

Ana Carolina Prado

**RECICLAGEM DE EMBALAGENS DE POLIESTIRENO  
EXPANSÍVEL PÓS-CONSUMO COM ADIÇÃO DE  
RETARDANTES DE CHAMA IN -SITU**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr Ricardo Antonio Francisco Machado.

Coorientador: Prof. Dr Rodrigo Schlischtig

Florianópolis  
2013



Ana Carolina Prado

**RECICLAGEM DE EMBALAGENS DE POLIESTIRENO  
EXPANSÍVEL PÓS-CONSUMO COM ADIÇÃO DE  
RETARDANTES DE CHAMA IN -SITU**

Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 30 de agosto de 2013.

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Orientador

---

Prof. Dr. Rodrigo Schlischtig  
Coorientador

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mara Gabriela Novy Quadri  
UFSC

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia Francisco de Oliveira  
UFSC

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Débora de Oliveira  
UFSC



Este trabalho é dedicado a minha família e a todos que contribuíram para que ele se realizasse.



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço aos meus pais pelo exemplo e confiança e aos meus irmãos pelo apoio e amizade. Ao Luís Felipe pelo companheirismo.

Ao professor Ricardo Machado pela orientação e paciência.

Aos meus colegas do Laboratório de Controle de Processos, em especial ao Luiz Fernando Belchior, a Mariana Antunes e a Silvia Abarca.

Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP) pela infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

E a todos que de alguma maneira ajudaram a realizar este trabalho.





“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,  
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre  
aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhaur)



## RESUMO

Embalagens de poliestireno expansível (EPS) são amplamente empregadas para o armazenamento de alimentos e em diversos ramos da indústria. Devido esta elevada aplicabilidade cresce a quantidade de resíduos sólidos formado deste material. A facilidade de descarte tem motivado pesquisadores e à indústria a investirem em outras formas de destinação das embalagens que não sejam prejudiciais ao meio ambiente. Este trabalho tem como um dos objetivos a reciclagem de poliestireno expansível na reação *in situ*. EPS pós-consumo foi inserido à reação de polimerização, onde foi possível reciclar 20% do mesmo em relação à quantidade de monômero. Apesar de seus aspectos bastante versáteis, como capacidade de isolamento térmico, baixa massa específica, entre outras propriedades, o EPS apresenta um grave inconveniente que é a elevada flamabilidade. Diante disso, a incorporação de um agente retardante à chama ou que confira propriedades de retardância à chama ao EPS apresenta grande interesse. Entretanto, a maioria dos aditivos que conferem retardância à chama possui restrições de uso por conterem compostos halogenados, os quais podem apresentar riscos ambientais e contaminação nos alimentos acondicionados nas embalagens, caso ocorra migração para o produto embalado. Neste trabalho foi sintetizado poliestireno expansível na presença de Trifenil Fosfato (TFF) contendo enxofre elementar como coadjuvante ao mesmo tempo em que foram empregadas embalagens pós-consumo como carga no meio reacional (reciclagem química). A composição TFF/enxofre elementar confere propriedades intumescentes ao EPS e auto extingüibilidade à chama. Os ensaios e caracterizações microbiológicas, migração e caracterizações físico-químicas permitiram concluir que é possível empregar o conjunto TFF/enxofre elementar como aditivo retardante à chama *in situ* sem prejuízos ao produto final (EPS) ou ao produto embalado. Os resultados de ensaios microbiológicos possibilitaram concluir que não ocorre migração dos microrganismos da embalagem pós-consumo para a embalagem reciclada. Os ensaios de retardância à chama, de acordo com a ABNT 11948, permitiram concluir que tais aditivos diminuem a velocidade de queima do EPS.

**Palavras-chave:** poliestireno expansível, polimerização em suspensão, retardante a chama.



## ABSTRACT

Packaging expandable polystyrene (EPS) are widely used for food storage and in various branches of industry. Because of this high applicability grows the amount of solid waste composed of this material. The ease of disposal has motivated researchers and industry to invest in other forms of disposal of packaging that is not harmful to the environment. This work is one of the goals of recycling expandable polystyrene in the reaction in situ. EPS was inserted after consumption of the polymerization reaction, where it was possible to recycle the same 20% relative to the amount of monomer. Although quite versatile aspects, such as thermal insulation capacity, low density, among other properties, EPS has a serious drawback is that the high flammability. Thus, the incorporation of a flame retardant agent or check the properties flame retardancy EPS presents great interest. However, most of the additives that impart flame retardancy have restrictions of use to contain halogenated compounds, which may present risks contamination in food and ambient as packed in packages, in case of migration to the packaged product. This work was synthesized in the presence of expandable polystyrene Triphenyl Phosphate (TFF) containing elemental sulfur at the same time as an adjuvant were used as post-consumer packaging such as load in the reaction medium (chemical recycling) . The composition TFF/elemental sulfur gives intumescent properties to EPS and self extinction flame. The tests and microbiological characterizations, migration and physicochemical characterizations showed that it is possible to employ the set TFF / elemental sulfur as an additive flame retardant in situ without prejudice to the final product (EPS) or packaged product. The results of the microbiological testing are not possible to conclude that migration of the microorganisms of the packaging post-consumer recycled for packaging. Tests for flame retardancy according to ABNT 11948, showed that these additives decrease the burn rate of the EPS.

**Keywords:** expandable polystyrene, suspension polymerization, flame retardant.



## LISTA DE FIGURAS

2.1	Reator em Batelada usado para polimerização em suspensão	36
2.2	Fluxograma genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão em pérola	41
3.1	Unidade Experimental A	56
3.2	Unidade Experimental B	57
3.3	Banho Termocriostático de Huber	58
3.4	Molde usado para expansão do polímero	59
3.5	GC-2010 AF acoplado a um headspace	63
3.6	Esquema usado na análise gravimétrica	65
4.1	Gráfico DTP para reação com 0% EPS, TFF e S	72
4.2	Gráfico DTP para reação com 10% EPS, TFF e S	72
4.3	Gráfico DTP para reação com 15% EPS TFF e S	73
4.4	Gráfico DTP para reação com 20% EPS, TFF e	73
4.5	Gráfico de TGA amostra sem retardante e sem EPS	76
4.6	Gráfico de TGA amostra 0% EPS, 5% TFF e 1% S	76
4.7	Gráfico de TGA amostra 10% EPS, 5% TFF e 1% S	77
4.8	Gráfico de TGA amostra 0% EPS, 5% TFF e 1% S	77
4.9	Gráfico de TGA amostra 20% EPS, 5% TFF e 1% S	78
4.10	Gráfico de conversão reação sem EPS, 5% TFF e 1% S	81
4.11	Gráfico de conversão reação 10% EPS, 5% TFF e 1% S	81
4.12	Gráfico de conversão reação 15% EPS, 5% TFF e 1% S	82
4.13	Gráfico de conversão reação 20% EPS, 5% TFF e 1% S	82
4.14	Gráfico de conversão reação 0% EPS e sem TFF e S	83
4.15	Gráfico de conversão reação 20% EPS e sem TFF e S	83
4.16	Placa petrifilm após ser incubada: análise <i>staphylococcus</i>	86
4.17	Placa petrifilm após ser incubada: análise coliformes	87
4.18	Placa petrifilm após ser incubada: análise <i>staphylococcus</i>	87
4.19	Placa petrifilm após ser incubada: análise coliformes	88





## **LISTA DE TABELAS**

3.1	Formulação usada na Unidade Experimental A	54
3.2	Formulação usada na Unidade Experimental B	54
3.3	Série de peneiras usadas no experimento	60
3.4	Tabela de classificação de alimentos	68
4.1	Dados das massas molares das amostras	75
4.2	Valores do teor de pentano	79
4.3	Dados obtidos na análise de monômero residual	80



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ABRAPEX - Associação Brasileira de Poliestireno Expandido  
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
BPO - Peróxido de benzoíla  
CG - Cromatografia gasosa  
DTP - Distribuição do Tamanho de Partículas  
EPS - Poliestireno expansível/expandido  
GPC ou SEC Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de permeação em Gel) ou Size Exclusion Chromatography (Cromatografia de Exclusão de Tamanho)  
HBCD - Hexabromociclododecano  
HIPS High impact polystyrene (poliestireno de alto impacto)  
HPLC High efficiency liquid chromatography (cromatografia líquida de alta eficiência)  
PIP - Ponto de identificação de partícula  
PP - Polipropileno  
PS - Poliestireno  
PVA – Poli (álcool vinílico)  
PVP - Poli(pirrolidona vinílica)  
TFF - Trifenilfosfato  
TFFS - Sulfato de trifenilfosfina  
Tg - Transição vítrea  
TGA - Análises termogravimétricas  
THF - Tetrahidrofurano



## LISTA DE SÍMBOLOS

D <sub>máx</sub>	Diâmetro máximo
d <sub>min</sub>	Diâmetro mínimo
D <sub>n</sub>	Polímero inativo de tamanho n
D <sub>n+m</sub>	Cadeia inativa de tamanho n+m
E <sub>q</sub>	Extensão de queima
k <sub>tc</sub>	Constantes cinéticas das reações
M <sub>w</sub>	Massa molar média ponderal
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea do polímero
T <sub>q</sub>	Tempo de queima
V <sub>q</sub>	Velocidade da queima



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>25</b>
1.1	Objetivos	26
1.1.1	Objetivo Geral	26
1.1.2	Objetivos específicos	26
<b>2</b>	<b>Revisão bibliográfica</b>	<b>27</b>
2.1	Polímeros	27
2.2	Estireno e suas aplicações	27
2.3	Reciclagem de polímeros	29
2.3.1	Tipos de reciclagem	30
2.4	Uso de embalagens recicladas para alimentos	31
2.5	Reação de polimerização em suspensão	32
2.5.1	Reação de polimerização em suspensão do estireno	34
2.5.2	Mecanismos de reação	35
2.5.3	Coalescência e Quebramento	37
2.6	Fatores que influenciam na reação	38
2.6.1	Estabilizante	38
2.6.2	Agitação	39
2.6.3	Temperatura	39
2.6.4	Tipo e concentração do iniciador	40
2.6.5	Cinética da reação	41
2.7	Fenômenos cinéticos relacionados à difusão	44
2.7.1	Efeito Gaiola (Cage effect)	44
2.7.2	Efeito Gel (Gel effect)	45
2.7.3	Efeito Vítreo	45
2.8	Produção de poliestireno expansível	46
2.9	Combustão polimérica	46
2.9.1	Combustão em fase gasosa	47
2.9.2	Combustão em fase condensada	49
2.10	Retardantes a chama	49
2.10.1	Retardantes halogenados	50
2.10.2	Retardantes livres de compostos halogenados	51
2.10.2.1	Compostos intumescentes	51
2.10.2.2	Sinergia entre compostos organofosforados e intumescentes em polímeros	52
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>53</b>
3.1	Reagentes	53
3.2	Material pós-consumo	54
3.3	Unidades experimentais	54
3.3.1	Unidade Experimental A – Reator de Vidro	54

3.3.2	Unidade Experimental B – Reator de Aço	56
3.4	Impregnação de n-pentano nas partículas de poliestireno	58
3.4.1	Unidade de expansão	58
3.5	Caracterização do material	59
3.5.1	Análise Granulométrica (Distribuição Tamanho de Partícula)	59
3.5.2	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	61
3.5.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	62
3.5.4	Cromatografia Gasosa (CG)	62
3.5.5	Análise Cinética (Análise Gravimétrica)	64
3.5.6	Análise de Flamabilidade	65
3.5.7	Análise Microbiológica	66
3.5.8	Análise de Migração	67
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>73</b>
4.1	Análise Granulométrica	73
4.2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	74
4.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	75
4.4	Cromatografia Gasosa (CG)	79
4.5	Análise de Monômero Residual	79
4.6	Análise Gravimétrica	80
4.7	Análise de Flamabilidade	84
4.8	Análise Microbiológica	86
4.9	Análise de Migração	88
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>Referencias</b>	<b>95</b>



# 1. INTRODUÇÃO

O uso de materiais plásticos tem crescido consideravelmente nos últimos anos. Estes podem ser aplicados em diversos ramos de indústrias e ainda possuem como vantagem a fácil descartabilidade. Entretanto, em consequência desse aumento surgem problemas relacionados ao meio ambiente devido à má destinação dos resíduos sólidos. Embalagens de alimentos são obtidas de diversos polímeros dentre eles o poliestireno (PS), um dos materiais plásticos usados na produção de utensílios domésticos rígidos, material isolante, embalagens de equipamentos e embalagens de alimentos. Como característica possui baixo custo, propriedades de barreira a vapor de água, inodoro entre outras.

O poliestireno origina o poliestireno expansível, um dos principais polímeros existentes no mercado devido sua fácil aplicabilidade. Contudo, o EPS possui como característica negativa elevada inflamabilidade quando exposto a uma fonte de calor. Como embalagens de alimentos muitas vezes são transportadas por longas distâncias, o objetivo deste trabalho é produzir embalagens alimentícias reaproveitando o EPS pós-consumo e agregando aditivos que proporcionem a redução da inflamabilidade à embalagem. A motivação deste trabalho é a produção de uma embalagem de EPS para acondicionar alimentos, com a vantagem de não ser suscetível à chama, como as existentes no mercado atualmente, e por fazer o uso de EPS já reciclado, sendo uma forma de reciclagem.

Os aditivos usados neste trabalho são livres de compostos halogenados, os definidos foram o TFF (trifenilfosfato) e o enxofre (S), por possuírem bom desempenho quando ambos retardantes à chama formam uma blenda com o poliestireno (PRINDLE, *et. al.*, 1998).

Como objetivos secundários serão feitos testes de migração dos aditivos usados na embalagem para os alimentos e testes de eficiência de retardância à chama do EPS usando compostos organofosforados e enxofre.

O trabalho terá a seguinte sequência:

Reação de polimerização em suspensão de estireno sem reciclo de EPS em reator com capacidade de 1 litro.
--

Reações de polimerização em suspensão de estireno adicionado, respectivamente: 10, 15 e 20% de EPS, no reator de 1 litro.
---

Ajuste e definição dos parâmetros operacionais.
---

Reação de polimerização em suspensão do estireno em reator de aço com capacidade para 5 litros. Com reciclo de 10, 15 e 20% de EPS.
Adição de retardante à chama nas reações (TFF e enxofre).
Realizar análises de caracterização do produto obtido.
Redigir os resultados do trabalho.

O trabalho será dividido em 6 capítulos. No primeiro capítulo será feita uma introdução do assunto a ser estudado. No capítulo seguinte serão abordados os objetivos do trabalho, posteriormente será feita uma revisão bibliográfica acerca dos assuntos do trabalho. Em seguida, matérias e métodos, resultados e discussão e finalizando com a conclusão do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## **1.1 OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho estão divididos em gerais e específicos.

### **1.1.1 Objetivo Geral**

A finalidade é a produção de um polímero, através da polimerização em suspensão, que contenha uma porcentagem de EPS pós-consumo e tenha propriedade anti chama. Serão realizados experimentos para avaliar a quantidade máxima, em porcentagem, que é possível reciclar de poliestireno expansível na reação de polimerização. Para que o polímero possua propriedade anti-chama quando exposto a uma fonte de calor, será adicionado retardante a chama não halogenado na reação in situ, este aditivo será acrescentado em uma segunda. A embalagem de poliestireno expansível produzida tem como objetivo o uso para alimentos.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Realizar a incorporação do EPS e do retardante a chama, via reação de polimerização em suspensão, em um reator de 5 litros;
- Verificar a influência do EPS e do retardante a chama no polímero obtido através das análises de caracterização;
- Comparar as características do polímero gerado com o polímero sem aditivos.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA**

Neste capítulo serão abordadas as características do mercado de estireno, suas aplicações e reciclagem. Também será feito um relato sobre as normas da ANVISA quanto ao uso de embalagens recicladas para o uso em alimentos. Além disso, foi realizada uma breve explicação sobre a reação de polimerização de suspensão, que será aplicada ao trabalho, e também os fatores que influenciam na mesma. Posteriormente, foi feita uma revisão sobre os retardantes à chama existentes atualmente e os que serão usados no presente trabalho.

A finalidade deste trabalho será a reciclagem de embalagens de poliestireno expansível, inserindo - o na reação de polimerização em suspensão in situ de poliestireno e a incorporação de retardantes a chama ao polímero, com o objetivo de obter um produto final com propriedades de retardância ao calor, livre de contaminação microbiana, que possua material reciclado em sua composição e utilizável na indústria de alimentos.

### **2.1 Polímeros**

Os polímeros são macromoléculas formadas por ligações de um grande número de moléculas pequenas. Essas moléculas pequenas que se combinam entre si são chamadas de monômeros, e as reações pelas quais elas se combinam são chamadas de polimerizações. Pode haver milhares de moléculas de monômeros ligados a uma molécula de polímero. Quando se fala em polímeros está se tratando de moléculas de peso molecular muito alto (ODIAN, 1981).

### **2.2 Estireno e suas aplicações**

O estireno é um hidrocarboneto aromático não saturado. É líquido, oleoso, incolor e se polimeriza com facilidade, na presença de oxigênio á temperatura ambiente. O mesmo é bastante volátil e possui odor adocicado, mas em concentrações elevadas torna-se desagradável.

Sua produção advém da desidrogenação do etil benzeno, que é obtido a partir da alquilação do etileno e do benzeno (provenientes do petróleo e da hulha respectivamente), na presença de um catalisador, como por exemplo, o cloreto de alumínio (CITADIN, 2007).

De acordo com o site WIKIPEDIA, 2013, o poliestireno é um homopolímero obtido a partir da polimerização do monômero de

estireno. É uma resina do grupo dos termoplásticos, que possui como característica fácil flexibilidade sob ação do calor, deixando a peça líquida ou pastosa. É a matéria-prima de copos descartáveis, inúmeras peças de uso doméstico, além de embalagens.

