como mostra a figura 3.5, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o centro, formando o núcleo, e os grupamentos hidrofílicos na superfície da esfera, formando a interface com a água.

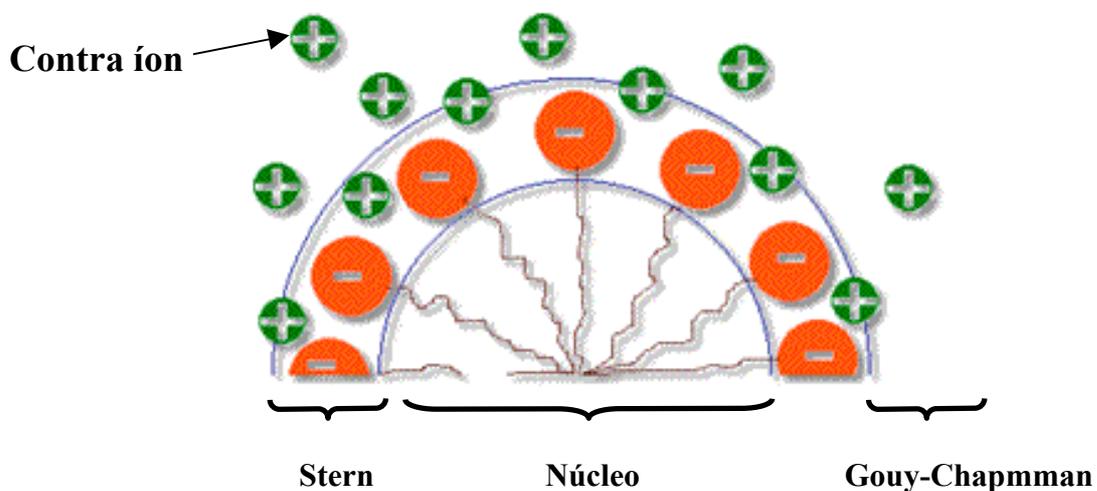


Figura 2.5 – Modelo de Stigter para a formação de micela em fase aquosa

O diâmetro do núcleo micelar varia com o tamanho da cauda do surfactante, sendo de cerca de 3,6 nm para o SDS. A camada de Stern é formada pelas cabeças iônicas do surfactante e seus respectivos  $(1-a)n$  contra-íons não dissociados (resultados recentes indicam que uma quantidade apreciável de água penetra na camada de Stern). A camada de Stern compreende a parte compacta da dupla camada elétrica que circunda a superfície externa da esfera micelar; a outra camada, mais difusa, a qual contém os an íons remanescentes, é denominada de camada de Gouy-Chapman. A micela exerce uma atração eletrostática sobre os contra-íons em solução, criando um gradiente de concentração de contra-íons a sua volta. Esta é a camada de Gouy-Chapman [QMCWEB (2001)].

### *Condutividade e surfactantes*

Os surfactantes iônicos possuem dois tipos de comportamento em solução aquosa como mostra a figura 2.6. Abaixo da cmc os monômeros comportam-se como eletrólito forte. Após a micelização, cada monômero adicionado contribui para a formação de micelas. A micela não é completamente ionizada, apenas uma fração  $a$  de íons fica livre na solução, sendo este o comportamento esperado para um eletrólito fraco.

Esta mudança de propriedade da solução é observada em uma titulação condutivimétrica. Após a cmc o incremento da condutividade da solução com a adição de surfactante é menor. O ponto de encontro das duas retas corresponde à cmc - concentração micelar crítica.

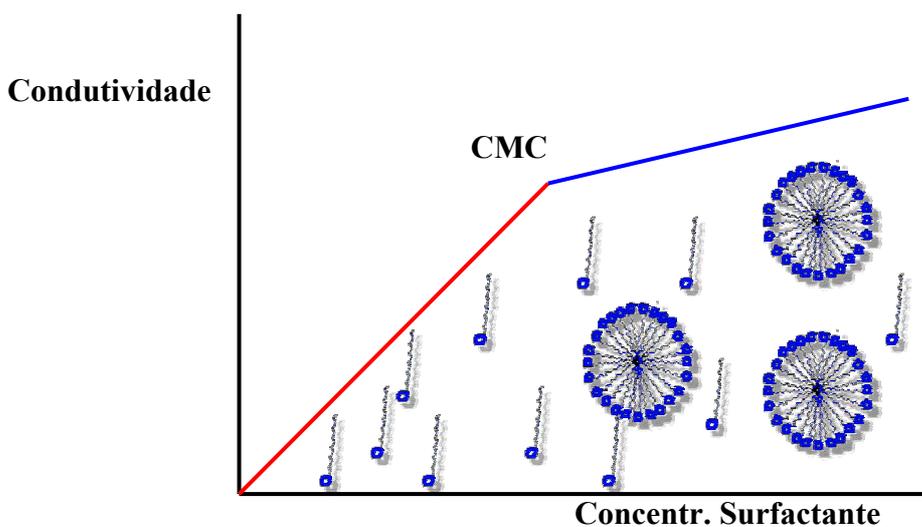


Figura 2.6 – Concentração de Surfactante versus Condutividade elétrica

As micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas em toda a solução, não apresentando efeito sobre a tensão superficial da água. A figura 2.7 ilustra o comportamento da tensão superficial da água em função da concentração de surfactante utilizada

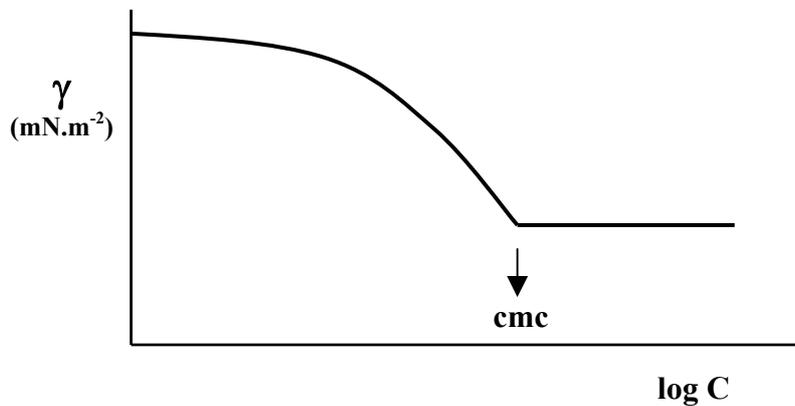


Figura 2.7 – Concentração de Surfactante versus Tensão Superficial

### ***Balanço Hidrofílico/Lipofílico***

O tipo de emulsão formada ( W/O ou O/W ) depende não só da razão entre os volumes da fase dispersa e contínua, mas também da proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica do surfactante e da geometria da molécula.

A proporção entre a parte Hidrofílica e Lipofílica de um surfactante pode ser descrita pelo valor HLB (Hidrofílica Lipofílica Balance), introduzido por Griffin em 1949 [Adamson e Gast (1997); Crevecoeur (1997)]. O valor HLB de um surfactante aumenta proporcionalmente ao aumento na polaridade da molécula, ou seja, ao aumento na solubilidade do surfactante no meio aquoso [Crevecoeur (1997)]. A tabela 2.2 traz os valores de HLB esperados com suas respectivas aplicações, onde se observa que os valores adequados de HLB para emulsões inversas situam-se entre 4 e 6 [Adamson e Gast (1997)]. O intervalo de valores de HLB para cada aplicação pode variar de acordo com as características e afinidades entre as fases e o surfactante, existindo estudos com emulsões inversas utilizando-se surfactantes com HLB entre 3 e 8 [Henken e Hunkeler (1999)].

Tabela 2.2 – HLB e suas aplicações.

Comportamento da Solubilidade do Surfactante em água	Número HLB	Aplicação
Sem dispersibilidade	{ 0 2	Emulsificante W/O
Pouca dispersibilidade	{ 4 6 }	
Dispersão leitosa; instável	{ 8 }	Agente de molhamento
Dispersão leitosa; estável	{ 10 }	
Solução Translúcida à transp.	{ 12 }	Detergente
Solução transparente	{ 14 }	
	{ 16 }	Solubilizante
	{ 18 }	
		Emulsificante O/W

Um método empírico para determinação do HLB consiste em atribuir-se valores de HLB para os principais grupos constituintes das moléculas de surfactante, como mostrado na tabela 2.3 [Adamson e Gast (1997)]. O HLB da molécula pode ser calculado adicionando-se 7 à soma algébrica dos HLB's dos grupos constituintes.

As misturas de surfactantes podem ter seu HLB calculado da mesma forma, porém cada constituinte deve ter seu HLB calculado pelo método acima e o valor final da mistura é obtido através da média ponderada pela massa, dos HLB's de cada surfactante presente [Adamson e Gast (1997)].

Tabela 2.3 – Número HLB para os Grupos Constituintes da molécula.

Grupos Hidrofílicos	HLB	Grupos Lipofílicos	HLB
-SO <sub>4</sub> Na	38,7	-CH-	- 0,475
-COOK	21,1	-CH <sub>2</sub> -	
-COONa	19,1	-CH <sub>3</sub> -	
Sulfonato	11,0	-CH=	- 0,15
-N (amina terciária)	9,4	-(CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -O-)	
Ester (anel sorbitan)	6,8		
Éster (livre)	2,4		
-COOH	2,1		
-OH (livre)	1,9		
-O-	1,3		
-OH (anel sorbitan)	0,5		

A geometria da molécula de surfactante tem papel importante na determinação de sua eficiência, principalmente em emulsões do tipo água-em-óleo. Em tais emulsões o rabo, ou parte lipofílica fica voltada para a fase contínua, onde exerce a importante função de barreira estérica contra a coalescência entre partículas. Além da coalescência completa, outro efeito que se observa nas emulsões, principalmente do tipo água-em-óleo, é a adesão entre partículas formando agregados. Nestes sistemas a natureza da fase orgânica e sua afinidade pelos surfactantes mostra ser um ponto crítico em relação a este fenômeno, sendo que surfactantes com cadeias lipofílicas curtas têm mostrado menos eficiência em evita-lo [Leal-Calderon e Poulin (1999)].

Hunkeler, D. (1997) estudou o uso de blendas de Poli(óxido de etileno), Sorbitan Trioleato e Hexaoleato, Sorbitan Sesquioleato e Sorbitan Monoleato como surfactantes para emulsão inversa de uma solução aquosa de acrilamida em uma fase contínua composta por uma mistura de isoparafinas com ponto de ebulição entre 204 e 247 °C. Os valores de HLB das blendas situaram-se entre 7,8 e 8,2 sendo utilizada uma concentração em torno de 20% em relação à massa da fase orgânica.

Renken, A. (1999) estudou o uso de blendas de Sorbitan Sesquioleato/Poli(óxido de etileno)/Sorbitan Trioleato e um copolímero de blocos do tipo ABA, bem como apenas o copolímero de blocos como surfactante para emulsão inversa de uma solução aquosa de acrilamida em uma mistura isoparafínica. Ambas as formulações testadas apresentaram um HLB em torno de 6,0, sendo utilizadas concentrações entre 3,5 e 4,5 % em relação à massa da fase contínua. O copolímero de blocos possui uma parte lipofílica constituída por Poli(ácido 12-hydroxisteárico) e outra parte hidrofílica constituída por Poli(óxido de etileno).

Nelissen, L. et al (1999) estudaram a síntese e uso de um surfactante específico para auxiliar a formação e manutenção da emulsão inversa no processo de produção do W(EPS). Este surfactante é formado por um copolímero de blocos com uma parte hidrofílica constituída de Poli(sal de sódio do ácido 4-vinilbenzenosulfônico) e uma parte lipofílica constituída de poliestireno. Sua síntese pode ser feita separadamente ou in-situ, durante uma fase de pré-polimerização em emulsão-inversa. Sendo a parte lipofílica o próprio poliestireno, observa-se elevada miscibilidade entre o surfactante e a matriz polimérica. Isto evita problemas de instabilidade na polimerização causados pela imiscibilidade entre o surfactante e a matriz polimérica, principalmente quando se utiliza elevada concentração de surfactante.

O aumento na compatibilidade entre o surfactante e a matriz polimérica resulta na melhoria das características de expansão do W(EPS), devido principalmente à distribuição mais homogênea da tensão interfacial.

### 2.2.3. Estabilidade de uma Emulsão

A estabilidade de uma emulsão pode ser afetada por diversos fatores. Porém todas as instabilidades conduzem aos mesmos fenômenos: Quebra da emulsão ou Inversão de fases.

A quebra da emulsão é geralmente quantificada pela taxa em que ocorre o processo de coalescência, resultando no aumento do diâmetro médio e diminuição do número de partículas presentes. Além disso, em casos extremos, pode haver coalescência completa entre as partículas forçando a separação de fases em duas camadas distintas de líquido.

Já a inversão consiste na troca entre as fases, ou seja, a fase dispersa torna-se contínua e a fase contínua torna-se dispersa. Este efeito é uma instabilidade observada apenas em emulsões concentradas, onde o volume da fase dispersa encontra-se próximo ou superior ao volume da fase contínua [Adamson e Gast (1997)].

A taxa em que ocorre a quebra da emulsão e, conseqüentemente, a estabilidade, depende principalmente das características que serão descritas a seguir [Crevecoeur (1997)].

#### 1 – *Natureza do Filme Interfacial*

As partículas dispersas em uma emulsão estão em constante movimento, conseqüentemente em constante colisão umas com as outras. Se durante uma colisão, o filme interfacial que envolve as duas partículas se rompe, elas coalescem para formar uma única partícula com a soma dos dois volumes. A diminuição do número de partículas e da área interfacial resulta no decréscimo da energia livre do sistema.

A resistência mecânica do filme interfacial é um fator determinante da estabilidade de uma emulsão. Esta resistência, principalmente à ruptura, pode ser aumentada com o uso de surfactantes que possuam forças atrativas intermoleculares laterais.

## 2 – A existência de uma Barreira Elétrica ou Estérica

Um importante mecanismo de estabilização é a presença de barreiras elétricas ou estéricas na superfície externa das partículas dispersas, tais barreiras impedem que duas partículas se aproximem excessivamente e coalesçam.

Para emulsões do tipo óleo-em-água (O/W), o uso de barreiras elétricas é mais comum na estabilização. As cargas na superfície podem ser a parte hidrofílica iônica de um surfactante absorvido na interface ou ainda podem ser pequenas partículas sólidas relativamente insolúveis nas duas fases com alta densidade de carga. As partículas encontram na interface líquida entre as fases, a posição de menor energia do sistema, sendo então absorvidas nesta região.

As emulsões do tipo água-em-óleo (W/O) também podem ser estabilizadas com a adição de partículas sólidas insolúveis, porém o mecanismo mais utilizado é o uso de barreiras estéricas. A presença de grupos no filme interfacial que, devido à aproximação de duas partículas, são forçados a assumir uma posição conformacional de alta energia, representa uma eficiente barreira estérica. Cadeias alquílicas longas, extendidas no interior da fase orgânica contínua, oferecem tal barreira.

## 3 – Viscosidade da Fase Contínua

Em emulsões diluídas de partículas relativamente esféricas, é possível aplicar a Lei de Stokes para descrever o comportamento do coeficiente de difusão das partículas no meio contínuo [Robins (2000)].

$$D = k.T / (6.\pi.\eta.r)$$

onde: - k = constante de Boltzmann

- T = temperatura absoluta

- r = raio da partícula

Nota-se que um aumento na viscosidade da fase contínua ( $\eta$ ) resulta na diminuição do Coeficiente de Difusão (D). Reduzir o coeficiente de difusão significa reduzir o movimento das partículas, limitando assim as colisões e conseqüentemente a coalescência. Além disso, a redução na mobilidade das partículas acarreta na diminuição dos efeitos de sedimentação e flotação, ocasionada pela diferença na densidade das fases contínua e dispersa.

#### *4 – A Distribuição de Tamanhos de Partícula(DTP)*

Grandes partículas têm menor área interfacial específica do que pequenas, desta forma as maiores são termodinamicamente mais estáveis do que as menores, ou seja, a estabilidade da emulsão depende diretamente da DTP.

Além da coalescência direta entre as partículas, o fenômeno conhecido como “Ostwald Ripening” (Ver item 3.2.1 dos Fundamentos Teóricos) também eleva o diâmetro médio das partículas.

Este fenômeno sofre grandes alterações em decorrência da DTP, uma vez que partículas menores são absorvidas pelas maiores. Desse ponto de vista, uma emulsão com DTP monodispersa é mais estável do que uma tendo o mesmo tamanho médio de partícula mas com alguma dispersão na DTP.

#### *5 – A Razão entre o Volume das Fases*

Quanto maior o volume da fase dispersa em relação à contínua, maior a área interfacial e a energia livre do sistema, ou seja, menor a estabilidade termodinâmica da emulsão.

#### *6 – Temperatura*

Mudanças na temperatura causam também alterações na tensão interfacial, na viscosidade, na solubilidade relativa do surfactante nas duas fases e na agitação térmica das partículas dispersas. Normalmente os surfactantes têm sua máxima atividade próximo à temperatura de maior solubilidade na fase contínua.

#### *7 – As Densidades das duas Fases*

A Formação de Creme (flotação) ou a sedimentação podem ocorrer em sistemas dispersos onde as fases possuem diferença expressiva na densidade. Ambos efeitos levam à coalescência e separação de fases [Adamson e Gast (1997); Robins (2000)], porém são observados apenas na ausência ou insuficiência de agitação.

### 8 – A presença de eletrólitos

A presença de eletrólitos na fase aquosa afeta diretamente a eficiência dos surfactantes ou das barreiras elétricas obtidas com o uso de partículas sólidas insolúveis.

No caso de emulsões do tipo óleo-em-água (O/W) a presença de eletrólitos na fase contínua aquosa diminui a estabilidade da emulsão, promovendo um desbalanceamento das cargas que formam a barreira elétrica.

As emulsões do tipo água-em-óleo utilizando surfactantes iônicos, por sua vez, têm a estabilidade fortemente aumentada pela adição de eletrólitos à fase aquosa dispersa, principalmente se este for o mesmo íon liberado na dissociação da parte polar do surfactante.

Por exemplo, se o surfactante possui um íon  $\text{Na}^+$  dissociável, a adição de NaCl à fase aquosa aumenta a troca de contraíons, diminuindo a repulsão entre as cabeças polares do surfactante e permitindo que estas se aproximem ainda mais no interior das gotículas de água. Este efeito permite a formação de partículas com menor tamanho [Crevecoeur et al. (1999)].

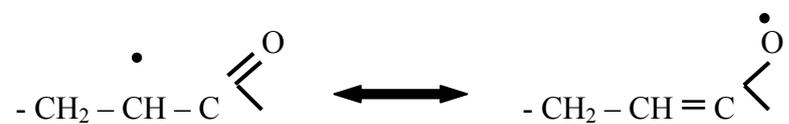
#### 2.2.4. Efeito do Surfactante na Cinética da Reação de Polimerização via Radicais Livres

Para auxiliar a formação e estabilidade da emulsão formada durante a fase de pré-polimerização em emulsão-inversa, na produção do W(EPS), utilizam-se surfactantes solúveis em estireno. A presença de tais surfactantes causa alterações na cinética da reação de polimerização, via radicais livres, do estireno.

Crevecoeur (1997) estudou o efeito de alguns surfactantes na cinética de polimerização do estireno, acompanhando a conversão ao longo do tempo para os diferentes sistemas. Os resultados deixam claro o efeito de retardamento na conversão, observado principalmente para conversões superiores a 50%.

A hipótese proposta foi a de que o efeito retardante teria origem na capacidade das moléculas de surfactante de cercar e estabilizar radicais livres, mantendo-os relativamente presos. Este efeito afeta principalmente radicais livres de cadeia longa, como ocorre durante o efeito Trommsdorff ou efeito Gel, a altas conversões. Esta capacidade de reter os radicais se deve à estabilização dos mesmos pela estrutura ressonante de alguns surfactantes.

A maior influência foi observada para surfactantes contendo grupos éster como: Sorbitan monoleato e o Bis(2-etil exil) sulfosuccinato de sódio, que estabilizam os radicais por um efeito do tipo ilustrado abaixo:



A seguir vieram os copolímeros de poliestireno/polietileno óxido (PS/PEO), que estabilizam os radicais em função de seus grupos etóxi, da seguinte maneira:



Observou-se uma influência desprezível na cinética quando o surfactante utilizado não possuía étero átomos ou outros grupos com capacidade para estabilizar os radicais.

## CAP 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi dividida em quatro itens. O item 3.1 traz uma revisão sobre os sistemas de polimerização em suspensão, abordando características dos reatores e da cinética de reação. O item 3.2 aborda aspectos referentes à distribuição de tamanho das partículas. O item 3.3 relata o processo de Semi-Suspensão. O item 3.4 traz uma breve revisão sobre os processos de expansão do EPS convencional e do W(EPS). Finalmente, o item 3.5 traz uma revisão sobre os principais processos de produção para o W(EPS).

### 3.1. Sistemas de Polimerização em Suspensão

#### 3.1.1. Introdução

Em um sistema típico de polimerização em suspensão um ou mais monômeros contendo iniciadores são dispersos numa fase aquosa onde todos são insolúveis. A dispersão é mantida pela combinação de forte agitação mecânica e pela adição de agentes de suspensão (também chamados de estabilizantes). Enquanto a suspensão é mantida, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estado altamente viscoso (conversão entre 20 e 60%), para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%). Os estabilizantes previnem a coalescência das gotas, inicialmente, e depois estabilizam as partículas de polímero quando o efeito gel se torna pronunciado.

Uma das operações mais importante numa polimerização em suspensão é o controle final da distribuição do tamanho das partículas. A faixa de distribuição de diâmetro de interesse situa-se entre 50 e 2000  $\mu\text{m}$ . O tamanho exato depende do tipo de monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator. A morfologia da partícula é uma característica importante no produto polimérico final, particularmente nos casos de poliestireno expansível e de propósito geral, resinas de troca iônica e poli(cloreto de vinila) (PVC) e copolímeros de poliestireno-divinilbenzeno. As partículas poliméricas produzidas em suspensão possuem aplicações em separações cromatográficas, resinas de troca iônica, engenharia biomédica e biomecânica, embalagens para uso doméstico e industrial, componentes para a indústria eletro-eletrônica, automobilística, aeroespacial, entre outras.

Basicamente, os processos de polimerização em suspensão podem ser divididos em três:

**1- Polimerização em suspensão em pérola:** o monômero é solvente do polímero. As gotas de monômero passam por um estágio viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas. Exemplos são a preparação de poli(metacrilato de metila), poliestireno expansível e de propósito geral, e resinas de troca iônica baseadas em copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

**2- Polimerização em suspensão em meio precipitante ou em leito de lama:** O monômero não é solvente do polímero. Ocorre, em cada gota, uma polimerização por precipitação em massa, formando um produto final granulado, de formas irregulares.

**3- Polimerização em suspensão em massa:** é um processo que ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, uma borracha (polibutadieno, por exemplo) é dissolvida numa mistura de monômero grafitizante. A mistura é polimerizada inicialmente num processo em massa. Quando a conversão alcança de 25 a 30%, a massa reacional altamente viscosa é transferida para um reator contendo água e estabilizante. A reação prossegue em suspensão até que a conversão desejada seja alcançada. Exemplos típicos deste processo de polimerização são a produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e resinas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

A polimerização em suspensão apresenta as seguintes vantagens, quando comparada a outros processos (massa, solução e emulsão):

- 1) fácil remoção de calor e controle de temperatura;
- 2) baixa viscosidade da fase dispersa;
- 3) baixos níveis de impurezas no produto polimérico (se comparado com emulsões);
- 4) produto final na forma particulada.

Por outro lado, as desvantagens são:

- 1) baixa produtividade para a mesma capacidade do reator (se comparado com os sistemas em massa);
- 2) problemas de tratamento de efluentes (a água do meio contínuo precisa ser tratada);
- 3) o polímero adere nas paredes do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies;

- 4) apesar da literatura apresentar alguns trabalhos de reatores de polimerização em suspensão operando de forma contínua, não se tem notícia até o momento de sua operação em escala industrial;
- 5) dificuldade de se manter a produção de um copolímero homogêneo durante a batelada.

Maiores detalhes podem ser encontrados em Yuan *et al.* (1991) e em Albright & Bild(1975).

### 3.1.2. Reatores de polimerização em suspensão

O reator de polimerização mais comumente utilizado é o do tipo tanque agitado, cujas vantagens são:

- 1) fácil extensão da escala laboratorial à industrial;
- 2) possibilidade de uso em processos batelada e contínuos;
- 3) grande flexibilidade de produção em diversas condições de operação;
- 4) fácil inspeção e limpeza;
- 5) a transição de um tipo de produto para outro é relativamente fácil.

Por outro lado, as principais desvantagens são:

- 1) a área de troca térmica decresce rapidamente com o acréscimo do volume do reator;
- 2) numa operação contínua somente com um tanque agitado é necessário um grande tempo de residência para que conversões relativamente altas sejam alcançadas. Além disso, existem problemas associados à viscosidade do material polimérico, que gruda nas bombas e tubulações.

Boas discussões sobre ampliação de escala e projeto de reatores de polimerização tipo tanque agitado operando em regime de batelada podem ser encontradas em Yuan *et al.* (1991), Beckmann (1973), Albright & Bild (1975), Konno *et al.* (1983) e Soni & Albright (1981).

Se o objetivo é a produção de polímeros em suspensão em regime contínuo, o reator a ser utilizado deve apresentar as seguintes características:

1. faixa de distribuição de tempo de residência estreita;
2. ausência de instalações internas ou estrangulamentos;

3. agitação intensiva e uniforme;
4. grande área de troca térmica.

Deve-se observar que estas características necessárias nem sempre são possíveis de se alcançar devido aos problemas comumente encontrados nestes sistemas, que são:

1. atingir elevadas conversões com reações relativamente lentas;
2. o polímero gruda nas paredes e instalações internas do reator, bombas e tubulações;
3. dificuldade de 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;
4. redução da taxa de troca térmica com o acréscimo da viscosidade do meio reacional.

Apesar dos grandes esforços realizados por inúmeros pesquisadores e da existência de algumas patentes registradas, ainda não existem plantas de polimerização em suspensão operando em regime contínuo em nível industrial. Em escala de laboratório e planta piloto são raros os trabalhos apresentados na literatura.

Para contornar os problemas relacionados acima, Reichert *et al.* (1983) propuseram que a reação fosse conduzida em duas etapas. Na primeira etapa, num processo de polimerização em massa, o monômero é convertido entre 30 e 40% num reator tipo CSTR. Em seguida, a solução viscosa de polímero é bombeada para um reator tubular equipado com um agitador. Na entrada do reator ocorre a mistura da solução polimérica com o meio contínuo (água) e agente estabilizante.

Deste ponto a reação prossegue de forma contínua com um tempo de residência que permita alcançar a conversão desejada. O produto final é descarregado num tanque onde ocorre a sua sedimentação e parte da água com estabilizante é recirculada. Este sistema foi testado na reação de polimerização do Acetato de Vinila, utilizando 2-2'-azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador e poli(álcool vinílico) (PVA) como agente de suspensão. Os resultados alcançados mostraram que podem ser alcançadas elevadas conversões (99,4 %) sem que as propriedades do produto final sejam comprometidas, sendo semelhantes às de um polímero produzido num reator tipo tanque agitado operando em batelada.

Em relação à faixa de distribuição de tamanho das partículas, esta se apresentou muito mais estreita do que a obtida num processo em batelada. Também observaram que não houve a formação de incrustações nas paredes dos reatores.

Embora os resultados em termos das propriedades do polímero tenham sido excelentes, a configuração proposta pelos autores mostra uma capacidade de produção muito limitada para que seja viável em nível industrial. Nos testes realizados, a razão volumétrica polímero/água situou-se entre 1:15 à 1:6, enquanto que num processo em batelada é possível operar entre 1:1,5 à 1:0,5. Isto significa que para um mesmo tempo de reação, o processo em batelada é muito mais produtivo do que o processo contínuo.

Hatate *et al.* (1981.a) propuseram que a reação de polimerização do estireno em suspensão fosse realizada num reator tipo CSTR. Para evitar a formação de incrustações nas paredes do reator e outras superfícies, conduziram a reação sob irradiação ultra-sônica. Os resultados experimentais mostraram que num sistema em batelada a irradiação ultra-sônica possui um efeito desprezível na cinética da reação. Porém, em regime contínuo, a conversão e o peso molecular médio são afetados pela frequência de coalescência, que é influenciada pela irradiação.

Desta forma, são necessários ajustes nos parâmetros cinéticos da reação. Em relação a prevenção de aglomeração das partículas poliméricas e formação de incrustações nas superfícies em contato com a suspensão, a irradiação ultra-sônica mostrou-se um método bastante eficaz.

### 3.1.3. A cinética da reação de polimerização em suspensão

Na maioria dos trabalhos sobre reações de polimerização em suspensão que podem ser encontrados na literatura, assume-se que a cinética da reação é semelhante a da polimerização em massa. Ou seja, considera-se que cada gota de monômero se comporta como um mini-reator em massa e o comportamento global do reator é o somatório do comportamento de cada gotícula. Assim, esta hipótese assume que o tamanho da partícula, tipo e concentração de estabilizante não devem influenciar a cinética da reação, no caso de homopolimerizações. Embora bastante aceita, não podem ser encontrados na literatura trabalhos que apresentem uma discussão detalhada baseada em dados experimentais que fundamentem esta hipótese.

Se o monômero possuir solubilidade em água o polímero pode ser formado em emulsão e/ou solução na fase aquosa. Esta fração indesejável de polímero, que possuirá peso molecular e estrutura diferente daquela fração formada em suspensão, pode ser minimizada pela adição de eletrólitos à fase aquosa. Outra possibilidade é a adição de pequenas quantidades de inibidores solúveis em água, como tiosulfatos, tiocianatos ou nitrito de sódio.

Copolímeros podem ser produzidos em suspensão mesmo se um dos monômeros possuir considerável solubilidade em água. O monômero miscível em água difunde-se para a fase orgânica onde ocorre a copolimerização. Este processo pode ser acelerado pela adição de solventes insolúveis em água, que atuam como agentes de extração. Conseqüentemente, as taxas de reação de copolimerizações em suspensão diferem daquelas observadas em massa.

#### 3.1.4. O fenômeno do efeito gel

Durante o transcorrer da reação ocorre o aumento da viscosidade da mistura reacional, provocando a redução da mobilidade das macromoléculas “vivas”, o que reduz a taxa de terminação. Este fenômeno de terminação retardada leva ao aumento da taxa de polimerização, aumentando ainda mais a viscosidade da suspensão e, conseqüentemente, agravando as condições que deram origem ao efeito gel.

Este fenômeno também é descrito na literatura como Efeito Tromsdorff ou Norrish-Smith. Uma completa descrição de sua influência na taxa de polimerização pode ser encontrada em Odian (1991), em Chiu *et al.* (1983) e em Biesenberger & Sebastian (1983).

Para não incorrer em erros grosseiros na modelagem matemática do processo de polimerização, torna-se necessário incluir o decréscimo da taxa de terminação devido ao efeito gel. Podem ser encontrados na literatura um grande número de expressões matemáticas para descrever este efeito, que são baseadas em aproximações a partir de dados experimentais e de volume livre. No caso da reação de polimerização em suspensão do estireno, a mais utilizada é dada pela expressão abaixo.

$$k_{tc} = k_{tco} \exp[-2(A_1x + A_2x^2 + A_3x^3)]$$

Válida entre 30 e 80% de conversão, onde  $k_{tc}$  e  $k_{tco}$  são as constantes da reação de terminação,  $x$  é a conversão do monômero,  $T$  a temperatura e  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são dados pelas expressões abaixo:

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3}T$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2}T$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3}T$$

## **3.2. Distribuição do tamanho das partículas poliméricas**

### **3.2.1. Introdução**

O tamanho, distribuição de tamanho e morfologia das partículas afetam o armazenamento, processamento e características de aplicação final do polímero. Até o momento os esforços para compreender os mecanismos de formação das partículas e a relação entre suas propriedades e os parâmetros operacionais têm alcançado um sucesso bastante limitado.

Basicamente, o processo de formação das partículas pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio ocorre a formação de uma dispersão líquido-líquido, onde o monômero líquido é disperso em pequenas gotas, estabilizadas pela ação combinada da agitação mecânica e adição de agentes de suspensão, também chamados de estabilizantes. Os estabilizantes podem ser materiais orgânicos ou inorgânicos, que interferem na tendência de aglomeração das gotas, eletrólitos para alterar a tensão interfacial entre as fases, ou polímeros solúveis em água. No segundo estágio, ocorre um equilíbrio dinâmico entre os processos de quebra e de coalescência, determinando o tamanho final das partículas. Neste estágio a viscosidade aumenta à medida que a reação se processa. As gotas quebram devido à ação mecânica do agitador e coalescem após se chocarem entre elas. No terceiro estágio, as partículas poliméricas tornam-se sólidas. Após este ponto, chamado de Ponto de Identificação da Partícula (PIP), não ocorre mais quebra nem coalescência e seu diâmetro permanece constante. O monômero ainda não reagido permanece em seu interior até que a reação se complete, no caso de monômeros insolúveis em água.

