

**Universidade Federal de Santa Catarina**  
**Centro Tecnológico**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO NO PROCESSO  
DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO**

Dissertação apresentada ao  
Programa de pós-graduação em  
Engenharia Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química  
Orientador Prof. Ariovaldo Bolzan, D. Sc.  
Co-orientador: Ricardo A.F. Machado, D. Sc.

**RODRIGO SCHLISCHTING**

Florianópolis – SC

2003

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO NO PROCESSO  
DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO**

Por

**Rodrigo Schlischtig**

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

---

Prof. D. Sc. Ariovaldo Bolzan

**Orientador**

---

Prof. D. Sc. Ricardo A. F. Machado

**Co-orientador**

---

Prof. D. Sc. Agenor Furigo Júnior

**Coordenador do CPGENQ**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. D. Sc. Ariovaldo Bolzan

---

Prof. D. Sc. Ricardo A. F. Machado

---

Prof. D. Sc. Dachamir Hotza

---

Prof. Ph.D. Nivaldo Cabral Kuhnen

**Florianópolis, 25 de Fevereiro de 2003**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ariovaldo, meu orientador.

Ao Professor Ricardo, por sua amizade e supervisão.

Ao Professor Adriano e o amigo Odinei, integrantes do BBB-LCP, que passaram, junto comigo, dezembro, janeiro e fevereiro escrevendo suas Teses.

Aos amigos do LCP, onde não vou citar nomes, pois, com certeza, faltaria espaço aqui.

À Termotécnica Ltda. pelo fornecimento de reagentes.

À CAPES pelo apoio financeiro

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Resumo

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO NO PROCESSO  
DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO**

por Rodrigo Schlischtig

Orientador: Professor Ariovaldo Bolzan, D. Sc.

Co-orientador: Professor Ricardo A. F. Machado, D. Sc.

Os plásticos em geral têm atraído a atenção por serem materiais descartáveis e de grande emprego, principalmente nas indústrias de embalagens. Como resultado do crescimento no consumo de materiais plásticos, os resíduos gerados têm criado vários problemas ambientais.

A evolução tecnológica aliada à conscientização tem direcionado a comunidade científica para o desenvolvimento de métodos e processos, para melhor aproveitar os recursos naturais e poluir cada vez menos.

Neste trabalho foi realizado o estudo da influência da adição de poliestireno expandido (EPS) ao processo de polimerização do estireno em suspensão, cinética e peso molecular do polímero, bem como a variação da frequência de agitação e da concentração de estabilizante sobre a distribuição de tamanho das partículas (DTP). Os resultados obtidos mostraram que a adição de polímero (EPS) à reação de polimerização do estireno fornece um melhor controle da DTP e ocasiona uma leve alteração na cinética da reação, porém não modifica o peso molecular do polímero, o que a caracteriza como um excelente método de reciclagem.

Para prever o diâmetro médio das partículas foi proposto um modelo empírico. O modelo foi validado para diferentes parâmetros, mostrando boa concordância com os dados experimentais.

Federal University of Santa Catarina  
Chemical Engineering Department

Abstract

**INFLUENCE OF EXPANDED POLYSTYRENE ADITION IN THE  
POLYMERIZATION PROCESS OF STYRENE IN SUSPENSION**

by Rodrigo Schlischting

Advisor: Professor Ariovaldo Bolzan, D. Sc.

Co-advisor: Professor Ricardo A. F. Machado, D. Sc.

The plastics in general have attracted the attention for being dismissable materials and of great use, mainly in the industries of packings. As result of the growth in the consumption of the plastic materials, the generated residues have created some environment problems.

The technological evolution allied to the greater awareness of the people about the environment has directed the scientific community for the development of methods and processes, for better to use to the natural resources and to pollute each time less.

In this work the study of the influence of the expanded polystyrene (EPS) addition to the process of polymerization of the styrene in suspension was carried through, as well as the variation of the frequency of agitation and the concentration of poly(vinyl pyrrolidone) on the distribution of particles' size (DSP). The gotten results had shown that the addition of polymer (EPS) to the reaction of polymerization of the styrene supplies a better control of the DSP and cause a light alteration in the kinetic of the reaction, however don't modify the molecular weight of polymer, what it characterizes it as an excellent method of recycling.

To foresee the diameter average of particles an empirical model was considered. The model was validated for different parameters, showing good agreement with the experimental data.

## ÍNDICE

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Histórico da produção de poliestireno	4
2.2	Características de Mercado do Poliestireno	8
2.1.1	Produção de Poliestireno	8
2.2.2	Cenário Mundial	10
2.2.3	Cenário Nacional	12
2.3	Polimerização em Suspensão	14
2.4	Processo de Polimerização do Estireno em Semi-Suspensão	17
2.5	Distribuição do Tamanho das Partículas Poliméricas	21
2.5.1	Introdução	22
2.5.2	Influência do Tipo e Concentração de Estabilizante	24
2.5.3	Efeitos da Agitação em Sistemas Dispersos Líquido-Líquido	30
2.5.4	Modelagem Matemática e Previsão do Diâmetro Médio e Distribuição de Tamanho de Partículas	38
2.6	Reciclagem de Polímeros	40
2.6.1	Introdução	40
2.6.2	Tipos de Reciclagem	45
2.6.3	Métodos de Reciclagem	47
2.6.4	Vantagens da Reciclagem	58
2.6.5	Desenvolvimento Sustentável	59
3	Metodologia e Procedimento Experimental	62
3.1	Reações para Estudo da Distribuição do Tamanho de Partículas	62
3.2	Estudo da Cinética das Reações	65
3.3	Análise Granulométrica	67
3.3.1	Diâmetro Linear Médio ( $d_{10}$ )	68
3.3.2	Média Superficial dos Diâmetros ( $d_{32}$ )	69
3.3.3	Média Volumétrica dos Diâmetros ( $d_{43}$ )	70

3.3.4	Dispersão	71
4	Resultados e Discussão	72
4.1	Influência da Concentração de Estabilizante da DTP	72
4.2	Influência da Adição de EPS na DTP	77
4.3	Influência da Frequência de Agitação no Tamanho e Distribuição de Tamanhos de Partículas	82
4.4	Previsão do Tamanho Médio de Partículas	90
4.4.1	Previsão do Diâmetro Médio de Sauter	92
4.5	Comparação entre as Reações em Semi-suspensão e as Reações com Adição de EPS	95
4.6	Cinética da Polimerização em Suspensão	98
5	Conclusão	103
6	Bibliografia	106

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 2.1 –	Distribuição do consumo de estireno por produto na América Latina 2001.	9
Figura 2.2 –	Evolução da demanda per capita mundial para o poliestireno, polipropileno, poli(cloreto de vivila), PVP e polietilenos (1980-1996).	10
Figura 2.3 –	Evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental em 1991-2000.	10
Figura 2.4 –	Evolução dos preços de estireno e poliestireno nos EUA em 1991-2000.	11
Figura 2.5 –	Evolução dos preços praticados nos EUA e no Brasil para o poliestireno de alto impacto em 1980-1997.	11
Figura 2.6 –	Evolução da demanda mundial e da taxa de crescimento anual de poliestireno (1980-1996).	12
Figura 2.7 –	Distribuição do consumo de poliestireno na Argentina, Brasil e Chile em 1995.	13
Figura 2.8 –	Distribuição setorial de consumo de poliestireno expansível no Brasil (2001).	13
Figura 2.9 –	Consumo aparente de poliestireno nacional (1997-2001).	14
Figura 2.10 –	Características da polimerização em semi-suspensão.	19
Figura 2.11 –	Representação esquemática da camada de estabilizante na superfície da gota.	28
Figura 2.12 –	Esquema do movimento da partícula dentro do tanque agitado.	33
Figura 2.13 –	Constituição dos rejeitos.	41
Figura 2.14 –	Codificação das principais resinas, (ABNT/NBR 13230).	44
Figura 2.15 –	Sistema de reciclagem mecânica.	48
Figura 2.16 –	Reciclagem mecânica do tipo secundária.	49
Figura 2.17 –	Fornalha de degradação térmica (KARADUMAN <i>et al.</i> , 2002).	51
Figura 2.18 –	Unidade de formação de Hidrogênio da Texaco.	53

Figura 3.1 –	Planta de polimerização.	63
Figura 4.1 –	Distribuição de tamanho das partículas para 1,08 g/l de PVP.	73
Figura 4.2 –	Distribuição de tamanho das partículas para 1,51 g/l de PVP.	73
Figura 4.3 –	Distribuição de tamanho das partículas para 2,14 g/l de PVP.	74
Figura 4.4 –	Evolução do diâmetro médio com o aumento da concentração de PVP.	74
Figura 4.5 –	Variação da dispersão com o aumento da concentração de PVP.	74
Figura 4.6 –	Distribuição de tamanho das partículas para reciclagem de 5% de EPS.	78
Figura 4.7 –	Distribuição de tamanho das partículas para reciclagem de 10% de EPS.	78
Figura 4.8 –	Distribuição de tamanho das partículas para reciclagem de 15% de EPS.	78
Figura 4.9 –	Diâmetro médio das partículas para as reações de reciclagem.	79
Figura 4.10 –	Dispersão do tamanho de partículas para as reações de reciclagem.	80
Figura 4.11 –	Distribuição do tamanho das partículas para 600 rpm.	83
Figura 4.12 –	Distribuição do tamanho das partículas para 800 rpm.	83
Figura 4.13 –	Distribuição do tamanho das partículas para 1000 rpm.	83
Figura 4.14 –	Influência da agitação sobre o diâmetro médio das partículas.	84
Figura 4.15 –	Influência da agitação na dispersão de tamanho das partículas.	84
Figura 4.16 –	Distribuição do tamanho das partículas para 600 rpm	85
Figura 4.17 –	Distribuição do tamanho das partículas para 800 rpm	86
Figura 4.18 –	Distribuição do tamanho das partículas para 1000 rpm	86
Figura 4.19 –	Influência da agitação sobre o diâmetro médio das partículas.	87
Figura 4.20 –	Influência da agitação na dispersão de tamanho das partículas.	87
Figura 4.21 –	Distribuição de tamanho das partículas para reação de reciclagem.	96
Figura 4.22 –	Distribuição do tamanho das partículas para reação em semi-suspensão.	96
Figura 4.23 –	Distribuição do tamanho das partículas para a reação em suspensão.	96
Figura 4.24 –	Conversão para 3,55g/L de iniciador.	99
Figura 4.25 –	Conversão para 5g/L de iniciador.	99
Figura 4.26 –	Curva de temperatura para 3,55g/L de iniciador.	100

Figura 4.27 – Curva de temperatura para 5g/L de iniciador.

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 –	Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição.	21
Tabela 2.2 –	Distribuição percentual na destinação final de resíduos sólidos.	42
Tabela 2.3 –	Porcentagem de rejeitos.	43
Tabela 2.4 –	Composição do gás de síntese.	55
Tabela 2.5 –	Comparação entre as energias liberadas por alguns polímeros e o óleo combustível.	58
Tabela 3.1 –	Parâmetros das reações em semi-suspensão.	64
Tabela 3.2 –	Parâmetros para 3,55g/L de iniciador.	66
Tabela 3.3 –	Parâmetros para 5g/L de iniciador.	66
Tabela 3.4 –	Métodos de análise granulométrica.	68
Tabela 4.1 –	Parâmetros das reações para estudo da influência da concentração de PVP.	72
Tabela 4.2 –	Diâmetro médio e dispersão das partículas com a variação da concentração de PVP.	75
Tabela 4.3 –	Parâmetros para as reações de reciclagem de EPS.	77
Tabela 4.4 –	Diâmetro médio e dispersão das partículas em função da porcentagem de EPS reciclado.	80
Tabela 4.5 –	Parâmetros das reações com variação da frequência de agitação (I).	82
Tabela 4.6 –	Diâmetro médio e dispersão das partículas em função da variação da frequência de agitação.	84
Tabela 4.7 –	Parâmetros das reações com variação da frequência de agitação (II).	85
Tabela 4.8 –	Diâmetro médio e dispersão das partículas em função da variação da frequência de agitação.	87
Tabela 4.9 –	Valores de entrada no software de regressão.	92
Tabela 4.10 –	Valores iniciais dos parâmetros	92
Tabela 4.11 –	Saída do software	93

Tabela 4.12 – Comparação entre dados experimentais e o modelo proposto para o diâmetro médio.	94
Tabela 4.13 – Parâmetros das reações em suspensão e semi-suspensão	95
Tabela 4.14 – Diâmetro médio e dispersão das reações.	97
Tabela 4.15 – Parâmetros das reações de reciclagem.	98
Tabela 4.16 – Peso molecular para 3,55g/L de iniciador.	102

## 1 INTRODUÇÃO

Como resultado do crescimento no consumo de materiais plásticos, os resíduos gerados por este aumento de produção, transporte e consumo, surgiram vários problemas ambientais. O problema do gerenciamento de resíduos plásticos pode ser resolvido se os fatores econômicos, políticos, tecnológicos, energéticos, materiais e ambientais forem todos considerados, KIRAN *et al.* (2000).

A maior conscientização da população nas últimas décadas tem feito com que empresários e governos invistam em prol da recuperação do meio ambiente, atraindo assim a atenção dos profissionais para a área.

A evolução tecnológica aliada à conscientização tem direcionado a comunidade científica para o desenvolvimento de métodos e processos, como a otimização da quantidade de matéria-prima utilizada no produto, reutilização, recuperação e reciclagem de resíduos, para melhor aproveitar os recursos naturais e poluir cada vez menos.

Os termos reutilização, recuperação e reciclagem possuem diferenças substanciais quanto a seus sentidos. Reutilizar um resíduo significa reaproveitá-lo direto sob a forma de um produto. Recuperar é procurar extrair dos resíduos algumas substâncias para um determinado uso como, por exemplo, os óxidos de metais ou a recuperação de energia. A palavra reciclar significa promover o reaproveitamento cíclico de matérias-primas.

Os plásticos em geral têm atraído a atenção por serem materiais descartáveis e de grande emprego, principalmente nas indústrias de embalagens, caracterizando-se assim como um dos maiores poluidores.

Dentre os plásticos mais utilizados está o poliestireno, o qual tem encontrado dificuldades para aplicação comercial do seu processo de reciclagem, devido à alta viscosidade e as baixas taxas de transferência de calor do polímero fundido, WOO *et al.* (2000a,b).

Por muitas décadas, vários métodos de análise térmica têm sido usados para o estudo do comportamento de polímeros expostos ao *stress* térmico e prever sua durabilidade. Recentemente, a investigação da degradação de polímeros, tais como, a

pirólise do polímero, degradação em solução e a degradação ultra-sônica, ganhou novo interesse devido ao crescimento da demanda por métodos de reciclagem de resíduos plásticos.

Existem mais de trinta processos de degradação térmica operando comercialmente, usando sólidos ácidos como catalisadores, UKEI *et al.* (2000). Porém, até o presente momento, a maioria dos métodos tem se mostrado economicamente desvantajoso e alguns capazes de gerarem outros resíduos, PLASTICS RESOURCE (2001), como é o caso da degradação térmica do poliestireno, que forma uma enorme gama de produtos, dentre eles o próprio monômero, oligômeros, benzeno, tolueno, indan,  $\alpha$ -metilestireno, alguns produtos sólidos e voláteis, CARTINI *et al.* (1995); KAMINSKY (1985); KIRAN *et al.* (2000); FARAVELLI *et al.* (2001) e BOUSTER *et al.* (1989).

Na produção do poliestireno, o controle da distribuição de tamanho das partículas é um fator de suma importância na definição da faixa de aplicação e qualidade do polímero. Por exemplo, a fabricação de moldados, embalagens de eletro-eletrônicos, onde são utilizadas partículas que estejam na faixa de 400 a 1000 $\mu$ m.

A faixa de distribuição de tamanhos pode ser reduzida, segundo ERBAY *et al.* (1992) e BISHOP (1971), através de uma pré-polimerização em massa do monômero, isto é, uma reação em semi-suspensão.

Em uma reação de polimerização, a viscosidade do meio disperso possui um efeito significativo na distribuição de tamanho das partículas, ou seja, à medida que a viscosidade cresce, as forças viscosas se opõem às forças turbulentas, reduzindo a taxa de quebraamento.

DOWDING e VINCENT (2000) e VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) sugerem que o aumento da viscosidade da fase dispersa, pela adição de uma pequena quantidade de polímero, favorece a estabilidade pelo aumento da rigidez da superfície das gotas/partículas em contato com a água. Por outro lado, o acréscimo da viscosidade também diminui as taxas de quebraamento, levando à produção de partículas de maior tamanho.

Neste trabalho, partindo-se das afirmações feitas, foi realizado o estudo da influência da adição de poliestireno expandido (EPS) ao processo de polimerização do estireno em suspensão, cinética e peso molecular do polímero, bem como a variação da

freqüência de agitação e da concentração de estabilizante sobre a distribuição de tamanho das partículas (DTP).

Para prever o diâmetro médio das partículas foi proposto um modelo empírico. O modelo foi validado a diferentes parâmetros, mostrando boa concordância com os dados experimentais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dividido em seis partes, que além de trazer um pequeno histórico a respeito da produção de poliestireno e características do mercado, visa estabelecer um embasamento teórico para melhor compreender seu processo de polimerização, através de um sucinto relato a respeito dos principais fatores que influenciam na distribuição de tamanho das partículas, por ser este um fator de suma importância na qualidade do produto formado.

