

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**CENTRO TECNOLÓGICO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---

**ODINEI HESS GONÇALVES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO  
EXPANSÍVEL: EMPREGO DE  
ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO**

---

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**CENTRO TECNOLÓGICO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---

**ODINEI HESS GONÇALVES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO  
EXPANSÍVEL: EMPREGO DE  
ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO**

Dissertação submetida à Universidade  
Federal de Santa Catarina para a  
obtenção do grau de Mestre em Ciência  
e Engenharia de Materiais

**Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado**

---

---

Florianópolis, março de 2003.

**Síntese e Caracterização do Poliestireno Expansível: Emprego de Água como Agente de Expansão**

**Odinei Hess Gonçalves**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**, área de concentração **Materiais Poliméricos**, aprovada na sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

**Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado**  
Orientador

---

**Prof. Dr Alexandre Lago**  
Coordenador do PGMat

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan  
EQA/CTC/UFSC

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
EQA/CTC/UFSC

---

Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto  
PEQ/COPPE/UFRJ

Florianópolis, 25 de março de 2003.

Um homem deve ir para o conhecimento como vai para a guerra, bem desperto, com respeito, com medo e com uma segurança absoluta em si. Ir para o conhecimento ou ir para a guerra de qualquer outra maneira é um erro.

*C. Castaneda, tradução livre.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a

Primeiramente, à minha família, meus pais Valdir e Miraci, meus irmãos Ody e Odiglei e à Silvia. É de vocês que veio a força que me permitiu lutar dia após dia.

Ao meu orientador, Ricardo A. F. Machado, pelo apoio, ajuda e idéias que fizeram deste trabalho realidade. Agradeço também pelo crédito em mim durante esse período, que certamente foi de muita importância no meu desenvolvimento profissional e pessoal. Espero ter sido vitorioso na tentativa de corresponder a cada voto de confiança depositado.

Ao Prof. Dachamir Hotza por ter acreditado no meu potencial desde os anos da Graduação e por ter me convidado a integrar o PGMat.

Ao Prof. Carlos H. Neves pelo apoio nos Congressos e nas reações iniciais e por ter sempre acreditado no EPS com água. Valeu, Neves.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais - PGMat, aos Prof. Dachamir Hotza e Alexandre Lago, coordenadores do Programa neste período e aos professores que contribuíram na minha formação, Humberto G. Riella, Paulo A. P. Wendhausen, Márcio Celso Fredel, Ana Maria Maliska, Ingeborg Kuhn, Ricardo A. F. Machado, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires e Valdir Soldi.

Ao Laboratório de Controle de Processos, nas pessoas dos Professores Ariovaldo Bolzan, Ricardo A. F. Machado e Nestor Roqueiro, pela disponibilidade dos recursos físicos do laboratório e pela oportunidade de ter desenvolvido minhas atividades junto ao LCP.

A todos os alunos do LCP e especialmente ao Grupo de Polímeros pela experiência de ter trabalhado com pessoas sérias e competentes o suficiente para tornar as horas de

trabalho descontraídas e produtivas. Cada página deste documento tem um pouco de cada um de vocês. Gostaria de agradecer aos bolsistas os quais tive oportunidade de trabalhar diretamente, Fabiana, Brunetes, Bruna, Wanessa, Fernanda C. e Kilça. Agradeço também ao André, à Fernanda Che. e à Cristiane por termos trabalhado juntos no Grupo e no Laboratório Químico.

Ao Odiglei pelos desenhos esquemáticos, ao Prof. Adriano Cancelier pela experiência compartilhada e pela ajuda nas planilhas, ao Carlson pela força com os equipamentos de alta pressão, à Cris pela ajuda com o pré-expansor, à Bruna pelas contagens (todas as 4265 gotas!), e especialmente à Lara pelo apoio e pelas sugestões sempre valiosas.

A todos o meu muito obrigado.

## ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>ASPECTOS GERAIS ACERCA DO POLIESTIRENO</b>	<b>4</b>
2.1.	Polímeros e a Polimerização do Estireno	4
2.2.	Características de Mercado do Poliestireno	7
2.2.1.	Produção de Poliestireno	7
2.2.2.	Cenário Mundial	9
2.2.3.	Cenário Nacional	11
2.3.	Cinética da Polimerização do Estireno via Radicais Livres	13
2.3.1.	Mecanismo da Reação	13
2.3.2.	Fenômenos Relacionados a Efeitos de Difusão	15
2.3.2.1.	Efeito Gaiola ( <i>Cage Effect</i> )	15
2.3.2.2.	Efeito Gel ( <i>Gel Effect</i> ):	16
2.3.2.3.	Efeito Vítreo ( <i>Glass Effect</i> ):	17
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
3.1.	Polimerização em Suspensão	18
3.1.1.	Introdução	18
3.1.2.	Mecanismos de Formação de Gotas em Sistemas em Suspensão	22
3.1.2.1.	Fenômenos de Quebramento	23
3.1.2.2.	Fenômenos de Coalescência	25
3.1.3.	Efeitos da Agitação e Adição de Estabilizantes na Formação e Manutenção de uma Suspensão	25
3.1.4.	Iniciadores	29
3.2.	Produção e Expansão do EPS Convencional	31
3.3.	Produção e Expansão do Poliestireno Expansível Utilizando Agentes de Expansão Alternativos	33
3.4.	Emulsões	37

3.4.1.	Introdução	37
3.4.2.	Processos de Separação de Fases numa Emulsão	38
3.4.3.	Interações entre Gotas	40
3.4.4.	Surfactantes	42
3.4.5.	Estratégias para Estabilidade de Emulsões	43
3.4.5.1.	Redução do Tamanho das Gotas	44
3.4.5.2.	Aumento da Viscosidade da Fase Contínua	44
3.4.5.3.	Adição de Surfactantes	44
3.4.5.4.	Adição de Eletrólitos	45
<b>3.5.</b>	<b>Poliestireno e Reciclagem</b>	<b>46</b>
3.5.1.	Introdução	46
3.5.2.	Recuperação de Energia	46
3.5.3.	Reciclagem Terciária	47
3.5.4.	Reciclagem Secundária	48
3.5.5.	Reciclagem Primária	49
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>50</b>
<b>4.1.</b>	<b>Reagentes</b>	<b>50</b>
<b>4.2.</b>	<b>Unidades Experimentais</b>	<b>51</b>
4.2.1.	Unidade Experimental A	51
4.2.2.	Unidade Experimental B	53
4.2.3.	Equipamento de Aspersão – Sistema de Aspersão Industrial	54
4.2.4.	Sistema para Pré-expansão	56
<b>4.3.</b>	<b>Obtenção e Pré-expansão do Poliestireno Expansível</b>	<b>58</b>
<b>4.4.</b>	<b>Caracterização do Poliestireno Expansível Produzido</b>	<b>59</b>
4.4.1.	Temperatura de Transição Vítea - DSC	59
4.4.2.	Quantidade de Água Incorporada – TGA e Gravimetria em Estufa a Vácuo	59
4.4.3.	Peso Molecular Médio Ponderal - Viscosimetria	60
4.4.4.	Distribuição do Tamanho de Partículas - Peneiramento	62
4.4.5.	Quantidade de Monômero Residual - Cromatografia Gasosa	63
4.4.6.	Massa Específica e Razão de Expansão - Picnometria	64
4.4.7.	Morfologia da Partícula – Análise de Imagem	64



<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>66</b>
5.1. Estratégia de Produção – Sistema de Incorporação por Aspersão	67
5.1.1. Testes Iniciais	67
5.1.1.1. Influência do Uso de Agente Reticulante	69
5.1.1.2. Distribuição do Tamanho de Partículas	71
5.1.1.3. Dados de Caracterização do Polímero– Testes Iniciais	73
5.1.2. Testes – Aspersor Industrial	76
5.1.3. Dados de Caracterização do Polímero – Resultados Finais	77
5.2. Obtenção do Poliestireno Expansível com Água como Agente de Expansão – Ampliação de Escala	83
5.3. Comparação entre o EPS Convencional e o EPS com Água como Agente de Expansão	86
5.4. Comparação entre Dados Obtidos por TGA e Gravimetria em Estufa a Vácuo	88
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>94</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Distribuição do consumo de estireno por produto na América Latina – 2001	8
Figura 2.2: Evolução da demanda per capita mundial para o poliestireno, PS, polipropileno, PP, poli(cloreto de vinila), PVC e polietilenos, PE (1980-1996).	9
Figura 2.3: Evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental em 1991-2000.	9
Figura 2.4: Evolução dos preços de estireno e poliestireno nos EUA em 1991-2000.	10
Figura 2.5: Evolução dos preços praticados nos EUA e no Brasil para o poliestireno de alto impacto em 1980-1997.	10
Figura 2.6: Evolução da demanda mundial e da taxa de crescimento anual de poliestireno (1980-1996).	11
Figura 2.7: Distribuição setorial de consumo de poliestireno expansível no Brasil (2001).	11
Figura 2.8: Consumo aparente de poliestireno nacional (1997-2001).	12
Figura 3.1: Reação de decomposição do peróxido de benzoíla.	29
Figura 3.2: Fluxograma do processo de polimerização do estireno em suspensão	31
Figura 3.3: Processos de instabilidade de uma emulsão	39
Figura 3.4: Interações entre gotas numa emulsão em função da separação entre elas	41
Figura 4.1: Equipamento para produção do material – Unidade experimental A.	52
Figura 4.2: Detalhe do reator da Unidade experimental A.	53
Figura 4.3: Equipamento para produção do material – Unidade experimental B	54
Figura 4.4: Esquema do bico de aspersão e suas dimensões em milímetros.	55

Figura 4.5: Esquema do bico aspersor adaptado sobre a tampa do reator. _____	56
Figura 4.6: Representação esquemática do equipamento pré-expansor. _____	57
Figura 4.7: Viscosímetro Ubbelohde _____	61
Figura 5.1: Micrografia de duas partículas, antes da pré-expansão, obtidas durante os testes iniciais (Ampliação: 200x). _____	68
Figura 5.2: Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas para as amostras dos testes iniciais. _____	69
Figura 5.3: Material obtido sem o uso de agente reticulante _____	70
Figura 5.4: Material obtido com 0,1% de agente reticulante _____	70
Figura 5.5: Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas contadas para o material com 0,1% de agente reticulante. _____	71
Figura 5.6: DTP para adição de agente estabilizante em (a) 15, (b) 40 e (b) 60 minutos de reação. _____	72
Figura 5.7: Variação do $d_{32}$ em função do tempo de adição do estabilizante. _____	73
Figura 5.8: Micrografias de partículas, após pré-expansão, obtidas durante os testes iniciais _____	74
Figura 5.9: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células para as amostras dos testes iniciais. _____	74
Figura 5.10: Micrografia de partículas antes da pré-expansão _____	77
Figura 5.11: Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas utilizadas na contagem. _____	78
Figura 5.12: Micrografias de partículas após pré-expansão (Ampliação: 50x). _____	78

- Figura 5.13: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células contadas para as amostras dos testes com o sistema de aspersão industrial. \_\_\_\_\_ 79
- Figura 5.14: (a) Micrografia do interior de uma partícula pré-expandida destacando a ruptura de uma célula, ampliada em (b), (Ampliações de 75x e 400x, respectivamente). \_\_\_\_\_ 80
- Figura 5.15: Micrografia do interior de uma partícula pré-expandida destacando a ruptura de uma célula (Ampliação: 400x) \_\_\_\_\_ 80
- Figura 5.16: (a) Micrografia da superfície de uma partícula destacando a formação de caminhos preferenciais, ampliado em (b), (Ampliações de 25x e 400x, respectivamente) \_\_\_\_\_ 81
- Figura 5.17: Micrografias do interior de uma partícula pré-expandida mostrando o colapso da estrutura celular (Ampliações de 50x e 200x, respectivamente). \_\_\_\_\_ 81
- Figura 5.18: DTP para taxa de agitação de 300 rpm. \_\_\_\_\_ 83
- Figura 5.19: DTP para taxa de agitação de 250 rpm. \_\_\_\_\_ 84
- Figura 5.20: Comparação entre as células formadas para os materiais obtidos na Unidade Experimental A (a) e na Unidade Experimental B (b) (Ampliação: 50x). \_\_\_\_\_ 85
- Figura 5.21: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células contadas para as amostras dos testes em ampliação de escala. \_\_\_\_\_ 85
- Figura 5.22: Micrografias de partículas, após pré-expansão, (a, b) do EPS disponível comercialmente e (c) do EPS com água como agente de expansão \_\_\_\_\_ 86
- Figura 5.23: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células utilizadas na contagem. \_\_\_\_\_ 87
- Figura 5.24: Análise de TGA *versus* análise em estufa a vácuo. As barras verticais indicam um intervalo de confiança de 95%. \_\_\_\_\_ 89

Figura 5.25: Perda de massa em relação a quantidade de amostra utilizada no ensaio. ____	90
Figura 5.26: Derivada da curva de perda de massa em relação à quantidade de amostra utilizada no ensaio em estufa a vácuo. _____	91
Figura 5.27: Curva de perda de massa em função do tempo e sua derivada. _____	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Parâmetros importantes para o controle da distribuição do tamanho de partículas _____	21
Tabela 3.2: Macroemulsões e microemulsões _____	37
Tabela 4.1: Formulação mantida durante os experimentos. _____	51
Tabela 5.1: Diâmetro médio das gotas e dispersão do diâmetro das gotas de agente de expansão. _____	68
Tabela 5.2: Influência do agente reticulante sobre as gotas de agente de expansão. ____	71
Tabela 5.3: Tamanho médio e dispersão do tamanho das células formadas após pré-expansão do material. _____	74
Tabela 5.4: Resultados da caracterização do material – testes iniciais. _____	75
Tabela 5.5: Diâmetros médio e dispersão dos diâmetros das gotas de agente de expansão. 78	
Tabela 5.6: Tamanho médio e dispersão do tamanho das células formadas após a pré-expansão do material. _____	79
Tabela 5.7: Resultados finais da caracterização do material. _____	82
Tabela 5.8: Comparação entre os materiais obtidos em sistemas reacionais diferentes. ____	85
Tabela 5.9: Comparação entre o polímero desenvolvido e o polímero comercializado atualmente. _____	87

Tabela 5.10: Dados de quantidade de agente de expansão incorporada determinada por TGA e por gravimetria em estufa a vácuo. \_\_\_\_\_ 89

Tabela 5.11: Relação entre a massa de amostra utilizada no ensaio e a perda de massa encontrada. \_\_\_\_\_ 90

## SIMBOLOGIA

EPS	poliestireno expansível
TGA	análise termogravimétrica
MW <sub>n</sub>	peso molecular médio numérico
MW <sub>w</sub>	peso molecular médio ponderal
PD	índice de polidispersidade
IUPAC	união internacional para a química pura e aplicada
I	molécula do iniciador
R·	radical formado
P <sub>1</sub> ·, P <sub>n</sub> ·, P <sub>m</sub> ·	cadeias poliméricas ativas de tamanho 1, n, m, respectivamente
D <sub>n</sub> , D <sub>m</sub> , D <sub>n+m</sub>	cadeias poliméricas inativas de tamanho n, m, n+m, respectivamente
k <sub>d</sub> , k <sub>iq</sub> , k <sub>it</sub> , k <sub>p</sub> , k <sub>td</sub> , k <sub>tc</sub> , k <sub>trm</sub>	constantes das taxas das reações de decomposição do iniciador, iniciação química, iniciação térmica, propagação, terminação por desproporcionamento, terminação por combinação e terminação por transferência de cadeia ao monômero, respectivamente.
LHC	<i>long chain hypothesis</i> , hipótese da cadeia longa
QSSA	<i>quasi steady state assumption</i> , hipótese do estado quasi-estacionário
t	tempo
f	fator de eficiência do iniciador
T <sub>g</sub>	temperatura de transição vítrea
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
ABRAPEX	Associação Brasileira do Poliestireno Expansível
GPPS	poliestireno de propósito geral
HIPS	poliestireno de alto impacto
SBR	copolímero estireno butadieno
ABS	copolímero estireno butadieno acrilonitrila
SAN	copolímero estireno acrilonitrila
PET	poli (etileno tereftalato)
PVC	poli(cloreto de vinila)
PS	poliestireno
PE	polietileno
PIP	ponto de identificação de partícula

Re	número de Reynolds
L	escala do fluxo principal
$\eta$	escala de fluxo de dissipação de energia
$d_{32}$	diâmetro médio de Sauter
PVA	poli(álcool vinílico)
AIBN	2-2'-azobisisobutironitrila
AIBME	azobismetilisobutirato
AVN	2,2',4,4'-tetrametil-2,2'-azovaleronitrila
LPO	peróxido de di-lauroíla
BPO	peróxido de di-benzoíla
WEPS	<i>water expandable polystyrene</i>
DTP	distribuição do tamanho de partículas
w/o	emulsão do tipo água em óleo
o/w	emulsão do tipo óleo em água
WOR	razão água/óleo
K	constante de Boltzman
T	temperatura
HLB	<i>hydrofile-lipofile balance</i> , balanço hidrofílico-lipofílico
$\Delta\rho$	diferença entre as densidades das fases dispersa e contínua
d	diâmetro das gotas da fase dispersa
$\mu$	viscosidade da fase contínua
$U_s$	velocidade de formação de creme
NaCl	cloreto de sódio
$Na^+$	íon sódio
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CEPIS	Centro Pan-americano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente
PVP	poli(pirrolidona vinílica)
AOT	bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio
BSP	british standard pipe
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> , calorimetria diferencial de varredura
$T_f$	temperatura de fusão
$T_c$	temperatura de cristalização
$T_d$	temperatura de decomposição
$d_{10}$	diâmetro linear médio



$d_{43}$	média volumétrica dos diâmetros
$\bar{\sigma}$	desvio padrão adimensional ou dispersão
$S_i$	área superficial da partícula $i$
$D_i$	diâmetro da partícula $i$
AGD	análise granulométrica diferencial
$\Delta\phi_i$	fração mássica da amostra retida na peneira $i$
$\bar{D}_i$	média dos diâmetros entre a peneira de retidos e a imediatamente superior da série
MEV	microscopia eletrônica de varredura

## RESUMO

O poliestireno expansível, EPS, pode ser definido como uma matriz do polímero onde se encontra impregnado um agente de expansão. Esse agente de expansão é um fluido que, pelo aumento da temperatura, aumenta seu volume e força a partícula a se expandir. O EPS convencional, aquele disponível comercialmente, utiliza hidrocarbonetos voláteis como agente de expansão. O emprego de novas substâncias que poderiam atuar como promotores de expansão é uma alternativa para a redução de custo do produto final e tem sido reportado nos últimos anos. Particularmente, a substituição por água aparece como uma possibilidade de interesse. Este trabalho apresenta uma metodologia para a obtenção de EPS com água como agente de expansão. Ainda, técnicas de caracterização foram aplicadas a fim de elucidar as relações entre as propriedades deste material e seu comportamento frente ao processo de expansão. Sucintamente, promoveu-se a incorporação da água nas pérolas de poliestireno para, assim, dotá-lo da capacidade de expandir. A água foi pulverizada, ou aspergida, sobre o monômero e, pela ação do surfactante, um sistema em emulsão foi formado. O produto final foi produzido em suspensão e a reação seguiu até que as gotas do monômero fossem convertidas em pérolas sólidas contendo o agente de expansão espalhadas no seu interior. Foram determinados peso molecular médio ponderal, teor de monômero residual, temperatura de transição vítrea, quantidade de agente de expansão incorporado, massa específica, razão de expansão, diâmetro médio e dispersão dos diâmetros das gotas de água incorporada e, finalmente, a dimensão média e dispersão das células formadas após a expansão. Foi avaliada a influência do uso de um agente reticulante já empregados no caso do EPS convencional. O material foi obtido em ampliação de escala e em reatores sem semelhança geométrica, e os resultados foram reproduzidos quanto à incorporação de água e estrutura celular bem como para o peso molecular e grau de conversão. O comportamento do material e as propriedades determinadas mostram que a técnica de produção implementada foi eficaz e sugerem que o uso de água como agente de expansão é uma alternativa viável.

## ABSTRACT

Expandable polystyrene, EPS, can be defined as a polymeric matrix where a blowing agent was incorporated. The blowing agent is a fluid that, under heating, has its volume increased and forces the matrix to expand. Conventional, commercially available EPS makes use of light hydrocarbons as blowing agents. New substances that could be employed as blowing agents are a promising alternative in reducing the final product cost, and some researches have been reported. Indeed, the substitution of the conventional light hydrocarbons by water seems to be an interesting possibility. This work presents a technique to produce EPS that makes use of water as blowing agent. Plus, characterization methods were carried out to elucidate the relationships between the material properties and the behavior during the expansion process. Briefly, the water was incorporated within the polystyrene beads in order to imbue them with expandability. Water was sprayed over the monomer phase resulting in an emulsified system due to the surfactant action. The final product was obtained by suspension polymerization and the reaction was carried out until the monomer droplets were converted to solid beads containing small blowing agent droplets within. Properties were determined throughout the tests, namely molecular weight, monomer content, glass transition temperature, amount of blowing agent effectively incorporated, specific weight, expansion ratio, mean diameter and dispersion for the blowing agent droplets and mean dimension and dispersion for the cellular structure formed after expansion. The influence of additives usually employed for conventional EPS was evaluated. The material was obtained using a higher capacity, remotely controlled unit and the results of amount of water effectively incorporated, the cellular structure, conversion degree and molecular weight were well reproduced. The material properties, the scaled-up results and the behavior during the expansion process showed that the production technique was effective and suggested that using water as blowing agent is a feasible choice for expandable polystyrene.

## 1. INTRODUÇÃO

Os números de produção de poliestireno no Brasil por si justificam o interesse em pesquisas no sentido de aprimorar os processos produtivos convencionais e de desenvolver novos processos e produtos utilizando este material. Ele ocupa o quinto lugar entre os termoplásticos e estima-se que sejam consumidos em torno de 300 mil toneladas ao ano no país.

O poliestireno expansível, de sigla EPS, se constitui de, basicamente, uma matriz de poliestireno onde se encontra impregnado um agente de expansão. Pelo aumento da temperatura, o agente de expansão aumenta seu volume e força a matriz a se expandir. As pérolas rígidas de EPS, então, assumem a baixa densidade e a consistência típicas do que se conhece como isopor<sup>®</sup>, nome comercial dado ao produto pela empresa que o tornou popular.

Como agente de expansão para o EPS convencional, aquele disponível comercialmente, costuma-se utilizar hidrocarbonetos voláteis, geralmente isômeros de pentano. Atualmente, questiona-se a sua quase exclusividade como promotor da expansão, o que tem direcionado as pesquisas no sentido de utilizar agentes de expansão alternativos e, assim, reduzir ou eliminar seu uso na produção do EPS. A substituição dos agentes de expansão convencionais por água tem sido pesquisada nos últimos anos, já que a água é uma matéria-prima não tóxica, de fácil manipulação, abundante e barata, em relação aos isômeros de pentano. A incorporação de água no interior de partículas de EPS é documentada em literatura desde o final da década de 1990, apesar de poucos autores terem conseguido bons resultados na total ausência de hidrocarbonetos voláteis. As gotas podem ser obtidas pela adição de polímeros absorventes no meio reacional, que aprisionam moléculas de água na matriz do EPS. Também encontra-se descrito o uso de surfactantes iônicos para promover uma emulsão da água na fase monomérica, mas a necessidade de altas taxas de agitação pode tornar o processo proibitivo economicamente. Muitas

---

informações estão disponíveis sobre a formação de emulsões através de agitação ou ainda pelo uso de microondas e membranas.

De uma maneira geral, condições de processamento, além da composição química, agem de forma determinante sobre as propriedades dos polímeros. Também o desenvolvimento de relações entre estrutura e propriedades dos materiais poliméricos requer um entendimento dos processos de produção e transformação, assim como depende da caracterização da estrutura e morfologia resultantes. Assim, a manipulação de parâmetros operacionais durante a etapa de produção do polímero é um artifício de grande interesse prático no desenvolvimento e melhora do desempenho de materiais poliméricos.

Neste trabalho apresenta-se um estudo sobre a produção e caracterização do poliestireno expansível que utiliza água como agente de expansão, ou, mais precisamente, uma solução aquosa diluída de cloreto de sódio. A incorporação do agente expensor acontece formando-se uma emulsão deste no monômero durante a etapa de produção. Usando como comparação o EPS convencional disponível comercialmente, são desenvolvidas estratégias para melhorar as propriedades do polímero produzido e aumentar a eficiência de incorporação.

É apresentado, assim, um novo método para se promover a incorporação de água na matriz do poliestireno. Resumidamente, a emulsão inversa é formada pela admissão do agente de expansão no meio reacional na forma de gotículas com tamanhos reduzidos e homogêneos. Isso é realizado pela pulverização, ou aspensão, do líquido sobre o monômero nas etapas iniciais da reação de polimerização, sem a necessidade de altas taxas de agitação. O material é obtido por polimerização em suspensão e pela adição do meio contínuo é formado um sistema triplo: gotículas de água-agente expensor emulsificadas nas gotas do monômero que por sua vez estão dispersas no meio contínuo da suspensão. A reação segue até que as gotas do monômero sejam convertidas em pérolas sólidas contendo o agente de expansão espalhadas no seu interior.

Com o objetivo de desenvolver um material com potencial de competição com o poliestireno expansível disponível no mercado, os experimentos foram planejados de modo a produzir e modificar o material para que suas características se aproximassem daquelas do EPS convencional. Mais, são enfatizadas as inter-relações existentes entre as propriedades finais do material e as condições de produção implementadas.

Adicionalmente, é desenvolvida uma metodologia para determinação da quantidade de agente de expansão incorporada através de ensaios de gravimetria em estufa a vácuo. O objetivo é propor uma alternativa aos tradicionais testes em analisadores termogravimétricos, TGA's, diminuindo o custo e o tempo de análise e, assim, agilizando o processo de tomada de decisões durante a pesquisa.

## 2. ASPECTOS GERAIS ACERCA DO POLIESTIRENO

Nesse Capítulo, o material em estudo, o poliestireno, é delineado. Um breve histórico de sua produção e sobre a sua principal matéria-prima é apresentado, bem como informações sobre a cinética da reação de polimerização do estireno. Por fim, o mercado de poliestireno é descrito em níveis mundial e nacional.