O poliestireno expansível (EPS) é um plástico celular rígido com variedades de formas e aplicações, e que se apresenta como uma espuma moldada formada por um aglomerado de grânulos. É bastante utilizado em construção civil e na confecção de caixas térmicas para armazenamento de bebidas e alimentos. Sua participação no mercado consumidor é crescente e fortalecida por sua leveza, capacidade de isolamento térmico e baixo custo.

Segundo a Associação Brasileira do Poliestireno Expansível (ABRAPEX, 2013) o EPS é resultante da polimerização do estireno em água. Como agente expensor, para sua transformação, é utilizado o pentano, um hidrocarbureto que se deteriora rapidamente pela reação fotoquímica gerada pelos raios solares, sem comprometer o meio ambiente.

Apesar de possuir inúmeras utilidades e aplicações o EPS possui como característica negativa alta flamabilidade, ou seja, quando exposto a alguma fonte de ignição propaga a chama, mesmo sendo esta continuada ou não. Por isso há um interesse em estudos visando amenizar essa característica, através da adição de compostos na própria reação, de polimerização do estireno, que possam diminuir esta flamabilidade, pois economicamente o uso do EPS é vantajoso para a indústria. Um composto, para ser classificado como retardante à chama, deve apresentar ao menos alguma das características básicas como interferência química no mecanismo de propagação da chama, produção de gases incombustíveis que reduzam o suprimento de  $O_2$  e formação de uma camada protetora para inibir a combustão (ABARCA, 2010).

Existem diversas formas de diminuir a flamabilidade de matrizes de estireno, uma delas é através do uso de compostos halogenados, como por exemplo, os sais de bromo. No entanto, estes compostos causam diversos danos, tanto para os seres humanos quanto ao meio ambiente, por isso o uso destes é restrito em alguns países. Também são usados com o intuito de diminuir a flamabilidade de polímeros argilominerais, que como vantagem apresentam baixo custo e a não toxicidade ao meio ambiente. Entretanto, como desvantagem encontra-se a forma de como este material é adicionado ao polímero quando a polimerização é realizada em suspensão, causando instabilidade na mesma.

Com o objetivo de produzir EPS com propriedade de retardância a chama, buscou-se produzir espumas rígidas de poliestireno com a adição de compostos intumescentes. Sendo que estes apresentam como características: a criação de uma camada protetora no polímero com o intuito de diminuir o fluxo de calor da chama para a matriz polimérica, reduzir a transferência de oxigênio do meio para o interior do polímero e diminuir a transferência de combustível para a chama. Neste trabalho será avaliada a capacidade de retardância a chama dos compostos intumescentes em comparação com compostos halogenados quando inseridos na reação de polimerização em suspensão do estireno. Também será considerada a carga microbiana do material reciclado antes e depois da reciclagem, com o objetivo de obter um material livre de microrganismos que possa ser utilizado para embalar alimentos. Serão realizados testes para verificar a quantidade de monômero residual nas embalagens e se há alguma interação com o mesmo e os produtos embalados.

### **2.3 Reciclagem de polímeros**

O uso de materiais plásticos nos diversos setores da indústria vem crescendo rapidamente devido à sua praticidade, ampla utilidade e por serem descartáveis. O problema é o destino final desses polímeros, que muitas vezes são colocados em aterros ocasionando a impermeabilidade das camadas, dificultando a degradação dos materiais, e aumentando a quantidade de dejetos, pois os mesmos são de difícil decomposição. O problema se agrava com a incineração, pois os gases formados são altamente tóxicos tais como o ácido clorídrico e dioxinas, no caso do PVC.

A reciclagem no Brasil esbarra no suprimento incerto de matéria-prima, na ociosidade, na falta de políticas específicas e na falta de logística. Por outro lado, apesar do sistema precário de coleta e disposição dos resíduos, a necessidade de aumentar a renda familiar associada à viabilidade econômica e a questão ambiental favorece as atividades de reciclagem. A reciclagem de latas de alumínio é um exemplo bem sucedido e favorecido pela alta relação peso x volume dessas embalagens (SANTOS et al., 2004).

Uma característica peculiar do Brasil é a presença de uma nova classe de trabalhadores de baixa renda que usufruem da atividade de coleta de resíduos recicláveis e acaba de inserir o país ente os maiores recicladores mundiais. Essa parcela da população, de acordo com o levantamento do Cempre (Compromisso Empresarial para a

Reciclagem, 2013), atualmente representa cerca de 200 mil trabalhadores clandestinos. Além disso, a maior parte do suprimento de resíduos é proveniente da atividade de catadores. Dessa forma, a legalização, o incentivo e a profissionalização dos catadores pela formação de cooperativas, além de inserir essa parcela da população dentro da sociedade economicamente ativa, pode contribuir como uma forma de viabilização da coleta seletiva em âmbito nacional (SANTOS *et al.*, 2004).

### 2.3.1 Tipos de reciclagem

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias:

a) Reciclagem primária: é feita ainda na indústria geradora e envolve materiais pré-consumo e fora das especificações como: rebarbas e aparas de moldes e peças com defeitos. Como o material está livre de contaminações, a reciclagem desses materiais normalmente implica na mistura com a resina virgem, a fim de que o produto resultante tenha as características desejadas (OLIVEIRA, 2006).

b) Reciclagem secundária: este tipo envolve a reciclagem das embalagens pós-consumo. São provenientes de lixões, postos de coleta seletiva e aterros. Antes de serem recuperados, estes materiais devem passar por uma triagem a fim de separá-los de outros materiais. Os polímeros ainda serão separados entre si.

c) Reciclagem terciária: a reciclagem conhecida como terciária é um processo no qual os resíduos poliméricos são transformados em insumos químicos ou combustíveis, através de processos termoquímicos. Por ser um processo com custo muito elevado, geralmente existe em escala piloto ou semi-industrial (CITADIN, 2007).

Alguns autores definem a reciclagem quaternária como recuperação de energia pela quebra das ligações moleculares. Porém, convém salientar que a recuperação de energia não é um método de reciclagem e, assim, não pode ser definida como um tipo quaternário de reciclagem (GONÇALVES, 2003).

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física. A terciária é também chamada de química (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

## 2.4 Uso de embalagens recicladas para alimentos

A reciclagem de plásticos visando o retorno para aplicações alimentícias era proibida mundialmente até a década de 90. Atualmente essa atividade consta como um dos principais desafios do setor, pois representa todo um segmento de mercado a ser explorado (SANTOS *et al.*, 2004).

No Brasil, de acordo com a resolução nº105, de 19 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) na elaboração de embalagens e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos está proibida a utilização de materiais plásticos procedentes de embalagens, fragmentos de objetos, plásticos reciclados ou já utilizados, devendo, portanto, ser usado material virgem de primeiro uso. Esta proibição não se aplica para o material reprocessado no mesmo processo de transformação que o originou (scrap) de parte de materiais plásticos não contaminados nem degradados. A autoridade sanitária competente poderá estudar processos tecnológicos específicos de obtenção de resinas a partir de materiais recicláveis.

O teor de monômero residual presente nos materiais plásticos, no caso do EPS o estireno, é um parâmetro a ser verificado, visto que a legislação brasileira vigente determina limites destes monômeros residuais para os materiais plásticos em contato com alimentos, não fazendo distinção para os reciclados ou não. O conteúdo máximo permitido de estireno é de 0,25 g de estireno/100 g de amostra (0,25%) ou 2500 mg estireno/kg amostra na matéria plástica, como estabelecido nessa mesma resolução.

De acordo com as afirmações acima, é proposto um método de reciclagem com a adição da material pós-consumo na reação *in situ*, e com análises de monômero do estireno residual no produto obtido, visando à produção dentro dos padrões exigidos pela ANVISA.

A resolução nº17, de 17 de março de 2008, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos usados em materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, cita o enxofre, mas não o trifênil fosfato. Entretanto, a própria Anvisa menciona que a lista positiva de aditivos pode ser modificada se o uso do componente acrescentado for justificada e não apresentar risco a saúde humana.

## 2.5 Reação de polimerização em suspensão

As reações de polimerização envolvem diversas variáveis que serão ajustadas de acordo com o polímero que se deseja obter no final. Algumas dessas variáveis são: temperatura de reação, velocidade de rotação, quantidade de reagentes e o tipo de reator.

Segundo KOTOULAS, 2006 a polimerização em suspensão é geralmente usada para produção de uma grande variedade de importantes polímeros comerciais como poliestireno e seus copolímeros, poli (cloreto de vinila), poli (metacrilato de metilo) e poli (acetato de vinila). Em um sistema típico de polimerização em suspensão um ou mais monômeros, contendo iniciadores, são dispersos numa fase aquosa onde todos são insolúveis ou possuem baixa solubilidade (MACHADO, 2000). O sistema é então, submetido à agitação e posteriormente são adicionados agentes de suspensão ao sistema reacional. As gotas de monômeros passam de um estado de alta mobilidade para uma dispersão viscosa até as partículas se tornarem sólidas, quando é possível observar o ponto de identificação de partícula (PIP).

Na realidade, uma polimerização em suspensão é uma polimerização em massa que ocorre dentro de cada gotícula suspensa. Por este motivo, considera-se que cada gotícula atua como um mini-reator, pois uma gota não influencia na cinética da outra. BILLMEYER, (1984), MANO (1985), BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), TAKAMATSU *et al.*, (1988), KIM e CHOI (1988), KALFAS e RAY (1993), MACHADO e BOLZAN (1998) e DOWDING e VINCENT (2000).

Um dos controles a ser realizado neste tipo de reação é o da distribuição do tamanho final das partículas de polímero obtido. Alguns parâmetros como: tipo de monômero, concentração e tipo de estabilizante e frequência de agitação influenciam nesta distribuição, sendo que o intervalo de interesse se encontra entre 50 e 2000  $\mu\text{m}$ .

A morfologia é outra variável a ser verificada no produto final, principalmente na produção de poliestireno expansível (EPS) e de propósito geral (GPPS) nas resinas de troca iônica, na produção de poli (cloreto de vinila) e nos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

Em seguida serão citados os 3 tipos principais de polimerização em suspensão:

- Polimerização em suspensão em massa (semi-suspensão): Na polimerização em semi-suspensão o processo ocorre em duas etapas. Inicialmente tem-se a polimerização do monômero num processo em



massa, até que seja alcançada determinada conversão (geralmente entre 25 e 30%). Em seguida, a massa reacional é transferida para um reator tipo tanque agitado, usualmente operando em regime de batelada, contendo água e agente de suspensão (estabilizante). A reação prossegue em suspensão até que a conversão desejada seja alcançada (MAHABADY e WRIGHT, 1996). Como exemplos: produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e resinas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

- Polimerização em suspensão em leito de lama: neste tipo o monômero não dissolve o polímero. Conforme o polímero vai sendo formado, ele se precipita dentro de cada uma das gotas de monômero, tornando-se um pó caracterizado por grãos opacos, irregulares e porosos. Como exemplo: o poli (cloreto de vinila).

- Polimerização em suspensão em pérola: neste caso, o monômero é solvente do polímero. As gotas de monômero-polímero passam por um estágio viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas, quando atingem o ponto de identificação da partícula (PIP). Alguns exemplos são a obtenção de poli (metacrilato de metila), de poliestireno expansível e de propósito geral e de resinas de troca iônica baseadas em copolímeros de estireno-divinilbenzeno (MACHADO, 2000).

A polimerização em suspensão em pérola apresenta algumas vantagens em relação aos outros tipos de polimerização de acordo com YUAN *et al.*, (1991) e MACHADO (2000) como, por exemplo: pequena viscosidade da fase dispersa, facilidades na remoção de calor e controle da temperatura, poucas impurezas no polímero obtido, entre outras.

Por outro lado a polimerização em suspensão mostra algumas desvantagens como, por exemplo: baixa produtividade comparando-se com a capacidade do reator, dificuldade no tratamento de efluentes (fase contínua) e também o polímero pode aderir nas paredes do reator, chicanas, agitador e nas superfícies em contato com o meio reacional.

O reator que é mais utilizado neste tipo de polimerização é do tipo tanque agitado e apresenta como características positivas: fácil limpeza, possível uso em processos contínuo e batelada, variedade nas condições de operação. E como desvantagens apresenta: a área de troca térmica diminui rapidamente com o aumento do volume do reator, em operação contínua, com tanque agitado, é preciso um grande tempo de residência para se alcançar conversões elevadas.

Reações em processo contínuo ainda precisam ser aprofundadas, pois o mesmo apresenta algumas dificuldades como: depósito de

material na parede do reator e baixa conversão. O processo de polimerização em suspensão em processo contínuo é conhecido por ser empregado em escala comercial, tal processo também tem sido efetuado em laboratórios em escala piloto. Contudo, alguns problemas são observados como: depósito de polímero sobre a parede do reator durante a polimerização, afetando a transferência de calor entre a camisa e o reator, e a formação de partículas de monômero-polímero sobre tubos e bombas, e a dificuldade em alcançar conversões elevadas (YUAN *et al.*, 1991).

### **2.5.1 Reação de polimerização em suspensão do estireno**

Neste item serão abordados os aspectos da polimerização em suspensão do estireno, principalmente a polimerização do tipo pérola, a qual foi utilizada na condução dos experimentos deste trabalho.

O poliestireno é produzido em suspensão visando a formação do poliestireno expansível (EPS) e poliestireno de propósito geral (GPPS). Sendo que o EPS é usado para produção de embalagens, isolamento térmico e na construção civil e o GPPS é aplicado na fabricação de utensílios domésticos (copos e pratos descartáveis), acessórios de automóveis entre outras.

Polimerização é a reação na qual moléculas pequenas chamadas de monômeros reagem entre si obtendo-se moléculas maiores denominados polímeros, que são caracterizados pela repetição de unidades de monômeros. O grau de polimerização se altera conforme o número de repetições da unidade monomérica. Os polímeros são constituídos de moléculas de moléculas com massas molares variadas e distribuídas em torno de um valor médio, assim como o grau de polimerização também é um valor médio. A massa molar dos polímeros varia de acordo com as condições de polimerização e geralmente define a aplicação do produto formado. O processo usado para obtenção do material polimérico e as variações dos parâmetros reacionais são importantes porque definem cadeias com massas molares diferentes e isto se torna importante à medida que existe uma faixa ótima de valores de massas molares em que uma propriedade se comporta de um modo ótimo em uma determinada aplicação.

O processo de polimerização em suspensão ocorre quando se tem um ou mais monômeros insolúveis em água, contendo iniciadores solúveis na fase monomérica. A fase orgânica, então formada por monômero(s) e iniciador (es) são dispersos na fase aquosa. São adicionados a dispersão compostos conhecidos como agentes

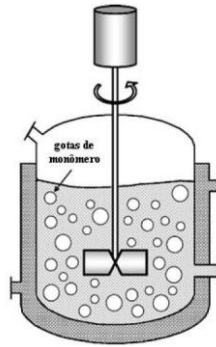
estabilizantes, também conhecidos como agentes de suspensão. Estes inicialmente previnem a coalescência das gotas de monômero/polímero, e posteriormente, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra uma coalizão catastrófica, formando-se então uma massa de polímero/monômero única TADROS (1993); VIVALDO LIMA *et al.*,(1997); MACHADO (2000); CANCELIER (2004). Outro fator importante na manutenção da suspensão é a forte agitação mecânica empregada ao sistema (MIKOS *et al.*; 1986). Se o monômero possuir solubilidade em água, o polímero pode ser formado em emulsão e/ou solução na fase aquosa. Esta fração indesejável de polímero, que possui peso molecular e estrutura diferente daquela fração formada em suspensão, pode ser minimizada pela adição de eletrólitos à fase aquosa, reduzindo-se a solubilidade dos reagentes orgânicos (MACHADO, 2002). A reação é então conduzida e quando a conversão desejada é atingida o reator é resfriado e é feita uma lavagem e centrifugação, para separação das partículas poliméricas da água, e em seguida as partículas são colocadas para secar a temperatura ambiente. Esta primeira etapa a reação é realizada a pressão atmosférica e a temperatura máxima atingida é 95°C. Em uma segunda etapa, como o objetivo é a produção de EPS, o reator é pressurizado (entre 6 e 10 bar) juntamente com o agente de expansão, normalmente é usado pentano ou butano, e é aquecido de 120 a 150 °C, até que a reação se complete e ocorra a impregnação das pérolas.

### 2.5.2 Mecanismos de reação

Considera-se que a polimerização ocorre em cada gota de monômero como se fossem pequenos reatores realizando polimerizações em massa, progressivamente se transformando em partículas rígidas esféricas (KIPARISSIDES, 1996). As gotas de monômero são convertidas de um estado de alta mobilidade para um estágio viscoso até se transformarem em partículas sólidas de polímero. A aglomeração existente durante o estágio viscoso pode ser inibida pela ação de um agente estabilizante e, também, minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua ou da dispersa, ou ainda pela rápida polimerização durante esse estágio (VIVALDO-LIMA *et al.*,1997).

Na polimerização em suspensão os reatores do tipo batelada são os mais usados. Na Figura 2.1 está representado um reator do tipo batelada utilizado nas reações realizadas.

Figura 2.1: Reator em batelada usado para polimerização em suspensão



Fonte: ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES (2007).

A agitação de dois líquidos imiscíveis resulta na dispersão de uma das fases na outra formando pequenas gotas (SECHREMELI *et al.*, 2005). Assim, na polimerização em suspensão, o quebramento e a coalescência das gotas de monômero ocorrem simultaneamente devido às turbulências que existem no sistema (flutuações turbulentas de pressão ou forças de cisalhamento viscosas). A fase orgânica sujeita a essas flutuações turbulentas forçam o seu quebramento em pequenas gotas e por influência da tensão interfacial assumem forma esférica. Essas gotas colidem com alta frequência e algumas das colisões resultam em coalescência imediata (ABARCA, 2010). Porém, destas colisões, somente uma pequena fração resulta em coalescência imediata, pois as gotas podem separar-se novamente pela ação das flutuações do fluxo turbulento ou ricocheteiam devido às propriedades elásticas do filme protetor que as envolve. (MACHADO, 2008). Com a adição de um colóide protetor é possível aumentar a resistência do filme que impede a coalescência imediata, e com uma escolha e concentração adequadas de colóide, a coalescência é prevenida totalmente. No entanto, algumas colisões não irão resultar em uma recuperação elástica e as gotas irão se aderir umas as outras CHURCH E SHINNAR (1961).