Uma breve menção ao processo de polimerização em semi-suspensão, também é feita nesta parte do trabalho, pois se pretende mostrar uma singularidade existente entre as reações de polimerização em semi-suspensão e em suspensão com reciclagem de polímero, quanto a distribuição de tamanho de partículas formadas. O objetivo maior deste trabalho é mostrar que a adição de poliestireno expandido à reação de polimerização do estireno caracteriza-se como um excelente método de reciclagem, assim para finalizar este capítulo são apresentados alguns métodos de reciclagem, recuperação e reutilização de polímeros.

### 2.1 Histórico da Produção de Poliestireno

A primeira referência ao trabalho com estireno pode ser atribuída a *storax gum*, que era obtida de uma árvore. Se destilada em água, essa goma gerava um material oleoso de odor desagradável e que continha, em sua composição, a mesma razão entre carbono e hidrogênio apresentada pelo benzeno. É comum, no entanto, creditar a Bonastre o primeiro isolamento do monômero de estireno em 1831, BISHOP (1971).

O estudo da polimerização iniciou quando E. Simon em 1839 divulgou em seus experimentos que o monômero de estireno foi transformado num material que apresentava um maior ordenamento. Esse material foi interpretado por ele como sendo um *styrol oxide*. As reações eram conduzidas através de aquecimento e em contato com o ar, BISHOP (1971).

Outros investigadores (D'Arcet em 1837, G. J. Mulder em 1839, G. H. Gerhardt em 1841, A. Glenard e C. H. Boudault em 1844) conseguiram isolar o estireno a partir de vários ingredientes como cânfora, *cassia oil*, e de uma resina conhecida como sangue de dragão.

Em 1845 dois químicos ingleses, Hoffman e Blyth, aqueceram estireno em tubos selados de vidro até 200°C e obtiveram um material sólido o qual chamaram de metaestireno.

F. E. Matthews patenteou um método de polimerização do monômero de estireno por processos térmicos e catalíticos, que gerava uma substância para a produção de artefatos anteriormente feitos em madeira, borracha ou vidro. O trabalho de Stobbe e Posnjak medindo viscosidades relativas, usando um aparato de Ostwald em 1914, reporta os primeiros usos de peróxidos.

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

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

Do início dos anos 20 até meados da década de 30, ainda não se conseguia produzir poliestireno com a resistência mecânica desejada: após uma semana ou duas de uso as peças apresentavam pequenas rachaduras e podiam ser quebradas sob pouca pressão. Em 1937 a Dow Chemicals Company introduziu um poliestireno de uso doméstico chamado Styron. Era utilizado o mesmo processo de pirólise catalítica, mas devido às inovações nos processos de destilação e à possibilidade de uso dos inibidores, o produto obtido era passível de ser comercializado. A Monsanto Chemical Company e a Bakelite Company seguiram o mesmo caminho, suprindo o mercado de plásticos com poliestireno. Contudo, em 1938 apenas algo em torno de 90 toneladas de poliestireno eram produzidas. O grande impulso para a produção aconteceu devido ao aumento de demanda durante a Segunda Guerra Mundial, atingindo aproximadamente 20.000 toneladas.

A maioria dos primeiros trabalhos sobre a polimerização do estireno foi realizada usando técnicas de polimerização em massa e apenas com aquecimento. Com a descoberta de que peróxidos poderiam ser utilizados na iniciação de polimerizações radicalares, as possibilidades em torno do poliestireno se expandiram. Em meados de 1930, uma grande quantidade de trabalhos foi realizada em diversos países sobre sistemas de polimerização do

estireno em emulsão, com uma variedade de técnicas que permitiram a obtenção de borracha sintética, com propriedades mais semelhantes à borracha natural. Era, então, inevitável que o impulso na produção gerado pela Segunda Guerra Mundial levasse ao desenvolvimento de novas técnicas de polimerização.

Com o aumento da escala de produção do poliestireno, tornou-se óbvio que seria impossível produzir grandes quantidades de poliestireno em polimerização em massa numa única unidade. A primeira produção em escala comercial nos EUA, foi o então conhecido *can process*, ou processo em garrafa. A polimerização acontecia numa série de banhos com temperaturas aumentando de 70 até 170°C. As garrafas eram sucessivamente movidas para os banhos de temperatura mais alta e quando a polimerização se completava, o invólucro era retirado e o bloco de poliestireno formado era quebrado e devolatilizado, por calor e vácuo, para a retirada de qualquer resíduo volátil. No final dos anos 30 e começo dos anos 40, produtores alemães utilizavam uma técnica em que a polimerização era conduzida em tanques agitados até aproximadamente 35% de conversão, quando o líquido viscoso era vertido numa torre dotada de aquecimento e resfriamento. Finalmente, o polímero obtido era devolatilizado sob calor e vácuo. Ambos os métodos apresentavam o problema de troca térmica do meio reacional, típico de processos de polimerização em massa.

Os processos conduzidos em emulsão não sofrem deste problema, isto é devido à quantidade de água disponível para troca térmica. Contudo, na época o polímero produzido por esse processo possuía um peso molecular muito alto, o que dificultava seu uso em máquinas e outras aplicações correntes.

A idéia de se usar pequenas gotas de monômero numa suspensão aquosa foi primeiramente concebida por Hofman em 1912 e por Gotlob em 1913, juntos à Bayer Corp. e a primeira resina preparada dessa forma, em escala comercial, foi o poli(cloroacetato de vinila).

Hohenstein foi então capaz de produzir poliestireno com excelente moldabilidade, em forma de pequenas esferas ou pérolas, usando fosfato tricálcio (TCP) finamente dividido. Esse foi o primeiro trabalho reportado sobre a técnica de polimerização do estireno em suspensão e foi publicado na *Indian Rubber World*. Nos sistemas em suspensão, o principal problema encontrado na polimerização em massa, a remoção de calor, não acontece e, quando são

empregados peróxidos, a reação pode ser conduzida em temperaturas abaixo do ponto de ebulição da água, tornando a operação mais simples e menos custosa energeticamente.

À medida que as técnicas avançavam, os sistemas de polimerização em massa e em suspensão provaram ser os métodos de preparo de poliestireno mais vantajosos do ponto de vista econômico.

Junto aos avanços nas técnicas de obtenção, que tornou o material atrativo ao mercado, vieram as descobertas dos reais mecanismos das reações e do domínio de variáveis como temperatura, tempo de reação entre outras.

Em 1949 foi inaugurada a primeira fábrica de poliestireno no Brasil, a Bakol S.A. em São Paulo. Logo foi iniciada a produção comercial do poliestireno de alto impacto. No início dos anos 60, F.H. Lambert desenvolveu o processo para moldagem de poliestireno expandido. O plástico substituiu com vantagens uma série de matérias-primas utilizadas pelo homem há milhares de anos, como o vidro, madeira, algodão, celulose e metais, INNOVA (2003).

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

### **2.2.1 Produção de Poliestireno**

Nos anos de 1997 e 2002 o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, BNDES, publicou relatórios agregando uma série de informações sobre a situação do mercado de estireno e poliestireno, situando-os em nível nacional e mundial. A Associação Brasileira do Poliestireno Expandido, ABRAPEX (2003), também veicula dados atualizados sobre a situação do poliestireno expansível no mercado.

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

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

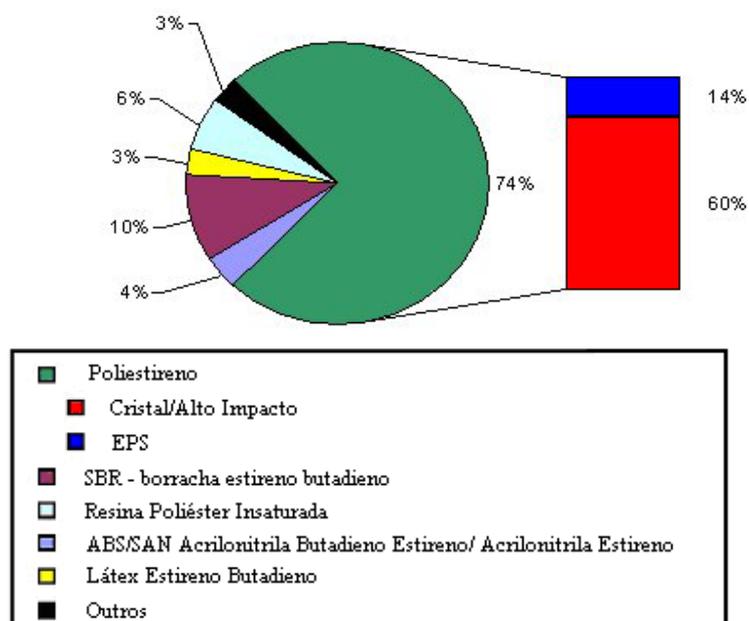


Figura 2.1: Distribuição do consumo de estireno por produto na América Latina – 2001

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

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

especial as do McDonald's, que passaram a ser feitas de papel desde o início da década de 1990.

Atualmente, o poliestireno é um dos termoplásticos mais consumido no mundo, alcançando em 1996 uma demanda ao redor de 9,5 milhões de toneladas. Porém, a sua taxa de crescimento, nos últimos anos, foi pequena se comparada com os outros termoplásticos, como mostra a Figura 2.2.

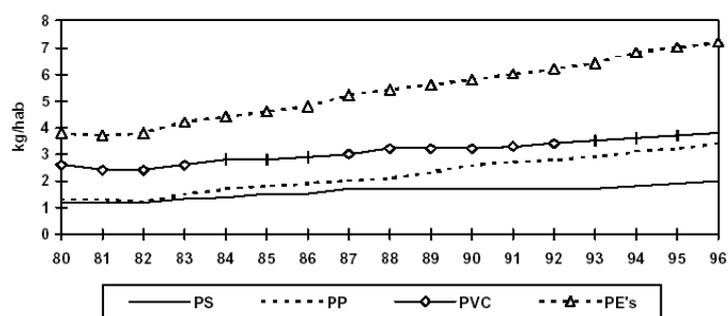


Figura 2.2: Evolução da demanda per capita mundial para o poliestireno, PS, polipropileno, PP, poli(cloreto de vinila), PVC e polietilenos, PE (1980-1996).

## 2.2.2 Cenário Mundial

As Figura 2.3 e Figura 2.4 mostram a evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental e nos EUA. A Figura 2.5 compara os preços praticados nos EUA e no Brasil para o poliestireno de alto impacto em 1980-1997.

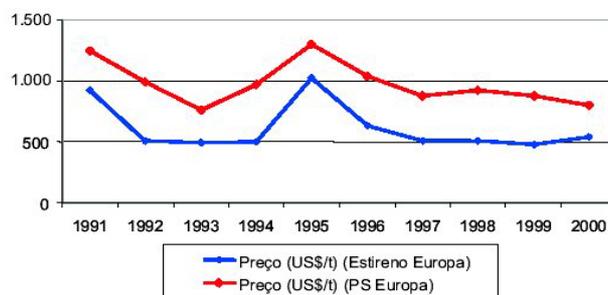


Figura 2.3: Evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental em 1991-2000.

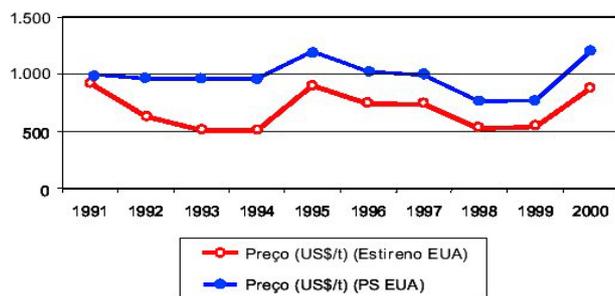


Figura 2.4: Evolução dos preços de estireno e poliestireno nos EUA em 1991-2000.

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

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

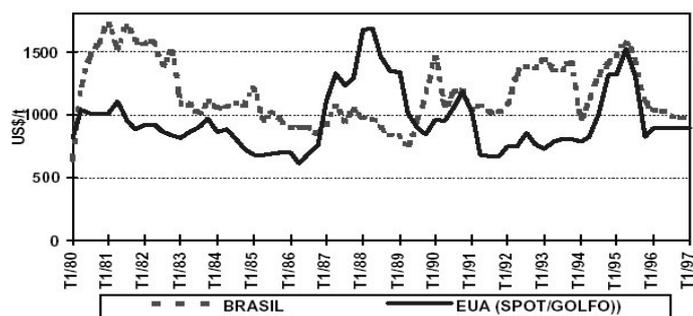


Figura 2.5: Evolução dos preços praticados nos EUA e no Brasil para o poliestireno de alto impacto em 1980-1997.

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

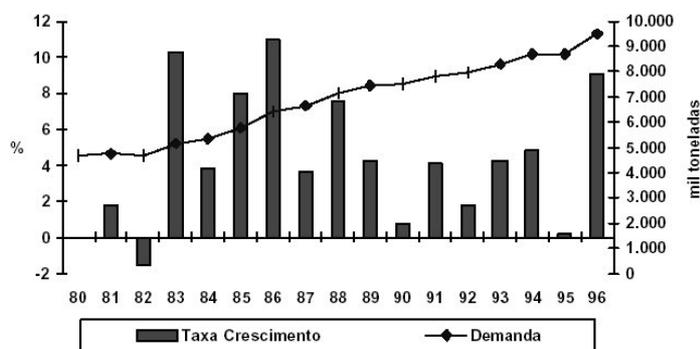


Figura 2.6: Evolução da demanda mundial e da taxa de crescimento anual de poliestireno (1980-1996).

### 2.2.3 Cenário Nacional

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

O perfil do consumo de poliestireno no Brasil é muito semelhante ao perfil apresentado pelos países da América Latina, descrito na Figura 2.7. Quanto aos segmentos de mercado, o poliestireno expansível demonstrou o desempenho ilustrado na Figura 2.8.

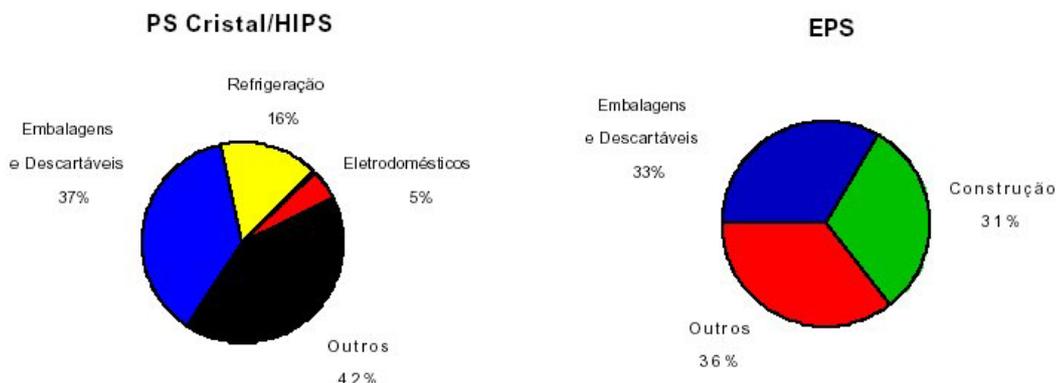


Figura 2.7: Distribuição do consumo de poliestireno na Argentina, Brasil e Chile em 1995.



Figura 2.8: Distribuição setorial de consumo de poliestireno expansível no Brasil (2001).

A Figura 2.9 mostra a evolução do consumo aparente nacional de poliestireno no período de 1997 a 2001. No ano de 2001 percebe-se uma redução significativa no volume de importações e um aumento no volume de produção. O motivo, segundo o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES, foi a entrada em operação de uma nova planta de produção no Estado do Rio Grande do Sul e a aquisição do controle acionário de uma importante empresa do setor pela Petrobrás. Ainda segundo o BNDES, a entrada em operação de novas plantas de polimerização em Manaus em 2002 aumentou o padrão de concorrência, beneficiando o mercado consumidor nacional e, ao mesmo tempo, criando condições favoráveis à exportação já que a demanda de poliestireno mundial vem apresentando tendência de crescimento nas últimas décadas.

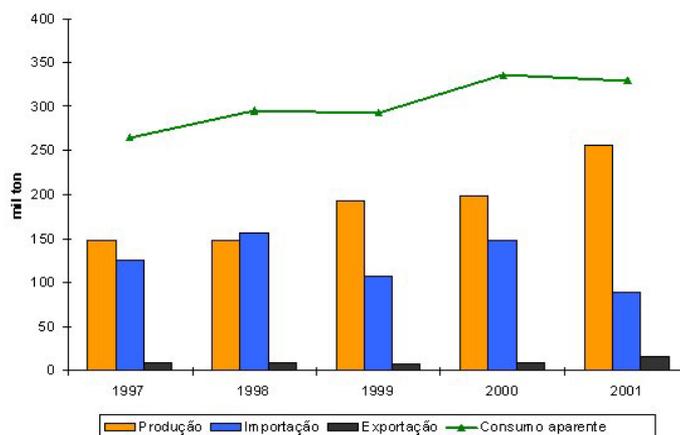


Figura 2.9: Consumo aparente de poliestireno nacional (1997-2001).