### 2.1. Polímeros e a Polimerização do Estireno

Por reações de polimerização entendem-se as reações em que substâncias simples, chamados monômeros, reagem entre si, combinando-se e formando moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica. Os produtos dessas reações são conhecidos como polímeros. O número de vezes que a unidade básica se repete na molécula do polímero representa seu grau de polimerização. Entretanto, ao contrário de que ocorre com a grande maioria das substâncias, os polímeros se constituem de moléculas com pesos moleculares variados e distribuídos em torno de um valor médio. Assim, também o grau de polimerização é um valor médio. O peso molecular dos polímeros depende das condições de polimerização e, em muitos casos, define a aplicação do produto obtido. Através do processo utilizado na obtenção do material polimérico e da variação de parâmetros reacionais é possível obter cadeias com pesos moleculares diferentes. Isso se torna importante na medida em que existe uma faixa ótima de valores de pesos moleculares na qual uma dada propriedade se comporta de maneira ótima, numa determinada aplicação. Convém ressaltar que são utilizados comumente dois valores médios para descrever o peso molecular de polímeros: o peso molecular médio ponderal ( $MW_w$ ) e peso molecular médio numérico ( $MW_n$ ). O  $MW_w$  é obtido pela média ponderal do peso molecular das cadeias poliméricas, enquanto  $MW_n$  é obtido pela média aritmética simples. A relação entre o peso molecular médio ponderal e o numérico fornece o índice de polidispersão, PD, e é uma medida do espalhamento da curva de distribuição de pesos moleculares.

Os trabalhos de Bishop (1971) e Villalobos (1989) resumem as primeiras experiências relativas ao isolamento do estireno bem como os primeiros estudos sobre a polimerização do estireno.

A primeira referência ao trabalho com estireno pode ser traçada até certas resinas derivadas de árvores. Se destiladas em água, estas geram um material oleoso de odor desagradável e que contém, em sua composição, a mesma razão entre carbono e hidrogênio apresentada pelo benzeno. É comum, no entanto, creditar a Bonastre o primeiro isolamento do monômero de estireno em 1831. Outros investigadores (D'Arcet em 1837, G. J. Mulder em 1839, G. H. Gerhardt em 1841, A. Glenard e C. H. Boudault em 1844) conseguiram isolar o estireno a partir de vários ingredientes como cânfora e óleo de cássia.

O estudo da polimerização iniciou com E. Simon em 1839, que divulgou seus experimentos em que o monômero de estireno foi transformado num material que apresentava um maior ordenamento. Esse material foi interpretado por ele como sendo um óxido de estireno. As reações eram conduzidas com contato de ar e por aquecimento. Em 1845 dois químicos ingleses, Hoffman e Blyth aqueceram estireno em tubos selados de vidro até 200°C e obtiveram um material sólido, o qual chamaram de metaestireno.

F. E. Matthews patenteou um método de polimerização do estireno por processos térmicos e catalíticos, que geravam uma substância útil na produção de artefatos feitos primeiramente em madeira, borracha e vidro. O trabalho de Stobbe e Posnjak, medindo viscosidades relativas num aparato de Ostwald reporta os primeiros usos de peróxidos, em 1914.

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

O químico americano Staudinger contribuiu significativamente para a pesquisa fundamental sobre a polimerização em seus estudos de monômeros de estireno e das ligações das cadeias vinílicas. Atribui-se a ele o nome de poliestireno aos produtos dessas reações em cadeia e a química básica de compostos vinílicos, e do estireno em particular, é assunto de maior parte do trabalho de Staudinger e seus alunos.



Em 1937, a Dow Chemical Company introduziu um poliestireno de uso doméstico chamado Styron. Era utilizado o mesmo processo de pirólise catalítica mas, devido às inovações nos processos de destilação e à possibilidade de uso dos inibidores, o produto obtido era passível de ser comercializado. A Monsanto Chemical Company e a Bakelite Company seguiram o mesmo caminho suprindo o mercado de plásticos com poliestireno. Contudo, em 1938, apenas eram produzidos cerca de 90000 kg de poliestireno. O grande impulso para a produção aconteceu devido ao aumento de demanda durante a Segunda Guerra Mundial, atingindo a cifra de 23 mil toneladas, um aumento de aproximadamente 250 vezes.

O poliestireno expansível tem origem relativamente recente e a detentora da tecnologia era a Empresa alemã BASF. Ele foi primeiramente produzido na Grã-Bretanha em 1943 e foi introduzido na América pela Koppers Company LTDA em 1954. Com efeito, todos os produtores nessa época tinham sua tecnologia licenciada da Empresa alemã *Badische Anilin und Soda Fabrik*, BASF. Desde então, o processo original de produção mudou muito pouco durante seus aproximadamente 60 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas.

## **2.2. Características de Mercado do Poliestireno**

### **2.2.1. Produção de Poliestireno**

Nos anos de 1997 e 2002 o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, BNDES, publicou relatórios agregando uma série de informações sobre a situação do mercado de estireno e poliestireno, situando-os em nível mundial e nacional (BNDES, 2002.a,b,c). A Associação Brasileira do Poliestireno Expansível, ABRAPEX, também veicula dados atualizados sobre a situação do poliestireno expansível no mercado (ABRAPEX, 2002).

Preferencialmente um estudo de mercado de poliestireno deveria abordar separadamente o poliestireno de uso geral/poliestireno de alto impacto (GPPS/HIPS) e o poliestireno expansível, EPS, uma vez que suas características de mercado são bastante distintas. Porém, os dados disponíveis são em grande parte consolidados. Existe apenas o esforço da Abiquim, Associação Brasileira da Indústria Química, que, a partir de 1993, passou a explicitar separadamente os dois tipos de poliestirenos nos seus anuários estatísticos para o mercado brasileiro.

A fim de delinear a situação da oferta e da demanda de poliestireno tanto em nível mundial quanto nacional torna-se interessante avaliar as flutuações na sua principal matéria-prima, o estireno. Este é utilizado na fabricação de uma série de produtos e a distribuição do seu uso por produto encontra-se ilustrado na Figura 2.1.

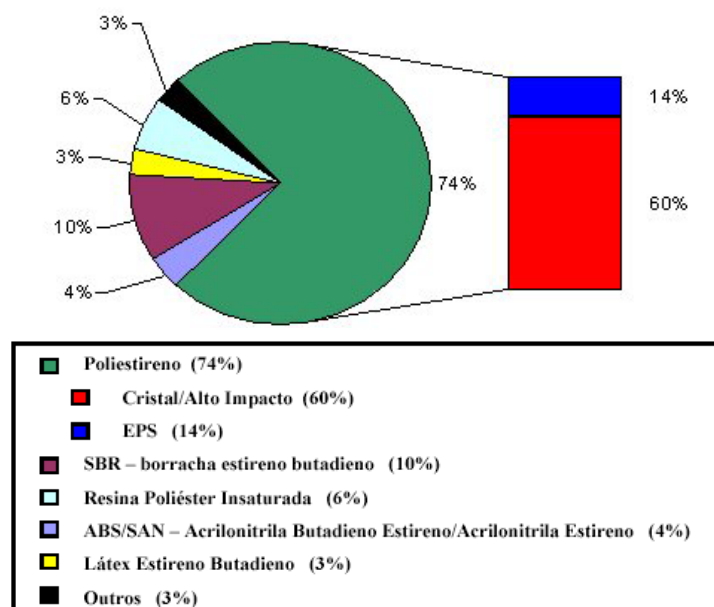


Figura 2.1: Distribuição do consumo de estireno por produto na América Latina – 2001

Pode-se notar que a produção de poliestireno é responsável por grande parte do consumo de estireno disponível no mercado. A produção de poliestireno expansível é pequena se comparada aos poliestirenos cristal e alto impacto, mas rivaliza com os demais produtos listados.

Em relação aos seus principais concorrentes, o poliestireno apresenta vantagens sobre o preço do ABS e do PET, e tem um processamento mais fácil que o do polipropileno. Para aplicações de baixo valor agregado, como embalagens e descartáveis, o poliestireno tem uma significativa influência, onde a embalagem de papel é o seu grande concorrente. Estima-se que 34% de todas as embalagens e descartáveis nos EUA, em 1995, foram fabricadas a partir do poliestireno. Algumas modificações no mercado foram relevantes na concorrência das diferentes matérias-primas nas últimas décadas, mais notadamente a substituição por poliestireno do uso de ABS na produção de fitas cassetes de áudio, na década de 1970, e de vídeo, na década de 1980, a mudança recente dos gabinetes de televisores, impressoras e revestimentos de geladeiras anteriormente fabricadas a partir de ABS. Alguns produtos deixaram de ser fabricadas a partir do poliestireno, como é o caso das embalagens para laticínios, que passaram a usar polipropileno desde o final da década de 1980 e das embalagens para McDonald's, que passaram a ser feitas de papel desde o início da década de 1990.

Durante as décadas de 1980 e 1990, o poliestireno foi o quinto termoplástico mais consumido no mundo, alcançando em 1996 uma demanda em torno de 9,5 milhões de toneladas. Porém, a sua taxa de crescimento, nos últimos anos, foi pequena se comparada com os outros termoplásticos, como mostra a Figura 2.2.

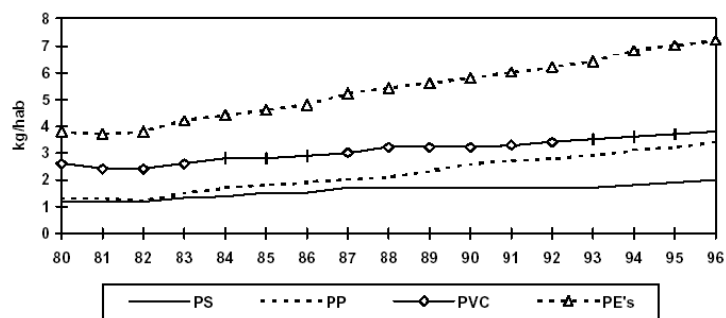


Figura 2.2: Evolução da demanda per capita mundial para o poliestireno, PS, polipropileno, PP, poli(cloreto de vinila), PVC e polietilenos, PE (1980-1996).

## 2.2.2. Cenário Mundial

As Figuras 2.3 e 2.4 mostram a evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental e nos EUA.

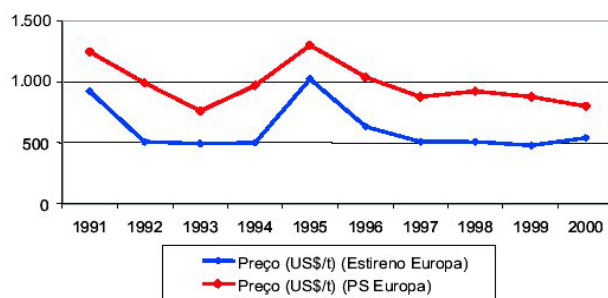


Figura 2.3: Evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental em 1991-2000.

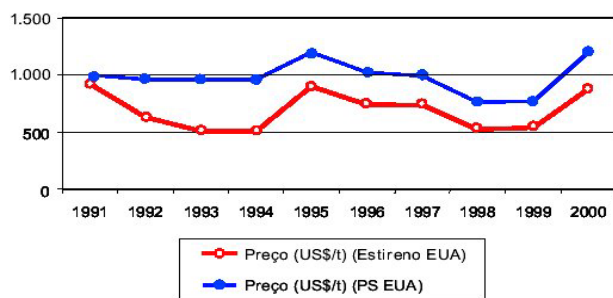


Figura 2.4: Evolução dos preços de estireno e poliestireno nos EUA em 1991-2000.

Os preços do poliestireno são fortemente influenciados pelo preço do estireno. Esse é um comportamento esperado para um polímero com características de mercado de um *commodity*, onde o custo do monômero corresponde a quase totalidade do custo final do polímero. Outra característica do mercado de poliestireno, comum aos polímeros *commodities* em geral, é a vulnerabilidade das empresas produtoras em relação às flutuações do mercado dos monômeros, em geral olefinas. No caso do poliestireno, a maioria dos grandes produtores é integrada e conta com produção própria de estireno.

A avaliação dos preços praticados nos EUA torna-se interessantes pois o mercado de poliestireno brasileiro vem acompanhando de certa forma o curso do mercado americano, especialmente depois de 1994. Um exemplo é a evolução dos preços do poliestireno de alto impacto praticados nos dois países, como mostra a Figura 2.5.

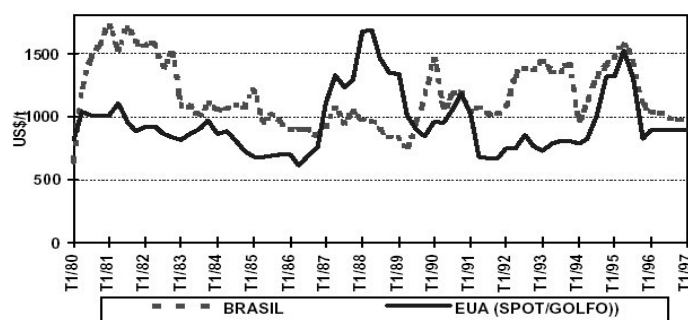


Figura 2.5: Evolução dos preços praticados nos EUA e no Brasil para o poliestireno de alto impacto em 1980-1997.

A Figura 2.6 ilustra o comportamento do mercado mundial de poliestireno nas décadas de 1980 e 1990 onde pode-se constatar que o consumo mundial dobrou nesse período, correspondendo a uma taxa média de crescimento de 4,5% a.a..

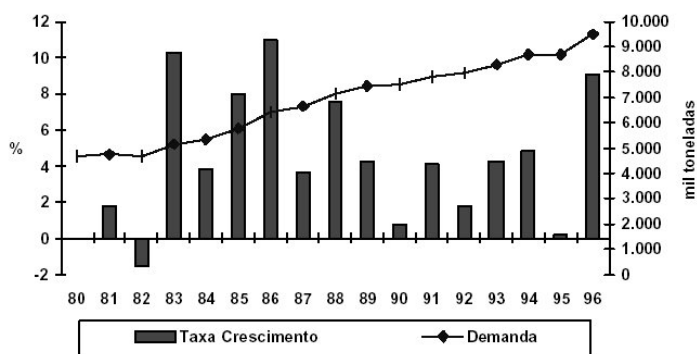


Figura 2.6: Evolução da demanda mundial e da taxa de crescimento anual de poliestireno (1980-1996).

### 2.2.3. Cenário Nacional

Como acontece em nível mundial, observa-se que, também no mercado brasileiro, o consumo aparente de poliestireno é o menor entre os termoplásticos com 9%, sendo ultrapassado pelos polietilenos de alta e baixa densidade (com participação de 42%), polipropileno (com 22%), poli(cloreto de vinila) (com 17%), poli(etileno tereftalato) (com 10%).

Em termos de segmentos de mercado, o poliestireno expansível demonstrou o desempenho ilustrado na Figura 2.7.



Figura 2.7: Distribuição setorial de consumo de poliestireno expansível no Brasil (2001).

A Figura 2.8 mostra a evolução do consumo aparente nacional de poliestireno no período de 1997/2001.

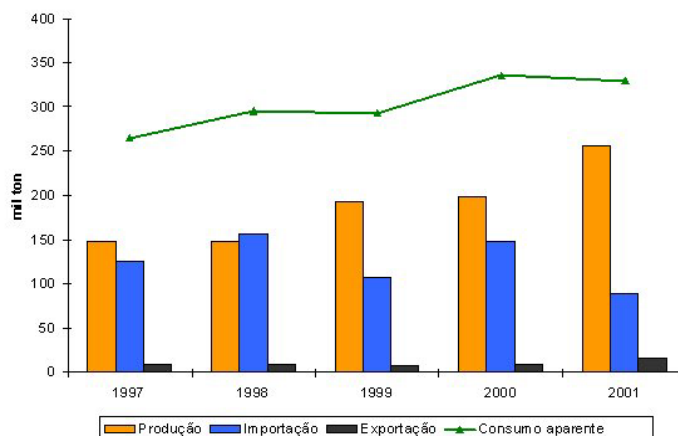


Figura 2.8: Consumo aparente de poliestireno nacional (1997-2001).

Pode-se perceber, no ano de 2001, uma redução significativa no volume de importações e um aumento no volume de produção. O motivo, segundo o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES, foi a entrada em operação de uma nova planta de produção no Estado do Rio Grande do Sul e a aquisição do controle acionário de uma importante empresa do setor pela Petrobrás.

Finalmente, segundo o BNDES a entrada em operação de novas plantas de polimerização em Manaus em 2002 aumentaram o padrão de concorrência, beneficiando o mercado consumidor nacional e, ao mesmo tempo, criando condições favoráveis à exportação já que a demanda de poliestireno mundial vem apresentando tendência de crescimento nas últimas décadas.

## 2.3. Cinética da Polimerização do Estireno via Radicais Livres

### 2.3.1. Mecanismo da Reação

A classificação dos polímeros quanto ao método de preparação, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), coloca o poliestireno como um polímero de adição que apresenta crescimento em cadeias. As reações de polimerização por adição são, na grande maioria das vezes, reações em cadeia apresentando basicamente três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidades e mecanismos diferentes.

Em uma reação de polimerização conduzida em suspensão, as curvas de conversão em função do tempo, de calor liberado na reação e dependência da taxa de polimerização com a concentração de iniciador, seguem um comportamento cinético muito parecido com o da reação de polimerização em massa. Considera-se, então, que cada gota em suspensão se comporta como um mini-reator em massa, com grande relação área/volume. Assim, o comportamento do reator será o somatório do comportamento de cada gotícula em suspensão. Ainda, o tamanho da gota de monômero-polímero, tipo e concentração do agente de suspensão, além das condições de agitação geralmente não influenciam a taxa de polimerização (Munzer e Trommsdorff, 1977).

Considerando que o meio de suspensão utilizado é composto por água desmineralizada e que a reação é conduzida em um reator encamisado, operando em regime batelada, o modelo fenomenológico pode ser descrito pelas Equações (2.1) a (2.7):

Iniciação:

iniciação química:



iniciação térmica:





Propagação:



Terminação:

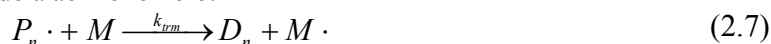
por combinação:



por desproporcionamento:



transferência de cadeia ao monômero:



onde:

I representa a molécula do iniciador;

$R \cdot$  representa o radical formado;

M representa a molécula de monômero;

$P_1 \cdot$ ,  $P_n \cdot$ ,  $P_m \cdot$  representam a cadeia polimérica ativa de tamanho 1,  $n$ ,  $m$ , respectivamente;

$D_n$ ,  $D_m$ ,  $D_{n+m}$  representam a cadeia polimérica inativa de tamanho  $n$ ,  $m$ ,  $n+m$ , respectivamente;

$k$  representa as constantes das taxas de reação;

$d$  é o sub-índice relacionado à decomposição do iniciador;

$iq$  é o sub-índice relacionado à iniciação química;

$it$  é o sub-índice relacionado à iniciação térmica;

$p$  é o sub-índice relacionado à propagação;

$td$  é o sub-índice relacionado à terminação por desproporcionamento;

$tc$  é o sub-índice relacionado à terminação por combinação;

$trm$  é o sub-índice relacionado à reação de transferência de cadeia ao monômero.

Durante a etapa de propagação, para cada uma das reações que ocorrem simultaneamente, associa-se uma taxa de reação diferente, pois macromoléculas com diferentes comprimentos de cadeia apresentam reatividades diferentes. Porém, constata-se que todas as constantes das taxas de reações convergem rapidamente a um valor  $k_p$ . Trata-se da hipótese da cadeia longa, LCH (*Long Chain Hypothesis*). Esta hipótese admite que as cadeias poliméricas apresentam a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas presentes em suas estruturas (Odian, 1991).

Outra hipótese relacionada à cinética das reações de polimerização com crescimento em cadeias é a hipótese do estado quasi-estacionário, QSSA (*Quasi Steady State Assumption*). Esta hipótese admite que a concentração de macromoléculas ativas ( $P_n \cdot$ )

---

aumenta inicialmente, mas instantaneamente atinge um estado em que a sua taxa de formação é igual a sua taxa de consumo. Isto significa que a variação da concentração de macromoléculas ativas torna-se nula  $\left(\frac{dP\cdot}{dt} = 0\right)$  e assim permanece durante toda a reação (Odian, 1991). As reações de terminação podem ocorrer por combinação e/ou desproporcionamento. Em alguns sistemas, como nas reações de polimerização do metacrilato de metila e do cloreto de vinila, a terminação ocorre preferencialmente por desproporcionamento, enquanto que no caso do poliestireno a terminação por combinação é predominante.

As taxas de reação descritas acima estão sujeitas, em algum momento, a limitações relacionadas à difusão das espécies químicas no meio. Elas devem ser levadas em conta no desenvolvimento de modelos cinéticos e simulações.

## **2.3.2. Fenômenos Relacionados a Efeitos de Difusão**

### **2.3.2.1. Efeito Gaiola (*Cage Effect*)**

Este efeito está diretamente relacionado à eficiência do iniciador em uma reação de polimerização. Quando um balanço de massa para a quantidade de iniciador que se decompõe durante uma reação de polimerização é realizado e comparado à quantidade que iniciou cadeias poliméricas, verifica-se que o iniciador foi ineficientemente utilizado. As reações laterais são as principais responsáveis pela queda da eficiência do iniciador. A eficiência do iniciador,  $f$ , é definida como a fração de radicais formados que efetivamente iniciam cadeias poliméricas.

Ao se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos (radicais primários). Por alguns instantes, antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador que os originou (esta reação não afeta o fator de eficiência), ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si, formando uma

espécie estável incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, estes radicais primários podem reagir com moléculas de monômero ou simplesmente se difundirem para fora da gaiola. Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou reagir com um radical primário, também desativando ambos. Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica é muito maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que desativem-no, devido à enorme quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer outra espécie.

O fator de eficiência depende das concentrações de monômero, de solvente do meio, devido à competição existente entre as moléculas de monômero e solvente em reagir com o radical formado. Na derivação de modelos cinéticos considera-se que, para cada molécula de iniciador que se decompõe, somente  $2.f.R\cdot$  radicais participam efetivamente na formação das cadeias poliméricas. A eficiência do iniciador situa-se entre 0,0 e 1,0 e valores típicos encontram-se na faixa de 0,6 a 0,8.

#### **2.3.2.2.Efeito Gel (*Gel Effect*):**

Nas reações de polimerização por adição em cadeias, observa-se graficamente uma autoaceleração da reação quando comparada ao comportamento previsto pela cinética usual de primeira ordem em relação ao monômero (Tulig e Tirrel, 1981). A diminuição da taxa de terminação das moléculas de polímero em crescimento deve-se ou a limitações difusionais ou pelo isolamento das cadeias durante seu crescimento.

Segundo Benson *et al.* (1959) e Chiu *et al.* (1983), o processo de terminação pode ser dividido em três etapas. Inicialmente, dois radicais poliméricos, separados no espaço, se movem um em direção ao outro por difusão translacional. Depois, as extremidades das cadeias dos dois radicais sofrem um processo de reorientação conformacional, denominado difusão segmental, para então reagirem e formarem uma molécula de polímero morto. No início da reação, em conversões baixas, o processo de terminação bimolecular é controlado pela difusão segmental e pela reação química, que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. Isto se deve ao fato de que os radicais poliméricos existentes

---

possuem mobilidade translacional suficiente para que as reorientações conformacionais e a reação química sejam as etapas determinantes do processo. Com o andamento da reação, os radicais poliméricos aumentam em número e tamanho, contribuindo para o aumento da viscosidade do meio, tornando mais lento o processo de difusão translacional, que passa a ser a etapa determinante do processo. Neste momento, a reação de terminação bimolecular passa a ser controlada pela difusão translacional.

Tais limitações difusionais resultam no aumento da concentração de radicais livres e, conseqüentemente, no aumento da taxa de polimerização e de liberação de calor. Esse fenômeno é conhecido como efeito gel, ou efeito Trommsdorff, ou ainda efeito Norrish-Smith. Para não incorrer em erros grosseiros, torna-se necessário incluir nos modelos matemáticos que descrevem os sistemas de polimerização do estireno o decréscimo da taxa de terminação devido ao efeito gel.

### **2.3.2.3. Efeito Vítreo (*Glass Effect*):**

Em polimerizações cuja temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero ( $T_g$ ), existe a possibilidade da ocorrência do chamado efeito vítreo. Com o aumento da conversão, observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir uma conversão crítica na qual a  $T_g$  da mistura será igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (*glassy state*). Neste momento, pelo fato das cadeias da matriz polimérica estarem emaranhadas, a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero torna-se prejudicada e a taxa de propagação cai acentuadamente (Marten e Hamielec, 1982; Tefera *et al.*, 1996). Conseqüentemente, as cadeias ainda ativas passam a sofrer terminação preferencialmente por difusão reacional, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesse Capítulo estão reunidas informações sobre o estado atual acerca do poliestireno expansível e do uso de agentes de expansão alternativos. Foram incluídas informações relevantes sobre a técnica de polimerização em suspensão e sobre a estabilidade de sistemas em emulsão. Finalmente, a reciclagem primária é descrita e relacionada ao processo de produção do EPS convencional e do EPS com água como agente de expansão.

#### **3.1. Polimerização em Suspensão**

Via de regra, as propriedades que tornam os materiais poliméricos atrativos do ponto de vista da Engenharia são fortemente influenciadas pelas condições operacionais da produção, pela técnica de polimerização e tipo de reator empregado.

São cinco as principais técnicas empregadas industrialmente para reações de polimerização: em massa, em solução, em emulsão, em suspensão e em dispersão. A estas se acrescentam a técnica de polimerização interfacial, e ainda combinações de técnicas. As duas primeiras são em sistemas homogêneos; as quatro últimas, em sistemas heterogêneos e as técnicas combinadas podem empregar sistemas homogêneos e heterogêneos.

A polimerização em suspensão será vista em detalhes por ser utilizada na obtenção do poliestireno expansível.

##### **3.1.1. Introdução**

Em um sistema típico de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros, contendo os iniciadores, são dispersos numa fase aquosa onde todos os monômeros são insolúveis. 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%) (Yuan *et al.*, 1991). O termo polimerização em pérola é também utilizado para os sistemas em suspensão onde são formadas partículas que não apresentam porosidade.

Espera-se produzir uma dispersão de gotas de monômero com dimensões tão uniformes quanto possível através do controle da coalescência das gotas durante a polimerização. Fatores como tensão interfacial das gotas, condições de agitação e *design* do agitador e reator governam a dispersão das gotas entre valores típicos de 10  $\mu\text{m}$  a 50000  $\mu\text{m}$ .

A presença de agentes de suspensão, ou agentes estabilizantes, impedem a coalescência das gotas de monômero e a adesão das partículas parcialmente polimerizadas no decorrer da reação. Então, as pérolas produzidas tendem a manter a mesma forma esférica em que as gotas foram dispersas no meio contínuo. Como a maioria dos polímeros produzidos via suspensão geram pérolas acima de 10  $\mu\text{m}$ , essas partículas relativamente grandes podem ser separadas do meio contínuo por métodos simples como filtração e sedimentação. Os agentes de suspensão são fatores chave em uma polimerização em suspensão. Um grande número de estabilizantes e suas aplicações encontram-se relatadas em literatura (Trommsdorff e Schildnecht, 1967).