As cinéticas de quebramento e coalescência variam ao longo da reação com a mudança na morfologia das partículas de monômero-polímero devido ao aumento da conversão. Isto está mais pronunciado no estágio em que o efeito gel é observado (POLACCO *et al.*, 1999).

O aumento da viscosidade, devido à conversão do monômero, resulta em variações no rompimento e frequência de coalescência, de

modo que o tamanho e distribuição das gotas se deslocam em direção de um novo equilíbrio dinâmico (KONNO *et al.*, 1982).

Quando o ponto de identificação da partícula é observado considera-se que não ocorre mais nem a coalescência nem o quebramento por causa do aumento da viscosidade. Basicamente, o processo de formação das partículas pode ser dividido em três estágios. No primeiro, o monômero líquido é disperso em pequenas gotas, estabilizadas pela combinação de agitação vigorosa e adição de agentes estabilizantes. No segundo estágio, o equilíbrio dinâmico entre o quebramento e a coalescência determinam o tamanho final da partícula. No terceiro estágio, as partículas tornam-se sólidas (ponto de identificação da partícula – PIP) e não sofrem mais quebramento (NOGUEIRA *et al.*; 2002).

### 2.5.3 Coalescência e Quebramento

No decorrer da reação a fase orgânica fica sujeita a ação de forças de cisalhamento viscosas, que favorecem seu quebramento em pequenas gotas. Estas assumem forma esférica devido à influência da tensão interfacial. As gotas formadas colidem continuamente e algumas destas colisões resultam em coalescência imediata.

Os processos de quebramento (ocorre devido à turbulência do sistema) e coalescência (colisões entre as gotas) ocorrem simultaneamente e refletem na distribuição do tamanho da partícula. A polimerização procede na fase das gotas, e na maioria dos casos, por um mecanismo de radical livre. A fim de evitar a sedimentação, a agitação é normalmente mantida contínua durante toda a reação. Polimerização em suspensão geralmente requer a adição de pequenas quantidades de estabilizador na reação para impedir a coalescência e dissolução de gotículas durante a polimerização. A distribuição do tamanho das gotas da emulsão inicial e, por conseguinte, das pérolas de polímeros que são formados, é dependente do equilíbrio entre o quebramento e a coalescência das gotas. Isto é controlado pelo tipo e velocidade do agitador usado, volume de monômero e tipo e concentração de estabilizador utilizado (DOWDING *et al.*, 2000). Em polimerizações em suspensão, o tamanho das partículas possui uma dimensão que já as torna suscetíveis à ação dos vórtex gerados pelo impelidor. Desta forma, as partículas estão sujeitas às cinéticas de quebramento e coalescência simultaneamente (NOGUEIRA *et al.*; 2002).

O equilíbrio dinâmico entre coalescência e quebramento apenas ocorre em procedimentos em que não há reação química, o que não

ocorre em reações de polimerização em suspensão. Isto porque a reação é concluída antes que as partículas cheguem ao equilíbrio e também as cinéticas de quebraimento e coalescência são modificadas ao longo da reação, conforme as modificações nas partículas à medida que se aumenta a conversão.

O controle da taxa de coalescência e quebraimento é, portanto, crítico para a produção de pérolas de polímero de tamanho uniforme. A taxa de coalescência das gotas é controlada pela drenagem do líquido no filme próximo às gotas, e mais significativamente – a rigidez das duas interfaces água óleo correspondentes, tendo em vista que isto controla o amortecimento de oscilações mecânicas ou térmicas induzidas na espessura do filme (DOWDING *et al.*, 2000).

## **2.6 Fatores que influenciam na reação**

### **2.6.1 Estabilizante**

O uso de estabilizante é muito importante em uma reação de polimerização. Há vários tipos de agente de suspensão como: polímeros solúveis em água, pós-inorgânicos insolúveis em água e mistura de estabilizantes. Neste trabalho, os experimentos foram conduzidos usando a poli (pirrolidona vinílica), PVP K-90, que é um agente hidrossolúvel. Os agentes estabilizantes hidrossolúveis agem de duas formas e produzem a estabilização do sistema por meio de um mecanismo chamado estabilização estérica. Primeiramente, diminuem a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, para promover a dispersão das gotas; segundo, as moléculas do estabilizante são adsorvidas fisicamente ou por graftização pela superfície das gotas da fase dispersa através dos seus segmentos hidrofóbicos, formando uma fina camada de colóide na superfície da partícula. Assim, a parte hidrofóbica da molécula é adsorvida pela gota e a parte hidrofílica fica em contato com a fase aquosa, impedindo a interpenetração das gotas (COAN, 2008)

Segundo Church e Shinnar (1961), no processo de polimerização em suspensão as gotas são solidificadas devido o aumento lento e contínuo na viscosidade da dispersão líquido-líquido. Se tal dispersão é preparada sem estabilizador um equilíbrio dinâmico de rompimento e coalescência será estabelecido. Sem a presença do mesmo, depois de certo grau de polimerização a dispersão teria um aglomerado. Pela ação combinada de proteção de colóides e agitação

turbulenta, a aglomeração pode ser evitada até que gotículas individuais sejam transformadas em partículas esféricas sólidas.

Estabilizantes como o álcool polivinílico, PVA, são normalmente adicionados à fase contínua para diminuir a frequência de coalescência. Trata-se de uma importância considerável elucidar este efeito no controle da distribuição de tamanho das partículas formadas na polimerização em suspensão (KONNO *et al.*, 1982).

No começo da polimerização em suspensão a estabilidade das gotas acontece devido à forte agitação. No decorrer da reação, a viscosidade do meio aumenta e conseqüentemente aumenta a coalescência entre as gotas, que se tornam maiores, fazendo-se necessária a adição de um agente estabilizante. No decorrer da reação há um período em que não ocorre mais o quebramento. Entretanto, a coalescência continuará até um período em que a viscosidade da fase dispersa aumenta muito e a coalescência cessa. Este momento é conhecido como estágio viscoso e a agitação não segura à suspensão, então se adiciona o agente estabilizante.

Em um sistema agitado contendo água e óleo, os agentes estabilizantes agem nas superfícies das gotas inibindo a coalescência através das forças de repulsão (NOGUEIRA *et al.*, 2002).

### **2.6.2 Agitação**

A agitação é determinante na distribuição do tamanho de partículas, sendo o principal mecanismo de dispersão da fase orgânica na aquosa. Durante a reação, a fase orgânica está sujeita à ação das forças de cisalhamento viscosas, forçando o seu quebramento em pequenas gotas, as quais assumem uma forma esférica devido à influência da tensão interfacial. Essas gotas colidem continuamente e algumas dessas colisões resultam em coalescência (OLIVEIRA, 2006). Portanto, a agitação influencia no quebramento das gotas assim como pode favorecer a coalescência das mesmas.

### **2.6.3 Temperatura**

A temperatura do meio reacional está diretamente ligada ao tipo de iniciador que se utiliza. Porém sabe-se que a temperatura utilizada na reação pode influenciar nas características da partícula obtida (ABARCA, 2010). A concentração do iniciador e da temperatura reacional tem grande influência na massa molar e distribuição do tamanho de partículas do polímero. Adequar esses parâmetros é

fundamental, pois essas propriedades podem prejudicar a qualidade do produto final (COAN, 2008). JAHANZAD *et al.*, (2005) realizaram estudos de temperatura no sistema MMA/PVA. Os testes foram conduzidos com a frequência de agitação mantida em 300 rpm e fração volumétrica da fase dispersa em 0,2. Foram testadas quatro temperaturas: 50, 60, 70 e 80°C. Através dos dados obtidos foi possível concluir que o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura, pois a taxa de polimerização é maior, contribuindo com o aumento na viscosidade reacional e para que o mecanismo de coalescência seja pronunciado. A auto-aceleração da reação conduz a uma taxa de coalescência superior ao quebramento, o que favorece a formação de partículas com maior tamanho. Além disso, a massa molar do polímero é significativamente reduzida em temperaturas elevadas, pois a decomposição do BPO acontece mais rápido.

#### **2.6.4 Tipo e concentração do iniciador**

Em uma reação de polimerização com crescimento em cadeia, o peso molecular é controlado pela manipulação da quantidade de iniciador ou catalisador utilizada e pela temperatura do sistema reacional. No caso de polímeros produzidos via radicais livres, como é o caso do estireno, normalmente, quanto maior a concentração de iniciador, menor o peso molecular. Da mesma forma, quanto maior a temperatura, menor o peso molecular (NOGUEIRA *et al.*, 2002).

A quantidade de iniciador inserida na reação influenciará a massa molar e distribuição de tamanho de partículas do polímero, sendo importante o ajuste deste parâmetro para obtenção do produto final com as características desejadas.

Os iniciadores utilizados em polimerizações em suspensão são solúveis na fase orgânica, já que a polimerização ocorre nas gotas do monômero. Tipicamente a composição do iniciador fica na faixa de 0,1 a 0,5% em peso do monômero. A alimentação frequentemente é feita antes da suspensão alcançar a temperatura de reação, na forma de uma solução de monômero. Como a transferência de massa pode constituir um problema relevante para essa tecnologia, a carga de iniciador é normalmente alimentada no início do processo. Durante a escolha do iniciador, o critério de solubilidade em monômero é determinante. Usualmente, em polimerizações em suspensão são utilizados como iniciadores os peróxidos orgânicos e azocompostos, pois estes quase

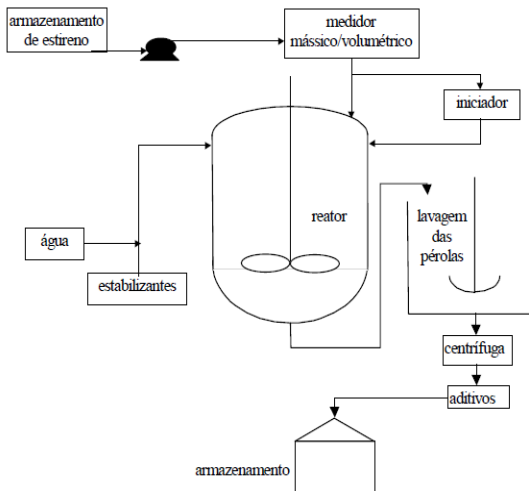


sempre são solúveis na fase monomérica orgânica. (MACHADO, 2007).

### 2.6.5 Cinética da reação

O mecanismo cinético da reação de polimerização do estireno em suspensão compreende as etapas de iniciação química, propagação, terminação por combinação e transferência de cadeia para o monômero. Como as temperaturas de polimerização utilizadas industrialmente são inferiores a 100 °C, a iniciação térmica pode ser desprezada no mecanismo cinético. Além disso, como a reação de terminação por desproporcionamento é muito menor que a terminação por combinação, esta primeira também pode ser desprezada no mecanismo cinético (NOGUEIRA *et al.*, 2002). Na Figura 2.2 é exibido o fluxograma básico do processo de polimerização em suspensão do estireno.

Figura 2.2: Fluxograma genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão em pérola.



Fonte: Nogueira, 2002.

O poliestireno é considerado um polímero de adição. Como reações de polimerização por adição possuem crescimento em cadeia e

apresentam três etapas reacionais diferentes e definidas: iniciação, propagação e terminação, conforme dito anteriormente, essas etapas possuem velocidades e mecanismos diferentes.

Nas polimerizações por crescimento em cadeia, as espécies que reagem possuem centros ativos que podem ser íons ou radicais, os quais resultam em um crescimento rápido e diferenciado, gerando, desde o princípio, cadeias com altos pesos moleculares misturadas às moléculas de monômero não reagidas (CITADIN, 2007).

Na fase de iniciação, as espécies químicas reativas são obtidas através do monômero. Estas irão originar as moléculas de polímero. Existem alguns tipos de iniciação, podendo ser através de radiações eletromagnéticas, calor ou agentes químicos.

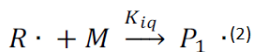
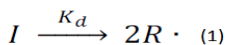
No método de radiação estas podem ser de baixa ou de alta energia, sendo os dois tipos o mecanismo de iniciação homolítico, formando-se radicais livres. O produto obtido é livre de aditivos. Outro modo de iniciação é o térmico, a temperaturas altas, onde se supõe que ocorra uma decomposição térmica do monômero em radicais livres, devido à homólise da ligação dupla do monômero. Estes dois tipos de iniciação não possuem aplicação industrial.

A iniciação química tem grande aplicação industrial e pode fornecer tanto radicais livres (iniciadores radicalares) quanto íons (iniciadores iônicos), conforme o tipo de colisão dos iniciadores, homolítica (homólise – rompimento de uma ligação química com formação de radicais livres) ou heterolítica (heterólise – rompimento de uma ligação química com formação de íons de carga oposta), respectivamente (NOGUEIRA *et al.*, 2002). Assim sendo, a reação de polimerização iniciada quimicamente pode acontecer via radicais livres, catiônica, aniônica ou por compostos de coordenação.

A iniciação é formada por duas fases. A primeira é a iniciação química, responsável pela formação dos radicais livres e pela cadeia polimérica primária. O iniciador, após se decompor no meio reacional, originará radicais livres que irão reagir com as moléculas de monômeros formando a cadeia polimérica primária. A segunda etapa é a iniciação térmica, onde as reações ocorrem à temperatura abaixo de 100°C. Os iniciadores, que geralmente são usados são os peróxidos e azo-compostos.

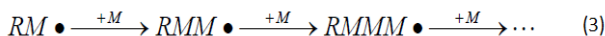
A iniciação química, composta pela decomposição do iniciador e formação da cadeia polimérica obtida, é representada respectivamente pelas equações 1 e 2 mostradas abaixo:

Iniciação Química:



Na etapa de propagação, o núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, originando um novo núcleo reativo de cadeia maior, e assim sucessivamente. Esta é a fase de crescimento da macromolécula. A propagação da cadeia polimérica continua até que ocorra uma reação de terminação, que resulta na extinção do centro ativo desta macromolécula em crescimento (NOGUEIRA *et al.*, 2002).

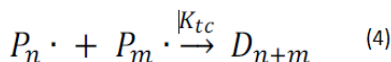
O mecanismo observado nos sistemas iniciados através de radicais livres é o seguinte:



As taxas de reação das macromoléculas obtidas serão diferentes devido às diferenças no comprimento de cadeias. Contudo, todas as taxas convergem a um mesmo valor de  $k_p$ . Essa hipótese é conhecida como Hipótese de Cadeia Longa (LCH) e admite que todas as cadeias apresentem a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas, (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

Na etapa de terminação ocorre à desativação de uma molécula em crescimento, resultando na interrupção do crescimento da macromolécula (inativação do seu centro ativo). Esta pode ser de diversos modos, mas neste trabalho será analisada a terminação por combinação, que é predominante na polimerização do estireno, segundo a equação abaixo:

Por combinação:



Onde:

$P_n$  ,  $P_m$  : Cadeias poliméricas ativas de tamanho  $n$  e  $m$ , respectivamente;

$D_{m+n}$ : Cadeia polimérica inativa de tamanho  $n+m$ ;

$k_t$  : Constante da taxa de terminação por combinação;

As taxas de reação descritas anteriormente estão sujeitas, em algum momento, a limitações relacionadas à difusão das espécies químicas no meio e, portanto, estas devem ser consideradas no desenvolvimento de modelos cinéticos (CITADIN, 2007).

## **2.7 Fenômenos cinéticos relacionados à difusão**

Os fenômenos cinéticos afetam principalmente as taxas de propagação e terminação, agindo de forma direta sobre a conversão de monômero, além de influenciar a curva de distribuição de massas moleculares, afetando a qualidade do produto final (CITADIN, 2007).

### **2.7.1 Efeito Gaiola (Cage Effect)**

O efeito gaiola está relacionado diretamente à eficiência do iniciador utilizado em uma reação de polimerização. Quando comparada a quantidade de iniciador que efetivamente deu início a formação das cadeias poliméricas frente à quantidade de iniciador que se decompõe ao longo de uma polimerização, verifica-se um desempenho ineficiente. Este desperdício ocorre devido a reações paralelas no sistema, antes mesmo da formação da cadeia polimérica (ODIAN, 1991).

Na iniciação química, o iniciador se decompõe em dois radicais ativos ou mais. Esses radicais antes de difundirem separadamente ficam presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas de polímero que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador que os originou 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, os 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 (COAN, 2008).

Logo após ter se difundido para fora da gaiola a possibilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica é muito maior que a probabilidade de ocorrer reações laterais que o desativem, devido à grande quantidade de monômero em comparação com as outras espécies. Se a concentração de monômero no sistema for baixa, a eficiência também será baixa.

### **2.7.2 Efeito Gel (Gel Effect)**

Durante a reação de polimerização ocorre o aumento da viscosidade da mistura reacional, o que incide na redução da mobilidade das macromoléculas ativas, diminuindo a taxa de terminação dos radicais livres intermediários e tornando essa etapa controlada pela difusão molecular (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983).

Alguns parâmetros finais de reação podem ser afetados pelo efeito gel tal como a massa molar polimérica. O efeito gel ainda pode resultar na formação de cadeias não lineares, as quais são bastante significativas quando se deseja seguir um modelo de polimerização via radicais livres (KALFAS *et al.*, 1993; KIPARISSIDES, 1996). Observa-se que existem não linearidades no meio reacional quando, por exemplo, é detectado um aumento da viscosidade e conseqüentemente uma diminuição no coeficiente de transferência de calor entre o fluido da camisa e a parede do reator (CROWLEY e CHOI, 1996). A diminuição no coeficiente de transferência de calor pode acarretar uma alteração da temperatura reacional, formando produtos indesejados.