### 2.3 Polimerização em Suspensão

Na polimerização em suspensão um ou mais monômeros, insolúveis em água, e o iniciador (organossolúvel) são dispersos numa fase contínua, geralmente água, pela combinação de agitação vigorosa e adição de agentes de suspensão, MIKOS *et al.* (1986). As condições de agitação são mantidas enquanto as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade até partículas sólidas de polímero, passando por uma dispersão altamente viscosa (conversão entre 30 e 60%). Inicialmente, os estabilizadores previnem a coalescência e depois estabilizam as partículas de polímero, que possuem grande tendência à aglomeração à medida que avançam para o estágio viscoso.

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 (1993a,b), MACHADO e BOLZAN (1998) e DOWDING e VINCENT (2000).

A maior dificuldade encontrada neste tipo de sistema é o controle da distribuição do tamanho final das partículas de polímero. A faixa de interesse encontra-se entre 50 e 2000  $\mu\text{m}$ . O tamanho exato depende do tipo de monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator. A morfologia da partícula é uma característica importante no

produto polimérico final, particularmente nos casos de poliestireno expansível (EPS) e de propósito geral (GPPS) e nos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

Geralmente, as reações de polimerização em suspensão são classificadas em três diferentes processos, YUAN *et al.* (1991):

- a) **Polimerização em suspensão em pérola:** neste caso, o monômero é o solvente do polímero. As gotas de monômero passam por um estágio viscoso e finalmente transformam-se em pequenas esferas claras. Exemplos: poliestireno expansível e de uso geral e resinas de troca iônica baseadas em copolímeros de estireno-divinilbenzeno.
- b) **Polimerização em suspensão em leito de lama:** ao contrario do processo anterior, o monômero não dissolve o polímero. À medida que o polímero vai sendo formado, ele precipita dentro de cada uma das gotas de monômero, formando um pó caracterizado por grãos opacos, irregulares e porosos. Exemplo: poli(cloreto de vinila).
- c) **Polimerização em suspensão em massa (semi-suspensão):** trata-se de um processo em dois estágios. No primeiro, uma mistura de monômero e iniciador é carregada no reator, dando início à reação de polimerização em massa. Quando a conversão alcança entre 25 a 30%, o reator é carregado com água e estabilizante, formando uma suspensão, onde a reação prossegue até que a conversão desejada seja alcançada, MAHABADY e WRIGHT (1996). Exemplos: produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e resinas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

A seguir são apresentadas algumas vantagens da realização da polimerização em suspensão, se comparadas com outros processos de polimerização:

- a) Fácil remoção de calor e controle da temperatura;
- b) Baixa viscosidade da fase dispersa;
- c) Baixo nível de impurezas no produto polimérico, se comparado com a polimerização em emulsão;
- d) Baixo custo de separação, se comparado com a polimerização em emulsão;
- e) Produto final na forma de partículas.

Por outro lado, as principais desvantagens são:

- a) Baixa produtividade para a capacidade do reator, se comparado com sistemas de polimerização em massa;
- b) Problemas de tratamento de efluentes;
- c) O polímero gruda na parede do reator, chicanas, agitador e outras superfícies em contato com a suspensão;
- d) Ainda não existem processos contínuos em operação, apesar de existirem diversas patentes registradas;
- e) Dificuldade para produção de um copolímero de composição homogênea durante uma batelada.

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

- a) Possibilidade de uso em processos batelada e contínuos;
- b) Grande flexibilidade de produção em diversas condições de operação;
- c) Fácil inspeção e limpeza;
- d) A transição de um tipo de produto para outro é relativamente fácil;

Por outro lado, as principais desvantagens deste tipo de equipamento são:

- a) A área de troca térmica decresce rapidamente com o acréscimo do volume do reator;
- b) Em uma operação contínua, somente com um tanque agitado, é necessário um grande tempo de residência para que elevadas conversões sejam alcançadas.

## 2.4 Processo de Polimerização do Estireno em Semi-Suspensão

BISHOP (1971) sugeriu que o tempo de ciclo de batelada de reações de polimerização em suspensão do estireno poderia ser minimizado se o monômero, antes do estabelecimento da suspensão, sofresse uma pré-polimerização em massa. Em seguida, a água que constituirá o meio reacional é carregada ao reator, junto com os aditivos e agentes de suspensão, já na temperatura de reação. Mais tarde MAHABADI e WRIGHT (1996) utilizaram a técnica sugerida como um meio para melhorar a homogeneização dos iniciadores e aditivos no monômero. Desta forma, pretendiam obter um polímero com características mais homogêneas. A esta técnica os autores denominaram de processo de polimerização em semi-suspensão.

A viscosidade do meio disperso possui um efeito significativo na distribuição de tamanho das partículas. O crescimento da viscosidade está diretamente relacionado com a conversão. À medida que a viscosidade cresce, as forças viscosas se opõem às forças turbulentas, reduzindo a taxa de quebraamento.

Partindo da hipótese de que as forças viscosas se opõem às forças de quebraamento turbulento, se a suspensão for estabelecida no momento em que a fase dispersa já possui uma viscosidade relativamente grande, a tendência é de que as distribuições de tamanho se tornem menos dispersas.

Na polimerização em suspensão convencional a viscosidade do estireno à temperatura de 84°C é de aproximadamente 0,5 cP. Como as forças viscosas são fracas para se oporem às forças turbulentas, a taxa de quebraamento é relativamente alta, resultando em partículas de pequeno diâmetro que são mantidas estáveis pela ação dos estabilizantes até o final da reação. À medida que a conversão avança, crescem as forças viscosas que se opõem ao quebraamento. Se uma pré-polimerização for realizada, pode-se diminuir de forma significativa o espalhamento da curva de distribuição de tamanhos, resultando em partículas de tamanho mais homogêneo.

O período de pré-polimerização em massa está diretamente relacionado com a conversão do monômero em polímero que, por sua vez, apresenta uma relação direta com a viscosidade da fase dispersa. Em outras palavras, quanto maior o tempo de pré-polimerização, maior a conversão do monômero e, conseqüentemente, maior a viscosidade da fase dispersa,

provocando a redução das taxas de quebraimento turbulento. Assim, torna-se possível obter partículas poliméricas em suspensão com frações mais elevadas de determinadas faixas de tamanho através da realização de uma pré-polimerização em massa. Entretanto, existe um limite físico imposto pelas forças viscosas, acima da qual não é possível dispersar as gotas de monômero-polímero pré-polimerizadas. Este limite é atingido quando a viscosidade da fase orgânica atinge um valor muito elevado, a partir do qual não é mais possível realizar sua dispersão no meio aquoso. Porém, este ponto de separação das fases está relacionado com a cinética da reação, indicando que para concentrações menores de iniciador, o período de pré-polimerização poderá ser estendido.

VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) e DOWDING e VINCENT (2000) sugerem que o aumento da viscosidade da fase dispersa, pela adição de uma pequena quantidade de polímero, favorece a estabilidade pelo aumento da rigidez da superfície das gotas/partículas em contato com a água. Por outro lado, o acréscimo da viscosidade também diminui as taxas de quebraimento, levando à produção de partículas de maior tamanho.

Ciclos menores de batelada, com partículas poliméricas apresentando distribuições mais homogêneas podem ser obtidos através da pré-polimerização em massa do monômero, ERBAY *et al.* (1992) e BISHOP (1971). Neste caso, a água constituinte do meio contínuo poderá ser carregada já na temperatura da reação, eliminando a fase de aquecimento.

Apesar dos efeitos da viscosidade da fase dispersa na distribuição de tamanho serem conhecidos há um tempo relativamente longo, os pesquisadores da área ainda possuem uma tendência em desconsiderá-los de seus modelos. Geralmente o problema da distribuição de tamanho em sistemas dispersos é abordado na ausência de reações químicas e com fração volumétrica da fase dispersa pequena o suficiente para que os fenômenos de coalescência possam ser desprezados. Esta situação, que se pode dizer ideal, não descreve com fidelidade uma reação de polimerização em suspensão. Nas reações de polimerização em suspensão a situação ideal é exatamente oposta: espera-se que os reatores operem com a maior fração possível da fase dispersa. Desta forma, os fenômenos de coalescência ou de variação das propriedades físicas do meio disperso não podem ser desprezados.

Os processos de polimerização podem ser divididos em dois estágios ou regiões, como mostra a Figura 2.10. A primeira compreende desde o início da reação até uma conversão onde a partícula torna-se rígida  $X_R$ , sendo esta a região onde ocorre transferência de

massa inter e intra-partículas. A partir do enrijecimento do polímero inicia-se a segunda região, que vai até a completa conversão  $X = 100\%$ , porém nesta já não mais existe a transferência de massa.

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

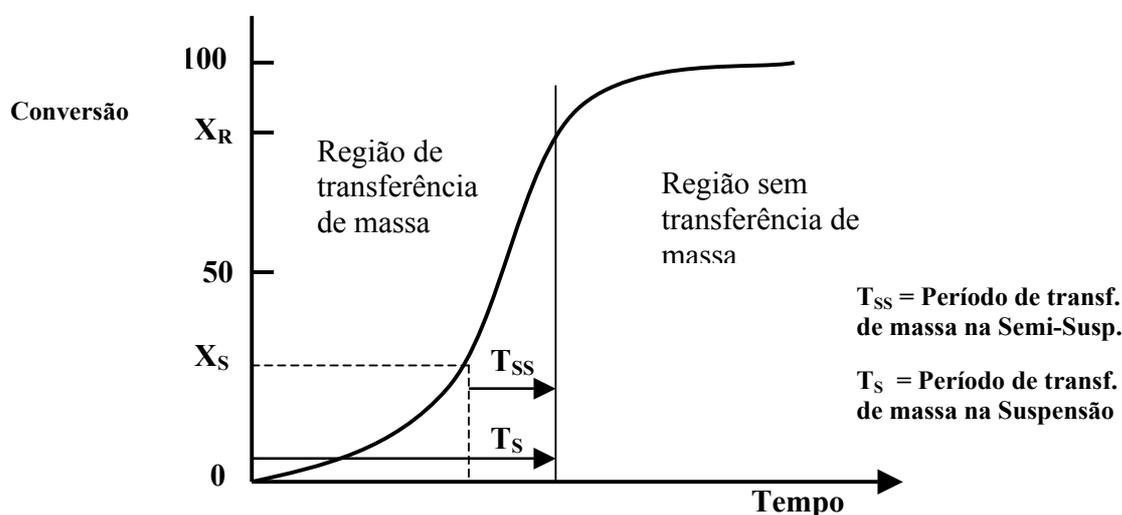


Figura 2.10 – Características da polimerização em semi-suspensão

O período de polimerização em massa diminui o tempo em que as partículas estariam sujeitas a coalescência caso estivessem em suspensão, além disso, formar a suspensão a partir de uma mistura monômero/polímero com elevada viscosidade impede a formação de partículas com pequeno diâmetro, fato que representa desvantagem para alguns polímero e suas respectivas aplicações.

Estes dois fatores resultam na obtenção de um produto com baixa dispersão na Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP).

O controle da dispersão do tamanho das partículas poliméricas em suspensão, também foi estudado por NEVES *et al.* (1999). Para tanto, foram realizadas reações em semi-suspensão, onde o estudo consistiu em variar o tempo da reação em massa, para verificar a

influência que este tempo de pré-polimerização exercia sobre o tamanho e dispersão de tamanho das partículas de poliestireno. Os resultados mostraram que quanto maior o tempo de reação antes que a suspensão fosse levantada, o tamanho das partículas se deslocava para uma faixa de diâmetros maiores, enquanto que a dispersão reduzia.

Esta variação está diretamente relacionada com a evolução da viscosidade da mistura de monômero-polímero. Quanto maior a viscosidade da massa monômero/polímero no momento da formação da suspensão, maior será o tamanho das partículas formadas, pois a energia necessária para promover o quebramento e dispersão em diâmetros menores deve ser grande o suficiente para vencer as forças viscosas. Conseqüentemente, quanto maior a viscosidade, maior deverá ser a energia necessária para promover o quebramento. Como a frequência de agitação é mantida constante, esta quantidade de energia extra, requerida pelo sistema, não é suprida, NEVES *et al.* (1999).

## 2.5 Distribuição do Tamanho das Partículas Poliméricas

O tamanho das partículas e sua distribuição durante a reação de polimerização são afetados por fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio de suspensão, YUAN *et al* (1991). Estas variáveis estão relacionadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição.

<b>Fatores geométricos</b>	<b>Variáveis</b>
Reator	tipo, tamanho, razão altura/diâmetro
Agitador	tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator
Chicanas	reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas
<b>Parâmetros Operacionais</b>	<b>Afeta a:</b>
a) processo batelada ou contínuo	distribuição e tamanho médio
b) frequência de agitação	estabilidade, taxas de quebra e coalescência
c) fração volumétrica de monômero	estabilidade, tensão interfacial, cinética da reação
d) temperatura do meio reacional	estabilidade, tensão interfacial, cinética da reação
e) estabilizantes: tipo e concentração - se orgânico (por exemplo PVA): peso molecular, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes - se inorgânico (por exemplo, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ): razão entre estabilizantes e surfactantes	distribuição de tamanhos, tamanho médio, porosidade da partícula, estabilidade da suspensão, cinética da reação (em alguns sistemas), aglomerações nas paredes do reator e sistema de agitação
f) eletrólitos: tipo e concentração	estabilidade da suspensão e cinética da reação
g) íons metálicos: tipo e concentração	estabilidade da suspensão e cinética da reação
<b>Características físicas</b>	
a) tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua	
b) densidade da fase dispersa e contínua	
c) viscosidade da fase dispersa e contínua	
d) pH	

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

O controle da distribuição de tamanho das partículas (DTP) num sistema de polimerização em suspensão é uma das tarefas mais críticas e importantes, YUAN *et al.* (1991). Geralmente a faixa de interesse industrial, de acordo com a aplicação que se destina, está entre 50 e 2000  $\mu\text{m}$ , MACHADO (2000).

### 2.5.1 Introdução

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

Basicamente, o processo de formação das partículas pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio ocorre a formação de uma dispersão líquido-líquido, o monômero líquido é disperso em pequenas gotas, estabilizadas pela ação combinada da agitação mecânica e adição de agentes de suspensão, também chamados de estabilizantes. Os estabilizantes podem ser materiais orgânicos ou inorgânicos, que interferem na tendência de aglomeração das gotas, eletrólitos para alterar a tensão interfacial entre as fases, ou polímeros solúveis em água. No segundo estágio, ocorre um equilíbrio dinâmico entre os processos de quebraamento e de coalescência, determinando o tamanho final das partículas. Neste estágio a viscosidade aumenta à medida que a reação se processa. As gotas quebram devido à ação mecânica do agitador e coalescem após se chocarem entre elas. No terceiro estágio, as partículas poliméricas tornam-se sólidas. Após este ponto, chamado de Ponto de Identificação da Partícula (PIP), não ocorre mais quebraamento nem coalescência e seu diâmetro permanece constante, BISHOP (1971), BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), MIKOS *et al.* (1986), ODIAN (1991), YUAN *et al.* (1991), KALFAS e RAY (1993a,b), ALVAREZ *et al.* (1994) e VIVALDO-LIMA *et al.* (1997). O monômero ainda não reagido permanece em seu interior até que a reação se complete, no caso de monômeros insolúveis em água.

No estudo dos mecanismos de quebraamento, costuma-se utilizar no procedimento experimental uma fração volumétrica da fase dispersa (*holdup*) menor que 5%, para que os

fenômenos de coalescência possam ser desprezados. Numa dispersão com fração dispersa acima de 5%, as gotas colidem continuamente, de forma que a coalescência não pode ser desprezada. Porém, destas colisões, somente uma pequena fração resulta em coalescência imediata, pois as gotas podem sofrer re-separação pela ação das flutuações do fluxo turbulento ou ricocheteiam devido às propriedades elásticas do filme protetor que as envolve. Nas colisões em que não ocorrem coalescência imediata, nem re-separação, as forças atrativas tendem a decrescer a espessura do filme protetor, num processo difusivo, até que ocorra seu colapso, resultando na coalescência, SHINNAR (1961), CHURCH e SHINNAR (1961) e SEINFELD (1980). Desta forma, quando o interesse no estudo de uma dispersão é a obtenção de partículas com tamanho médio e distribuição de tamanhos com determinadas características, os dois mecanismos, quebraimento e coalescência, devem ser considerados.

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

- a) Nas regiões de alto cisalhamento, perto do impelidor, as gotas sofrem quebraimento;
- b) A velocidade turbulenta e as flutuações de pressão ao longo da superfície da gota podem causar o seu quebraimento;
- c) Fluxo turbulento pode acelerar (aumentando o número de colisões) ou diminuir (promovendo a re-separação) a coalescência das gotas.

Numa dispersão estes três fenômenos ocorrem simultaneamente. Os dois últimos ocorrem numa micro-escala de turbulência e o tamanho da gota é determinado pelo que acontece no volume de fluido ao seu redor. Neste pequeno volume, as gotas são expostas às forças inerciais, devido às flutuações da velocidade turbulenta e às forças viscosas de cisalhamento. Se a deformação é grande, as gotas tornam-se instáveis e quebram-se em dois ou mais fragmentos. Para que esta instabilidade seja alcançada, é necessário que a energia cinética da oscilação seja grande o suficiente para compensar o ganho de energia superficial devido ao quebraimento, NARSIMHAN *et al.* (1979). Detalhes sobre as interações entre a

macro e micro-mistura podem ser encontrados em CHEN *et al.* (1996b)

Flutuações na velocidade local aumentam a taxa de colisão entre as gotas e a probabilidade de ocorrer coalescência. Porém, somente um pequeno número de colisões resulta em coalescência imediatamente. Isto se deve à existência de um filme líquido entre as gotas, que age como um elástico amortecedor. Se as duas gotas aderem uma à outra, a espessura do filme decresce gradualmente devido à difusão. Entretanto, as flutuações de velocidade turbulenta podem fornecer energia suficiente para causar uma re-separação das gotas, antes da coalescência ter ocorrido. Os efeitos da turbulência, provocada pela agitação, bem como a presença de agentes de suspensão e sua influência na estabilidade e distribuição de tamanho das partículas poliméricas produzidas em suspensão são discutidos nas próximas seções.