Os reatores utilizados na polimerização em suspensão operam geralmente em regime de batelada e são agitados. Não há notícias de produção de pérolas de poliestireno usando reatores contínuos em escala industrial, apesar da operação de plantas-piloto ou reatores de escala laboratorial ter sido reportada.

Vantagens e desvantagens da polimerização em suspensão são detalhadas por Yuan *et al.* (1991) e Albright e Bild (1975). Brevemente, pode-se afirmar que a polimerização em suspensão apresenta as seguintes vantagens, quando comparada aos processos em massa, solução e emulsão:

- a. fácil remoção de calor e controle de temperatura;
- b. baixa viscosidade da fase dispersa;
- c. baixos níveis de impurezas no produto polimérico se comparado com sistemas em emulsões;
- d. baixos custos de separação se comparado com sistemas em emulsões;

e. produto final na forma particulada.

Como desvantagens pode-se apontar:

- a. baixa produtividade para o mesmo volume do reator, se comparado com os sistemas em massa;
- b. problemas de tratamento de efluentes, pois a água do meio contínuo precisa ser disposta de maneira correta;
- c. adesão do polímero nas paredes do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies internas;
- d. dificuldade de se manter a produção de copolímeros homogêneos durante a batelada.

O maior desafio encontrado na operação de plantas de polimerização em suspensão é o controle da distribuição do tamanho final das partículas de polímero. O tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas dependem, além do tipo de monômero, do tipo e concentração de agente estabilizante e condições de agitação durante a reação. Estas variáveis estão relacionadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros importantes para o controle da distribuição do tamanho de partículas (Yuan *et al.*, 1991).

<b>Fatores geométricos</b>	<b>Variáveis</b>
Reator	tipo, tamanho, razão altura/diâmetro
Agitador	tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator
Chicanas	reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas
<b>Parâmetros Operacionais</b>	<b>Característica afetada</b>
processo batelada ou contínuo	distribuição e tamanho médio
freqüência de agitação	estabilidade, taxas de quebramento e coalescência
fração volumétrica de monômero	estabilidade, tensão interfacial, cinética da reação
temperatura do meio reacional	distribuição de tamanhos, tamanho médio, porosidade da partícula, estabilidade da suspensão, cinética da reação (em alguns sistemas), aglomerações nas paredes do reator e sistema de agitação
estabilizantes: tipo, concentração e tempo de adição - se orgânico: peso molecular, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes - se inorgânico: razão entre estabilizantes e surfactantes	estabilidade da suspensão e cinética da reação
eletrólitos: tipo e concentração	
íons metálicos: tipo e concentração	
<b>Características físicas</b>	
tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua	
densidade da fase dispersa e contínua	
viscosidade da fase dispersa e contínua	
pH	

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, então os fatores remanescentes para o controle da distribuição do tamanho das partículas são a intensidade de agitação, tipo, tempo de adição e concentração de estabilizante.

Apesar de o processo de polimerização em suspensão ter sido extensivamente estudado ao longo dos últimos 50 anos, a situação atual é que seu entendimento é ainda limitado e muito conhecimento empírico é empregado no desenvolvimento de novos materiais e nos procedimentos de ampliação de escala (*scale-up*). Os aspectos da polimerização em suspensão que ainda não foram totalmente esclarecidos são, notavelmente, a variação do comportamento reológico da massa reacional durante a polimerização, a não-homogeneidade da dissipação de energia ao longo do reator e sua relação com a cinética de polimerização e com os fenômenos de quebramento e coalescência (Vivaldo-Lima *et al.*, 1997).



### 3.1.2. Mecanismos de Formação de Gotas em Sistemas em Suspensão

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

Numa polimerização em suspensão, o quebramento e a coalescência das gotas dispersas do monômero ocorrem simultaneamente devido às condições de turbulência existentes. A estabilidade das gotas formadas bem como o tamanho das gotas dependem de uma série de fatores, que influenciam de alguma forma as taxas de quebramento e coalescência do sistema (Yuan *et al.*, 1991). Com o avanço da polimerização, a viscosidade das gotas de monômero-polímero aumenta em muitas vezes, ou seja, o comportamento das gotas não é o mesmo durante a reação. Esse fato transforma em um problema complexo quaisquer análises quantitativas numa polimerização em suspensão (Hashim e Brooks, 2002).

O processo de formação de uma suspensão convencional pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio, um ou mais monômeros relativamente insolúveis em água, contendo iniciadores solúveis na fase monomérica, como peróxidos ou azo-compostos, são dispersos na fase aquosa contínua pela combinação de forte agitação e adição de agentes de suspensão ou estabilizantes. À medida que a reação avança, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade até alcançarem o estágio em que atingem a forma de partículas sólidas de polímero. Este ponto é conhecido como Ponto de Identificação da Partícula (PIP), onde não ocorre mais quebramento nem coalescência, Yuan *et al.* (1991), Bishop (1971), Odian (1991), Vivaldo-Lima *et al.* (1997).

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

- a. dispersões estáveis, onde não ocorre coalescência mesmo na ausência de agitação;
- b. dispersões instáveis, que são completamente comprometidas na ausência de agitação e, com agitação, há a formação de um equilíbrio dinâmico entre quebramento e coalescência.
- c. dispersões estabilizadas pela turbulência, na qual um colóide protetor deve ser adicionado para prevenir a coalescência e estabilizar as gotas numa certa agitação.

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

### 3.1.2.1. Fenômenos de Quebramento

Numa suspensão, se a agitação for mantida por um tempo suficientemente longo, um equilíbrio dinâmico entre quebramento e coalescência se estabelece. O tamanho médio das gotas no equilíbrio depende, entre outros fatores, das condições de agitação, que afetam a dispersão de muitas maneiras. Assim, gotas se quebram nas regiões de altas tensões de cisalhamento perto do agitador; gotas se quebram devido a variações de pressão ao longo da superfície da gota; e a coalescência pode ser acelerada ou desacelerada pelo fluxo turbulento.

Shinnar (1961) e Church e Shinnar (1961) aplicam o conceito de isotropia local para explicar os fenômenos que resultam em quebramento das gotas da fase dispersa. Segundo tal conceito, se o fluxo do sistema for turbulento o suficiente para garantir um valor alto para o número de Reynolds, as propriedades estatísticas do fluxo num pequeno volume de líquido serão independentes das propriedades do fluxo principal do sistema. Isso delinea duas escalas distintas de turbulência, macroscópica e microscópica, cada uma composta por frentes de turbulência de escalas diferentes. A energia cinética vinda do agitador é transferida para a escala macroscópica de turbulência e, então, para a escala microscópica, onde é dissipada. Considerando  $Re$  como o número de Reynolds,  $L$  como a escala do fluxo principal e  $\eta$  como a escala do fluxo onde ocorre a dissipação da energia cinética na forma de calor, então as condições para se assumir a isotropia local podem ser definidas como nas Equações (3.1) e (3.2):

$$Re \rightarrow \infty; \quad (3.1)$$

$$L \gg \eta \quad (3.2)$$

Ambas as condições são frequentemente satisfeitas no caso de reatores do tipo tanque agitado. Valores para o número de Reynolds da ordem de  $10^5$  são comuns.  $L$  pode ser dado, aproximadamente pela largura da frente de fluido ejetada pelo agitador. Para água e uma demanda de energia de 0,01 hp/galão, o valor médio de  $\eta$  é da ordem de 25 micrômetros. Então, para um agitador com lâminas de 5 centímetros,  $\frac{L}{\eta}$  é

---

aproximadamente 2000, valor grande o suficiente para que se possa assumir a isotropia local.

De acordo com a isotropia local, a informação direcional do fluxo se perde, ou seja, o fluxo em microescala tem características isotrópicas, a despeito de o fluxo em macroescala ser essencialmente não-isotrópico. Mais, a única informação transferida do fluxo em macroescala para o fluxo em microescala é a quantidade de energia cinética a ser dissipada. Considere-se o caso em que pequenas gotas encontram-se dispersas num líquido e que a turbulência numa pequena porção do sistema possa ser considerado isotrópico. Uma gota contida nessa pequena porção do sistema estará sujeita, então, a flutuações de velocidade (isotrópica) e a forças de cisalhamento viscoso. Nesse caso, a gota irá oscilar em torno de sua forma esférica e, se essas deformações forem grandes o suficiente, a gota pode se romper e se quebrar em diversos fragmentos. Para que o quebraamento ocorra, a energia cinética envolvida nessas oscilações deve ser maior que o ganho em energia superficial decorrente do quebraamento.

Villalobos (1989) divide os fenômenos de quebraamento em dois grupos dependendo da região do fluxo principal em que eles ocorrem. Assim, os mecanismos de quebraamento que ocorrem na região do agitador devem ser diferentes daqueles em regiões longe do agitador. Os métodos clássicos usados para explicar e prever tamanhos de partículas em sistemas agitados tratam dos valores médios de diâmetros das partículas, como o diâmetro de Sauter,  $d_{32}$ , sem levar em conta que a distribuição de tamanhos deve variar ao longo do reator. Essa variação espacial deve-se às características não isotrópicas do fluxo macroscópico, já que a turbulência perto do agitador pode apresentar valores muito maiores que no fundo ou no topo do reator. O resultado é que o quebraamento das gotas ocorre principalmente perto do impelidor e, então, as gotas são dispersas por todo o reator. Não-homogeneidades ocorrem se a circulação no tanque for mais lenta que as taxas de quebraamento e de coalescência (Alopaeus *et al.*, 1999).

### **3.1.2.2.Fenômenos de Coalescência**

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

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

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

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

Chatzi & Kiparissides (1994) estudaram a distribuição dos tamanhos das gotas do cloreto de n-butila disperso em água, com fração volumétrica de 0,5 e estabilizado com diversos tipos de PVA e diferentes condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que, mantendo-se a concentração de estabilizante constante, 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, sendo que este quebramento não ocorre em uma única etapa, mas aos poucos, causando a erosão da gota.

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

Zerfa e Brooks (1996.a, b) assumiram que existe um diâmetro máximo,  $d_{m\acute{a}x}$ , acima do qual não existem gotas estáveis (controle pelo quebramento) e um diâmetro mínimo,  $d_{m\acute{i}n}$ , 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 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. O crescimento das gotas é menos pronunciado para altas frequências de agitação pois esta afeta a dispersão aumentando o volume da região de quebra e, conseqüentemente, diminuindo a região de coalescência.

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

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

reação 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, sendo que para frações de 0,5, a forma bimodal pode ser observada desde o início da reação, enquanto que para frações volumétricas de 0,1, esta só ocorre a partir de viscosidade acima de 50 cp. Bimodalidades também foram observadas em situações em que ocorreram aglomerações. Em relação 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 rompe devido à sua deformação, causada pela turbulência do meio.

Chatzi *et al.* (1991.a, b) utilizaram técnicas de difração a laser para obter a distribuição de tamanho transiente de sistemas dispersos em tanques agitados. Esta técnica permite medidas rápidas com pouca instrumentação e erros menores que os obtidos com técnicas fotográficas. O sistema estudado era constituído de estireno (1%) disperso em água e estabilizado com 0,1 g/L de PVA. Os resultados mostraram que a distribuição assume formas bimodais num pequeno intervalo de operação. Acréscimos na 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. A 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 excedem um valor crítico, o que é característico em situações de alta frequência de agitação. Em condições turbulentas moderadas, a coalescência ocorre pela drenagem do filme protetor que envolve as duas gotas em contato. Conseqüentemente, um sistema onde a coalescência

ocorre pela drenagem do filme, o tempo requerido para que isto aconteça é muito maior que o requerido para o quebraamento da gota.

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

#### 3.1.4. Iniciadores

Existem diversas maneiras de se iniciar uma reação de polimerização. No caso da polimerização do estireno, a técnica mais popular é a utilização de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azocompostos que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos. O uso de iniciadores químicos para a polimerização via radicais livres tem sido extensivamente documentado em literatura, onde se destacam os trabalhos de Prisyazhnyuk e Ivanchev (1970), O'Driscoll e Bevington (1985), Villalobos *et al.* (1991), Yoon e Choi (1992), Munzer e Trommsdorff (1977) e Cavin *et al.* (2000).

O peróxido de benzoíla é um dos peróxidos mais utilizados nas reações de polimerização do estireno. A Figura 3.1 mostra a reação de decomposição do peróxido de benzoíla em radicais livres, que irão iniciar as cadeias poliméricas.

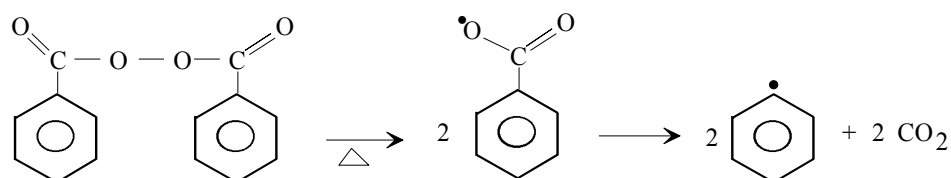


Figura 3.1: Reação de decomposição do peróxido de benzoíla.



Destes radicais, nem todos iniciam uma cadeia, pois numerosas reações paralelas podem ocorrer antes que isto aconteça. Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência,  $f$ , conforme Seção 2.3.2.1.

Iniciadores comuns relatados para produção de poliestireno são o peróxido de benzoíla, BPO, o peróxido de terc-butíla, PTB, o 2-2'-azobisisobutironitrila, AIBN, o azobismetilisobutirato, AIBME, o 2,2',4,4'-tetrametil-2,2'-azovaleronitrila, AVN e o peróxido de dilauroíla, LPO.

### 3.2. Produção e Expansão do EPS Convencional

O poliestireno é produzido em suspensão com, basicamente, duas finalidades: obtenção de poliestireno expansível (EPS) e do 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 descartáveis, peças e acessórios de automóveis e na indústria eletro-eletrônica. Ambos podem ser fabricados no mesmo tipo de reator, um tanque agitado dotado ou não de chicanas internas e operando em batelada. O fluxograma básico do processo é mostrado na Figura 3.2.

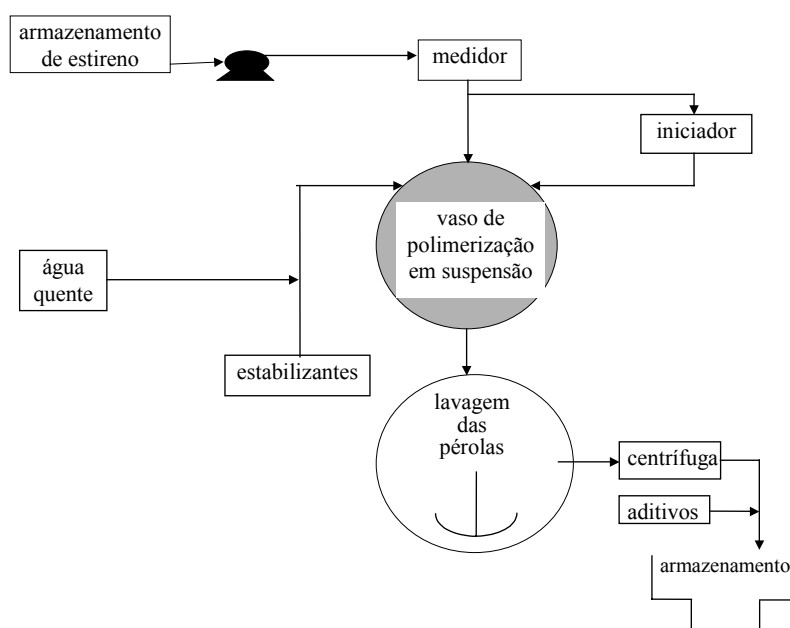


Figura 3.2: Fluxograma do processo de polimerização do estireno em suspensão (Machado, 2000).

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. Conforme as propriedades 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 aditivação superficial, de acordo com a aplicação a que se destina e, então, são armazenadas. Se o objetivo é a produção de poliestireno para expansão, antes do resfriamento ocorre a injeção do agente de expansão no interior da suspensão e o reator é aquecido de 120 a 150°C. Após a etapa de impregnação, a descarga segue o procedimento descrito anteriormente. Bishop (1971) detalha os processos de polimerização do estireno.

O processo original de produção de EPS mudou muito pouco durante seus aproximadamente 60 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas (Villalobos, 1989).

O EPS convencional contém entre 7% e 10% de hidrocarbonetos orgânicos voláteis como agente de expansão, geralmente butano, hexano ou isômeros de pentano (o agente mais utilizado). Devido à solubilidade desses hidrocarbonetos no poliestireno eles se distribuem de forma uniforme por toda a matriz polimérica. O aquecimento das pérolas de EPS aumenta a pressão do pentano, forçando a expansão da matriz de poliestireno. A matriz polimérica encontra-se em uma forma altamente viscosa, pois a  $T_g$  do poliestireno se situa aproximadamente em 100°C (Billmeyer, 1984).

A expansão tem como resultado a formação de uma estrutura celular poliédrica fechada e irregular; a distribuição de tamanhos é regulada entre 50 e 750 micrômetros pelo tempo de expansão e pelo uso de agentes de nucleação, geralmente oligômeros olefinicos dissolvidos na matriz de poliestireno. Industrialmente, utiliza-se exclusivamente vapor saturado como meio de aquecimento para a expansão do EPS, que fornece uma grande quantidade de calor latente à temperatura constante.

### **3.3. Produção e Expansão do Poliestireno Expansível Utilizando Agentes de Expansão Alternativos**

Berghmans (2000), desenvolveu 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. Para auxiliar a dispersão e fixação da água no interior das partículas de EPS, de forma homogênea e finamente distribuída, utilizou-se entre 3,0 e 7,5% em massa, de um polímero polar com elevada capacidade de absorção de água como poli(ácido acrílico), polietileno glicol, poli(álcool vinílico), poli(acetato de vinila) ou poli(pirrolidona vinílica). O polímero absorvente, finamente dividido, foi misturado ao monômero de estireno e ao iniciador, formando uma dispersão. Em seguida a mistura foi aquecida e a polimerização 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 mistura pré-polimerizada, fixando-se de forma bem distribuída e homogênea por toda a massa. Após a conversão desejada, a massa pré-polimerizada foi suspensa em um meio aquoso contendo surfactantes adequados. Daí em diante o processo de polimerização prossegue em suspensão até a conversão desejada e durante esta fase a água do meio contínuo acaba difundindo para o interior da matriz de poliestireno e sendo absorvida pelo polímero absorvente. O resultado foi a formação de pequenas gotículas de água homogeneamente dispersas no interior das pérolas de poliestireno obtidas. O material obtido, contudo, além de ainda fazer uso de hidrocarbonetos voláteis para promover a expansão, necessita de uma série de aditivos que podem aumentar o custo do processo e interferir nas propriedades finais das peças moldadas.

Wittenberg *et al* (1992) desenvolveu um processo para produção de EPS contendo de 0,3% a 1,5% em massa de água dispersa na matriz polimérica e de 1% a 5% em massa da tradicional mistura de hidrocarbonetos voláteis como agente de expansão. Além destes agentes, o EPS continha ainda entre 0,05 e 0,2% em massa de um polímero com capacidade de absorção de água entre 20 e 80 gramas de água/grama de polímero seco. A maneira utilizada para se adicionar o polímero absorvente à matriz de poliestireno consistiu em incorporá-lo na forma de pó, com granulometria entre 1 e 50  $\mu\text{m}$ , uniformemente por toda a matriz. Dessa forma a água incorporada é absorvida e impedida de difundir-se para fora. 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 a 62% em massa de grupos carboxílicos com neutralização entre 50 e 100%. Exemplos destes polímeros são o poli (ácido acrílico), poli (ácido metacrílico). O material obtido por esse processo possui densidade entre 0,01 e 0,1 g/cm<sup>3</sup> sendo obtido a partir de partículas sólidas com diâmetro entre 0,4 e 3,0 mm. O EPS é composto de poliestireno e 80% ou mais de copolímeros de estireno, sendo que 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 acolchoamento.

Crevecoeur (2000) propôs um processo para produção do EPS utilizando apenas água como agente de expansão, chamado por ele de WEPS (water expandable polystyrene), eliminando o uso de hidrocarbonetos voláteis. Boas características de expansão e moldagem foram conseguidas com as partículas poliméricas contendo entre 3 e 15% em massa de água distribuída homogeneamente por todo o interior, na forma de pequenas gotículas. O autor promoveu uma emulsão da água (agente de expansão) na matriz polimérica durante uma fase de polimerização em massa. Essa massa viscosa pré-polimerizada foi então suspensa em meio aquoso contendo os estabilizantes adequados e a reação prosseguiu até a conversão final. O emulsificante utilizado é do tipo que promove preferencialmente emulsão do tipo água em óleo e bons resultados foram obtidos com o sal metálico do ácido bis(2-etilhexil)-sulfosuccínico. A massa pré-polimerizada, contendo a água-agente de expansão emulsificada, foi preparada de diversas formas. Uma delas consistiu em agitar uma mistura da água, de emulsificante, monômero e iniciador, formando uma emulsão que é então aquecida e pré-polimerizada em massa. Outra forma foi a pré-polimerização do monômero junto do iniciador, adicionando-se a água e o surfactante na matriz polimérica viscosa. A terceira maneira consistiu 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 foi preparado *in-situ* na presença de água; o monômero de estireno e o iniciador foram adicionados a eles e a mistura foi, então, pré-polimerizada. Em todos os casos a pré-polimerização foi conduzida até uma conversão entre 20% e 70% do monômero de estireno. Acima de 70% de

---

conversão na pré-polimerização a massa viscosa mostrou-se difícil de suspender no meio aquoso.

Neves (2002) utilizou a técnica de polimerização em semi-suspensão para obter partículas de poliestireno expansível que continham apenas água como agente de expansão. A reação de polimerização foi dividida em duas etapas: a primeira foi conduzida em massa na presença de um surfactante e de uma fase aquosa emulsificada. Com o andamento da conversão, a massa reacional teve sua viscosidade aumentada e as gotas de água foram aprisionadas. Quando a conversão atingiu o nível desejado, a segunda etapa da reação teve início: água destilada foi adicionada e uma suspensão da massa pré-polimerizada em água foi estabelecida com o auxílio de agentes estabilizantes e de agitação. A polimerização foi conduzida até o ponto em que as partículas estivessem identificadas. As características de interesse do polímero produzido foram a distribuição do tamanho das partículas, DTP, e a forma com que a água se mantinha incorporada nas pérolas formadas. Para o estudo da morfologia imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas, através das quais foram avaliadas as gotículas do agente de expansão incorporado. A DTP foi determinada por peneiramento sendo determinados o diâmetro médio e a dispersão dos valores de diâmetros. O autor avaliou a influência de parâmetros como a agitação, uso de impelidores de diferentes geometrias, tipo de surfactante, o tempo em que a suspensão é formada e o tempo em que o agente estabilizante foi adicionado à suspensão. Os impelidores testados foram do tipo hélice tripla e tipo turbina. Os surfactantes utilizados foram o dodecil sulfato de sódio, o dodecil sulfonato de sódio e o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio. O uso do impelidor tipo turbina levou à obtenção de gotas de agente de expansão menores que no caso do impelidor tipo hélice tripla, porém obteve-se partículas do polímero com diâmetros abaixo do valor desejado. Os surfactantes usados se mostraram eficientes na formação da emulsão inversa sendo o de melhor desempenho o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio.

Crevecoeur (1997) realizou um estudo das características de expansão do poliestireno expansível que utiliza apenas água como agente de expansão. Segundo o autor, a expansão do WEPS dá origem a uma estrutura celular semelhante à observada para o EPS.

O elevado ponto de ebulição da água a pressão atmosférica faz como que o processo de expansão do WEPS necessite de temperaturas mais altas que no caso do EPS convencional. Outro ponto quanto ao uso da água como agente de expansão para o poliestireno é a proximidade entre o ponto de ebulição da água e a  $T_g$  do poliestireno. Isto aumenta o risco de colapso das células e, conseqüentemente, da peça expandida como um todo durante o seu resfriamento.

O autor descreve alguns fatores e características físico-químicas que interferem diretamente o comportamento da expansão, porém dois fenômenos são apontados como sendo os principais responsáveis pela restrição na máxima expansão conseguida. Um deles é a elevada difusão da água pelo interior da matriz polimérica, o outro é a formação de canais pelo interior da matriz polimérica durante a expansão, originados pela ruptura e interconexão das células formadas. Os dois fenômenos têm a mesma conseqüência, pois em ambos os casos a água ou seu vapor escapa para fora das partículas poliméricas, reduzindo a máxima expansão atingida.

### 3.4. Emulsões

A incorporação da água na matriz polimérica é o que torna possível a produção do EPS usando água como agente de expansão. Um modo de promover a incorporação é da água na forma de gotas é formar uma emulsão desta ma fase do monômero. Assim, obtém-se um sistema heterogêneo onde o monômero constitui a fase contínua e a água constitui a fase. As dimensões das gotas incorporadas e sua distribuição ao longo da matriz devem ser influenciadas pela estabilidade da emulsão formada. Portanto o conhecimento dos fenômenos a que tais sistemas estão sujeitos se faz necessário.

#### 3.4.1. Introdução

Observa-se a tendência, no decorrer dos últimos anos, em classificar as emulsões de acordo com o tamanho das gotas da fase dispersa, separando-as em macroemulsões e microemulsões. A distinção mais importante, a despeito das dimensões das gotas, está no fato de que as microemulsões são termodinamicamente estáveis e, portanto, podem permanecer inalteradas por longos períodos de tempo (Binks, *et al.*, 2000; Becher, 2001). Pode-se perceber que o termo emulsão é usualmente utilizado para descrever as macroemulsões. A Tabela 3.2 sumariza as características das macro e microemulsões.

Tabela 3.2: Macroemulsões e microemulsões  
(Becher, 2001).

<b>Propriedades</b>	<b>Macroemulsões</b>	<b>Microemulsões</b>
<b>Componentes</b>	Óleo – água – surfactante(s)	Óleo – água – surfactante(s)
<b>Concentração de surfactante</b>	baixa	alta
<b>Estabilidade termodinâmica</b>	instável	estável
<b>Estabilidade quando estocada</b>	dependente da formulação	longos períodos de tempo

Via de regra, as emulsões envolvem uma fase aquosa, constituída por água ou uma solução aquosa, e uma fase insolúvel em água, geralmente hidrocarbonetos ou compostos apolares. 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. As emulsões w/o e o/w apresentam características diferentes quanto à capacidade de dissolução e quanto a suas propriedades de condutividade. A emulsão do tipo água em óleo é comumente referenciada como uma emulsão inversa. Um importante parâmetro na descrição de emulsões é a fração volumétrica da fase dispersa em relação à fase contínua (Tadros, 1984). Outro método de descrever a composição de uma emulsão é a razão água/óleo, WOR, que, apesar da aparente simplicidade de definição, torna-se ambígua pois não especifica se a relação utiliza valores mássicos ou volumétricos. De qualquer modo, ambos os parâmetros são intercambiáveis e matematicamente equivalentes (Becher, 2001).