### **2.7.3 Efeito Vítreo**

Nas reações de polimerização em que a temperatura do meio reacional seja inferior à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero, pode ocorrer o efeito vítreo (Glass Effect). No decorrer da reação ocorre o aumento da conversão e verifica-se um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero, que dependendo do sistema poderá haver uma conversão crítica na qual a  $T_g$  da mistura será igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (Glassy State).

Como conseqüência a taxa de propagação cai consideravelmente devido ao emaranhamento das cadeias de matriz polimérica que interrompem a mobilidade das moléculas de monômero e dos radicais poliméricos.

Dessa forma, as cadeias ainda ativas terminam por difusão reacional, também chamada de terminação residual, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação (MARTEN e HAMIELEC, 1982; HUANG e LEE, 1989; TEFERA et al., 1997; GHOSH et al., 1998).

## **2.8 Produção de Poliestireno Expansível**

A reação de produção de poliestireno expansível (EPS) é dividida em duas fases. A primeira acontece à pressão ambiente e baixa temperatura (entre 80 e 95 °C). Em uma segunda etapa, o reator é pressurizado (entre 6 a 10 bar) com a adição do agente de expansão, normalmente pentano ou butano. O reator é então aquecido entre 120 a 150 °C, permanecendo nesta temperatura até a reação se completar e ocorrer a impregnação dos agentes de expansão nas pérolas.

O EPS convencional contém entre 7% e 10% em massa de hidrocarbonetos orgânicos voláteis como agente de expansão, geralmente propano, butano, hexano, heptano 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 agente expensor, forçando a expansão da matriz de poliestireno. A matriz polimérica encontra-se em uma forma altamente viscosa, pois a T<sub>g</sub> do poliestireno se situa aproximadamente em 100 °C (BILLMEYER, 1984).

## **2.9 Combustão Polimérica**

O poliestireno expansível (EPS) possui como característica negativa alta inflamabilidade em contato com uma fonte de calor. O processo de combustão polimérica tem início quando o polímero é exposto a uma fonte de calor suficiente para a liberação dos compostos voláteis inflamáveis presentes neste material. A ignição do sistema ocorre quando há uma concentração satisfatória de compostos voláteis inflamáveis liberados no ambiente e a temperatura ideal para a combustão do polímero é atingida (ABARCA, 2010).

A reação de combustão envolve dois fatores: um ou mais combustíveis (agentes redutores) e um comburente (agente oxidante). O comburente geralmente é o oxigênio do ar. O processo normalmente começa com um aumento na temperatura do material polimérico, devido uma fonte de calor, de tal forma que induza a cisão da ligação do

polímero. A fração volátil resultante dos fragmentos de polímero difunde para o ar e cria uma mistura gasosa combustível. Esta mistura gasosa acende quando a temperatura de auto-ignição (definida como a temperatura à qual a energia de ativação da reação da combustão é atingida) é alcançada e o calor é liberado. O combustível também pode inflamar a uma temperatura menor (chamado de ponto de fulgor) após a reação ocorrer devido uma fonte externa de energia intensa (faísca, chama) LAOUTID *et al.*, (2003).

O aquecimento pode ser causado devido uma contribuição de energia térmica a partir de uma fonte externa de calor (convecção, radiação ou condução), por um processo químico induzido no interior do material (fermentação, oxidação) ou pela exotermia da reação de combustão iniciada. Em polímeros, a quantidade de energia necessária para iniciar a combustão varia em função das características físicas do material (LAOUTID *et al.*, 2008). Quando exposto ao calor cada polímero apresenta um comportamento específico. O poliestireno possui cadeia linear e o polímero fica macio e fluido.

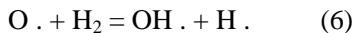
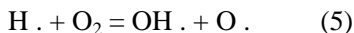
A combustão ocorre através de dois mecanismos básicos, a combustão em fase gasosa e em fase condensada. A combustão em fase gasosa pode ocorrer de duas maneiras. Na primeira os gases voláteis inflamáveis entram em contato com o oxigênio antes da combustão; e no segundo modo o oxigênio proveniente do meio ambiente entra em contato com os gases voláteis através da difusão deste na mistura gasosa (BROSSAS *et al.*, 1989).

Na fase condensada ocorrem às interações que são responsáveis pelo início do ciclo de queima de um material polimérico. Muitos dos retardantes de chamas atuam nesta fase, como por exemplo, partícula de material inorgânico que tem como função barreira ao oxigênio. Já na fase gasosa, encontram-se os gases provenientes da combustão do polímero. Durante a pirólise (decomposição devido ao calor), os polímeros produzem subprodutos resultantes da queima, essas espécies são capazes de reagir com o oxigênio presente na atmosfera (MOURITZ, 2006).

### **2.9.1 Combustão em fase gasosa**

A fase gasosa é onde se concentram os gases provenientes da combustão do polímero. Polímeros, como outros combustíveis, durante a pirólise produzem diversas espécies de cisão capazes de reagir com o oxigênio presente na atmosfera (FELIX, 2010). Os polímeros, quando em combustão, produzem espécies bastante reativas com o oxigênio

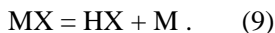
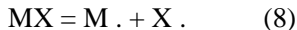
atmosférico, resultando na formação de radicais que atuam como “o combustível da queima” através das equações 5 e 6 respectivamente (MINKHOFF *et al.*, 1962).



A reação exotérmica que fornece maior quantidade de energia para sustentar a chama é a 7:



A alternativa para deter esse mecanismo de alimentação é a diminuição da formação das equações (a) e (b) ou sua completa eliminação. Na maioria das vezes são usados, como inibidores, compostos halogenados (cloretos e brometos). Estes agem de duas formas: através da liberação do radical halogênio, no caso de compostos sem hidrogênio; ou pela liberação de haletos de hidrogênio (MINKHOFF *et al.*, 1962), de acordo com as Equações (8) e (9).



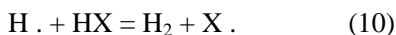
Sendo:

M = parte da molécula que foi liberada do composto halogenado;

X = radical halogenado;

HX = haleto de hidrogênio liberado;

O radical halogênio reage então com o “combustível” da reação produzindo assim um haleto de hidrogênio. É este haleto formado que se acredita atuar como inibidor da reação, atuando nas ramificações das cadeias poliméricas (ABARCA, 2010). De acordo com as equações 10 e 11:





## 2.9.2 Combustão em fase condensada

Na fase condensada espera-se que aconteça alguma ligação entre o agente retardante e a chama, essa interação ocorre em temperaturas menores que as de decomposição. LEWIN *et al.*, (1978) sugerem dois tipos de mecanismos de interação: desidratação e *cross-linking*.

O mecanismo de desidratação é relacionado a compostos que possuem fósforo em sua composição. A influência de compostos fosforados em polímeros é mais acentuada naqueles que possuem hidroxilas em sua constituição. Já o *cross-linking* atua como produtor de camada carbonácea. Em muitos casos acredita-se que a formação de cross linking resulta na redução da flamabilidade dos polímeros (KHANNA e PEARCE, 1978). Essas reduções na flamabilidade de polímeros ocorrem devido à estabilização da estrutura devido à formação de ligações covalentes entre as cadeias, muito mais fortes que as ligações hidrogênio. Para que ocorra a pirólise tais ligações devem ser quebradas. Logo, quanto mais difícil de quebrar as ligações, mais estável será a molécula. Entretanto sabe-se também que baixas proporções de cross linking podem reduzir a estabilidade térmica, pois essas ligações aumentam a distância entre as cadeias, enfraquecendo e quebrando as ligações hidrogênio (HORROCKS e PRICE, 2001)

## 2.10 Retardantes a chama

Os retardantes de chamas são classificados como aditivos reativos que são adicionados à matriz polimérica a fim de lhe conferir propriedades anti-chamas ou melhorar a resistência à chama (MOURITZ, 2006). Estes compostos são destinados a inibir ou cessar o processo de combustão em polímeros.

Segundo GALLO (1998) o processo de queima de um polímero pode ser dividido em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação e extinção. A primeira etapa consiste em fornecer ao material calor de uma fonte externa. A pirólise é quando os diferentes componentes do material polimérico atingem suas temperaturas de decomposição e liberam diversas substâncias. À medida que se difundem a partir da superfície polimérica os produtos da pirólise se juntam ao oxigênio, que está se difundindo no sentido contrário, esta região permite a ignição por intermédio de uma fonte de calor externa ou se a temperatura for suficiente alta por auto-ignição. Os radicais formados na pirólise desencadeiam reações de combustão exotérmica. Após o fogo se alastrar por todas as regiões do corpo polimérico, as

quantidades de material polimérico e oxigênio diminuem, o processo entra no seu estágio de extinção. Existem diversos modos de se diminuir o processo de combustão dos polímeros. Cada sistema polimérico poderá exigir soluções diferentes.

O uso dos chamados aditivos retardantes de chama consiste na incorporação física de determinadas substâncias, durante a etapa de processamento dos polímeros. Esta técnica tem a vantagem de não ser diretamente ligada ao processo de manufatura dos polímeros, fator que aumenta consideravelmente o leque de possibilidades na busca de novos materiais. Em relação à técnica da modificação química, o uso de retardantes do tipo aditivo também apresenta vantagens com relação aos custos de matéria-prima e de incorporação. Por todos estes motivos esta é hoje a técnica mais utilizada. A modificação química de polímeros é bastante utilizada nos dias de hoje. Ela consiste na introdução de determinados grupamentos químico, denominados retardantes de chama reativos, diretamente nas macromoléculas durante a síntese das mesmas. Esta técnica apresenta vantagens quanto à estabilidade dos sistemas poliméricos resultantes, uma vez que a incorporação química dos grupamentos retardantes de chama nas cadeias poliméricas os previne de serem eliminados, tornando sua ação mais consistente e duradoura GALLO (1998).

Certas características são desejáveis em substâncias retardantes à chama como: pouca formação de fumaça e gases tóxicos, facilidade de incorporação, pouca toxicidade, entre outras.

O retardante à chama pode atuar de três maneiras: interferindo quimicamente no mecanismo de propagação da chama, produzindo gases que reduzam o suprimento de  $O_2$  ou formando uma camada protetora que iniba a combustão. Os compostos retardantes à chama podem atuar tanto na fase vapor quanto na fase condensada através de mecanismo químico e/ou físico, interferindo no processo de combustão durante o aquecimento, pirólise, ignição ou propagação da chama (LU e HAMERTON, 2002).

### **2.10.1 Retardantes halogenados**

Os compostos halogenados são utilizados para diminuir a flamabilidade de um polímero. Essas estruturas orgânicas contêm elementos halogenados, de fórmula geral  $RX$ , sendo R um radical orgânico e X um halogênio, interferindo no mecanismo de radicais livres na fase gasosa que dá origem ao processo de combustão (NUNES, 2009). Estes compostos se apresentam como bons retardantes à chama e

se adaptam a vários tipos de polímeros, porém apresentam algumas características desagradáveis como: grande quantidade de fumaça e gases tóxicos durante a combustão.

Compostos retardantes à chama baseados em compostos halogenados, quando aquecidos, liberam haletos metálicos voláteis que são conhecidos como inibidores de chama (ABARCA, 2010).

Compostos retardantes halogenados estão restritos em alguns países devidos aos riscos ambientais e à saúde humana, por isso a preocupação no desenvolvimento de retardantes à chama livre destes compostos.

## **2.10.2 Retardantes livres de compostos halogenados**

Existem diversos compostos, livres de moléculas halogenadas, que possuem uma boa retardância à chama. Neste trabalho foi avaliado o uso de compostos organofosforados e intumescentes em embalagens feitas de poliestireno e EPS pós-consumo.

### **2.10.2.1 Compostos intumescentes**

Uma das alternativas de retardância à chama em substituição aos compostos halogenados são os agentes intumescentes. Estes agentes intumescentes são compostos retardantes à chama, que sob ação do calor produzem uma estrutura celular espumosa carbonácea a qual protege o material da ação da chama. A fonte carbonácea é um substrato orgânico rico em carbonos que possui grupos funcionais, os quais produzem material carbonáceo na presença de calor por conta própria ou na presença de um agente promotor de carvão. O polímero que possui grupos funcionais pode funcionar como uma fonte carbonácea. O agente promotor carbonáceo geralmente é um ácido inorgânico liberado no aquecimento (CAMINO et al., 1991).

Existem vários agentes intumescentes, os mais usados são os agentes fosforados (fosfatos inorgânicos, polifosfato de amônia, organofosforados e fosfonatos). Estes funcionam de diversas formas para retardar a chama, dentre os mecanismos incluem a formação de uma camada de proteção na superfície para proteger o substrato de oxigênio e chama. É normalmente usado o polifosfato de amônio que produz o ácido polifosfórico.

Um mecanismo sugerido para este tipo de retardante à chama propõe que a camada carbonácea atua como uma barreira contra o calor

e transferência de massa entre os limites da fase condensada e fase gasosa (ABARCA, 2010).

Os retardantes à chama organofosforados do tipo reativo são os mais atrativos. Todos estes compostos formam cadeias poliméricas completas ou parte de cadeias copoliméricas através de ligações covalentes. Estes compostos podem ser incorporados nas cadeias poliméricas através de homopolimerização, copolimerização, modificação da superfície ou blendas. Os organofosforados executam sua retardância à chama na fase condensada, através do aumento de resíduos carbonáceos. Existem dois mecanismos de formação de carbonáceos. O primeiro redireciona as reações químicas envolvidas a favor das reações que geram preferencialmente carbono ao invés da formação de CO ou CO<sub>2</sub> e o segundo envolve a formação de uma superfície carbonácea protetora (ABARCA, 2010).

Por outro lado, compostos intumescentes possuem algumas desvantagens, como por exemplo, a grande quantidade de retardante na estrutura do polímero, o que pode acarretar características negativas nas propriedades mecânicas do mesmo.

### **2.10.2.2 Sinergia entre compostos organofosforados e intumescentes em poliestireno**

Estudos com compostos retardantes à chama e sua contribuição na fase condensada e gasosa foram feitos por Beach et al. (2008). Entre estes compostos estão o óxido de trifenilfosfina (TFFO), Trifenilfosfato (TFF), Sulfato de trifenilfosfina (TFFS) e enxofre.

Uma retardância à chama efetiva do poliestireno pode ser atingida através da combinação da atividade da fase gasosa e fase condensada. A atividade da fase condensada é a parte chave da retardância a chama para o enxofre, baseada no aumento da degradação do poliestireno. Em contrapartida, os retardantes à chama fosforados TFF, TFFO e TFFS não apresentaram aumento da degradação (ULIANA, 2012). Enxofre e TFF foram escolhidos devido a sua boa performance quando ambos retardantes à chama formam uma blenda com o poliestireno (PRINDLE *et al.*, 1998).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo será abordada a forma de condução dos experimentos. Primeiramente, serão citados os reagentes e materiais utilizados, depois o tratamento realizado no material pós-consumo, as unidades experimentais e, por fim, as técnicas de análise realizadas no produto desenvolvido.

#### **3.1 Reagentes**

O estireno usado nos experimentos foi fornecido pela Termotécnica Ltda., adquirido pela Innova S.A., com grau de pureza superior a 99,5%, sendo a densidade do estireno de 0,904 g/ml. O iniciador empregado foi peróxido de benzoíla (BPO), adquirido da Akzo Nobel com pureza de 75% e 5% de oxigênio ativo. A poli (pirrolidona vinílica), PVP K-90, com peso molecular médio ponderal de 360.000 g/gmol foi usada como agente estabilizante, fornecida pela Termotécnica Químicos Ltda. O meio contínuo utilizado foi à água destilada. Para manter a atmosfera inerte foi utilizado nitrogênio gasoso, fornecido pela empresa AGA. Também foram usados os sais sulfato de magnésio e tetrapirofosfato de sódio. Os agentes retardantes usados foram o trifenilfosfato e o enxofre, todos adquiridos na Sigma-Aldrich.

Cabe salientar também que todos os reagentes acima descritos foram utilizados como recebidos.

As quantidades de reagentes utilizadas para as unidades experimentais (A e B) estão detalhadas nas Tabelas 3.1 e 3.2. Salienta-se que, para cada percentual de EPS utilizado, as quantidades de monômero e iniciadores foram ajustadas. O holdup, razão volumétrica entre a fase orgânica (monomérica) e aquosa, da reação foi mantido em 0,35 e a quantidade de iniciador inserida na reação foi ajustada de acordo com SCHLISCHTING, (2003). A quantidade de PVP inserida na reação foi mantida em 3%. A porcentagem de EPS adicionada à reação foi em relação a quantidade de massa do monômero estireno.

Tabela 3.1 Formulação usada na unidade experimental A

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade utilizada</b>
Estireno	280 ml
EPS	0%, 10%, 15%, 20%
Água	520 ml
PVP K-90	3 % Vpvp/V H <sub>2</sub> O
BPO	0,0034 g/g estireno

Tabela 3.2: Formulação usada na unidade experimental B

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade utilizada</b>
Estireno	1750 ml
EPS	0%, 10%, 15%, 20%
Água	3250 ml
PVP K-90	3 % V pvp/V H <sub>2</sub> O
BPO	0,0034 g/g estireno
Pentano	10 % g pentano/g estireno
TFF	5 % gTFF/g estireno
S	1 % g S/g estireno

### 3.2 Material pós-consumo

O material a ser reciclado utilizado foi o poliestireno expandido, obtido da coleta de resíduos de Florianópolis, SC. O material foi pré-selecionado na empresa recicladora.

### 3.3 Unidades experimentais

As unidades experimentais onde foram conduzidos os experimentos encontram-se no Laboratório de Controle de Processos (LCP), no Departamento de Engenharia Química e Alimentos (EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A descrição dos mesmos será feita em três partes. A primeira corresponde as reações de polimerização em suspensão em reator de 1500 ml, a segunda em reator de 5000 ml e a terceira parte corresponde à expansão das partículas e moldagem através de unidade experimental.