### **2.5.2 Influência do Tipo e Concentração de Estabilizante na Distribuição de Tamanho das Partículas**

Durante o transcorrer deste trabalho, foi utilizado o PVP, um polímero hidrossolúvel, como agente de suspensão. Assim, este capítulo tem como objetivo tratar de exemplos, que constam na literatura especializada, de autores que utilizaram um polímero (PVP ou PVA) como estabilizante de suas reações.

Os estabilizantes poliméricos são solúveis em água e atuam sobre o sistema através de um mecanismo de estabilização estérica, entre estes estão o PVP e o PVA. O estireno é insolúvel em água e quando é disperso no meio adsorve o estabilizante através de seus segmentos hidrofóbicos, formado uma fina camada protetora, APONTE (1997).

Os agentes de suspensão são fatores chave no processo de polimerização em suspensão. Um grande número de estabilizantes está relatado na literatura. Porém, ainda não surgiu um trabalho que apresente resultados experimentais com a comparação dos efeitos de diversos estabilizantes num determinado sistema de polimerização, com uma análise detalhada da variação do seu tipo e concentração nas propriedades das partículas poliméricas e na cinética da reação, permitindo, desta forma, a seleção daquele que melhor se enquadre na produção de um polímero com as propriedades finais requeridas, NEVES (2002).

Segundo BAUMANN *et al* (1997) a seleção de um estabilizante para uso em reações de polimerização é feita de acordo com a experiência do formulador. Porém um estabilizante deve garantir a produção de partículas poliméricas com uma estreita faixa de distribuição de tamanho. Em caso de instabilidade, o mesmo deve ser capaz de recuperar de forma rápida e eficiente a estabilidade da suspensão. Outra característica importante na utilização de um estabilizante, é que este deve ser totalmente insolúvel na fase monomérica. Pois, conforme HORÁX *et al* (1981), caso apresentem solubilidade, estes podem provocar alterações na morfologia das partículas do polímero.

Diante deste quadro, não é rara a perda da carga devido a problemas de instabilidade da suspensão ou produção de polímeros fora da especificação, NEVES (2002).

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

a) Para produção de poli(cloreto de vinila) e seus copolímeros: gelatina, hidroxipropilmetilcelulose, metilcelulose, álcool polivinílico.

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

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

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

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

f) Para produção de poli(acetato de vinila): hidroxietilcelulose, álcool polivinílico.

Durante uma reação de polimerização em suspensão convencional, com *holdup* acima de 5%, as gotas colidem entre si continuamente, porém somente parte destas colisões resulta

em coalescência imediata, pois geralmente as gotas ricocheteiam. Isto se deve a uma membrana que recobre a superfície das gotas, e a adição de colóides protetores que aumentam a resistência deste filme, prevenindo a coalescência imediata. Porém, algumas destas colisões não resultam num ricocheteio elástico imediato e as gotas aderem uma à outra. A atração existente entre elas tende a decrescer a espessura do filme protetor até finalmente ocorrer seu colapso, resultando na coalescência, CHURCH e SHINNAR (1961).

A viscosidade da fase dispersa cresce de valores próximos a 1 cp até  $10^4$  cp, KONNO *et al.* (1982). Desta maneira, pode-se imaginar o seguinte cenário: primeiro, uma suspensão de monômero e água pode ser estabilizada pela turbulência, sem a presença de estabilizantes. À medida que a reação prossegue, a viscosidade das gotas aumenta, resultando em grandes gotas de polímero-monômero devido aos fenômenos de coalescência. Num determinado ponto da reação, uma razão crítica de viscosidade entre a fase dispersa e contínua é alcançada e não ocorre mais quebraimento. A coalescência continua até que nova razão crítica entre as viscosidades seja alcançada. Neste ponto a viscosidade da fase dispersa é tão elevada que a coalescência cessa. O período de tempo entre estes dois estágios críticos é chamado de estágio viscoso. Durante este período apenas um acréscimo na frequência de agitação não é suficiente para estabilizar a suspensão, sendo necessária a presença de um estabilizante, MACHADO (2000).

O agente de suspensão inicialmente estabiliza as gotas de monômero e, durante o estágio viscoso, evita a formação de aglomerações o que pode levar ao disparo da reação e perda da suspensão. Os estabilizantes devem ser, preferencialmente, solúveis em água ou insolúveis nas duas fases, pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa podem levar a alterações na estrutura do polímero, HORÁX *et al.* (1981). Observa-se que a capacidade de estabilização do agente de suspensão não depende somente de sua capacidade de alterar a tensão interfacial, mas também das propriedades mecânicas do filme protetor formado na superfície das gotas de monômero/polímero. Quando ocorre a redução da tensão interfacial por um agente com atividade interfacial, a sua natureza química também deve ser considerada. Quanto maior a parte hidrofóbica de sua molécula, maior é o decréscimo da tensão interfacial.

Os estabilizantes hidrossolúveis, como o PVP e o PVA, agem de duas formas. Num primeiro instante, diminuem a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, para promover a dispersão das gotas. Depois, as moléculas do estabilizante são adsorvidas

fisicamente ou por graftização, através dos seus segmentos hidrofóbicos na superfície das gotas de monômero, para produzir uma fina camada. Desta maneira, impedem a interpenetração das gotas por energia de repulsão (estabilização estérica). A estrutura do filme protetor formado depende da natureza do polímero utilizado como estabilizante, do meio dispersante e da interface. Em geral, as cadeias poliméricas adsorvidas são compostas por segmentos que estão em contato com a interface, por segmentos unidos em sua parte inicial e por segmentos que começam na interface e terminam na solução, atuando como um protetor coloidal em reações de polimerização em suspensão, BAUMANN *et al.* (1997).

Um estudo bastante completo sobre os efeitos da concentração do álcool polivinílico (PVA) na distribuição de tamanho das partículas de poliestireno produzido em suspensão foi realizado por KONNO *et al.* (1982). A fração volumétrica da fase dispersa foi variada de 0,1 a 0,5 e a concentração de estabilizante de 0,3 a 10 g/L. Os resultados experimentais mostraram que no estágio inicial da reação, onde a viscosidade da fase dispersa é menor que 50 cp (conversão abaixo de 30%), os tamanhos das gotas não dependem da concentração de PVA. Acima desta viscosidade, os tamanhos são influenciados pela variação da concentração do estabilizante. As curvas transientes de distribuição do tamanho das partículas revelaram uma forma bimodal à medida que a reação avança. A moda das gotas de menor tamanho permanece constante na posição enquanto que a moda das gotas de maior tamanho move-se na direção de diâmetros maiores. O momento do surgimento da bimodalidade mostrou-se dependente da fração volumétrica da fase dispersa, onde para frações de 0,5, a forma bimodal pode ser observada desde o início da reação, enquanto que para frações volumétricas de 0,1, esta só ocorre a partir de viscosidade acima de 50 cp. Bimodalidades também foram observadas em situações em que ocorreram aglomerações. Em relação à variação da concentração de estabilizante, o tamanho médio das gotas foi praticamente o mesmo no estágio inicial de reação (conversões abaixo de 30%). Acima disto, o grande crescimento da viscosidade da fase dispersa promove um crescimento rápido do máximo tamanho estável da gota e, conseqüentemente, crescimento diferenciado do tamanho médio para cada concentração de estabilizante. Este fenômeno ocorre porque o filme de estabilizante adsorvido na superfície das gotas com dimensões próximas ao máximo tamanho estável rompem devido à sua deformação causada pela turbulência do meio, como mostra a Figura 2.11.

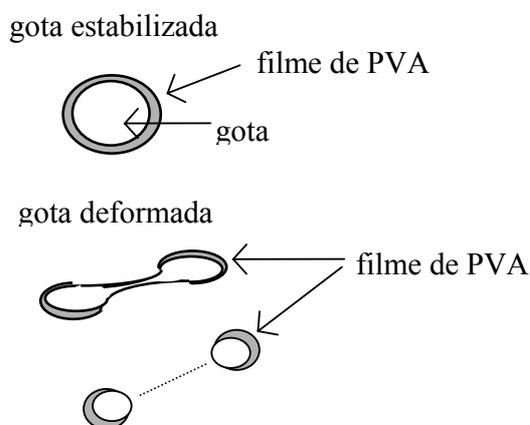


Figura 2.11- Representação esquemática da camada de estabilizante na superfície da gota.

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

O surgimento da bimodalidade pode ser explicado pelo fato de que gotas de pequeno tamanho possuem grande tendência a coalescer, dando origem a gotas maiores, a menos que estejam efetivamente protegidas pelo estabilizante, CHATZI e KIPARISSIDES (1994). Em contraste, grandes gotas coalescem com as pequenas ou, mais facilmente, com outras de grande tamanho. Desta maneira, a moda de menor tamanho da distribuição permanece com sua posição inalterada enquanto a maior tende a se deslocar para regiões de maior diâmetro.

MACHADO (2000) realizou o estudo da influência do tipo e concentração de vários estabilizantes, entre estes o PVP, sobre o peso molecular ponderal do poliestireno e observou que não houve desvio significativo, nem mesmo quando as concentrações de estabilizante utilizadas foram aumentadas por um fator quíntuplo. O autor conclui que a reação que ocorre em cada partícula pode ser considerada como uma polimerização em massa em pequena escala e a cinética da reação é desacoplada do tipo e da concentração de estabilizante.

Quanto a distribuição de tamanho das partículas, MACHADO (2000) afirma que o PVP favorece a formação de pequenos tamanhos com distribuição fortemente assimétrica e com uma fração menor de grandes diâmetros. O Autor observou uma correlação entre o

tamanho médio das partículas e o desvio padrão da distribuição de tamanhos, concluindo que estes não podem ser controlados simultaneamente, quer seja pela concentração de estabilizante ou pela agitação.

Devido as características da cadeia molecular do PVP e do elevado peso molecular ( $M_w \approx 360.000$ ) do “grade” utilizado, é provável que a formação de uma fração de partículas de poliestireno com tamanho bastante grande seja devido ao tempo necessário para o PVP adsorver e se conformar na superfície da fase dispersa, promovendo a estabilização. Associado a este mecanismo está o acréscimo da viscosidade da fase contínua com o acréscimo da concentração de PVP, que amortece de forma significativa a turbulência do meio, reduzindo o quebramento. Assim, espera-se um comportamento tal que em grandes concentrações há a formação de uma fração bastante grande de pequenos tamanhos e uma fração menor de partículas com diâmetro grande. À medida que a concentração de PVP vai sendo reduzida, a fração de pequenas partículas move-se para a região de diâmetros maiores. As partículas que possuem um tamanho grande tendem a coalescer com outras grandes, ocorrendo um grande espalhamento da distribuição, originando uma distribuição bimodal, MACHADO (2000).

As distribuições bimodais são inerentes a sistemas dispersos, CHATZI e KIPARISSIDES (1992). As gotas dispersas sofrem um alongamento que, num segundo estágio, resulta em quebramento, formando gotas de diferentes tamanhos. As gotas de menor diâmetro são facilmente estabilizadas, permanecendo constantes em seu tamanho, enquanto as de maior tamanho tendem a coalescer com outra de grande tamanho, deslocando-se em direção aos tamanhos maiores, formando assim uma segunda moda.

A partícula está recoberta por uma camada fina do estabilizante que foi adsorvido, quando esta partícula quebra e forma partículas menores de diferentes tamanhos, ocorre a formação de algumas áreas destas novas partículas que ficam descobertas, ou seja, onde não há a presença de moléculas do estabilizante adsorvidas. Se a concentração de estabilizante no sistema é grande, ocorre uma rápida adsorção deste, estabilizando as partículas, WINSLOW e MATREYEK (1951). Do contrario, apenas as gotas de menor tamanho formadas serão estabilizadas, em quanto que as maiores tenderão a coalescer. Assim, o aumento da concentração de estabilizante tende a fazer com que a bimodalidade desapareça. MACHADO (2000) não observou o desaparecimento total da bimodalidade, salvo para o PVA.

O tempo de adição do estabilizante também é importante na formação da distribuição de tamanho final, ALVAREZ *et al.* (1994) e CANCELIER *et al.* (2002). O PVA quando é adicionado no início da reação, produz uma distribuição mais estreita e uniforme, porém quando esta adição ocorrer durante o transcorrer da reação, há a formação de distribuição mais espalhada, com o aparecimento de partículas de grande diâmetro. Este fato é atribuído as forças viscosas da gota-partícula de monômero-polímero, que são altas o suficiente para oporem-se ao quebramento pelas forças turbulentas, mesmo com a redução da tensão interfacial, ALVAREZ *et al.* (1994).

### 2.5.3 Efeitos da Agitação em Sistemas Dispersos Líquido-Líquido

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

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

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

Quando dois líquidos imiscíveis são agitados, uma dispersão é formada na qual ocorrem, simultaneamente, quebramento e coalescência. Se a agitação persiste ao longo de um

período de tempo suficientemente longo, um equilíbrio dinâmico entre os dois processos é estabelecido. As gotas não terão todas o mesmo tamanho devido aos diferentes níveis de turbulência existentes no vaso de agitação. SHINNAR (1961) afirma que o equilíbrio do tamanho das gotas depende da agitação da seguinte maneira:

- a) As gotas quebram nas regiões de grande turbulência, perto do impelidor;
- b) A pressão turbulenta e as flutuações de velocidade agindo na superfície da gota podem causar seu quebraamento;
- c) Os efeitos da turbulência podem aumentar ou diminuir a frequência de coalescência;

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

CHURCH e SHINNAR (1961) classificaram os tipos de dispersão como:

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

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

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

Num equipamento de mistura, o motor fornece a força que movimenta o impelidor. Esta energia é transferida do agitador para a grande escala de movimento (vórtices) do fluido no tanque. A energia é, então, transferida dos grandes vórtices para as pequenas escalas de movimento turbulento. Neste nível a energia é dissipada na forma de calor. Palavras comuns que descrevem um processo de mistura são macro e micromistura, isto é, aquelas escalas responsáveis pelo fluxo de massa no tanque. A micromistura ocorre nas pequenas ondas de movimento onde a turbulência tende a ser uniforme. Numa polimerização em suspensão, ambas as escalas de movimento são importantes. O tamanho final da partícula polimérica é uma consequência direta do movimento turbulento na faixa de tamanho dissipativo dos vórtices, enquanto que a circulação das partículas através do tanque é controlada pelo fluxo de massa, ambas durante a operação de estabelecimento inicial dos tamanhos e subsequente polimerização.

O conhecimento da distribuição dos tamanhos em sistemas heterogêneos ou da área interfacial das gotas/partículas é necessário para a predição dos fenômenos de transferência de calor e de massa.

TANAKA (1985) mediu a variação do diâmetro das gotas nas vizinhas do impelidor e outras regiões de um tanque agitado equipado com chicanas. O sistema utilizado consistiu de água deionizada, como meio contínuo, e uma mistura de 4,6:1 de benzeno e tetracloreto de carbono, contendo 0,05% (em peso) de cloreto de sebacil, compondo uma fração volumétrica da fase dispersa de 10%. O sistema foi submetido à agitação e após 10 a 20 min. um equipamento de transmissão de luz indicou que o estado estacionário havia sido alcançado. Para as medidas transientes, a agitação foi repentinamente interrompida e amostras da suspensão foram retiradas em vários pontos do reator. As análises de distribuição de tamanho mostraram que estes são maiores na região de circulação do que na região do impelidor, sendo que esta diferença cresce com a frequência de agitação, enquanto os tamanhos decrescem. Isto ocorre por que em condições turbulentas as gotas são quebradas na região do impelidor, descarregada desta região para a região de recirculação, onde sofrem coalescência, retornando, então, para a região do impelidor, onde numa distância de aproximadamente 1/6 do diâmetro do impelidor, o quebramento virtualmente não existe. A existência de uma zona de quebramento e outra de coalescência indica que o sistema estudado não pode ser considerado homogêneo, no que diz respeito à agitação.

O autor modelou o sistema dividindo o tanque em duas regiões, a do impelidor e a de circulação, como mostra a Figura 2.12, obtendo uma boa aproximação com os dados experimentais.

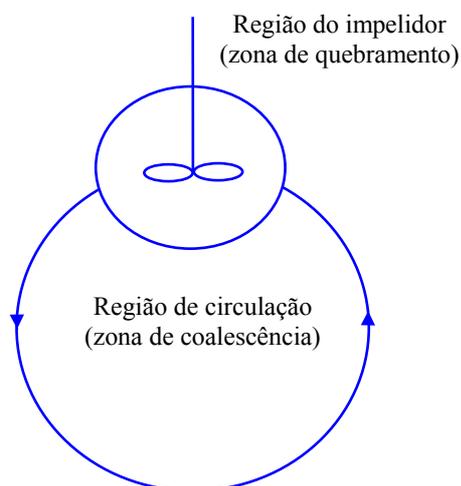


Figura 2.12 – Esquema do movimento da partícula dentro do tanque agitado.