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 se promover a dispersão. Uma vez cessada a agitação, as partículas tendem a se aproximar. O estágio seguinte à aproximação e aglomeração das partículas é a coalescência, que diminui a área superficial e a energia do sistema (Tadros, 1984; Leal-Calderon e Poulin, 1999).

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. 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 (Renken & Hunkeler, 1999).

### **3.4.2. Processos de Separação de Fases numa Emulsão**

Emulsões são geralmente instáveis termodinamicamente em relação ao estado em que as duas fases estão em contato e completamente separadas. O rearranjo das emulsões

de um estado disperso para um estado em que as fases estão separadas acontece com uma diminuição da área interfacial, o que torna o rearranjo favorável energeticamente.

A Figura 3.3 ilustra os principais mecanismos de instabilidade de uma emulsão: floculação, coalescência, formação de creme e o fenômeno chamado Ostwald *ripening*. Todos esses mecanismos conduzem aos mesmos resultados: coalescência total e quebra da emulsão (Taylor, 1998).

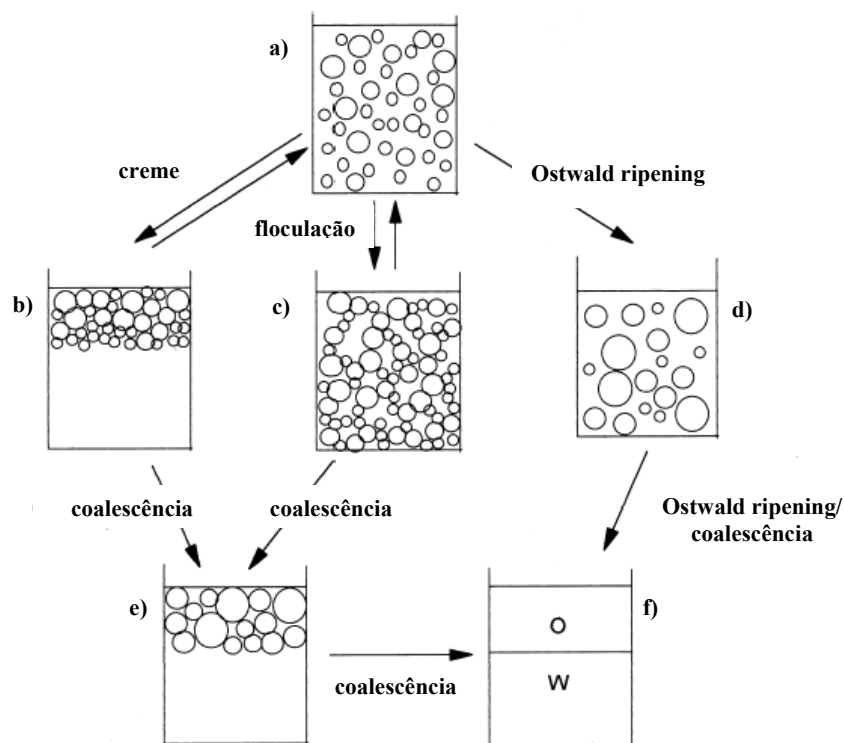


Figura 3.3: Processos de instabilidade de uma emulsão (Taylor, 1998).

A floculação trata-se de um processo de agregação. Floculação acontece quando a força resultante de atração entre as gotas é grande o bastante para sobrepujar a agitação térmica. Apesar de as gotas serem mantidas juntas, elas não se encontram em contato direto. Em geral, a floculação pode ser revertida pelo fornecimento de energia.

Quando a camada que separa as gotas desaparece, ocorre contato entre elas e seus conteúdos fluem juntos para formar uma única gota maior. Esse processo é conhecido como coalescência. A taxa de coalescência é dependente da taxa de encontro entre as gotas e das suas propriedades superficiais.

---

A formação de creme ocorre quando a diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa é acentuada. Pela influência da gravidade, a separação acontece com a fase mais densa se concentrando no fundo e a menos densa se concentrando no topo da emulsão.

No processo de Ostwald *ripening* o líquido da fase dispersa é transportado das gotas de menor diâmetros para as de maior diâmetro por difusão. A força motriz do Ostwald *ripening* é a diminuição da energia interfacial do sistema, já que gotas maiores têm uma razão área-volume menor e, portanto, menor energia interfacial que as gotas menores. Contudo, é necessário que a fase dispersa tenha certa solubilidade na fase contínua. Isto faz com que o número de partículas diminua e a granulometria da dispersão aumente.

O estado de equilíbrio, mostrado na Figura 3.3(f) representa a completa separação das duas fases e é chamado quebra da emulsão, que pode levar de alguns minutos até vários anos para acontecer. A transição do estado inicial, Figura 3.3(a), até o estado final, Figura 3.3(f), procede através de um dos mecanismos mostrados nas Figura 3.3(b) a (e). Contudo, na prática uma intrincada rede de inter-relações existe entre os mecanismos de instabilidade. Geralmente todos acontecem antes da quebra da emulsão e, ainda, a presença de um deles modifica a taxa de ocorrência dos outros.

A estabilidade de uma emulsão pode ser melhor entendida considerando as forças de interação entre as gotas emulsificadas.

### **3.4.3. Interações entre Gotas**

As forças de atração decorrem principalmente das forças de van der Waals, que surge das flutuações momentâneas das cargas elétricas numa molécula que passa a atrair outras moléculas ao seu redor. Uma atração similar acontece entre gotas adjacentes e o potencial resultante decresce com o inverso do quadrado da distância entre as gotas. As forças de repulsão mais importantes nesses sistemas são repulsões eletrostáticas, já que as gotas são geralmente carregadas num maior ou menor grau e atraem contra-íons formando uma camada elétrica difusa ao redor de cada gota (Binks, 1998).

As curvas de potencial eletrostático, de atração de van der Waals bem como a curva da força resultante estão descritas na Figura 3.4.

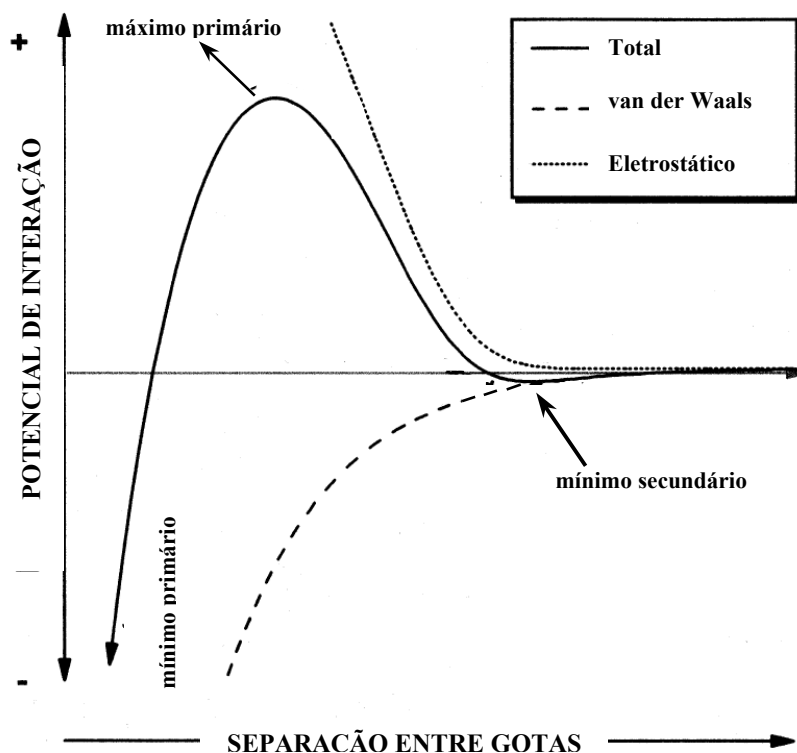


Figura 3.4: Interações entre gotas numa emulsão em função da separação entre elas Binks (1998).

O potencial total, obtido pela soma dos potenciais de atração e repulsão pode ser interpretado da seguinte forma.

Para baixas separações, o potencial total é dominado pelas forças de van der Waals formando um potencial de atração chamado *mínimo primário*. Movendo-se para separações maiores, a curva atinge o *máximo primário*, o ponto mais alto da curva onde o potencial de repulsão domina. Continuando para separações maiores, a curva cai cruzando o eixo das abscissas formando uma segunda região de atração chamada *mínimo secundário*. Ele se forma porque, apesar das forças de van der Waals serem fracas a longas distâncias, elas tem alcance maior que as forças eletrostáticas. Finalmente, a curva encontra o eixo das abscissas e ambos os potenciais tendem a zero.

---

A situação resultante do encontro de duas gotas pode então ser definido com base na energia cinética da gota,  $KT$  (onde  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta) e no potencial total de interação.

Uma situação de sistema estável ocorre quando a profundidade do mínimo secundário for pequena comparada com  $KT$  e o máximo primário é grande comparado com  $KT$ . A energia cinética é perdida enquanto a gota “sobe” o máximo primário, sendo armazenada como energia potencial. Como  $KT$  é menor que o máximo primário, as gotas se afastam enquanto restauram sua energia cinética inicial.

Numa situação onde ocorre o fenômeno de coalescência,  $KT$  é muito maior que o máximo primário, então a gota ultrapassa esse obstáculo, é acelerada em direção ao mínimo primário e entram em contato. Então, as gotas são mantidas juntas pelas forças de van der Waals, que são fortes e tornam o processo essencialmente irreversível. Nesse ponto as gotas coalescem.

A floculação ocorre quando o máximo primário é grande o suficiente em relação a  $KT$  prevenindo a coalescência, mas o mínimo secundário agora é significativo (da ordem de  $KT$ ). A gota passa pelo mínimo secundário mas não pode sobrepujar o máximo primário. Após subir o máximo primário, a gota é repelida mas não pode escapar do mínimo secundário devido a perdas de energia por fricção. A gota fica, então, “presa” no mínimo secundário. Nota-se que essa situação é distinta daquela onde ocorre coalescência, já que as gotas não chegam a entrar em contato.

#### **3.4.4. Surfactantes**

Surfactantes são substâncias que, em baixas concentrações, têm a capacidade de serem absorvidas na interface de dispersões líquidas, reduzindo a tensão interfacial. A absorção na interface dos líquidos é consequência da estrutura molecular dos surfactantes. Suas moléculas são constituídas 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 com a fase orgânica. A parte polar hidrofílica é chamada cabeça e a parte não-polar lipofílica é chamada rabo do surfactante (Tadros,

---

1984). Quando da adição de um surfactante num sistema bifásico, suas moléculas tendem a se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre seu grupo apolar e a fase aquosa. Com isso, seus grupos polares voltam-se para a fase aquosa e os grupos apolares voltam-se para a fase óleo. O resultado é a diminuição na tensão superficial da água, pois provoca um desarranjo de sua superfície.

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 (*hidrofile-lipofile balance*), introduzido por Griffin em 1949. 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. Valores adequados de HLB para emulsões inversas situam-se entre 4 e 6 (Tadros, 1984). 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 (Renken e Hunkeler, 1999).

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 parte lipofílica volta-se para a fase contínua, onde exerce a função de barreira estérica contra a coalescência das partículas. Além disso, surfactantes com cadeias lipofílicas curtas têm se mostrado menos eficientes em evitar a floculação em emulsões principalmente do tipo água-em-óleo (Leal-Calderon e Poulin, 1999).

### **3.4.5. Estratégias para Estabilidade de Emulsões**

A complexa interdependência entre os mecanismos que levam a instabilidade de uma emulsão torna a previsão do tempo em que ela pode permanecer estável extremamente difícil. Quando se procura aumentar a instabilidade de uma emulsão é importante eliminar tantos mecanismos de instabilidade quanto possível. Binks (1998) e Becher (2001) discutem formas de se aumentar a estabilidade de sistemas em emulsão.

### 3.4.5.1.Redução do Tamanho das Gotas

Uma estratégia para reduzir a formação de creme é a redução do diâmetro das gotas. Para gotas isoladas, a lei de Stokes mostra que a velocidade de formação de creme,  $U_s$ , pode ser descrita pela Equação (3.3).

$$U_s = \frac{\Delta\rho d^2 g}{18\eta} \quad (3.3)$$

onde  $\Delta\rho$  é diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua,  $g$  é a aceleração da gravidade, e  $\eta$  é a viscosidade do meio contínuo. De acordo com a lei de Stokes a taxa de formação de creme aumenta com o quadrado do diâmetro das gotas. Além disso, com tamanho reduzido o suficiente, o movimento difusional pode manter as gotas em suspensão a despeito da diferença de densidade.

### 3.4.5.2.Aumento da Viscosidade da Fase Contínua

Um método muito difundido de se evitar a formação de creme é o aumento da viscosidade da fase contínua, até que a velocidade de formação de creme,  $U_s$ , torne-se negligenciável.

### 3.4.5.3.Adição de Surfactantes

Como os sistemas emulsificados possuem grande tensão interfacial, deduz-se que qualquer redução na tensão interfacial deve reduzir a força motriz que conduz à instabilidade. Isso pode ser conseguido pela adição de agentes com ação superficial, ou surfactantes. Contudo, o papel dos surfactantes é ainda mais importante e um dos principais propósitos da sua adição é reduzir a taxa de coalescência das gotas. O modo de ação dos tipos de surfactantes encontra-se descrito na Seção 3.4.4. A coalescência e a floculação estão fortemente inter-relacionados e dependem do encontro entre duas gotas. Como a floculação pode ser entendida como o contato prolongado das gotas, ela claramente age no

sentido de aumentar a taxa de coalescência. Então, uma maneira de dificultar a coalescência é evitar a floculação e isso pode ser conseguido tornando as gotas mutuamente repulsivas (pelo uso de surfactantes iônicos) ou fracamente atrativas (com forças de atração pequenas se comparadas com a movimentação térmica das gotas).

#### **3.4.5.4. Adição de Eletrólitos**

As emulsões do tipo água-em-óleo utilizando surfactantes iônicos têm sua estabilidade aumentada pela adição de eletrólitos à fase aquosa dispersa, principalmente se este for o mesmo íon liberado na dissociação da parte polar do surfactante. Como exemplo, se o surfactante possui um íon  $\text{Na}^+$  dissociável, a adição de  $\text{NaCl}$  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 gotículas com menor tamanho (Crevecoeur, 1997).



### **3.5. Poliestireno e Reciclagem**

A reciclagem do poliestireno vem sendo objeto de pesquisa em diversos países nas últimas duas décadas. Muitos deles são voltados para a obtenção de compostos de alto valor agregado ou para recuperação do próprio monômero. A reciclagem primária também é abordada como sendo uma alternativa para polímeros obtidos em suspensão.

#### **3.5.1. Introdução**

Segundo dados de CEMPRE (2003) e CEPIS (2003), normalmente a reciclagem é dividida em três classes: a reciclagem primária, a secundária e a terciária. Alguns autores ainda definem a recuperação de energia pela quebra das ligações moleculares como reciclagem quaternária. Porém, convém salientar que a recuperação de energia não é um método de reciclagem e, assim, não pode ser definida a existência de um tipo quaternário de reciclagem (Subramanian, 2000; CEPIS, 2003).

#### **3.5.2. Recuperação de Energia**

Como os materiais poliméricos têm, em geral, elevado poder calorífico, sua utilização como fonte de energia é considerada por muitos autores como uma alternativa possível de ser implementada. Através de incineração, as cadeias poliméricas são convertidas em seus produtos de combustão, mas como as reações são conduzidas na presença de oxigênio, a formação de compostos gasosos tóxicos torna-se um sério agravante e não pode ser desconsiderada (Kiran *et al.*, 2000).

### 3.5.3. Reciclagem Terciária

A reciclagem terciária consiste na transformação dos resíduos poliméricos em combustíveis e produtos, através de processos termoquímicos. Ao contrário do processo de incineração, a pirólise oferece a vantagem de gerar como produto hidrocarbonetos leves e outros compostos de valor na indústria petroquímica (Kaminsky, 1985). Ainda, a pirólise não necessita de aterros e gera menos gases tóxicos que na incineração pois acontece na ausência de oxigênio (Song e Hyun, 1999).

A reciclagem do poliestireno pós-consumo via pirólise tem sido extensivamente pesquisada bem como a cinética das reações de degradação térmica (Bouster *et al.*, 1980; Sousa Pessoa de Amorim *et al.*, 1981).

Bouster *et al.* (1989) avaliaram os produtos obtidos na pirólise do poliestireno de pesos moleculares entre 2200 e 600000 g/gmol e polidispersividade entre 1,05 e 1,06 em temperaturas entre 550°C e 975°C. Para um dado peso molecular, a quantidade de estireno máxima produzida, 79%, foi conseguida em 800°C. A quantidade de tolueno, benzeno e outros hidrocarbonetos leves aumenta com o aumento da temperatura como resultado do craqueamento do monômero e de outros compostos mais pesados. Para uma dada temperatura, a quantidade de estireno produzida aumenta com o peso molecular do poliestireno pirolisado mas torna-se constante para pesos moleculares acima de 50000 g/gmol. A formação de dímeros e trímeros aumenta com o aumento do peso molecular do poliestireno pirolisado.

A alta viscosidade e a baixa taxa de transferência de calor do poliestireno após a fusão encorajou tentativas de conduzir sua degradação em meio líquido, como exemplos em óleo mineral a 240 – 300°C (Madras *et al.*, 1997), e em solventes alifáticos, cíclicos e aromáticos a 350 – 450°C (Karaduman *et al.*, 2002). São gerados vários compostos, como metano, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, etil-benzeno, metil-etil-benzeno, 1-fenil-nafteno, 2-cicloexil-etil-benzeno com quantidades e quantidades variáveis de acordo com a temperatura e o solvente utilizado.

Reações de pirólise de poliestireno conduzidas em leitos fixo e fluidizado são reportadas em literatura. Liu *et al.* (2000) desenvolveram um leito fluidizado em escala laboratorial e obtiveram conversão máxima de 78,7% a 600°C e estireno com 99,6% de

---

pureza, após destilação a vácuo do produto de pirólise. Ide *et al.* (1984) degradaram termicamente poliestireno em um leito fixo utilizando catalisadores com o objetivo de produzir dímeros de estireno. Os principais compostos produzidos foram o  $\alpha$ -metilestireno, 1,3-difenil-2-buteno, o 1,3-difenil-1-buteno e o 1,3-difenil-butano e apenas 15% de dímeros de estireno em relação aos produtos finais obtidos.

Todavia, processos de degradação via pirólise existem quase exclusivamente em escala piloto ou semi-industrial, devido ao elevado custo operacional da técnica. Problemas com separação e purificação dos produtos obtidos também devem ser considerados, em virtude da diversidade de compostos gerados. Além disso, os solventes e catalisadores utilizados devem ser retirados ao final do processo de pirólise e reutilizados, acarretando em custos adicionais.

#### **3.5.4. Reciclagem Secundária**

A reciclagem secundária, também chamada de reciclagem pós-consumo, como o próprio nome sugere é a transformação de produtos descartados após sua utilização. São materiais oriundos de lixões, sucatas, aterros de compostagem e de coletas seletivas. A disposição de maioria dos resíduos plásticos pós-consumo passa, atualmente, por aterros sanitários e, em alguns casos, pelo processo de incineração junto de outros resíduos sólidos (Duchin e Lange, 1998; Howell, 1992; Kaminsky, 1985).

As técnicas de reciclagem secundária apresentam uma série de problemas que podem tornar inviável seu uso em alguns casos. Os plásticos reciclados pós-consumo geralmente apresentam grandes quantidade e variedade de contaminantes que afetam as características do produto após a reciclagem. A heterogeneidade dos materiais que são processados por reciclagem secundária bem como a falta de espaço para disposição de materiais não-biodegradáveis se constituem em problemas que ainda não foram resolvidos (Forlin & Faria, 2002; Song e Hyun, 1999).

### **3.5.5. Reciclagem Primária**

Quando a reciclagem é feita antes que o produto chegue ao consumidor, ou seja, realizada pela própria indústria geradora, é chamada de reciclagem primária ou pré-consumo. Neste caso, o material a ser reciclado é proveniente de produtos fora de especificação, aparas dos moldes, peças defeituosas, entre outros.

Segundo Forlin & Faria (2002), os resíduos provenientes do processo de produção industrial caracterizam-se por maior uniformidade quanto ao tipo de material e suas propriedades. Assim, a não contaminação por resíduos e a natureza homogênea das frações fazem com que estes resíduos tenham maior valor agregado para a reciclagem que no caso da reciclagem secundária. Em geral, estes resíduos são convertidos novamente em matéria-prima para formar produtos de igual desempenho aos provenientes de resinas virgens.

No caso da produção de poliestireno expansível, partículas com diâmetros inferiores a 400 micrômetros não possuem aplicação direta, necessitando de reprocessamento para que possam ser utilizadas (Mascioli, 2001). Pode-se considerar, então, que essa fração de partículas se constitui em material passível de ser reciclado via reciclagem primária.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo foi dividido de forma a, primeiramente, listar as informações sobre os reagentes que foram utilizados nos experimentos; descrever as unidades experimentais utilizadas na produção e pré-expansão do polímero detalhando tanto os equipamentos quanto os procedimentos de uso adotados; e, por fim, descrever as técnicas empregadas na caracterização do material.

### 4.1. Reagentes

O estireno foi fornecido pela Termotécnica Ltda, adquirido da Innova S.A., com um grau de pureza superior a 99,6%, e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm. O poliestireno convencional utilizado foi fornecido pela Termotécnica Ltda com peso molecular médio ponderal de 180000 g/gmol e tamanhos de partículas entre 1300 e 2500 micrômetros. O iniciador utilizado foi o peróxido de benzoíla, BPO, (75% de oxigênio ativo, tempo de meia-vida de uma hora a 92°C) fornecido pela Elf Atochem Chemicals, em qualidade *p. a.* Como agente estabilizante utilizou-se a poli(pirrolidona vinílica), PVP, K-90 com peso molecular médio ponderal de 360000 g/gmol, fornecido pela ISP Technologies INC.. Como meio contínuo utilizou-se água destilada. Cloreto de sódio, NaCl, em qualidade *p. a.*, fornecido pela Nuclear Química foi empregado no preparo do agente de expansão juntamente de água destilada. O agente reticulante foi fornecido pela Honeywell INC. O surfactante utilizado foi o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio, AOT, em solução de álcool etílico a 60% em massa. Todos os reagentes acima foram usados como recebido.

A Tabela 4.1 mostra a relação mássica entre os reagentes utilizados.

Tabela 4.1: Formulação mantida durante os experimentos.

Reagente	Quantidade utilizada (g)
Estireno	$X$
Água	$2,548X$
BPO	$3,883 \cdot 10^{-3} X$
AOT <sub>60%</sub>	$1,213 \cdot 10^{-2} X$
Solução aquosa NaCl a 0,9%	$2,184 \cdot 10^{-1} X$
PVP	$1,485 \cdot 10^{-2} X$
Poliestireno	$2,432 \cdot 10^{-1} X$
Agente reticulante	$1,000 \cdot 10^{-3} X$

## 4.2. Unidades Experimentais

As unidades utilizadas para a realização dos experimentos de produção e expansão do material em estudo estão alocados no Laboratório de Controle de Processos - LCP, no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 4.2.1. Unidade Experimental A

Os experimentos para obtenção do polímero foram realizados nessa unidade experimental, salvo quando indicação do contrário.

A unidade experimental utilizada para realização de grande parte dos experimentos para produção é constituída de: um reator piloto do tipo batelada encamisado e agitado, construído em vidro de borosilicato (FGG Equipamentos Científicos) com ausência de chicanas internas, volume total de um litro, diâmetro de 100 mm e bocais de alimentação e inspeção; um inversor de frequência da marca  $\mu$ line-WEG conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv, marca Eberle com possibilidade de taxas de agitação de 0 a 4000 rpm; um agitador com impelidor tipo hélice tripla; um tacômetro digital da marca TacoTron

modelo TD2004-C com sensor ótico; um banho termocriostático, um termopar do tipo J da marca Ecil, com referência eletrônica, conectado à um amplificador de sinal e a um conversor com display digital; um reservatório de nitrogênio gasoso.

A temperatura do meio reacional é controlada pelo banho termocriostático cuja temperatura é controlada por um controlador do tipo proporcional-integral-derivativo. A frequência de agitação é mantida pelo inversor de frequência no valor especificado com uma precisão de  $\pm 5$  rpm. A distância entre o impelidor do agitador e o fundo e a lateral do reator é de 20 mm e sua haste possui inclinação de  $20^\circ$  em relação à vertical. Nitrogênio gasoso é alimentado por um dos bocais de alimentação e controlado por meio de uma válvula manual; para evitar que o nitrogênio injetado no meio reacional arraste consigo vapores do monômero, utiliza-se um condensador conectado a um dos bocais do reator. Tanto o reator quanto os equipamentos auxiliares na produção do material estão esquematizados na Figura 4.1. Na Figura 4.2 pode-se observar o reator com mais detalhes.

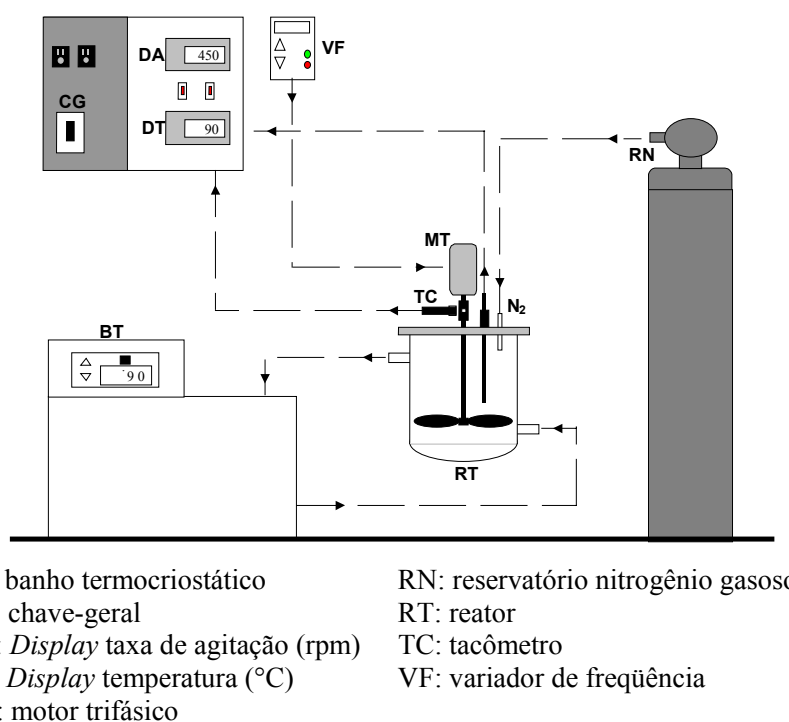


Figura 4.1: Equipamento para produção do material – Unidade experimental A.