### **3.2.2. Polimerização em suspensão do estireno**

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

O EPS é utilizado na produção de embalagens de materiais e equipamentos sensíveis (televisores, microcomputadores, etc.), isolamento térmico, na construção civil, etc. O GPPS encontra suas principais aplicações em embalagens e utensílios domésticos (copos e pratos descartáveis), peças e acessórios de automóveis e na indústria eletro-eletrônica.

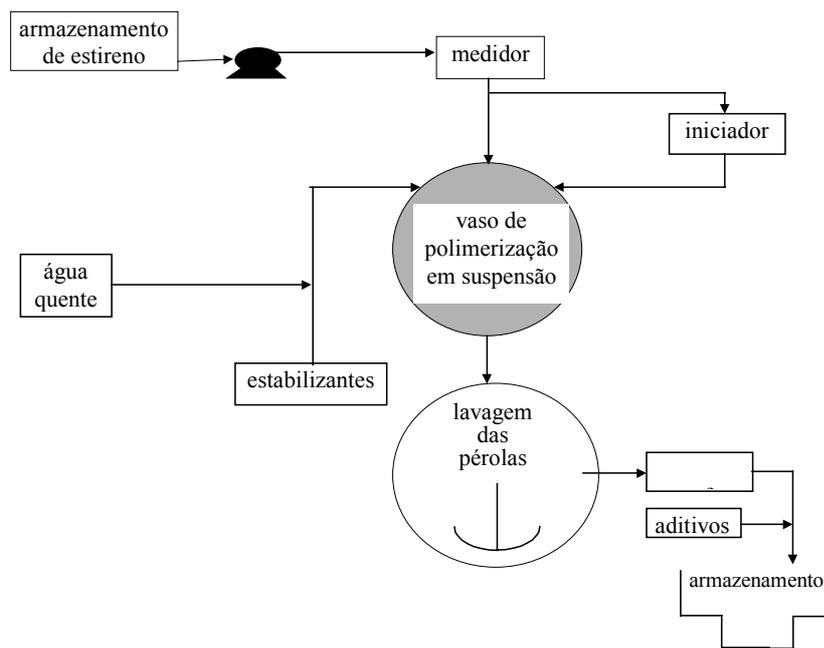


Figura 3.1 - Fluxograma do processo de polimerização do estireno em suspensão.

Ambos podem ser fabricados no mesmo tipo de reator, um tanque agitado dotado de chicanas internas e operando em batelada. O fluxograma básico do processo é mostrado na figura 3.1. Inicialmente adiciona-se a água que constituirá o meio contínuo juntamente com a concentração de estabilizante correspondente. O estireno é carregado ao reator através de seu bombeamento do tanque de armazenamento, passando por um medidor volumétrico ou mássico.

De acordo com as propriedades poliméricas finais desejadas, o iniciador é carregado. A reação é conduzida de acordo com as condições necessárias e, quando a conversão requerida é atingida, o reator é resfriado a uma temperatura segura para descarga. A carga final segue para um tanque de lavagem e, em seguida, para uma centrífuga onde ocorre a separação da água das partículas poliméricas. A seguir, as pérolas recebem uma aditivação superficial, de acordo com a aplicação a que se destina e então armazenadas. Se o objetivo é a produção de poliestireno para expansão (EPS), antes do resfriamento ocorre a injeção do agente de expansão (geralmente pentano) no interior da suspensão e o reator é aquecido de 120 à 150°C. Bishop (1971) detalha os processos de polimerização do estireno.

O tamanho das partículas e sua distribuição durante a reação de polimerização são afetadas por fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio de suspensão[Yuan *et al* (1991)]. Estas variáveis estão relacionadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição.

Fatores geométricos	Variáveis
Reator	tipo, tamanho, razão altura/diâmetro
Agitador	tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator
Chicanas	reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas
Parâmetros Operacionais	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- processo batelada ou contínuo</li> <li>- tempo de reação (se processo em batelada)</li> <li>- tempo de residência (se processo contínuo)</li> <li>- frequência de agitação</li> <li>- fração volumétrica de monômero</li> <li>- temperatura da reação</li> <li>- estabilizantes: concentração, tempo de adição e tipo               <ul style="list-style-type: none"> <li>se orgânico (por exemplo PVA): peso molecular, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes</li> <li>se inorgânico (por exemplo, <math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math>): razão entre estabilizantes e surfactantes</li> </ul> </li> <li>- eletrólitos: tipo e concentração</li> <li>- íons metálicos: tipo e concentração</li> </ul>	
Características físicas	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua</li> <li>- densidade da fase dispersa e contínua</li> <li>- viscosidade da fase dispersa e contínua</li> <li>- pH</li> </ul>	

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

### 3.2.3. Influência do tipo e concentração de estabilizante na distribuição de tamanho das partículas

Os agentes de suspensão são fatores chave no processo de polimerização em suspensão. Um grande número de estabilizantes está relatado na literatura. Porém, ainda não surgiu um trabalho que apresente resultados experimentais com a comparação dos efeitos de diversos estabilizantes num determinado sistema de polimerização, com uma análise detalhada da variação do seu tipo e concentração nas propriedades das partículas poliméricas e na cinética da reação, permitindo, desta forma, a seleção daquele que melhor se enquadre na produção de um polímero com as propriedades finais requeridas.

As indústrias que trabalham com sistemas de polimerização em suspensão utilizam, basicamente, aqueles agentes estabilizantes já consagrados na literatura, que são o poli(álcool vinílico) (PVA), poli(pirrolidona vinílica), (PVP), fosfato tricálcico (TCP) e poliestireno sulfonado(PES), sem a realização de um estudo aprofundado sobre aquele que melhor se enquadra ao seu processo de polimerização.

Diante deste quadro, não é rara a perda da carga devido a problemas de instabilidade da suspensão ou produção de polímeros fora de especificação.

Os estabilizantes mais conhecidos para produção de polímeros em suspensão são:

**1 - Para produção de poli(cloreto de vinila) e seus copolímeros:** gelatina, hidroxipropilmetilcelulose, metilcelulose, poli(álcool vinílico).

**2 - Para produção de resinas de estireno (poliestireno para uso geral - GPPS, poliestireno expansível - EPS e poliestireno de alto impacto - HIPS):** gelatina, metilcelulose, ácido poliacrílico e seus sais, amidos, poli(álcool vinílico), poli(pirrolidona vinílica), poliestireno sulfonado(PES), fosfatos terrosos alcalinos, carbonatos e/ou silicatos, silicatos de magnésio, hidroxietilcelulose, óxido de zinco,  $Mg(OH)_2$ , copolímeros de metacrilato-Na e metacrilato de metila, hidroxiapatita [ $3Ca_3(PO_4)_2Ca(OH)_2$ ] e dodecilbenzeno sulfonado de sódio.

**3 - Para produção de resinas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS):** copolímeros de ácido acrílico e 2-etilhexilacrilato, poli(álcool vinílico), carboximetilcelulose, polímeros acrílicos solúveis em água.

**4 - Para produção de resinas de estireno-acrilonitrila (SAN):** ácido acrílico e 2-etilhexilacrilato (na proporção 90:10), hidroxiapatita e dodecilbenzeno sulfonado de sódio.

**5 - Para produção de resinas acrílicas:** gliceróis, glicóis,  $MgCO_3$  e alquil-sulfonado de sódio.

**6 - Para produção de poli(acetato de vinila):** hidroxietilcelulose, poli(álcool vinílico).

Numa dispersão líquido-líquido com concentração da fase dispersa com significado prático (acima de 5%), as gotas individuais colidem entre si continuamente. O tempo médio de colisão é muito pequeno para cada gota - provavelmente menor que 1 segundo. Além disso, somente parte dessas colisões resulta em coalescência imediata. Geralmente as gotas ricocheteiam devido as propriedades elásticas do filme protetor que as recobre.

Pela adição de colóides protetores é possível aumentar a resistência deste filme, prevenindo a coalescência imediata, escolhendo-se o tipo e concentração do protetor coloidal mais apropriado. Porém, algumas destas colisões não resultam num ricocheteio elástico imediato e as gotas irão aderir uma à outra. Então a atração entre elas tende a decrescer a espessura do filme protetor até finalmente ocorrer seu colapso resultando na coalescência.

Durante uma reação de polimerização em suspensão, a viscosidade da fase dispersa cresce de valores próximos a 1 cp até  $10^4$  cp. Desta maneira, pode-se imaginar o seguinte cenário: primeiro, uma suspensão de monômero e água pode ser estabilizada pela turbulência, sem a presença de estabilizantes.

A medida que a reação prossegue, a viscosidade das gotas aumentam, resultando em grandes gotas de polímero-monomero 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 quebraimento. A coalescência continua até que nova razão crítica entre as viscosidades 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 presença de um estabilizante. A questão agora é qual e quanto de estabilizante utilizar para que a suspensão seja estável e a faixa de distribuição de tamanho das partículas a mais estreita possível.

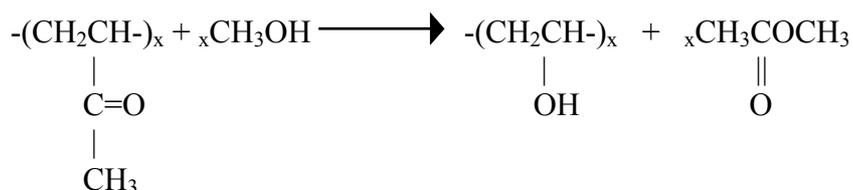
Outra questão em aberto diz respeito às situações de emergência: no caso de instabilidade da suspensão, como esta poderá ser recuperada? Estas são questões que, apesar do número de trabalhos na área que podem ser encontrados na literatura, ainda não estão esclarecidas.

O agente de suspensão inicialmente estabiliza as gotas de monômero e, durante o estágio viscoso evita a formação de aglomerações o que pode levar ao disparo da reação e perda da suspensão. 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. Observa-se que a capacidade de estabilização do agente de suspensão não depende somente de sua capacidade de alterar a tensão interfacial, mas também das propriedades mecânicas do filme protetor formado na superfície das gotas de monômero/polímero. Quando ocorre a redução da tensão interfacial por um agente com atividade interfacial, a sua natureza química também deve ser considerada. Quanto maior a parte hidrofóbica de sua molécula, maior é o decréscimo da tensão interfacial.

Na seleção do agente de suspensão para um sistema polimérico específico, outras questões, além da estabilidade da suspensão, devem ser consideradas, tais como: 1) se a remoção do agente de suspensão das partículas poliméricas requer um tratamento especial, como lavagem ácida, o tanque de lavagem, bombas e tubulações estarão sujeitas a corrosão; 2) para evitar problemas ambientais e reduzir custos de produção, a água que constitui o meio contínuo deverá ser tratada antes do descarte ou uma estratégia para sua reutilização no processo precisa ser implantada.

Estas questões devem ser levadas em consideração, pois estão diretamente relacionadas ao custo do produto final. Se o produto final requer lavagem ácida (devido a utilização de pós-inorgânicos como estabilizantes, as bombas e tubulações condutoras estarão sujeitas a corrosão e há a necessidade de tanques para sedimentação do estabilizante e outro para neutralização do pH antes que a água possa ser descartada. Além disso, devido a grande concentração de eletrólitos, esta água não poderá ser utilizada em nova carga, a menos que passe por um sistema de troca iônica, que é mais dispendioso que seu descarte. Por outro lado, se o estabilizante for um polímero orgânico solúvel no meio contínuo, o tratamento da água da suspensão poderá ser muito elevado. Entretanto, como não há a presença de eletrólitos, a água poderá retornar diretamente ao processo, sem que haja comprometimento do produto final. Porém, há a necessidade de se conhecer quanto de agente de suspensão, iniciador e monômero estão sendo reutilizados. Até o momento, a literatura não apresenta nenhum trabalho que descreva esta possibilidade.

Pode ser observado, pelo número de trabalhos que podem ser encontrados na literatura, que o poli(álcool vinílico) vem recebendo uma atenção maior devido a sua versatilidade como agente de suspensão. Este estabilizante é produzido a partir da álcoólise (os termos hidrólise e saponificação também são usados, embora não sejam muito apropriados) do poli(acetato de vinila) com etanol ou metanol com um catalizador básico ou ácido, Billmeyer (1984), conforme a reação abaixo:



O álcool polivinílico não escoia como um termoplástico, mas decompõe-se pela perda de água de dois grupos hidroxil adjacentes em temperaturas superiores a 150°C.

Ligações duplas são formadas na cadeia e à medida que mais delas são formadas em posições conjugadas, ocorre uma severa descoloração do polímero. É pouco solúvel em água fria, mas sua solubilidade cresce rapidamente com a temperatura, ocorrendo dissolução completa em torno de 90°C. A solução aquosa não é particularmente estável se houver a presença de traços de ácidos ou bases. A solução pode sofrer uma série de reações complexas de gelatinização, reversíveis e irreversíveis. Podem ocorrer ligações cruzadas resultando num acréscimo da viscosidade pela formação de produtos insolúveis.

Seu grande potencial como agente de suspensão deve-se ao fato de que o conteúdo de acetato (ou seja, o grau de hidrólise) pode ser alterado. Isto resulta em mudanças da hidrofobicidade do poli(álcool vinílico) (PVA) e, conseqüentemente, na conformação e atividade superficial do polímero na interface água/monômero.

Um estudo bastante completo sobre os efeitos da concentração do PVA na distribuição de tamanho das partículas de poliestireno produzido em suspensão foi realizado por Konno *et al.* (1982). A fração volumétrica da fase dispersa foi variada de 0,1 à 0,5 e a concentração de estabilizante de 0,3 à 10 g/L. Os resultados experimentais mostraram que no estágio inicial da reação, onde a viscosidade da fase dispersa é menor que 50 cp (conversão abaixo de 30%), os tamanhos das gotas não dependem da concentração de PVA. Acima desta viscosidade, os tamanhos são influenciados pela variação da concentração do estabilizante.

As curvas transientes de distribuição do tamanho das partículas revelaram uma forma bimodal à medida que a reação avança. O modo das gotas de menor tamanho permanece constante na posição enquanto que o modo das gotas de maior tamanho move-se na direção de diâmetros maiores. O momento do surgimento da bimodalidade mostrou-se dependente da fração volumétrica da fase dispersa. Para frações de 0,5, a forma bimodal pode ser observada desde o início da reação, enquanto que para frações volumétricas de 0,1, esta só ocorre a partir de viscosidade acima de 50 cp. Bimodalidades também foram observadas em situações em que ocorreram aglomerações. Em relação a variação da concentração de estabilizante, o tamanho médio das gotas foi praticamente o mesmo no estágio inicial de reação (conversões abaixo de 30%). Acima disto, o grande crescimento da viscosidade da fase dispersa promove um crescimento rápido do máximo tamanho estável da gota e, conseqüentemente, crescimento diferenciado do tamanho médio para cada concentração de estabilizante. Este fenômeno ocorre porque o filme de estabilizante adsorvido na superfície das gotas com dimensões próximas ao máximo tamanho estável se rompem devido à sua deformação, causada pela turbulência do meio, como mostra a figura 3.2.

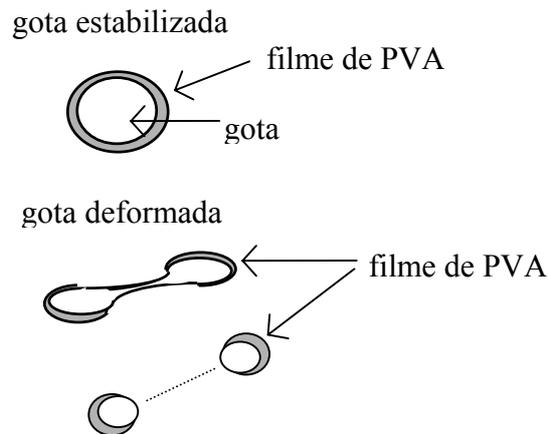


Figura 3.2 - Representação da camada de estabilizante na superfície da gota.

A menos que a concentração de estabilizante seja extremamente alta, a ruptura do filme não será reparada imediatamente devido à baixa difusão das suas macromoléculas. Isto explica o fato do tamanho das gotas serem independentes da concentração de PVA no estágio inicial de reação, pois a baixa viscosidade da fase dispersa permite que a difusão ocorra rapidamente.

O surgimento da bimodalidade pode ser explicado pelo fato de que gotas de pequeno tamanho possuem grande tendência a coalescer, dando origem a gotas maiores, a menos que estejam efetivamente protegidas pelo estabilizante. Em contraste, grandes gotas coalescem com as pequenas ou, mais facilmente, com outras de grande tamanho. Desta maneira, o modo de menor tamanho da distribuição permanece com sua posição inalterada enquanto o maior tende-se a deslocar para regiões de maior diâmetro.

Hatate *et al.* (1981.a,b) propuseram que a polimerização em suspensão do estireno, utilizando PVA como estabilizante, pode ser conduzida em regime contínuo, desde que o sistema opere sob irradiação ultra-sônica. Embora tenham concluído, a partir de dados experimentais, que a irradiação afeta as propriedades do polímero e a taxa de coalescência, não apresentaram resultados conclusivos a esse respeito. Apenas afirmam que a suspensão se manteve estável e não ocorreram aglomerações nas superfícies expostas do reator.

Chatzi & Kiparissides (1992) estudaram a ocorrência de distribuições bimodais em reator de polimerização do estireno em suspensão sujeito à baixas taxas de coalescência (fração volumétrica da fase dispersa de 0,01 e estabilizada com 0,1 g/L de PVA).

Para todas as condições experimentais estudadas observaram que a dispersão assume características de distribuição bimodal num pequeno intervalo de operação sob agitação. Para medidas da distribuição de tamanho, utilizaram técnicas de difração a laser observando ser esta bastante superior àquelas que utilizam técnicas baseadas em fotografias, que inibem o surgimento das partículas de menor diâmetro devido a tendência de se considerar apenas as partículas de maior tamanho. Também observaram que o tempo de quebraimento é muito menor que o tempo requerido para ocorrer coalescência e que este ocorre devido às forças viscosas de cisalhamento, flutuações turbulentas de pressão ou flutuações na velocidade relativa da partícula. Em relação ao quebraimento devido às forças viscosas, dividiram o processo em dois estágios: no primeiro estágio, a gota alonga em gotas de fluido separadas por um filme delgado. No segundo estágio, a gota quebra formando várias gotas pequenas devido ao rompimento do filme delgado pelo qual elas estavam ligadas e somente em casos raros ocorre quebraimento em duas gotas de igual tamanho.

Concluíram também, que quando a velocidade relativa é suficiente para tornar a partícula marginalmente instável, gotas menores são formadas pela erosão da gota maior, devido às flutuações na velocidade de circulação.

Embora não analisem os efeitos da concentração, Erbay *et al.* (1992), Kalfas & Ray (1993) e Kalfas *et al.* (1993) são os únicos trabalhos que mencionam ou utilizam fosfato tricálcico, como estabilizante, e dodecilbenzeno sulfonado de sódio, como co-estabilizante na polimerização do estireno em suspensão.

Pode-se observar, também, um acréscimo nos trabalhos publicados que tratam sobre a operação segura de reatores de polimerização e sugerem estratégias para prevenção do disparo da reação. Destes trabalhos, dois particularmente abordam o processo de polimerização em suspensão do estireno. Nemeth e Thyron (1995) propuseram um modelo matemático para prever o disparo da reação. Basicamente, a metodologia proposta limita-se a observar a taxa de geração e remoção de calor e assume que quando ambas crescem simultaneamente, o reator está operando em condições de risco. Isto não é absolutamente verdadeiro, já que a reação é exotérmica e o fato da taxa de remoção de calor ser maior ou igual a de geração não implica numa suspensão estável.

Kammel *et al.* (1996) propõem que no caso de uma situação de emergência numa reação de polimerização via radicais livres, esta pode ser interrompida pela adição de inibidores através de bicos aspersores situados no interior do reator.

Após a situação de emergência a reação poderia prosseguir pela adição de mais iniciador, sem que o produto final fosse comprometido. Sem dúvida, esta é uma hipótese a ser considerada quando a situação de emergência não for a instabilidade da suspensão. Nos testes experimentais de polimerização do estireno em o-xileno, os inibidores mais efetivos foram a p-benzoquinona e a metil-p-benzoquinona.

Como pode ser verificado acima, são poucos os trabalhos que abordam a influência e concentração do agente de suspensão na formação e distribuição do tamanho das partículas de poliestireno produzido em suspensão. No próximo item discute-se os efeitos da agitação e da geometria do reator na distribuição de tamanho das partículas em suspensão.

#### **3.2.4. Efeitos da agitação em sistemas dispersos líquido-líquido**

O primeiro passo numa polimerização em suspensão é a formação da dispersão do monômero orgânico na fase aquosa. Isto é realizado através de forte agitação e adição de agentes de suspensão para estabilização das gotas. As dispersões não são estáveis devido aos fenômenos de quebraamento e de coalescência. O quebraamento reduz o tamanho das gotas a um tamanho estável, quebrando quando estas são maiores que a microescala de turbulência. Na literatura disponível, os trabalhos que podem ser encontrados assumem que o cálculo da distribuição de tamanho das partículas é desacoplado da cinética de polimerização, se a reação é iniciada após a formação da dispersão. Porém, não existem trabalhos disponíveis na literatura que apresentem resultados experimentais conclusivos a esse respeito.

O comportamento da fase dispersa numa suspensão turbulenta é um problema bastante estudado devido à sua grande aplicação em diversas áreas. Porém, a maioria destes estudos apresenta resultados obtidos em sistemas sem reação química, onde não ocorrem mudanças nas propriedades físicas, o que não é o caso de sistemas poliméricos em suspensão.

Assim, se a afirmação que a distribuição de tamanho das partículas é desacoplado da cinética da reação, o estágio inicial de formação da dispersão é semelhante, seja para um sistema sem reação química e propriedades físicas constantes, seja para um sistema com reação química e propriedades variando ao longo do tempo.

Quando dois líquidos imiscíveis são agitados, uma dispersão é formada na qual ocorrem, simultaneamente, quebraamento e coalescência. Se a agitação persiste ao longo de um período de tempo suficientemente longo, um equilíbrio dinâmico entre os dois processos é estabelecido.

As gotas não terão todas o mesmo tamanho devido aos diferentes níveis de turbulência existentes no vaso de agitação. Shinnar (1961) afirma que o equilíbrio do tamanho das gotas depende da agitação da seguinte maneira:

- i. as gotas quebram nas regiões de grande turbulência, perto do impelidor;
- ii. a pressão turbulenta e as flutuações de velocidade agindo na superfície da gota podem causar seu quebraamento;
- iii. os efeitos da turbulência podem aumentar ou diminuir a frequência de coalescência;

Os fenômenos (ii) e (iii) ocorrem numa escala de movimento comparável ao tamanho da gota.

Church & Shinnar (1961) classificaram os tipos de dispersão como:

- i. dispersões estáveis, onde não ocorre coalescência mesmo na ausência de agitação;
- ii. dispersões instáveis, que são completamente comprometidas na ausência de agitação e, com agitação, há a formação de um equilíbrio dinâmico entre quebraamento e coalescência.
- iii. dispersões estabilizadas pela turbulência, na qual um colóide protetor é adicionado para prevenir a coalescência e estabilizar as gotas numa dada condição de agitação.

No terceiro tipo de dispersão estão enquadrados os processos de polimerização em suspensão.

Como as polimerizações em suspensão e em emulsão são conduzidas em meio aquoso, a viscosidade da suspensão é relativamente baixa e impelidores tipo turbina podem ser usados para suprir a agitação necessária. Os três tipos mais utilizados são: (1) de fluxo radial - turbinas com pás achatadas (também chamadas de tipo Rushton); (2) de fluxo axial - turbinas de lâminas tipo hélice e (3) de lâminas retorcidas - conhecido como impelidor tipo Pfaudler. Impelidores tipo âncora e tipo remos também já foram relatados na literatura em utilização neste tipo de sistema.

Num equipamento de mistura, o motor fornece a força que movimenta o impelidor. Esta energia é transferida do agitador para a grande escala de movimento (vortéxes) do fluido no tanque. A energia é, então, transferida dos grandes vortéxes para as pequenas escalas de movimento turbulento. Neste nível a energia é dissipada em calor. Palavras comuns que descrevem um processo de mistura são macro e micromistura, isto é, aquelas escalas responsáveis pelo fluxo de massa no tanque. A micromistura ocorre nas pequenas ondas de movimento onde a turbulência tende a ser uniforme.

Numa polimerização em suspensão, ambas as escalas de movimento são importantes. O tamanho final da partícula polimérica é uma consequência direta do movimento turbulento na faixa de tamanho dissipativo dos vortéxes, enquanto a circulação das partículas através do tanque, ambas durante a operação de estabelecimento inicial dos tamanhos e subsequente polimerização, é controlada pelo fluxo de massa.

O conhecimento da distribuição dos tamanhos em sistemas heterogêneos ou da área interfacial das gotas/partículas é necessário para a predição dos fenômenos de transferência de calor e de massa em sistemas constituídos de dispersões líquido-líquido em tanques agitados. A distribuição do tamanho das gotas depende muito do movimento turbulento de micro e macro-mistura, já que a taxa de dissipação de energia, tempo de residência das gotas numa certa posição, a taxa de quebraamento e a de coalescência estabelecem a forma da distribuição.

Na literatura são poucos os trabalhos que apresentam um estudo sobre os efeitos da agitação em sistemas de polimerização em suspensão. Por outro lado, os que tratam de dispersões sem reação química são relativamente abundantes e fornecem uma boa noção dos fenômenos que ocorrem durante o período inicial da polimerização.

Em um sistema com baixa fração volumétrica da fase dispersa (0,005) de iso-octano em solução de 1% de NaCl em água, o diâmetro médio das gotas mostraram-se inversamente proporcional a frequência de agitação.

Os estudos experimentais e teóricos de Arai *et al.* (1977) mostraram que o quebraamento das gotas próximas ao diâmetro máximo estável não ocorre em todas as posições do tanque agitado, mas somente nos locais onde a taxa de dissipação de energia turbulenta é alta, ou seja, próximo ao impelidor. O sistema estudado foi uma solução de poliestireno e o-xileno (fração volumétrica de 0,003) disperso em água, utilizando poli(álcool vinílico) como estabilizante em várias frequências de agitação.

Tanaka (1985) mediu a variação do diâmetro das gotas nas vizinhas do impelidor e outras regiões de um tanque agitado equipado com chicanas. O sistema utilizado consistiu de água deionizada, como meio contínuo, e uma mistura de 4,6:1 de benzeno e tetracloreto de carbono, contendo 0,05% (em peso) de cloreto de sebacil, compondo uma fração volumétrica da fase dispersa de 10%. O sistema foi submetido à agitação e após 10 à 20 min. um equipamento de transmissão de luz indicou que o estado estacionário havia sido alcançado. Para as medidas transientes, a agitação foi repentinamente interrompida e amostras da suspensão retiradas em vários pontos do reator.

As análises de distribuição de tamanho mostraram que estes são maiores na região de circulação do que na região do impelidor, e que esta diferença cresce com a frequência de agitação, enquanto os tamanhos decrescem. Isto ocorre por que em condições turbulentas as gotas são quebradas na região do impelidor, descarregada desta região para a região de recirculação, onde sofrem coalescência, retornando, então, para a região do impelidor, e numa distância de aproximadamente  $1/6$  do diâmetro do impelidor, o quebramento virtualmente não existe.

A existência de uma zona de quebramento e outra de coalescência indica que o sistema estudado não pode ser considerado homogêneo, no que diz respeito à agitação. O autor modelou o sistema dividindo o tanque em duas regiões, a do impelidor e a de circulação, como mostra a figura 3.3, obtendo uma boa aproximação com os dados experimentais.

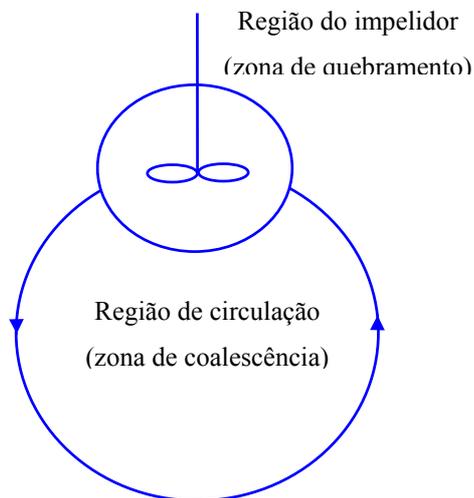


Figura 3.3 - Esquema do movimento da partícula dentro do tanque agitado.

Tanaka e Izumi (1985) afirmam que partículas de poliestireno podem ser produzidas em um reator equipado com um tubo liso envolvendo o agitador, ao invés do uso das chicanas tradicionais para aumentar o grau de turbulência. Os experimentos realizados mostram que as gotas neste tipo de sistema possuem uma uniformidade maior, se comparadas com as produzidas num tanque agitado com chicanas. Isto se deve ao fato que numa dada agitação, maior que a necessária para produzir a dispersão, as pérolas de polímero são mais uniformes e maiores devido ao acréscimo da taxa de coalescência e uniformidade no tempo de circulação, se comparadas com o sistema tradicional. Por outro lado, esta uniformidade não é alcançada na produção de partículas poliméricas de pequeno diâmetro.

Outra desvantagem desta configuração é de que a massa de polímero que gruda na parede do reator é maior. No caso do trabalho dos autores, esta quantidade foi 1,7 vezes maior que num reator tradicional, mesmo para a baixa fração volumétrica da fase dispersa utilizada nos testes (10%) e uso de agentes de suspensão (PVA). A figura 3.4 mostra um esquema do equipamento utilizado pelos autores.

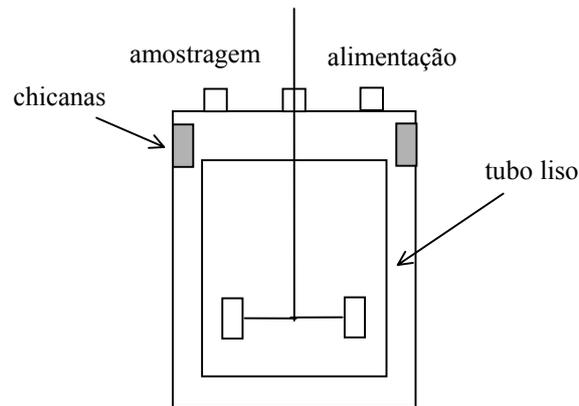


Figura 3.4 - Esquema do equipamento utilizado pelos autores.

Chatzi *et al.* (1991.a,b) utilizaram técnicas de difração à laser para obter a distribuição de tamanho transiente de sistemas dispersos em tanques agitados. Esta técnica permite medidas rápidas com pouca instrumentação e erros menores que os obtidos com técnicas fotográficas. O sistema estudado era constituído de estireno (1%) disperso em água e estabilizado com 0,1 g/L de PVA. Os resultados mostraram que a distribuição assume formas bimodais num pequeno intervalo de operação. Acréscimos na frequência de agitação causaram uma mudança de ambos os modos da distribuição para as regiões de menor diâmetro, pois a alta intensidade de turbulência é mais efetiva no quebraamento das gotas. Acréscimos na temperatura provocaram uma redução de tamanho e estreitamento do maior modo da distribuição. À medida que a agitação diminui, a contribuição da coalescência imediata também é reduzida. Este fenômeno ocorre quando a velocidade de aproximação ao longo da linha de centro das duas gotas em rota de colisão excede um valor crítico, o que é característico em situações de alta frequência de agitação. Em condições turbulentas moderadas, a coalescência ocorre pela drenagem do filme protetor que envolve as duas gotas em contato. Conseqüentemente, um sistema onde a coalescência ocorre pela drenagem do filme, o tempo requerido para que isto aconteça é muito maior que o requerido para o quebraamento da gota.

Para o sistema de polimerização em suspensão do metacrilato de metila com HEC (celulose hidroxietilica) como agente de suspensão, os experimentos realizados por Kalfas *et al.* (1993) mostraram que o acréscimo da frequência de agitação causa um deslocamento da curva de distribuição dos tamanhos para as regiões de menor diâmetro. Já os efeitos da temperatura mostraram-se mais complicados.

A baixa temperatura a distribuição de tamanho mostrou-se controlada pela viscosidade da fase dispersa (bem como da fase aquosa), para uma dada frequência de agitação. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, onde a reação ocorre tão rápido que a viscosidade da fase dispersa cresce antes que as gotas alcancem um tamanho de equilíbrio médio, estas mostraram um crescimento com o aumento da temperatura. Já acréscimos na concentração de HEC levaram a um decréscimo linear dos tamanhos médios. A conclusão mais importante dos autores é que a distribuição dos tamanhos de polímeros produzidos em suspensão cujo monômero possui baixa solubilidade no meio contínuo, como o metacrilato de metila, e baixa fração volumétrica na fase dispersa, é desacoplada da cinética da reação.