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

Em sistemas dispersos, o tamanho das partículas decresce com o aumento da frequência de agitação, indicando a existência de um tamanho mínimo da partícula. À medida que a frequência de agitação é reduzida, a distribuição de tamanhos das partículas sofre um maior espalhamento e reduz-se a tendência a formação de bimodalidade. MACHADO (2000), CHATZI e KIPARISSIDES (1994), SOVOVÁ e PROCHÁZKA (1981) e SOVOVÁ (1981).

TANAKA e IZUMI (1985) afirmam que partículas de poliestireno podem ser produzidas em um reator equipado com um tubo liso envolvendo o agitador, ao invés do uso das chicanas tradicionais para aumentar o grau de turbulência. Os experimentos realizados mostram que as gotas neste tipo de sistema possuem uma uniformidade maior, se comparadas

com as produzidas num tanque agitado com chicanas. Isto se deve ao fato que numa dada agitação, maior que a necessária para produzir a dispersão, as pérolas de polímero são mais uniformes e maiores devido ao acréscimo da taxa de coalescência e uniformidade no tempo de circulação, se comparadas com o sistema tradicional. Por outro lado, esta uniformidade não é alcançada na produção de partículas poliméricas de pequeno diâmetro. Outra desvantagem desta configuração é de que a massa de polímero que gruda na parede do reator é maior. No caso do trabalho dos autores, esta quantidade foi 1,7 vezes maior que num reator tradicional, mesmo para a baixa fração volumétrica da fase dispersa utilizada nos testes (10%) e uso de agentes de suspensão (PVA).

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

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

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

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

O grande espalhamento de tamanho das partículas se deve aos fenômenos de quebraamento e coalescência que ocorrem simultaneamente. À medida que a concentração de estabilizante é reduzida, predomina a coalescência. Todavia, para concentrações de 5 g/L, o fenômeno de quebraamento sobrepõe-se ao de coalescência, porém este não desaparece totalmente. Assim, mantendo concentrações intermediárias de PVP K-90 e aumentando a frequência de agitação nos instantes iniciais da reação, a taxa de quebraamento também deve aumentar, com conseqüente redução da fração de partículas com diâmetro relativamente elevado. Quando a conversão já for relativamente alta para que as forças viscosas oponham-se às forças de quebraamento turbulento, este efeito deve ser inverso. MACHADO (2000).

CHATZI e KIPARISSIDES (1994) estudaram a distribuição dos tamanhos das gotas

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

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

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

Este fenômeno também foi observado por SOVOVÁ e PROCHÁZKA (1981) e por CHATZI e KIPARISSIDES (1994). Para baixas frequências de agitação, a distribuição dos tamanhos muda de unimodal para bimodal com o acréscimo da fração da fase dispersa enquanto que para altas frequências de agitação, a distribuição é unimodal.

A distribuição do tamanho das gotas depende muito do movimento turbulento de micro e macro-mistura, já que a taxa de dissipação de energia, tempo de residência das gotas numa certa posição, a taxa de quebra e a de coalescência estabelecem a forma da distribuição. Na literatura são poucos os trabalhos que apresentam um estudo sobre os efeitos da agitação em sistemas de polimerização em suspensão, a maioria fornecendo dados que só podem dar noções do que ocorre durante o período inicial da polimerização. Mesmo os estudos realizados em processos com reação química, geralmente não podem ser estendidos à indústria de polímeros em geral, quer seja pelo grau de especialização das equações obtidas, ou pela dificuldade de estimação de parâmetros *on-line*.

A aplicação de modelos matemáticos, associados ao uso de ferramentas computacionais, tem sido exaustivamente explorada na literatura técnica especializada. No entanto, algumas áreas ainda carecem de uma teoria que permita a correta descrição do sistema em questão, KIPARISSIDES e MORRIS (1996).

#### 2.5.4 Modelagem Matemática e Previsão do Diâmetro Médio e Distribuição de Tamanho de Partículas

A literatura técnica especializada vem demonstrando forte tendência na aplicação de modelos matemáticos, fenomenológicos ou experimentais, associados ao uso de ferramentas computacionais, para simulação, otimização, controle de processos e treinamento de pessoal especializado. Esta metodologia traz como principal vantagem, o fato de que o processo pode ser estudado sem a necessidade da realização de experimentos, o que significa economia de tempo, de recursos financeiros e praticidade.

Um modelo matemático para descrever a distribuição de tamanho de partícula de polímeros produzidos em suspensão somente poderá ser considerado realístico, se incorporar os fenômenos de quebraamento e coalescência ocorrendo simultaneamente e sua dependência com a cinética da reação. MACHADO (2000).

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

1. Operação: cinética global e regime térmico;
2. Descrição da qualidade do polímero: distribuição de peso molecular e morfologia da partícula;
3. Otimização: determinação das condições ótimas de operação podendo considerar-se a multi-iniciação, não-isotermicidade, operação semi-batelada, etc.

Em relação ao primeiro e ao terceiro nível, podem ser encontrados na literatura relatos de implementações experimentais com sucesso, embora sejam raros. Na descrição da qualidade do polímero o sucesso é apenas parcial, pois a obtenção de produtos poliméricos com morfologia controlada, atualmente, somente pode ser conseguida em poucos sistemas. Esta dificuldade deve-se, principalmente, à inexistência de uma teoria definitiva que permita a correta descrição da morfologia e de sua dependência do meio e das condições experimentais. Além disso, a falta de sensores específicos para medida em linha das propriedades do polímero, que permitam a construção de um modelo matemático consistente, é outro desafio a ser vencido, KIPARISSIDES e MORRIS (1996).

ERBAY *et al.* (1992) realizaram a polimerização do estireno em um reator de 20 litros, encamisado, usando como agentes de suspensão o fosfato tricálcico (TCP) e o dodecilbenzeno sulfonato de sódio e, como iniciador, o peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido de dicumila. Primeiramente, foi introduzido no reator o monômero e uma pequena quantidade de água contendo os agentes de suspensão, o que foi chamado de ciclo de massa, quando a temperatura do sistema atingiu 90°C, o BPO foi adicionado e a reação prosseguiu por um período de tempo de duas horas e quinze minutos. Na segunda etapa, denominada ciclo de suspensão, como o próprio nome diz foi estabelecida a suspensão e a reação foi levada até que uma conversão de 95% fosse atingida. Depois deste ponto a temperatura da reação foi aumentada para 120°C e adicionado o peróxido de dicumila, o processo prossegue por mais duas horas, totalizando um tempo de nove horas.

O objetivo era obter dois modelos, através de uma regressão, um que correlacionasse o tamanho de partículas e o outro a distribuição de tamanho, ambos em relação à velocidade de agitação, diâmetro do impelidor, concentração dos agentes de suspensão e tempo do ciclo de massa. Numa primeira regressão foram obtidos modelos de segunda ordem para o sistema, levando em conta parâmetros combinados, porém a modelagem do tamanho de partículas não apresentou um resultado satisfatório, forçando ERBAY *et al.* (1992) a encontrarem uma nova função de aproximação. O novo modelo de regressão foi obtido através de uma curva logarítmica, desta vez sem a combinação de parâmetros, a qual forneceu resultados bem mais condizentes com os dados experimentais. A razão entre o diâmetro do impelidor e a velocidade de agitação, o primeiro dado em centímetros e o segundo em rotações por segundo, apresentou ser um bom parâmetro para prevenir falhas da suspensão. Para valores entre 1 e 10 as reações prosseguiram sem problemas, porém quando o valor para esta razão estava a baixo ou à cima desta faixa, houve problemas com a suspensão.

## **2.6 Reciclagem de Polímeros**

### **2.6.1 Introdução**

A maior conscientização da população, nas últimas décadas, tem feito com que empresários e governos se sintam obrigados a investir em prol da recuperação do meio ambiente, atraindo assim a atenção dos profissionais para a área.

O desenvolvimento tecnológico aliado à conscientização tem direcionado a comunidade científica para o desenvolvimento de processos e métodos, como a reciclagem de resíduos, tratamentos de efluentes, entre outros, para melhor aproveitar os recursos naturais e poluir cada vez menos.

Os plásticos em geral têm atraído a atenção por serem materiais descartáveis e de grande emprego, principalmente nas indústrias de embalagens, caracterizando-se assim como um dos maiores poluidores.

Segundo o INSTITUTO DO PVC (2000), o Brasil gera em torno de 570.000 t/ano de resíduos plásticos, o que significa dentro de todos os rejeitos gerados anualmente, algo próximo a 6% em massa, conforme a Figura 2.13. O principal agravante deste rejeito é que apesar da baixa porcentagem mássica, os polímeros ocupam até 20% do volume dos rejeitos municipais, tornando necessária a aquisição cada vez maior de áreas para disposição final. Isto contribui com a poluição visual e o aumento dos custos, tanto para esta disposição final quanto para o transporte e armazenamento.

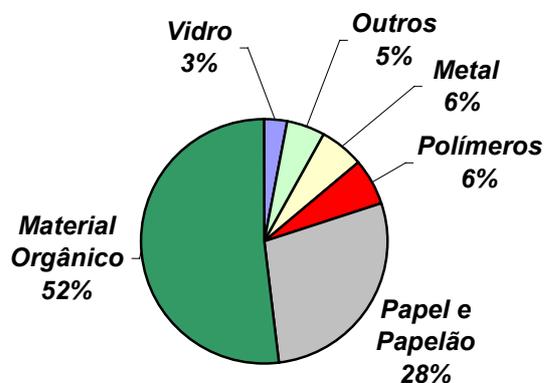


Figura 2.13 – Constituição dos rejeitos.

Quando os polímeros são depositados em aterros, aí sim os problemas aumentam. Os rejeitos poliméricos dificultam a compactação do aterro e prejudicam a degradação dos materiais orgânicos presentes, através da formação de camadas impermeáveis. Outro fator importante é a queima indiscriminada dos polímeros, que em contato com o meio ambiente leva a formação de substâncias tóxicas, tais como o ácido clorídrico e dioxinas, no caso do poli(cloreto de vinila), CALDERONI (1999), CEPIS (1995), FORLIN e FARIA (2002). Sem falar no lento processo de degradação dos polímeros, o que faz com que estes permaneçam durante muito tempo nos lixões e aterros, agravando ainda mais a situação, CEMPRE (1999), CEPIS (1995), FORLIN e FARIA (2002). A Tabela 2.2 mostra a relação percentual para destinação final dada a resíduos sólidos em diversos países, entre eles o Brasil.

Tabela 2.2 – Distribuição percentual na destinação final de resíduos sólidos.

<b>País</b>	<b>Incineração (%)</b>	<b>Disposição em Aterros (%)</b>	<b>Usinas de Compostagem (%)</b>	<b>Reciclagem (%)</b>
Dinamarca	48	29	4	19
Holanda	35	45	5	15
Alemanha	34	46	2	16
França	42	45	10	9
Itália	16	74	7	3
Reino Unido	8	90	-	2
Noruega	22	67	4	7
Suécia	47	34	3	16
Suíça	59	12	7	22
Áustria	11	65	18	6
Estados Unidos	16	67	2	15
Japão	75	20	5	*
		76 – lixões a céu aberto		
Brasil	0,1	13 – aterros controlados	0,9	?
		10 – aterros sanitários		

\* antes da incineração os materiais são reciclados. (Fonte: BROLLO e SILVA (2001)).

Claramente se vê a tendência existente no Brasil em depositar seus rejeitos tanto em lixões a céu aberto quanto em aterros. Países como Suíça, Suécia e Japão mostram uma tendência cada vez mais evidente, a escassez de solo para construção de aterros. São países de pequena extensão territorial e, por isso, os primeiros a sofrerem com o problema. O Brasil pouco sofre com tal problema, salvo os grandes centros urbanos que já estão mostrando tal comportamento, onde a solução momentânea tem sido levar seu lixo para centros menores, o que não resolve o problema e sim o desloca para outros.

A saída encontrada por alguns destes pequenos países Europeus tem sido a incineração, a qual apenas reduz o tamanho do problema sólido, pois há formação de cinzas provenientes da queima do lixo, que por não possuírem emprego melhor, são levadas aos aterros. Sem falar que a combustão gera um outro problema, que se não igual, com certeza é

maior. Trata-se do efeito estufa, pois dentre os gases gerados pela queima dos rejeitos está o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), o grande vilão desta história.

Alguns países europeus, junto dos Estados Unidos, são os que apresentam os maiores índices de reciclagem. Isto mostra que estes países já têm consciência do problema gerado pela incineração.

O Brasil, quando comparado com países mais desenvolvidos, apresenta um consumo baixo de polímeros por habitante. Enquanto consumimos 41 kg/habitante-ano, Estados Unidos e Japão consomem respectivamente 70 e 54 kg/habitante-ano, CEPIS (1995). Os mais utilizados são, em ordem decrescente, o polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP) e o poliestireno (PS). Porém quando analisamos os rejeitos verificamos uma inversão na ordem entre o PVC e o PET, fato este que se deve a crescente gama de utilização do PET em embalagens, INSTITUTO DO PVC (2000). A Tabela 2.3 mostra a porcentagem de resíduo gerada pelos polímeros de maior uso.

Tabela 2.3 – Porcentagem de rejeitos.

<b>Polímero</b>	<b>Porcentagem de Resíduo</b>
Polietileno (PE)	37
Poli(tereftalato de etileno)(PET)	21
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	14
Polipropileno (PP)	10
Outros	18

Fonte: Instituto do PVC, 2000.

Na indústria automobilística está ocorrendo a codificação de diferentes tipos de resinas para uma rápida identificação; redução do número de resinas usadas no processamento de peças e até mesmo a substituição de algumas de difícil reciclagem. Duas montadoras alemãs, a Volkswagen e a BMW, estão utilizando pára-choques de PP com até 30% de material reciclado, ou transformando-os em bagageiros, além das espumas de assentos que estão sendo usadas para a fabricação de isolamentos acústicos, DUCHIN e LANGE (1997).

Para a codificação dos principais polímeros é utilizado um símbolo que designa o processo de reciclagem e ao centro deste está um número, que corresponde ao polímero ou o

principal polímero pelo qual o material é composto. A Figura 2.14 mostra a codificação junto com a sigla do correspondente polímero.



Figura 2.14– Codificação dos principais polímeros (ABNT/NBR 13230).

Já para os materiais hospitalares, não há nenhuma intenção atualmente em reciclá-los. São materiais que após serem utilizados são incinerados para evitar contaminações, e provavelmente continuarão tendo este destino, DUCHIN e LANGE (1997).

Nos Estados Unidos, o maior obstáculo ao grande uso da reciclagem de plásticos para embalagens tem sido a regulamentação do Governo Federal, a qual requer resinas virgens na fabricação de embalagens que venham a ter contato com alimentos. O uso limitado de material reciclado foi liberado na forma de sanduíche, camadas de material reciclado envoltos por camadas de material virgem, DUCHIN e LANGE(1997).

O *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) liberou a manufatura de garrafas de refrigerantes com 25% de PET reciclado através de despolimerização. Todavia, o FDA tem aprovado o uso de 100% de PET reciclado, desde que tenha passado por um processo básico de limpeza, assim como o desenvolvido por Johnson e Mayers. Espera-se que este novo processo dê um impulso ao uso de PET reciclado para manufatura de recipientes. Porém, este processo desenvolvido requer alta temperatura de atuação, fator pelo qual ele não pode ser usado para todos os tipos de resinas, DUCHIN e LANGE (1997), FORLIN e FARIA (2002).

O custo do transporte de polímeros, para a reciclagem, é um fator de suma importância na tomada de decisão em se efetuar ou não o re-processamento destes. DUCHIN e

LANGE (1997) afirmam que nos Estados Unidos, a recarga de garrafas plásticas está limitada pela baixa densidade demográfica do país, o que eleva os custos de coleta e transporte, além do custo com a tecnologia de recarga.

No Brasil, assim como nos Estados Unidos, era costume recarregar as garrafas de refrigerantes. Porém, a chegada das garrafas em PET fez com que as antigas garrafas de vidro fossem substituídas e a recarga das garrafas de refrigerantes entrou praticamente em desuso.

Resumindo, CALDERONI (1999), TOMRA (2002) e CEPIS (1995), os resíduos de polímeros são responsáveis pelos seguintes problemas:

- a) Aumento no tamanho dos lixões e aterros;
- b) Má compactação dos aterros;
- c) Interferência na degradação da matéria orgânica;
- d) Formação de substâncias tóxicas;
- e) Poluição visual.

### **2.6.2 Tipos de Reciclagem**

Reciclagem é um processo, através do qual, qualquer produto ou material que tenha servido para os propósitos a que se destinava e que tenha sido separado do lixo é re-introduzido no processo produtivo, sendo transformado em um produto igual ou semelhante ao anterior, ou ainda assumindo características distintas das iniciais, CALDERONI (1999).

A reutilização de resinas ou materiais plásticos na própria planta de produção nas indústrias nacionais está prevista na Resolução n ° 105, de 19/05/1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, FORLIN e FARIA (2002).

A reciclagem de polímeros, CEMPRE (1999) e CEPIS (1995), pode ser classificada em:

- a) Primária;
- b) Secundária;
- c) Terciária.