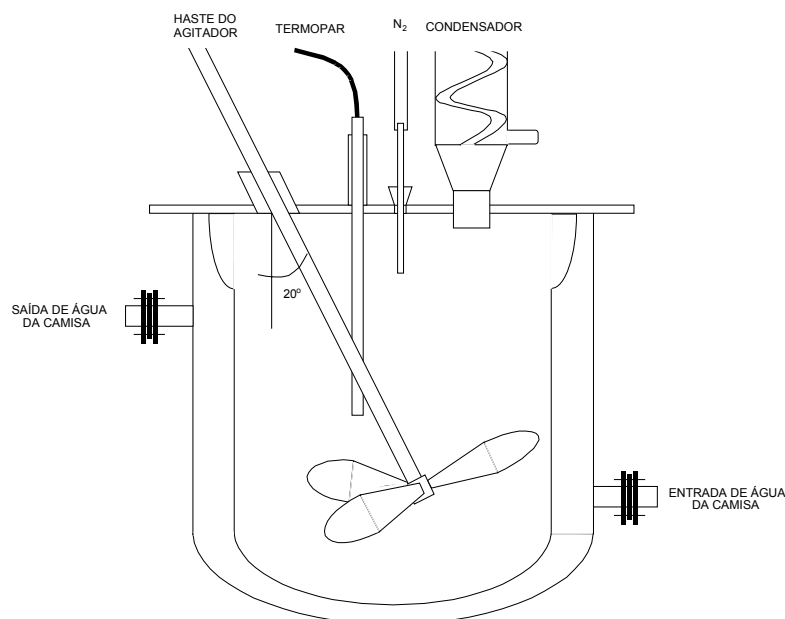


Figura 4.2: Detalhe do reator da Unidade experimental A.

#### 4.2.2. Unidade Experimental B

Uma segunda unidade experimental, de maior porte que a primeira, foi utilizada para obtenção do EPS com o objetivo avaliar o material frente à ampliação de escala de produção.

Fazem parte do sistema reacional: um reator encamisado em aço inox 316L marca Suprilab Ltda com capacidade de cinco litros e pressão máxima de  $15 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ ; um trocador de calor marca Alfa Laval a placas com correntes cruzadas; duas válvulas pneumáticas do tipo igual porcentagem ar-abre falha-fecha, da marca Badge Meter Inc.; um termopar do tipo J da marca Ecil; uma bomba centrífuga de  $\frac{1}{4}$  cv marca Schneider modelo 02.01; um reservatório de nitrogênio gasoso; sistema de agitação com um motor trifásico marca Eberle com saída reduzida em 1:5, um inversor de frequência da marca Siemens e um agitador do tipo turbina centrada que se estende até a base o equipamento.

Esta unidade possui um sistema remoto de controle de temperatura e frequência de agitação realizado através de microcomputador PC-Intel Pentium, uma placa de aquisição de dados AD/DA marca Data Translation modelo DT2812 e *software* para processamento



em tempo real desenvolvido no próprio laboratório. A Figura 4.3 mostra detalhes do reator da unidade experimental B.

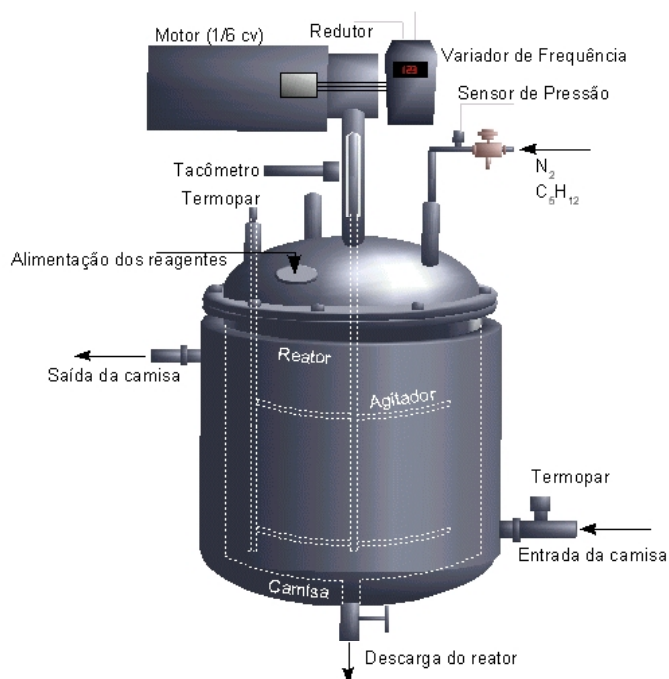


Figura 4.3: Equipamento para produção do material – Unidade experimental B (Mazzucco, 2001).

#### 4.2.3. Equipamento de Aspersão – Sistema de Aspersão Industrial

Trata-se aqui da descrição do sistema, mais precisamente do bico de aspersão, utilizado ao longo dos testes. Devido ao fato de o equipamento ser comum às duas unidades experimentais, este será detalhado separadamente.

Foi utilizado um bico de aspersão da marca Umicontrol modelo UM-10, em aço inox 316, com uma saída; a nebulização é feita na forma de cone com  $20^\circ$  de abertura. Ainda fazem parte do equipamento de aspersão uma bureta graduada com capacidade de 100 ml e um filtro regulador de pressão da marca Parker dotado de desumidificador. O ar comprimido é gerado por um compressor de ar com capacidade de  $12 \text{ kg/cm}^2$ .

A Figura 4.4(a) mostra um esquema do bico de aspersão e especifica suas dimensões (em milímetros) e a Figura 4.4(b) mostra o reservatório de líquido numa altura Y acima do equipamento.

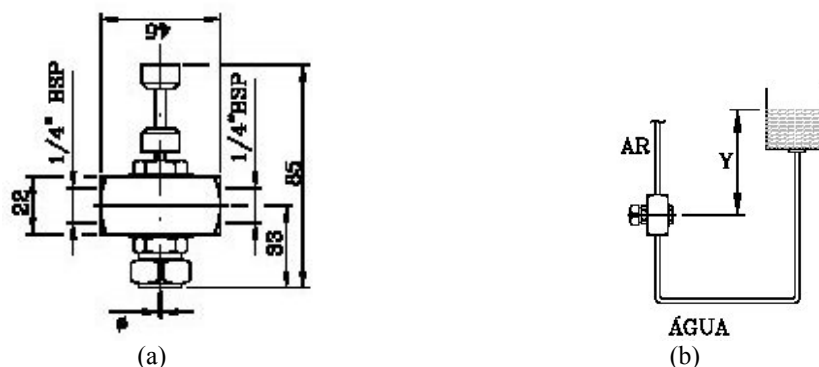


Figura 4.4: Esquema do bico de aspersão e suas dimensões em milímetros.

O sistema utiliza ar comprimido para promover a pulverização, e opera por gravidade: o reservatório de líquido é posicionado numa altura tal acima do bico e a pressão da coluna de água age contra a pressão de ar comprimido. Com uma pressão de ar de  $0,5 \text{ kg/cm}^2$  e o reservatório 20 centímetros acima, foi conseguida uma vazão de líquido de aproximadamente  $1 \text{ ml/min}$ .

Nos experimentos, a bureta com o agente de expansão foi posicionada na altura determinada acima do bocal do reator, onde o sistema aspersor foi conectado. Após a homogeneização da mistura estireno/poliestireno/surfactante a saída do reservatório foi aberta e a aspersão teve início. Quando a quantidade necessária foi aspergida, a saída foi fechada e o sistema foi desconectado do bocal do reator.

A Figura 4.5 mostra um esquema do sistema de aspersão adaptado sobre a tampa do reator na unidade experimental A.

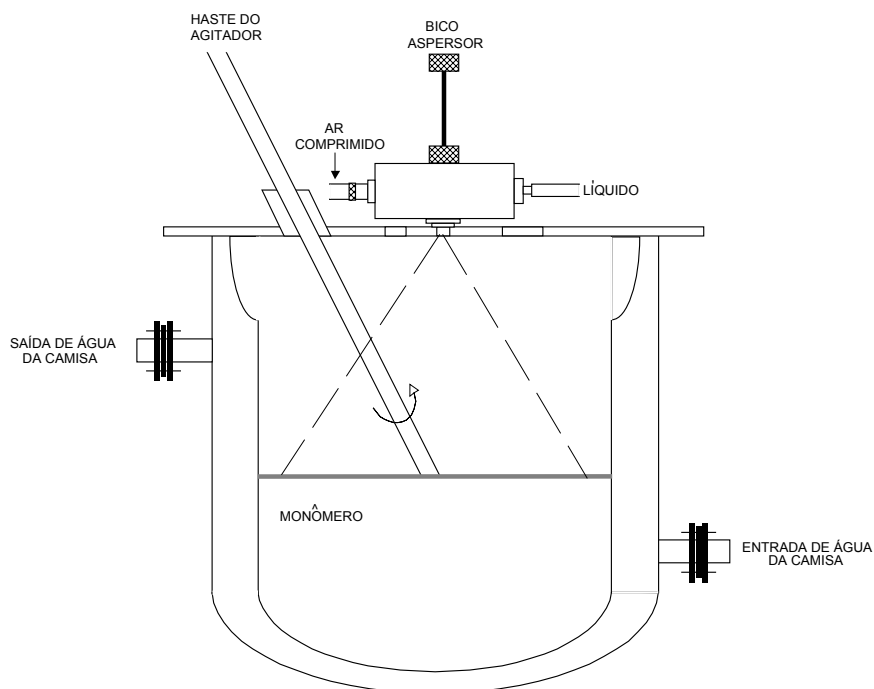


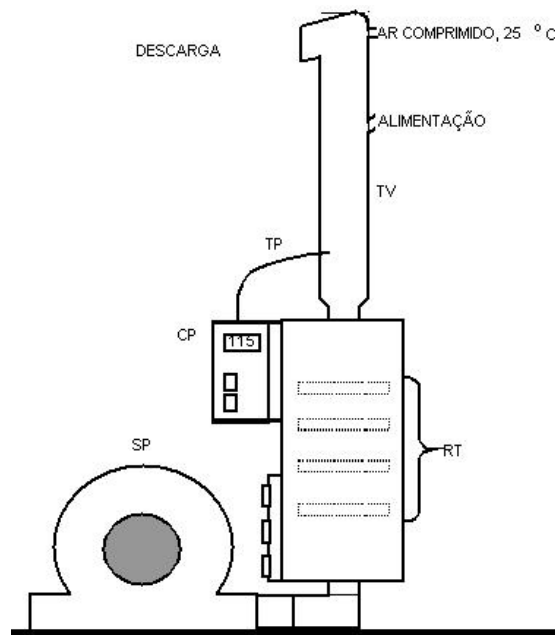
Figura 4.5: Esquema do bico aspersor adaptado sobre a tampa do reator.

#### 4.2.4. Sistema para Pré-expansão

Como é necessária mais energia para que o EPS com água seja expandido, fez-se necessária a construção de um equipamento de pré-expansão em bancada. O princípio de funcionamento dos pré-expansores industriais foi aplicado na construção do pré-expansor utilizado nos experimentos. Estritamente falando, a unidade construída para pré-expansão do material consistiu de: um soprador marca Ibram modelo VC28602 com vazão máxima de  $18 \text{ m}^3/\text{min}$ ; três resistências elétricas de  $800 \text{ W}$  cada; um controlador de temperatura proporcional marca Inova modelo INV14; duas linhas de ar comprimido; um anemômetro digital portátil marca Lutron; um termopar tipo J marca Ecil; um tubo feito de vidro com setenta centímetros de altura e sete centímetros de diâmetro interno. A Figura 4.6 mostra uma representação do equipamento de pré-expansão.

A função de um pré-expansor é fornecer energia na forma de calor às pérolas do poliestireno expansível de maneira uniforme e controlada. O soprador fornece ar na vazão necessária a um compartimento, que contém as resistências elétricas, e está conectado à parte inferior de um tudo de vidro. Este constitui o corpo do pré-expansor onde as pérolas

são carregadas e passam pelo processo de expansão. A temperatura na zona de expansão é controlada através do sistema composto pelo termopar e pelo controlador proporcional. A linha de ar comprimido serve para facilitar a retirada das partículas do equipamento e uma segunda, não mostrada no esquema, serve para promover o resfriamento rápido das pérolas após terem sido expandidas.



CP: Controlador proporcional  
SP: Soprador  
RT: Resistências elétricas

TP: Termopar  
TV: Tubo de vidro

Figura 4.6: Representação esquemática do equipamento pré-expansor.

### 4.3. Obtenção e Pré-expansão do Poliestireno Expansível

Apesar de os experimentos realizados possuírem características semelhantes, as metodologias de obtenção do polímero diferem entre si pela forma como a emulsão do agente de expansão no estireno, ou seja, a emulsão inversa, é formada. Tais metodologias foram adotadas devido às características próprias dos equipamentos de aspersão testados e à incapacidade de proceder à aspersão diretamente no reator para um dos tipos de aspersores testados. Os procedimentos adotados em cada uma das etapas do desenvolvimento do material são detalhados, juntamente com os resultados obtidos, na Seção 5.

Basicamente, os procedimentos de produção seguiram os seguintes passos: o estireno foi aquecido até a temperatura de 50°C. Foi adicionado o poliestireno convencional a fim de promover o aumento da viscosidade da fase monômero; a seguir foi adicionado o surfactante sob agitação. À parte, a água destilada usada como meio contínuo foi aquecida a 50°C e o agente de expansão foi preparado e carregado em um reservatório. Este consistiu de uma solução em água destilada a 0,9% em massa de cloreto de sódio, cuja função foi fornecer íons Na<sup>+</sup> à camada de contraíons do surfactante e assim aumentar sua eficiência. Após homogeneização da mistura estireno/poliestireno/surfactante, o agente de expansão foi aspergido sobre a mistura sob agitação e, em seguida, a suspensão foi formada pela adição do meio contínuo a 50°C e agitada a uma taxa constante. Os iniciadores foram adicionados em 55°C e o agente estabilizante da suspensão foi adicionado no tempo requerido. O sistema foi aquecido até 90°C e a temperatura foi mantida até que fossem alcançadas quatro horas de reação. O material foi descarregado do reator e as pérolas de poliestireno expansível foram lavadas, secas e passaram por separação granulométrica.

Na pré-expansão do material no pré-expansor piloto, a vazão de ar do soprador foi ajustada em 2,0 m/s enquanto o *set-point* do controlador de temperatura foi ajustado para a temperatura de 115°C e a alimentação de ar comprimido foi ligada a fim de manter uma vazão de 2,5 m/s. Após a estabilização da temperatura na zona de expansão, as pérolas foram alimentadas. Passados dez segundos, a vazão de ar do soprador foi aumentada de modo a arrastar as partículas pela saída superior do pré-expansor, levando-as a um recipiente onde as pérolas receberam ar comprimido aproximadamente a 25°C numa vazão de 2,5 m/s durante 15 segundos. As pérolas pré-expandidas foram então descarregadas.

#### **4.4. Caracterização do Poliestireno Expansível Produzido**

Algumas das técnicas de caracterização de polímeros de interesse especial para o caso do poliestireno expansível são delineadas a seguir. Tais técnicas são complementares e necessárias para o entendimento e desenvolvimento das relações entre estrutura e propriedades do polímero.

##### **4.4.1. Temperatura de Transição Vítreia - DSC**

A calorimetria diferencial de varredura, DSC, realiza medidas de transições térmicas, calores específicos e entalpias de transição com a necessidade de pequenas quantidades de amostras. Praticamente todos os processos físicos e químicos envolvem mudanças de entalpia ou de calor específico, o que torna vasta a aplicabilidade da calorimetria diferencial de varredura. Numa análise de calorimetria diferencial de varredura é possível determinar temperaturas de transição do material. Sua maior aplicação consiste na possibilidade de acompanhamento do comportamento termo-físico da amostra. Podem ser identificadas mudanças nas propriedades físicas do polímero em função de sua temperatura. Algumas das propriedades que podem ser determinadas por este método são a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de degradação ou decomposição ( $T_d$ ).

A temperatura de transição vítrea do polímero produzido foi determinada por calorimetria diferencial de varredura num aparelho da marca Shimadzu modelo DSC50 com taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de 25°C a 130°C usando atmosfera inerte suprida a 50 ml/min.

##### **4.4.2. Quantidade de Água Incorporada – TGA e Gravimetria em Estufa a Vácuo**

Nas análises termogravimétricas uma balança sensível o bastante é utilizada para seguir as mudanças de peso de uma amostra como função do aumento da temperatura. Tais

---

mudanças de peso podem estar relacionadas com uma série de transformações da amostra como fenômenos de decomposição, desidratação, descarboxilação, oxidação, cinética de reações. Aplicações típicas relacionadas aos materiais poliméricos são a definição de temperaturas de decomposição e estabilidade térmica, de graus de cura de polímeros de condensação, composição e seqüência das cadeias de copolímeros, determinação de cargas e outros materiais incorporados em matrizes poliméricas.

A quantificação do agente de expansão incorporado na matriz polimérica foi realizada através de um analisador termogravimétrico da marca Netzsch modelo STA 409EP com taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de 25°C a 310°C e atmosfera inerte suprida a 50 ml/min.

Alternativamente, análises de gravimetria foram realizadas numa estufa a vácuo marca Marconi modelo MA 030 e utilizando uma balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200. Foram realizados ensaios na faixa de temperatura de 25°C a 200°C. A perda de massa foi acompanhada a fim de otimizar o tempo de análise usando os resultados obtidos por TGA como valor de comparação.

#### **4.4.3. Peso Molecular Médio Ponderal - Viscosimetria**

A possibilidade de fazer uso da viscosidade de soluções poliméricas para determinação de peso molecular tem sido reconhecida desde os primeiros trabalhos de Staudinger na década de 1930. Para cadeias lineares, a viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com o peso molecular. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros.

As medidas de viscosidade das soluções são geralmente feitas pela determinação do tempo requerido para que uma certa quantidade da solução polimérica escoe através de um tubo capilar e comparação deste valor com o tempo de escoamento de uma mesma quantidade do solvente puro. Dos valores de tempo de escoamento da solução, do solvente puro e da concentração da solução é determinada a viscosidade intrínseca. A viscosidade intrínseca é uma quantidade abstrata que informa a viscosidade da solução quando sua

concentração tende a zero e é encontrada extrapolando-se a curva de viscosidade reduzida *versus* concentração da solução,  $c$ . Seu valor é independente da concentração em virtude da extrapolação de  $c$  a zero, mas é função do solvente utilizado. A Equação de Staudinger (Bishop, 1971), Equação (4.1), relaciona a viscosidade intrínseca com o peso molecular do polímero.

$$[\eta] = K \cdot (PM_w)^a \quad (4.1)$$

O equipamento utilizado na medida de viscosidades de soluções diluídas são viscosímetros capilares, como o viscosímetro Ubbelohde, esquematizado na Figura 4.7.

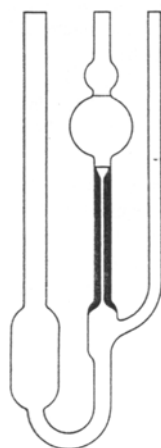


Figura 4.7: Viscosímetro Ubbelohde  
(Billmeyer, 1984)

A técnica de viscosimetria foi empregada na determinação do peso molecular médio ponderal das amostras produzidas nos experimentos. O aparato de medição consistiu de um viscosímetro Ubbelohde imerso em um banho termostático, resistências elétricas para aquecimento e um termômetro. O procedimento de análise utilizado encontra-se descrito por Bishop (1971) e Billmeyer (1984). O tempo de eluição tanto do solvente quanto da solução foi considerado como sendo a média dos tempos de três medidas consecutivas.



#### 4.4.4. Distribuição do Tamanho de Partículas - Peneiramento

A análise granulométrica de um polímero fornece dados sobre os diâmetros médios e distribuição de tamanho das partículas, DTP. Embora o tamanho e a distribuição de tamanho não alterem em nada as propriedades físico-químicas do material, estes fatores são considerados importantes numa polimerização em suspensão e determinam a aplicação final do material produzido. Como o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos, estas devem ser classificadas em frações com dimensões específicas, conforme sua aplicação final. Em particular para o poliestireno expansível, partículas com diâmetros abaixo de 400 micrômetros não possuem aplicação direta, necessitando de reprocessamento para que possam ser utilizadas (Mascioli, 2001).

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

Dentre as médias dos diâmetros, a média superficial, ou diâmetro médio de Sauter, é freqüentemente usada no caso da polimerização em suspensão. Ele se baseia na superfície da partícula e é definido como mostra a Equação (4.2).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (4.2)$$

onde:

$S_i$  é a área da partícula  $i$ .

$D_i$  é o diâmetro da partícula  $i$ .

Expressando  $d_{32}$  em termos de fração mássica retida em cada peneira a partir da Análise Granulométrica Diferencial, AGD, obtém-se a Equação (4.3).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \varphi_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i}} \quad (4.3)$$

onde:

$\Delta \varphi_i$  é a fração mássica da amostra retida na peneira  $i$ ;

---

$\bar{D}_i$  é a média dos diâmetros entre a peneira de retidos e a imediatamente superior da série.

Para determinação DTP do polímero produzido foi utilizado um conjunto de peneiras da série Tyler da marca Bertel, com dez peças. As frações da amostra retidas foram mensuradas numa balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200. Além da obtenção da curva de distribuição dos diâmetros, foi determinado o valor do diâmetro médio de Sauter.

#### **4.4.5. Quantidade de Monômero Residual - Cromatografia Gasosa**

Consiste em um método de separação em que componentes gasosos ou vaporizados são injetados numa coluna composta de uma fase estacionária, líquida ou sólida, e uma fase móvel gasosa. A amostra, após a injeção, é arrastada através da coluna pela fase móvel e o tempo necessário para atravessar a coluna depende da afinidade dos componentes da amostra com as fases estacionária e móvel. Como substâncias diferentes apresentam afinidades diferentes, os tempos em que estarão retidos na coluna não serão os mesmos. O tempo de retenção pode, então, ser utilizado para identificação de diversos compostos. Os componentes podem ser detectados por uma série de técnicas, assim que emergem sucessivamente da coluna cromatográfica. Partindo do sinal do detector são coletadas informações acerca do número, natureza e quantidades dos componentes presentes. Na análise de polímeros a cromatografia gasosa tem sido usada na determinação de componentes gasosos dentro de estruturas poliméricas como resíduos de monômeros (notavelmente estireno, acrilonitrila, cloreto de vinila), substâncias vaporizadas de aditivos. Produtos de decomposição sob calor, provenientes tanto dos próprios polímeros quanto de seus aditivos, podem ser analisados com o uso de outras técnicas acopladas como análise de infravermelho ou espectroscopia de massa.

Na determinação da quantidade de monômero residual foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Trace GC2000 (Finnigan Corporation), dotado de um controlador de pressão de gás e de um injetor para coluna empacotada. A coluna cromatográfica modelo CG 2444 dotada de suporte Chomosorb P WAW, com fase de 15%

---

FFAP e diâmetro de  $\frac{1}{8}$ " com comprimento de 15 pés. A temperatura do detector foi mantida em 240°C, a do vaporizador em 220°C e da coluna em 130°C, conforme transcrito por Machado (2000). O cromatógrafo possui um sistema de aquisição de dados (Borwin) e controle que permite sua operação totalmente automática a partir de um microcomputador.

#### 4.4.6. Massa Específica e Razão de Expansão - Picnometria

Análises de picnometria foram empregados para determinação da massa específica do material e dos diâmetros médios volumétricos que foram utilizados na determinação da razão de expansão das pérolas de EPS. A razão de expansão foi definida como sendo a relação entre os volumes das pérolas antes e após a expansão.

Nos ensaios foi utilizado um picnômetro de 10 ml e uma balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200; dados de densidade da água foram extraídos de Perry (1963).

#### 4.4.7. Morfologia da Partícula – Análise de Imagem

As imagens para avaliação da morfologia das partículas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, M.E.V, num aparelho marca PHILIPS modelo XL-30. O equipamento possui filamento de tungstênio e, devido à natureza não-condutora do poliestireno, houve a necessidade de metalização das amostras. Nitrogênio líquido foi empregado para fragilizar as pérolas a fim de fraturá-las e expor a matriz polimérica; as amostras pré-expandidas foram cortadas com lâmina para expor sua estrutura celular interna. O *software* analisador de imagens, chamado *SizeMeter*<sup>®</sup>, foi utilizado para avaliar a maneira como o agente expensor se distribui na matriz polimérica bem como para avaliar a estrutura poliédrica característica do poliestireno após a expansão.

O tratamento matemático dos dados gerados pelo *software* foi feito pelo próprio *SizeMeter*<sup>®</sup> e por processadores matemáticos adequados. A técnica de contagem foi utilizada para determinação dos valores médios em número das dimensões das gotas e dos tamanhos das células. Foram contadas tantas unidades quantas fossem necessárias para que

---

o desvio padrão do diâmetro das gotas ou do tamanho das células se estabilizasse em torno de um valor, ou seja, para que a derivada do desvio padrão em função do número contado se mantivesse próxima a zero.

Outra característica avaliada foi a dispersão dos tamanhos das gotas e das células, também conhecida como desvio padrão adimensional ( $\bar{\sigma}$ ), que pode ser definida como a razão entre a média e o desvio padrão dos tamanhos, conforme a Equação (4.4).

$$\bar{\sigma} = \bar{D}^{-1} \times \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{D}_i - \bar{D})^2 \times \Delta\varphi_i} \quad (4.4)$$

onde  $\bar{D}$  é o tamanho ou diâmetro médio em número.

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo estão reunidos os resultados e comentários acerca da produção, pré-expansão e determinação das propriedades relevantes do material em estudo, o poliestireno expansível que utiliza água como agente de expansão. A sua organização tem por objetivo delinear as etapas percorridas no desenvolvimento do processo de produção do EPS. Os resultados da caracterização são mostrados após cada etapa de produção do material.

Foram delineados dois conjuntos de experimentos. O primeiro, chamado de Testes Iniciais, teve por objetivo atestar a eficácia da técnica de aspersão para obtenção de partículas de poliestireno que apresentem a capacidade de expandir. O segundo conjunto de experimentos visou a modificar o procedimento de produção a fim de melhorar as características do polímero.

Testes para modificação das propriedades após a pré-expansão foram realizados ao longo do desenvolvimento do material. Os testes de caracterização realizados foram o peso molecular médio ponderal, teor de monômero residual, temperatura de transição vítrea, quantidade de agente de expansão incorporado, massa específica, razão de expansão (relação entre os volumes antes e depois da expansão das pérolas), diâmetro médio e dispersão dos diâmetros das gotas de água incorporada e, finalmente, a tamanho médio e dispersão dos tamanhos das células formadas após a expansão.

O polímero foi produzido em escala ampliada, numa unidade piloto controlada remotamente. Ainda, o poliestireno convencional é apresentado e suas características são estabelecidas como sendo as desejadas para o resultado final.