Para polimerização do estireno em suspensão, com frações volumétricas de 0,1 e 0,6 e concentrações de 1 g/L e 2 g/L, Alvarez *et al.* (1994) concluíram que acréscimos na frequência de agitação favorece a estabilidade da suspensão, pequenos tamanhos e curva de distribuição estreita durante o período inicial da reação. Por outro lado, no estágio viscoso o efeito é inverso. Sob determinadas condições, acréscimos na agitação não levam necessariamente à um favorecimento da estabilidade, pequenos tamanhos e curvas de distribuição estreitas. Testes com frações volumétricas altas (0,7) e um pequena concentração de agente de suspensão (1 g/L) e grande frequência de agitação, mostraram que durante o período inicial de reação, os tamanhos são pequenos e a distribuição estreita. Porém, no estágio viscoso, a curva de distribuição espalha-se rapidamente, reduzindo o número de gotas e aumentando o diâmetro médio, até que a suspensão se torna instável, evidenciando que apenas uma agitação vigorosa não garante a estabilidade da suspensão.

Chatzi & Kiparissides (1994) estudaram a distribuição dos tamanhos das gotas do cloreto de n-butila disperso em água, com fração volumétrica de 0,5 e estabilizado com diversos tipos de PVA e diferentes condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que, mantendo-se a concentração de estabilizante constante, acréscimos na frequência de agitação favorecem a formação de pequenas gotas e estreitamento da curva de distribuição e, ainda, o surgimento de bimodalidades.

Este fenômeno surge devido aos efeitos de turbulência na superfície das gotas, fazendo com que elas se quebrem em pequenos pedaços, e este quebramento não ocorre em uma única etapa, mas aos poucos causando uma erosão na gota.

Zerfa e Brooks (1996.a,b) observaram que, devido a complexidade de uma mistura líquido-líquido e sua dependência a um grande número de parâmetros, muitos pesquisadores preferem trabalhar com sistemas não coalescentes (isto é, baixa fração volumétrica da fase dispersa o que dispensa a adição de surfactantes). Por isso, a maioria das correlações e modelos existentes atualmente não são realísticas já que os processos industriais operam com frações volumétricas elevadas e sujeitos a presença de inúmeras impurezas com atividade superficial. Como os tamanhos das gotas numa dispersão líquido-líquido não são uniformes, costuma-se assumir que existe um diâmetro máximo,  $d_{\text{máx}}$ , acima do qual não existem gotas estáveis (controle pelo quebramento) e um diâmetro mínimo,  $d_{\text{min}}$ , abaixo do qual também não existem gotas estáveis (controle pela coalescência). A hipótese básica para existirem gotas com um diâmetro máximo estável assume que a energia cinética das oscilações da gota precisa ser suficiente para fornecer um ganho na energia superficial necessário para ocorrer o seu quebramento. Quando o comprimento da microescala de turbulência é maior que o diâmetro da gota, o quebramento ocorre devido às forças viscosas de cisalhamento. Partindo destas hipóteses estudaram a polimerização do cloreto de vinila, utilizando PVA (72,5% de hidrólise) e como fase contínua água, com diferentes concentrações na fase dispersa e condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que acréscimos na fração volumétrica da fase dispersa levam a um espalhamento da curva de distribuição, pois a probabilidade de ocorrer colisão entre as gotas aumenta. Este acréscimo de colisões resulta num aumento da contribuição relativa do fenômeno de coalescência.

O crescimento das gotas é menos pronunciado para altas frequências de agitação, pois esta afeta a dispersão aumentando o volume da região de quebramento e, conseqüentemente, diminuindo a região de coalescência.

Este fenômeno também foi observado por Sovová & Procházka (1981) e por Chatzi & Kiparissides (1994). Para baixas frequências de agitação, a distribuição dos tamanhos muda de monomodal para bimodal com o acréscimo da fração da fase dispersa enquanto que para altas frequências de agitação, a distribuição é monomodal.

### 3.3. Processo de Polimerização em Semi-Suspensão

Grande variedade de polímeros e copolímeros pode ser sintetizada via Polimerização em Suspensão. Em tais processos utiliza-se normalmente água como meio contínuo, devido ao baixo custo e boas propriedades físico-químicas como baixa viscosidade e elevado calor específico. Dessa forma polímeros contendo aditivos hidrossolúveis ou copolímeros onde um dos comonômeros é hidrossolúvel, não podem ser obtidos por esse processo devido à transferência de massa do interior das partículas para o meio contínuo aquoso.

Um novo processo de polimerização heterogênea chamado Semi-Suspensão tem sido estudado como alternativa para o controle da transferência de massa inter e intra-partículas durante o estágio inicial da polimerização em suspensão, onde estes efeitos são mais pronunciados.

Polimerização em Semi-Suspensão é um processo modificado a partir da convencional Polimerização em Suspensão, onde o primeiro estágio é substituído por uma Polimerização em Massa, eliminando os problemas associados à transferência de massa no estágio inicial da polimerização em suspensão.

Este processo consiste então de duas fases de polimerização. Na primeira fase uma mistura de monômero, iniciador e os demais aditivos e reagentes é polimerizada em massa até uma conversão desejada. Na segunda fase esta mistura viscosa é suspensa no meio aquoso contendo estabilizantes adequados, e a polimerização prossegue em suspensão até a conversão final do monômero em polímero. O tipo de dispersão, a viscosidade e a concentração de polímero da mistura preparada na primeira fase são importantes fatores no controle da transferência de massa inter e intrapartículas durante a segunda fase.

#### *Características do processo de Semi-Suspensão:*

Pode-se dividir os processos de polimerização em dois estágios ou regiões como mostra a figura 3.5, a primeira compreende desde o início da reação até uma conversão onde a partícula torna-se rígida  $X_R$ , sendo esta a região onde ocorre transferência de massa inter e intrapartículas.

A segunda região compreende desde o enrijecimento do polímero até a completa conversão  $X = 100\%$ , porém nesta região já não existe mais transferência de massa.

Quanto maior a conversão do monômero em polímero ao formar-se a suspensão  $X_S$ , maior a viscosidade das partículas formadas e menor o tempo que elas ficarão expostas à região de transferência de massa se comparado à Suspensão ( $T_{SS} \ll T_S$ ). A combinação destes dois fatores acarreta na drástica diminuição da transferência de massa inter e intrapartículas durante a suspensão.

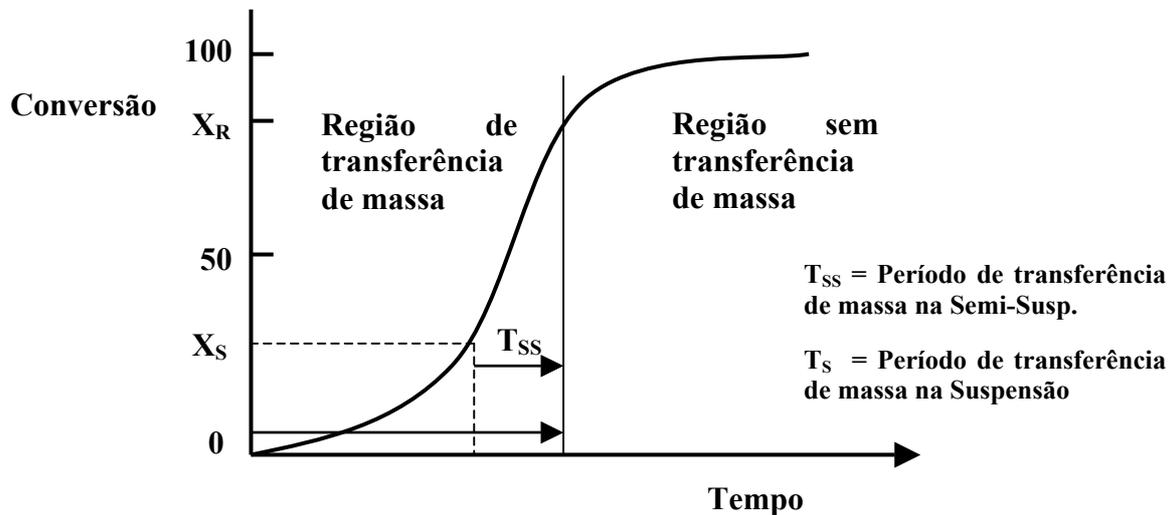


Figura 3.5 – Características da Polimerização em Semi-Suspensão

Outra vantagem do processo em Semi-Suspensão, se comparado ao em Suspensão, é a Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) do produto obtido.

O período de polimerização em massa diminui o tempo em que as partículas estariam sujeitas a coalescência caso estivessem em suspensão, além disso, formar a suspensão a partir de uma mistura monômero/polímero com elevada viscosidade impede a formação de partículas com pequeno diâmetro, fato que representa desvantagem para alguns polímeros. Estes dois fatores resultam na obtenção de um produto com baixa dispersão na Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)

Mahabadi, H. K. e Wright, D. (1996) estudaram o uso da Semi-Suspensão para polimerizações de diversos sistemas dispersos utilizando o poli(metil metacrilato), poliestireno, copolímeros de: estireno/butil acrilato, estireno/ácido acrílico, estireno/ácido metacrílico, entre outros, como fase orgânica dispersa e água contendo diferentes estabilizantes como meio contínuo. Exceto o sistema contendo estireno como fase dispersa, os demais foram submetidos à vigorosa agitação entre 6000 e 15000 rpm, e a conversão da mistura monômero/polímero ao formar-se a suspensão foi fixada em 20% para a maioria dos experimentos.

Os resultados obtidos revelaram uma baixa dispersão na DTP, independente do tamanho médio de partícula, que variou entre 0,2 e 700  $\mu\text{m}$ . Os valores na dispersão ficaram todos abaixo dos normalmente encontrados na literatura.

Neves *et al.* (1999) estudaram o uso do processo em Semi-Suspensão como alternativa para a redução na dispersão da DTP do poliestireno expansível (EPS). Os resultados obtidos deixam claro que quanto maior o tempo de polimerização em massa, menor a dispersão na DTP obtida, embora haja um limite acima do qual torna-se impossível formar e manter a suspensão. Outra característica importante observada foi a interdependência entre a dispersão na DTP e o diâmetro médio das partículas. Devido à sua relevância, um resumo deste estudo foi anexado ao apêndice A-2 desta dissertação.

### **3.4. Processos de Expansão do Poliestireno**

Este item traz uma breve revisão sobre o processo de expansão e moldagem do poliestireno, tanto para o EPS convencional como para o W(EPS).

#### **3.4.1. Processo de Expansão do EPS Convencional**

O EPS convencional contém em torno de 7% de hidrocarbonetos orgânicos voláteis como agente de expansão, geralmente isômeros de pentano, distribuídos de forma uniforme por toda a matriz polimérica devido à solubilidade do pentano em Estireno e Poliestireno.

O aquecimento das pérolas de EPS acima da  $T_g$  (Temperatura de Transição Vítrea) do material ( $105^\circ\text{C}$ )<sup>2</sup>, aumenta muito a pressão de vapor do pentano, forçando a expansão da matriz de poliestireno que se encontra em uma forma altamente viscosa. A expansão tem como resultado a formação de uma estrutura celular poliédrica fechada e irregular, cuja distribuição de tamanhos é regulada entre 50 e 750  $\mu\text{m}$  pelo tempo de expansão e pelo uso de agentes de nucleação, geralmente oligômeros olefínicos dissolvidos na matriz de PS [Crevecoeur, *et al.* (1999)].

---

<sup>2</sup> A temperatura de transição vítrea é função do peso molecular e da concentração de monômero residual do polímero. Uma  $T_g$  em torno de  $105^\circ\text{C}$  é encontrada para o EPS com peso molecular de 180.000 e conversão de 0,999.

Industrialmente, utiliza-se exclusivamente vapor saturado como meio de aquecimento para a expansão do EPS, este fornece uma grande quantidade de calor (latente) à temperatura constante. Além disso, o vapor d'água difunde-se rapidamente para o interior das partículas, movido pelo gradiente de concentração, o que acarreta no aumento da pressão de vapor no interior das células e conseqüente melhora na expansão. Obviamente que o pentano também pode difundir-se para fora das partículas, porém sua taxa de permeação através da matriz de PS é baixa, ocorrendo durante um curto período de tempo na expansão. Isto pode ser explicado pela diferença no coeficiente de difusão em poliestireno entre os isômeros de pentano e a água (Coeficientes de difusão a 30 °C do n-pentano, neo-pentano e água, respectivamente:  $7 \cdot 10^{-13}$ ,  $10^{-15}$  e  $2 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s) [Crevecoeur (1997)].

O efeito do vapor sobre a expansão pode ser demonstrado pela comparação entre a máxima expansão teórica do EPS usando pentano e a atual expandibilidade do EPS utilizando vapor em processos reais.

É possível demonstrar [Crevecoeur (1997)] que a máxima expansão teórica a 373 K é de 28 vezes o volume inicial, atingindo uma densidade de 37 kg/m<sup>3</sup> para o EPS contendo 7% de pentano, enquanto 1% deste continua dissolvido na matriz de PS após a expansão.

Contudo, na prática pode-se atingir densidades inferiores a 10 kg/m<sup>3</sup> utilizando-se vapor como meio de aquecimento, o que prova sua influência na expansão do EPS convencional.

### 3.4.2. Processo de Expansão do EPS utilizando água, ou W(EPS)

O processo de expansão do W(EPS) não difere muito do processo de expansão do EPS convencional, exceto pelo aumento na temperatura [Crevecoeur, *et al.* (1999)].

O EPS convencional contém em torno de 7% de hidrocarbonetos orgânicos voláteis como agente de expansão, distribuídos de forma uniforme por toda a matriz polimérica devido à solubilidade do pentano em estireno e poliestireno. O W(EPS) por sua vez utiliza água como agente de expansão, incompatível tanto com o estireno como com o poliestireno. Esta incompatibilidade faz com que a água se distribua em pontos discretos no interior da matriz polimérica, sem a necessidade de agentes de nucleação. A expansão do W(EPS) dá origem a uma estrutura celular semelhante à observada para o EPS, porém a distribuição de tamanhos e número dos pontos discretos contendo água é que determina a dimensão das células formadas, conseqüentemente, a variação no volume específico aparente da matriz polimérica.

Uma vantagem do uso da água como agente de expansão é o baixo peso molecular da água se comparado ao do pentano, 18 versus 72 g.mol<sup>-1</sup>. Isto resulta numa máxima expansão teórica quatro vezes maior se comparado ao pentano, utilizando a mesma quantidade de agente de expansão e realizando o processo na mesma temperatura [Crevecoeur, *et al.* (1999)].

Para que o agente de expansão possa expandir-se no interior da massa polimérica, é necessário que haja uma determinada diferença de pressão entre o interior e o exterior dos pontos de expansão. Esta diferença de pressão surge do aumento na pressão de vapor do agente de expansão, gerada pelo aumento na temperatura.

O processo de expansão do EPS utiliza vapor saturado, em pressões levemente superiores à atmosférica, como meio para aquecimento, isto é possível pois o ponto de ebulição de uma mistura de isômeros de pentano situa-se entre 29 e 32 °C (correspondentes ao n-pentano e isso-pentano à 1 atm, respectivamente). Sendo assim ao atingir-se a T<sub>g</sub> do poliestireno, existe pressão interna suficiente para a expansão.

O W(EPS) por sua vez, não pode ser expandido utilizando-se vapor saturado, pois a água no seu interior atingiria no máximo o mesmo estado (pressão e temperatura) do meio de aquecimento, impossibilitando a expansão. O meio de aquecimento neste caso deve ter uma pressão suficientemente inferior à pressão de saturação da água na temperatura do processo, estes requisitos só podem ser cumpridos com o uso de ar quente ou vapor superaquecido.

Além disso, o elevado ponto de ebulição da água (100 °C à 1 atm), faz como que o processo de expansão do W(EPS) necessite de temperaturas relativamente altas para que se obtenha suficiente pressão interna, forçando a expansão da matriz polimérica. Outra desvantagem no uso da água como agente de expansão para o poliestireno (PS) é a igualdade entre o ponto de ebulição da água e a T<sub>g</sub> do PS. Isto aumenta muito o risco de colapso das células e, conseqüentemente, da peça expandida como um todo, durante o seu resfriamento.

Nelissen, L. *et al* (1999) promoveram um estudo rigoroso das características de expansão do W(EPS), com um peso molecular médio de 180 kg.mol<sup>-1</sup>, em escala laboratorial utilizando ar quente como meio de aquecimento. Os surfactantes adotados para auxiliar a incorporação da água como agente de expansão foram o bis(2-etil hexil)sulfosuccinato de sódio e um copolímero de blocos poliestireno/poliestireno sulfonato de sódio (PS/PSS). O volume específico aparente foi usado como variável na análise do processo, sendo retirados dados de razão entre o Volume Inicial e o Volume atual durante a expansão (Razão de Expansão) e da máxima Razão atingida.

Os autores descrevem alguns fatores e características físico-químicas que interferem diretamente o comportamento da expansão, porém dois fenômenos são apontados como sendo os principais responsáveis por tal comportamento, principalmente a máxima expansão conseguida.

Um deles é a elevada difusão da água no interior da matriz polimérica, o outro é a formação de canais pelo interior da matriz durante a expansão, originados pela ruptura e interconexão das células formadas. Os dois fenômenos têm a mesma consequência, pois em ambos os casos a água ou seu vapor escapa para fora das partículas poliméricas, reduzindo a quantidade de agente de expansão e, conseqüentemente, a máxima expansão atingida.

A figura 3.6 mostra os dados obtidos para diferentes temperaturas de expansão do W(EPS) utilizando o bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio como surfactante.

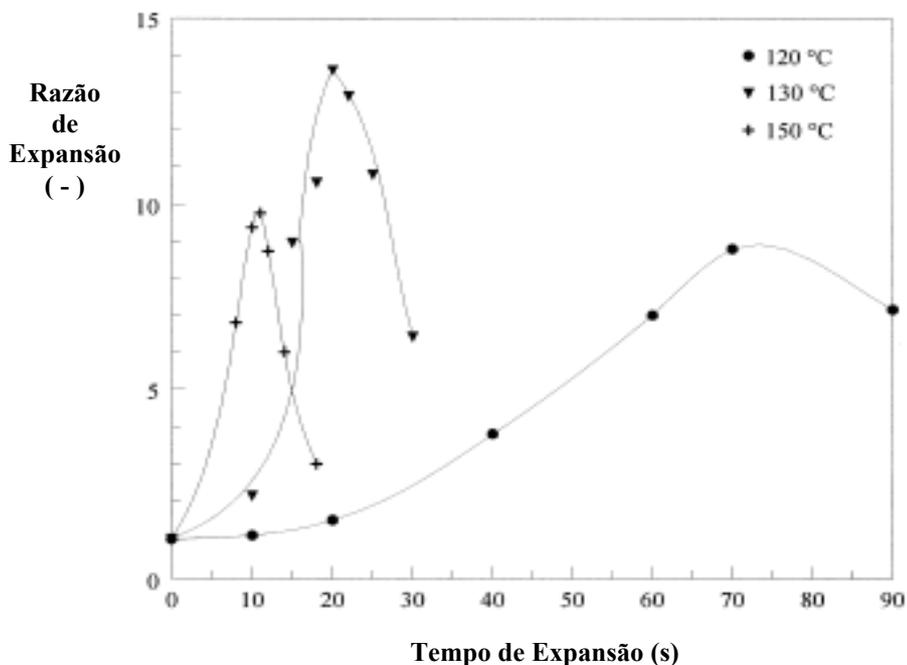


Figura 3.6 – Razão de Expansão *versus* Tempo de Expansão a diferentes temperaturas. (9,3% de agente de expansão, em relação à massa de estireno)

Os resultados deixam claro a existência de uma temperatura ótima para o processo de expansão em torno de 130 °C. A existência de uma temperatura ótima, acima ou abaixo da qual os resultados não são os melhores possíveis, pode ser explicada por dois efeitos que se opõem.

Em baixas temperaturas, o vapor do agente de expansão não tem pressão suficiente para expandir apropriadamente a matriz polimérica viscosa, enquanto uma grande quantidade é perdida para o exterior por difusão. Em contrapartida, elevadas temperaturas diminuem a viscosidade da massa polimérica, que apesar de diminuir o tempo de expansão, facilita a ruptura dos filmes poliméricos que envolvem as células formadas, aumentando a formação de canais interconectados que permitem o escape do vapor antes que a máxima expansão seja atingida. Torna-se impossível expandir o W(EPS) abaixo de 115 °C.

Embora exista uma expansão máxima teórica, determinada pela quantidade e pelas propriedades termodinâmicas do agente de expansão, este valor não poderia ser atingido na prática sem que houvesse colapso das células logo em seguida.

Como era de se esperar, a quantidade de agente de expansão influencia diretamente na máxima expansão, embora esta não aumente proporcionalmente ao aumento na quantidade. Isto se deve à combinação dos efeitos de difusão e formação de canais, que aumentam em intensidade com o aumento na quantidade de agente de expansão presente. A figura 3.7 demonstra o efeito da quantidade de agente de expansão na máxima expansão atingida.

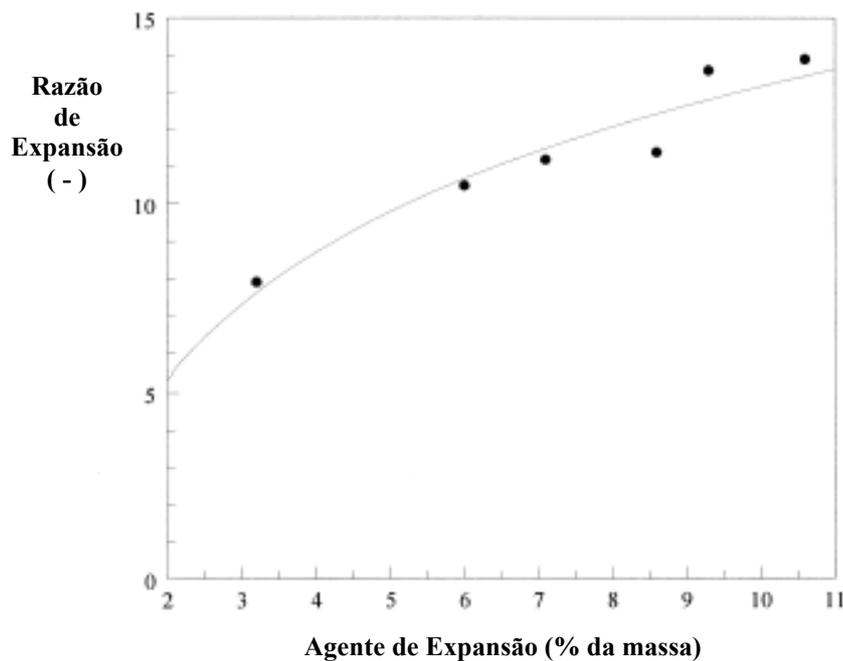


Figura 3.7 – Razão Máxima de Expansão *versus* Quantidade de Agente de Expansão.  
(amostra de W(EPS) expandida a 130 °C)

Outro comportamento observado foi a influência do tipo de surfactante utilizado, na máxima expansão atingida. Alguns resultados mostram que o uso do copolímero PS/PSSS ao invés do bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio resulta em um produto com máxima expansão quase duas vezes maior. Esta melhora é resultado da perfeita compatibilidade entre o copolímero e a matriz de poliestireno, fazendo com que a tensão interfacial fique distribuída de uma forma mais homogênea, o que reduz a probabilidade de ruptura das células formadas durante a expansão e o escape de vapor.

A difusão da água do interior para o exterior da matriz polimérica pode ser diminuída com o uso de vapor superaquecido ao invés de ar quente. Já a formação de canais, com conseqüente escape do vapor d'água, necessita de alterações nas características físico-químicas da matriz polimérica para que possa ser minimizada.

Tais alterações têm o objetivo de aumentar a resistência à ruptura, do filme polimérico altamente viscoso que envolve as células formadas durante a expansão. Exemplos de substâncias capazes de aumentar esta resistência são os plastificantes, grafitizantes e agentes de ligação-cruzada. Um agente de ligação-cruzada efetivo para o poliestireno é o poli(éter 2,6-dimetil-1,4-fenileno), que aumenta a viscosidade da massa polimérica porém reduz o risco de colapso da peça expandida como resultado do aumento na Tg do polímero.

### **3.5. Processos de Produção do EPS utilizando água como Agente de expansão, ou W(EPS)**

Este sub-capítulo tem o objetivo de fazer uma revisão bibliográfica dos principais processos envolvendo o uso de água como agente de expansão para o poliestireno, trazendo um resumo das principais características tecnológicas e informações relevantes. Além das informações descritas neste item, um resumo contendo os dados de registro bem como as pretensões de algumas patentes e exemplos do processo, pode ser encontrado no Apêndice A.1.

Berghmans, *et al.* (2000), desenvolveram um processo para obtenção de EPS contendo entre 4 e 16% de água e menos de 0,5% de hidrocarbonetos, em relação à massa de polímero, como agentes de expansão.

O polímero obtido pode ser utilizado na confecção de peças expandidas em geral, e a granulometria das partículas antes da expansão deve situar-se entre 0,4 e 3,0 mm.

Para auxiliar a dispersão e fixação da água no interior das partículas de EPS, de forma homogênea e finamente distribuída, utiliza-se entre 3,0 e 7,5% em massa, de um polímero polar com elevada capacidade de absorção de água como poli(ácido acrílico), poli(etileno glicol), poli(álcool vinílico), poli(acetato de vinila). Preferencialmente o poli(pirrolidona vinílica) (PVP), por ser completamente miscível com água em temperaturas entre 0 e 120°C e por possuir uma capacidade de absorção de 200 g de água por grama de polímero seco.

Outra classe de polímeros polares adequados é constituída pelos amidos e amidos modificados por eterificação e esterificação.

O polímero absorvente, finamente dividido, é misturado ao monômero de estireno e ao iniciador, formando uma dispersão. Em seguida, a mistura é aquecida e a polimerização é conduzida em massa até uma conversão entre 25 e 40%. Dessa forma, as partículas de polímero absorvente perdem sua mobilidade devido à alta viscosidade da massa pré-polimerizada, fixando-se de forma bem distribuída e homogênea por toda a massa. Após a conversão desejada, a massa pré-polimerizada é dispersa em um meio aquoso contendo surfactantes adequados.

Daí em diante o processo de polimerização prossegue em suspensão até a conversão final. Durante esta fase a água do meio contínuo acaba difundindo para o interior da matriz de PS (poliestireno) e sendo absorvida pelo polímero absorvente. Isto faz com que se formem pequenas gotículas de água homogeneamente dispersas no interior das pérolas (partículas esféricas) de poliestireno obtidas.

O amido pode ter entre 1,0 e 10,0 % de suas hidroxilas modificadas por eterificação ou esterificação. No caso da eterificação pode-se utilizar grupos alquil com 1 a 6 carbonos e no caso da esterificação, as hidroxilas podem ser modificadas utilizando-se ácidos mono e dicarboxílicos como ácido acético, propiônico, butírico, maleico e succínico. Preferencialmente ácidos succínicos contendo um substituinte alquil ou alquenil.

O amido pode ser modificado antes de ser adicionado ou na modificação pode ser feita *in-situ*, durante a mistura com o monômero de estireno, utilizando preferencialmente o ácido maleico. Da mesma forma, pode-se preparar o polímero polar absorvente *in-situ*, durante a mistura com o monômero de estireno.

Com a finalidade de melhorar as características da expansão, pode-se utilizar um agente de ligação-cruzada na polimerização de monômeros vinílicos. Para o poliestireno, utiliza-se preferencialmente o divinilbenzeno em quantidades entre 0,01 e 0,1 % em massa.

Wittenberg, *et al* (1992) desenvolveram um processo para produção de EPS contendo de 0,3 a 1,5% em massa, de água altamente dispersa na matriz polimérica e de 1 a 5% em massa, da tradicional mistura de isômeros de pentano, como agentes de expansão. Além destes agentes, o EPS contém ainda entre 0,05 e 0,2% em massa, de um polímero com capacidade de absorção de água entre 20 e 80 g/g de polímero seco, sendo esta a inovação do processo.

O EPS descrito neste processo é composto de poliestireno e 80% ou mais, de copolímeros de estireno, e a polimerização ocorre em presença de um agente regulador de cadeia como o divinilbenzeno ou butadieno.

Este polímero tem como principais aplicações o uso como isolante acústico e térmico, embalagens para absorção de impacto e material para acolchoagem.

Devido a grande difusividade da água na mistura monômero/polímero de estireno, uma quantidade abaixo de 2% em massa, acaba sendo incorporada ao poliestireno, durante a suspensão.

Esta água tende a difundir-se novamente para fora das partículas de EPS durante a maturação ou armazenagem, isto aumenta muito a umidade do meio externo, fazendo com que as partículas se agreguem e dificultem o transporte e processamento do material. A função do polímero absorvente é evitar que a água, incorporada naturalmente durante a suspensão, difunda para fora das partículas de EPS e gere os problemas na estocagem e processamento citados anteriormente.

Existem duas maneiras de se adicionar o polímero absorvente à matriz de poliestireno. A primeira consiste em incorpora-lo na forma de um pó com granulometria entre 1 e 50  $\mu\text{m}$ , de forma uniforme por toda a matriz, dessa forma a água incorporada é absorvida e impedida de difundir-se para fora. A segunda maneira consiste em fazer um recobrimento superficial, com o mesmo pó do polímero absorvente, nas partículas de EPS sólidas, após a lavagem e secagem. Dessa forma a água que se difundir para fora da partícula de EPS, acabará sendo absorvida pela camada superficial de polímero absorvente, evitando que haja humedecimento.

Os polímeros absorventes mais adequados para a função proposta, também conhecidos como superabsorventes, são polímeros com 10 à 90% de ligações cruzadas e contendo 50 à 62% em massa, de grupos carboxílicos com neutralização entre 50 e 100%. Exemplos destes polímeros são o ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico e seus copolímeros.

Para aumentar a resistência a distorções térmicas das peças expandidas, é adequado adicionar-se um éter polifenilênico tal como o poli(2,6-dimetil)-1,4-fenileno éter ou o poli-1,4-fenileno sulfato.

O material obtido por expansão a partir do EPS descrito neste processo, possui densidade entre 0,01 e 0,1 g/cm<sup>3</sup> sendo obtido à partir de partículas sólidas com diâmetro entre 0,4 e 3,0 mm.

Crevecoeur, *et al* (2000) propuseram um processo para produção do EPS utilizando apenas água como agente de expansão, eliminando completamente o uso de hidrocarbonetos voláteis.

O EPS contendo água ou W(EPS), pode ser utilizado para as mesmas aplicações do contendo hidrocarboneto. Para possuir boas características de expansão e moldagem, as partículas poliméricas devem conter entre 3 e 15% em massa, de água distribuída homogeneamente por todo o seu interior, na forma de pequenas gotículas.

Objetivando alcançar estas características, deve-se promover uma emulsão da água (Agente de expansão) na matriz polimérica durante uma fase de polimerização em emulsão-inversa. Subseqüentemente esta massa viscosa pré-polimerizada é suspensa em meio aquoso contendo estabilizantes adequados, e a reação prossegue até a conversão final num processo em suspensão. Como auxiliar na formação da emulsão utiliza-se um emulsificante, que forme preferencialmente emulsões do tipo água-em-óleo.

Estes emulsificantes, ou surfactantes podem ser não-iônicos como sorbitol ou glicerol carbixilatos, alcanolamindas, alquil fenóis e dialquil eters, todos estes possuindo cadeia polialcoxi com 1 a 20 grupos oxialquilenos como o oxietileno ou oxipropileno. Podem ser aniônicos como: sais de cadeia longa (C<sub>8-30</sub>) do ácido alquilarilsulfônico e ácido sulfosuccínico. Podem ser ainda catiônicos como: aminas de alto peso molecular, amônio ou outros derivados nitrogenados de ácidos carboxílicos de cadeia longa. Bons resultados foram obtidos com o sal metálico do ácido bis(2-etilhexil)-sulfosuccínico.

Existem várias formas de se preparar a massa pré-polimerizada contendo a água (Agente de Expansão) emulsificada. Uma delas consiste em agitar uma mistura da água, emulsificante, monômero e iniciador, formando uma emulsão que é então aquecida e pré-polimerizada em massa. Outra forma consiste em primeiramente pré-polimerizar o monômero e o iniciador, adicionando-se e emulsificando-se a água e o surfactante na matriz polimérica viscosa. A terceira maneira consiste em pré-polimerizar a mistura de monômero, iniciador e surfactante, adicionando-se somente a água à massa viscosa.

Em uma quarta maneira, o emulsificante, ou surfactante, é preparado *in-situ* na presença de água, subseqüentemente o monômero de estireno e o iniciador são adicionados a eles e a mistura é então pré-polimerizada. Em ambos os casos, a pré-polimerização deve ser conduzida até uma conversão entre 30 e 60%, do monômero em polímero. Uma conversão superior a 70% na pré-polimerização torna muito difícil suspender a massa viscosa no meio aquoso ou emulsificar o agente de expansão (água).

O trabalho realizado por Crevecoeur, *et al* (2000) traz ainda parte de um estudo para verificação da validade das informações contidas em uma patente inglesa de número GB-A-1,106,143 , que propõe conduzir o processo utilizando água como agente de expansão, somente em suspensão, fazendo-se apenas uma emulsificação prévia da água (Agente de Expansão) na mistura de monômero, surfactante e iniciador, sob vigorosa agitação.

Para atingir as características desejadas na expansão, ainda se faz necessário o uso de hidrocarbonetos voláteis como agente de expansão, em tal processo.

Comprovou-se neste estudo que as gotículas de água, emulsificadas no interior da massa polimérica, tendem a coalescer e formar grandes gotas durante a polimerização em suspensão. Um experimento relatado na própria patente GB-A-1,106,143 , confirma que gotículas maiores que 40  $\mu\text{m}$  causam problemas na expansão do polímero obtido.