#### 3.3.1. Unidade experimental A – Reator de Vidro

As primeiras reações de polimerização em suspensão do estireno foram conduzidas em um reator de vidro do tipo batelada,

encamisado e construído de borosilicato, sem chicanas, com capacidade de 1500 ml adquirido pela FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratórios Ltda. A tampa do reator possui orifícios para as conexões necessárias do condensador, da haste do agitador, termopar tipo J, que exibe o valor da temperatura em °C e orifício que permite o acesso ao meio reacional para alimentação de reagentes e retirada de amostras.

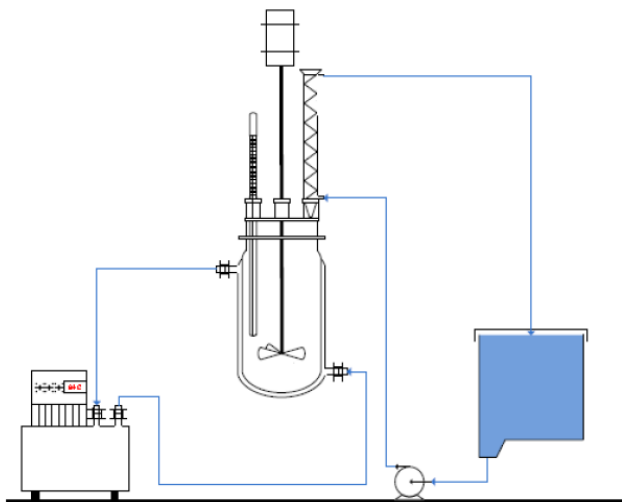
A agitação é feita por um impelidor do tipo tripla hélice, sendo que cada pá possui 2,5 cm e a haste de 37 cm. O impelidor é acoplado a um tacômetro digital, modelo 713D, e ambos são da marca Fisatom Equipamentos Científicos Ltda. A agitação pode variar de 0 a 4000 rpm e possui precisão de +/- 5 rpm, a haste tem inclinação de 20°, em comparação com a vertical, com o objetivo de diminuir o efeito do vórtice.

A temperatura é controlada através de um banho termocriostático, modelo MQBTCA-100, da marca Microquímica Equipamentos Ltda, que possui um sistema de controle proporcional integral- derivativo (PID). A água do banho circula em sistema fechado por meio de mangueiras conectadas à entrada e saída da camisa do reator.

As primeiras reações realizadas foram de polimerização em suspensão de estireno puro, sem a adição de EPS, a fim de serem ajustados os parâmetros reacionais. Após conhecidos e ajustados estes parâmetros, foram conduzidas reações usando 10, 15 e 20% de EPS, em relação à massa de estireno.

O procedimento experimental consistiu no carregamento de água, junto com os sais ao reator à temperatura de 30 °C, sendo que a agitação foi mantida constante em 630 rpm. Simultaneamente, em uma capela, o EPS foi dissolvido no estireno, após a completa dissolução deste, foi adicionado o iniciador, BPO. A fase orgânica, então foi carregada no reator, sob agitação constante. A temperatura foi ajustada e posteriormente foi adicionado o agente estabilizante, quando a temperatura chegou em 90 °C. Após 7 horas de reação foi possível observar as pérolas que foram formadas. O tempo de reação varia conforme o tipo e a quantidade de iniciador utilizado. Nesta fase dos experimentos não foram acrescentados os retardantes à chama no meio reacional. A Figura 3.1 ilustra um reator de vidro.

Figura 3.1: Unidade experimental A



Fonte: Coan (2008)

### 3.3.2 Unidade experimental B – Reator de Aço

A unidade experimental B é semelhante à unidade A, diferindo apenas em alguns aspectos. Consiste de um reator de aço inox 316L, sem chicanas, encamisado, com capacidade de 5000 ml e pressão máxima de trabalho de  $15 \text{ kgf/cm}^2$ , fabricado pela Metalquim Ltda.

O reator possui um agitador do tipo turbina centrada que se estende até a base do equipamento. A adição de n-pentano dentro do reator é realizada através de um cilindro de vidro pressurizado com nitrogênio gasoso.

O sistema de controle de temperatura é realizado usando um banho termocriostático modelo Unistat 405w, da marca Huber, que usa o fluido DW – Therm e possui temperatura variável de  $-90$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura interna do reator é controlada através de um termopar interligado a uma placa de aquisição de dados e um computador para registrar os mesmos.

Ao processo experimental, comparando-se com a unidade experimental A, foram acrescentados os retardantes a chama (TFF e enxofre) e foi realizada a pentanização. A primeira etapa consiste na polimerização do estireno, sendo que o TFF foi dissolvido previamente no estireno, após a adição de EPS. Antes da adição do monômero no



reator, foi acrescentado o iniciador à fase orgânica. Com o reator carregado com água e sais e a  $30^{\circ}\text{C}$  a fase orgânica foi adicionada. Após foi acrescentado o agente estabilizante e ajustada à temperatura para  $90^{\circ}\text{C}$ . Após a formação das pérolas, as mesmas foram pentanizadas e posteriormente o reator foi resfriado e enxofre foi inserido no meio reacional, quando a temperatura foi ajustada para  $105^{\circ}\text{C}$  e o reator pressurizado para  $7\text{ kgf/cm}^2$  permanecendo assim por 1 hora. Logo após o reator foi resfriado, o polímero lavado em água corrente e seco através de um sistema de bomba de sucção a vácuo. A Figura 3.2 representa a unidade experimental B e a Figura 3.3 o banho termocriostático acoplado a unidade experimental.

Figura 3.2: Unidade Experimental B



Fonte: Abarca, 2010

Figura 3.3: Banho termocriostático de Huber



Fonte: Abarca, 2010

### 3.4 Impregnação de n-pentano nas partículas de poliestireno

Na etapa de pentanização o reator, que já estava carregado com polímero preparado durante a etapa anterior, foi carregado com água e agente estabilizante. O reator foi fechado e pressurizado com nitrogênio gasoso  $1,0 \text{ kgf/cm}^2$  para garantir que a água não entre em ebulição devido a uma eventual perda de pressão durante a impregnação. O n-pentano foi adicionado ao reator quando este atingiu  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  e, após o término da adição, o reator foi aquecido até  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Passadas então 2 horas e meia o sistema foi resfriado e o material descarregado.

Foi adicionado 10% em massa de n-pentano, em relação à quantidade de monômero colocada no reator, sendo que o mesmo foi inserido lentamente de forma a evitar a aglomeração das partículas, já que a alta concentração de n-pentano na superfície das partículas pode promover a diminuição da viscosidade e levar à aglomeração. Somente após esta etapa é que o reator foi descarregado.

#### 3.4.1. Unidade de expansão

A unidade de expansão é composta de um equipamento que permite a entrada e a saída de vapor saturado, sendo que a saída é para o meio ambiente. O vapor é proveniente de uma caldeira. O polímero foi previamente expandido em uma estufa à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 minutos.

Posteriormente, o produto foi inserido em um compartimento de metal com as seguintes dimensões: 10 cm x 10 cm x 20 cm, como mostrado na figura 3.4. O intuito foi criar uma peça de EPS moldado, nas medidas da caixa metálica, visando elaborar peças para análise de flamabilidade.

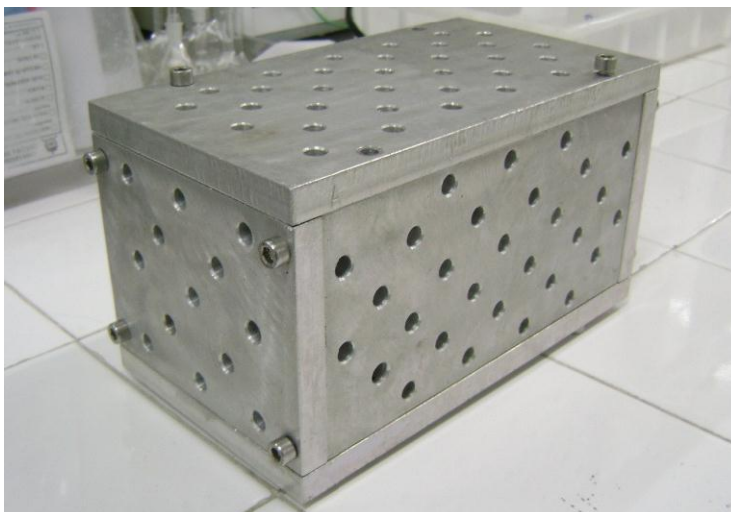


Figura 3.4: Molde usado para expansão do polímero

### 3.5 Caracterização do material

Para a caracterização do material obtido foram realizadas algumas análises. A metodologia usada nas mesmas será detalhada a seguir.

#### 3.5.1. Análise Granulométrica (Distribuição do Tamanho de Partícula)

As partículas de poliestireno foram submetidas à técnica de peneiramento através de um conjunto de peneiras circulares da série padrão Tyler, marca Bertel, com oito peças. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC.

O intuito da análise foi determinar a distribuição de tamanho de partículas do polímero obtido. Para realizar o procedimento é utilizado um conjunto de peneiras, série Tyler da marca Bronzinox, com dispositivo vibratório, dispostas verticalmente. O produto das reações de

polimerização, realizadas na unidade experimental B, foi adicionado ao conjunto de peneiras selecionadas e deixado por 20 minutos no agitador de peneiras. Depois de separadas as frações de cada peneira foram pesadas para ser feito o gráfico da distribuição de tamanho das partículas das reações. As peneiras foram selecionadas de forma a avaliar se a maior fração do produto se encontra dentro do diâmetro de aplicabilidade industrial, uma vez que o material muito fino ou muito grosso não possui uma aplicação direta na indústria, buscando-se dessa forma outras formas de aproveitamento como a reciclagem, por exemplo.

A técnica consiste em encaixar as peneiras umas sobre as outras presas a um sistema vibratório por um tempo determinado. As peneiras são acomodadas na ordem decrescente, ou seja, da maior abertura até a menor. Quando o tempo estipulado termina, as frações ficam retidas nas peneiras de acordo com seu diâmetro e em seguida são mensuradas.

Essas frações de amostras retidas nas peneiras foram pesadas em uma balança analítica da marca GEHAKA modelo BG 200 com precisão de  $\pm 0,01\text{g}$ . As peneiras utilizadas encontram-se descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Série de peneiras usadas nos experimentos

<b>Abertura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1400
1000
710
425
300
140
45
Abaixo de 45

No caso do EPS a faixa de interesse da DTP está entre de 300  $\mu\text{m}$  a 1300  $\mu\text{m}$ . Entretanto, cada produto tem uma faixa ótima para sua aplicação final. Dessa forma, a distribuição do tamanho de partículas adequada deve ser o mais estreita possível, situando-se, dentro da faixa usual, de forma mais pronunciada na região de diâmetro adequado ao produto desejado (OLIVEIRA, 2006).

### 3.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação a gel foi feita com o intuito de observar a massa molar obtida dos produtos obtidos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos, no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC.

Os métodos de determinação da massa molar dos polímeros fornecem os valores de massa molar média numérica, média ponderal ou viscosimétrica média, dependendo da técnica. A Cromatografia de Permeação em Gel, também conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho, permite a determinação simultânea da massa molar média numérica, ponderal média e, também, da distribuição de massa molar.

A Cromatografia de Permeação em Gel corresponde à técnica de separação por tamanho molecular. A análise é realizada em uma coluna recheada de partículas que contém poros de diversos tamanhos. O volume total da fase móvel corresponde ao volume de poros,  $V_p$  (volume ocupado pela fase móvel) mais o volume intersticial,  $V_o$  (volume ocupado pela fase móvel fluindo entre as partículas).

As amostras foram pesadas e posteriormente dissolvidas em tetrahydrofurano, sendo depois filtradas com membrana micropore 0,45 $\mu$ m para então serem analisadas.

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

A amostra é inserida à temperatura ambiente com volume igual a 20 $\mu$ L. A análise é conduzida a uma temperatura igual a 35°C e, para tanto, a coluna é aquecida a partir de um forno CTO-20A.

A preparação da amostra a ser analisada consistiu em pesar 0,02g de polímero, solubilizá-lo em 4 mL de tetrahydrofurano, THF. Após esta etapa, a solução foi filtrada em um filtro de Nylon com 0,45  $\mu$ m de diâmetro do poro. Para determinar a massa molar das amostras, padrões

de estireno foram utilizados com massas molares variando entre 580 g.mol<sup>-1</sup> a 3.800.000 g.mol<sup>-1</sup>.

### 3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimétrica nos permite medir a variação de uma substância em função da temperatura ou do tempo. A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Nesta análise foram avaliados os produtos obtidos com a adição dos retardantes à chama e do poliestireno puro para que fosse possível ser feita a comparação entre a curva de degradação e a temperatura de ambos os produtos.

O instrumental básico da termogravimétrica consiste em uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar o aumento de temperatura, de forma linear, com o tempo. A amostra é colocada em uma pequena plataforma acoplada à balança. Os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Um pequeno forno elétrico envolve a plataforma, de maneira que a temperatura da amostra pode ser controlada variando-se a potência do forno. Os resultados são apresentados sob forma de curva termogravimétrica (Tg), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo.

As curvas de análise termogravimétrica (ATG) e a sua primeira derivada (DrATG) foram obtidas com uma termobalança Shimadzu (modelo ATG 50 Shimadzu, Kioto – Japão) em uma faixa de temperatura de 30°C a 800°C usando cadinho de platina e uma amostra de aproximadamente 5 mg, sob uma atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 ml/min em uma rampa de aquecimento de 10°C/min. A termo balança foi calibrada com um padrão de oxalato de cálcio. As análises termogravimétricas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.5.4 Cromatografia Gasosa (CG)

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica usada para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste.

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a determinação do teor de pentano e do monômero residual do polímero formado. A análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos, no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC.

Através da análise de teor de pentano é possível observar se a quantidade de pentano injetado nas partículas de polietireno está de acordo com a quantidade suficiente para a expansão e moldagem dos corpos de prova. A análise de monômero residual permite concluir se a formulação e/ou tempo de reação estão corretamente dimensionados a ponto de consumir todo o monômero presente na reação. O controle o monômero é muito importante devido ao fato de que a embalagem obtida ter como objetivo o uso para alimentos.

O equipamento utilizado nas análises foi um cromatográfico a gás, modelo GC – 2010 acoplado a um auto injetor AOC – 5000, ambos da marca Shimadzu. O qual pode ser observado na figura t.

Previamente foram obtidas as curvas de calibração de cada variável desejada, sendo que os resultados foram obtidos através das comparações entre os picos encontrados na amostra e as curvas. As amostras foram preparadas dissolvendo-se o material em clorofórmio e logo após as mesmas foram enviadas para análise.



Figura 3.5: GC-2010AF acoplado a um headspace (modelo AOC-5000 Shimadzu)

### 3.5.5 Análise Cinética (Análise Gravimétrica)

A análise gravimétrica foi realizada no Laboratório de Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC, e tem o objetivo de avaliar a influência da adição dos compostos retardantes à chama na velocidade de polimerização do poliestireno.

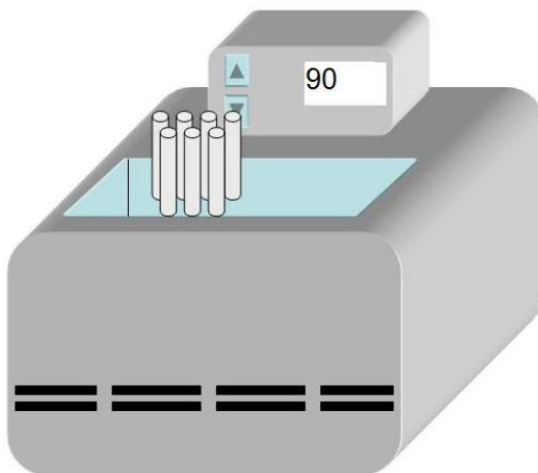
A análise foi realizada em duas fases. Na primeira etapa as reações de polimerização foram feitas em ampolas imersas em um banho termostático à temperatura de 90°C (temperatura da reação). As ampolas foram retiradas do banho termostático e mergulhadas em um banho de gelo/etanol, para cessar o processo de polimerização. Este processo ocorreu a cada quinze minutos até que a última ampola fosse retirada com quatro horas de reação.

Na segunda fase as amostras foram retiradas das ampolas e colocadas em placas de Petry, previamente pesadas. Estas placas, com as amostras adicionadas, foram novamente pesadas e uma pequena concentração de inibidor (p-benzoquinona), aproximadamente 0,01g, foi acrescentada em cada placa para evitar a continuidade da polimerização. As amostras foram diluídas em tolueno e em seguida introduzidas em uma estufa, com temperatura de 60°C, a fim de retirar o monômero remanescente. Quando as placas exibiram pesos constantes, foi considerada a evaporação total do solvente e do monômero residual. Por diferença de massa foi determinada a curva de conversão 'versus' o tempo para a amostra analisada e comparado com a análise obtida a partir do poliestireno puro.

Apesar das reações em ampola serem reações de polimerização em massa, a técnica foi utilizada e é dada como válida devido ao fato de que em uma reação de polimerização em suspensão em pérola ocorre uma polimerização em massa, que dentro de cada gota suspensa, atuando como um mini-reator, sendo que uma gota não influencia na cinética da outra. A Figura 3.4 representa a unidade experimental usada na análise.



Figura 3.5: Esquema usado na análise gravimétrica



### 3.5.6 Análise de Flamabilidade

O teste de flamabilidade tem como objetivo avaliar e classificar os materiais plásticos, baseado nas características de sua combustão. O método gera os resultados a partir de dados como o tempo em que a chama permanece sobre o corpo de prova, incandescência e se o gotejamento do material em combustão pode promover a ignição para um novo incêndio.