Foram realizados experimentos de comparação entre os resultados de TGA e análises de gravimetria em estufa a vácuo, avaliando a quantidade de amostra e o tempo mínimos necessários na gravimetria em estufa para se obter os mesmos resultados de TGA com erros menores de 10%.

---

## **5.1. Estratégia de Produção – Sistema de Incorporação por Aspersão**

O uso da técnica de aspersão para formação de emulsões inversas não é documentado em literatura. Por esse motivo, os testes iniciais foram realizados com o objetivo de comprovar a eficiência do método em promover a incorporação do agente de expansão nas partículas do EPS.

### **5.1.1. Testes Iniciais**

Na etapa de testes iniciais foi empregado um aspersor disponível comercialmente, cuja finalidade original é a pulverização de essências. Decidiu-se pelo uso desse equipamento já que ele cumpre os requisitos necessários para realização dos testes: baixo custo, pulverização do líquido em gotículas, capacidade de armazenamento da quantidade de agente de expansão requerida para os testes na Unidade Experimental A (volume reacional de um litro). O líquido é aspergido de forma descontínua no momento em que o equipamento é acionado, manualmente. Ainda, o aspersor não conta com controle da vazão de fluido e gera gotas com dimensões não uniformes.

O procedimento empregado na produção do material nessa etapa dos experimentos foi o seguinte: procedeu-se a preparação do meio disperso e a aspersão num recipiente à parte, já que as características do aspersor utilizado aqui não permitiam a aspersão diretamente no reator. O estireno foi adicionado em um béquer de 3000 mililitros e aquecido a 50°C sob agitação magnética. Nessa temperatura, foram adicionados o poliestireno convencional e o surfactante. À parte, a água destilada usada como meio contínuo da suspensão foi aquecida a 50°C e o agente de expansão foi preparado e carregado no reservatório do aspersor. Após homogeneização da mistura estireno/poliestireno/surfactante, o agente de expansão foi aspergido sobre a mistura e a emulsão resultante foi carregada no reator. Em seguida, o meio contínuo foi adicionado no reator e o sistema passou a ser agitado a 450 rpm. Os iniciadores foram adicionados em 55°C e o agente estabilizante da suspensão foi adicionado no tempo requerido. O sistema foi aquecido até 90°C e a temperatura foi mantida até que fossem alcançadas quatro horas

de reação. O material foi então descarregado do reator e as pérolas de poliestireno expansível foram lavadas, secas e passaram por separação granulométrica.

A Figura 5.1 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, M.E.V., de duas partículas fraturadas de poliestireno expansível obtidas nos testes iniciais, antes do processo de pré-expansão. A matriz polimérica foi exposta por fratura das partículas. Nas micrografias, os círculos escuros são gotas do agente de expansão incorporados na matriz, em cinza.

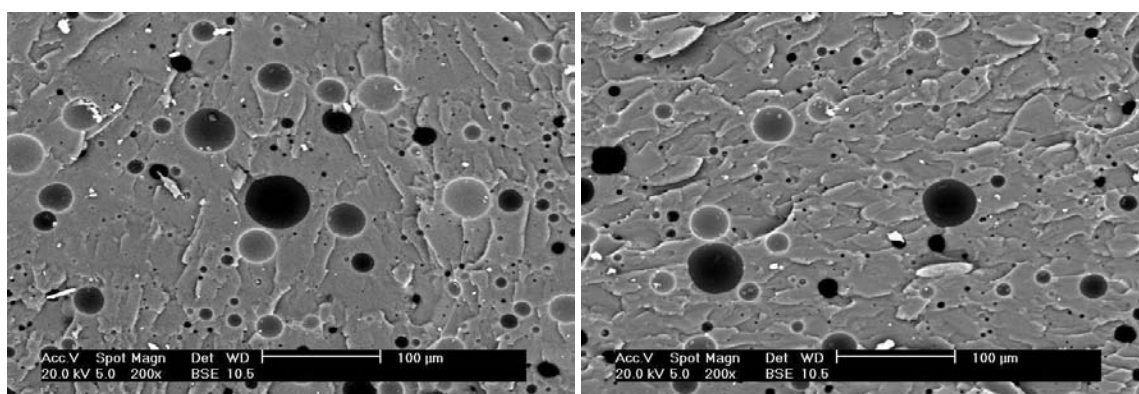


Figura 5.1: Micrografia de duas partículas, antes da pré-expansão, obtidas durante os testes iniciais (Ampliação: 200x).

Os valores de diâmetro médio e de dispersão calculados são apresentados na Tabela 5.1. Para o cálculo do diâmetro médio e da dispersão foram contadas tantas gotas quanto necessárias para a estabilização do valor do desvio padrão do diâmetro das gotas, como mostrado na Figura 5.2.

Tabela 5.1: Diâmetro médio das gotas e dispersão do diâmetro das gotas de agente de expansão.

<b>Diâmetro médio (um)</b>	<b>Dispersão ( - )</b>
4,2	1,20

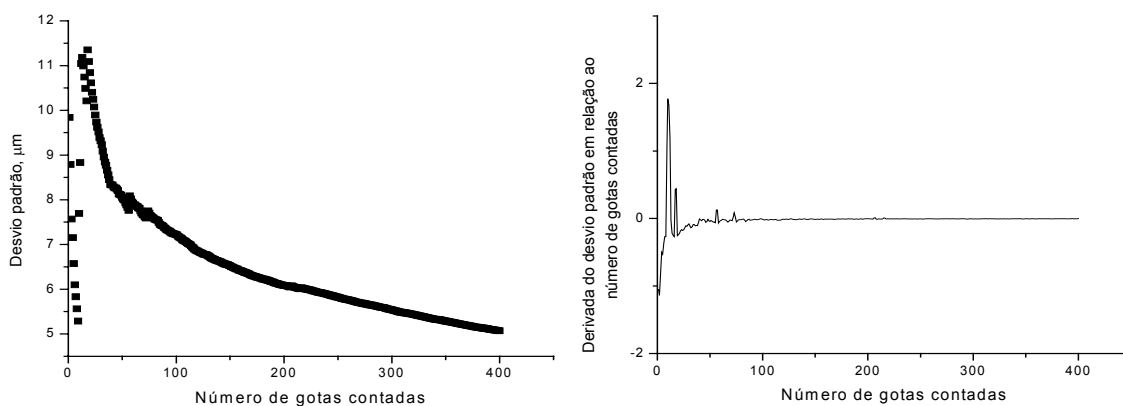


Figura 5.2: Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas para as amostras dos testes iniciais.

As micrografias anteriores mostram que, efetivamente, o sistema de aspersão promoveu a incorporação do agente de expansão na matriz do poliestireno pela pulverização da água sobre a mistura estireno/poliestireno/surfactante. Assim, o método de aspersão pode ser considerado uma alternativa aos métodos convencionais de formação de emulsões.

Contudo, as gotas aprisionadas na matriz polimérica apresentaram diâmetros com valores bastante dispersos. Apesar de, nessa etapa dos experimentos, não se dispor de dados sobre a influência da dispersão dos valores de diâmetros nas características finais do produto, foram realizados testes na tentativa de tornar as dimensões das gotas mais uniformes.

Os dados abaixo relatam os experimentos em que foi avaliada a influência de agentes reticulantes na caracterização do material.

#### 5.1.1.1. Influência do Uso de Agente Reticulante

Agentes de reticulação são utilizados na produção do poliestireno expansível convencional. Foram avaliadas a viabilidade de sua aplicação no caso do material em estudo bem como sua influência sobre as características finais do poliestireno produzido.

Primeiramente, deve-se ressaltar que o uso do agente reticulante não apresentou nenhum efeito negativo sobre a instabilidade do sistema reacional durante a produção do material.



As Figuras 5.3 e 5.4 mostram imagens do interior de pérolas, antes da expansão, obtidas com e sem o uso do agente reticulante.

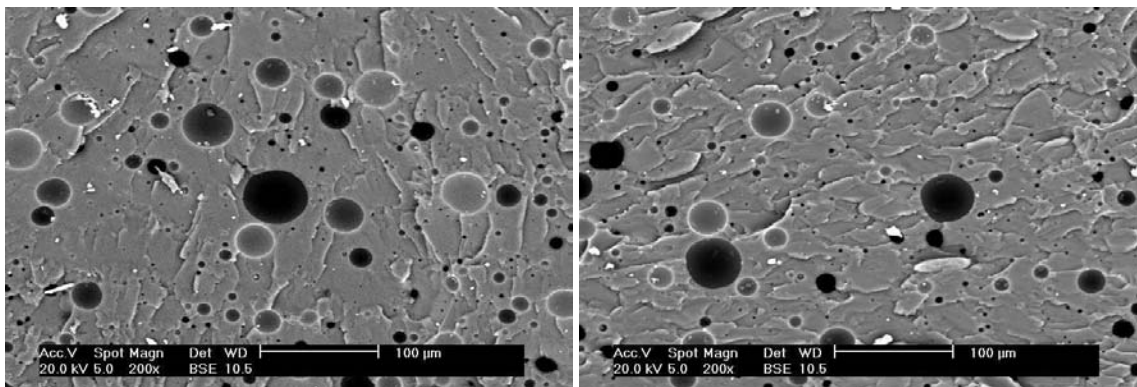


Figura 5.3: Material obtido sem o uso de agente reticulante (Ampliação: 200x).

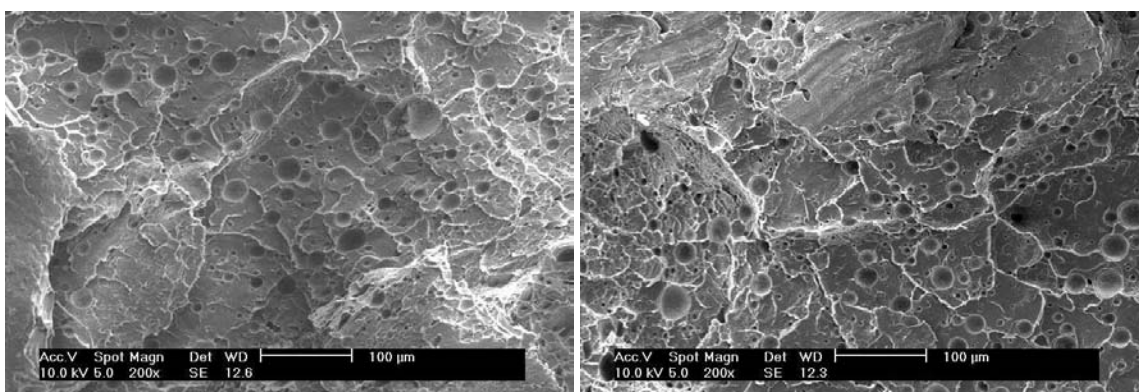


Figura 5.4: Material obtido com 0,1% de agente reticulante (Ampliação: 200x).

Uma análise das características das gotas mostra que o agente reticulante influencia a forma com que a água foi incorporada na matriz polimérica. Os valores de diâmetro médio e de dispersão dos valores de diâmetros para as gotas incorporadas do agente expansor estão listados na Tabela 5.2. Para facilitar a comparação, os dados referentes a amostra sem agente reticulante foi transcrita. A Figura 5.5 mostra a variação do desvio padrão dos diâmetros com o número de gotas utilizadas na contagem no caso do material com o agente reticulante. Foram contadas tantas gotas quantas foram necessárias para a estabilização do desvio padrão.

Tabela 5.2: Influência do agente reticulante sobre as gotas de agente de expansão.

Massa agente reticulante (%) <sup>†</sup>	Gotas de agente de expansão	
	Diâmetro médio (µm)	Dispersão (-)
0	4,2	1,20
0,1	9,1	0,61

<sup>†</sup>em relação à massa de estireno.

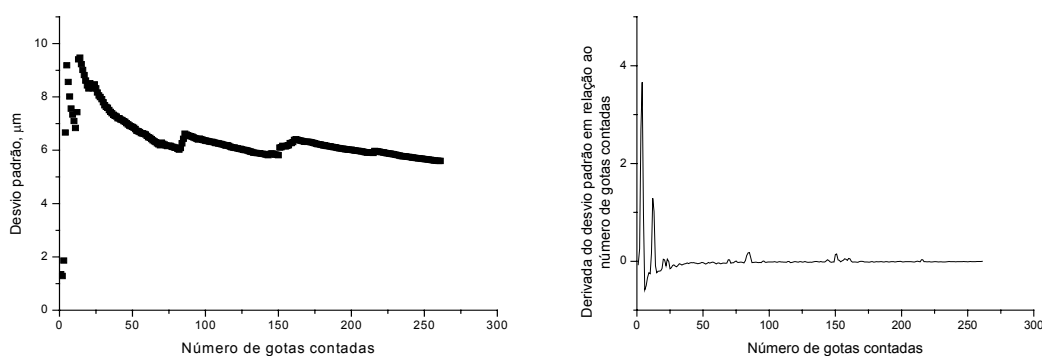


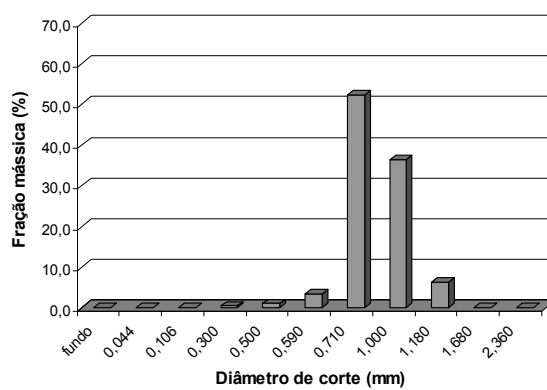
Figura 5.5: Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas contadas para o material com 0,1% de agente reticulante.

O emprego do agente reticulante possibilitou uma redução significativa na dispersão dos diâmetros das gotas, ou seja, conseguiu-se gotas mais uniformes. Assim, considerou-se que o agente reticulante teve influência positiva nas características do material produzido e, portanto, foi mantido na formulação do polímero nos demais experimentos.

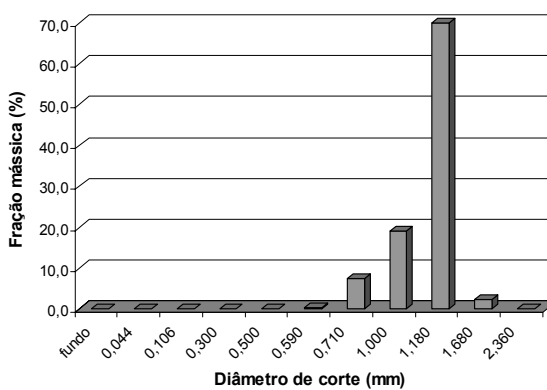
#### 5.1.1.2. Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas, DTP, do polímero produzido é um dos fatores que determinam a aplicação final do poliestireno expansível e, assim, esta se torna uma característica do polímero que deve ser determinada. A variável escolhida para manipulação do tamanho das pérolas produzidas é o tempo de adição do agente estabilizante, no caso a poli (pirrolidona vinílica), PVP.

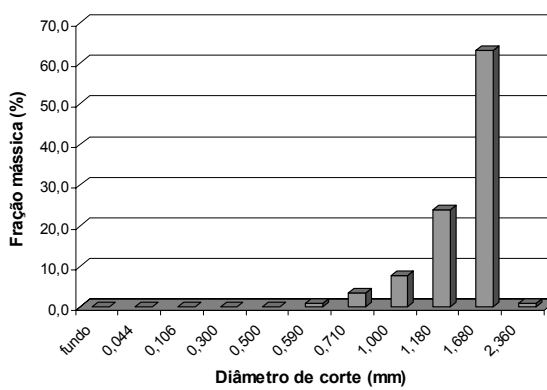
A Figura 5.6 mostra os histogramas de distribuição de tamanho de partículas para tempos diferentes de adição do PVP no sistema. A variação do diâmetro médio de Sauter,  $d_{32}$ , em função do tempo de adição do agente estabilizante é apresentado na Figura 5.7.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6: DTP para adição de agente estabilizante em (a) 15, (b) 40 e (c) 60 minutos de reação.

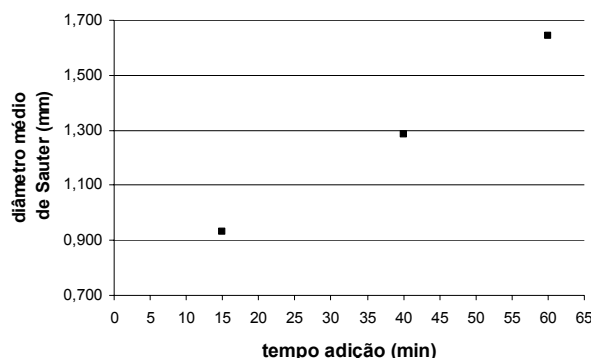


Figura 5.7: Variação do  $d_{32}$  em função do tempo de adição do estabilizante.

Os dados acima mostram que, assim como o EPS convencional, o EPS com água pode ter sua DTP manipulada pela variação do tempo em que o agente estabilizante é adicionado ao sistema reacional. Ainda, o diâmetro médio de Sauter demonstrou o comportamento esperado, ou seja, um adiamento na adição do agente estabilizante levou a um aumento no diâmetro médio das partículas.

Como o objetivo foi de caracterizar as partículas com diâmetros dentro da faixa de aplicação industrial (Mascioli, 2001) foi escolhida o tempo de adição de agente estabilizante em 40 minutos que forneceu aproximadamente 70% das partículas dentro da faixa em estudo (diâmetros de 1180  $\mu\text{m}$  a 1680  $\mu\text{m}$ ).

### 5.1.1.3. Dados de Caracterização do Polímero – Testes Iniciais

Mantendo o uso do agente reticulante, o material foi produzido e, então, caracterizado.

A quantidade de agente de expansão foi determinada por TGA e apresentou o valor de 6,23% (conforme Apêndice V).

A partir dos dados obtidos por picnometria foi calculada a massa específica do polímero, cujo valor foi de 1108  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Os valores de massa específica determinados para o material antes e após o processo de pré-expansão no equipamento pré-expansor de bancada foram utilizados para determinar a razão de expansão. Esta foi definida como a razão entre os diâmetros médios volumétricos inicial e final das partículas, calculados através de picnometria. A razão de expansão para o polímero obtido nos testes iniciais foi de 7,16.

As partículas correspondentes à fração retida no peneiramento e nas malhas com diâmetros de corte entre 1180  $\mu\text{m}$  e 1680  $\mu\text{m}$  foram pré-expandidas a 115°C no pré-expansor de bancada. A Figura 5.8 mostra micrografias obtidas para tais partículas pré-expandidas.

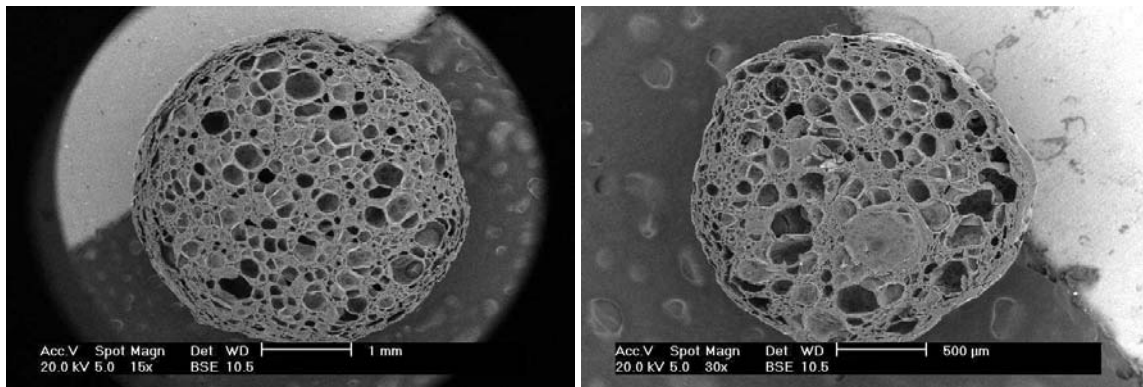


Figura 5.8: Micrografias de partículas, após pré-expansão, obtidas durante os testes iniciais (Ampliação: 15x e 30x, respectivamente).

Os valores de tamanho médio e de dispersão do tamanho das células estão na Tabela 5.3. A evolução dos valores de desvio padrão com o número de células contadas é mostrada na Figura 5.9.

Tabela 5.3: Tamanho médio e dispersão do tamanho das células formadas após pré-expansão do material.

Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Dispersão (-)
72	0,60

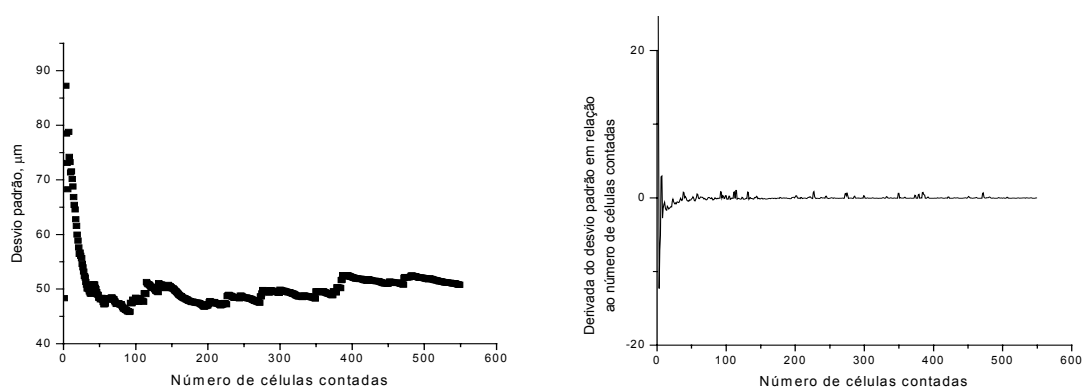


Figura 5.9: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células para as amostras dos testes iniciais.

A Tabela 5.4 reúne as informações obtidas na caracterização do polímero produzido nos testes iniciais.

Tabela 5.4: Resultados da caracterização do material – testes iniciais.

Agente de expansão	Razão de expansão (-)	Características das gotas		Características das células	
		Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	Dispersão (-)	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Dispersão (-)
6,23	7,16	9,1	0,61	72	0,60

Observando as Figuras 5.4 e 5.8 e a Tabela 5.4 pode-se concluir que o procedimento adotado foi eficaz na produção de poliestireno na forma de pérolas e que estas são dotadas da capacidade de expandir.

### 5.1.2. Testes – Aspersor Industrial

Os experimentos para incorporação do agente expensor na matriz polimérica foram realizados, até então, utilizando um equipamento de pulverização desenvolvido para outros fins e adaptado para a produção do polímero. Surgiu, assim, a necessidade de realização de testes com equipamentos de pulverização mais aprimorados e específicos e que, ainda, possibilitassem a realização do processo de formação da emulsão inversa diretamente dentro do reator. Além disso, a quantidade incorporada de agente de expansão nos testes iniciais, Seção 5.1.1, ficou muito abaixo da quantidade adicionada na etapa de produção do material, que foi de 15% (em relação a massa total da emulsão inversa). Espera-se que uma maior uniformidade na formação das gotas de agente expensor leve a uma maior eficiência de incorporação durante a produção.

Para a próxima etapa dos testes foi empregado um sistema de aspersão industrial, descrito com detalhes na Seção 4, que apresenta as seguintes características desejáveis: possibilidade de aspersão diretamente dentro do reator, controle da vazão de fluido aspergido durante o processo e formação de gotas de tamanhos mais uniformes.

Para os experimentos usando o aspersor industrial, o procedimento adotado visou ao preparo do meio disperso bem como à aspersão diretamente dentro do reator. O estireno foi carregado no reator à temperatura ambiente e aquecido até a temperatura de 50°C. Foram adicionados, então, o poliestireno convencional, o agente reticulante e o surfactante sob agitação de 350 rpm. À parte, a água destilada usada como meio contínuo foi aquecida a 50°C e o agente de expansão foi preparado. Este foi carregado numa bureta de 100 mililitros usada como reservatório. Após homogeneização da mistura estireno/poliestireno/surfactante, a emulsão inversa foi formada pela aspersão do agente de expansão, conforme Seção 4.2.3 sobre a mistura sob agitação de 350 rpm. Em seguida, a água destilada que constituiu o meio contínuo foi adicionada e o sistema passou a ser agitado a 450 rpm. Os iniciadores foram adicionados em 55°C e o agente estabilizante da suspensão foi adicionado no tempo requerido. O sistema foi aquecido até 90°C e a temperatura foi mantida até que fossem alcançadas quatro horas de reação. O material foi então descarregado do reator e as pérolas de poliestireno expansível foram lavadas, secas e passaram por separação granulométrica.

### 5.1.3. Dados de Caracterização do Polímero – Resultados Finais

Os dados finais de caracterização são relativos ao polímero obtido conforme a Seção 5.1.2.

A quantidade de agente de expansão foi determinada por TGA e apresentou o valor de 10,98% (conforme Apêndice II).

A massa específica para o material produzido apresentou o valor de 1078 kg/m<sup>3</sup>.

O peso molecular médio ponderal,  $MW_w$ , nas condições reacionais utilizadas, foi determinado em 165.000 g/gmol, que se encontra dentro da faixa de aplicação industrial para o EPS, de 130.000 g/gmol a 180.000 g/gmol (Bishop, 1971; Yuan *et al.*, 1991).

O teor de monômero residual encontrado foi de 3,18%, ou seja, um grau de conversão de 96,82%. Esse valor de conversão está abaixo do valor desejado para embalagens comerciais de EPS, que deve ser superior a 99,50%. O objetivo do presente trabalho foi de avaliar o emprego de um agente de expansão alternativo e produzir um polímero que possa ser expandido utilizando água, então o teor de monômero residual não tem interesse imediato (exceto pela sua influência sobre a  $T_g$ , conforme descrito mais adiante).

As pérolas de poliestireno expansível produzidas foram fraturadas e sua matriz polimérica foi avaliada por M.E.V.. A Figura 5.10 mostra micrografias desse material antes do processo de pré-expansão. Assim como nas imagens anteriores, os círculos escuros são gotas do agente de expansão incorporados na matriz, em cinza.