A adição de uma quantidade entre 0,5 e 5,0% em massa, de NaCl ou KCl na água a ser emulsificada, diminui o tamanho das gotículas formadas e aumenta o caráter água-em-óleo de surfactantes iônicos.

Outra forma de se aumentar a estabilidade da emulsão é adicionar um polímero polar como poli(ácido acrílico) e/ou poli(ácido metacrílico), que podem ainda ser combinados com poli(acrilamida). A incorporação pode ser feita por mistura direta do polímero polar na massa pré-polimerizada, ou ainda polimerizar o monômero polar *in-situ*, diretamente no interior das gotículas de água formadas durante a emulsão. Após a conversão desejada para o polímero polar, promove-se a pré-polimerização em emulsão-inversa e subseqüente polimerização em suspensão da massa viscosa.

A adição de agentes que promovem a ligação-cruzada entre as cadeias de poliestireno, melhoram as propriedades de expansão do material. Tais agentes podem ser escolhidos entre um grupo de compostos que possuam no mínimo duas ligações duplas olefinicas como o divinil-benzeno e alcadienos como o isopreno. Preferencialmente os compatíveis com o estireno como o divinil-benzeno.

## CAP 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a oferecer uma idéia clara dos equipamentos, metodologias e reagentes utilizados neste trabalho, dividiu-se este capítulo em cinco partes: a primeira descreve a planta utilizada, com ênfase no reator piloto, bem como nos seus acessórios; a segunda parte descreve os materiais de segurança necessários ao manuseio dos reagentes e acompanhamento da reação; na terceira parte apresenta-se uma breve descrição dos reagentes e condições de reação; na quarta parte descreve-se as características dos reagentes utilizados além de seus fornecedores e a quinta parte traz uma descrição detalhada da metodologia das análises realizadas neste trabalho, bem como do software utilizado para análise da morfologia do polímero.

### 4.1. Unidade experimental

#### **Reator de Polimerização:**

Os testes foram realizados em uma unidade experimental localizada no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, onde se desenvolvem estratégias para desenvolvimento, otimização e controle de processos poliméricos.

O reator piloto utilizado é do tipo batelada encamisado e agitado, construído em vidro de boro/silicato com ausência de chincanas internas. O volume total do reator é de 1 litro, tendo um diâmetro de 100 mm.

A tampa do reator possui entrada para a haste do agitador e um orifício que permite acesso ao meio reacional para realização de amostragem e carga dos reagentes. Além disso, existem dois outros orifícios por onde é introduzido um termopar do tipo J, para controle da temperatura, e um tubo de vidro por onde é injetado nitrogênio para tornar o meio reacional livre de oxigênio, causador de inibição na polimerização.

A figura 4.1 apresenta o esquema do reator e da montagem dos equipamentos auxiliares.

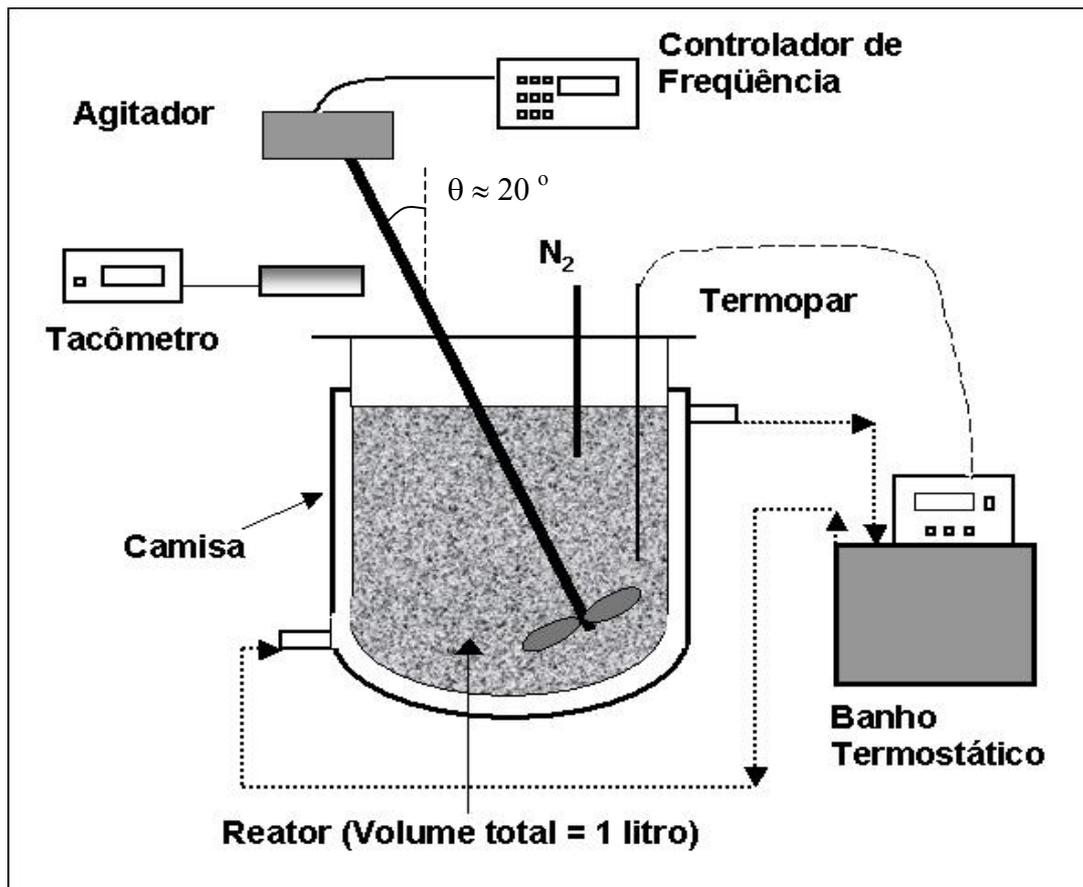


Figura 4.1 – Esquema de montagem da unidade experimental.

Foram utilizados dois tipos de impelidor na agitação do sistema reacional, um do tipo hélice com três pás circulares inclinadas e outro do tipo turbina, ambos com um diâmetro total de giro de 60 mm. A distância entre o fundo e a lateral do reator e o impelidor do agitador é de 20 mm, sendo que sua haste possui uma inclinação de  $20^\circ$  em relação à vertical. Esta inclinação descentraliza o impelidor do agitador, minimizando o efeito de vórtice que é gerado pela ausência de chincanas no reator e aumentando a turbulência no meio reacional, necessária à manutenção da dispersão na fase de polimerização em suspensão.

#### Equipamentos auxiliares:

O controle da agitação foi realizado por meio de um variador de frequência da marca  $\mu$ line-WEG, conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 CV, que movimenta o agitador. Desta forma, manipulando-se a frequência de oscilação da corrente elétrica, foi possível manipular a velocidade angular do agitador, que foi medida por um tacômetro digital da marca TacoTron modelo TD2004-C, com sensor ótico acoplado à haste do agitador

A manipulação da temperatura do meio reacional foi obtida pela circulação de água através da camisa do reator. A água foi aquecida por meio de um banho termostático modelo MQBTCA-100 da marca MicroQuímica, possuindo um sistema de controle do tipo PID.

Além destes equipamentos existe ainda um reservatório de nitrogênio pressurizado conectado ao reator, sendo que sua alimentação foi controlada por meio de uma válvula manual. Para evitar que o nitrogênio injetado no meio reacional arraste consigo vapores de monômero utilizou-se um condensador resfriado à água conectado a um dos orifícios existentes na tampa do reator. Desta forma, recupera-se o vapor por condensação.

## 4.2. Materiais de segurança

Algumas medidas de segurança se fazem necessárias quando se trabalha com compostos orgânicos voláteis ou substâncias que possam causar irritações em contato com a pele.

Dentre os reagentes manipulados neste estudo, dois deles apresentam riscos à saúde: O estireno (monômero) e o peróxido de benzoíla (iniciador).

O estireno libera vapores que quando inalados causam mal estar, náuseas, dores de cabeça, porém não apresenta efeitos cumulativos. Já o peróxido de benzoíla, pela própria reatividade inerente aos peróxidos, causa irritações sérias ao entrar em contato com partes sensíveis e mucosas como as do nariz e boca.

Para evitar acidentes e o contato direto com estas substâncias fez-se uso, durante os testes e experimentos, dos seguintes equipamentos:

1. Máscara contra vapores orgânicos da marca 3M série 6000 com cartucho tipo 6003;
2. Óculos de proteção em acrílico transparente, com proteção lateral;
3. Luvas de borracha;
4. Jalecos com mangas compridas;
5. Pipetadores;
6. Exaustor;

Além disso, os testes de estabilidade da emulsão foram realizados no interior de uma capela com exaustão eficiente, evitando a contaminação com vapores orgânicos.

### 4.3. Condições de reação e carga dos reagentes

O processo selecionado e adotado neste trabalho segue o princípio da Semi-Suspensão, constituindo-se de duas etapas bastante distintas de reação, porém ambas ocorrendo dentro do mesmo reator de polimerização. A primeira fase de reação foi conduzida em um processo de polimerização em emulsão-inversa a 90 °C, durante um período preestabelecido, até que se alcançou elevada viscosidade da massa reacional.

Após a dissolução do surfactante e do iniciador no estireno a 55°C e 300 RPM (com exceção de alguns testes onde o surfactante foi previamente dissolvido no agente de expansão), o meio reacional foi aquecido até 90°C, quando então se adicionou o agente de expansão e elevou-se a agitação, promovendo-se uma emulsão, sob vigorosa agitação, do agente de expansão na massa monômero/polímero, enquanto esta reagiu até alcançar uma conversão entre 50 e 60%. Para evitar inibição pelo oxigênio, injetou-se N<sub>2</sub> no reator, inicialmente com elevada vazão e logo após alguns segundos, apenas uma pequena vazão de aproximadamente 1,0 ml/s até o final desta fase.

A segunda fase de reação iniciou-se quando decorrido o tempo determinado de polimerização em emulsão-inversa, neste momento a mistura reacional viscosa foi suspensa com a adição de um meio aquoso, contendo o PVP e os auxiliares de suspensão (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>\*10H<sub>2</sub>O e MgSO<sub>4</sub>), ao reator (OBS: em alguns testes o PVP foi adicionado após a formação da suspensão). A partir deste ponto a reação ocorreu em suspensão convencional a 90°C até o endurecimento do polímero e término da reação. Para evitar efeitos de bimodalidade na distribuição de tamanho das cadeias poliméricas, que poderia afetar as características do material obtido, o meio aquoso para suspensão foi aquecido previamente até a temperatura de reação antes de ser adicionado, evitando o resfriamento e reaquecimento durante a reação.

Alguns participantes da reação tiveram suas concentrações mantidas constantes para todos os testes (exceto para as análises de estabilidade da emulsão em provetas), como o estireno (205 g), a água de suspensão (525 g) e o PVP (5 ml de sol aquosa a 10% em massa), porém a concentração de iniciador (peróxido de benzoíla) e de surfactante variaram dependendo do grupo de testes. O valor do *holdup* (fração volumétrica da fase dispersa em relação à contínua) foi fixo para ambos os testes em 0.3 ou 30%. A velocidade de agitação e o tipo de impelidor também foram parâmetros investigados nos testes, dessa forma estas informações, bem como as concentrações citadas acima se encontram descritas nos resultados.

#### 4.4. Reagentes

De modo a manter as condições industriais da polimerização do estireno, procurou-se utilizar reagentes com o mesmo grau de pureza e características daqueles adotados industrialmente.

Devido à polimerização espontânea, adiciona-se um inibidor ao monômero de estireno comercializado, geralmente o p-terc-butilcatecol. Na maioria dos trabalhos apresentados na literatura este inibidor é removido por destilação, purificando-se assim o monômero. Industrialmente torna-se inviável realizar este processo devido ao elevado custo com instalações e fornecimento de energia, sendo assim, visando aproximar-se das condições reais, o estireno foi utilizado sem a separação do inibidor.

O monômero utilizado neste trabalho foi fornecido pela Companhia Brasileira de Estireno (CBE) com um grau de pureza superior a 99,6%, e uma concentração de inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm.

Como iniciador adotou-se o BPO (peróxido de benzoíla) com 75% de oxigênio ativo e 25% de água, fornecido pela Elf Atochem Chemicals e usado como recebido. Para estabilizar a suspensão utilizou-se o PVP (poli(pirrolidona vinílica)) com um valor  $K=90^3$ , sendo fornecido pela ISP Technologies INC. e usado como recebido.

A água utilizada como meio contínuo para a suspensão, vinda da rede municipal de abastecimento, passou por um processo de destilação atmosférica, embora isto não fosse rigorosamente necessário, pois a estabilização com PVP não sofre alterações significativas com a presença de eletrólitos no meio aquoso.

Como auxiliares na estabilização da suspensão e controle do pH do meio contínuo, utilizou-se o sulfato seco de magnésio ( $MgSO_4$ ) puríssimo fornecido pela VETEC Química Fina Ltda e o pirofosfato de sódio ( $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ ) em qualidade pró-análise produzido pela Riedel-deHaën e reembalado e distribuído pela VETEC Química Fina Ltda.

Embora a literatura apresente o bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio como tendo grande eficiência na estabilização de emulsões inversas, outros surfactantes foram testados: dodecil sulfato de sódio (DSS) e dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS), surfactantes muito utilizados como auxiliar de suspensão na polimerização do estireno, tendo maior solubilidade em água do que no estireno.

---

<sup>3</sup> O valor K pode ser correlacionado com o peso molecular do polímero, sendo utilizado para representá-lo.

Além destes surfactantes, testou-se também a eficiência do poli(pirrolidona vinílica) como auxiliar na estabilidade da emulsão, embora não seja normalmente classificado como surfactante, mas sim como protetor coloidal. A tabela 4.1 apresenta uma descrição das características, fornecedores, nome IUPAC e trivial dos surfactantes e do PVP utilizados.

Tabela 4.1 – Resumo das características dos surfactantes testados.

Nomenclatura			Características			
Sigla	IUPAC	Trivial	Fórmula/ PM	HLB*	Pureza	Fornecedor
AOT	1-4-Bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio	AOT; Dioctil-sulfosuccinato	$C_{20}H_{37}O_7S.Na$ 444.6g/mol	-----	Solução 62% em etanol	Praid Ltda.
DSS	dodecil sulfato de sódio	Lauril sulfato de sódio	$C_{12}H_{25}SO_4.Na$ 288.4g/mol	33,0	96%	Stepan Company
DBSS	dodecil benzeno sulfonato de sódio	Naconol	$C_{18}H_{29}SO_3.Na$ 364.4g/mol	2,45	96%	Stepan Company
PVP	Poli(pirrolidona vinílica)	PVP	$-(C_6H_9NO)_n-$ $3,6.10^5 g/mol$ <sup>(1)</sup>	-----	Solução 10% em água	ISP Technologies INC.

\* Utilizando o método proposto por Griffin (descrição do método no capítulo 2, item 2.2.2).

(1) Este valor de peso molecular corresponde ao PVP com valor K = 90.

O 1-4-Bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato, ou AOT foi obtido após secagem da solução alcoólica em uma estufa a 70°C e pressão atmosférica por 12 horas.

Utilizou-se uma solução de 0,9% em massa de NaCl com grau pró-análise em água destilada como agente de expansão.

Para evitar a polimerização durante os testes de estabilidade da emulsão, realizados a 90°C, adicionou-se um inibidor à fase orgânica constituída de uma solução de estireno/poliestireno. O inibidor utilizado foi a Hidroquinona, com grau de pureza pró-análise e fornecida pela Grupo Química Industrial Ltda. O poliestireno utilizado na dissolução foi reaproveitado a partir do produto de experimentos antecedentes realizados com ausência de aditivos na fase orgânica, sendo seu peso molecular variável de acordo com o experimento realizado.

## 4.5. Metodologias de análise

Os testes realizados neste trabalho tiveram como principal objetivo avaliar algumas variáveis que influenciam a morfologia e a distribuição de tamanho de partículas (DTP) do W(EPS) obtido via semi-suspensão. Desta forma, as análises visam determinar principalmente as características de estabilidade e morfologia da emulsão do agente de expansão na solução monômero/polímero, formada durante a primeira fase de reação. Além disso, a granulometria do W(EPS) obtido ao final do processo também recebeu especial atenção. As metodologias utilizadas para cada uma das análises, bem como o software granulométrico utilizado (SizeMeter Program), serão descritos a seguir, divididos em tópicos:

### Estabilidade da Emulsão

De modo a estudar o comportamento da emulsão e função dos surfactantes utilizados, bem como comparar as características e eficiência dos surfactantes que se dispunha, desenvolveu-se uma metodologia de análise que dispensou o processo reacional.

As emulsões foram preparadas em erlenmeyers, onde se dispersou o agente de expansão em uma solução de poliestireno/estireno a 90°C, sob vigorosa agitação por um minuto. Em seguida as emulsões foram transferidas para provetas graduadas imersas em um banho termostático, com temperatura fixa em 90°C. A estabilidade das emulsões testadas pode ser observada pelas mudanças no aspecto das mesmas, bem como pela separação de fases que originou duas camadas distintas de líquido ao longo do tempo, sendo que o volume da camada menor (agente de expansão) separada serviu de dado para análise. De forma a tornar o meio contínuo semelhante ao observado durante o processo reacional, preparou-se uma solução de poliestireno em estireno como fase contínua, aumentando sua densidade e viscosidade. Assim, pôde-se retardar a sedimentação da fase dispersa, tornando as análises mais realísticas e durante um intervalo de tempo maior.

Para evitar a polimerização térmica do estireno, uma vez que os testes foram realizados a 90°C, adicionou-se uma pequena quantidade de hidroquinona à solução poliestireno/estireno, tendo esta substância reconhecida capacidade de inibir a polimerização do estireno em concentrações próximas a 100 ppm.

Os resultados obtidos destas análises foram expressos de forma qualitativa e quantitativa, como comentários e gráficos de volume da fase separada (aquosa) *versus* tempo, respectivamente. As condições em que foram realizados os testes variaram um pouco de um para outro, sendo assim cada grupo de testes apresentado nos resultados trará também um resumo das principais condições em que foram realizados.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), do departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

### **Morfologia do W(EPS)**

A morfologia do polímero, ou mais especificamente, a forma como a água está distribuída pela matriz polimérica, determina a qualidade e comportamento da expansão do W(EPS). Sendo assim, adotou-se uma metodologia de análise que permitiu avaliar, qualitativa e quantitativamente, a forma como as gotículas de água estavam distribuídas pelo interior das partículas de W(EPS), utilizando a Microscopia de Varredura Eletrônica para fotografar o interior das partículas e um software granulométrico (SizeMeter Program) para medir o tamanho médio e o desvio padrão no tamanho das gotículas de água incorporadas.

#### *Microscopia de Varredura Eletrônica*

As amostras de W(EPS) puderam ser fotografadas por microscopia eletrônica de varredura, em um equipamento da marca Philips modelo XL-30, operando a 20kV com filamento de tungstênio, situado no Laboratório de Materiais, do departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Para expor o interior das pérolas de polímero, foi necessário fraturá-las após resfriamento em nitrogênio líquido saturado à pressão atmosférica. Após a fratura e seleção dos fragmentos com maior área plana exposta, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 370Å e analisadas no microscópio eletrônico.

Todas as amostras analisadas apresentaram um tamanho de partícula entre 1600 e 2000 µm. Abaixo deste diâmetro torna-se muito difícil fraturar de forma correta as partículas.

### *SizeMeter Program*

Para determinar o tamanho médio e a distribuição de tamanho das gotículas de água incorporadas à matriz polimérica, utilizou-se um software especialmente desenvolvido para analisar fotos, principalmente de microscopias eletrônicas, que normalmente trazem uma barra de referência para o tamanho na parte inferior.

O programa foi desenvolvido por Luiz H. C. Carlson, integrante do grupo de Automatização, Otimização e Controle de Processos, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, tendo o objetivo de analisar partículas com geometria irregular. Seriam necessárias duas medidas de diferentes diâmetros da partícula para gerar um valor de tamanho médio individual, sendo que o valor global é obtido pela média dos valores individuais. Porém o programa permite também que seja feita apenas uma medida de diâmetro, sendo este o valor do tamanho individual utilizado para a média geral. Uma vez que as gotículas no interior das pérolas de W(EPS) têm a forma esférica, este procedimento é perfeitamente aceitável.

Para que a análise seja feita é necessário abrir um determinado arquivo com extensão .bmp no programa e em seguida fazer a calibração do medidor. As medidas são feitas com o uso do mouse do computador, que controla uma seta com a propriedade de traçar linhas. A medição consiste em traçar uma linha com a seta sobre o diâmetro da partícula, o programa mede esta linha e compara com o padrão de calibração, dando o resultado real. A calibração é feita no início da análise, de forma semelhante a uma medida, onde se traça uma linha de determinado comprimento e atribui-se a ela um tamanho real, servindo de padrão. No caso de fotos do microscópio eletrônico, a calibração pode ser feita sobre a referência contida na própria foto.

A figura 4.2 mostra uma imagem capturada da tela do computador após uma análise, onde se pode observar os traços para medição e os valores individuais na tabela à direita, além disso, os valores de tamanho médio, dispersão de tamanhos e variância podem ser visualizados na parte superior direita da figura. A barra verde na parte central inferior da foto é a referência utilizada para calibração.

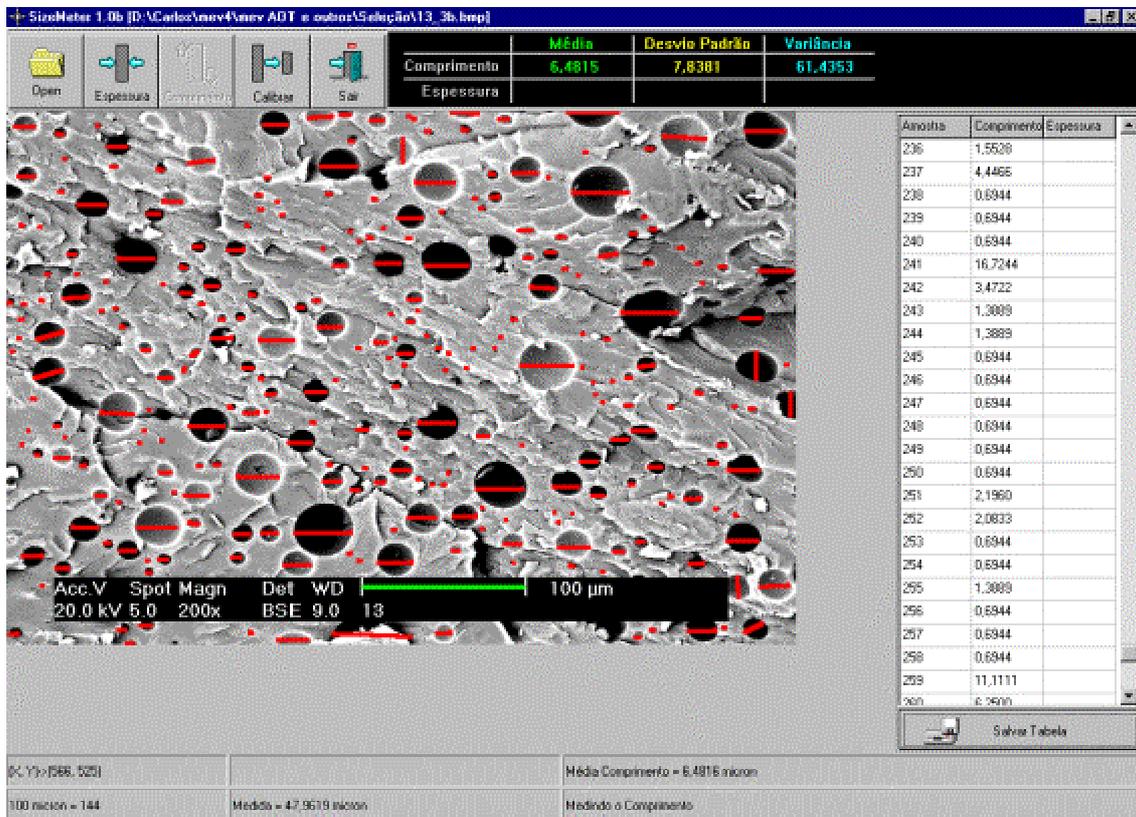


Figura 4.2 – Interface para análise de fotos no SizeMeter Program

### Análise granulométrica do W(EPS) obtido

A análise granulométrica foi realizada por um processo simples de peneiramento, utilizando-se um conjunto de peneiras circulares com 210mm de diâmetro e 50mm de altura, da marca Bertel, acomodadas umas sobre as outras e presas a um sistema vibratório. As frações granulométricas utilizadas variaram de experimento para experimento, em função da diferença entre os tamanhos médios, podendo ser visualizadas nos gráficos apresentados.

O processo de peneiramento foi conduzido de forma intermitente, sendo necessário limpar a malha das peneiras de tempo em tempo, devido ao entupimento. O peneiramento foi conduzido até que a separação fosse satisfatoriamente obtida, variando de acordo com a granulometria do material.

Ao final da separação do material as frações obtidas foram pesadas individualmente em uma balança digital da marca Gehaca tipo BG-200, com precisão de três casas decimais, sendo que os valores da massa individual foram utilizados para calcular os percentuais em relação ao total da massa processada.

Com estes dados calculou-se o Tamanho Médio de Partícula e o Percentual de “Finos” no produto. O percentual de finos foi calculado como o percentual da massa das partículas com diâmetro inferior a 300  $\mu\text{m}$  e o tamanho médio foi obtido pela média aritmética ponderada, utilizando os valores da malha da peneira e da fração mássica retida na mesma. Para efeito de cálculo, a fração “prato” foi considerada como tendo uma malha de 20 $\mu\text{m}$ . Além disso, determinou-se a distribuição granulométrica do produto, expressa na forma de gráficos do percentual da massa versus malha da peneira onde foi retida a fração.

### **Determinação da quantidade de água incorporada**

Para determinar-se a quantidade de água incorporada na matriz polimérica, algumas amostras foram submetidas à Análise Termo-Gravimétrica (TGA), utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50, com alça de platina e atmosfera de nitrogênio suprida com um fluxo de 50 ml/min. Este equipamento está situado na Central de Análises, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

As análises foram feitas em amostra com uma fração granulométrica entre 1600 e 2000  $\mu\text{m}$ , sendo que o programa de temperaturas iniciou em 30°C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até uma temperatura de 120°C, permanecendo constante por 60 ou 90 minutos, quando foi então elevada até 180°C na mesma taxa de aquecimento, permanecendo mais 60 ou 90 minutos nesta temperatura, sendo então resfriada.

Os gráficos emitidos ao final das análises de TGA podem ser observados no apêndice A-4 em anexo.

---

## CAP 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dedicado à exposição dos resultados obtidos com os testes, bem como à discussão das características e comportamentos relevantes que se fizerem necessários.

Uma vez que o objetivo central deste trabalho é o estudo e controle da morfologia e granulometria do W(EPS), os testes e análises foram focados nestes dois pontos, dando ênfase à estabilidade da emulsão formada durante a primeira fase de reação (emulsão inversa) e ao controle da granulometria do polímero produzido por suspensão na segunda fase.

Desta forma, os resultados e discussões foram divididos em dois itens: O item 5.1 traz os resultados referentes ao controle da morfologia do W(EPS), dando ênfase à seleção do surfactante. O item 5.2 traz o restante dos resultados, referentes ao controle da granulometria do polímero e estabilidade da suspensão.

### 5.1 – Controle da Morfologia do W(EPS)

Um dos pontos de maior importância no estudo do processo de produção do W(EPS) é o controle da morfologia do polímero, mais especificamente, da forma como o agente de expansão (solução aquosa de NaCl 0,9%) distribui-se no interior da matriz polimérica. Para que se obtenha boas características de expansão e moldagem do polímero, a água deve estar homogeneamente distribuída em quantidade suficiente (em torno de 10% em massa)<sup>4</sup>, no interior das partículas de W(EPS), na forma de microgotas com diâmetro inferior a 40µm e baixa dispersão.

Para incorporar o agente de expansão no W(EPS), promove-se uma emulsão do mesmo na matriz polimérica, durante a primeira fase de reação em massa. A estabilidade desta emulsão garante as características necessárias ao produto final. Os principais fatores que determinam esta estabilidade são: Tipo e concentração de surfactante, Tipo de impelidor, Velocidade de agitação e Tempo de polimerização em emulsão-inversa. Estes fatores foram estudados e os resultados serão descritos nos subitens a seguir.

---

<sup>4</sup> A quantidade teórica de agente de expansão necessária depende da densidade que se pretende atingir após a expansão do W(EPS), podendo ser calculado a partir das propriedades PVT da solução aquosa de NaCl.

### 5.1.1 – Estudo e Seleção de Surfactantes

O tipo de surfactante utilizado na formação e estabilização da emulsão do agente de expansão tem papel decisivo na morfologia das gotículas incorporadas na matriz polimérica. Para compreender um pouco mais sobre o comportamento e eficiência de alguns surfactantes, realizou-se dois tipos de testes: Análises na ausência de reação química e Processo de polimerização em planta piloto, ambas demonstram a estabilidade da emulsão formada com o agente de expansão disperso na massa monômero/polímero.

#### **Estabilidade da Emulsão Inversa: *Análises em provetas na ausência de reação química***

Com o objetivo de avaliar e comparar de forma rápida a eficiência dos surfactantes, adotou-se uma metodologia de análise que dispensa o processo reacional para produção do W(EPS), agilizando e facilitando o estudo. As análises foram realizadas em provetas graduadas imersas em banho termostático a 90°C, sendo os dados retirados com base nas marcações da proveta com erro de  $\pm 0,5$  ml. O procedimento foi o mesmo para todos os testes, seguindo os passos abaixo resumidos: (a metodologia completa encontra-se descrita no tópico estabilidade da emulsão, no capítulo 4, item 4.5.)

- a) Preparou-se a fase aquosa, ou dispersa (agente de expansão para o W(EPS) ), e a orgânica, ou contínua (solução de poliestireno em estireno + inibidor);
- b) Aqueceu-se 90 ml da fase orgânica a 90°C;
- c) Adicionou-se 10 ml da fase aquosa e agitou-se vigorosamente o sistema por 1 minuto;
- d) Transferiu-se a emulsão para uma proveta graduada imersa em banho a 90°C;
- e) Acompanhou-se o comportamento (separação de fases) ao longo do tempo.

Embora o procedimento e temperatura sejam os mesmos, a característica da fase dispersa e contínua variou de acordo com o conjunto de teste. Além disso, o poliestireno utilizado na preparação da fase contínua (orgânica) não apresentou o mesmo peso molecular para ambos os testes, em função da reutilização de polímeros já disponíveis. Desta forma, a apresentação dos resultados foi dividida em grupos, sendo que cada grupo traz na introdução um resumo destas características.

Devido às diferenças nas características de cada grupo de testes, não é possível comparar os resultados de dois grupos diferentes de testes, apenas testes do mesmo grupo.

## Grupo de Testes - 01

*Fase Contínua:* Estireno = 360,0 g  
 PS = 80,0 g (40000g/mol)  
 Hidroquinona = 0,4 g

*Fase Dispersa:* 1) Solução alcoólica de AOT a 62% e NaCl a 0,9%, em massa.  
 2) Solução alcoólica de AOT a 62% em massa.  
 3) Solução aquosa de DSS a 1% e NaCl a 0,9%, em massa.  
 4) Solução aquosa de DSS a 3% e NaCl a 0,9%, em massa.

Para este grupo de testes utilizaram-se dois tipos de solventes como fase dispersa, água destilada e álcool etílico, para as quais adotou-se o DSS (Dodecil Benzeno Sulfonato de sódio) e o AOT (1-4-(Bis-2-etilexil)Sulfosuccinato de sódio), respectivamente, como surfactante. Dois comportamentos foram estudados: O efeito da concentração de surfactante e o efeito da presença de um eletrólito, na estabilidade da emulsão. O experimento utilizando álcool etílico e AOT teve por objetivo demonstrar o efeito da presença de eletrólito, enquanto o experimento utilizando água e DSS teve por objetivo demonstrar o efeito da concentração de surfactante. As figuras 5.1 e 5.2 ilustram os resultados para estes dois experimentos.

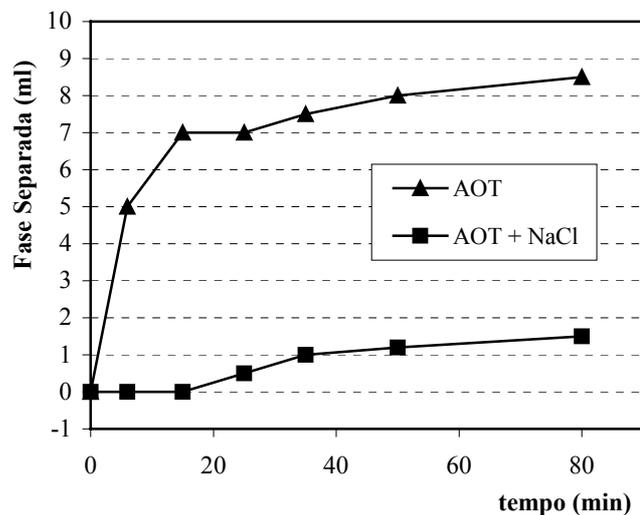


Figura 5.1 – Influência da presença de eletrólito, na estabilidade da emulsão.