**a) Primária**

Quando a reciclagem é feita antes que o produto chegue ao consumidor, podendo ser feita pela própria indústria geradora ou empresa terceirizada, é chamada de reciclagem primária ou pré-consumo. O material a ser reciclado é proveniente do corte das rebarbas de peças, aparas dos moldes, peças defeituosas, entre outros.

Segundo FORLIN e FARIA (2002), as indústrias de produção ou conservação de embalagens visando atender os requisitos de qualificação inseridos na ISO 14000 e reduzir os custos de produção, minimizam os volumes descartáveis, através do reaproveitamento na própria linha de produção ou otimizando o projeto da embalagem.

Os resíduos destinados a esta reciclagem geralmente são termoplásticos, limpos e identificados, que sequer sofreram contaminação por material estranho, os quais são convertidos novamente em matéria-prima para formar produtos de igual desempenho aos provenientes de resinas virgens. Justamente para manter esta indistinção, entre produtos formados por material reciclado e produtos formados por matéria-prima virgem, os produtos reciclados são formados pela mistura entre material reciclado e virgem.

**b) Secundária**

Também chamada de reciclagem pós-consumo, como o próprio nome sugere, é a transformação de produtos descartados após sua utilização. São materiais oriundos de lixões, sucatas, aterros de compostagem e de coletas seletivas.

Estes materiais antes de serem reciclados, necessitam passar por uma triagem para separá-los de outros materiais, tais como metais, papéis e lixo orgânico. Os polímeros ainda são separados entre si, uma vez que este procedimento facilita a reciclagem dos mesmos.

**c) Terciária**

Por muitas décadas, vários métodos de análise térmica têm sido usados para o estudo do comportamento de polímeros expostos ao stress térmico e predizer sua durabilidade. Mais recentemente, a investigação da degradação de polímeros, tais como, a pirólise do polímero,

degradação em solução, hidrogenação e a degradação ultra-sônica, ganhou novo interesse devido ao crescimento da demanda por métodos de reciclagem de resíduos plásticos.

A reciclagem terciária consiste na transformação dos resíduos poliméricos em combustíveis e produtos químicos, através de processos termoquímicos. São métodos que existem quase que exclusivamente em escala piloto ou semi-industrial, devido ao elevado custo.

Alguns autores ainda definem a recuperação de energia, ou seja, o rompimento da molécula de polímero, com o intuito de obter a energia promovida por esta quebra, ao invés de moléculas menores como produtos, como sendo uma reciclagem quaternária. Porém, convém salientar que a recuperação de energia não é um método de reciclagem, SUBRAMANIAN (2000) e CEPIS (1995). Assim, não pode ser definida a existência de um tipo quaternário de reciclagem.

### 2.6.3 Métodos de Reciclagem

A reciclagem de polímeros pode ser dividida em Reciclagem Mecânica e em Métodos Avançados. Entre os chamados métodos avançados se destacam os baseados em degradação térmica, degradação termo-oxidativa, hidrogenação e solvólise, PLASTICS RESOURCE (2001), SUBRAMANIAN (2000) e PACKAGING MATERIALS PURCHASE (2001).

1. Reciclagem Mecânica;
2. Métodos Avançados de Reciclagem;
  - a) Degradação Térmica;
  - b) Degradação Termo-oxidativa;
  - c) Formação de Gás de Síntese;
  - d) Solvólise (ex. glicólise do PET e a glicólise do poliuretano).

No final deste capítulo é apresentado o Processo de Recuperação de Energia como uma forma de reduzir o volume dos rejeitos sólidos e obter energia para ser utilizada em outros processos da indústria química ou na obtenção de energia elétrica. Apesar de estar

dentro do capítulo de métodos de reciclagem, deve-se tomar o cuidado de lembrar que não se trata de processo de reciclagem, como já explicado anteriormente.

### 2.6.3.1 Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica é o método usado tanto na reciclagem primária quanto na secundária. A única diferença é que na reciclagem primária o material a ser utilizado não precisa ser lavado, identificado ou separado de outros materiais. O plástico vai direto para o moedor, para picar as peças, reduzindo o material a um tamanho tal que possa ser passado na extrusora.

Na extrusora, o material é fundido e homogeneizado ao longo da área do equipamento, saindo na forma de cordões que são resfriados em um banho de água, para então serem granulados e ensacados. A Figura 2.15 mostra o sistema de reciclagem mecânica.

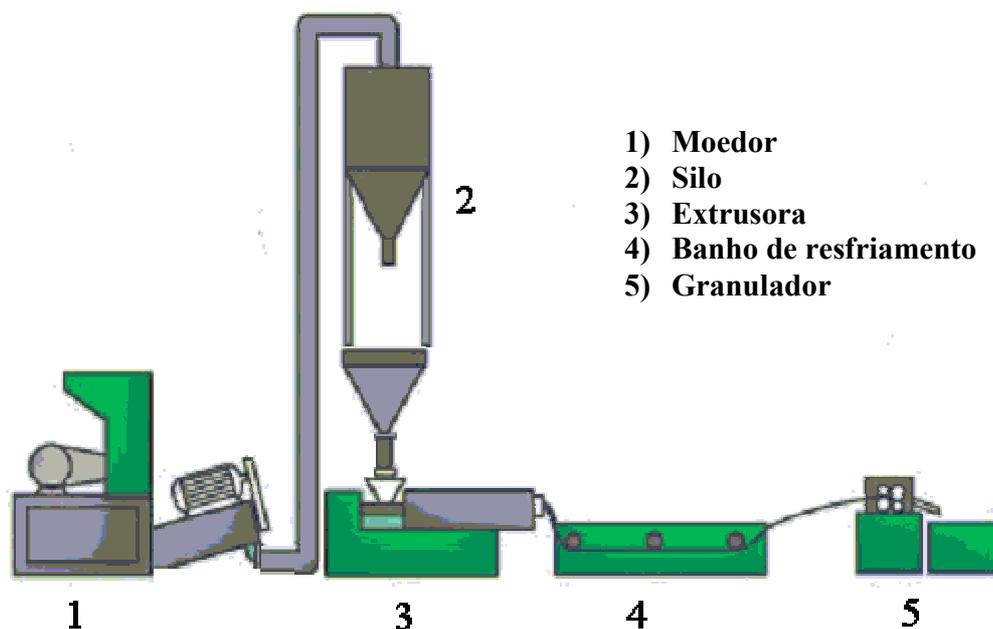


Figura 2.15– Sistema de reciclagem mecânica.

Quando a reciclagem feita é do tipo secundária, ou seja, feita com resíduos domésticos, é necessário que haja uma separação seletiva do material para reciclagem, antes de ser lavado. Esta pré-seleção tem como objetivo retirar materiais indesejados ao processo.

O material é lavado, para retirar impurezas que estejam aderidas à superfície do mesmo, a seguir é secado e levado ao moedor para efetuar o corte. O material picado é novamente lavado, secado e armazenado em silos para serem levados a extrusora, MOLGAARD (1995).

No caso da reciclagem de filmes plásticos, é utilizado um aglutinador após a separação. Sua função é a compactação do material antes de ser enviado a extrusora. O material é cortado com facas rotativas. O atrito com as paredes do tambor causa a elevação da temperatura e, conseqüentemente, a plastificação do polímero. O plástico fundido é solidificado ao sofrer um choque térmico, quando uma certa quantidade de água é introduzida no aglutinador. A Figura 2.16 mostra o sistema de reciclagem, tanto para os filmes plásticos quanto para os plásticos duros.

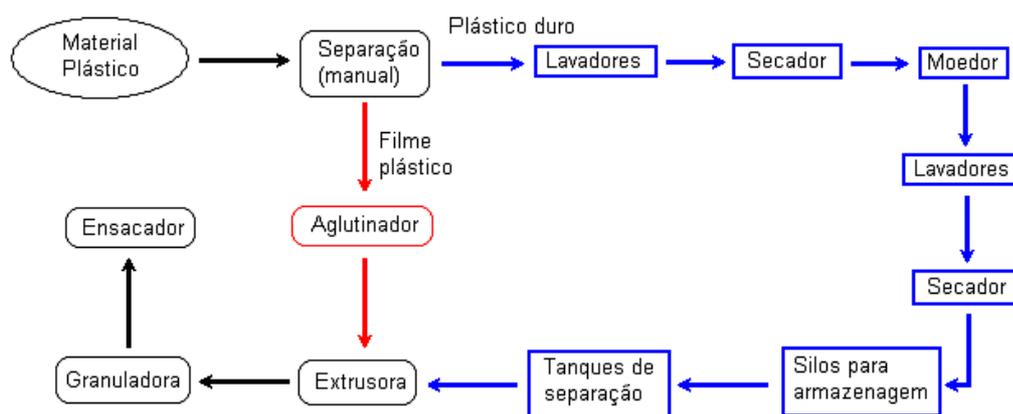


Figura 2.16 – Reciclagem mecânica do tipo secundária.

Após a reciclagem, o material obtido pode ser re-processado através das técnicas usuais: injeção, extrusão, sopro, calandragem, termoformagem, etc. Geralmente, quando a reciclagem é primária, ao se utilizar material reciclado no processamento de produtos, realiza-se uma mistura deste material reciclado com o material virgem, pois quando reciclado, o polímero sofre a perda dos aditivos, plastificantes, entre outros. A utilização de 100% de material reciclado leva à formação de um produto inferior, ou até mesmo a não formação do produto desejado, pois a falta de aditivos prejudica o escoamento do material fundido através do equipamento de processamento, o que resulta em peças mal formadas.

### 2.6.3.2 Métodos Avançados de Reciclagem

Os métodos avançados descrevem uma família de processos, que na sua maioria, converte o material sólido, através do uso do calor, em moléculas menores.

A cinética de decomposição de plásticos é interessante em diferentes pontos de vista, como na evolução de substâncias nocivas durante a queima ou incineração de refugo, na recuperação de materiais químicos sensíveis de refugos plásticos e no processo de reciclagem. Isto pode ser verificado através do crescente número de trabalhos que vem sendo desenvolvidos, DOE (2000), RANZI *et al.*(1997), FARAVELLI *et al.*(1999), FARAVELLI *et al.*(2001), e KIRAN *et al.* (2000).

Por muitas décadas, vários métodos de análise térmica têm sido usados para o estudo do comportamento de polímeros expostos ao stress térmico e predizer sua durabilidade. Mais recentemente, a investigação da degradação de polímeros ganhou um novo interesse, devido ao crescimento da demanda por métodos de reciclagem de resíduos plásticos.

A degradação termo-oxidativa difere da pirólise por ocorrer na presença de oxigênio, porém não deve ser confundida com a recuperação de energia, que também ocorre na presença deste gás. Contudo, o objetivo da degradação termo-oxidativa é a obtenção de moléculas menores, enquanto que a recuperação de energia tem como principal função a obtenção da energia, proveniente da combustão total do polímero, KAMISNKY (1985) e SUBRAMANIAN (2000).

A formação de gás de síntese, como será vista mais adiante, é um exemplo de técnica que engloba os conceitos de processos de degradação térmica, de termo-oxidativo e de recuperação de energia, representados pelo reator de pirólise, gaseificador e reator de combustão, respectivamente.

#### a) Degradação Térmica ou Pirólise:

Basicamente, este método consiste em fornecer energia para promover a despolimerização, ou seja, a quebra do polímero em hidrocarbonetos menores.

A pirólise é uma opção de transformação energética, que representa uma redução significativa do volume de materiais de embalagens pós-consumo, lançados sem destinação racional no meio ambiente ou em aterros sanitários. Também permite a redução considerável da utilização de outras fontes de matérias-primas não renováveis, tradicionalmente utilizadas para obtenção de energia, FORLIN e FARIA (2002).

O processo de pirólise pode ser classificado como de baixa, média e alta temperatura, baseando-se na faixa de temperatura utilizada para destruir a estrutura do polímero. Os produtos obtidos através deste processo dependem do tipo de plástico, da alimentação, tempo de residência, temperatura empregada, tipo de reator e do arranjo de condensação, KIRAN *et al.* (2000).

O método consiste em injetar nitrogênio em uma câmara aquecida com o polímero a uma temperatura acima de 400°C. Ocorrendo a formação de uma fase gasosa de produtos que é arrastada pelo nitrogênio injetado para uma câmara de coleta (GC), uma fase líquida de produtos e resíduos sólidos que permanecem na fornalha (Figura 2.17).

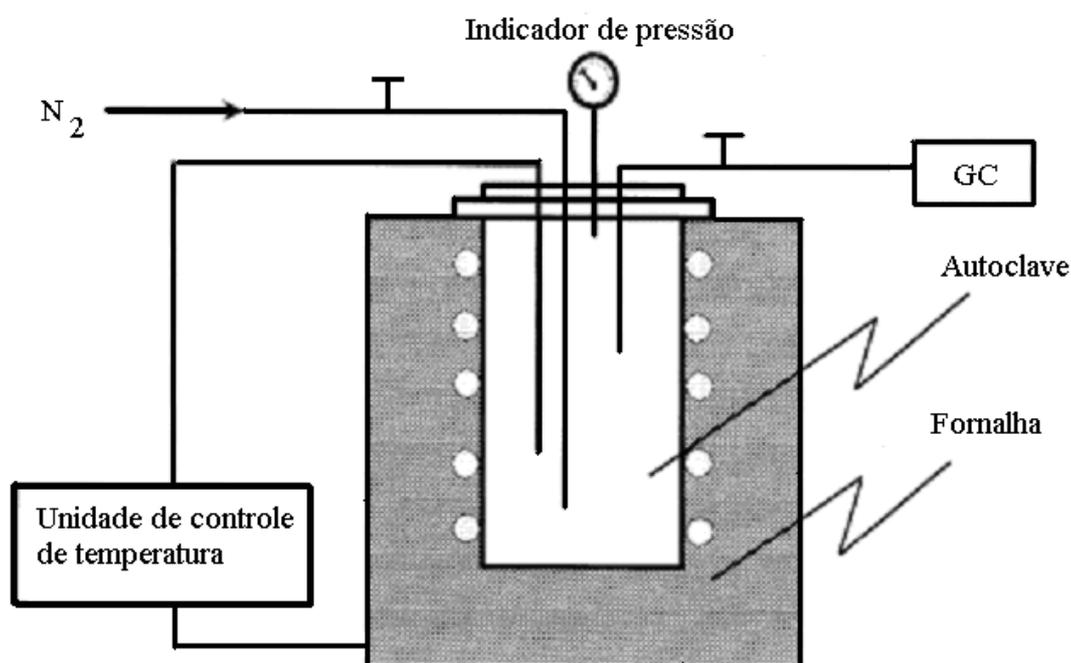


Figura 2.17– Fornalha de degradação térmica, KARADUMAN *et al.* (2002).

Para o caso da despolimerização do poliestireno são formados, como principais produtos desta degradação, o benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno e o  $\alpha$ -metilestireno.

Como já explicitado anteriormente, a despolimerização pode ser alcançada de diversas maneiras. Por isto, é difícil definir o que significa o termo reciclagem química (*chemical recycling*). Reciclagem química nada mais é do que a quebra do polímero em moléculas de monômero por ação química e/ou térmica. Ou seja, toda vez que o intuito for obter o monômero como principal produto, não importa se por métodos de ação térmica, química ou ambos, o processo será chamado de Reciclagem Química, PLASTICS RESOURCE (2001).

A reciclagem avançada de plásticos representa um avanço tecnológico significativo, que no caso de alguns polímeros já está complementando o processo de reciclagem mecânica existente. Este processo possui como maior característica o fato dos produtos gerados, a partir do material reciclado, serem idênticos aos formados por matéria-prima virgem.

Atualmente, salvo poucas exceções, estas tecnologias permanecem no âmbito laboratorial ou em escalas semi-industriais, sem comprovada sustentabilidade, ou seja, o valor dos produtos gerados no processo não cobre os custos de fabricação.

KAMINSKY (1985) desenvolveu uma planta piloto em Hamburg, a qual consiste de um reator de leito fluidizado formado por pequenas partículas de quartzo, operando a 20 kg/h e em uma faixa de temperatura entre 600 e 900°C.

O fator mais interessante do reator, desenvolvido por Kaminsky, está no fato de poder operar com até 20% em massa de contaminantes tais como metais, areia, outros plásticos, etc. Ainda é possível a eliminação da formação dos gases ácidos, com a simples adição de CaO ao leito fluidizado.

Apesar da atual inviabilidade de se manter um processo de pirólise, na Alemanha, a DPR, uma empresa irmã da C.R. Eckelmann, construiu um processo de leito fluidizado em escala industrial, com capacidade de operação de 5.000 a 10.000 toneladas por ano de resíduos poliméricos, em Ebenhausen, perto de Ingolstadt. São três reatores em operação, dois para a reciclagem de termoplásticos e um para pneus usados, KAMINSKY (1985).

## b) Hidrogenação ou Formação de Gás de Síntese:

O processo, de uma maneira simplificada, necessita de um reator de pirólise e um gaseificador. É no reator de pirólise que ocorre o pré-tratamento do material, o qual baseia-se no fornecimento de energia, necessária para promover a quebra do polímero em moléculas menores.

O fluxograma apresentado na Figura 2.12 é baseado no processo de hidrogenação da Texaco, uma planta de pequeno porte capaz de processar 100 toneladas de resíduos por dia, segundo WALLMAN *et al.* (1998).