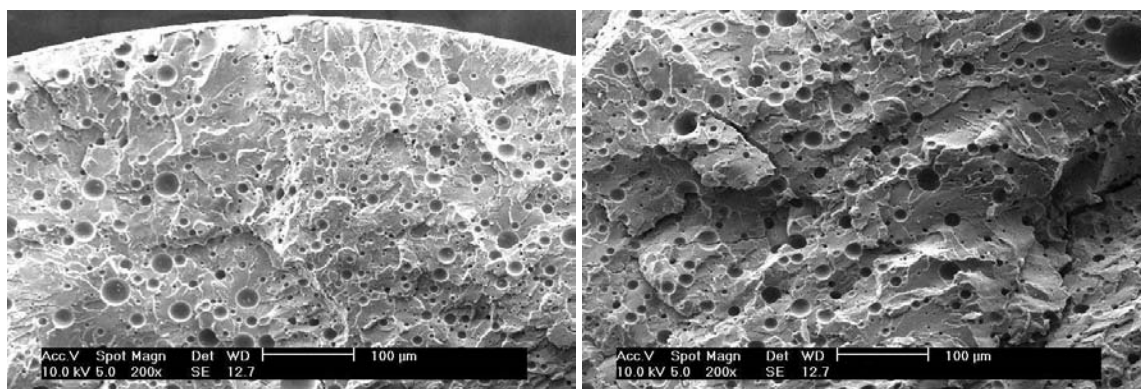


Figura 5.10: Micrografia de partículas antes da pré-expansão (Ampliação: 200x).



A Tabela 5.5 apresenta os valores de diâmetro médio e de dispersão do diâmetro das gotas do agente expensor. O número de gotas contadas foi tal que permitiu a estabilização do desvio padrão e a variação do desvio padrão com o número de gotas na contagem está representado na Figura 5.11.

Tabela 5.5: Diâmetros médio e dispersão dos diâmetros das gotas de agente de expansão.

<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dispersão (-)</b>
6,9	0,64

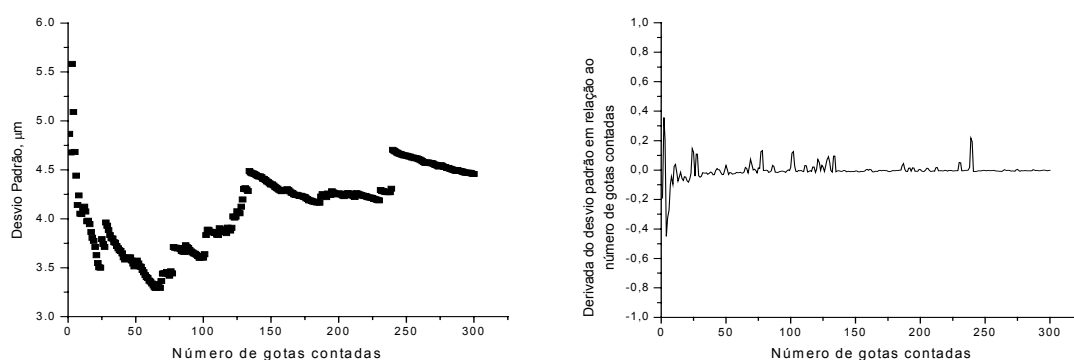


Figura 5.11: Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas utilizadas na contagem.

Seguindo a mesma metodologia dos experimentos anteriores, as partículas correspondentes à fração retida no peneiramento nas malhas com diâmetros de corte entre 1180  $\mu\text{m}$  e 1680  $\mu\text{m}$  foram pré-expandidas a 115°C no pré-expansor de bancada. A Figura 5.12 mostra micrografias obtidas para tais partículas pré-expandidas.

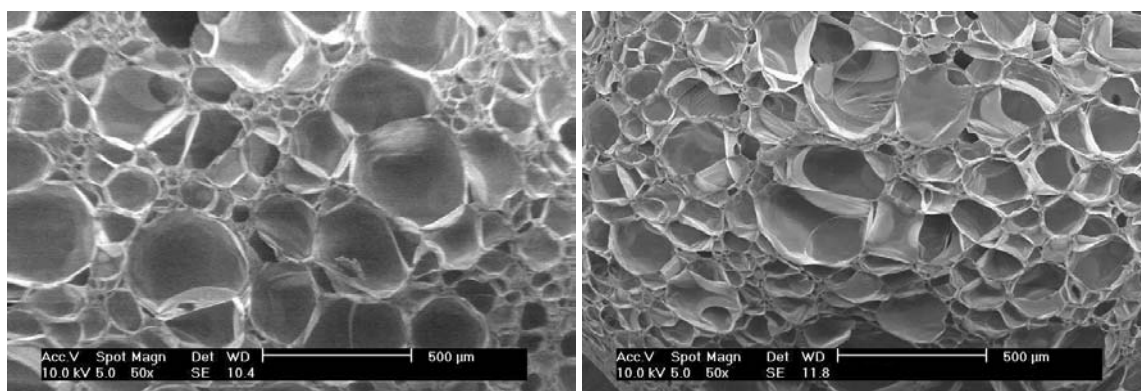


Figura 5.12: Micrografias de partículas após pré-expansão (Ampliação: 50x).

Novamente, os valores de tamanho médio e de dispersão dos tamanhos foram calculados. A Tabela 5.6 apresenta tais valores e a Figura 5.13 mostra a evolução do desvio padrão do tamanho das células com o número de células contadas.

Tabela 5.6: Tamanho médio e dispersão do tamanho das células formadas após a pré-expansão do material.

Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Dispersão (-)
74	0,50

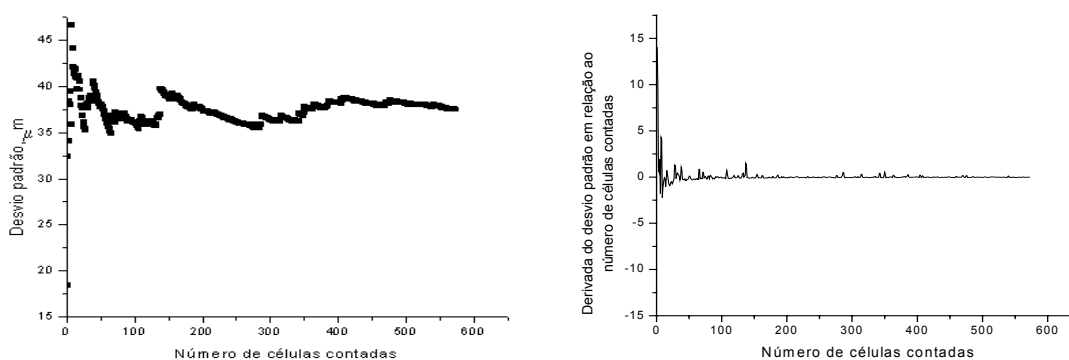


Figura 5.13: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células contadas para as amostras dos testes com o sistema de aspersão industrial.

A razão de expansão para o polímero obtido foi de 14,90, calculada a partir dos valores dos diâmetros médios volumétricos do material antes e após o processo de pré-expansão.

A análise de DSC mostrou que o polímero passou pela transição vítrea na faixa de temperatura de 73,23°C a 86,43°C e a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , foi considerada como sendo 78,95°C (conforme Apêndice VII). Billmeyer (1984) apresenta uma correlação para a variação da  $T_g$  em função do peso molecular médio numérico. Pode-se utilizar tal correlação como uma aproximação grosseira, já que se dispõe apenas do peso molecular médio ponderal do polímero. Para o peso molecular determinado por viscosimetria, a  $T_g$  deveria se situar em torno de 98°C. A diferença entre a  $T_g$  esperada e a determinada pode ser explicada pela presença do resíduo de monômero, pois sabe-se que a presença de diluentes de baixo peso molecular, como o estireno, tem o efeito de diminuir a temperatura em que o material passa pela transição vítrea, conhecido como plastificação (Billmeyer, 1984).

O fato de que a expansão do material ser conduzida a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea do polímero bem como a presença de monômero não reagido nas pérolas aumenta a possibilidade de ocorrência de defeitos na estrutura poliédrica do poliestireno expandido (Crevecoeur, 1997). Tais defeitos são responsáveis pela obtenção de razões de expansão abaixo do valor máximo esperado e pelo aumento da massa específica das pérolas de EPS. Eles podem ser entendidos como ruptura das células, formação de canais e colapso das células. As Figuras 5.14 e 5.15 mostram micrografias destacando células que se romperam durante o processo de pré-expansão.

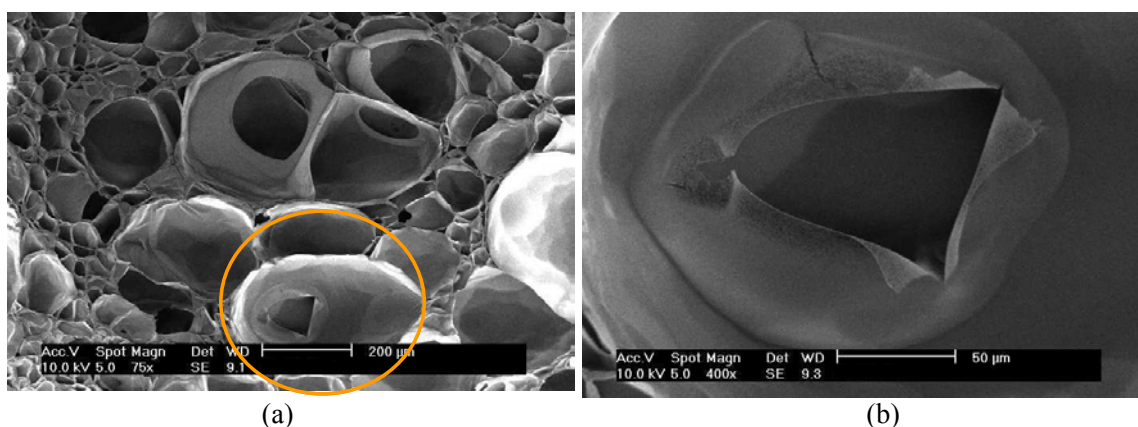


Figura 5.14: (a) Micrografia do interior de uma partícula pré-expandida destacando a ruptura de uma célula, ampliada em (b), (Ampliações de 75x e 400x, respectivamente).

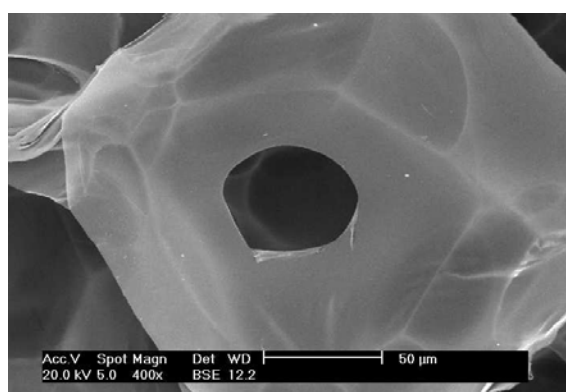


Figura 5.15: Micrografia do interior de uma partícula pré-expandida destacando a ruptura de uma célula (Ampliação: 400x)

A ruptura das células pode levar à formação de caminhos preferenciais no interior das partículas que, alcançando a superfície, fazem com que o agente de expansão escape

para o exterior e não promova efetivamente a expansão. A Figura 5.16 mostra a superfície de uma partícula após a pré-expansão, destacando um dos orifícios.

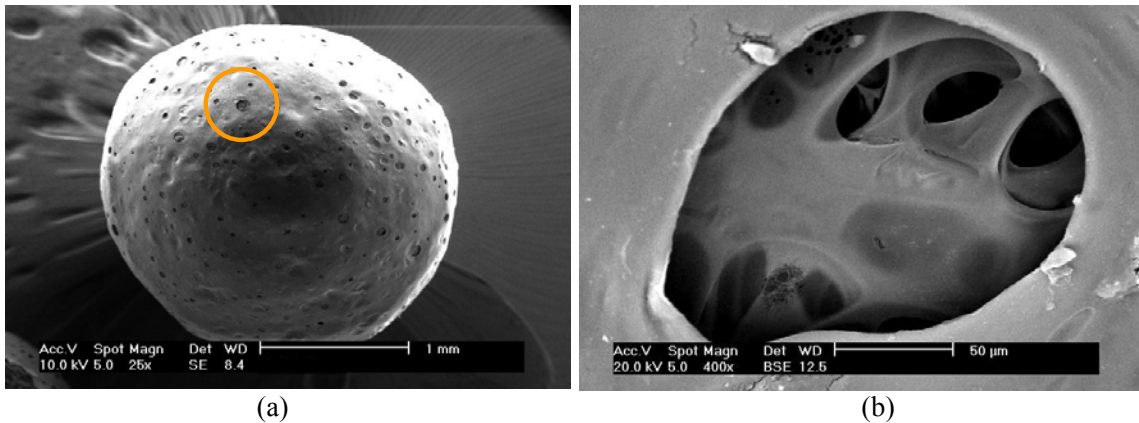


Figura 5.16: (a) Micrografia da superfície de uma partícula destacando a formação de caminhos preferenciais, ampliado em (b), (Ampliações de 25x e 400x, respectivamente)

Notam-se orifícios distribuídos por toda a superfície e, em maiores ampliações, pode-se observar que o interior da partícula apresenta células conectadas entre si possibilitando o escape do agente de expansão.

O colapso da estrutura celular do poliestireno expandido pode ser observado na Figura 5.17.

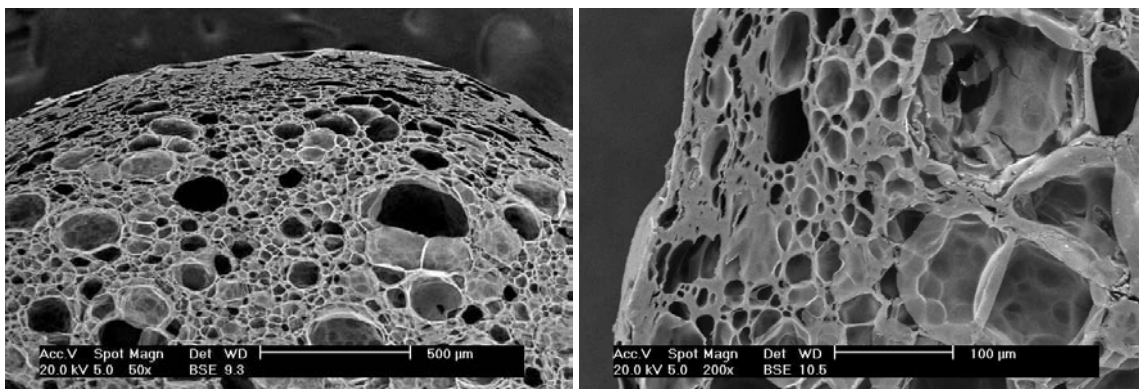


Figura 5.17: Micrografias do interior de uma partícula pré-expandida mostrando o colapso da estrutura celular (Ampliações de 50x e 200x, respectivamente).

Percebe-se que as células da região mais externa das pérolas têm aspecto diferente do interior como se tivessem colapsado umas sobre as outras. Além disso, algumas células tiveram suas paredes fundidas umas nas outras, deformando a região mais externa da

estrutura poliédrica. Esse colapso resulta na diminuição do tamanho das partículas após a pré-expansão, aumentando sua massa específica e diminuindo a razão de expansão do material.

As informações obtidas com a caracterização do polímero produzido nessa etapa dos experimentos encontram-se agrupadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Resultados finais da caracterização do material.

MW <sub>w</sub> (g/gmol)	Conversão (%)	T <sub>g</sub> (°C)	Agente de expansão incorporado (%)	Razão de expansão (-)	Características das gotas		Características das células	
					Diâmetro médio (μm)	Dispersão (-)	Tamanho médio (μm)	Dispersão (-)
165.000	96,82	78,95	10,98	14,90	6,9	0,64	74	0,50

## 5.2. Obtenção do Poliestireno Expansível com Água como Agente de Expansão – Ampliação de Escala

Foram realizados experimentos para produção do material numa unidade operacional de maior porte. Resumidamente, esta unidade experimental difere daquela em que os testes foram realizados até o momento com relação à capacidade do reator (cinco vezes maior), o sistema de agitação (haste do agitador vertical e impelidor tipo turbina) e seu sistema de monitoramento e controle, que permite operação remota e controle mais efetivo da curva de aquecimento, da temperatura do meio reacional e da taxa de agitação. O procedimento da reação de polimerização utilizado foi o mesmo que o descrito na Seção 5.1.2.

Os objetivos foram avaliar o comportamento do sistema frente à ampliação de escala, manter a eficiência de incorporação do agente de expansão e reproduzir os resultados obtidos em relação à estrutura do material após a sua pré-expansão. As características avaliadas foram a quantidade de agente expansor efetivamente incorporada na matriz polimérica, os valores de tamanho médio e dispersão das células formadas e comparação visual do interior das pérolas após a pré-expansão.

Os gráficos de distribuição do tamanho de partículas para duas taxas de agitação testadas são apresentados nas Figuras 5.14 e 5.15.

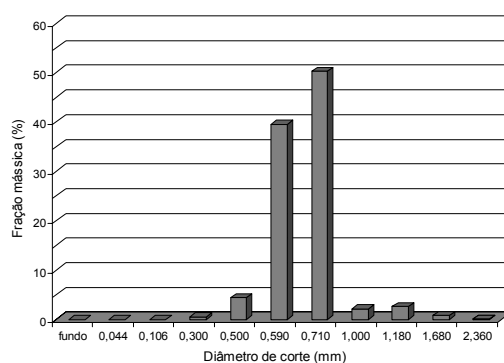


Figura 5.18: DTP para taxa de agitação de 300 rpm.

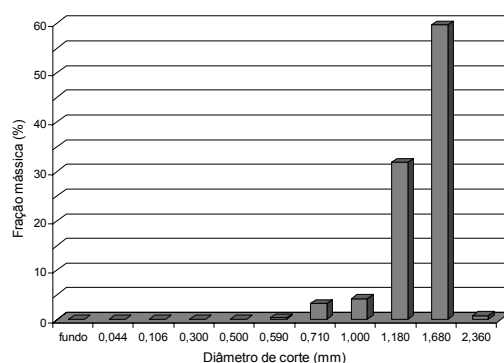


Figura 5.19: DTP para taxa de agitação de 250 rpm.

Pode-se observar que, mantendo os outros parâmetros reacionais inalterados, a taxa de agitação de 250 rpm deslocou a DTP na direção dos maiores tamanhos, em relação à de 300 rpm. Como uma quantidade suficiente de material foi obtida com as dimensões desejadas, a taxa de agitação de 250 rpm foi utilizada no decorrer dos experimentos.

O peso molecular médio ponderal determinado foi de 163.000 g/gmol. A diferença entre este valor e o encontrado para o polímero obtido na unidade de menor porte (unidade experimental A, Seção 5.1.2) é da ordem de 1%.

Obteve-se um valor de teor de monômero residual de 2,81%, ou seja, um grau de conversão de 97,19%.

Pela Figura 5.20 é possível comparar visualmente a formação das células após a expansão do material. A Tabela 5.8 apresenta os valores de quantidade incorporada de água, valores de tamanho médio e dispersão do tamanho das células formadas. A Figura 5.21 mostra a evolução do desvio padrão dos tamanhos com o número de células contadas. Os dados para a unidade experimental A foram transcritos da Tabela 5.7.

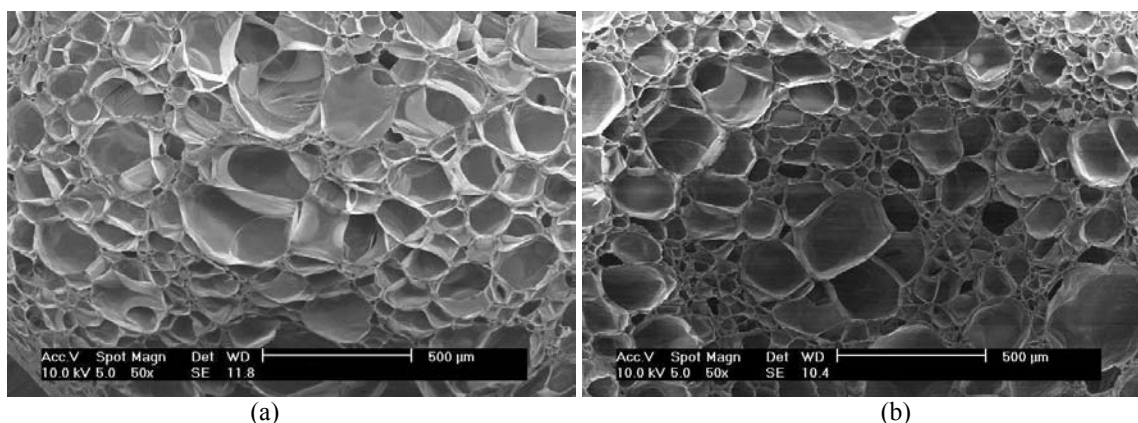


Figura 5.20: Comparação entre as células formadas para os materiais obtidos na Unidade Experimental A (a) e na Unidade Experimental B (b) (Ampliação: 50x).

Tabela 5.8: Comparação entre os materiais obtidos em sistemas reacionais diferentes.

	Conversão (%)	MW <sub>w</sub> (g/gmol)	Quantidade incorporada (%)	Células formadas após pré-expansão	
				Tamanho médio (µm)	Dispersão (-)
<b>Unidade experimental A</b>	96,82	165.000	10,98%	74	0,50
<b>Unidade experimental B</b>	97,19	163.000	12,95% <sup>†</sup>	73	0,53

<sup>†</sup>conforme Apêndice I.

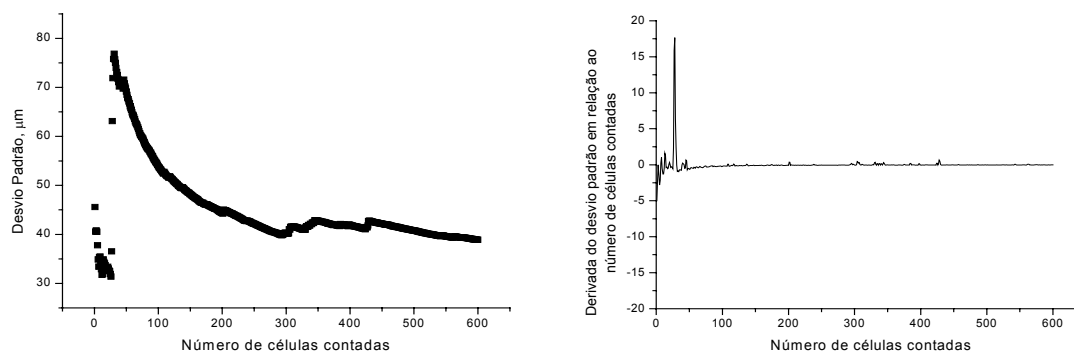


Figura 5.21: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células contadas para as amostras dos testes em ampliação de escala.

Os dados mostram que a eficiência de incorporação não apresentou queda e a quantidade de agente de expansão incorporado apresentou um aumento de 18%. As características da estrutura poliédrica formada após a expansão do material não sofreu alterações devido à ampliação de escala de produção, como é visto nas micrografias e nas comparações feitas na Tabela 5.8. Assim, os resultados obtidos anteriormente foram reproduzidos de forma satisfatória em escala ampliada.



### 5.3. Comparação entre o EPS Convencional e o EPS com Água como Agente de Expansão

Foram realizadas comparações entre o EPS que usa água como agente de expansão e o EPS convencional comercializado.

Um fato importante é que o EPS convencional não foi pré-expandido utilizando os mesmos equipamentos e condições operacionais que o EPS produzido nos experimentos relatados ao longo desta Seção. O EPS convencional foi pré-expandido utilizando vapor saturado a 100°C num pré-expansor industrial.

A Figura 5.22 mostra micrografias do EPS produzido e do EPS disponível comercialmente.

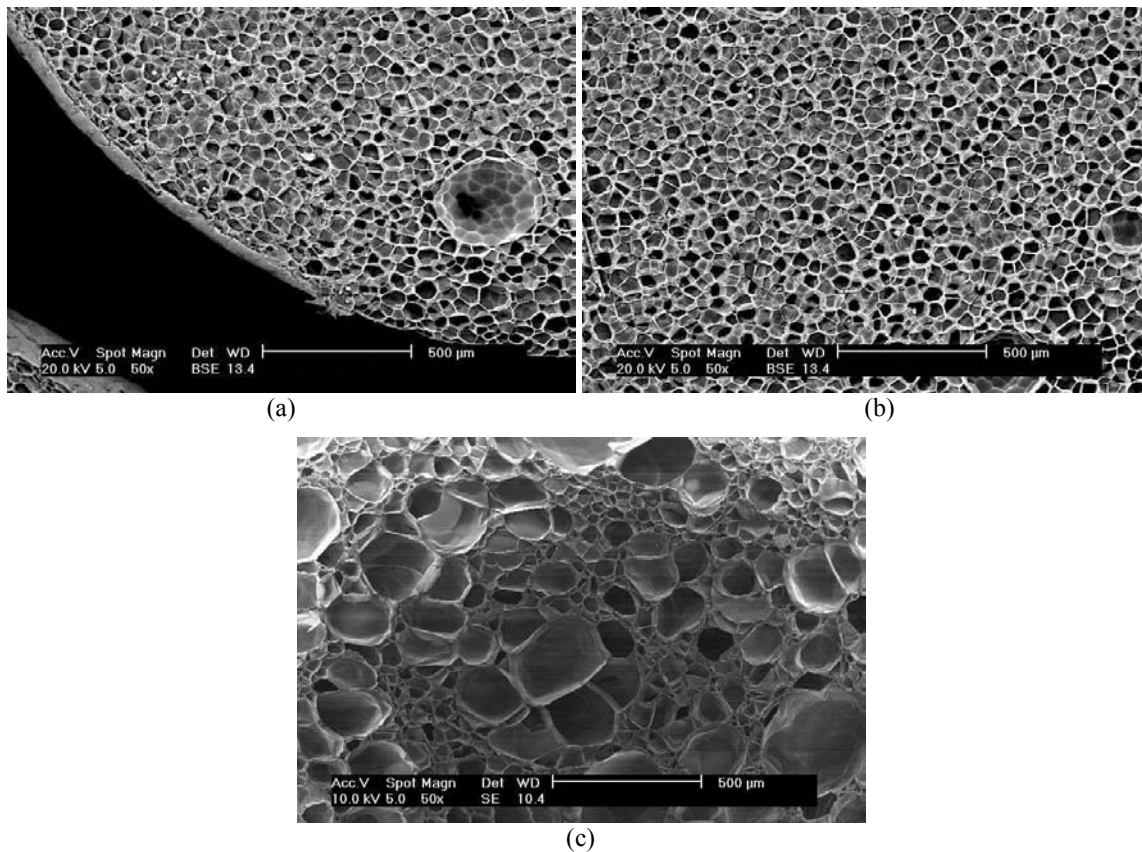


Figura 5.22: Micrografias de partículas, após pré-expansão, (a, b) do EPS disponível comercialmente e (c) do EPS com água como agente de expansão (Ampliação: 50x).

Na Tabela 5.9 estão agrupados os dados de tamanho médio e dispersão dos tamanhos das células referentes ao material desenvolvido e ao EPS disponível comercialmente. Para determinação dos valores para o EPS comercial foram contadas tantas células quanto necessário para estabilização do desvio padrão, conforme pode ser visto na Figura 5.23.

Tabela 5.9: Comparação entre o polímero desenvolvido e o polímero comercializado atualmente.