Analisando-se a figura 5.1, torna-se claro a grande influência da presença de um eletrólito na estabilidade da emulsão inversa.

Este comportamento está de acordo com as informações relatadas na literatura, afirmando que a presença de certos tipos de eletrólitos melhora a troca de contra íons do surfactante, aumentando a estabilidade das cabeças polares do mesmo e, conseqüentemente, a estabilidade da emulsão. O experimento sem a presença de eletrólito apresentou uma separação de fases de aproximadamente 85%, enquanto o experimento com a presença de eletrólito (NaCl) apresentou uma separação de apenas 15%, muito inferior ao primeiro. Embora se tenha utilizado o álcool etílico como fase dispersa, o comportamento observado tem efeito para qualquer solvente capaz de dissolver o NaCl, mesmo em pequena concentração.

A concentração de surfactante também exerce grande influência sobre a estabilidade da emulsão. Como descrito na literatura, a atividade de um surfactante aumenta com a concentração até um limite chamado Concentração Micelar Crítica (CMC), acima da qual não se observa redução na tensão superficial do líquido, observando-se apenas alterações na densidade e viscosidade. Estas alterações nas propriedades do líquido podem ser desfavoráveis à estabilidade de uma emulsão dos mesmos, sendo que existe uma concentração limite de surfactante a ser utilizada, acima da qual ocorre um decréscimo na estabilidade da emulsão. A figura 5.2 deixa claro este comportamento, onde se observa que uma concentração de 3%, em massa, de DSS dissolvido na fase dispersa demonstrou ser sensivelmente menos eficiente na estabilização da emulsão do que uma concentração de 1%. Isto mostra que 3% extrapola a concentração ótima para o DSS, não sendo possível melhorar seu desempenho mesmo aumentando a concentração.

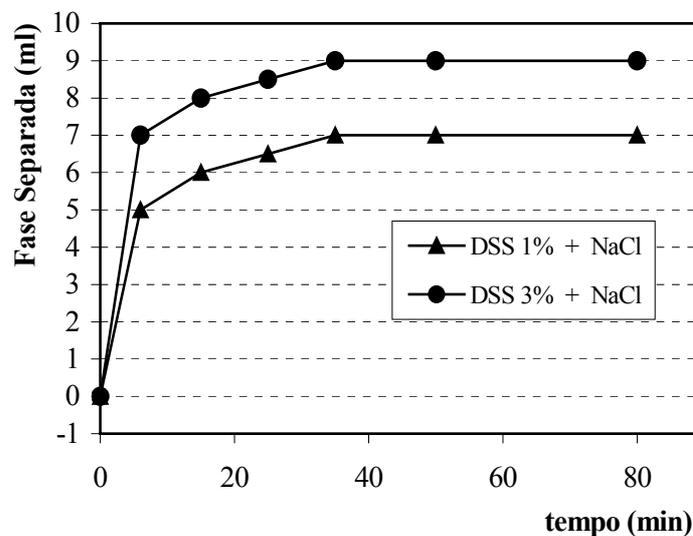


Figura 5.2 – Influência da concentração de surfactante, na estabilidade da emulsão.

**Grupo de Testes - 02**

*Fase Contínua:* Estireno = 350,0 g  
PS = 40,0 g (180000g/mol)  
Hidroquinona = 0,4 g

*Fase Dispersa:* 1) Solução aquosa de DSS a 1% e NaCl a 0,9%, em massa.  
2) Solução aquosa de DBSS a 1% e NaCl a 0,9%, em massa.  
3) Solução aquosa de PVP a 0,75%, em massa.

Para este grupo de testes não foram retirados dados quantitativos dos experimentos, fazendo-se apenas uma análise qualitativa do comportamento das emulsões. O objetivo destes experimentos foi avaliar a qualidade das emulsões formadas com o auxílio de DBSS (Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio), DSS (Dodecil Sulfato de Sódio) ou PVP (Poli(Pirrolidona Vinílica)), ambos muito utilizados como auxiliares e como estabilizante, respectivamente, na estabilização de suspensões para polimerização do estireno.

Após 45 minutos de repouso da emulsão, os experimentos com DSS e PVP apresentaram quase o mesmo comportamento, ocorrendo separação completa de fases. O experimento com DBSS mostrou a maior estabilidade dos três, pois mesmo havendo decantação completa das gotículas após 45 minutos, não se observou qualquer separação de fases, mesmo após 90 minutos de repouso.

**Grupo de Testes - 03**

*Fase Contínua :* Estireno = 350,0 g  
PS = 130,0 g (35000g/mol)  
Hidroquinona = 0,3 g

*Fase Dispersa:* 1) Solução aquosa de NaCl a 0,9%, em massa.\*OBS  
2) Solução aquosa de NaCl a 0,9%, em massa.\*OBS  
3) Solução aquosa de DBSS a 1% e NaCl a 0,9%, em massa.

**\*OBS:** Para os experimentos 1 e 2, o surfactante utilizado (AOT e DBSS, respectivamente) foi dissolvido previamente na fase contínua, ambos numa concentração de 1% em relação à massa da fase contínua (solução poliestireno/estireno/inibidor).

Este grupo de testes tem como objetivo avaliar e comparar a eficiência do AOT em relação ao DBSS, ambos dissolvidos na fase contínua, bem como a eficiência do DBSS dissolvido na solução estireno/poliestireno, ou fase contínua, em relação ao DBSS dissolvido no agente de expansão, ou fase dispersa.

Para estes experimentos foram retirados dados não só do volume da fase separada, mas também do volume da camada de gotículas decantadas que se forma logo acima da camada formada pelas gotículas coalescidas, chamada aqui de fase separada.

A figura 5.3 trás os resultados de volume da Fase Separada *versus* Tempo de repouso da emulsão, enquanto a figura 5.4 trás os resultados de volume da Camada Sedimentada *versus* Tempo de repouso da emulsão, obtidos para os três experimento.

Observa-se na figura 5.3 que o AOT dissolvido no estireno conferiu maior estabilidade à emulsão durante os primeiros 30 minutos de repouso, a partir daí as duas outras formulações com DSS conferiram maior estabilidade para as emulsões até o término do experimento. Pode-se notar também, pela separação de fases, que o DBSS dissolvido no agente de expansão demonstrou maior eficiência na estabilização da emulsão se comparado ao DBSS dissolvido na fase orgânica.

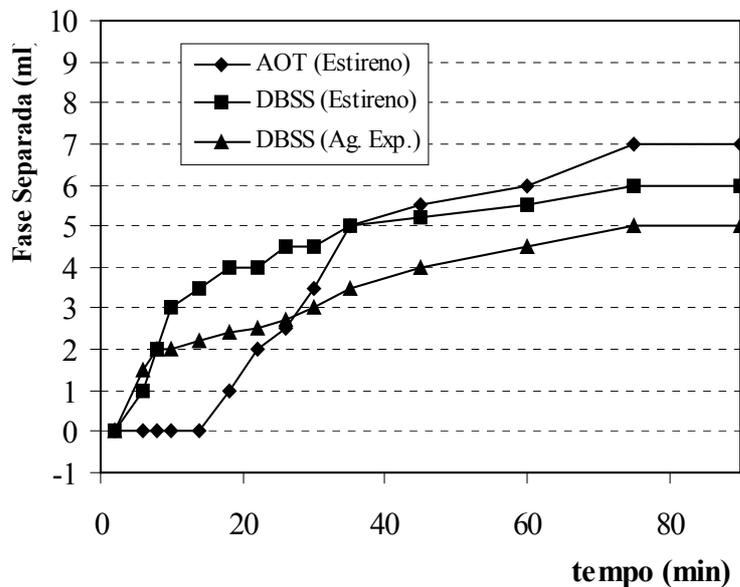


Figura 5.3 – Estabilidade da emulsão *versus* Tipo e Forma de Adição de Surfactante.  
(Separação de fases)

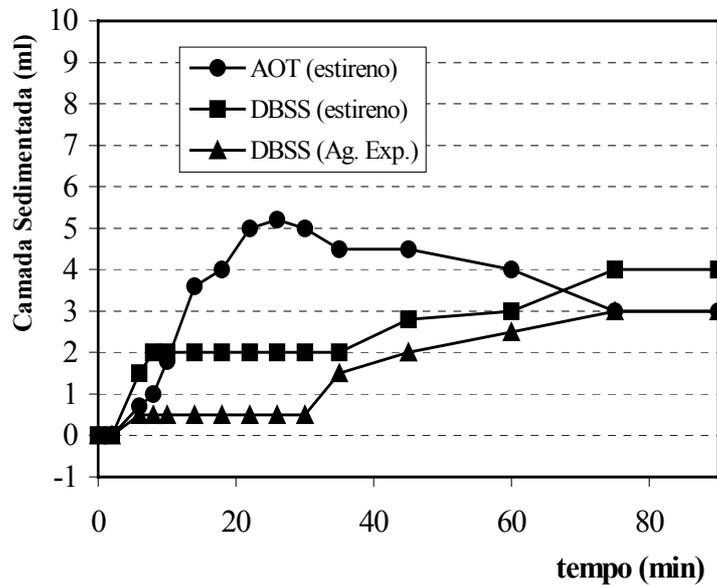


Figura 5.4 – Estabilidade da emulsão *versus* Tipo e Forma de Adição de Surfactante.  
(Sedimentação das gotículas)

Analisando-se as figuras 5.3 e 5.4 de forma simultânea, imaginando uma superposição dos gráficos, pode-se observar que a separação de fases para os dois experimentos com DBSS começou ao mesmo tempo em que se iniciou a formação da camada sedimentada, enquanto para o experimento com AOT, a separação de fases só é observada após a formação de uma camada de aproximadamente 3,75 ml de partículas sedimentadas.

Quanto maior a camada sedimentada, maior a pressão exercida pela mesma sobre as gotículas que se encontram na base, forçando a coalescência das mesmas. Sob este ponto de vista, o AOT mostrou-se mais eficiente, pois as gotículas suportaram uma pressão maior sem coalescer. Porém, a julgar pela velocidade com que se formou a camada sedimentada, que está diretamente relacionada à velocidade terminal das gotículas deslocando-se pela fase orgânica, o tamanho médio das gotículas formadas no experimento com AOT foi maior que nos experimentos com DBSS, uma vez que a velocidade terminal é diretamente proporcional ao tamanho da partícula.

**Estabilidade da Emulsão Inversa: Processo em planta piloto**

Além das análises de estabilidade das emulsões na ausência da reação de polimerização, outros testes foram realizados com o mesmo objetivo, porém utilizando-se o processo de polimerização em Semi-Suspensão, selecionado para a produção do W(EPS) em planta piloto e descrito no item 4.3 do capítulo 4, obtendo-se assim resultados mais realísticos do ponto de vista do processo de produção.

As análises tiveram como objetivo demonstrar as características morfológicas do W(EPS), ou seja, a granulometria e a forma com que o agente de expansão foi incorporado na matriz polimérica. Para isto foram feitas micrografias em microscópio de varredura eletrônica, sendo posteriormente analisadas pelo software SizeMeter. Os resultados foram expressos na forma de tabelas contendo os valores de tamanho médio e desvio padrão das gotículas incorporadas.

Para os testes contidos na tabela 5.1, adotou-se o impelidor do tipo hélice tripla com uma rotação de 900 rpm durante a fase de polimerização em emulsão-inversa, que foi conduzida até o limite máximo seguro para formar a suspensão com eficiência. A distribuição de tamanho de partícula do polímero obtido foi semelhante para ambos os testes, ficando em torno de 1000  $\mu\text{m}$ , apesar de que todas as amostras utilizadas para análise no microscópio eletrônico de varredura e no programa SizeMeter, tiveram um tamanho entre 1600 e 2000  $\mu\text{m}$ .

A tabela 5.1 contém os dados de tamanho médio, tamanho máximo e desvio padrão no tamanho das gotículas incorporadas, bem como as demais condições em que os testes foram realizados.

Tabela 5.1 – Condições dos testes e resultados de Tamanho Médio (TMéd), Tamanho máximo (TMáx) e Desvio padrão (DP) no tamanho das gotículas incorporadas.

Teste	Iniciador BPO (g)	Emulsão-Inversa	Suspensão	Surfactante Tipo/Conc.	TMéd ( $\mu\text{m}$ )	TMáx ( $\mu\text{m}$ )	DP ( $\mu\text{m}$ )
1	1,8	60 minutos	180 minutos*	DBSS/4% <sup>(1)</sup>	---	---	---
2	1,8	60 minutos	180 minutos*	DSS/4% <sup>(1)</sup>	---	---	---
3	1,8	60 minutos	180 minutos	DBSS/1% <sup>(1)</sup>	6,81	57,55	9,49
4	1,8	60 minutos	180 minutos	DSS/1% <sup>(1)</sup>	32,32	106,16	27,73
5	1,0	135 minutos	195 minutos	AOT/0,74% <sup>(2)</sup>	5,04	52,08	9,08
6	1,0	135 minutos	195 minutos	AOT/1,23% <sup>(2)</sup>	4,64	60,69	7,66

\* Perda da suspensão durante a fase crítica (120 minutos).

(1) Dissolvidos previamente no agente de expansão.

(2) Dissolvido na fase orgânica antes da adição do agente de expansão.

Os passos de reação, bem como as quantidades dos demais reagentes, seguem a metodologia básica adotada para todos os experimentos, podendo ser encontrados no item 4.3 do capítulo 4, Materiais e Métodos.

Os testes 1 e 2 da tabela 5.1 apresentaram o mesmo comportamento. Na fase de polimerização em emulsão-inversa notou-se má formação da emulsão, demonstrando um aspecto cremoso com possível emulsificação adicional de pequenas bolhas de ar. Este efeito pode ter sido causado pelo excesso de surfactante, que ocasionou a elevação da viscosidade do agente de expansão emulsificado, além de auxiliar a emulsificação adicional de ar.

Além dos comportamentos observados durante a fase de polimerização em emulsão-inversa, os experimentos com excesso de DSS ou DBSS (4% em relação à massa de agente de expansão) demonstraram problemas na manutenção da suspensão durante a segunda fase de reação, ocorrendo perda da suspensão por separação de fases após 120 minutos de reação. A perda da suspensão ocorreu durante a chamada “Fase Crítica” de reação, onde a coalescência entre as partículas de polímero em suspensão torna-se muito pronunciada.

Normalmente o estabilizante, neste caso o PVP, age de forma eficiente evitando a coalescência desastrosa. Porém, para os experimentos 1 e 2, a quantidade excessiva de surfactante utilizada fez com que parte deste fosse dissolvido no meio de suspensão (fase aquosa contendo o PVP como estabilizante) e a competição entre o DSS ou DBSS e o PVP por um lugar na interface entre a fase dispersa e contínua pode ter ocasionado diminuição na eficiência do PVP, com conseqüente perda da estabilidade da suspensão.

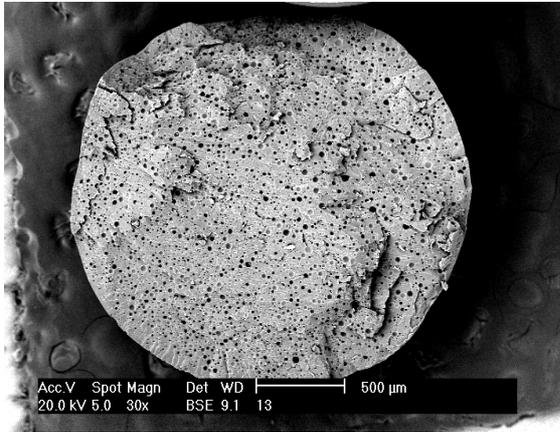
Esta interferência na estabilidade da suspensão é um fator de grande importância na seleção do surfactante utilizado, sendo necessário avaliar não só a sua eficiência na formação e manutenção da emulsão, mas também os efeitos sobre outras fases do processo de polimerização.

Pode-se observar com ajuda dos valores contidos na tabela 5.1 (testes 5 e 6), que o AOT possui maior eficiência na manutenção da emulsão se comparado ao DSS e DBSS, além disso, um aumento na concentração de AOT melhorou a qualidade da emulsão, significando que o limite máximo de concentração para este surfactante ainda não foi ultrapassado.

Os experimentos com DSS e DBSS a 1% deixaram claro a superioridade do DBSS como surfactante para a emulsão inversa em estudo. Isto pode ser observado analisando-se os dados contidos na tabela 5.1 (testes 3 e 4), que revelam uma baixa dispersão no tamanho das gotículas incorporadas, além de um baixo tamanho médio.

As figuras 5.5 e 5.6 ilustram alguns dos resultados obtidos com a microscopia eletrônica das partículas de polímero fraturadas após resfriamento em nitrogênio líquido.

Ampliação: 30 X



Ampliação: 200 X

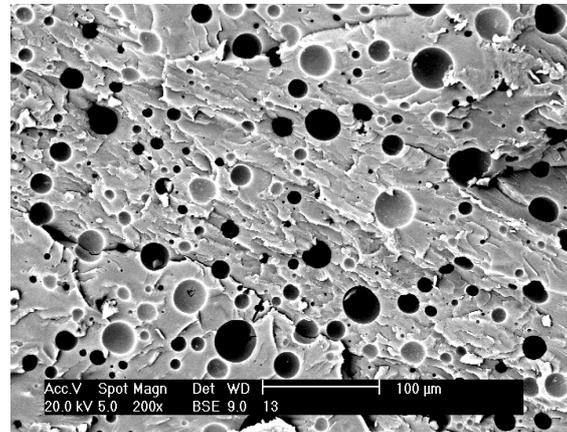
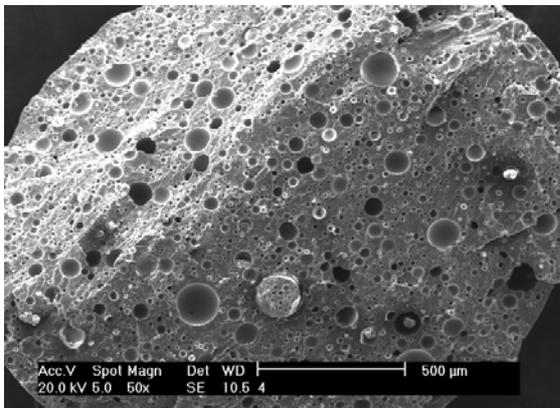


Figura 5.5 – Micrografias para uma amostra de W(EPS) utilizando 1% de DBSS.

Ampliação: 50 X



Ampliação: 200 X

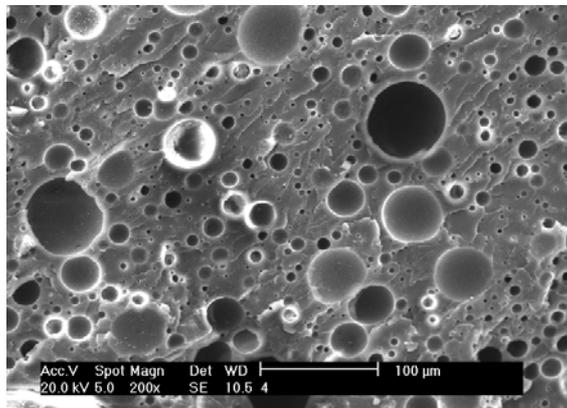


Figura 5.6 – Micrografias para uma amostra de W(EPS) utilizando 1,23% de AOT.

Cada experimento foi expresso na forma de duas micrografias, uma delas com ampliação menor, dando uma visão panorâmica da partícula de polímero fraturada e outra com ampliação maior, utilizada nas análises de granulometria das gotículas incorporadas. Nota-se, através das micrografias de menor ampliação, que para ambos os experimentos, a incorporação do agente de expansão na matriz polimérica ocorreu de forma homogênea dispersa por toda a matriz, confirmando uma característica vantajosa e necessária a uma boa qualidade na expansão e moldagem do W(EPS). Este comportamento foi verificado para todas as amostras analisadas.

## Comentários Gerais sobre a Estabilidade da Emulsão-Inversa

As análises em bancada mostraram a superioridade do DBSS sobre o DSS e o AOT, porém os experimentos em planta piloto confirmaram as informações contidas na literatura, que apontam o AOT como tendo eficiência superior na formação e manutenção da emulsão inversa. As diferenças nos resultados podem ser explicadas pela forma que foram realizados os testes, enquanto os testes de bancada utilizavam uma solução diluída de poliestireno em estireno, os testes em planta piloto foram conduzidos até a conversão final do estireno em poliestireno. Quanto maior a conversão, ou a concentração de polímero, menor a interação entre o surfactante e a fase orgânica, que é máxima para conversão zero. Dessa forma o AOT, por ser mais compatível com a fase orgânica em relação aos demais, devido à baixa polaridade, acaba tendo um desempenho melhor para altas conversões, em relação ao DSS e DBSS que são mais polares e solúveis na fase aquosa.

A superioridade do DBSS em relação ao DSS se deve principalmente ao número HLB (Hidrofílo Lipofílo Balance) da molécula possuindo um valor de 2,45 em contraste com 33,0 para o DSS. Quanto maior o HLB, maior a polaridade da molécula e menor a sua solubilidade na fase orgânica, necessário ao bom desempenho do surfactante na estabilização de emulsões inversas. A diferença no número HLB entre o DBSS e o DSS se deve aos grupos hidrofílicos ou cabeças dos surfactantes, sendo que o grupo sulfonato do DBSS é muito menos polar que o grupo sulfato do DSS.

Além disso a geometria do DBSS, que contém um anel benzênico a mais do que o DSS, lhe confere um impedimento estérico superior, dificultando a aproximação e coalescência das partículas de agente de expansão em emulsão na matriz polimérica.

### 5.1.2 – Influência das variáveis operacionais na morfologia do W(EPS)

O subitem anterior teve como objetivo demonstrar a influência do tipo e concentração do surfactante na estabilidade da emulsão e morfologia do polímero formado. Porém os parâmetros operacionais também influenciam diretamente a qualidade da emulsão e da morfologia do polímero formado, principalmente durante a fase de polimerização em emulsão-inversa.

As variáveis: Velocidade de agitação e Tipo de impelidor, durante a fase de polimerização em emulsão-inversa e o próprio Tempo de polimerização em emulsão-inversa foram estudados e os resultados estão expressos na forma de tópicos, cada um contendo os testes relativos a uma variável específica.

### ***Influência da velocidade de agitação durante a polimerização em emulsão-inversa***

A influência da velocidade de agitação durante a fase de polimerização em emulsão-inversa foi estudada utilizando-se o 1-4-(Bis-2-etilexil) sulfosuccinato de sódio (AOT) como surfactante, dissolvido diretamente no estireno.

Este grupo de testes foi realizado sob as condições apresentadas a seguir:

- 1 - Iniciador = 0,8 g (BPO).
- 2 - Surfactante = 1-4-(Bis-2-etilexil) sulfosuccinato de sódio (AOT), numa concentração de 0,74% em relação à massa de estireno.
- 3 - Agente de Expansão = (sol aquosa de NaCl à 0,9% em massa) 20% em relação a massa de estireno.
- 4 - Polimerização em emulsão-inversa = 145 minutos para ambos os testes.
- 5 - Polimerização em Suspensão = Até completar 330 minutos de reação.
- 6 - Adição do PVP = 15 minutos após a formação da suspensão.

O impelidor utilizado na agitação foi o tipo hélice tripla, sendo testadas velocidades de 300, 600 e 900 rpm. As análises foram feitas de modo a obter valores de Tamanho médio, Tamanho máximo e Desvio padrão nos tamanhos das gotículas incorporadas na matriz polimérica. Para isto foram feitas micrografias em microscópio de varredura eletrônica, sendo posteriormente analisadas pelo software SizeMeter. Os resultados encontram-se na tabela 5.2. Além disso, as micrografias de duas amostras podem ser observadas nas figuras 5.7 e 5.8.

Tabela 5.2 – Tamanho Médio (TMéd), Tamanho máximo (TMáx) e Desvio padrão (DP) no tamanho das gotículas incorporadas, para diferentes velocidades de agitação.

Teste	Agitação (rpm)	TMéd ( $\mu\text{m}$ )	TMáx ( $\mu\text{m}$ )	DP ( $\mu\text{m}$ )
1	300	1,44	12,23	2,02
2	600	1,67	13,64	2,15
3	900	3,24	20,84	3,16

Os resultados não deixam claro a influência desta variável sobre a qualidade da dispersão do agente de expansão, uma vez que os valores ficaram muito próximos para ambos os testes.

Os valores para o teste com 900 rpm foram superiores aos demais, porém as micrografias utilizadas para as análises possuíam ampliações diferentes, gerando distorções nos resultados. Quanto menor a ampliação da micrografia, maior a tendência de se omitir as partículas de menor tamanho durante a análise granulométrica, forçando assim um aumento no tamanho médio e na dispersão de tamanhos. Este efeito foi estudado e os resultados encontram-se em anexo no Apêndice A-3.

O que se presume é que a velocidade de agitação não tem influência significativa na granulometria da emulsão para valores maiores que 300 rpm.

As figuras 5.7 a 5.9 trazem as micrografias de amostras dos testes 1, 2 e 3 da tabela 5.2, respectivamente.

(Ampliação: 400 X)

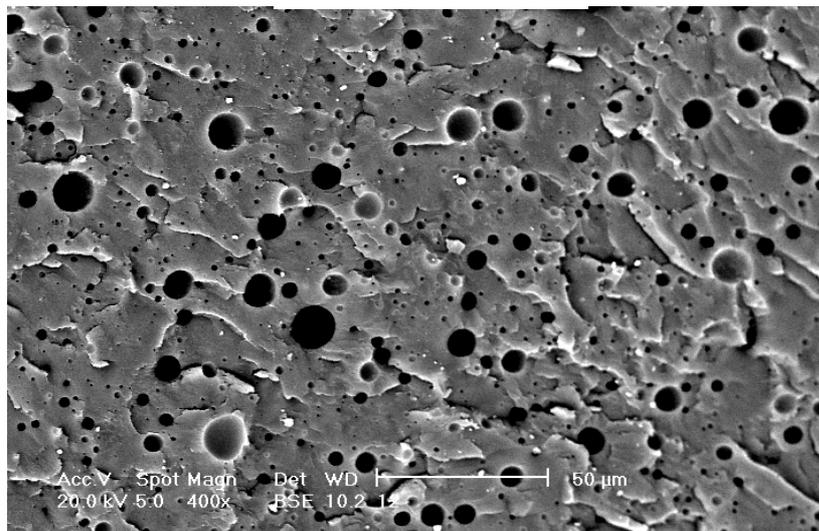


Figura 5.7 - Micrografia do W(EPS) utilizando 0,74% de AOT e 300 rpm.

(Ampliação: 400 X)

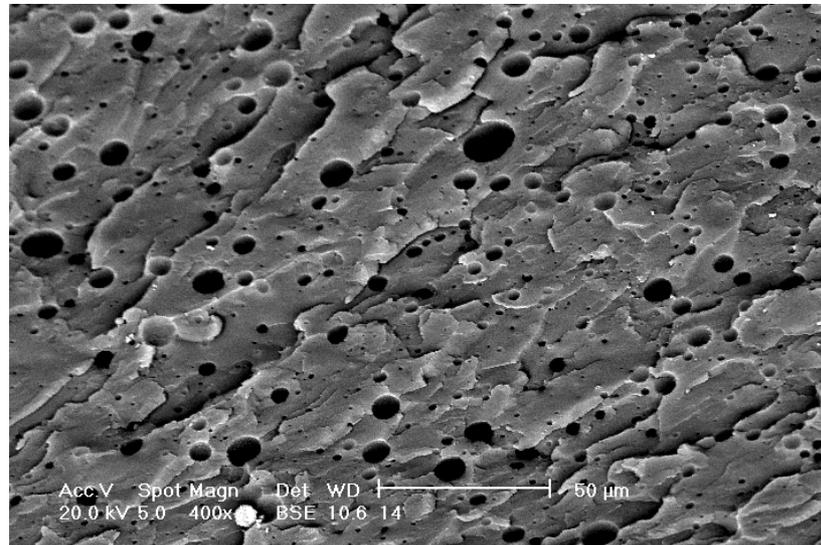


Figura 5.8 - Micrografia do W(EPS) utilizando 0,74% de AOT e 600 rpm.

(Ampliação: 200 X)

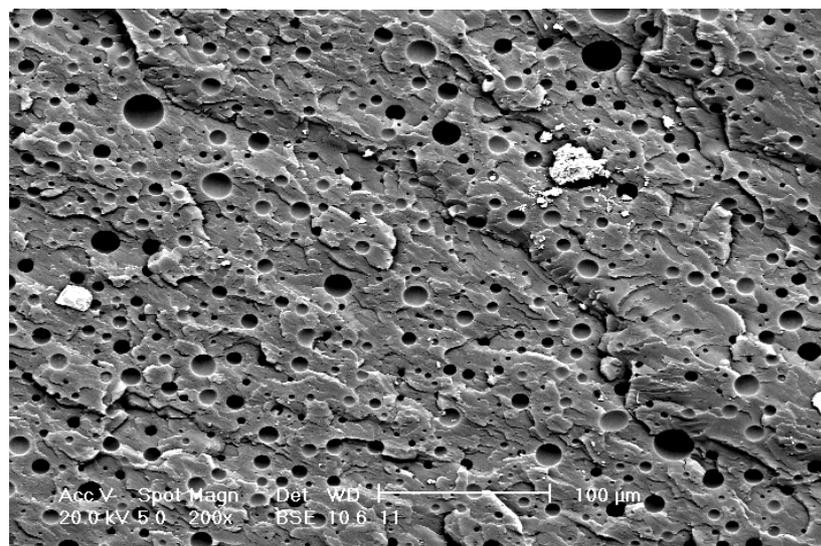


Figura 5.9 - Micrografia do W(EPS) utilizando 0,74% de AOT e 900 rpm.

### *Influência do tipo de impelidor*

O tipo de impelidor utilizado na agitação durante a polimerização em emulsão-inversa tem grande influência no mecanismo de quebramento das partículas em emulsão. Para testar esta influência realizou-se dois experimentos com as mesmas condições, variando-se apenas o tipo de impelidor.

Este grupo de testes foi realizado sob as condições apresentadas a seguir:

- 1 - Iniciador = 1,8 g.
- 2 - Surfactante = DSS (Lauril sulfato de sódio), dissolvido previamente no agente de expansão, numa concentração de 1% em massa.
- 3 - Agente de Expansão = (sol aquosa de NaCl à 0,9% em massa) 10% em relação a massa de estireno.
- 4 - Polimerização em emulsão-inversa = 60 minutos para os dois testes.
- 5 - Polimerização em Suspensão = Até completar 240 minutos de reação.
- 6 – Adição do PVP = No início da suspensão.

As análises foram feitas de modo a obter valores de Tamanho médio, Tamanho máximo e Desvio padrão nos tamanhos das gotículas incorporadas na matriz polimérica. Para isto foram feitas micrografias em microscópio de varredura eletrônica, sendo posteriormente analisadas pelo software SizeMeter. Os resultados encontram-se na tabela 5.3. Além disso, as micrografias das duas amostras podem ser observadas nas figuras 5.10 e 5.11.

Tabela 5.3 – Tamanho Médio (TMéd), Tamanho máximo (TMáx) e Desvio padrão (DP) no tamanho das gotículas incorporadas, para diferentes impelidores.

<b>Teste</b>	<b>Impelidor</b>	<b>TMéd (µm)</b>	<b>TMáx (µm)</b>	<b>DP (µm)</b>
1	turbina	13,55	66,67	12,32
2	hélice	32,32	106,16	27,73

Os resultados apenas confirmam um comportamento esperado em relação ao tipo de impelidor utilizado. O impelidor do tipo turbina tem uma geometria que força o líquido a fluir de encontro às pás, com um ângulo de 90° em relação ao fluxo, golpeando-o como facas e promovendo assim um intenso quebramento das partículas em emulsão ou suspensão.

O impelidor do tipo hélice por sua vez, tem uma geometria que favorece muito menos o quebramento, porém melhora as condições gerais de turbulência no meio reacional, característica necessária à manutenção da suspensão durante a segunda fase de reação.

(Ampliação: 100 X)

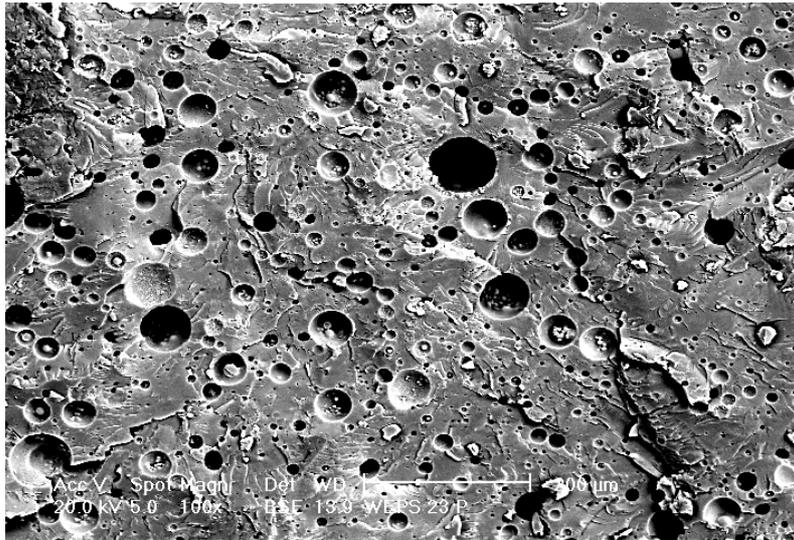


Figura 5.10 – Micrografia do W(EPS) utilizando Impelidor tipo Turbina.