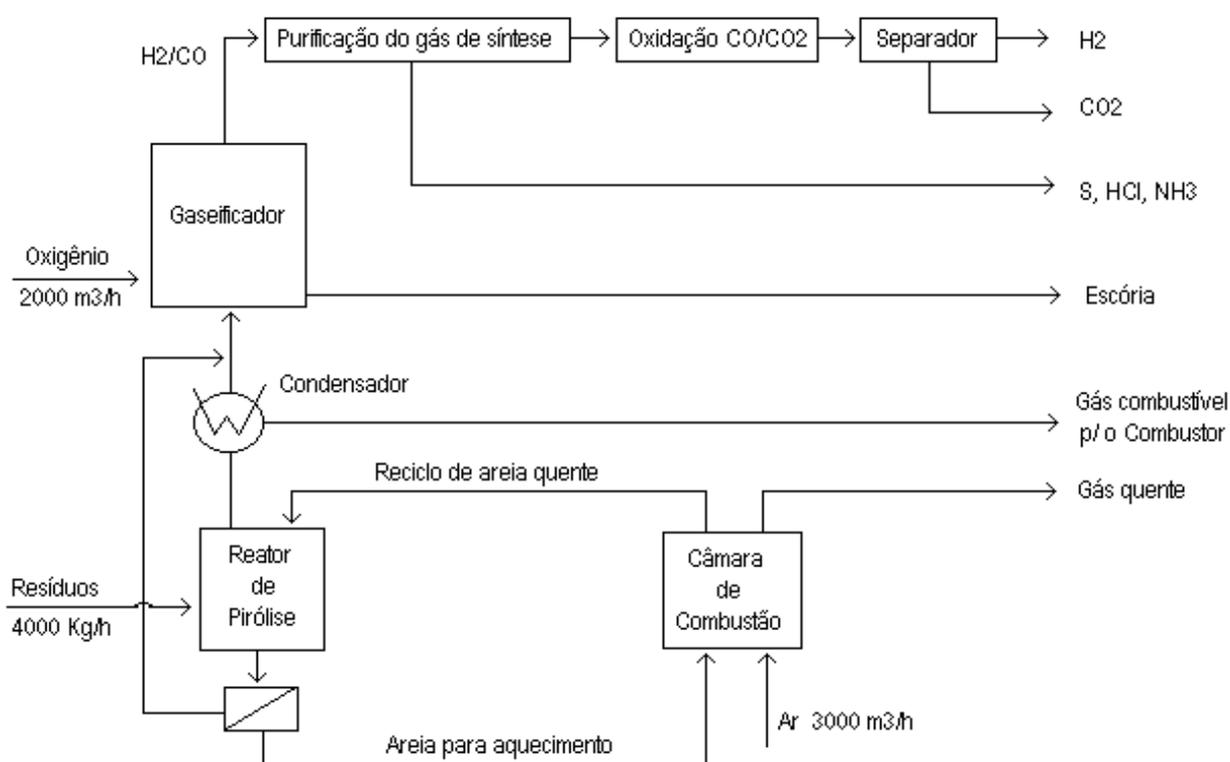


Figura 2.12 – Unidade de formação de Hidrogênio da Texaco.

Na planta desenvolvida pela Texaco o reator de pirólise possui um recheio formado por grãos de areia, provenientes da câmara de combustão, um reator paralelo ao processo principal, sendo este responsável pela temperatura necessária ao processo. Ao entrar em contato com o recheio quente, o resíduo sólido se decompõe, formando gases e líquidos. A

fase gasosa vai para um condensador, para então seguir ao gaseificador. A parte líquida sai junto com o recheio, é separada deste e enviada para o gaseificador, enquanto que o recheio segue para o reator de combustão. A areia que segue para o combustor leva consigo um pouco do resíduo, cerca de 10%, que servirá como combustível para o aquecimento do recheio. A temperatura de combustão é algo em torno de 850°C e a vazão de ar é de 3000 m<sup>3</sup>/h.

O reator de combustão é um tubo vertical, onde a mistura de recheio e ar ingressa pela parte inferior. À medida que a areia se desloca dentro do tubo, ocorre a combustão do resíduo presente, até que no topo do combustor é liberado o gás de combustão e os grãos de areia, que retornam para o recheio do reator de pirólise.

No gaseificador entra o produto líquido, proveniente do reator de pirólise e do condensador, e uma fração de oxigênio a uma vazão de 2000 m<sup>3</sup>/h. A temperatura no gaseificador é de 1316°C e a pressão igual a 4,08 Mpa. É neste equipamento que ocorre a oxidação parcial do produto de pirólise para a formação do produto de topo, o gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>). Como produto de fundo do gaseificador tem-se a escória, um agregado de metais não voláteis tais como o ferro, níquel, cobre e cromo.

A planta de gaseificação da Texaco traz como principais vantagens:

- a) O oxigênio é usado como oxidante, resultando em não diluição e não formação de NO<sub>x</sub>;
- b) Os metais perigosos contidos no rejeito são retirados juntamente com a fração de escória;
- c) A alta temperatura do gaseificador também garante a completa destruição de orgânicos perigosos;
- d) O processo comprova comercialmente a tecnologia para a produção de hidrogênio.

As reações que ocorrem no gaseificador são apresentadas pelas Equações (2.1) a (2.5):





Para a formulação das reações foi assumido que o nitrogênio que sai do gaseificador está todo na forma de  $\text{N}_2$ , porém, na realidade, um pouco de  $\text{NH}_3$  também é formado, WALLMAN *et al.* (1998). Os referidos autores mediram a composição dos produtos da gaseificação e obtiveram os seguintes resultados, Tabela 2.4:

Tabela 2.4– Composição do gás de síntese.

<b>Componente</b>	<b>Composição do gás de síntese do modelo</b>	<b>Composição do gás de síntese experimental</b>
$\text{H}_2$	29,79	29,80
$\text{CO}$	41,73	41,00
$\text{CO}_2$	9,46	10,20
$\text{N}_2$	0,95	0,80
$\text{H}_2\text{S}$	1,03	1,10
$\text{COS}$	0,05	0,00
$\text{H}_2\text{O}$	16,95	17,10

Os autores verificaram que a planta possui um melhor desempenho quando se usa como rejeito de alimentação, plásticos e pneus usados. A eficiência do processo fica em torno de 60 a 70%.

A conversão de resíduos sólidos em hidrogênio tem como vantagem ambiental o decréscimo do número de futuros aterros, necessários para a disposição final desses resíduos. Porém, a maior desvantagem é a liberação de gás carbônico, o qual em grande escala, é o maior responsável pelo aumento do efeito estufa no planeta.

### c) Solvólise:

Um pequeno grupo de plásticos (PET, PA, PUR, PC) são próprios para reciclagem por métodos químicos. Aqui, a quebra das moléculas de polímeros e as reações reversas de polimerização (despolimerização) conduzem à produção dos monômeros originais. Dependendo do vapor d'água ou da classe de álcool que está sendo utilizado como agente de agregação, PACKAGING MATERIALS PURCHASE (2000), estes métodos podem se chamar hidrólise, alcoólise ou glicólise.

Segundo a PACKAGING MATERIALS PURCHASE (2000), o método de reciclagem por solvólise vem sendo utilizado na Alemanha e alguns países já o têm desenvolvido para rejeitos de PUR e PET. Os produtos resultantes (poliálcool e dimetil tereftalato, respectivamente) são reutilizados como matérias-primas para a produção de polímeros. A maior razão para que estes processos ainda não tenham sido suficientemente implementados em escala comercial é que o sistema para coleta de rejeitos em questão ainda não está bem estabelecido.

A hidrólise de poli(tereftalato de etileno) vem sendo estudada desde o final dos anos 50, em virtude de sua importância enquanto processo degradativo. A temperaturas entre 100 e 120 °C, a hidrólise do PET ocorre 10.000 vezes mais rápida que a degradação térmica e a uma velocidade 5.000 vezes superior à oxidação do polímero, MANCINI e ZANIN (2002).

MANCINI e ZANIN (2002) realizaram a hidrólise do PET em cinco diferentes soluções, ácido sulfúrico, ácido acético, água, acetato de sódio e hidróxido de sódio. O PET foi moído em diferentes granulometrias para as reações de degradação. A temperatura utilizada foi de 100°C, pois pretendiam usar como um dos solutos apenas a água. As soluções de ácido acético, hidróxido de sódio e água apresentaram pouca reatividade, não ultrapassando 3% de despolimerização após cinco dias de reação. Já a reatividade da solução de ácido

sulfúrico alcançou cerca de 80% de degradação no período. Porém, o melhor sistema de despolimerização foi a solução aquosa de hidróxido de sódio, que promoveu até 98% de degradação em cinco horas de reação. Os melhores resultados foram sempre obtidos com os flocos de menor granulometria.

O ácido tereftálico foi então precipitado a partir da acidificação da solução contendo tereftalato dissódico (produto da hidrólise alcalina), filtrado, lavado, seco, moído e submetido a ensaios de infravermelho e análise elementar, que permitiram concluir que se trata de material semelhante ao produzido petroquimicamente e com pureza de 99,4%.

#### **d) Recuperação de Energia**

Também é chamada por alguns autores de reciclagem quaternária, mas não pode ser considerado um método de reciclagem, pela própria definição da palavra. A recuperação de energia é uma das formas de se reduzir a quantidade de rejeitos plásticos nos lixões. A técnica consiste na incineração dos rejeitos, liberando o calor necessário para a geração de vapor ou eletricidade, reduzindo a massa de resíduo entre 70 e 90%.

Porém, apresenta como principal inconveniente a geração de gases, que precisam ser passados por filtros especiais antes de serem emitidos para a atmosfera. Outra limitação é o alto custo do equipamento, tornando inviável sua utilização em pequena escala, como é o caso das pequenas cidades que para poderem viabilizar seu uso, precisariam formar cooperativas. Nos Estados Unidos existe mais de uma centena de plantas de recuperação de energia operando a uma capacidade de incineração de 102.000 toneladas de rejeitos por dia, SUBRAMANIAN (2000). A energia gerada pela incineração dos polímeros é praticamente igual à liberada pela queima de óleo combustível, como mostra a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Comparação entre as energias liberadas por alguns polímeros e o óleo combustível.

<b>Material</b>	<b>Energia liberada (Kcal) por kg de material incinerado</b>
Polietileno (PE)	11.055
Polipropileno (PP)	11.027
Poliestireno (PS)	9.888
Óleo Combustível	11.611

(Fonte: SUBRAMANIAN, 2000).

#### **2.6.4 Vantagens da Reciclagem**

A primeira grande vantagem da reciclagem dos polímeros está na redução dos custos de disponibilização final, pois o volume ocupado atualmente nos lixões e aterros é muito grande. Sem falar do problema da poluição visual, que é automaticamente sanada.

Apesar do Brasil possuir um território grande o bastante, chegará um tempo em que não haverá local disponível para efetuar a deposição dos rejeitos. A única saída será investir na reciclagem. Porém, estaremos acordando muito tarde para o problema.

O petróleo é uma fonte de energia e matéria-prima fadada a escassez. A reciclagem traz uma redução no uso desse, pelo fato de que na hora de efetuar o processamento de um produto, uma determinada porcentagem de material virgem é substituída por reciclado.

A reciclagem resolve o problema das usinas de compostagem, onde os polímeros acabam formando camadas impermeáveis ao serem aterrados, o que dificulta o processo de decomposição dos outros materiais presentes.

O consumidor também é beneficiado com a reciclagem. Com a substituição de parte da resina virgem por reciclada na formação dos produtos, há uma redução nos custos de aproximadamente 30%, fator muito relevante na conjuntura social atual. Em se tratando de fatores sociais, é óbvia a formação de uma nova cadeia de serviços, ou seja, são gerados novos empregos, pois é necessário que de alguma forma alguém faça o transporte do material, passando do lixo para a indústria e chegando novamente ao consumidor. É aí que entram os catadores, sucateiros e operários necessários para fazerem a triagem, limpeza e re-processamento.

Para CALDERONI (1999), o papel desempenhado pelo Estado, com relação à reciclagem do lixo, nas três esferas de poder, é de ausência e omissão. O governo está deixando de estimular esta atividade, que é de grande potencial para a promoção do desenvolvimento em termos de geração de renda, emprego, equilíbrio ambiental e qualidade de vida da população como um todo. O referido autor definiu os seguintes fatores, como os que favorecem a reciclagem:

- a) Exaustão das matérias-primas;
- b) Custos crescentes de obtenção de matérias-primas;
- c) Economia de energia;
- d) Indisponibilidade e custo crescente dos aterros sanitários;
- e) Custos crescentes com transporte;
- f) Poluição e prejuízos a saúde pública;
- g) Geração de renda e emprego;
- h) Redução dos custos de produção.

### **2.6.5 Desenvolvimento Sustentável**

Como definido em 1991 pela ONU, o desenvolvimento sustentável é aquele que atende às necessidades do presente, sem comprometer a possibilidade das gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades.

É um processo de transformação, no qual a exploração dos recursos, a direção dos investimentos, a orientação do desenvolvimento tecnológico e a mudança institucional se harmonizam e reforçam o potencial presente e futuro, a fim de atender às necessidades e as aspirações humanas.

Durante o encontro de 1992, a ONU (Organização das nações Unidas) estabeleceu as áreas-programas da Agenda 21, que permitem o estabelecimento de uma estratégia de gerenciamento de resíduos sólidos compatível com a preservação do ambiente, SISINNO e OLIVEIRA (2000).

- a) Minimização da produção de resíduos;
- b) Maximização de práticas de reutilização e reciclagem ambientalmente correta;

- c) Promoção de sistemas de tratamento e disposição de resíduos compatíveis com a preservação ambiental;
- d) Extensão da cobertura dos serviços de coleta e destino final.

A minimização na produção de resíduos industriais pode ser alcançada desde mudanças nas matérias-primas, na geometria da embalagem, até o desenvolvimento de novos processos com tecnologias mais limpas. Outra forma é a padronização das embalagens e o uso de materiais que confirmam a estas a característica de reutilização.

A geometria das embalagens e do produto associado deve ser avaliada na determinação da viabilidade de substituir duas ou mais embalagens menores por uma única embalagem maior.

A responsabilidade pela destinação final do resíduo gerado pós-uso do produto, passaria a ser do produtor. Alemanha, França, Japão, Áustria e Inglaterra já adotam esta medida, onde pneus, garrafas plásticas, embalagens em geral, e outros, são de responsabilidade de quem os produziu e no caso de ser oriundo de produto importado, a responsabilidade passa a ser do importador.

Os produtores são obrigados a recolher seus produtos após o uso, para assim garantir sua reciclagem, recuperação ou reaproveitamento. Já aos consumidores cabe acondicionar seus vasilhames e embalagens em sacos e mantê-los próximo de suas residências para coleta, ou ainda levá-los aos postos de coleta. É o chamado Sistema Dual Alemão.

Na Alemanha a minimização de resíduos pela preservação é o ponto de maior ênfase, seguida da reciclagem. A mesma proíbe o uso de embalagens descartáveis para bebidas. A Dinamarca é mais radical, o país possui uma legislação que proíbe o uso de embalagens descartáveis para qualquer produto.

Os espaços disponíveis para aterro devem ser preservados o máximo possível, devendo o aterro ser considerado o último elo da cadeia no sistema gerencial de resíduos, após terem sido esgotadas todas as alternativas de tratamento e redução dos resíduos, SISINNO e OLIVEIRA (2000).

A questão dos resíduos deve passar a integrar o planejamento do desenvolvimento das cidades. O projeto de condomínios e vias urbanas deve levar em consideração o sistema de

coleta e transporte de resíduos, para que estes possam ser feitos de uma maneira prática e eficaz.

### 3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo visa descrever todos os materiais e equipamentos utilizados durante o estudo, assim como os procedimentos tomados para todas as reações e análises. Porém, devido a grande quantidade e diversidade de experimentos, nesta parte do trabalho optou-se por fazer uma breve descrição. Com o objetivo de garantir um melhor entendimento, no início de cada parte do Capítulo de Resultados são apresentados, de uma maneira mais completa, os procedimentos para cada estudo em questão.

Durante todo o transcorrer deste trabalho a quantidade de estabilizante adicionado, a poli(pirrolidona vinílica) ou PVP, foi baseada no volume da fase aquosa (água destilada). A porcentagem de EPS, adicionado às reações, sempre se referiu à massa total da fase orgânica (massa de monômero mais a massa de EPS adicionado). A massa específica do estireno, a uma temperatura de 20°C, foi considerada igual a 0,9059 g/mL e a concentração de iniciador (peróxido de benzoíla ou BPO) para cada experimento foi mantida constante em 3,55 g/L, calculada em função do volume de monômero.

#### 3.1 Distribuição do Tamanho de Partículas

A unidade experimental utilizada neste estudo encontrava-se no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, sendo constituída de um reator encamisado construído em vidro de borosilicato (FGG Equipamentos Científicos) com volume interno de um litro; um banho termostático; um agitador com impelidor tipo hélice de 3 pás, com diâmetro de 0,06 m a um ângulo de agitação de 20° em relação ao plano vertical, posicionado a uma distância de 0,02 m do fundo do reator e acoplado a um motor trifásico de 220 V (Eberle), com a possibilidade de variação da agitação de 0 a 7000 rpm; um variador/controlador de frequência (Modelo Micromaster, Siemens); um termopar tipo J (Ecil); um tacômetro digital (modelo TD2004-C, Takotron).