Após a amostra ser aditivada com TFF e enxofre, foram efetuadas as análises de flamabilidade através da norma ABNT NBR 11948 - Poliestireno expandido para isolamento térmica – determinação da flamabilidade, para corpos de prova de poliestireno expandido, publicada no ano 2007. A classificação da norma quanto ao material ser ou não retardante à chama ocorre da seguinte maneira: se o material permitir a queima até a marca estipulada em 125 mm este será classificado como material não retardante e a velocidade de queima ( $V_q$ ) será calculada por meio da equação 12.

$$V_q = \frac{25}{tq} \quad (\text{equação 12})$$

Onde:

$V_q$  é a velocidade da queima em mm/s;

$t_q$  é o tempo de queima em s.

Se a chama se extinguir antes da marca o material será classificado como retardante à chama e sua velocidade de queima será calculada através da equação 13.

$$V_q = \frac{eq}{t_q} \quad (\text{equação 13})$$

Onde :

$V_q$  é a velocidade da queima em mm/s;

$t_q$  é o tempo de queima em s;

$eq$  é a extensão de queima a 125 mm, menos a distância não queimada em mm.

### 3.5.7 Análises Microbiológicas

Como forma de comprovar a ausência de contaminação microbiológica no poliestireno, após o processo de reciclagem na reação de polimerização em suspensão, foram realizadas análises em amostras do material antes e após o processo. A coleta das amostras foi realizada de forma a não agregar contaminação ao material, ou seja, de maneira asséptica em uma estufa com a chama de um bico de bunsen. A análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC.

As análises foram realizadas com o objetivo verificar o crescimento de *Staphylococcus aureus* e coliformes fecais. O material usado para as análises foram placas *petrifilm* da marca 3M, ambas são utilizadas em indústrias de alimentos e bebidas.

### **Análise de *Staphylococcus aureus***

A placa petrifilm para contagem de *Staphylococcus aureus* é um sistema de meio de cultura pronto para o uso, que contém um agente gelificante solúvel em água fria.

Um amostra de EPS de 10cm x 10cm foi analisada. Primeiramente, a mesma foi colocada em uma superfície plana e asséptica e com a ajuda de um cotonete, previamente umedecido em água peptonada, foi esfregado sobre a mesma. Após, o cotonete, foi colocado novamente na água peptonada, e foi coletado 1 ml desta solução e inserida na placa Petrifilm Staph Express. A inoculação foi realizada em uma estufa próximo a um bico de Bunsen. A placa foi incubada e deixada em uma estufa por 24 horas a 37<sup>0</sup>C, para posteriormente ser analisada.

### **Análise de Coliformes Fecais**

As análises de coliformes fecais foram realizadas da mesma forma que as de *Staphylococcus aureus*. A incubação em estufa foi feita por 24 horas a 36<sup>0</sup>C.

#### **3.5.8 Análise de Migração**

Embalagem para alimento, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (RDC 105 de 1999), é o invólucro, recipiente ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinada a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter, especificamente ou não, matérias-primas, produtos semi-elaborados ou produtos acabados. Incluindo neste conceito embalagens primárias, secundárias e terciárias.

Uma boa embalagem deve ser resistente ao produto nela contido durante o processamento e/ou armazenamento, não transferindo elementos de sua composição ao alimento. O critério usado para garantir a segurança de produtos alimentícios embalados está relacionado com as interações embalagem/produto durante o período de tempo anterior ao uso final pelo consumidor.

Neste trabalho foi realizada a análise de migração total, segundo a Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999, da Anvisa. O procedimento foi realizado no Laboratório de Controle de Processo, Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC.

A resolução aplica-se às embalagens e equipamentos, inclusive revestimentos e acessórios, destinados a entrar em contato com

alimentos, matérias - primas para alimentos, águas minerais e de mesa, assim como as embalagens e equipamentos de uso doméstico, elaborados ou revestidos com material plástico. A classificação dos alimentos do ponto de vista da interação com as embalagens e equipamentos plásticos, os alimentos são classificados de acordo com a Tabela 3.4.

3.4 Tabela de classificação de alimentos

Tipo I	Alimentos aquosos não ácidos (pH > 5)
Tipo II	Alimentos aquosos ácidos (pH ≤ 5)
Tipo III	a. alimentos aquosos não ácidos contendo óleo ou gordura
Tipo III	b. alimentos aquosos ácidos contendo óleo ou gordura
Tipo IV	Alimentos oleosos ou gordurosos
Tipo V	Alimentos alcoólicos (conteúdo em álcool superior a 5% (v/v))
Tipo VI	Alimentos sólidos secos ou de ação extrativa pouco significativa

Fonte: Anvisa, 1999

Neste trabalho foi considerada a classificação Tipo IV, pois embalagens de EPS são usadas muitas vezes em alimentos embutidos e carnes. O simulante utilizado foi o n-heptano. O simulante é utilizado nas análises porque apresenta composição química mais simples que o alimento, sendo fundamental em análises, pois representa os alimentos e permite reduzir os custos dos procedimentos.

Para a análise de migração total o procedimento foi o seguinte: as amostras foram preparadas em quantidade suficiente de modo que a superfície de contato ficasse em torno de 600 cm<sup>2</sup>. As mesmas foram lavadas em água corrente, secas em estufa e colocadas em um béquer ao qual foi adicionado n-heptano. O volume de simulante usado forneceu relação área de material em contato/volume entre 0,5 e 2 cm<sup>2</sup>/mL. O béquer foi coberto com um vidro de relógio e o mesmo foi colocado em uma estufa a 20 °C durante 30 minutos, com o objetivo que a embalagem seja usada por tempo prolongado (mais de 24 horas) em temperatura entre 5 e 40 °C. Também foi realizada uma prova em branco, EPS sem retardante, nas mesmas condições da embalagem com retardante. Transcorrido o tempo do ensaio as amostras foram lavadas e escurridas com o mesmo simulante do teste e incorporado este volume ao simulante do experimento. O simulante foi evaporado a um pequeno volume em um evaporador rotatório. Após, a amostra foi transferida

para uma cápsula tarada, colocada em estufa em torno 100 °C até a secura. Logo após, a amostra foi transferida para um dessecador até o peso ficar constante. O mesmo procedimento foi feito para o EPS sem retardante, e foi subtraído o peso do resíduo obtido anteriormente do da prova em branco, obtendo-se assim o resíduo seco do ensaio de migração (R), que será usado no cálculo da migração total. O resultado obtido foi dividido por 5, como solicitado na RDC citada.

Onde:

A migração é expressa em  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , segundo a equação 14.

$$Q = \frac{R}{A} \quad (\text{equação 14})$$

Sendo:

Q: migração total, em  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ;

R: massa de resíduo seco em mg;

A: área total de contato da amostra com o simulante em  $\text{dm}^2$



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados das análises realizadas no polímero formado.

### 4.1 Análise Granulométrica

A distribuição do tamanho da partícula (DTP) é um fator muito importante para ser analisado em polímeros produzidos, pois o tamanho da partícula é que vai definir a aplicação do mesmo. O diâmetro das partículas varia de 50 e 2000  $\mu\text{m}$  dependendo da aplicação final de produto, no caso do EPS. Partículas com diâmetro entre 400 e 1.000  $\mu\text{m}$  são utilizadas na produção de peças de menor dimensão, como embalagens para equipamentos eletroeletrônicos e acondicionamento de alimentos, também chamados de conservadoras. Partículas com diâmetro superior a 1.000  $\mu\text{m}$  são utilizadas na confecção de blocos com volume entre 4 e 5  $\text{m}^3$ , que posteriormente são recortados em chapas para usos diversos, como na construção civil. As partículas com diâmetro inferior a 400  $\mu\text{m}$ , conhecidas industrialmente como “finos”, não apresentam aplicação direta, necessitando de reprocessamento para agregação de valor. Já as com diâmetro superior a 2000  $\mu\text{m}$ , por demandarem mais tempo de processamento e, conseqüentemente, maior consumo energético para a conformação das peças também não apresentam aplicação direta, tornando-se indesejáveis. (MASCIOLI, 2001).

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 mostram a DTP de acordo com a quantidade de EPS inserida na reação, 0, 10, 15 e 20%. Em todas as reações foi acrescentado 5% de TFF e 1% enxofre.

Figura 4.1: Gráfico da DTP para reação com 0% de EPS aditivada com 5% TFF e 1% S.

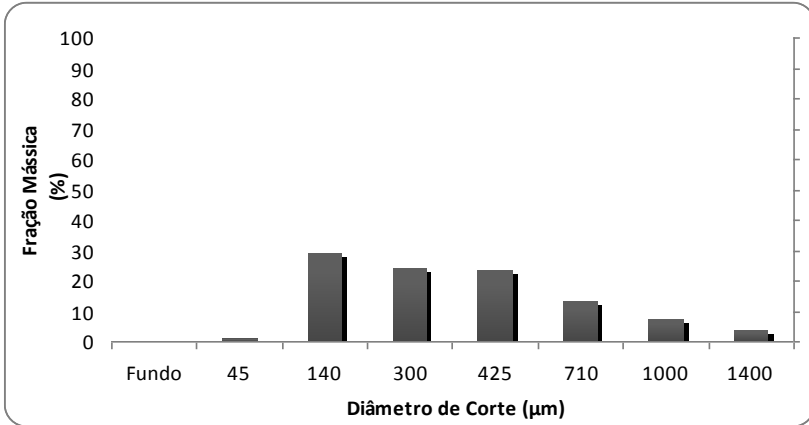


Figura 4.2: Gráfico da DTP para reação com 10% de EPS aditivada com 5% TFF e 1% S.

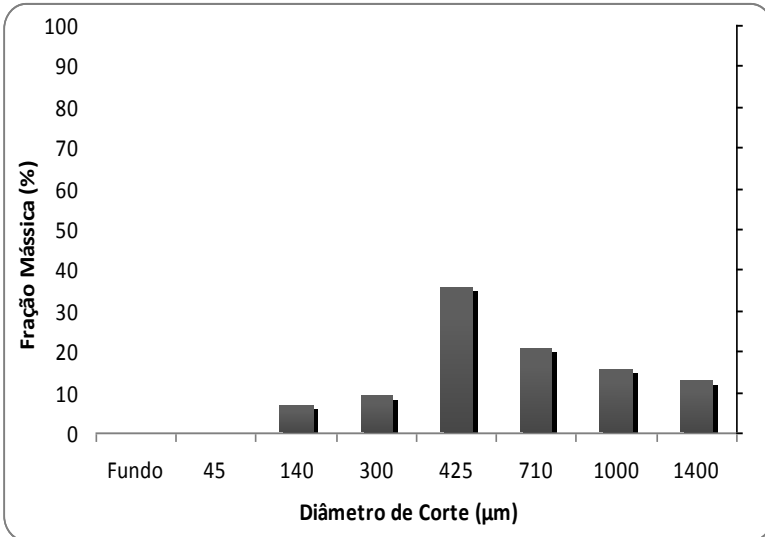




Figura 4.3: Gráfico da DTP para reação com 15% de EPS aditivada com 5% TFF e 1% S.

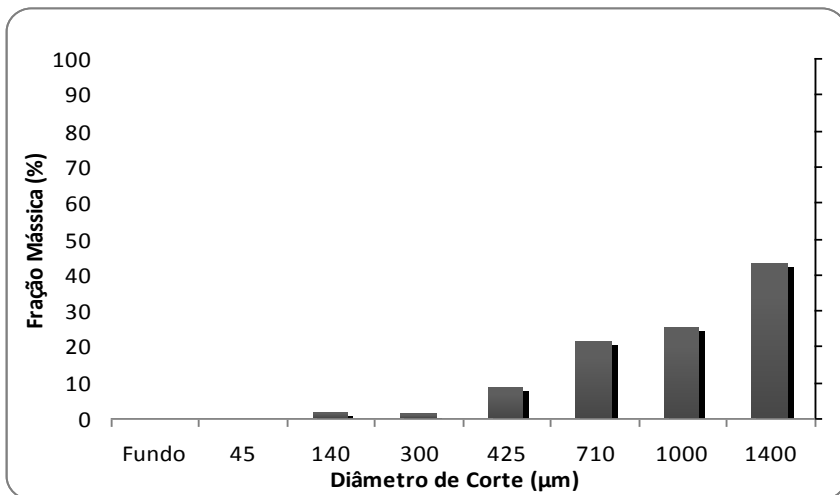
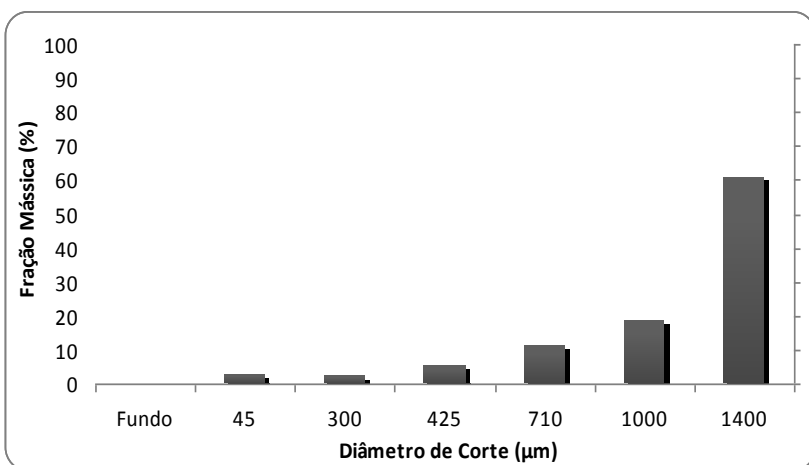


Figura 4.4: Gráfico da DTP para reação com 20% de EPS aditivada com 5% TFF e 1% S.



A partir das figuras 4.1 a 4.4 é possível observar que à medida que a fração de EPS adicionado à reação é aumentada, há um deslocamento do tamanho das partículas para regiões de diâmetros maiores. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da

viscosidade da fase orgânica, levando a uma redução da taxa de quebraamento e a um favorecimento da coalescência.

Schlischtig (2003) observou comportamento semelhante com o aumento da porcentagem de EPS adicionada à reação de polimerização do estireno. No referido trabalho, foi verificado um deslocamento do tamanho das partículas para a região de diâmetros maiores com a utilização de porcentagens de EPS de 5% e 15% em substituição ao monômero.

Como o objetivo deste trabalho é o uso de embalagens para acondicionar alimentos e o tamanho ideal de partícula para tanto é 400 a 1.000  $\mu\text{m}$ , o interessante é reciclar 10% de EPS na reação que apresentou DTP na faixa desejada em torno de 70% das partículas. Mas se o objetivo for a produção de peças maiores é possível reciclar porcentagens mais elevadas de EPS na reação.

#### **4.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

A cromatografia de permeação em gel é utilizada para determinar as massas molares médias e a distribuição de massas molares de polímeros. As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimento das cadeias. Embora a estrutura química do polímero seja igual, massa molares diferentes podem mudar completamente as suas propriedades, sejam elas físicas, químicas, mecânicas, térmicas, reológicas, de processo ou outras. Por isso, os polímeros são caracterizados principalmente por sua massa molar (ROSA, 2010). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1. O índice de Polidispersão (IP) é a razão entre  $M_w$  e  $M_n$  e representa o quão dispersa é a massa molar do polímero da amostra.

Tabela 4.1: Dados de massas molares das amostras

<b>Amostra</b>	<b>Mw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>IP</b>
EPS	225218	3.76
PS + 0%EPS	287882	3.85
PS + 10%EPS	356341	3.97
PS + 15%EPS	364860	2.72
PS + 20%EPS	291653	4.31
PS + 0%EPS + 5%TFF + 1%S	342773	3.90
PS + 10%EPS + 5%TFF + 1%S	294240	2.51
PS + 15%EPS + 5%TFF + 1%S	250268	3.76
PS + 20%EPS + 5%TFF + 1%S	286788	4.71

A massa molar interfere nas propriedades mecânicas e geralmente, há uma faixa na qual uma determinada propriedade do polímero terá uma aplicação ótima, ABARCA (2010). Para aplicação industrial a massa molar do EPS sem a adição de reciclado deve ser superior a 140.000 Daltons.

Neste trabalho foram usadas concentrações não elevadas de iniciador e pode ser devido a isto que os valores de massa molar encontrados aproximassem do limite superior estipulado. Sendo que os valores da massa molar utilizados pela indústria de EPS vai de 150.000 até 250.000 Daltons.

Em relação ao IP para fins de aplicação industrial, é adequada a utilização de polímeros polidispersos, pois a igualdade das massas molares médias leva a dificuldades de processamento do material. Na existência de cadeias grandes e pequenas (polímero polidisperso), as pequenas se fundem antes do que as maiores, agindo como um lubrificante para que as grandes escoem. A aplicação de polímeros monodispersos é restrita a algumas situações especiais, OLIVEIRA (2006).

### **4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma amostra sem EPS e sem retardante, como é mostrado na Figura 4.5, e nas amostras com retardante (TFF e enxofre) e com 0, 10, 15 e 20% de EPS, como mostra nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, respectivamente.

Figura 4.5: Gráfico de TGA amostra com 0% de EPS, 0% TFF 0% S.

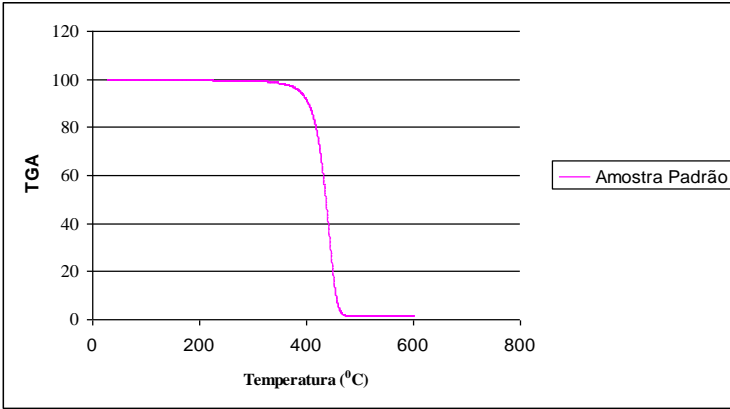


Figura 4.6: Gráfico de TGA amostra com 0% de EPS, 5% TFF e 1% S.