(Ampliação: 100 X)

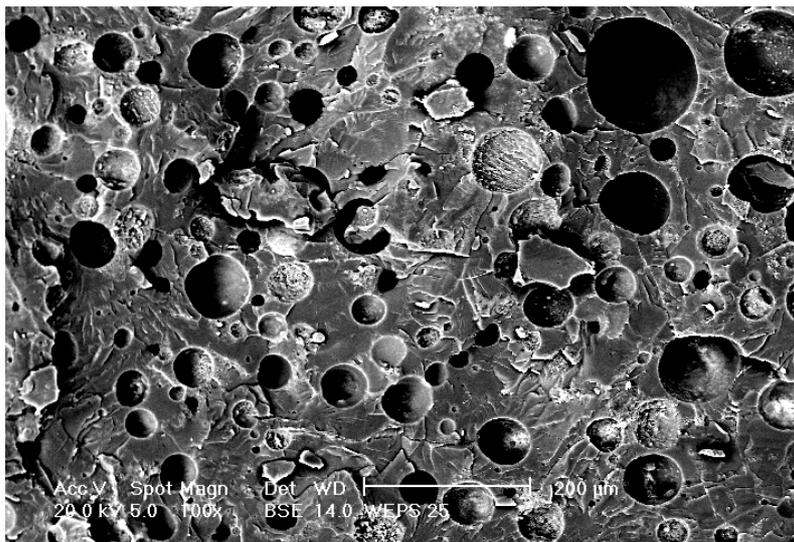


Figura 5.11 – Micrografia do W(EPS) utilizando Impelidor tipo Hélice tripla.

### *Influência do tempo de polimerização em emulsão-inversa*

O tempo de polimerização em emulsão-inversa determina a conversão e a viscosidade da massa polimérica no momento de se formar a suspensão. Uma vez formada a suspensão, não existe mais agitação no interior da massa polimérica, contendo o agente de expansão emulsificado, agora dispersa na forma de pequenas gotas. Desta forma, quanto maior a conversão no momento de formação da suspensão, menor a mobilidade das gotículas no interior da fase orgânica e menor o tempo em que as gotículas da emulsão estarão sujeitas a coalescência por falta de agitação. Para testar e comprovar este comportamento realizou-se dois experimentos utilizando-se o AOT como surfactante, dissolvido diretamente no estireno.

Este grupo de testes foi realizado sob as condições apresentadas a seguir:

- 1 - Iniciador = 1,0 g (BPO).
- 2 - Surfactante = 1-4-(Bis-2-etilexil) sulfosuccinato de sódio (AOT), numa concentração de 0,74% em relação à massa de estireno.
- 3 - Agente de Expansão = (sol aquosa de NaCl à 0,9% em massa) 10% em relação a massa de estireno.
- 4 - Polimerização em emulsão-inversa = 135 e 150 minutos.
- 5 - Polimerização em Suspensão = Até completar 330 minutos de reação.
- 6 - Agitação = Agitador tipo hélice tripla a 900 rpm.
- 7 - Adição do PVP = No início da suspensão.

As análises foram feitas de modo a obter valores de Tamanho médio, Tamanho máximo e Desvio padrão nos tamanhos das gotículas incorporadas na matriz polimérica. Para isto foram feitas micrografias em microscópio de varredura eletrônica, sendo posteriormente analisadas pelo software SizeMeter. Os resultados encontram-se na tabela 5.4. Além disso, as micrografias das duas amostras podem ser observadas nas figuras 5.12 e 5.13.

Tabela 5.4 – Tamanho Médio (TMéd), Tamanho máximo (TMáx) e Desvio padrão (DP) no tamanho das gotículas incorporadas, para diferentes tempos de emulsão-inversa.

Teste	Emulsão-Inversa	TMéd (µm)	TMáx (µm)	DP (µm)
1	135 minutos	5,04	52,08	9,08
2	150 minutos	2,10	10,09	2,01

Comparando-se os dados contidos na tabela 5.4, pode-se observar uma redução drástica no tamanho médio, desvio padrão e tamanho máximo das gotículas incorporadas, como resultado do aumento no tempo de polimerização em emulsão-inversa. Este resultado confirma e está de acordo com as informações contidas na literatura.

(Ampliação: 200 X)

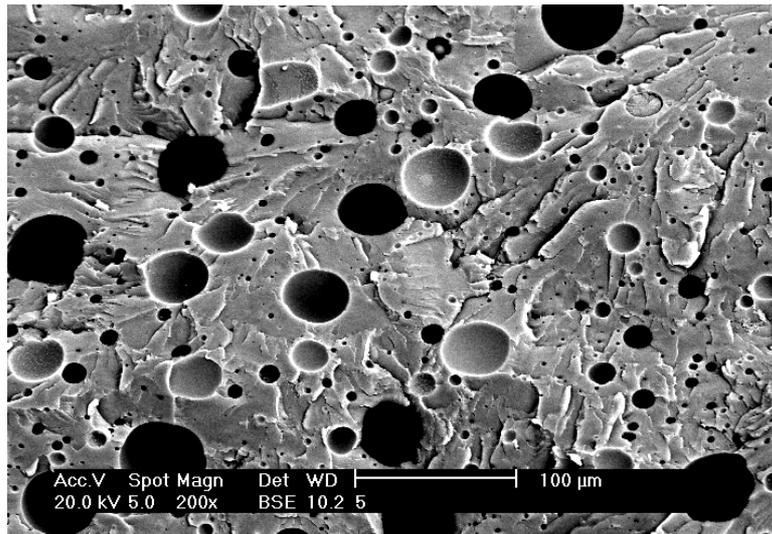


Figura 5.12 - Micrografia do W(EPS) com 135 minutos de polimerização em emulsão-inversa.

(Ampliação: 800 X)

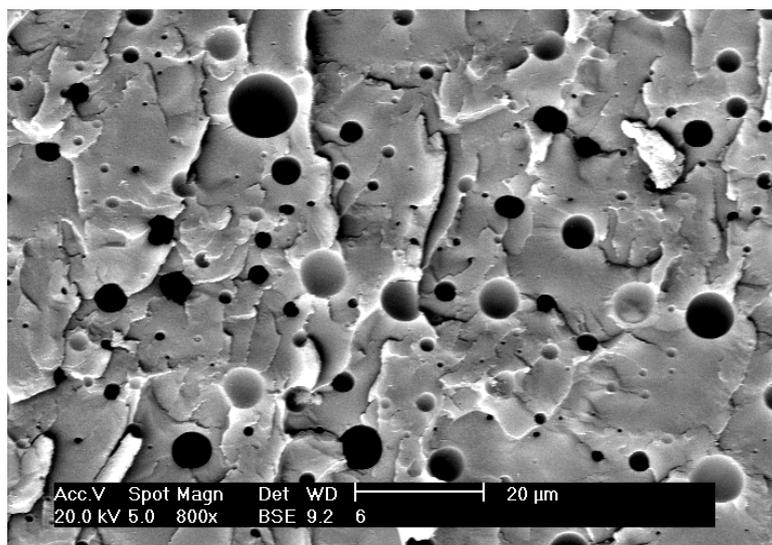


Figura 5.13 - Micrografia do W(EPS) com 150 minutos de polimerização em emulsão-inversa.

Apesar do aumento no tempo de polimerização em emulsão-inversa melhorar a estabilidade da emulsão, existe um limite máximo, acima do qual a viscosidade da massa polimérica se torna tão elevada que é impossível formar ou manter a suspensão. O limite máximo observado nos testes com 1,0 g de iniciador (BPO), foi de 160 minutos, sendo prudente conduzir esta etapa até no máximo 150 minutos de polimerização em emulsão-inversa.

### 5.1.3 – Teor de Água na Matriz Polimérica

Os subitens 5.1.1 e 5.1.2 mostraram a influência do tipo e concentração do surfactante, bem como de alguns parâmetros operacionais, na estabilidade da emulsão e morfologia do polímero formado. O surfactante 1-4-(Bis-2-etilexil)sulfosuccinato de sódio, ou simplesmente AOT, demonstrou maior eficiência no controle morfológico, estando de acordo com a literatura. Sendo assim, selecionou-se os produtos dos testes utilizando este surfactante para serem submetidos à análise Termogravimétrica (TGA), determinando assim o percentual mássico de água (Agente de Expansão) incorporada na matriz polimérica ao final do processo de polimerização.

A tabela 5.5 traz os resultados do percentual mássico de água incorporada no polímero, bem como as condições em que os testes foram realizados. Cabe ressaltar que a concentração ótima de agente de expansão no W(EPS) depende da aplicação e da densidade final pretendida para o polímero expandido, sendo que o objetivo das análises de TGA foi determinar a quantidade incorporada na matriz polimérica ao final do processo de polimerização, em função de diferentes quantidades adicionadas no início e diferentes comportamentos de evolução na granulometria das partículas de polímero durante a fase de polimerização em suspensão.

Tabela 5.5 – Análises de TGA nas amostras de W(EPS) utilizando o AOT.

Teste	Iniciador (g)	Emulsão-Inversa	Ag. Expansão adicionado	Ag. Expansão incorporado	Agitação na suspensão
1	1,0	2:15	10 %	5,44 %	Constante
2	1,0	2:20	10 %	4,49 %	Constante
3	0,8	2:25	10 %	6,38 %	Constante
4	0,8	2:25	20 %	8,64 %	Constante
5	0,8	2:25	20 %	4,62 %	Perfil
6	0,8	2:25	20 %	4,74 %	Perfil

Em todos os experimentos observou-se que grande parte do agente de expansão, adicionado no início da fase de polimerização em emulsão-inversa, havia evaporado do meio reacional e condensado-se nas paredes do reator ao final desta fase. Isto explica a limitação na quantidade incorporada, se comparado à adicionada, para ambos os experimentos. Porém as diferenças nas quantidades incorporadas para experimentos com a mesma quantidade adicionada, não possuem uma razão clara e comum.

A diferença superior entre os resultados do teste 3 em relação ao 2, provavelmente se deve à diferença na quantidade de iniciador utilizada. Uma quantidade menor de iniciador eleva o peso molecular e a viscosidade da massa polimérica, diminuindo a mobilidade e aumentando a estabilidade das gotículas dispersas na emulsão.

Para os testes 4, 5 e 6, as diferenças nos resultados podem ser explicadas pelo comportamento da agitação durante a fase de polimerização em suspensão. O teste 4 foi conduzido sob uma agitação constante de 300 rpm, enquanto os testes 5 e 6 foram conduzidos sob um perfil de agitação que iniciou em 300, passando por 350 e terminando em 400 rpm. Os perfis de agitação se fizeram necessários, pois a 300 rpm não foi possível manter a suspensão para estes testes, que apresentaram diminuição de 0:30 no tempo de reação se comparado ao teste 4. Esta diferença no tempo de reação, utilizando o endurecimento do polímero como referência, foi provocado por flutuações na temperatura de reação, principalmente na fase de aquecimento e fase inicial de reação.

Levando-se em conta que a granulometria das partículas de W(EPS) foi semelhante para ambos os testes (4, 5 e 6), a necessidade de aumento na intensidade da agitação para manter a suspensão indica que a coalescência foi maior para os testes 5 e 6, necessitando de um aumento na taxa de quebraimento, que é diretamente proporcional à velocidade do agitador.

O aumento na taxa de quebraimento das partículas de polímero em suspensão faz com que as gotículas de agente de expansão, dispersas no seu interior, sejam expostas ao meio aquoso de suspensão, onde acabam sendo dissolvidas com maior frequência. Esta exposição excessiva, com conseqüente perda do agente de expansão para o meio aquoso onde o polímero está suspenso, reduz a quantidade incorporada na matriz ao final do processo.

Os gráficos emitidos pelo equipamento ao final das análises de TGA, referentes aos testes apresentados neste subitem, encontram-se em anexo no apêndice A-4.

## 5.2 – Controle da Granulometria

No processo de polimerização em suspensão do estireno, a distribuição de tamanho das partículas (DTP) de poliestireno produzidas, que se situa entre 50 e 3000  $\mu\text{m}$  normalmente, tem papel decisivo na aplicação final do produto. Por exemplo, partículas com diâmetro entre 400 e 1000  $\mu\text{m}$  são utilizadas na confecção de peças de menor dimensão mas com geometria complexa, como embalagens para equipamentos eletro-eletrônicos. Por outro lado, partículas com diâmetro superior a 1000  $\mu\text{m}$  são utilizadas na confecção de blocos com volume entre 4 e 5  $\text{m}^3$ , que posteriormente são recortados em chapas para usos diversos como na construção civil. As partículas com diâmetro inferior a 400  $\mu\text{m}$ , conhecidas industrialmente como “finos”, não apresentam aplicação direta, necessitando de reprocessamento para aumentar o tamanho de partícula e torna-las aproveitáveis.[Mascioli, 2001]

De modo geral, a DTP das partículas produzidas por suspensão sofre forte influência com variações na velocidade de agitação e no tipo de impelidor do agitador. O processo de semi-suspensão, adotado nesta investigação experimental, sofre ainda grande influência na DTP com alterações no tempo de polimerização em emulsão-inversa e no tempo de suspensão sem adição do estabilizante (no caso deste trabalho, o PVP).

Estas variáveis foram estudadas para diferentes sistemas, e os resultados estão divididos em três subitens. As análises contidas nestes subitens concentraram-se na distribuição granulométrica das partículas, bem como na quantidade da fração “finos” obtida.

### 5.2.1 – Tipo de Impelidor e Velocidade de Agitação

Testou-se dois modelos de impelidor, um do tipo hélice com três pás e outro do tipo turbina. Para o impelidor do tipo turbina foram testadas velocidades diferentes de agitação, sendo que os resultados apresentam-se na forma de gráficos de distribuição granulométrica e tabelas com valores de tamanho médio e quantidade de finos.

Este grupo de testes foi realizado sob as condições apresentadas a seguir:

1 - Iniciador = 1,8 g.

2 - Surfactante = DBSS e DSS, dissolvido no agente de expansão, numa concentração de 1% em massa.

3 - Agente de Expansão = (sol aquosa de NaCl à 0,9% em massa) 10% em relação a massa de estireno.

4 - Polimerização em Suspensão = Até completar 240 minutos de reação.

A tabela 5.6 traz as demais condições em que foram realizados os testes bem como os valores de tamanho médio de partícula e percentual de finos no produto final. O tamanho médio foi calculado de forma simples, a partir dos dados contidos nos histogramas apresentados, pela média aritmética das frações de tamanho consideradas, ponderada pelo percentual da massa total retida em cada uma, sendo que o prato foi considerado como uma fração de tamanho superior a 20  $\mu\text{m}$ . A fração “finos”, utilizada como resultado dos testes, foi atribuída ao material com diâmetro inferior a 300  $\mu\text{m}$ .

Tabela 5.6 – Resumo das condições dos testes e resultados apresentados no item 5.2.1.

Teste	Surfactante	Agitador (tipo)	Emulsão-Inversa (min)	Agitação na suspensão (rpm)	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Quantidade de finos (%)
1	DBSS	Hélice	60	600	650,1	2,9
2	DBSS	Turbina	60	600	149,4	99,4
3	DBSS	Turbina	60	400	267,7	32,8
4	DBSS	Turbina	60	300	400,3	6,5
5	DBSS	Turbina	60	250 <sup>(1)</sup>	-----	-----
6	DBSS	Turbina	90	300	493,1	11,5
7	DSS	Trubina	90	Perfil 1	749,7	3,4
8	DSS	Turbina	90	Perfil 2	1243,7	0,05

(1) A suspensão apresentou problemas de estabilidade.

Perfil 1 = 300 rpm (por 10 min); 200 rpm (por 20 min); 250 rpm (por 15 min) e 500 rpm (por 105 min).

Perfil 2 = 350 rpm (por 5 min); 200 rpm (por 10 min); 250 rpm (por 15 min) e 300 rpm (por 120 min).

As figuras 5.14 e 5.15 trazem os resultados da distribuição granulométrica, expressos na forma de gráficos comparativos da fração percentual da massa em função da malha da peneira em que foi retida.

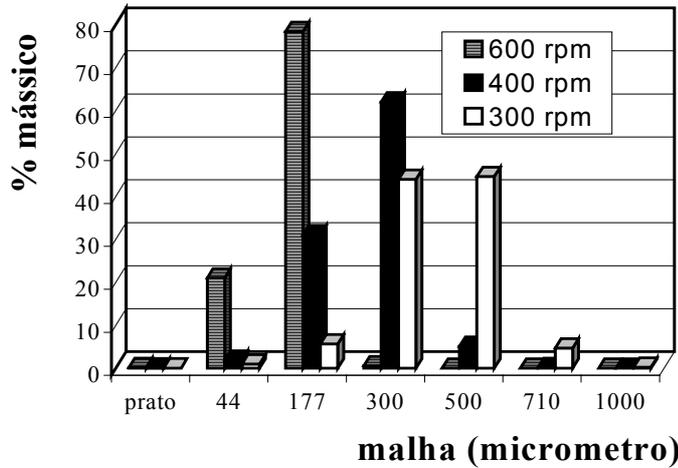


Figura 5.14 – DTP com impelidor tipo turbina em diferentes velocidades de agitação.  
(Testes 2, 3 e 4 da tabela 5.6)

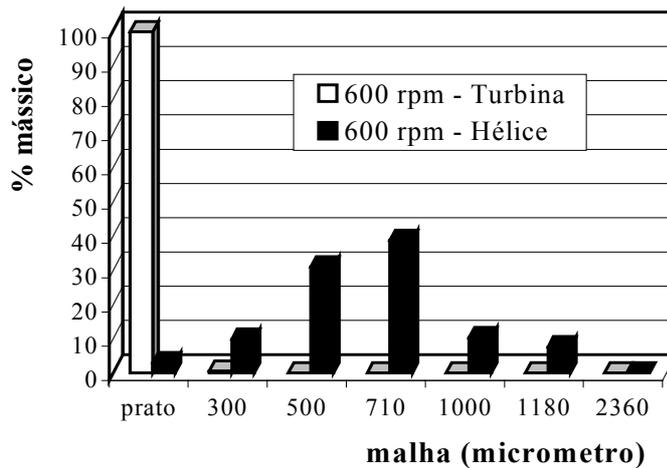


Figura 5.15 – DTP utilizando diferentes impelidores. (Testes 1 e 2 da tabela 5.6)

Como esperado, a velocidade de agitação mostrou exercer grande influência sobre a granulometria do produto final. Os experimentos 2, 3, 4 e 5, realizados com o impelidor do tipo turbina, deixam claro isto, sendo que uma velocidade inferior a 300 RPM mostrou-se insuficiente para a boa formação e manutenção da suspensão.

A figura 5.15 ilustra muito bem a influência do tipo de impelidor na granulometria do produto. O impelidor do tipo turbina tem uma geometria que força o líquido a fluir de encontro às suas pás, situadas à 90° em relação ao fluxo, que golpeiam-no como facas, promovendo um intenso quebramento das partículas em emulsão ou suspensão.

O impelidor do tipo hélice por sua vez, tem uma geometria que favorece muito menos o quebraamento, porém melhora as condições gerais de turbulência no meio reacional, característica necessária à manutenção da suspensão durante a segunda fase de reação.

O limite mínimo de agitação alcançado com o impelidor do tipo turbina foi 300 rpm, enquanto que o experimento com 250 rpm apresentou instabilidades na suspensão, provavelmente pela baixa turbulência e agitação do meio reacional, ocasionando a instabilidade e perda da suspensão após 140 minutos de reação. Apesar de utilizar o limite mínimo de agitação para este impelidor, não se obteve bons resultados em relação ao tamanho médio de partícula que foi de 400  $\mu\text{m}$ , ficando ainda abaixo dos valores industrialmente favoráveis, que se situam entre 400 e 2500  $\mu\text{m}$ . Como alternativa, testou-se perfis de agitação durante a fase de polimerização em suspensão. A figura 5.16 mostra os resultados obtidos com dois perfis, em contraste com os resultados para agitação constante de 300 rpm.

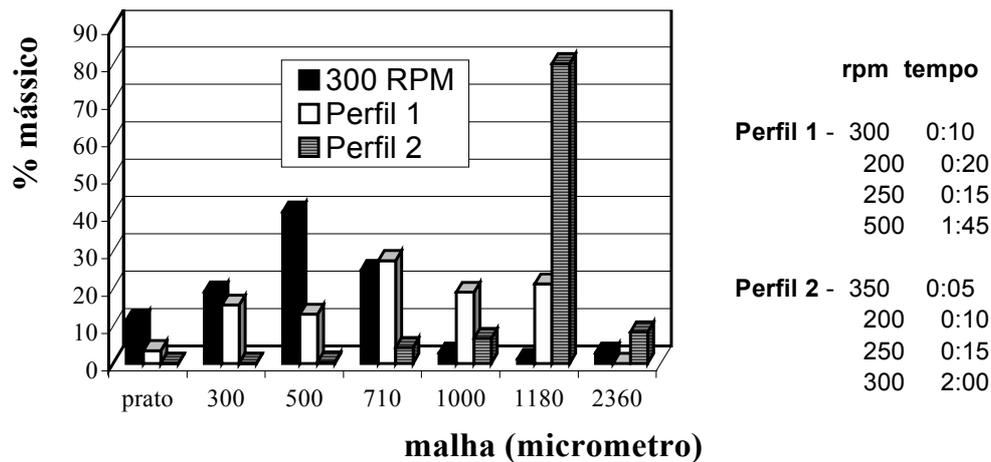


Figura 5.16 – Comparação entre DTP para diferentes perfis de agitação.

(testes 6, 7 e 8 da tabela 5.6.)

Observa-se na figura 5.16 a possibilidade de se aumentar o tamanho médio de partícula com níveis mais baixos de agitação no período que antecede a “Fase Crítica”, sendo que durante esta fase a agitação necessita ser elevada para compensar o aumento na coalescência, que se pronuncia fortemente.

Comparando os resultados obtidos com o perfil 1 e com o perfil 2, nota-se um aumento na dispersão dos tamanhos de partícula para o perfil 1. A granulometria bastante espalhada demonstra a existência de partículas de grande diâmetro, formadas durante o período de baixa intensidade de agitação, assim como partículas de baixo diâmetro, formadas a partir do quebramento de partículas maiores, com o aumento na intensidade de agitação.

O espalhamento na granulometria ocorreu porque não houve tempo suficiente, após o aumento na agitação e no quebramento, para que as partículas atingissem um novo tamanho médio estável antes de cessar os mecanismos de quebramento e coalescência, no final da fase crítica.

Dessa forma, é vantajoso e necessário evitar grandes oscilações na agitação quando se utilizar um perfil, principalmente próximo ao término da fase crítica. Isto pode ser comprovado pelos resultados obtidos com o Perfil 2 de agitação na figura 5.16, onde as alterações na velocidade de rotação foram mais amenas, reduzindo o espalhamento na DTP do polímero.

### **5.2.2 – Tempo de Pré-polimerização em Emulsão-Inversa**

A primeira fase de reação no processo de polimerização do W(EPS) é conduzida em massa, sendo que após um tempo determinado, a mistura viscosa é suspensa em um meio aquoso contendo estabilizante. O objetivo dos testes a seguir apresentados é estudar a influência do tempo de polimerização em emulsão-inversa na DTP do produto final.

Este grupo de testes foi realizado sob as condições abaixo resumidas:

- 1 - Iniciador = 1,8 g (BPO).
- 2 - Surfactante = DBSS (Nacolon) dissolvido previamente no agente de expansão.
- 3 - Ag. de Expansão = (sol aquosa de DBSS à 1% e NaCl à 0,9%, em massa) 10% em relação a massa de estireno.
- 4 - Polimerização em suspensão = até completar 240 minutos de reação.

Foram testados além de diferentes tempos de polimerização em emulsão-inversa, diferentes tipos de surfactantes, sendo que as demais condições e características dos testes, bem como os resultados de tamanho médio de partícula e teor de finos no produto final, encontram-se descritos na tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Resumo das condições dos testes apresentados no item 5.2.2.

Teste	Agitação (rpm)	Agitador (tipo)	Emulsão-Inversa (min)	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Quantidade de finos (%)
1	300	turbina	60	400,3	6,5
2	300	turbina	80	463,1	3,8
3	300	turbina	90	493,1	11,5
4	600	hélice	45	467,3	0,3
5	600	hélice	60	1101,1	0,0
6	600	hélice	90*	-----	-----

\*A suspensão apresentou problemas de estabilidade.

As figuras 5.17 e 5.18 trazem os resultados da distribuição granulométrica, expressos na forma de gráficos comparativos da fração percentual da massa em função da malha da peneira em que foi retida.

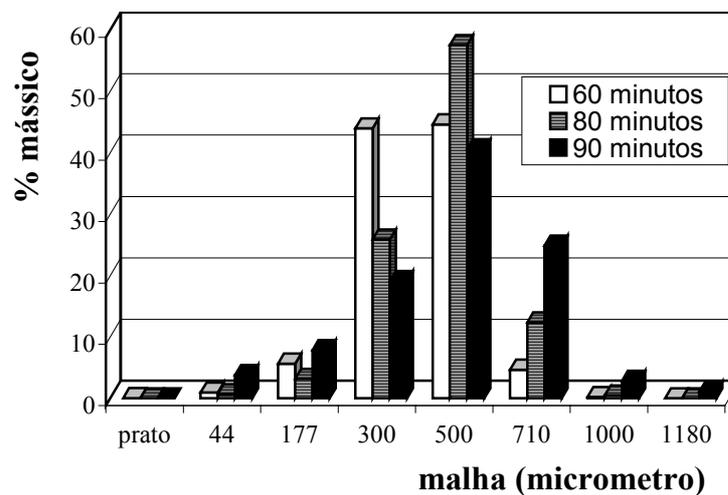


Figura 5.17 – Granulometria em função do tempo de emulsão-inversa.  
(agitador tipo turbina)

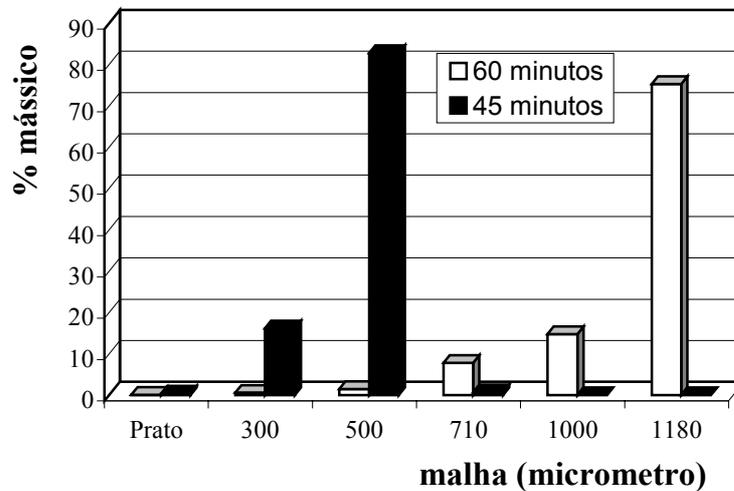


Figura 5.18 – Granulometria em função do tempo de emulsão-inversa.  
(agitador tipo hélice)

As figuras 5.17 e 5.18 demonstram o mesmo comportamento para ambos os tipos de impelidor. Como era esperado, um aumento no tempo de polimerização em emulsão-inversa causa um sensível aumento no tamanho médio de partícula, porém causa também uma redução drástica na quantidade de finos produzida. Isto se deve ao fato de que quanto maior a conversão no momento de se formar a suspensão, maior a viscosidade das partículas formadas, dificultando o seu quebramento em partículas de pequenas dimensões. Este efeito faz com que o tamanho médio de partícula formada seja maior, conseqüentemente dificultando a formação de finos.

Um estudo mais aprofundado a respeito dos efeitos do tempo de polimerização em emulsão-inversa sobre a granulometria do poliestireno produzido em Semi-Suspensão foi realizado de forma paralela, sendo que um resumo do trabalho encontra-se em anexo no apêndice A-2.

### 5.2.3 – Tempo de Suspensão sem Estabilizante

O estabilizante de suspensão (PVP) pode ser previamente dissolvido no meio aquoso que servirá de meio contínuo, ou então, adicionado ao meio reacional após a formação da suspensão. Esta última forma permite que as partículas de polímero sejam estabilizadas após uma conversão maior, evitando a formação e estabilização de partículas de pequeno tamanho.

Estes testes têm como objetivo estudar a influência do tempo de suspensão não estabilizada na granulometria do produto final. O surfactante utilizado foi o 1-4-Bis-(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio, dissolvido no estireno na fase inicial da reação.

Este grupo de testes foi realizado sob as condições abaixo resumidas:

- 1 - Iniciador = 1,8 g (BPO).
- 2 - Surfactante = 1-4-(Bis-2-etilexil) sulfosuccinato de sódio (AOT), numa concentração de 0,74% em relação à massa de estireno.
- 3 - Agente de Expansão = (sol aquosa de NaCl à 0,9% em massa) 10% para os testes 1 a 3 e 20% para os testes 4 e 5, em relação a massa de estireno.
- 4 - Polimerização em emulsão-inversa = 140 minutos. (taxa de agitação de 900 rpm)
- 5 - Polimerização em Suspensão = Até completar 330 minutos de reação.
- 6 - Agitação = Agitador tipo hélice tripla.

Foram testados diferentes tempos de adição de PVP, sendo que dois testes foram realizados com o dobro da quantidade de agente de expansão utilizada nos outros dois. As demais condições e características dos testes, bem como os resultados de tamanho médio de partícula e teor de finos no produto final, encontram-se descritos na tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resumo das condições dos testes apresentados no item 5.2.3.

Teste	Agente de Expansão (g)	Agitação (rpm)	Adição do PVP (minutos)	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Quantidade de finos (%)
1	22,5	300	No início	507,4	2,6
2	22,5	300	Após 15	1169,5	0,2
3	22,5	300	Após 40	1719,1	0,005
4	45,0	Perfil	Após 25	925,9	0,02
5	45,0	300	Após 15	1243,5	0,06

Analisando-se a tabela 5.8, observa-se uma redução na quantidade de finos gerada para os testes 1, 2 e 3, em função do aumento no tempo de suspensão sem estabilizante, ocorrendo efeito contrário com o tamanho médio. Esta alteração na granulometria é ocasionada provavelmente pela redução na capacidade do estabilizante (PVP) de adsorver-se na interface líquida entre a fase contínua e dispersa, em função do aumento na conversão do monômero, que reduz a solubilidade, ou a interação, do PVP com a fase orgânica.

Este comportamento pode ser melhor visualizado nas figuras 5.19 e 5.20, que trazem distribuição granulométrica para os experimentos listados na tabela 5.8.

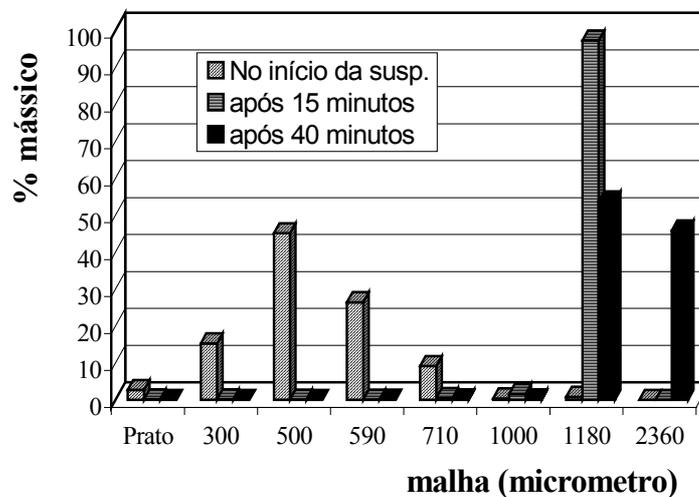


Figura 5.19 - Granulometria para diferentes tempos de adição do PVP.  
(testes 1, 2 e 3 - 22,5 g de agente de expansão)

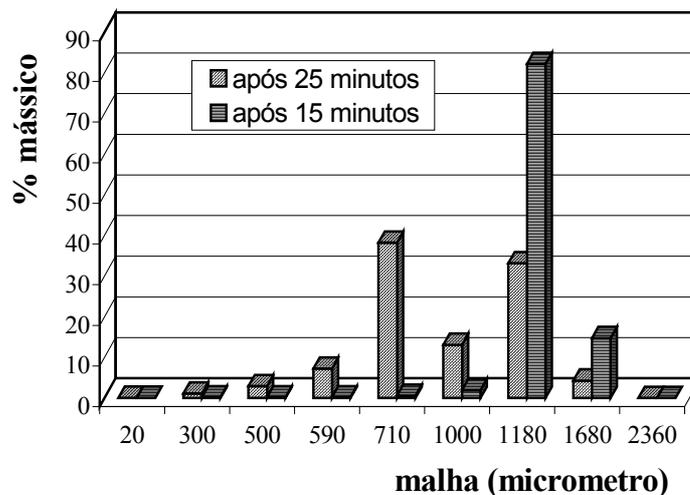


Figura 5.20 - Granulometria para diferentes tempos de adição do PVP.  
(testes 4 e 5 - 45,0 g de agente de expansão)

O resultado para o experimento com adição do PVP após 25 minutos de suspensão demonstrou valores inferiores aos obtidos para o experimento com adição após 15 minutos de suspensão (figura 5.20). Isto ocorreu devido ao fato de 25 minutos de suspensão sem PVP ter ocasionado instabilidade na suspensão no final da fase crítica, sendo necessário elevar a agitação para 450 rpm, gerando assim um espalhamento na distribuição e diminuição no tamanho médio das partículas obtidas. Ou seja, não foi possível conduzir a suspensão a 300 rpm como no caso do experimento com adição do PVP após 15 minutos de suspensão.