Características das células formadas	EPS com água – testes iniciais <sup>†</sup>	EPS com água – aspersor industrial	EPS com água – ampliação de escala	EPS convencional (comercial)
Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	72	74	73	64
Dispersão (-)	0,60	0,50	0,53	0,20

<sup>†</sup> com 0,1% agente reticulante.

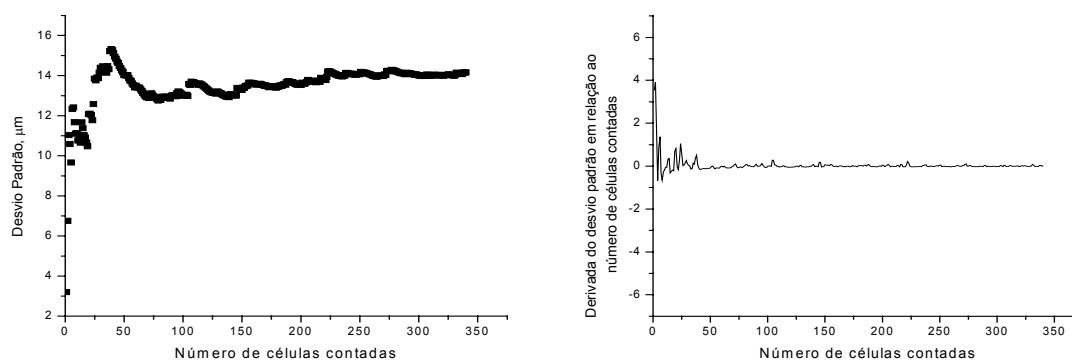


Figura 5.23: Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho das células com o número de células utilizadas na contagem.

As dimensões das células formadas após a pré-expansão do EPS obtido pela técnica de aspersão apresentam valores maiores que os do EPS convencional, na ordem de 15%. Os valores calculados de dispersão do tamanho das células estão acima do desejado, o que sugere que o processo de emulsificação do agente de expansão na mistura estireno/poliestireno deve ser otimizado. Além disso, como o objetivo principal é a produção de um material com capacidade de competir com o produto disponível comercialmente, os fatores que merecem atenção são as propriedades macroscópicas, sobretudo mecânicas, das peças moldadas do material. A princípio não se pode afirmar que o EPS com água apresentará desempenho inferior ou superior ao EPS convencional frente a ensaios mecânicos aplicáveis ao caso do poliestireno expansível.

#### **5.4. Comparação entre Dados Obtidos por TGA e Gravimetria em Estufa a Vácuo**

Existe a necessidade de avaliar a eficácia da produção do EPS com água no que diz respeito à incorporação de agente de expansão. O conhecimento desse parâmetro de forma rápida e segura torna-se imprescindível, pois permite relacionar a influência de diversos parâmetros nas características do material bem como acelera o processo de tomada de decisões durante a pesquisa.

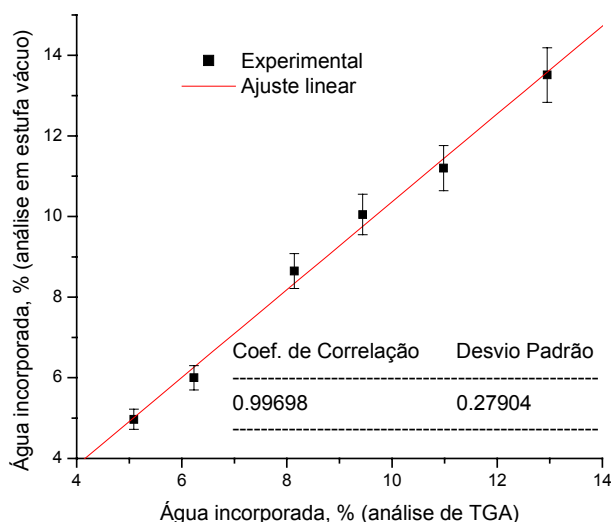
Análises termogravimétricas são úteis, já que estas possibilitam o acompanhamento de perdas de massa de uma amostra. As análises de TGA, apesar de sua rapidez, envolvem um custo elevado tanto das análises em si como do equipamento necessário. Como alternativa, testes de gravimetria em estufa a vácuo foram realizados a fim de verificar a possibilidade de determinar a quantidade efetivamente incorporada de agente de expansão no processo produtivo.

Amostras que tiveram sua quantidade incorporada de agente de expansão determinada por TGA foram analisadas por gravimetria em estufa a vácuo. Nessas análises, o procedimento adotado foi o seguinte: cinco gramas de amostra foram carregadas na estufa e o equipamento foi submetido a uma pressão de 0,6 bar; as amostras foram aquecidas a aproximadamente 1,5°C/min até 120°C (temperatura em que as amostras apresentaram picos de perda de massa máximo nas TGA's); a pressão interna da estufa foi ajustada para pressão atmosférica e, em seguida, o equipamento foi novamente submetido a uma pressão de 0,6 bar e aquecido até 200°C a 1,5°C/min. A temperatura foi mantida em 120°C por 12 horas e mantida em 200°C por mais 6 horas, totalizando 18 horas de análise.

A quantidade incorporada de agente de expansão determinada por gravimetria em estufa a vácuo e por TGA para as amostras testadas é mostrada na Tabela 5.10. Os erros foram calculados como a diferença entre os resultados das duas técnicas em relação ao TGA. Os valores foram relacionados como mostra a Figura 5.24. Os gráficos referentes às análises de TGA das amostras de A a F estão nos Apêndices I a VI, respectivamente.

Tabela 5.10: Dados de quantidade de agente de expansão incorporada determinada por TGA e por gravimetria em estufa a vácuo.

	Amostra	A	B	C	D	E	F
Quantidade incorporada (%)	TGA	12,95	10,98	9,44	8,14	6,23	5,09
	Estufa a vácuo	13,51	11,20	10,05	8,65	6,00	4,97
Erro (%)		4,32	2,00	6,46	6,26	2,35	3,69

Figura 5.24: Análise de TGA *versus* análise em estufa a vácuo. As barras verticais indicam um intervalo de confiança de 95%.

Os dados mostram que a quantidade de agente de expansão determinada por gravimetria em estufa a vácuo, usando o procedimento descrito acima, condiz com os valores encontrados através dos testes em analisadores termogravimétricos. Os desvios apresentados são pequenos o suficiente para atestar a eficácia da gravimetria em estufa a vácuo como um teste de baixo custo para a quantificação do agente de expansão incorporado, se comparado aos analisadores termogravimétricos.

A fim de otimizar os testes de gravimetria em estufa a vácuo, foram realizados experimentos para avaliar a quantidade mínima de amostra necessária para a realização do teste bem como o tempo mínimo requerido. Para tal, o procedimento descrito acima foi seguido utilizando para quantidades crescentes de massa para a amostra A (Tabela 5.10). Os resultados são mostrados na Tabela 5.11 e na Figura 5.25. Novamente o erro foi calculado como a diferença entre os resultados das duas técnicas em relação ao TGA.

Tabela 5.11: Relação entre a massa de amostra utilizada no ensaio e a perda de massa encontrada.

Massa de amostra (g)	Quantidade incorporada (%)	Erro (%)
1,005	15,920	22,93
2,003	14,279	10,26
3,005	14,276	10,24
4,005	13,533	4,50
4,996	13,251	2,32
6,001	13,281	2,55
7,001	13,027	0,59

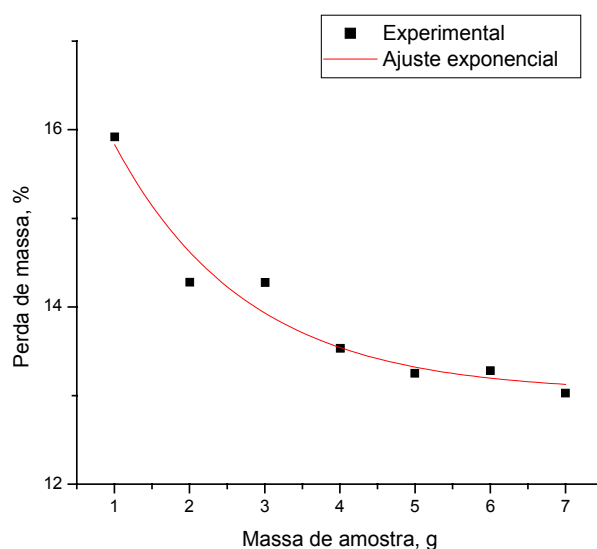


Figura 5.25: Perda de massa em relação a quantidade de amostra utilizada no ensaio.

Nota-se que, na medida em que a quantidade de amostra utilizada aumenta, os desvios em relação ao valor determinado através de um analisador termogravimétrico diminuem. Observando-se a Figura 5.25 conclui-se que, para uma massa de amostra de 5 g, os resultados apresentam valores condizentes com a perda de massa determinada por análise de TGA, com erros menores que 10%.

A Figura 5.26 a seguir mostra a derivada da perda de massa em função da massa de amostra.

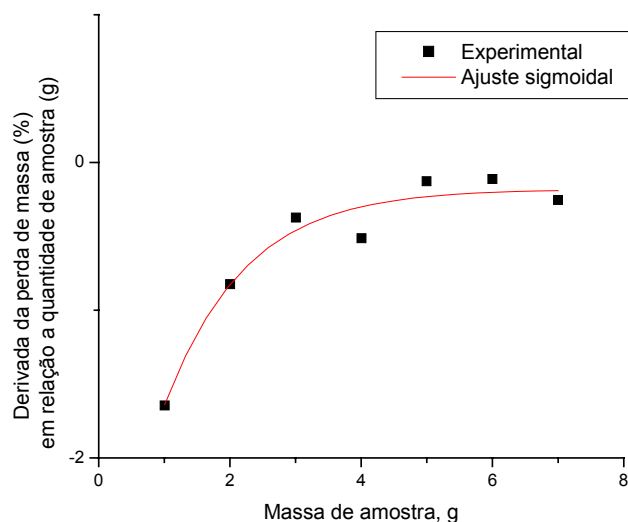


Figura 5.26: Derivada da curva de perda de massa em relação à quantidade de amostra utilizada no ensaio em estufa a vácuo.

Nas análises realizadas em estufa, a pressão de 0,6 bar, uma amostra de 4,996 g apresentou uma perda de massa de 13,25%, o que representa um erro em torno de 2,32%, valor bastante aceitável. Desta forma, considerou-se que uma amostra de cinco gramas é suficiente para análise de perda de massa realizada por gravimetria em estufa a vácuo.

Para avaliar o tempo mínimo necessário foi determinada a curva de perda de massa para uma amostra cuja quantidade incorporada de agente de expansão foi avaliada por um analisador termogravimétrico. Uma massa de aproximadamente cinco gramas de amostra foi submetida à temperatura constante de 200°C pressão de 0,6 bar em estufa a vácuo e sua massa foi mensurada em tempos estabelecidos. Após cada medida da massa da amostra, a pressão de 0,6 bar foi restabelecida. A Figura 5.27 mostra a perda de massa percentual da amostra bem como a derivada numérica dessa curva em função do tempo.

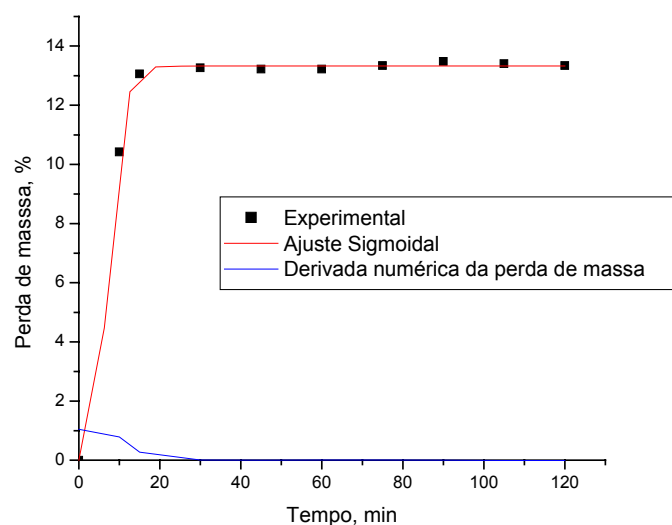


Figura 5.27: Curva de perda de massa em função do tempo e sua derivada.

A derivada da curva de perda de massa foi utilizada como critério para avaliar o tempo mínimo em que a amostra necessita permanecer em análise. Pode-se observar que a taxa de perda de massa é acentuada a princípio e que após vinte minutos de ensaio a massa da amostra se estabiliza e se mantém sem alterações relevantes após duas horas de teste. Também, após trinta minutos de ensaio a derivada da curva se aproxima de zero mostrando pouca variação após esse tempo.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.22 e 5.23 sugerem a quantidade mínima de amostra necessária bem como o tempo mínimo requerido para o teste. Foi arbitrado, então, que os testes de determinação de quantidade incorporada de agente de expansão através de estufa a vácuo devem ter duração de quarenta minutos e deve ser utilizada uma quantidade mínima de massa de amostra de cinco gramas.

É necessário ressaltar que, apesar dos valores de perda de massa obtidos através de analisadores termogravimétricos, TGA's, e de gravimetria em estufa a vácuo terem apresentado resultados semelhantes, os ensaios de TGA não devem ter sua importância diminuída haja vista a precisão das termobalanças utilizadas em tais equipamentos. Além disso, os ensaios de TGA têm sua eficácia comprovada e têm sido empregados na caracterização de materiais, poliméricos ou não, por um grande número de pesquisadores

ao longo dos anos. O que se propõe é o uso da técnica de gravimetria em estufa a vácuo como um meio rápido, pouco dispendioso e, principalmente, confiável para avaliar a incorporação na produção de poliestireno expansível que utiliza água como promotor da expansão.



## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesta dissertação são apresentados dados sobre a produção de poliestireno expansível através de uma técnica ainda não documentada de incorporação de água através da aspersão desta na matriz polimérica. A água então incorporada tem o propósito de ser o promotor da expansão. A incorporação é levada a cabo através da formação de uma emulsão da água no estireno. Aqui, propõe-se formar a emulsão pela aspersão da água na forma de gotas sobre o monômero que, então, são mantidas estáveis pela ação do surfactante. Esse método se mostrou eficaz, já que as pérolas de poliestireno obtidas desse modo contém água no seu interior e possuem a capacidade de expandir. O tamanho das gotas incorporadas se mostrou um parâmetro importante, que pode ser controlado pela escolha do equipamento de aspersão adequado.

As características relevantes do material obtido foram determinadas: peso molecular médio ponderal, teor de monômero residual, temperatura de transição vítrea, quantidade de agente de expansão incorporado, massa específica, razão de expansão (relação entre os volumes antes e depois da expansão das pérolas), distribuição do tamanho das partículas produzidas, diâmetro médio e dispersão dos diâmetros das gotas de água incorporada e, finalmente, a tamanho médio e dispersão dos tamanhos das células formadas após a expansão. Após cada série de experimentos de produção os dados de caracterização foram levantados, avaliando o comportamento do material frente às mudanças implementadas. Valores de peso molecular médio ponderal situaram-se em torno de 165.000 g/gmol, dentro da faixa indicada para o EPS, e de grau de conversão em torno de 3%, acima do valor máximo determinado na legislação cabível. A temperatura de transição vítrea do material foi de 78,95°C, valor que pode ter favorecido a ocorrência de defeitos na estrutura celular formada na pré-expansão. Pela técnica de aspersão proposta neste trabalho foi possível a incorporação de 10,98% de água na matriz polimérica, o que resultou numa expansão de aproximadamente 15 vezes do volume original das pérolas do polímero.

O material obtido foi comparado com o EPS convencional comercializado atualmente, apesar de terem sido pré-expandidos em equipamentos diferentes. Embora as células formadas tivessem dimensões menos uniformes entre si, a estrutura celular formada pelo EPS com água se apresentou bastante semelhante à do EPS convencional. Ao longo dos experimentos conseguiu-se uma redução considerável na dispersão dos tamanhos das células que, contudo, não foi suficiente para alcançar a baixa dispersão apresentada pelo material convencional.

Como é necessária mais energia para que o EPS com água seja expandido, fez-se necessária a construção de um equipamento pré-expansor de bancada. Ele opera em regime de batelada e utiliza ar quente como fluido de aquecimento. Infelizmente, o equipamento não conta com controle das condições de expansão tão efetivo quanto os equipamentos de porte industrial. Esse fato pode ter prejudicado o desempenho do material e suas comparações com o EPS convencional, que foi expandido em equipamentos industriais específicos.

Os resultados de distribuição das gotas de água e de quantidade efetivamente incorporada, além do peso molecular e do grau de conversão do polímero, foram reproduzidos em ampliação de escala, para um volume reacional aproximadamente cinco vezes maior e em reatores sem semelhança geométrica entre si. O sistema em suspensão se mostrou estável e a proposta de produção pôde ser considerada como bem sucedida.

Foi avaliado o impacto nas propriedades do material causado pelo uso de um agente reticulante que é normalmente utilizados na caso do EPS convencional. O emprego deste possibilitou a obtenção de gotas com diâmetros mais uniformes entre si, apesar de os diâmetros das gotas terem aumentado.

Resultados obtidos por meio de analisadores termogravimétricos, TGA's, foram comparados com ensaios de gravimetria em estufa a vácuo. O objetivo foi correlacionar os valores para a perda de massa do material obtidos nos dois experimentos e avaliar a possibilidade de substituir os TGA's pelas análises em estufa. Os dados mostraram que os

---

ensaio em estufa a vácuo geram valores condizentes aos valores dos TGA's e que, assim os testes podem ser considerados equivalentes, nas condições propostas. Para quantidades de amostras superiores a cinco gramas, foram obtidos excelentes resultados quando o ensaio em estufa foi conduzido por quarenta minutos numa temperatura de 200 °C e pressão de 0,6 bar. Essa constatação é importante na medida em que a resposta desse ensaios podem ser usadas para acelerar o processo de tomada de decisões durante o estudo do material, além de reduzir o custo da pesquisa.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar, primeiramente, a avaliação mais detalhada de fatores que podem influenciar a estabilidade da emulsão da água no monômero. Parâmetros que merecem investigação são a concentração de surfactante utilizado e a viscosidade da fase contínua, que afetam as taxas de coalescência e a formação de creme da emulsão.

Apesar de as dimensões da estrutura poliédrica formada pelo EPS produzido serem diferentes daquelas comumente exibidas pelo EPS comercial, não se pode, a princípio, propor alguma relação com o desempenho do material em relação a suas propriedades macroscópicas. Tais propriedades, principalmente mecânicas, devem ser avaliadas e, então, sugere-se promover a expansão do EPS com água em moldes e submetê-lo aos ensaios cabíveis.

A fim de melhorar as propriedades do EPS produzido após sua expansão, sugere-se que a reação de polimerização seja conduzida até níveis mais altos de conversão que o nível alcançado nos experimentos. Algumas alternativas são o aumento do tempo de reação, o uso de coquetéis de iniciadores ou ainda iniciadores multifuncionais.

Um dado que teria importância no caso da implementação do processo em escalas maiores é a vazão do agente expensor no momento da aspersão. A vazão testada no trabalho, de 1 ml/minuto, é interessante para pequenos e médios volumes reacionais, mas pode se tornar um problema quando a quantidade de água adicionada for grande. Outra informação necessária seria a quantidade de agente incorporado para diferentes tamanhos

de partículas produzidas. A faixa estudada, de 1180  $\mu\text{m}$  a 1680  $\mu\text{m}$ , é uma das de maior demanda para confecção de peças de EPS, mas a princípio podem ser utilizadas partículas numa faixa mais ampla. Cabe verificar se existe uma dependência da eficiência de incorporação com o diâmetro das partículas e como essa dependência se comporta.

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expansível. Mercado de EPS. Disponível em:< <http://www.abrapex.com.br>>, Acesso em: Dezembro de 2002.

ALBRIGHT, L. F.; BILD, C. G.. Designing reaction vessels for polymerization. **Chem. Engng.**, sept., pp. 121-128, 1975.

ALOPAEUS, V.; KOSKINEN, J.; KESKINEN, K. I.. Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Parte 1: Description and qualitative validation of the model. **Chem. Engng. Sci.**, v. 54, pp. 5887-5899, 1999.

BECHER, P. **Emulsions: theory and practice**. 3. ed. ACS Press, 2001.

BENSON, S. W.; NORTH, A. M.. A simple dilatometric method of determining the rate constants of chain reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 81, pp. 1339-1345, 1959.

BERGHMANS, H. A. A.. United States Patent n.6.127.439, 2000.

BINKS, B. P.. **Modern aspects of emulsion science**, Royal Society of Chemistry, 1998.

BINKS, B. P.; CHO, W-G.; FLETCHER, P. D. I.; PETSEV, D. N.. Stability of oil-in-water emulsions in a low interfacial tension system. **Langmuir**, v. 16, pp. 1025-1034, 2000.

BILLMEYER, F. W.. **Textbook of polymer science**. 3. ed. New York: John Willey & Soons, Inc., 1984.

BISHOP, R. B.. **Practical polymerization for polystyrene**. Massachusetts: Cahnners Publishing Co., Inc., 1971.

---

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Poliestireno, Revista do BNDES. Disponível em: <[www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br)>, Acesso em: Dezembro de 2002.a.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Aspectos gerais do poliestireno, Revista do BNDES. Disponível em: <[www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br)>, Acesso em: Dezembro de 2002.b.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Complexo químico, Revista do BNDES. Disponível em: <[www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br)>, Acesso em: Dezembro de 2002.c.

BOUSTER, C.; VERMANDE, P.; VERON, J.. Study of the pyrolysis of polystyrenes I. Kinetics of thermal decomposition. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 01, pp. 297-313, 1980.

BOUSTER, C.; VERMANDE, P.; VERON, J.. Evolution of the product yield with temperature and molecular weight in the pyrolysis of polystyrene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 15, pp. 249-259, 1989.

CASTANEDA, C.. **The Teachings of Dom Juan**. 26 ed. Rio de Janeiro: Record, 1998.

CAVIN, L.; ROUGE, A.; MEYER, TH.; RENKEN, A.. Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil hexanoil peroxi)hexano. **Polymer**, v. 41, pp. 3925-3935, 2000.

CEMPRE (Compromisso Empresarial para a Reciclagem). Fichas Técnicas. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: Janeiro de 2003.

CEPIS (Centro Pan-americano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente). Lixo municipal: Manual de gerenciamento integrado – Plásticos. Disponível em: <<http://www.cepis.ops-oms.org>>. Acesso em Janeiro de 2003.

---

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

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

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

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

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

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

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

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

CREVECOEUR, J. J.. United States Patent n6.160.027, 2000.

DUCHIN, F.; LANGE, G-M.. Prospects for the recycling of plastics in the United States. **Structural Change and Economic Dynamics**, v. 09, pp. 307-331, 1998.

---

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F.. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, nº 1, pp. 1-10, 2002.

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

HOWELL, G. S.. A ten year review of plastics recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 29, pp. 143-164. 1992, “

IDE, S.; NAMBU, H.; KUROKI, T.; IKEMURA, T.. Catalytic degradation of polystyrene in the presence of active charcoal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 06, pp. 69-80, 1984.

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

KARADUMAN, A.; SIMSEK, E. H.; ÇIÇEK, B.; BILGESÜ, A. Y. Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, pp. 273-280, 2002.

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

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

LEAL-CALDERON, F.; POULIN, P.. Progress in understanding emulsion metastability and surface forces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 04, pp. 223-230, 1999.



---

LIU, Y.; QIAN, J.; WANG, J.; Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. **Fuel Processing Technology**, v. 63, pp. 45-55, 2000.

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

MADRAS, G.; SMITH, J. M.; MCCOY, B. J.. Thermal degradation kinetics of polystyrene in solution. **Polymer Degradation and Stability**, v. 58, pp. 131-138, 1997.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E.. High conversion diffusion controlled polymerization of styrene – I. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, pp. 489-505, 1982.

MASCIOLI, C. M.. **Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno**. 2001. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MAZZUCCO, M., M.. **Um sistema difuso para o controle automático de uma unidade de polimerização de estireno em suspensão**. 2001. Exame de Qualificação ao Doutorado - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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

NEVES, C. H.. Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física – Controle da granulometria e morfologia do polímero. 2002. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

2, G.. **Principles of polymerization**. 3. ed. New York: John Willey e Soons, Inc., 1991.

---

O'DRISCOLL, K. F.; BEVINGTON, J. C.. The effect of multifunctional initiators on molecular weight in free radical polymerization. **Eur. Polym. J.**, v. 21, pp. 1039-1043, 1985.

PERRY, John H. **Chemical engineers' handbook**. 4. ed. New York: McGraw - Hill Book, 1v c1963.

PRISYAZHNYUK, A. I.; IVANCHEV, S. S. Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization. **Polym. Sci. USSR**, v. 12, pp. 514-524, 1970.

RAWLE, A.. Basic Principles of particle size analysis. Disponível em: <[http://www.malvern.co.uk/malvern/rw\\_malvern.nsf/vwa\\_docref/IWTM%20particle%20size](http://www.malvern.co.uk/malvern/rw_malvern.nsf/vwa_docref/IWTM%20particle%20size)>. Acesso em: Fevereiro de 2003.

RENKEN, A.; HUNKELER, D.. 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, 1999.

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

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

SOUSA PESSOA DE AMORIM, M. T.; BOUSTER, C.; VERMANDE, P.; VERON, J.. Study of the pyrolysis of polystyrene II. Study of transfer reactions by identification of the most important by-products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 03, pp.19-34, 1981.

SOVOVÁ, H.. Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel - II - comparison of model and experiments. **Chem. Engng. Sci.**, v. 36, pp. 1567-1573, 1981.

---

SUBRAMANIAN, P. M.. Plastic recycling and waste management in the US. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 28, pp. 253-263, 2000.

Tadros, T.F.. **Surfactants**. London: Academic Press, Inc., 1984.

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

TAYLOR, P.. Ostwald ripening in emulsions. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 75, pp. 107-163, 1998.

TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.. Modeling of free radical polymerization up to high conversion I - Method for the selection of models by simultaneous parameter estimation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, pp. 1649-1661, 1996.

TROMMSDORFF, E.; Schildnecht, C. E.. Polymerizations in Suspension, in: High Polymers, Interscience, New York, vol. 10, pp. 69-107, 1967.

TULIG, T. J.; TIRRELL, M.. Toward a molecular theory of the trommsdorff effect. **Macromolecules**, v. 14, pp. 1501-1511, 1981.

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

VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.. Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 42, pp. 629-641, 1991.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.E.; HAMIELEC, A.E.; PENLIDIS, A.. An updated review on suspension polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, pp. 939-965, 1997.

WITTENBERG, D.. United States Patent n5.096.931, 1992.

YOON, W. J.; CHOI, K. Y.. Free-radical polymerization of styrene with a binary mixture of symmetrical bifunctional initiators. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 46, pp. 1353-1367, 1992.

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

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

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