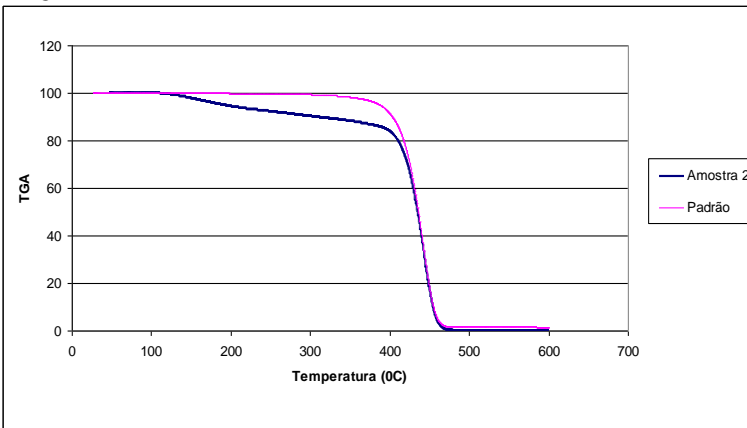


Figura 4.7: Gráfico de TGA amostra com 10% de EPS, 5% TFF e 1% S.

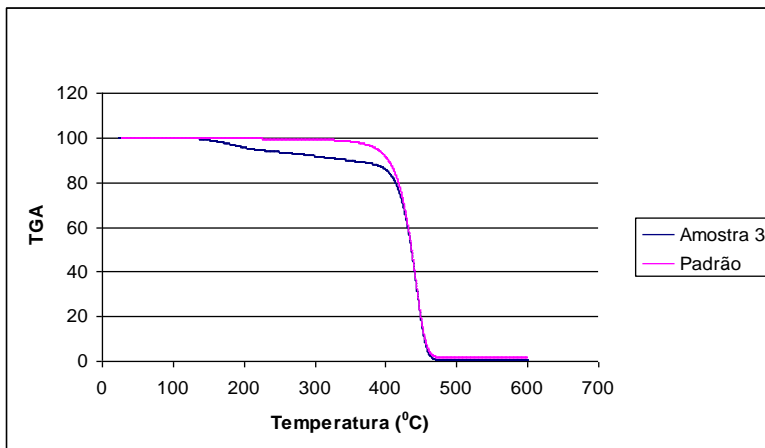


Figura 4.8: Gráfico de TGA amostra com 15% de EPS, 5% TFF e 1% S.

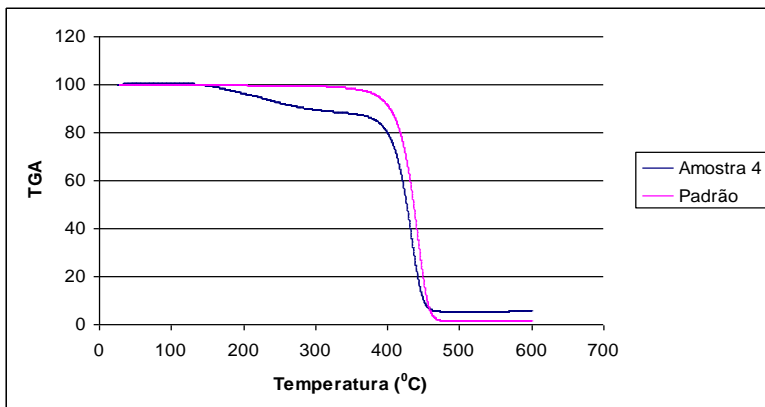
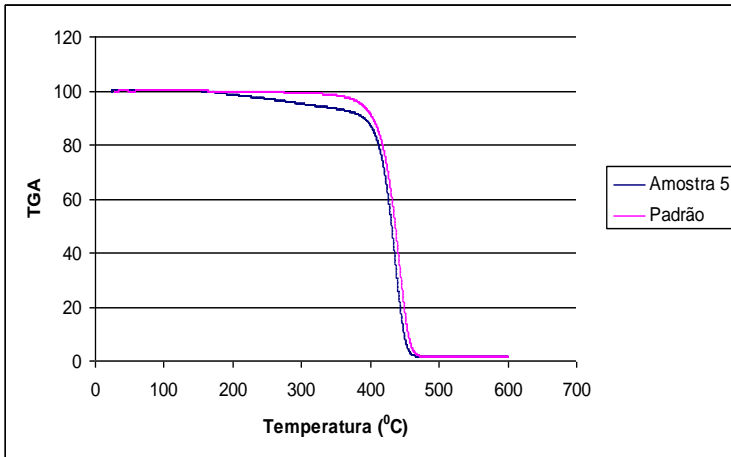


Figura 4.9: Gráfico de TGA amostra com 20% de EPS, 5% TFF e 1% S.



Observando os gráficos acima é possível perceber que a adição dos retardantes à chama provocam mudanças em relação à Figura 4.6 (gráfico padrão). Como analisado anteriormente por ABARCA (2010), o retardante à chama organofosforado não tem grande influência no mecanismo de fase condensada, logo se pode atribuir as mudanças no perfil de degradação do polímero ao segundo retardante à chama adicionado, o enxofre. Fica evidente ao observar o gráfico padrão que ocorre uma perda de massa significativa e em temperatura mais baixa que a temperatura de degradação do EPS, comparando-se com os gráficos que continham polímeros com retardantes.

Experimentos realizados confirmaram que o TFF é ativo na fase gasosa, onde o enxofre apresenta um nível menor de atividade. A atividade da fase condensada é a parte complementar da retardância a chama para o enxofre, baseada no aumento da degradação do poliestireno. Em contrapartida, os retardantes à chama fosforados, como o TFF, não apresentaram aumento da degradação. Observou-se também através dos dados o sinergismo entre os compostos enxofre/TFF formando blenda com o poliestireno, o qual ocorreu devido ao aumento da degradação do poliestireno pelo enxofre (BEACH *et al.*, 2008).

#### 4.4 Cromatografia Gasosa (CG)

As análises feitas no cromatógrafo tinham como objetivo avaliar dois parâmetros importantes para o EPS, o pentano incorporado na amostra e o monômero residual.

Para a avaliação do pentano foi usada a cromatografia gasosa, sendo que foi feita primeiramente uma curva de calibração utilizando diversas quantidades de pentano e posteriormente foi feita a comparação com o produto final. Existe uma quantidade ótima de pentano que deve estar presente nas partículas para que a expansão ocorra de forma satisfatória. Na Tabela 4.2, pode-se observar os valores de pentano encontrado nas amostras.

Tabela 4.2 Valores do teor de pentano.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de Pentano (%)</b>
0% EPS +TFF + S	0,7
10% EPS +TFF + S	0,9
15% EPS +TFF + S	1,0
20% EPS +TFF + S	1,2

Para indústria estima-se como valor de referência para o teor de pentano em partículas de PS valores próximos a 7%, isto no produto final. Os dados encontrados foram abaixo do valor esperado para uma expansão de partícula. Porém, foi possível observar que a porcentagem de pentano incorporado aumentou conforme a quantidade de EPS inserido à reação. Entretanto, alguns parâmetros, como por exemplo o holdup, devem ser ajustados visando uma maior incorporação do pentano. As limitações do equipamento também podem ter influenciado no resultado.

#### 4.5 Análise de Monômero Residual

Na Tabela 4.3 podem ser observados os resultados de teor de monômero residual para as amostras.

Tabela 4.3: Dados obtidos na análise de monômero residual

Amostra	Teor de Monômero Residual (%)
EPS: 0% sem TFF e S	0,4128
EPS: 0% com TFF e S	0,5791
EPS: 10% sem TFF e S	0,5264
EPS: 10% com TFF e S	0,8965
EPS: 15% com TFF e S	0,5853
EPS: 20% com TFF e S	0,7853

O teor de monômero residual das amostras está acima do permitido conforme a resolução da ANVISA (Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999), as quais determinam como 0,25% o teor máximo de monômero residual. Cabe ressaltar que o processo de produção do EPS é realizado em duas etapas: a primeira a temperatura em torno de 90 °C, onde a conversão atingida é em torno de 90% e são definidas a DTP e a Mw; na segunda etapa, chamada de fase de esgotamento de monômero, onde a temperatura da reação é superior a 120 °C. Neste trabalho, a temperatura máxima atingida foi de 120 °C, devido às limitações do equipamento. O material obtido poderia passar pelo segundo processo sem prejuízo da qualidade do produto final a fim de realizar o esgotamento do monômero. Um segundo iniciador, o peróxido de terc-butila (PTB), pode ser introduzido à reação agindo de forma a consumir o monômero residual.

#### 4.6 Análise Gravimétrica

Na análise gravimétrica foram feitos primeiramente experimentos com 0, 10, 15 e 20% de EPS e todas as reações continham TFF. Os gráficos de conversão estão representados nas Figuras 4.10 à 4.13.



Figura 4.10: Gráfico de conversão da reação com 0% EPS, 5% TFF e 1% S.

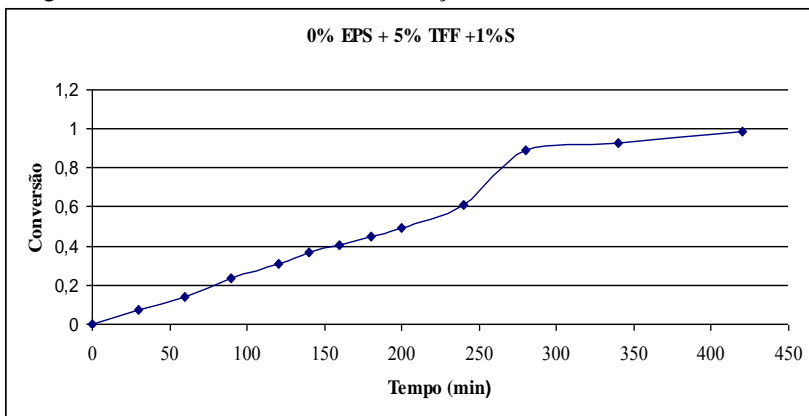


Figura 4.11: Gráfico de conversão da reação com 10% de EPS, 5% TFF e 1% S.

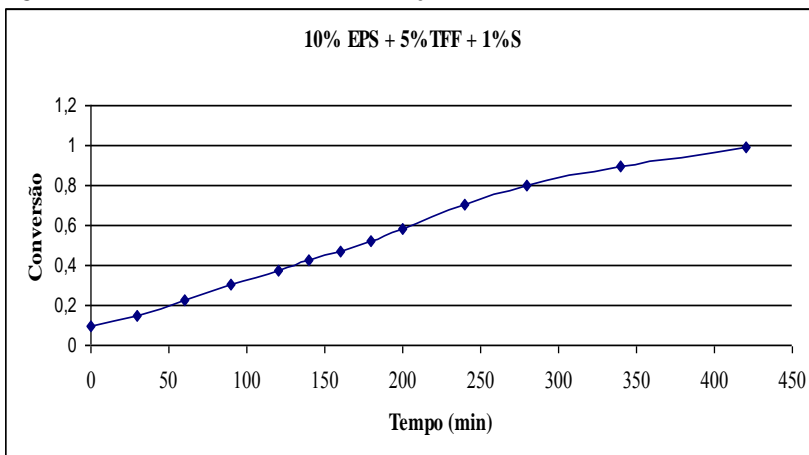


Figura 4.12: Gráfico de conversão da reação com 15% de EPS, 5% TFF e 1% S.

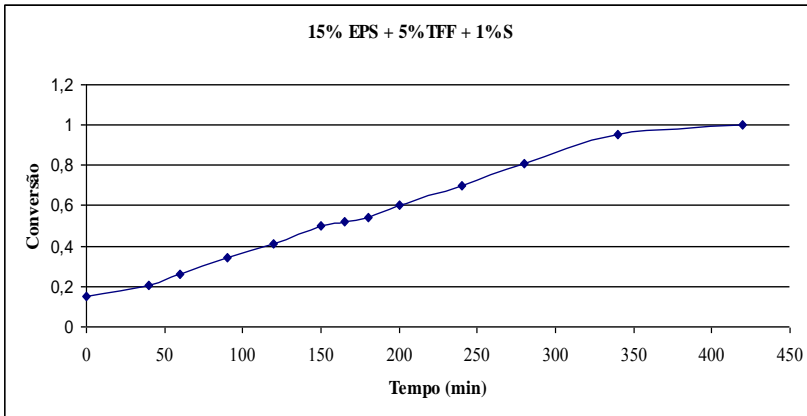
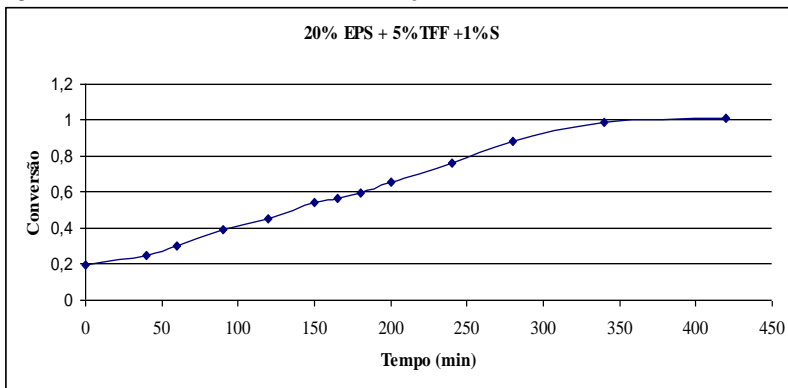


Figura 4.13: Gráfico de conversão da reação com 20% de EPS, 5% TFF e 1% S.



Foram realizadas na segunda etapa duas reações, com 0 e 20% de EPS e sem TFF, com o intuito de analisar a influencia do TFF na conversão da reação. Os resultados estão mostrados a seguir nas Figuras 4.14 e 4.15.

Figura 4.14 Gráfico de conversão da reação com 0% de EPS sem TFF e S.

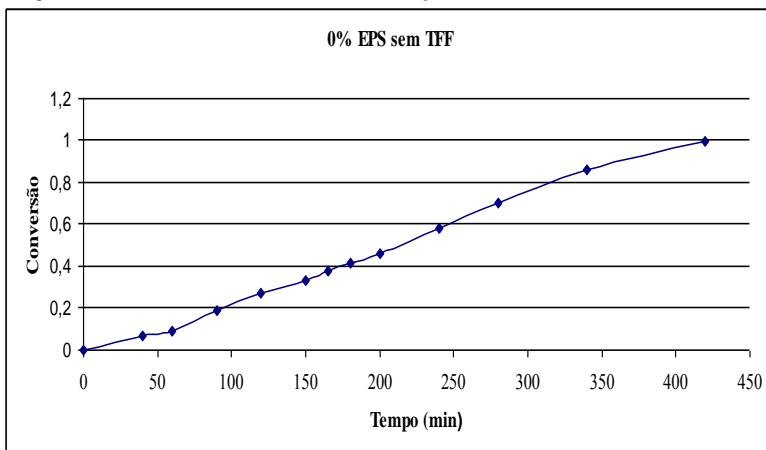
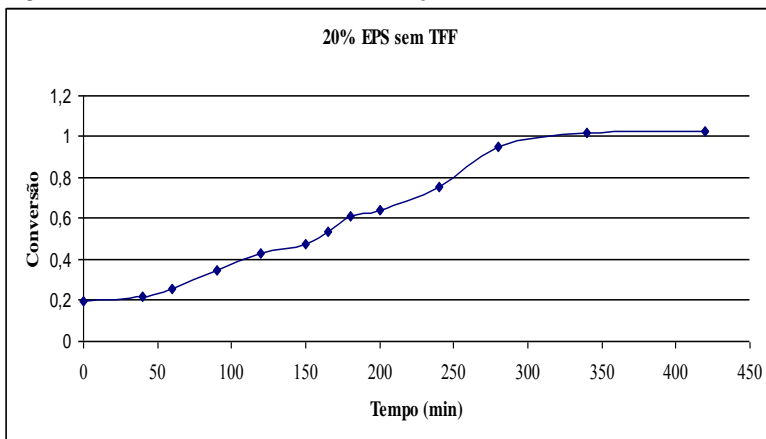


Figura 4.15: Gráfico de conversão da reação com 20% de EPS sem TFF e S.



Como pode-se observar nas figuras acima quando iniciamos a reação com uma porcentagem de EPS na reação a conversão ocorre em um intervalo de tempo menor, o que pode ser explicado devido à adição de polímero (EPS) à reação de polimerização do estireno que fez com que esta já iniciasse na presença de cadeias poliméricas de grande tamanho, o que contribuiu para o aumento da viscosidade do meio reacional, provocando a redução da mobilidade das macromoléculas.

“vivas”, o que reduziu a taxa de terminação, aumentando assim a taxa de polimerização, segundo HUANG e LEE (1989). Contudo, não houve variação significativa na cinética da reação ao adicionar o retardante à chama.

Não foram realizadas análises para o poliestireno expandido, porque as características do mesmo expandido são as mesmas para o poliestireno aditivado. Sendo que a única diferença é a adição de pentano. A adição do enxofre foi realizada quando a reação de polimerização estava finalizada, não afetando o perfil cinético.

#### 4.7 Análise de Flamabilidade

De acordo com os trabalhos de ABARCA (2010), que realizou vários testes usando diversos retardantes à chama, foi possível concluir que o melhor composto retardante à chama para o PS foi o trifenilfosfato (TFF), as amostras não continham enxofre nesta etapa das análises. Muitos compostos fosforados fornecem atividade protetora (retardante à chama) tanto em fase gasosa quanto em fase condensada. Isso ocorre através da redução da concentração molar de radicais OH que se encontram presentes na chama, através do “sequestro” destes radicais por espécies provenientes do composto retardante à chama. Esse comportamento comprova a atividade que os organofosforados possuem como inibidores (ABARCA, 2010).

Neste trabalho foi realizada a análise de flamabilidade usando os dois retardantes (TFF e enxofre) e usando a amostra expandida. O teste foi realizado segundo a norma ABNT NBR 11948 - Poliestireno expandido para isolação térmica – determinação da flamabilidade, para corpos de prova de poliestireno expandido, sendo então o material classificado como retardante à chama ou não retardante à chama.