Existe um limite de conversão ou viscosidade da massa reacional, acima do qual torna-se impossível formar a suspensão na segunda fase de reação. Com a concentração de iniciador utilizada (0,8% em relação à massa de estireno), o limite máximo de polimerização em emulsão-inversa observado foi de 160 minutos, sendo que se adotou por segurança um tempo de 140 minutos para ambos os experimentos.

## CAP 6 – CONCLUSÕES

Embora seja um trabalho preliminar, foi possível chegar a algumas conclusões bastante confiáveis e interessantes com o estudo realizado.

Inicialmente, serão abordadas as conclusões referentes à seleção do surfactante e morfologia do polímero, que diz respeito à forma com que o agente de expansão está incorporado na matriz de poliestireno, em seguida serão abordadas as conclusões referentes ao controle da estabilidade da suspensão e da granulometria do polímero obtido.

### **Seleção do Surfactante e Controle Morfológico do W(EPS):**

Os experimentos para seleção do surfactante mais adequado ao processo confirmaram a superioridade do 1-4-Bis(2-etilexil)Sulfosuccinato de sódio (AOT), embora o Dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) tenha demonstrado boa eficiência, superior ao Dodecil sulfato de sódio (DSS).

A superioridade do DBSS em relação ao DSS se deve principalmente ao número HLB (Hidrofílo Lipofílo Balance) da molécula possuindo um valor de 2,45 em contraste com 33,0 para o DSS. Quanto maior o HLB, maior a polaridade da molécula e menor a sua solubilidade na fase orgânica, necessário ao bom desempenho do surfactante na estabilização de emulsões inversas. A diferença no número HLB entre o DBSS e o DSS se deve aos grupos hidrofílicos ou cabeças dos surfactantes, sendo que o grupo sulfonato do DBSS é muito menos polar que o grupo sulfato do DSS. Além disso, a geometria do DBSS, que contém um anel benzênico a mais do que o DSS lhe confere um impedimento estérico superior, dificultando a aproximação e coalescência das partículas de agente de expansão em emulsão na matriz polimérica.

Realizou-se um experimento comparativo em bancada, utilizando AOT como surfactante em duas emulsões inversas, uma na presença de NaCl e outra não. Os resultados confirmaram as informações relatadas na literatura a respeito da grande influência da presença de eletrólito na melhoria da estabilidade de emulsões inversas.

Além do surfactante e da presença de eletrólito, as variáveis operacionais como velocidade de agitação, tempo de polimerização em massa e tipo de impelidor, exercem grande influência sobre a incorporação do agente de expansão no polímero.

A superioridade do impelidor tipo turbina em relação ao tipo hélice para a fase de polimerização em emulsão-inversa, bem como as suas desvantagens em relação à fase de polimerização em suspensão serão comentadas nas conclusões referentes ao controle da granulometria.

A velocidade de agitação durante a fase de polimerização em massa, ao contrário do que se esperava, não apresentou influência significativa sobre a morfologia. A explicação provável é que para o surfactante utilizado (AOT), a agitação mais lenta já foi suficiente para alcançar o limite mínimo para o tamanho das partículas em emulsão.

A maior influência da agitação foi observada no percentual de agente de expansão incorporado na matriz polimérica. Os resultados não deixaram muito claro os fatores determinantes desta variável, porém observou-se que alterações nos mecanismos de quebraamento e coalescência, em função de perfis de agitação durante a fase de polimerização em suspensão, alteraram significativamente o percentual incorporado.

O tempo de polimerização em massa mostrou-se um fator importante na estabilidade da emulsão. Os experimentos mostraram uma grande redução no tamanho médio e máximo das gotículas de agente de expansão incorporadas no polímero em função do aumento neste tempo, demonstrando que este parâmetro pode ser usado com eficiência no controle da granulometria das gotículas do agente de expansão incorporadas na matriz de poliestireno.

### **Controle Granulométrico:**

A velocidade de agitação, bem como o tipo de impelidor, demonstraram grande influência no controle da granulometria e na estabilidade da suspensão. Acréscimos na velocidade de agitação ocasionaram queda no tamanho médio de partícula e aumento na quantidade de finos gerada.

O impelidor do tipo turbina mostrou-se ideal para a primeira fase de reação (polimerização em massa com emulsificação do agente de expansão), devido ao elevado quebraamento proporcionado pela sua geometria, facilitando a formação da emulsão. Porém, observou-se que durante a fase de polimerização em suspensão, este efeito de quebraamento elevado causou certa desvantagem, pois para que se obtivesse um tamanho médio elevado, foi necessário uma velocidade de agitação tão lenta que a turbulência e agitação do meio foram insuficientes para manter a suspensão estável. Utilizando-se perfis de agitação, foi possível aumentar o tamanho médio de partícula sem comprometer a estabilidade da suspensão.

Deve-se evitar mudanças elevadas na velocidade de agitação no período próximo ao final da fase crítica (fase de intensa coalescência). Oscilações muito bruscas na agitação durante esta fase ocasionam espalhamento na distribuição granulométrica do polímero. Elevações na velocidade de agitação causam aumento na taxa de quebraamento das partículas, que tendem a assumir um novo tamanho médio inferior ao anterior. Se esta elevação ocorre próximo ao final da fase crítica, onde cessam o quebraamento e a coalescência, não há tempo suficiente para que as partículas atinjam um novo tamanho médio estável, ocorrendo espalhamento na distribuição granulométrica.

Os resultados mostraram que o aumento no tempo de polimerização em massa melhora a incorporação do agente de expansão além de diminuir a quantidade de “finos” nas partículas de poliestireno.

A semi-suspensão mostrou-se também adequada para a redução da dispersão na granulometria, isto pode ser observado pela distribuição estreita dos tamanhos de partícula para alguns experimentos. Além disso, o estudo contido no apêndice A.2 reforça e confirma estes resultados. Outra característica vantajosa da semi-suspensão é a redução na diferença entre a densidade da fase dispersa e da contínua, no momento da formação da suspensão. Esta redução facilita a dispersão da fase orgânica no meio contínuo, evitando que as partículas se aglomerem na sua superfície. Embora a semi-suspensão demonstre algumas vantagens em comparação ao processo convencional de suspensão, existem também desvantagens, sendo duas delas as principais: Incrustações e aderência de polímero no agitador e nas paredes do reator e problemas no controle térmico durante a fase de polimerização em massa, devido aos gradientes térmicos formados pela excessiva viscosidade que dificulta a mistura e homogeneização da massa polimérica.

Como conclusão final, tem-se a certeza de ser possível produzir o W(EPS) com as características necessárias ao seu processamento, a partir do processo em Semi-Suspensão e utilizando-se um surfactante adequado. Embora as condições operacionais ainda não tenham sido otimizadas, o processo estudado em escala piloto utilizando o AOT como surfactante produziu amostras de W(EPS) com características semelhantes ou superiores às indicadas na literatura. A granulometria do polímero pode ser ajustada, de forma eficiente e segura, pelo tempo de polimerização em massa e pelo tempo de suspensão sem estabilizante, porém torna-se necessário um controle rígido e eficiente da temperatura do meio reacional, garantindo a mesma conversão e viscosidade para todas as reações com o tempo fixo de polimerização em massa.

## **CAP 7 – SUGESTÕES**

Muitos pontos precisam ainda ser melhor estudados para que se possa ter controle sobre o processo de produção do W(EPS), bem como sobre a seleção do surfactante mais adequado para o tipo de emulsão realizada.

A seleção dos surfactantes deve ter como critérios a boa compatibilidade com a matriz polimérica, elevado caráter água-em-óleo na formação da emulsão e pouca interferência na cinética da reação. Para isto torna-se necessário um aprofundamento nos conhecimentos de química de superfície, principalmente envolvendo interfaces líquido/líquido e absorção de surfactantes.

O controle da granulometria do W(EPS), obtido por um processo em Semi-Suspensão, pode ser ainda muito desenvolvido, sendo que o que se espera é obter um produto com a granulometria desejada, controlando-se o tempo de polimerização em massa do processo. Além do tipo e concentração dos estabilizantes de suspensão, pode-se otimizar ainda a agitação, propondo até mesmo perfis de agitação ao invés de níveis fixos durante o processo. Existem poucos trabalhos publicados envolvendo o controle da granulometria para o W(EPS), porém para o EPS existem inúmeros, e como a fase de reação em suspensão é semelhante para os dois processos e determinante para a granulometria, pode-se aplicar os conhecimentos obtidos com o EPS ao W(EPS).

Outro ponto importante que ainda não foi estudado é a forma como a suspensão deve ser formada após a polimerização em massa, sendo possível duas alternativas: 1)Adicionar o meio aquoso na massa polimérica que já se encontra no reator; 2)Adicionar a massa viscosa polimérica ao meio aquoso que já se encontra no reator. Esta questão tem grande importância para o controle da granulometria do W(EPS), além de interferir no tempo máximo possível de polimerização em massa ou até mesmo na morfologia do polímero obtido.

---

## CAP 8 – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ADAMSON, A. W., GAST, A. P., 1997, "*Physical Chemistry of Surfaces*", John Wiley e Sons, Inc., 6<sup>th</sup>. Ed., New York.
- ALBRIGHT, L. F., BILD, C. G., 1975, "Designing Reaction Vessels for Polymerization", *Chem. Engng.*, sept. 1975, pp. 121-128.
- 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.
- ARAI, K., KONNO, M., MATUNAGA, Y., SAITO, S., 1977, "Effect of Dispersed-Phase Viscosity on the Maximum Stable Drop Size for Breakup in Turbulent Flow", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 10, pp. 325-330.
- BECKMANN, G., 1973, "Design of large polymerization reactors", *Chemtech*, pp. 304-310.
- BERGHMANS, H. A. A. *et al.*, 2000, *United States Patent* 6.127.439.
- BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H., 1983, *Principles of Polymer Science*, John Wiley e Sons, Inc., New York.
- BISHOP, R. B., 1971, *Practical Polymerization for Polystyrene*, Cahners Publishing Co., Inc., Massachusetts.
- 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.
- CHATZI, E. G., KIPARISSIDES, C., 1992, "Dynamic Simulation of Bimodal Drop Size Distributions in Low-Coalescence Batch Dispersion Systems", *Chem. Engng. Sci.*, v. 47, pp. 445-456.

- CHATZI, E. G., KIPARISSIDES, C., 1994, "Drop Size Distributions in High Holdup Fraction Dispersion Systems: Effect of the Degree of Hydrolysis of PVA Stabilizer", *Chem. Engng. Sci.* v. 49, pp. 5039-5052.
- CHIU, W.Y, CARRAT, G. M., SOONG, D. S., 1983, "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization", *Macromolecules*, v 16, pp 348-357, 1983.
- CHURCH, J. M., SHINNAR, R., 1961," Stabilizing Liquid-Liquid Dispersions by Agitation", *Ind. Engng. Chem.*, v. 53, pp. 479-484.
- CREVECOEUR, J.J., 1997,"Water expandable polystyrene (WEPS)", *Tese de Pós-doutorado*, Eindhoven University of Technology, Eindhoven.
- CREVECOEUR, J.J., NELISSEN, L., LEMSTRA, P.J.,1999, "Water expandable polystyrene (WEPS), Part 1. Strategy and Procedures", *Polymer*, v. 40, pp. 3685-3689.
- CREVECOEUR, J.J., NELISSEN, L., LEMSTRA, P.J.,1999, "Water expandable polystyrene (WEPS), Part 2. In-situ synthesis of (block)copolymer surfactants", *Polymer*, v. 40, pp. 3691-3696.
- CREVECOEUR, J.J., COOLEGEM, J.F., NELISSEN, L., LEMSTRA, P.J.,1999, "Water expandable polystyrene (WEPS), Part 3. Expansion behaviour", *Polymer*, v. 40, pp. 3697-3702.
- CREVECOEUR, J. J. *et al.*, 2000, *United States Patent* 6.160.027.
- 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.
- HATATE, Y., IKARI, A., NAKASHIO, F., KONDO, K., 1981.b, "Effect of Coalescence and Redispersion on Suspension Polymerization of Styrene in a Continuous Stirred Tank Reactor", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 14, pp. 493-495.
- HATATE, Y, IKEURA, T., SHINONOME, M., KONDO, K., NAKASHIO, F., 1981.a, "Suspension Polymerization of Styrene under Ultrasonic Irradiation", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 14, pp. 38-43.
- HERNÁNDEZ-BARAJAS, J. e HUNKELER, D.,1997, "Heterophase water-in-oil polymerization of acrylamide by hibrid inverse-emulsion/inverse-microemulsion process", *Polymer*, v. 38, No 22, pp. 5623-5641.

- KALFAS, G., RAY, W. H., 1993, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 1. Modeling and Simulations", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 1822-1830.
- KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., , 1993, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 1831-1838.
- KAMMELL, U., SCHLÜTER, S., STEIFF, A., WEINSPACH, P.-M., 1996, "Control of Runaway Polymerization Reactions by Injection Of Inhibiting Agents - a contribution to the Safety of Chemical Reactors", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, pp. 2253-2259.
- KONNO, M., AOKI, M., SAITO, S., 1983, "Scale Effect on Breakup Process in Liquid-Liquid Agitated Tanks", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 16, pp. 312-319.
- 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.
- LEAL-CALDERON, F., POULIN, P., 1999, "Progress in understanding emulsion metastability and surface forces", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 4, pp. 223-230.
- MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A., 1998, "Control of Batch Polymerization Reactor", *Chem. Engng J.*, v. 70, pp. 1-8.
- MACHADO, R. A.F., ARAÚJO, P. H. H., PINTO, J. C., BOLZAN, A., "Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, pp. 395-405.
- MACHADO, R. A. F., 1997, "Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partículas Produzidas em Suspensão", *Exame de Qualificação ao Doutorado, PEQ/COPE/UFRJ*.
- MAHABADY, H. K., WRIGHT, D., 1996, "Semi-Suspension Polymerization Process", *Macromol. Symp.*, v. 111, pp. 133-146.
- MANO, E. B., 1985, *Introdução a Polímeros*, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP.
- MANO, E. B., 1988, "Terminologia de Polímeros: Inglês/Português", Insituto Brasileiro de Petróleo – IBP, Subcomissão de Polímeros, Rio de Janeiro, RJ.

- MASCIOLI, C. M., 2001, "Otimização do Processo de Polimerização do Estireno: A Distribuição de Tamanho das Partículas do Poliestireno", *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.
- MASCIOLI, C. M., MACHADO, R. A. F., SPRICIGO, C.B., MAZZUCCO, M.M., BOLZAN, A., NEVES, C.H., 2001, "Modelagem difusa das partículas de poliestireno expansível", *6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium*, novembro de 2001, Gramado – RS. Anais... CDROM, pp. 1692-1695.
- NEMETH, S., THYRION, F. C., 1995, "Study of the Runaway Characteristics of Suspension Polymerization of Styrene", *Chem. Engng. Techn.*, v. 18, pp. 315-323.
- NEVES, C. H., BOLZAN, A., FIORESE, E. K., NEUMANN, P. S., MASCIOLI, C. M., 1999, "Controle da dispersão do tamanho das partículas poliméricas produzidas em suspensão". *IX Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal de Santa Catarina*, anais pg 368.
- ODIAN, G., 1991, *Principles of Polymerization*, John Willey e Sons, Inc., 3<sup>nd</sup>. Ed., N. Y..
- QMC WEB, 2001, "Surfactantes e formação de micelas", Texto disponível na internet. <http://www.quimica.matrix.com/micela/>, [20/12/2001}.
- REICHERT, K. H., MORITZ, H.-U, GABEL, Ch. And 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.
- RENKEN, A. e HUNKELER, D., 1999, "Effect of the surfactant blend composition on the properties of polymerizing acrylamide-based inverse-emulsion: characterization by small-angle neutron scattering and quasi-elastic light scattering", *Polymer*, v. 40, pp. 3545-3554.
- ROBINS, M.M., 2000, "Emulsions – coaming phenomena", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 5, pp. 265-272.
- SHARMA, R., 1994, "*Surfactant adsorption and Surface solubilization*", Ravi Sharma Editors.
- SHINNAR, R., 1961, "On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels", *J. Fluid Mech.*, v. 10, pp. 259-275.
- 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., 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.
- TANAKA, M., 1985, "Local Droplet Diameter Variation in a Stirred Tank", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 63, pg. 723-727.
- TANAKA, M., IZUMI, T., 1985, "Application of Stirred Tank Reactor Equipped with Draft Tube to Suspension Polymerization of Styrene", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 18, pp. 354-358.
- TADROS, T.F., 1984, "Surfactants", Academic Press INC. (London) LTD.
- WITTENBERG, D. *et al.*, 1992, *United States Patent* 5.096.931.
- YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H., 1991, "Suspension Polymerization - A Review", *JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.*, pp. 215-259.
- ZERFA, M., BROOKS, B. W., 1996.a, "Drop Coalescence Processes in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 60, pp. 2077-2086.
- ZERFA, M., BROOKS, B.W., 1996.b, "Vinyl Chloride Dispersion with Relation to Suspension Polymerization", *Chem. Engng. Sci.*, v. 52, pp. 3591-3611.
- ZERFA, M. e BROOKS, B. W., 1996.c, "Prediction of Vinyl Chloride drop sizes in stabilised liquid-liquid agitated dispersion", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, pp. 3223-3233.

---

## APÊNDICE A.1 – RESUMO DAS PATENTES PESQUISADAS

### APÊNDICE A.1.1

---

<b>United States Patent</b>	<b>6,127,439</b>
<b>Berghmans , et al.</b>	<b>October 3, 2000</b>

---

Process for the preparation of polymer particles

#### Abstract

The present invention provides a process for preparing an expandable polymer of a vinyl aromatic monomer and a polar water adsorbing monomer. The monomers are partially polymerized and then suspended in water so that the resulting beads contain from 3 to 40 weight % water which act as the sole or a predominant blowing agent.

---

Inventors:	<b>Berghmans; Hugo Angela Albert</b> (Heverlee-Leuven, BE); <b>Chorvath; Igor</b> (Eindhoven, NL); <b>Kelemen; Peter</b> (Heverlee-Leuven, BE); <b>Neijman; Eric Wilhelmus Johannes Frederik</b> (Breda, NL); <b>Zijderveld; Johannes Maria</b> (Breda, NL)
Assignee:	<b>NOVA Chemicals (International) S.A.</b> (Fribourg, CH)
Appl. No.:	<b>214259</b>
Filed:	<b>December 30, 1998</b>
PCT Filed:	<b>July 3, 1997</b>
PCT NO:	<b>PCT/EP97/03607</b>
371 Date:	<b>December 30, 1998</b>
102(e) Date:	<b>December 30, 1998</b>
PCT PUB.NO.:	<b>WO98/01501</b>
PCT PUB. Date:	<b>January 15, 1998</b>

#### Foreign Application Priority Data

---

Jul 06, 1996[EP]	96201906
<b>Current U.S. Class:</b>	<b>521/65; 521/69; 521/71; 521/82; 521/84.1; 524/700; 524/732; 524/733; 524/734</b>
<b>Intern'l Class:</b>	<b>C08J 009/28; C08J 009/30</b>
<b>Field of Search:</b>	<b>521/65,69,71,82,84,1 524/700,732,733,734</b>

---

#### References Cited [\[Referenced By\]](#)

---

U.S. Patent Documents			
<a href="#">5358998</a>	Oct., 1994	Wendel et al.	524/734.
<a href="#">5369163</a>	Nov., 1994	Chiou et al.	524/458.
Foreign Patent Documents			
0 695 769	Feb., 1996	EP.	

---

*Claims*

---

What is claimed is:

1. Process for the preparation of polymer particles containing the polymer of a vinylarene monomer and having an average particle diameter of 0.1 to 6 mm, which process comprises:

a) mixing a polar polymer capable of absorbing at least 0.5 g of water per gram dry polar polymer, with a vinylarene monomer;

b) pre-polymerising the vinylarene monomer in the mixture thus obtained to a polymerisation degree of 15 to 50% to obtain a pre-polymerised mass;

c) suspending the pre-polymerised mass into an aqueous medium to yield suspended particles; and

d) polymerising the suspended particles to complete monomer conversion.

2. Process according to claim 1, in which the polymer particles obtained are separated from the aqueous mixture and expanded to yield pre-expanded particles.

3. Process according to claim 2, in which process the pre-expanded particles are treated further to obtain foamed articles.

4. Process according to claim 1, in which the polar polymer is polyvinylpyrrolidone.

5. Process according to claim 1, in which the the polar polymer is starch or starch modified by esterificaiton or etherification.

6. Process according to claim 1, in which the amount of polar polymer ranges from 2.0 to 20% wt, based on the amount of polar polymer and vinylarene monomer.

7. Polymer particles containing a polymer of a vinylarene monomer, a polar polymer capable of absorbing at least 0.5 g of water per gram dry polar polymer, and water, which polymer particles contain from more than 3 to 40% water, based on amount of vinylarene and have an average particle diameter of 0.1 to 6 mm.

8. Polymer particles according to claim 7 which contain less than 0.5 weight % of a C.sub.3 - C.sub.6 hydrocarbon.

9. Polymer particles according to claim 8, in which the amount of polar polymer ranges from 2.0 to 20% wt. based on the polar polymer and vinylarene.

## EXAMPLE 1

An experiment was carried out using polyvinylpyrrolidone (PVP) with a weight average molecular weight of 360,000. The water absorption capacity of the PVP used was more than 200 g water/g dry PVP. The experiment was conducted by stirring 50 g styrene and 5.5 g of PVP and 1 g of dibenzoyl peroxide (DBP) as initiator under nitrogen for 1 hour. The mixture was heated to 80.degree. C. for 0.5 hour under nitrogen during intensive stirring. The resulting highly viscous liquid (styrene conversion was 17%) was suspended in a solution of 3 g PVP and 1 g hydroxy ethyl cellulose (HEC) (to stabilise the suspension) in 300 g water at 90.degree. C. while stirring vigorously. The reaction mixture was kept at 90.degree. C. for 8 hours to complete the reaction. Subsequently, the reaction mixture was cooled to ambient temperature to yield polymer beads which were separated from the aqueous phase by filtration. The beads were foamed by subjecting them to hot silicone oil at 150.degree. C. The beads contained by 10% PVP as determined spectroscopically by NMR. The water content of the beads and their expandability when heated to about 140.degree. C. (expressed in ratio of volume of the expanded beads to volume of the beads before expansion), are shown in Table 1.

## EXAMPLE 2

A similar experiment was carried out as Example 1 but with 0.5 g DBP as initiator. The pre-polymerisation reaction was conducted for 45 min at 80.degree. C. In the resulting viscous liquid the styrene conversion was 18%. The pre-polymerised mass was suspended in an aqueous phase consisting of 1.2 g HEC and 3 g PVP and 0.5 mg potassium persulphate in 300 g water. The polymerisation was continued for 6 hours at 90.degree. C. to yield complete polymerisation. The reaction mixture was cooled to ambient temperature to yield polystyrene beads. The PVP content of the beads was again 10% w. Water content and expandability are shown in Table 1.

## EXAMPLE 3

A third similar experiment was carried out in which 55 g styrene and 5 g PVP was subjected to polymerisation in the presence of 0.55 g DBP and 0.37 g tert-butyl perbenzoate as initiators. This mixture was stirred under nitrogen for 12 hours. Subsequently, the reaction mixture was heated to 80.degree. C. under vigorous stirring to provoke pre-polymerisation. The reaction mixture was kept at this temperature for 45 min to yield a viscous liquid (styrene conversion 18%). The liquid was suspended in an aqueous medium consisting of 1.2 g HEC and 2 g PVP in 300 g water at 90.degree. C. The reaction mixture was kept at 90.degree. C. for 5 hours to yield complete conversion. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and the beads produced were filtered. The PVP content in the beads was 9% w. Water content and expandability are shown in Table 1.

TABLE 1

Example No. on total bead	Water content, % wt	Expandability
1	25	4
2	25	4
3	20	4

---

**APÊNDICE A.1.2**


---

**United States Patent****5,096,931****Wittenberg , et al.****March 17, 1992**

Expandable styrene polymers

**Abstract**

An expandable styrene polymer containing a) a styrene polymer, b) from 0.05 to 3% by weight, based on a), of water, c) from 0.001 to 1% by weight, based on a), of a finely divided organic polymer having a water absorption capacity of 10 g/g or more, d) from 0.5 to 8% by weight, based on a), of a C.sub.3 - to C.sub.6 -hydrocarbon, and, if desired, e) conventional additives in effective amounts, have good flow properties and low adhesion during prefoaming.

---

Inventors: **Wittenberg; Dietmar** (Mannheim, DE); **Hahn; Klaus** (Kirchheim, DE); **Guhr; Uwe** (Gruenstadt, DE); **Hintz; Hans** (Ludwigshafen, DE); **O'Callaghan, deceased; Michael P.** (late of Staten Island, NY); **Riethues; Michael** (Ludwigshafen, DE)

Assignee: **BASF Aktiengesellschaft** (Ludwigshafen, DE)Appl. No.: **695090**Filed: **May 3, 1991****Foreign Application Priority Data**


---

May 04, 1990[DE]	4014261
------------------	---------

**Current U.S. Class:** **521/82; 521/56; 521/59; 521/60; 521/98; 521/139; 521/910**

**Intern'l Class:** **C08J 009/12; C08J 009/14**

**Field of Search:** **521/82,56,59,60,139,98,910**

---

**References Cited [\[Referenced By\]](#)****U.S. Patent Documents**


---

<a href="#">4278768</a>	Jul., 1981	Di Giulio et al.	521/139.
<a href="#">4306036</a>	Dec., 1981	Corbett	521/79.
<a href="#">4307202</a>	Dec., 1981	Corbett	521/79.
<a href="#">4312910</a>	Jan., 1982	Suh et al.	521/79.
<a href="#">4323655</a>	Apr., 1982	DiGiulio et al.	521/139.

---

---

*Claims*

---

We claim:

1. A expandable styrene polymer containing

a) a styrene polymer,

b) from 0.005 to 3% by weight, based on (a), of water,

c) from 0.001 to 1% by weight, based on (a), of a finely divided, crosslinked or partially crosslinked, organic polymer containing from 40 to 62% by weight of carboxyl groups, partially or entirely neutralized by salt formation and having a water absorption capacity of 10 g/g or more,

d) from 0.5 to 8% by weight, based on a), of a C.sub.3 - to C.sub.8 - hydrocarbon, and, if desired,

e) conventional additives in effective amounts.

2. An expandable styrene polymer as claimed in claim 2, containing, as component c), crosslinked or partially crosslinked polyacrylic acid in which 50% or more of the carboxyl groups are in the form of alkali metal salts.

3. An expandable styrene polymer as claimed in claim 1, in which component c) has a mean particle size of from 1 to 50 .mu.m.

4. An expandable styrene polymer as claimed in claim 1, in which at least some of component c) is uniformly distributed in component a).

5. An expandable styrene polymer as claimed in claim 1, in which at least some of component c) is in the form of a surface coating.

6. A styrene polymer foam having a density of from 0.01 to 0.1 g/cm.sup.3 and containing from 0.001 to 1% by weight of a finely divided, crosslinked or partially crosslinked organic polymer containing from 40 to 62% by weight of carboxyl groups partially or all neutralized by salt formation and having a water absorption capacity of 10 g/g or more.

## EXAMPLES

A mixture of 150 parts of water, 0.1 part of sodium pyrophosphate, 100 parts of styrene, in which the amount of polyacrylic acid given in the table is suspended, the polyacrylic acid being in 80% sodium salt form, and having a degree of crosslinking of about 88% and a water absorption capacity, measured in physiological saline solution, of about 45 g/g and a particle size of less than 80  $\mu\text{m}$  (Luquasorb HC 9797 from BASF Aktiengesellschaft in fine powder form), 0.45 part of benzoyl peroxide, 0.15 part of tert-butyl perbenzoate and the amount of n-pentane given in the table was heated to 90.degree. C. with stirring in a pressure-tight stirred reactor. After 2 hours at 90.degree. C., 4 parts of a 10% strength aqueous solution of polyvinylpyrrolidone were added as suspension stabilizer. The mixture was then stirred for a further 2 hours at 90.degree. C., subsequently for 2 hours at 100.degree. C. and finally for 2 hours at 120.degree. C.

After cooling to room temperature, the resultant bead polymer (mean particle diameter 1.5 mm) was separated off, washed and then freed from adhering surface water by flash drying.

The bead-form, expandable polymer was subsequently coated with the amount of Luquasorb LC 9797 given in the table by tumbling for 3 minutes in a paddle mixer (Lodge type).

In order to determine the flow behavior, 1 kg of each of the bead polymers was first stored for 48 hours in a sealed glass vessel. The time taken for the product to run through a funnel comprising smoothed V.sub.2 A steel was then measured. The diameter of the funnel, which had an angle of inclination of 45.degree., was 250 mm at the top and 20 mm at the bottom. In order to measure the flow properties, the bottom of the funnel was sealed and 1 kg of the polymer having a bead size of from 1.0 to 2.0 mm was introduced. The bottom was then opened, and the time required for the funnel to empty determined. The results obtained are given in the table.

The adhesion during prefoaming was investigated using a metal-framed sieve (mesh width: 0.1 to 0.2 mm) measuring 1000.times.800.times.250 mm located in a sealed metal housing with steam inlet and withdrawal unit. The steam at 120.degree. passed into the prefoaming unit from below, passed through the wire mesh carrying the products to be tested and was able to escape again through the steam withdrawal unit. Before commencing the tests, the apparatus was first preheated for about 5 minutes. 500 g of the expandable bead polymer having a particle diameter of from 1.0 to 2.0 mm were then distributed uniformly on the wire mesh, the apparatus was closed and the steam valve was opened. After the time given in the table, the steam valve was closed again and the metal housing was opened. The bulk density and the adhesion of the prefoamed material were then determined.

The degree of adhesion was classified by the following groups:

0: no adhesion: = no agglomerates

1: slight adhesion: = beads adhered weakly, but the agglomerates are easy to separate by gentle tapping with the palm of the hand

2: moderate adhesion: = entirely comprising agglomerates which can readily be broken up by hand

3: considerable adhesion: = the agglomerates are so stable that they can be broken down manually only with difficulty and with considerable deformation of the beads

4: very considerable adhesion: = the expanded particles are fully welded to one another.

The water content was determined using an E 452 automatic Karl-Fischer titrator from Metrohm AG, Herisau (Switzerland).

The results obtained are given in the table.

Example No.	Comparison								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Luquasorb HC 9797 [% by weight] (incorporated)	--	0.005	0.01	0.005	0.005	0.01	--	--	0.05
Luquasorb HC 9797 [% by weight] (coated)	--	--	--	0.02	0.1	0.1	0.04	1.0	--
n-Pentane [% by weight]	7	7	5	7	4	7	7	7	4
Water content [% by weight]	0.5	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.5	0.5	1.9
Flow behavior [sec/kg]									
blocked		40	35	30	23	20	30	22	25
Prefoaming time [min]	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Bulk density [g/cm <sup>sup.3</sup> ]	13.5	12.9	13.0	12.8	12.7	12.8	12.9	12.5	11.5
Adhesion [Score 0-4]	3-4	2-3	2	2	1-2	1	2-3	2	1-2

---

**APÊNDICE A.1.3**


---

**United States Patent****6,160,027****Crevecoeur , et al.****December 12, 2000**


---

**Process for the preparation of polymer particles**
**Abstract**

It is desirable to reduce the amount of volatile organic blowing agent in *expandable polystyrene*. This may be accomplished by partially polymerizing a mass of styrene and incorporating therein water together with an emulsifier. The partially polymerized mass is then polymerized to a high conversion using conventional suspension techniques. The polymer beads containing water which acts as a blowing agent are recovered.

---

**Inventors:** Crevecoeur; Jeroen Joost (Eindhoven, NL); Neijman; Eric Wilhelmus Johannes Frederik (Breda, NL); Nelissen; Laurentius Nicolaas Ida Hubertus (Eindhoven, NL); Zijderveld; Johannes Maria (Breda, NL)
**Assignee:** Nova Chemicals (International) S.A. (Fribourg, CH)**Appl. No.:** 214258**Filed:** December 30, 1998**PCT Filed:** July 3, 1997**PCT NO:** PCT/EP97/03608**371 Date:** December 30, 1998**102(e) Date:** December 30, 1998**PCT PUB.NO.:** WO98/01489**PCT PUB. Date:** January 15, 1998**Foreign Application Priority Data**

Jul 04, 1996[EP]

96201904

**Current U.S. Class:**521/56; 521/146; 524/157; 524/158; 524/317; 524/819;  
524/836**Intern'l Class:**

C08J 009/20; C08J 009/12

**Field of Search:**

524/458,836,156,173,317,819,157,158 521/56,146

---

**References Cited [\[Referenced By\]](#)**


---

**U.S. Patent Documents**[5096931](#)

Mar., 1992

Wittenberg et al.