Os ensaios de flamabilidade mostraram que o uso dos retardantes utilizados no trabalho não podem ser considerados como retardantes. Entretanto, o uso dos mesmos reduziram consideravelmente a velocidade de queima do EPS. Os resultados são os seguintes:

- ✓ Velocidade de queima do EPS sem retardante:

O material queimou até a marca de 125 mm em 53 segundos:

$$Vq = \frac{125}{53} = 2,36 \text{ mm/s}$$

✓ Velocidade de queima do EPS com retardante a chama:

O material com os retardantes foi analisado em duplicata:

$$V_q = \frac{125}{106} = 1,17 \text{ mm/s}$$

$$V_q = \frac{125}{125} = 1,0 \text{ mm/s}$$

Foi utilizada a equação de material não retardante à chama, pois a chama não se extinguiu totalmente, porém a velocidade de queima foi diminuída quase à metade. As amostras utilizadas continham 15% de EPS reciclado.

Algumas características da reação podem ter influenciado no resultado, como por exemplo, o método de aplicação do enxofre à reação. O mesmo foi adicionado ao reator resfriado, após a pentanização, sendo que as pérolas apresentavam temperatura interna superior à externa, dificultando a inserção do enxofre. O pentano encontrava-se em maior quantidade na superfície. Como a pressão de vapor depende do valor da temperatura e a mesma estava bem acima da temperatura de ebulição do pentano, em torno de  $36^\circ\text{C}$ , a tendência é de que o líquido evapore até entrar em equilíbrio termodinâmico com o vapor. Outro motivo também pode ser associado à baixa solubilidade do enxofre em água. Abarca (2010), conseguiu resultados melhores, mas as condições de adição de enxofre eram com pressão e temperatura elevadas.

Outro motivo pode estar ligado à alta quantidade de pentano na água e ao baixo holdup da reação, que ficou em torno de 0,35. Com holdup em torno de 0,50, que é praticado industrialmente, pode ser que se encontrem melhores resultados.

Para o armazenamento de alimentos em gôndolas e o transporte de alimentos à longa distância, a diminuição da queima se torna satisfatório. As condições de reação para a produção do EPS foram seguras, o enxofre foi adicionado ao meio reacional quando o reator estava sem pressão. ABARCA (2010), encontrou resultados melhores em relação à retardancia a chama no EPS produzido, contudo as condições de inserção do enxofre à reação foram realizadas em condições não muito seguras se praticadas industrialmente.

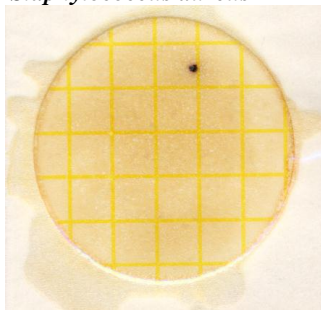
De acordo com as análises termogravimétricas houve incorporação de enxofre, mesmo que em pequena quantidade, que pode ser explicado pela diminuição da velocidade de queima do polímero que está relacionada à atuação do enxofre na fase condensada. Sugere-se que o enxofre seja responsável por, ao elevar o grau de degradação, resultar no afrouxamento da rede polimérica e facilitar a transferência de massa das espécies ativas em fase gasosa, TFF, até a superfície e na chama. Esse mecanismo ajuda reduzir o espalhamento da chama ABARCA, (2010).

#### 4.8 Análise Microbiológica

As análises microbiológicas foram realizadas com o objetivo de avaliar o EPS que foi reciclado e o EPS obtido após a polimerização. Após as placas serem preparadas e incubadas foi realizada a interpretação das mesmas. A Figura 4.16 mostra o resultado da placa após a análise de *Staphylococcus aureus*.

- Placa de crescimento microbiano feita no EPS pós consumo que será reciclado:

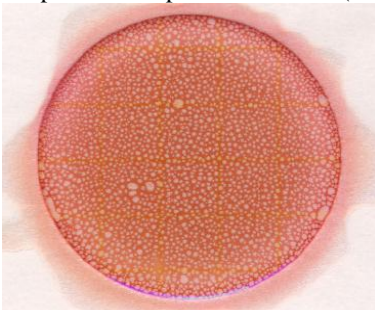
Figura 4.16: Placa petrifilm® após ser incubada: análise de *Staphylococcus aureus*



A placa apresenta o crescimento de 1 colônia de *staphylococcus aureus*. As análises foram realizadas na superfície do EPS pós-consumo.

Também foram feitas análises para avaliar o crescimento de coliformes fecais. A Figura 4.17 mostra a placa após a mesma ser incubada.

Figura 4.17: Placa petrifilm® após ser incubada (coliformes fecais)



A placa não apresentou crescimento de coliformes fecais.

- Placas de crescimento microbiano feitas no EPS produzido

Figura 4.18: Placa Petrifilm® após incubação/análise de *Staphylococcus aureus*

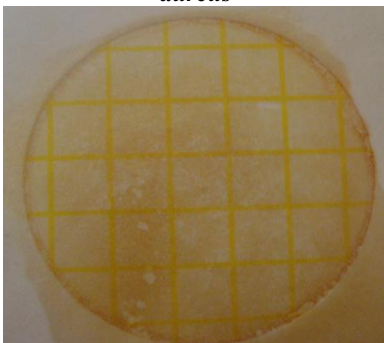


Figura 4.19: Placa Petrifilm® após incubação/ análise de coliformes fecais



Como pode ser observado, as placas não apresentaram crescimento microbiano, tanto em relação à *Staphylococcus aureus* quanto coliformes fecais, o que pode ser explicado devido às condições do meio reacional, que apresenta condições agressivas aos microrganismos, como temperatura alta e toxicidade do monômero residual, que faz com que elimine qualquer microrganismos existentes no EPS pós consumo.

#### 4.9 Análise de Migração

Segundo a Anvisa (1999) as embalagens e equipamentos plásticos, nas condições previsíveis de uso, não devem ceder aos alimentos substâncias indesejáveis, tóxicas ou contaminantes, que representem um risco à saúde humana, em quantidades superiores aos limites de migração total e específica.

Os limites de migração total previstos para as embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimento é  $8 \text{ mg/dm}^2$  quando a análise for realizada em material genérico. Neste caso foi considerado o como genérico, porque apesar da amostra estar expandida a mesma não estava no seu formato final, não sendo possível a estimativa do seu volume.

Na lista positiva de aditivos presentes na Resolução não consta trifetil fosfato, mas a mesma Resolução cita que para a inclusão de novos componentes quando se demonstre que não representem risco significativo para a saúde humana e se justifique a necessidade tecnológica de sua utilização a lista pode ser modificada.



Após os ensaios de migração, o simulante utilizado não deve apresentar coloração visível nem odores estranhos, o que foi observado após as análises de migração. Não foi verificada nenhuma alteração no simulante, no caso o n-heptano, após o tempo de contato com a amostra produzida, o mesmo não aparentava nenhuma alteração.

O resultado do ensaio de migração foi o seguinte:

$$Q = \frac{R}{A}$$

$$Q = \frac{1,2}{6,1} = 0,197 \text{ mg/dm}^2$$

O resultado mostra que o índice de migração está bem abaixo do limite estipulado pela RDC 105/99. Portanto, os retardantes à chama aplicados ao polímero não causam danos ao alimento que será posteriormente embalado na mesma. A amostra analisada continha 15% de EPS reciclado e retardantes a chama (TFF e enxofre). Não foi analisada a migração nas outras amostras produzidas porque as condições de reação foram às mesmas.

Com o resultado da análise de migração é possível concluir que o par de aditivos inseridos à reação não apresenta risco se usado em embalagens para alimentos. Entretanto se faz necessário a aprovação perante à Anvisa do trifênil fosfato, já que o mesmo não está contido na lista positiva de substâncias que podem conter em embalagem que irão entrar em contato com alimentos.



## 5. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos é possível concluir que a adição *in situ* do EPS na reação de polimerização do estireno provoca mudanças pouco significativas no produto final. Uma das alterações evidente é em relação ao tamanho de partícula, onde houve um aumento considerável no diâmetro médio das mesmas. A massa molar encontrada para os polímeros obtidos foi acima dos valores praticados pela indústria, 150.000 até 250.000 Daltons, o que pode ser explicado pela baixa quantidade de iniciador utilizado nos experimentos.

Pela observação dos gráficos de TGA e referências na literatura pode-se concluir que o retardante trifenil fosfato não afeta expressivamente a degradação do polímero, porém o enxofre apresentou-se ativo na fase condensada devido ao aumento da degradação do poliestireno pelo mesmo.

Analisando os resultados da cromatografia gasosa, o teor de pentano ficou abaixo do praticado pela indústria, que o pode ser explicado devido às limitações do reator, entretanto o teor do mesmo aumentou proporcionalmente em relação à quantidade de EPS inserido na reação. Quanto à quantidade de monômero residual no polímero o mesmo pode ser esgotado se a temperatura do meio reacional atingir temperaturas acima de 120 °C, em uma segunda etapa.

Em relação à análise microbiológica do EPS, pós-consumo, como o meio reacional é muito agressivo, qualquer contaminação microbiana é eliminada. Considerando a cinética da reação é possível concluir que quando o EPS, pós consumo, é inserido a reação já se inicia com cadeias formadas, diminuindo o tempo para conversão.

Quanto aos retardantes à chama trifenil fosfato e enxofre, esses apresentaram-se eficientes na redução da velocidade de queima do polímero, entretanto não podem ser considerados retardantes à chama pois não promoveram a extinção da chama espontaneamente. Contudo mostram-se eficazes para o uso em embalagens alimentícias em gôndolas de mercado e transporte.

As análises de migração comprovaram que não houve migração dos aditivos da embalagem para o simulante de alimentos gordurosos, no caso o agente simulante n-heptano. O resultado ficou bem abaixo do limite estipulado pela Anvisa.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- ✓ Variar as quantidades dos retardantes a chama com o objetivo de aumentar a efetividade dos mesmos
- ✓ Adequar as condições operacionais visando a uma maior incorporação de pentano e diminuição do monômero residual da amostra para adequação do produto segundo as Normas da Anvisa e as necessidades de mercado.
- ✓ Analisar a migração específica da substância que migrou da embalagem para o simulante assim como a migração do enxofre.



## 7. REFERÊNCIAS

ABARCA, SILVIA A.C. **“Obtenção de Poliestireno Expansível com Retardância à chama via Produção in situ”**, Dissertação de Mestrado, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2010.

ABRAPEX, Associação Brasileira do Poliestireno Expansível, <<http://www.abrapex.gov.br>> acesso em: 12 jan. 2013.

ALEXOPOULOS, A. H., KIPARISSIDES, C., **"On the Prediction of Internal Particle Morphology in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. Part I: The Effect of Primary Particle Size Distribution"**, Chem. Engng. Sci., v. 62, pp. 3970-3983, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA RDC nº105**, de 19 de maio de 1999: Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>> acesso em: 29 jul. 2013.

BEACH, M.W.; RONDAN, N.G.; FROESE, R.D.; GERHART, B.B; GREEN, J.D.; STOBBOY, B.G.; SHMAKOV, A.G.; SHVARTSBERG, V.M.; KOROBEINICHEV, O.P. **“Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives”**. Polymer Degradation and Stability, v. 93, pp. 1664–1673, 2008.

BIESENBERGER, J.A.; SEBASTIAN, D.H. **Principles of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983

BILLMEYER, F.N. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 3rd Ed., 1984.

BROSSAS, J. **“Fire retardancy in polymers: an introductory lecture”**. Polymer Degradation and Stability, v. 23, pp. 313-325, 1989.

CAMINO, G.; COSTA, L.; LUDA DI CORTEMIGLIA, M.P. **“Overview of fire retardant mechanism. Polymer Degradation and Stability”**, v. 33, pp. 131-154, 1991.

CHURCH, J. M., SHINNAR, R., **“Stabilizing Liquid-liquid Dispersions by Agitation”**. Ind. Eng. Chem., v.53, pp. 479-484, 1961.

CITADIN, D. G., **“Produção e Caracterização de Poliestireno Expansível a partir da Reciclagem de Embalagens de Poliestireno Extrusado Pós-Consumo, Dissertação de Mestrado”**, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.

COAN, THAIS. **“Manipulação da Distribuição do Tamanho de Partículas do Poliestireno Produzido em Semi-suspensão”**, Dissertação de Mestrado, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2008.

CROWLEY, T. J. e CHOI, K. **“On-Line Monitoring and Control of a Batch Polymerization Reactor”**, J. Proc. Cont. (1996), v. 6, pp. 119-127.

GALLO J. B.; AGNELLI J. A. M. **Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio**. São Carlos, 1998.

GHOSH, P., GUPTA, S. K., SARAF, D. N. **“An Experimental Study on Bulk and Solution Polymerization of Methyl Methacrylate with Responses to Step Changes in Temperature”**, Chem. Eng. J., v.70, pp. 25-35, 1998.

GONÇALVES, O.H. **“Síntese e caracterização do poliestireno expansível: Emprego de água como agente de expansão”**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

HATATE, Y., HAMADA, H., IKARI, A., NAKASHIO, F. **“Styrene Slurry Polymerization within Suspended Droplets in a Continuous Stirred Tank Reactor”**, J.Chem. Engng. Japan, v.19, pp. 602-605. 1986.

HORROCKS, A.R.; PRICE, D. **“Fire Retardant Materials”**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, (2001).

HUANG, Y. J., LEE, J. L., **“Optimization of Diffusion-Controlled Free Radical Polymerizations in a Distributed Parameter System”**, Chem. Engng. Sci., v.44, pp.363-376, 1989.



JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W. “**Characteristic Intervals in Suspension Polymerization Reactors: An Experimental and Modelling Study**”, Chem. Eng. Sci., v.60, pp. 5574-5589, 2005.

KHANNA, Y. P.; PEARCE, E. M. “**Synergism and Flame Retardancy**”. Pp. 43-62, 1978.

KIPARISSIDES, C. “**Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions**”, Chem. Eng. Science, v. 51, pp. 1637-1659, 1996.

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

KOTOULAS, C., KIPARISSIDES, C. “**A Generalized Population Balance Model for the Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors**”, Chem. Eng. Sci., v. 61, pp. 332-346, 2006.

LAOUTID, F.; FERRY, L.; LOPEZ CUESTA, J.M.; CRESPIY, A. “**Red Phosphorous/Aluminium Oxide Compositons as Flame Retardant in Recycles Poly(Ethylene Terephthalate)**” Polymer Degradation and Stability, v. 82, pp. 357-363, 2003.

LOPES, C.N. **Síntese e caracterização do compósito de poli-estireno/grafite produzido através do processo de polimerização em suspensão**. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

LU, S.Y.; HAMERTON, I. “**Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers**”. Prog. Polym. Sci., v. 27, pp. 1661–1712, (2002).

MACHADO, F., LIMA E., PINTO J. C., **Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão**, 2007.

MACHADO, R. A. F., **Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partículas em Sistemas de Polimerização em**

**Suspensão**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A., “**Control of Batch Polymerization Reactor**”, Chem. Eng. J., v.70, pp. 1-8, 1998.

MAHABADY, H. K., WRIGHT, D. “**Semi-Suspension Polymerization Process**”, Macromol. Symp, v.111, pp. 133-146, 1996.

MANO, E. B. **Introdução aos Polímeros**, Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, SP, 1985.

MARTEN, F. L., HAMIELEC, A. E. “**High Conversion Diffusion Controlled Polymerization of Styrene I**”, J. Appl. Polym. Sci., v. 27, pp. 489-505, 1982.

MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A. “**Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization**”. J. Appl. Polym. Sci. v. 31, pp. 2647-2659, 1986.

MINKHOFF, G. I.; TIPER, C. F. H. “**Chemistry of Combustion Reactions**”. Butterworth, London, 1962.

MOURITZ AP, GIBSON AG. **Fire Properties of Polymer Composite Materials**. Netherlands: Springer; p.237-286, 2006.

NOGUEIRA, A.L.; MACHADO, R.A.F.; SCHLISTING, R. “**Polímeros e Reações de Polimerização**” (2002).

NUNES, S. N.; **Retardantes a Chama Halogenados e Não Halogenados Aplicados em Poliolefinas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ODIAN, G. “*Principles of Polymerization*”, John Wiley & Sons, Inc., 2<sup>nd</sup> Edition, New York, 1981.

ODIAN, G. “*Principles of polymerization*”. John Willey e Sons, Inc., 3<sup>rd</sup>. Ed., New York, 1991.

OLIVEIRA, P. F. “**Reciclagem de Embalagens de Alimentos Produzidas a partir de Poliestireno Extrusado Pós-Consumo**”,

Dissertação de Mestrado, CPGEA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

PRINDLE JR JC, NALEPA CJ, KUMAR G. US Patent 5 811 470; 1998.

POLACCO, G.; PALLA, M.; SEMINO, D. **Measurements of particle-size distribution during suspension polymerization.** *Polym. Int.*, v.48, p. 392-397, 1999.

ROSA, T. A., **“Otimização do Processo de Produção do Copolímero Poli (Estireno-co-metacrilato de Metila) Via Polimerização em Suspensão.”** Dissertação de Mestrado, CPGENQ/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2010.

SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M; MANRICH, S. **Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.5, p.307-312, 2004.

SCHLISCHTING, Rodrigo. **“Influencia da adição de poliestireno expandido no processo de polimerização do estireno em suspensão”.** Dissertação de Mestrado, CPGENQ/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2003.

SPINACÉ, M.A.S.; De PAOLI, M.A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** *Química Nova*, v.28, n.1, p.65-72, 2005.

TEFERA, N., WEICKERT, G., WESTERTERP, K. R., **“Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion II – Development of a Mathematical Model”**, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 63, pp. 1663-1680, 1997.

ULIANA, NILVA R.. **“Obtenção de partículas casca núcleo visando absorção de impacto e seu comportamento anti-chamas”**, Dissertação de Mestrado, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2012.

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.

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