521/56.

**Foreign Patent Documents**

1106143

Mar., 1968

GB.

---

---

*Claims*

---

---

What is claimed is:

1. Process for the preparation of polymer particles containing a vinylarene polymer by suspension polymerization, which process comprises:

a) pre-polymerising vinylarene monomers to a conversion degree of 20 to 70%, based on the vinylarene monomer, to yield a pre-polymerised mass, which pre-polymerised mass further contains water emulsified therein and an emulsifier, which pre-polymerisation is carried out with water already present or before water is added;

b) suspending the pre-polymerised mass in an aqueous medium to yield suspended droplets; and

c) polymerising the vinylarene monomer in the suspended droplets to complete monomer conversion to yield suspended polymer particles.

2. Process according to claim 1, in which the polymer particles obtained are separated from the aqueous mixture and expanded to yield pre-expanded particles.

3. Process according to claim 1, in which the water, an emulsifier and the vinylarene monomer are stirred to create an emulsion which is subsequently subjected to pre-polymerization to the desired conversion degree to yield the pre-polymerized mass.

4. Process according to claim 1, in which the vinylarene monomer is first subjected to prepolymerisation in the presence of emulsifier, and, subsequently, water is added to the pre-polymerised vinylarene mixture and water is emulsified.

5. Process according to claim 1, in which the emulsifier is selected from bisalkylsulphosuccinates, sorbitol-C.sub.8-20 -carboxylates and C.sub.8-20 -alkylxylene sulphonates.

6. Process according to claim 1, in which the amount of emulsifier ranges from 0.01 to 5% wt, based on the amount of vinylarene monomer.

7. Process according to claim 1, in which the amount of water to be used in step a) ranges from 1 to 20% wt, based on the weight of water and vinylarene monomer.

8. Process according to claim 1, in which the pre-polymerisation step a) and the polymerisation step c) are conducted by free-radical polymerization.

9. Process according to claim 1, in which polar polymers are incorporated in the pre-polymerised mass.

10. Process according to claim 1, in which cross-linking agent is present during polymerisation.

The invention will be further illustrated by means of the following examples.

#### EXAMPLE 1

In an autoclave of 2 litres, an amount of styrene was mixed with 0.4% wt, based on styrene, of dibenzoyl peroxide and 0.15% wt, based on styrene, of tert-butyl peroxybenzoate together with sodium bis(2-ethylhexyl)sulphosuccinate (sold under the trade mark "AOT") under nitrogen at a stirring rate of 300 rpm. The mixture was subsequently polymerised by heating to 90.degree. C. for 100 minutes. The conversion degree of styrene was about 55%. Water containing 0.9% wt of sodium chloride was slowly added to the pre-polymerised mass whilst stirring at 800 rpm. The stirring was continued for 5 minutes. In a 6.4 litres autoclave, the emulsion thus obtained was suspended in water containing 0.4% by weight of hydroxyethyl cellulose sold under the trade mark "NATROSOL 250G" by the Dutch company "AQUALON". The weight ratio of water to pre-polymerised mass was about 3:1. The polymerisation reaction was continued at 90.degree. C. for 5 hr. The nitrogen pressure was increased to 4 bar and the temperature was increased to 125.degree. C. The suspension was maintained at these conditions for a further 5 hours to complete the polymerization. The polymer beads were separated from the water phase, and washed with water. The water content of these beads, based on amount of polystyrene, water and emulsifier, was determined by TGA (thermal gravimetric analysis). The beads were expanded in hot air of 130.degree. C. in a 500 ml glass vessel with the help of a hot air gun. The results are indicated in Table 1 below. The expandability is expressed as ratio of expanded volume of the beads to volume of the beads before expansion.

TABLE 1

Exp.No.	Styrene(g)	AOT(g)	water(g)	water(%wt)	expand-ability
1.1	940	6	60	8.6	11.4
1.2	920	8	80	9.3	13.6
1.3	900	10	100	11.3	13.9

#### Comparative Example

In an autoclave of 2 litres, 900 g of styrene was mixed with 0.4% wt, based on styrene, of dibenzoyl peroxide and 0.15% wt, based on styrene, of tert-butyl peroxybenzoate together with 10 g of sodium bis(2-ethyl-hexyl)sulphosuccinate (sold under trade mark "AOT") under nitrogen at a stirring rate of 300 rpm. Slowly 100 g of water containing 0.9% wt of sodium chloride was added whilst stirring at 800 rpm. The stirring was continued for 5 minutes. In a 6.4 litres autoclave, the mixture thus obtained was suspended in 3 l water containing 0.4% by weight of hydroxyethyl cellulose sold under the trade mark "NATROSOL 250G". The weight ratio of water to styrene containing mass was about 3:1. It was observed that no separate droplets could be seen. This is probably due to the fact that an oil-in-water emulsion had been formed. The polymerisation reaction was continued at 90.degree. C. After approximately 2 hours, the stirrer of the reactor stalled. When the reactor was opened it was found that the emulsion had changed into a solid, white lump and water.

EXAMPLE 2 - In a vessel of 6 litres, 3600 g of styrene was mixed with 0.4% wt, based on styrene, of dibenzoyl peroxide and 0.15% wt, based on styrene, of tert-butyl peroxybenzoate together with 40 g of sodium bis(2-ethylhexyl)sulphosuccinate under nitrogen at a stirring rate of 300 rpm. The mixture was subsequently polymerised by heating to 90.degree. C. for 100 minutes. The conversion degree of styrene was about 55%. Slowly, 400 g of water containing 0.9% wt of sodium chloride was added whilst stirring at 800 rpm. The stirring was continued for 5 minutes. In a 10 litres autoclave, the emulsion thus obtained was suspended in 4 l water containing 0.4% by weight of hydroxyethyl cellulose sold under the trade mark "NATROSOL 250G". The weight ratio of suspension water to pre-polymerised mass was about 1:1. The polymerisation reaction was continued at 90.degree. C. for 5 hr while stirring at 350 rpm. The nitrogen pressure was increased to 4 bar and the temperature was increased to 125.degree. C. The suspension was maintained at these conditions for a further 5 hours to complete the polymerization. The polymer beads were separated from the water phase, and washed with water. The water content of these beads, based on amount of polystyrene, water and emulsifier, was determined by TGA. The beads were expanded in hot air in a 500 ml glass vessel with the help of a hot air gun. The results are indicated in Table 2 below.

EXAMPLE 3 - In an autoclave of 2 litres, 900 g styrene was mixed with 0.4% wt, based on styrene, of dibenzoyl peroxide and 0.15% wt, based on styrene, of tert-butyl peroxybenzoate together with 10.0 g sorbitan tristearate (sold under the trade mark "SPAN 65") under nitrogen at a stirring rate of 300 rpm. The mixture was subsequently polymerised by heating to 90.degree. C. for 100 minutes. The conversion degree of styrene was about 55%. Slowly, 100 g of water containing 0.9% wt of sodium chloride was added whilst stirring at 800 rpm. The stirring was continued for 5 minutes. In a 6.4 l autoclave, the emulsion thus obtained was suspended in 3 l water containing 0.4% by weight of hydroxyethyl cellulose sold under the trade mark "NATROSOL 250G". The weight ratio of water to pre-polymerised mass was about 3:1. The polymerisation reaction was continued at 90.degree. C. for 5 hr. The nitrogen pressure was increased to 4 bar and the temperature was increased to 125.degree. C. The suspension was maintained at these conditions for a further 5 hours to complete the polymerization. The polymer beads were separated from the water phase, and washed with water. The water content of these beads, based on amount of polystyrene, water and emulsifier, was determined by TGA. The beads were expanded in hot air in a 500 ml glass vessel with the help of a hot air gun. The results are indicated in Table 2 below.

EXAMPLE 4 - In an autoclave of 2 litres, 900 g styrene was mixed with 0.4% wt, based on styrene, of dibenzoyl peroxide and 0.15% wt, based on styrene, of tert-butyl peroxybenzoate together with 10.0 g sorbitan monooleate (sold under the trade mark "SPAN 80") under nitrogen at a stirring rate of 300 rpm. The mixture was subsequently polymerised by heating to 90.degree. C. for 100 minutes. The conversion degree of styrene was about 55%. Slowly, 100 g of water containing 0.9% wt of sodium chloride was added whilst stirring at 800 rpm. The stirring was continued for 5 minutes. In a 6.4 l autoclave, the emulsion thus obtained was suspended in 3 l water containing 0.4% by weight of hydroxyethyl cellulose sold under the trade mark "NATROSOL 250G". The weight ratio of water to pre-polymerised mass was about 3:1. The polymerisation reaction was continued at 90.degree. C. for 5 hr. The nitrogen pressure was increased to 4 bar and the temperature was increased to 125.degree. C. The suspension was maintained at these conditions for a further 5 hours to complete the polymerization. The polymer beads were separated from the water phase, and washed with water. The water content of these beads, based on amount of polystyrene, water and emulsifier, was determined by TGA. The beads were expanded in hot air in a 500 ml glass vessel with the help of a hot air gun. The results are indicated in Table 2 below.

EXAMPLE 5 - In an autoclave of 2 litres, 900 g styrene was mixed with 10.0 g of sodium bis(2-ethylhexyl)sulphosuccinate (sold under trade mark "AOT"). The mixture was heated to 60.degree. C. 99 g of distilled water, 1 g of acrylic acid and 0.03 g potassium persulphate were slowly added to the mixture whilst stirring at 800 rpm. The stirring was continued for 5 minutes. The emulsion obtained was heated to 60.degree. C. for 3 hours to allow the acrylic acid to polymerize, whilst stirring at 800 rpm. To this were added, 0.4% wt of dibenzoyl peroxide, based on styrene, and 0.15% wt of tert-butyl peroxybenzoate, based on styrene, and the temperature was raised to 90.degree. C. This temperature was maintained for 100 minutes. The conversion degree of styrene was about 55%. In a 6.4 litres autoclave, the emulsion thus obtained was suspended in 3 l water containing 0.4% by weight of hydroxyethyl cellulose sold under the trade mark "NATROSOL 250G". The volume ratio of suspension water to pre-polymerised mass was about 3:1. The polymerisation reaction was continued at 90.degree. C. for 5 hr while stirring at 350 rpm. The nitrogen pressure was increased to 4 bar and the temperature was increased to 125.degree. C. The suspension was maintained at these conditions for a further 5 hours to complete the polymerization. The polymer beads were separated from the water phase, and washed with water. The water content of these beads, based on amount of polystyrene, water and emulsifier, was determined by TGA. The beads were expanded in hot air in a 500 ml glass vessel with the help of a hot air gun. The results are indicated in Table 2 below.

EXAMPLE 6 - In an autoclave of 2 litres, 900 g styrene was mixed with 0.45 g of divinylbenzene, 0.4% wt of dibenzoyl peroxide, based on styrene, and 0.15% wt of tert-butyl peroxybenzoate, based on styrene, and 10.0 g of sodium bis(2-ethylhexyl)sulphosuccinate (sold under trade mark "AOT"). The mixture was heated to 90.degree. C. during 100 minutes, and stirred at 300 rpm. 100 g of distilled water containing 0.9% wt of sodium chloride was slowly added whilst stirring at 800 rpm. The stirring was continued for 5 minutes. The conversion degree of styrene was about 55%. In a 6.4 litres autoclave, the emulsion thus obtained was suspended in 3 l water containing 0.4% by weight of hydroxyethyl cellulose sold under the trade mark "NATROSOL 250G". The polymerisation reaction was continued at 90.degree. C. for 5 hr while stirring at 350 rpm. The nitrogen pressure was increased to 4 bar and the temperature was increased to 125.degree. C. The suspension was maintained at these conditions for a further 5 hours to complete the polymerization. The polymer beads were separated from the water phase, and washed with water. The water content of these beads, based on amount of polystyrene, water and emulsifier, was determined by TGA. The beads were expanded in hot air in a 500 ml glass vessel with the help of a hot air gun. The results are indicated in Table 2 below.

TABLE 2

Exp. no.	Additive	water content % wt	expandability (measured at)
2	AOT	11.3	17 (135.degree. C.)
3	SPAN 65	11.5	13 (130.degree. C.)
4	SPAN 80	12.2	11 (130.degree. C.)
5	AOT/acrylic acid	12.3	14 (135.degree. C.)
6	AOT/divinylbenzene	12.0	15 (140.degree. C.)

## APÊNDICE A.2 – POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO

### **Autores:**

NEVES, C. H., BOLZAN, A., FIORESE, E. K., NEUMANN, P. S., MASCIOLI, C. M.,

### **Instituição:**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA / Departamento de Engenharia  
Química e de Alimentos / Lab. de Controle de Processos – LCP

### **INTRODUÇÃO**

Mahabadi & Wright (1996) propuseram uma modificação no processo de polimerização em suspensão, o qual chamaram de semi-suspensão, obtendo partículas de diversos polímeros com uma dispersão bastante inferior, se comparada com aquelas obtidas pelo processo convencional. Numa semi-suspensão, a reação é dividida em duas etapas. A primeira é conduzida apenas com a presença do monômero, iniciadores e coadjuvantes necessários num processo de polimerização em massa. Na segunda etapa, esta mistura homogênea é suspensa na fase contínua (usualmente água) na presença dos estabilizantes e tensoativos requeridos. A qualidade da dispersão, viscosidade e concentração da mistura de monômero-polímero preparada na primeira fase do processo afetam diretamente as taxas de quebraamento e coalescência durante a última etapa, que é mantida até que a conversão final desejada seja alcançada.

Apesar da cinética da reação de polimerização em suspensão de monômeros vinílicos não apresentar diferenças significativas daquela apresentada em massa, particularmente no caso do estireno, a forma como a água é adicionada ao meio pode levar à produção de bimodalidades na curva de distribuição de peso molecular. Isso acontece se esta é adicionada com temperaturas inferiores à de polimerização, provocando uma queda súbita nas taxas de polimerização.

Neste trabalho, o processo de semi-suspensão é aplicado à reação de polimerização do estireno em uma unidade piloto, composta de um reator construído em vidro de boro-silicato com volume interno de um litro.

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **Unidade Experimental**

A unidade experimental em que foi realizado este estudo é a mesma utilizada nos experimentos da dissertação, composta por um reator construído em vidro de boro-silicato com capacidade interna de um litro, encamisado, sem chincanas e operando em regime de batelada. A instrumentação instalada é constituída basicamente de um sistema de controle de temperatura e de agitação.

## Procedimento Experimental

O processo de Semi-Suspensão consiste em uma modificação do processo atual de suspensão, onde parte da reação é conduzida em massa, e parte em suspensão. A primeira parte da reação é feita apenas com o monômero e o iniciador (Polimerização em Massa), após um determinado tempo, a massa reacional recebe a adição de água e estabilizantes, formando uma suspensão. Daí em diante a reação prossegue da forma convencional de Polimerização em Suspensão. As reações foram realizadas utilizando-se o peróxido de benzoíla como iniciador (Aldrich), orto-fosfato tricálcico (Budemhein) como agente de suspensão e dodecilbenzeno sulfonado de sódio (Aldrich) como tensoativo. O meio contínuo foi composto por água desmineralizada, com pH neutro e condutividade de  $2\mu\text{S}$ .

Orto-fosfato tricálcico, também conhecido como TCP é largamente utilizado em sistemas de polimerização em suspensão. Seu papel é o de manter a suspensão estável quando a viscosidade se torna muito pronunciada, evitando uma coalescência desastrosa e formação de coágulos. O agente tensoativo diminui a tensão superficial da água, facilitando a formação da suspensão, e evita que as partículas de TCP se aglomerem. As reações foram conduzidas de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 1.

Para fins de comparação, todas as reações foram conduzidas na temperatura de  $84^\circ\text{C}$ . A concentração de TCP foi mantida constante, sendo de 2,5 gramas por litro de água e 0,003% de agente tensoativo. A frequência de agitação foi mantida em  $600 \pm 5$  rpm. A fração de fase dispersa (*holdup*) utilizada em todos os testes realizados foi fixada em 0,23.

Com o objetivo de se avaliar os efeitos da viscosidade na distribuição de tamanho das partículas, a polimerização em massa foi interrompida em tempos diferentes, como mostra a Tabela 1 nos resultados. Depois de estabelecida a suspensão, a reação prosseguiu até que o ponto de identificação da partícula (PIP) fosse atingido. Este ponto caracteriza-se pelo fato das partículas encontrarem-se com uma viscosidade grande o suficiente para que não ocorra mais quebraamento nem coalescência. Nos experimentos realizados, observou-se que o PIP era alcançado após 4:30 h de reação.

O primeiro teste foi conduzido de acordo com uma polimerização em suspensão convencional, sendo os resultados tomados como padrões para comparações com o processo de semi-suspensão.

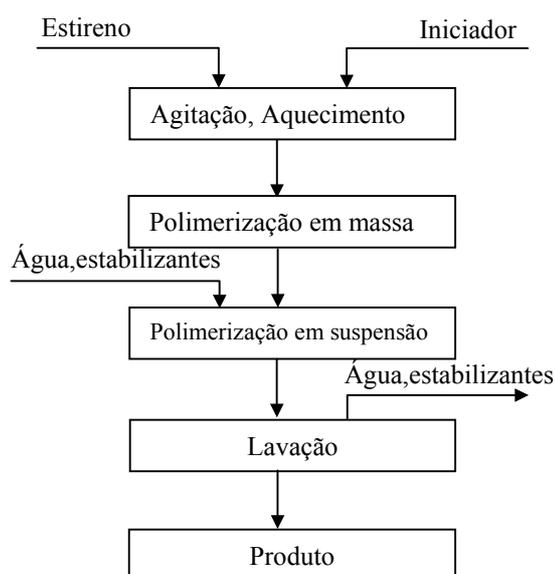


Figura 1. Fluxograma do processo de semi-suspensão.

## RESULTADOS

As condições em que foram realizados os experimentos podem ser observadas na tabela 2, sendo que alterou-se apenas o tempo de polimerização em massa, mantendo as demais condições constantes

Tabela 2. Experimentos realizados.

<i>Tempos de Polimerização</i>	
<b>Em massa</b>	<b>Em suspensão</b>
0:00	4:30
0:30	4:00
0:45	3:45
1:00	3:30

Para fins de comparação, a Figuras 2 mostra do lado esquerdo uma micrografia das partículas de poliestireno obtidas pelo processo de polimerização em suspensão convencional e do lado direito pelo processo de semi-suspensão com 1:00 de polimerização em massa, respectivamente, ambas com a mesma ampliação de 35 X.

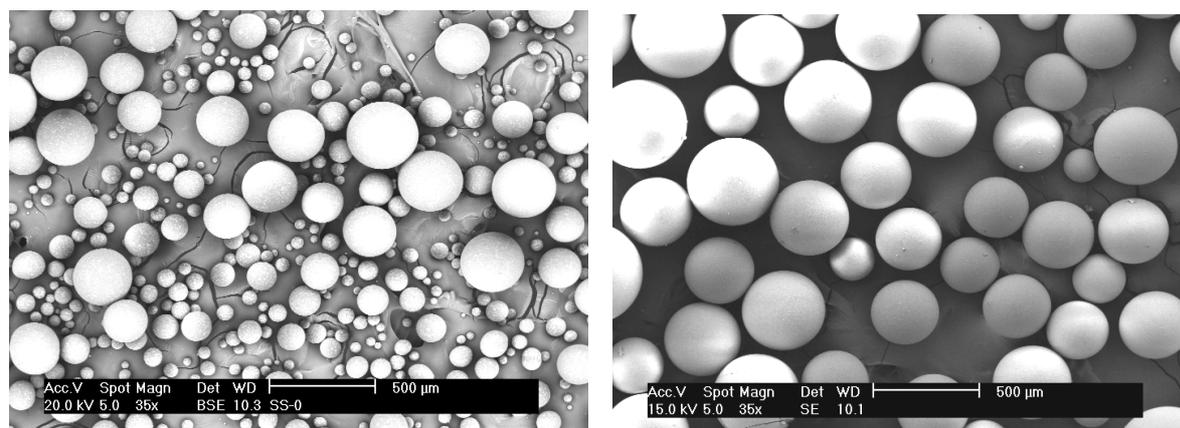


Figura 2. Micrografia das partículas de poliestireno obtidas pelo processo de polimerização em suspensão convencional e com 1:00 de polimerização em massa.

A Tabela 3 apresenta o diâmetro médio, desvio padrão e dispersão de tamanho das partículas de poliestireno obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o grupo de reações mostrado na Tabela 2. Para análise de tamanhos de partículas por técnicas de microscopia, a literatura recomenda a consideração de um número não inferior a 300 partículas. Machado e Pinto (1997) observaram que este número é relativo, bastando considerar um número suficiente a partir do qual o desvio padrão é constante, o que também foi considerado neste trabalho. A dispersão foi obtida pela razão entre o desvio padrão e o diâmetro médio.

Tabela 3. Tamanho médio, desvio padrão e dispersão de tamanho das partículas de poliestireno obtidas ao final de cada reação.

Polimerização em massa	Polimerização em suspensão	Tamanho médio, $\mu\text{m}$	Desvio padrão, $\mu\text{m}$	Dispersão
0:00	4:30	83,02	59,39	0,72
0:30	4:00	99,68	66,92	0,67
0:45	3:45	139,39	72,48	0,52
1:00	3:30	164,67	71,47	0,43

As figuras 3 e 4 mostram a evolução do Tamanho Médio (Tméd) e do Desvio Padrão (DP), bem como da Dispersão, respectivamente, em função do tempo de polimerização em massa.

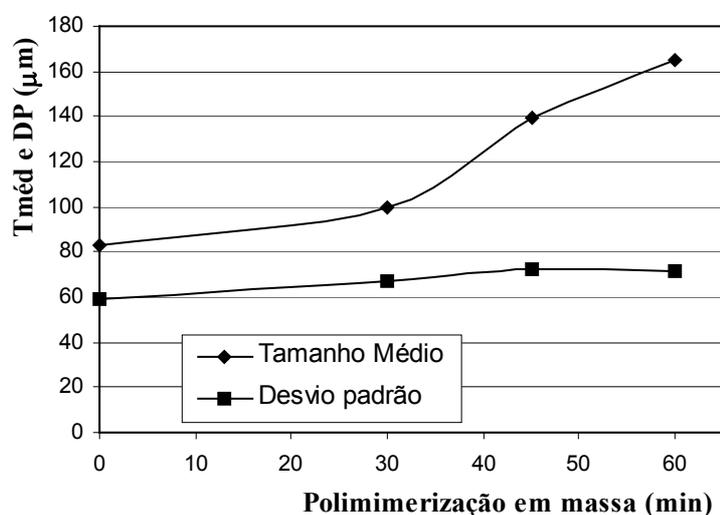


Figura 3. Tamanho Médio e Desvio Padrão *versus* Tempo de polimerização em massa.

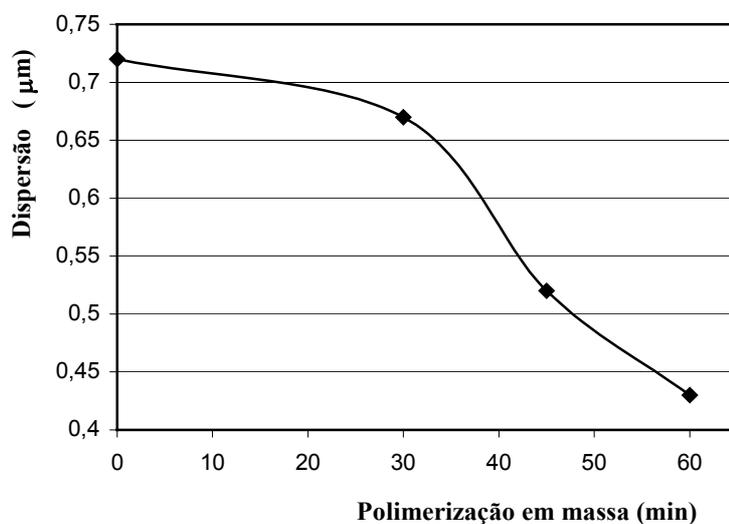


Figura 4. Dispersão de tamanhos *versus* Tempo de polimerização em massa.

Observa-se na figura 3 que tanto o tamanho médio como o desvio padrão aumentam proporcionalmente ao tempo de polimerização em massa, porém o desvio padrão apresentou elevação menos acentuada que o tamanho médio. Enquanto o tamanho médio teve uma variação de 98,35%, o desvio padrão variou apenas 20,34%, considerando os valores para 0:00 e 1:00 de polimerização em massa.

A dispersão por sua vez, calculada pela razão entre o Desvio Padrão e o Tamanho Médio, mostrou sensível redução em função do aumento no tempo de polimerização em massa. Observa-se para ambos os gráficos, que as maiores variações ocorreram entre 30 e 45 minutos de polimerização em massa, mostrando que a variação da viscosidade foi mais acentuada neste intervalo, se comparada aos demais intervalos de amostragem.

## CONCLUSÕES

Pode-se observar na Tabela 3 que a dispersão de tamanho das partículas diminui de forma significativa em função do momento em que a suspensão é estabelecida. Esta variação está diretamente relacionada com a evolução da viscosidade da mistura de monômero-polímero. Quanto maior a viscosidade da massa monômero/polímero no momento da formação da suspensão, maiores serão os tamanhos das partículas formadas, pois a energia necessária para promover o quebraamento e dispersão em diâmetros menores deve ser grande o suficiente para vencer as forças viscosas. Conseqüentemente, quanto maior a viscosidade, maior deverá ser a energia necessária para promover o quebraamento.

Mantendo-se as mesmas condições reacionais, quanto maior for a conversão no momento da adição do meio contínuo e estabilizantes, menor será o tempo que o sistema estará sujeito a elevadas taxas de quebraamento. Assim, o número de gotas que irão se romper por erosão ou por fragmentação em diversas outras é minimizado, reduzindo-se a dispersão de tamanhos. Por outro lado o tamanho médio das partículas formadas acaba sendo maior, demonstrando a impossibilidade de se alterar a dispersão sem alterar o tamanho médio. Este efeito pode ser contornado pelo uso de estabilizantes mais efetivos e perfis de agitação ao invés de manter-se um valor constante ao longo de toda a fase de suspensão, permitindo assim um controle mais efetivo do tamanho médio de partícula.

Finalmente, conclui-se que o processo de polimerização em semi-suspensão pode ser utilizado com sucesso quando for necessário produzir partículas poliméricas com baixa dispersão de tamanhos. A dispersão desejada pode ser obtida pelo estabelecimento da suspensão no momento em que a viscosidade massa reacional for grande o suficiente para minimizar as taxas de quebraamento. Deve-se observar que existe um valor máximo de viscosidade, acima do qual não é mais possível formar a suspensão, para as condições utilizadas neste trabalho, este limite foi alcançado após 1:00 de polimerização em massa.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

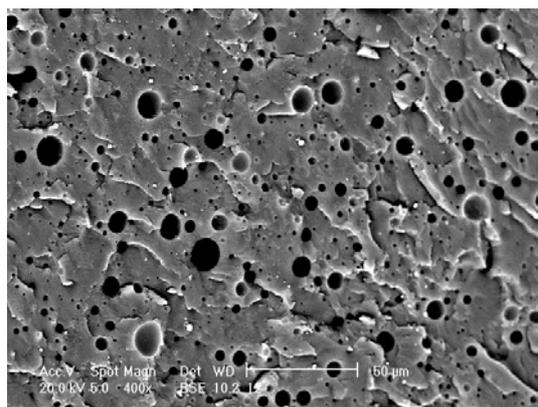
- MACHADO, R.A.F., 1997, "Modelagem e Controle da Distribuição do Tamanho das Partículas em Sistemas de Polimerização em Suspensão", *exame de qualificação ao doutoramento* – PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MAHABADI, H.K. & WRIGHT, D., 1996, Semi-Suspension Polymerization Process, *Macromol. Symp.* v. 111, pp.133-146.

## APÊNDICE A.3

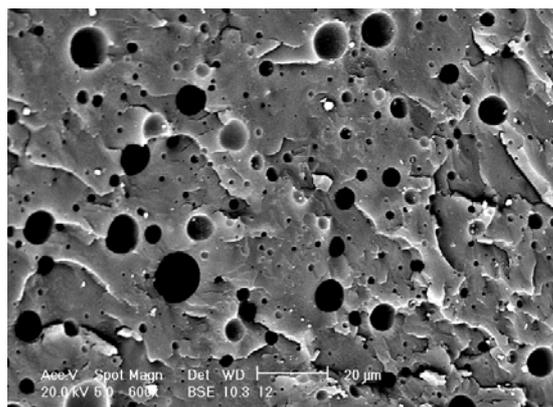
### INFLUÊNCIA DA AMPLIAÇÃO DAS MICROGRAFIAS NOS RESULTADOS DE ANÁLISE MORFOLÓGICA.

Para compreender a influência da ampliação das micrografias, realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas partículas de W(EPS) fraturadas, foram analisadas diferentes ampliações da mesma amostra de polímero, comparando-se posteriormente os resultados de granulometria, mais especificamente o tamanho médio e o desvio padrão no tamanho das gotículas de agente de expansão incorporadas na matriz polimérica.

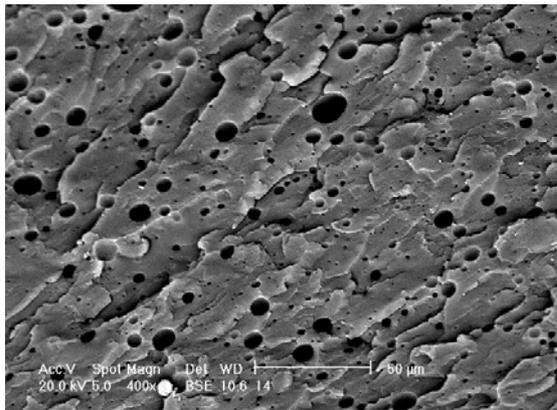
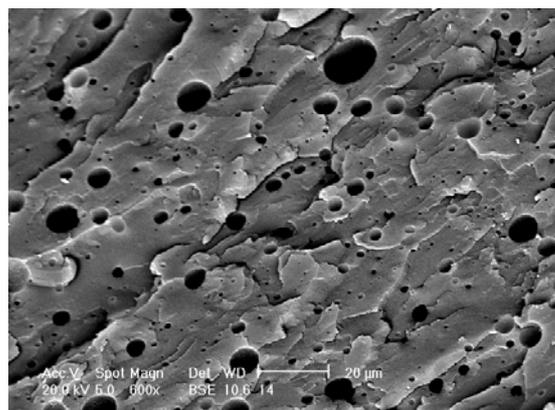
**Ampliação: 400 X**



**Ampliação: 600 X**



	<b>Tamanho Médio</b>	<b>Desvio Padrão</b>
400 X	1,44 $\mu\text{m}$	2,02 $\mu\text{m}$
600 X	1,31 $\mu\text{m}$	2,10 $\mu\text{m}$

**Ampliação: 400 X****Ampliação: 600 X**

	<b>Tamanho Médio</b>	<b>Desvio Padrão</b>
400 X	1,67 $\mu\text{m}$	2,15 $\mu\text{m}$
600 X	1,42 $\mu\text{m}$	2,08 $\mu\text{m}$

Em ambos os conjuntos de testes, o que se observa são diferenças praticamente desprezíveis nos resultados. Apesar disto, de modo geral, os valores decaem com o aumento na ampliação. Isto pode ser explicado pelo fato de que quanto menor a ampliação maior a tendência de se omitir as partículas de menor tamanho da análise granulométrica.

A ampliação ideal deve ser escolhida pelo bom senso, procurando sempre abranger o maior número possível de partículas para análise. Além disso, o programa utilizado para análise granulométrica (SizeMeter Program) possui uma limitação quanto ao tamanho mínimo do traço utilizado para marcar o diâmetro das partículas, que por sua vez depende da resolução da tela do computador utilizado para rodar o programa.

A repetição de análises sobre a mesma micrografia gerou resultados muito próximos, com diferenças um pouco maiores na dispersão de tamanhos, mas desprezíveis diante das inúmeras fontes de erros associadas a este tipo de análise.

**APÊNDICE A.4 – GRÁFICOS DOS RESULTADOS EMITIDOS  
NA TGA**

**APÊNDICE A.4.1 – Resultado para o experimento 1 do sub-ítem 5.1.3**

**APÊNDICE A.4.2 – Resultado para o experimento 2 do sub-ítem 5.1.3**

**APÊNDICE A.4.3 – Resultado para o experimento 3 do sub-ítem 5.1.3**

**APÊNDICE A.4.4 – Resultado para o experimento 4 do sub-ítem 5.1.3**

**APÊNDICE A.4.5 – Resultado para o experimento 5 do sub-ítem 5.1.3**

**APÊNDICE A.4.6 – Resultado para o experimento 6 do sub-ítem 5.1.3**