O banho termostático foi o responsável pelo controle de temperatura da reação. A temperatura do banho termostático era mostrada através de um *display*, existente no próprio equipamento. Já a frequência de agitação (rpm) e a temperatura dentro do reator foram visualizadas através de um painel, posicionado ao lado superior do reator, sendo constituído por dois mostradores digitais. A frequência de agitação foi mantida pelo variador de frequência, com uma precisão de  $\pm 5$  rpm, a qual pôde ser alterada através do próprio equipamento. A Figura 3.1 ilustra o equipamento utilizado.

A Poli(Pirrolidona Vinílica) (PVP K-90) (Graft Corp.) com peso molecular médio ponderal de 360.000 foi o agente de suspensão utilizado durante todo o estudo em questão. O iniciador utilizado foi o Peróxido de Benzoíla (BPO), da Sigma-Aldrich, por ser um dos mais usados e estudados nas reações de polimerização do estireno, e como meio contínuo a água destilada. O estireno foi fornecido pela Termotécnica Ltda (Joinville SC) e utilizado sem a remoção do inibidor (*p-terc*-Butilcatecol).

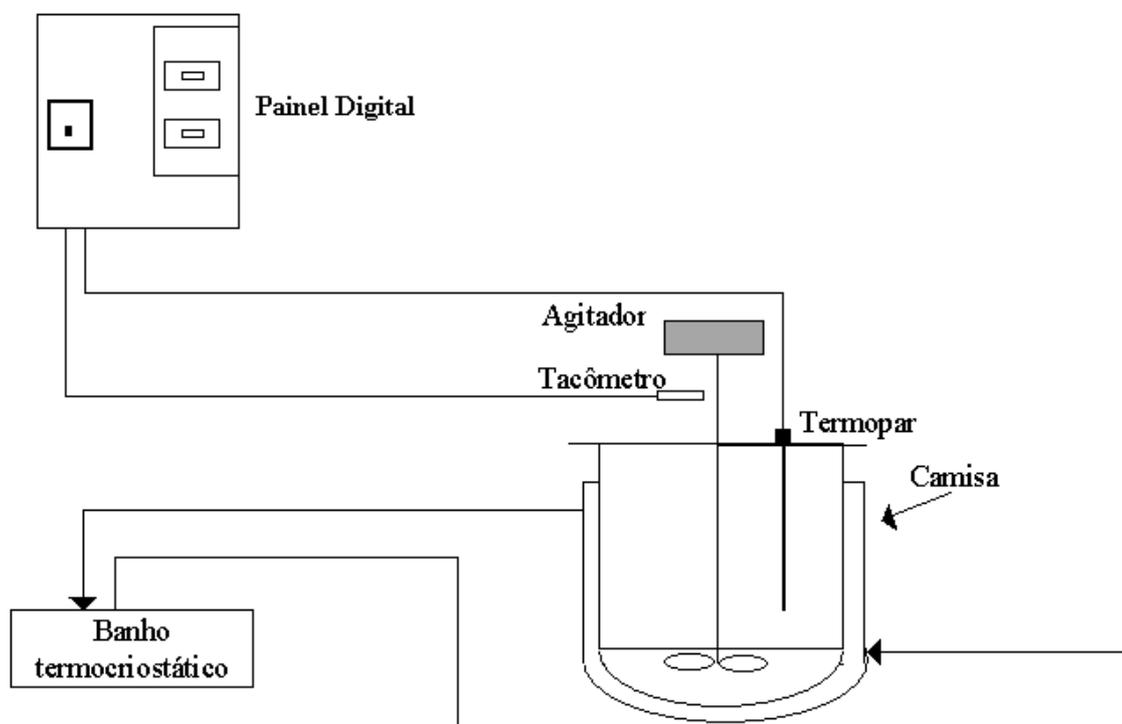


Figura 3.1 – Planta de polimerização.

Para os experimentos de reciclagem de EPS ( $M_v = 180.000$ ), o reator foi carregado com água destilada (490 ml) e o agente de suspensão. Iniciou-se o aquecimento e a agitação, a uma frequência baixa ( $\pm 250$  rpm), apenas para promover a homogeneização do sistema. Em um béquer, sob leve agitação, o EPS pós-consumo foi dissolvido no monômero. Após completa dissolução do EPS, a mistura de monômero e EPS foi adicionada ao reator e a agitação foi aumentada. Quando a temperatura dentro do reator atingiu  $90^\circ\text{C}$  foi adicionado o BPO, dando início à reação.

Após 6 horas de reação, tempo suficiente para que o ponto de identificação de partícula (PIP) fosse alcançado, o reator foi resfriado até  $40^\circ\text{C}$  e, então, foi descarregado. A amostra foi lavada em água destilada, filtrada e deixada secar ao ambiente ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ). Após a secagem, a amostra foi peneirada e a fração retida em cada peneira foi pesada. De posse destes dados, foram calculados o diâmetro linear médio ( $d_{10}$ ), a média superficial dos diâmetros ou diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ) e a média volumétrica dos diâmetros ( $d_{43}$ ).

Também foram realizadas reações de polimerização em semi-suspensão, onde num primeiro momento, o monômero foi carregado no reator, a agitação e o aquecimento foram ligados, quando a temperatura interna do sistema atingiu  $90^\circ\text{C}$  o iniciador foi adicionado, dando início à etapa de reação em massa. Em um béquer, a água e o agente estabilizante foram aquecidos a  $90^\circ\text{C}$  e, quando terminou o tempo da primeira etapa, a suspensão foi estabelecida pela adição da fase contínua ao reator. O tempo total de reação, etapa em massa mais etapa em suspensão, foi de 6 horas. Assim que o experimento foi encerrado, novamente a reação foi resfriada, e as partículas foram secas a temperatura ambiente e peneiradas. A Tabela 3.1 traz os parâmetros para a seção de experimentos em semi-suspensão.

Tabela 3.1 – Parâmetros das reações em semi-suspensão.

Volume da fase aquosa (mL)	490,00
Volume de monômero (mL)	210,00
Massa de iniciador (g de BPO)	0,706
Concentração de estabilizante (g/L)	2,14
Tempo de pré-polimerização para 10% de conversão (min)	19

### 3.2 Estudo da Cinética das Reações

A maior parte dos pesquisadores, em seus trabalhos, admitiu que a cinética da reação em suspensão era semelhante à da polimerização em massa. Isto quer dizer que cada gota de monômero se comportava como um mini-reator em massa e o comportamento global do reator era o somatório de cada gotícula, BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), ALVAREZ *et al.* (1994) e KALFAS e RAY (1993a), ou seja, a cinética para ambos os sistemas não possuía diferença. Baseando-se nesta afirmação, foram realizadas reações em massa com a finalidade de descrever as curvas cinéticas para este estudo. Para esta parte dos experimentos foram utilizados um banho termostático (Microquímica), termômetro, tubos de ensaio e uma estufa a vácuo (Marconi MA 030) com controle de temperatura. O monômero e o iniciador foram os mesmos já descritos anteriormente, o primeiro fornecido pela Termotécnica e o seguinte pela Sigma-Aldrich, assim como o inibidor, a p-benzoquinona.

Nesta parte do trabalho o objetivo foi mostrar o quanto a reciclagem do EPS, através da adição deste à reação de polimerização do estireno, afetou a cinética e o peso molecular do polímero formado. Para tanto, foram realizadas reações de polimerização em ampolas, com a adição de diferentes porcentagens de EPS, e através de gravimetria foi determinada a curva de conversão para cada experimento. A temperatura durante o transcorrer das reações foi monitorada através do acoplamento de um termômetro à ampola.

Foram realizados dois conjuntos de reações. O primeiro, com uma concentração de iniciador de 3,55g/L e o segundo com 5g/L. A porcentagem de EPS reciclado, baseou-se na massa total da fase orgânica (monômero mais material reciclado), que foi mantida constante em 90,59g. A massa de iniciador foi baseada no volume de monômero. A Tabela 3.2 e a Tabela 3.3 mostram, respectivamente, os parâmetros das reações realizadas para 3,55g/L e 5g/L de iniciador.

Tabela 3.2 – Parâmetros para 3,55g/L de iniciador.

	Reação 1	Reação 2	Reação 3
Porcentagem EPS (%)	0	5	10
Massa de EPS (g)	-	4,529	9,059
Massa estireno (g)	90,590	86,060	81,531
Massa BPO (g)	0,355	0,337	0,320

Obs. A massa específica do estireno é de 0,9059 g/mL.

Tabela 3.3 – Parâmetros para 5g/L de iniciador.

	Reação 4	Reação 5
Porcentagem EPS (%)	0	10
Massa de EPS (g)	-	9,059
Massa estireno (g)	90,590	81,531
Massa BPO (g)	0,500	0,450

As ampolas foram carregadas, cada uma delas, com um volume de 3mL da fase orgânica, previamente preparada em um béquer. A atmosfera interior de cada ampola foi inertizada com nitrogênio, sendo sua abertura vedada. O conjunto de ampolas foi colocado em um banho termostático, a uma temperatura de 90°C, dando início à reação. Em períodos de tempo de 30 minutos uma ampola foi retirada do banho e mergulhada em uma solução alcoólica com temperatura de -20°C, cessando imediatamente a reação.

A curva de conversão foi determinada através de um método gravimétrico, sendo necessária a adição de inibidor, a parabenzoquinona. A amostra contida em cada ampola foi retirada, solubilizada e adicionado 0,01g do inibidor. A temperatura utilizada na estufa foi de 100°C e a pressão de - 400 mmHg durante dez horas.

Para a determinação do peso molecular foi utilizado um viscosímetro tipo Ubbelohde e os experimentos foram realizados segundo LUCAS *et al.* (2001).

### 3.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras de partículas de poliestireno foi feita através de um conjunto de peneiras da série padrão Tyler. A partir da Análise Granulométrica Diferencial foi determinado o tamanho médio das partículas e a dispersão para cada amostra. Embora o tamanho e a distribuição de tamanhos não alterem em nada as propriedades físico-químicas da resina, estes fatores são considerados os mais relevantes numa polimerização em suspensão.

Neste tipo de processo, o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos, com diâmetros variando entre 50 e 2000 $\mu\text{m}$ . Estas partículas são classificadas em frações com distribuições granulométricas específicas, conforme sua aplicação final. O tamanho exato depende do tipo de monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator, MACHADO (2000).

Existem vários métodos de análise para determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de um sólido particulado. Neste trabalho foram utilizados para a análise de resultados os métodos do Diâmetro Linear Médio ( $d_{10}$ ), Média Superficial dos Diâmetros ( $d_{32}$ ) e da Média Volumétrica dos Diâmetros ( $d_{43}$ ), COULSON e RICHARDSON (1968) e RAWLE (2002).

A Tabela 3.4 traz a definição de cada um dos métodos e a seguir é feita uma breve explanação a respeito destes métodos.

Tabela 3.4 – Métodos de Análise Granulométrica

Diâmetro Linear Médio ( $d_{10}$ )	$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot D_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$
Média Superficial dos Diâmetros ou Diâmetro de Sauter ( $d_{32}$ )	$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i}$
Média Volumétrica dos Diâmetros ( $d_{43}$ )	$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{D}_i \Delta\varphi_i}{\sum_{i=1}^n \Delta\varphi_i}$

### 3.3.1 Diâmetro linear Médio ( $d_{10}$ )

É definido como sendo o somatório do produto do número de partículas com diâmetro  $D_i$  pelo valor deste, dividido pelo número de partículas total, como mostra a Equação (3.1).

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot D_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (3.1)$$

Onde:

$n$  é o número de frações;

$N_i$  é o número de partículas com diâmetro  $D_i$ ;

O número de partículas pode ser expresso da seguinte forma, Equação (3.2):

$$\sum_1^n N_i = \sum_1^n \frac{M \cdot \Delta\varphi_i}{\rho_i \cdot b_i \cdot D_i^3} \quad (3.2)$$

Onde:

$M$  é a massa total da amostra;

$b$  é um parâmetro que depende da forma da partícula e que relaciona o diâmetro com o volume;

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

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

$\rho$  = densidade do polímero.

Substituindo a Equação (3.2) na (3.1), tem-se a Equação (3.3):

$$d_{10} = \frac{\sum_1^n \frac{M}{b \cdot \rho} \cdot \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{D}_i^3} \cdot \bar{D}_i}{\frac{M}{b \cdot \rho} \sum_1^n \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{D}_i^3}} \quad (3.3)$$

que em termos de fração mássica fica, Equação (3.4):

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{D}_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{D}_i^3}} \quad (3.4)$$

### 3.3.2 Média Superficial dos Diâmetros ( $d_{32}$ )

É um método estatístico baseado na superfície da partícula, também conhecido como Diâmetro Médio de Sauter ou  $d_{32}$ . O  $d_{32}$  é proporcional à razão entre o volume total e a superfície total da mistura, definido pela Equação (3.5).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (3.5)$$

$S_i$  é a área da partícula  $i$ , definida como:

$$S_i = \sum_{i=1}^n N_i a D_i^2 \quad (3.6)$$

Onde:

$n$  é o número de frações;

$a$  é um parâmetro que depende da forma da partícula e que relaciona o diâmetro com a superfície externa;

$N_i$  é o número de partículas com diâmetro  $D_i$ .

Substituindo a Equação (3.6) na (3.5), chega-se a Equação (3.7).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i D_i^2} \quad (3.7)$$

Novamente, substituindo a Equação (3.2) na Equação (3.7), encontra-se o  $d_{32}$  em função da fração mássica, Equação (3.8).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \varphi_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i}} \quad (3.8)$$

### 3.3.3 Média Volumétrica dos Diâmetros ( $d_{43}$ )

A Média Volumétrica dos Diâmetros, assim como o método anterior, é estatístico, porém este se baseia no volume da partícula. A definição deste método é retirada diretamente da análise granulométrica diferencial, conforme mostra a Equação (3.9).

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D}_i \Delta \varphi_i}{\sum_{i=1}^n \Delta \varphi_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D}_i \Delta \varphi_i}{1} \quad , \quad (3.9)$$

A partir da substituição da Equação (3.2) na equação anterior, chega-se a média volumétrica dos diâmetros em função da distribuição do número de partículas, Equação (3.10).

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^4}{\sum_{i=1}^n N_i D_i^3} \quad (3.10)$$

### 3.3.4 Dispersão

A dispersão é um parâmetro adimensional muito útil para comparar o espalhamento entre duas ou mais curvas de distribuição de tamanho de partículas, definida como sendo a razão entre o desvio padrão e a média, conforme mostra a Equação (3.11).

$$\bar{\sigma} = \bar{d}^{-1} \times \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{d}_i - \bar{d})^2 \times \Delta \varphi_i} \quad (3.11)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Influência da Concentração de estabilizante na DTP

Para o estudo da influência exercida pela concentração de estabilizante no tamanho e distribuição de tamanho das partículas de poliestireno, foi utilizado como estabilizante a poli(pirrolidona-vinílica), por ser este um dos agentes estabilizantes mais utilizados na indústria. As reações foram realizadas a três diferentes concentrações de PVP, utilizando uma porcentagem de reciclagem de EPS de 5% em relação à massa da fase orgânica (monômero + EPS) e uma frequência de agitação de 600 rpm, conforme mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros das reações para estudo da influência da concentração de PVP.

Frequência de agitação (rpm)	600
Volume de Monômero (mL)	200
Volume de água destilada (mL)	490
Massa de EPS adicionado (g)	9,51
Massa de Iniciador (g)	0,708
Concentração PVP, em relação à fase aquosa. (g/L)	1,08
	1,51
	2,14

Massa específica do estireno a 20°C é 0,9059 g/cm<sup>3</sup>.

As Figuras 4.1 a 4.3 mostram a distribuição de tamanho do polímero com o aumento da concentração de estabilizante e a Figura 4.4 mostra a evolução do diâmetro médio. Os diâmetros foram calculados através de três métodos: diâmetro linear médio (pontos em azul), diâmetro médio de Sauter (pontos em verde) e a média volumétrica dos diâmetros (pontos em vermelho). As linhas, que são mostradas ligando os pontos, foram

obtidas através de um ajuste de uma função potencial para cada conjunto de dados. A dispersão de tamanhos, em função da variação da concentração de PVP, é mostrada pela Figura 4.5. Na Tabela 4.2 estão dispostos os resultados do diâmetro médio e dispersão, calculados para cada experimento.

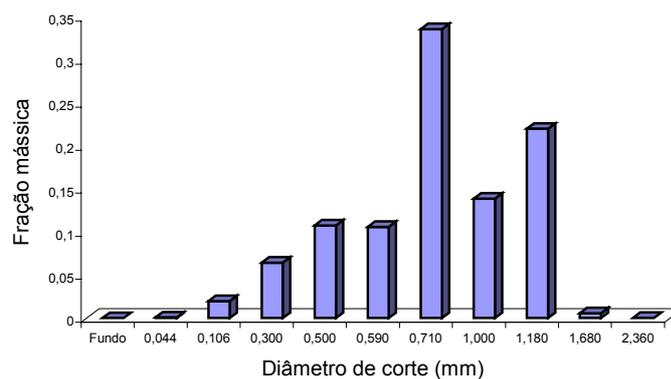


Figura 4.1 – Distribuição de tamanho das partículas para 1,08 g/L de PVP.

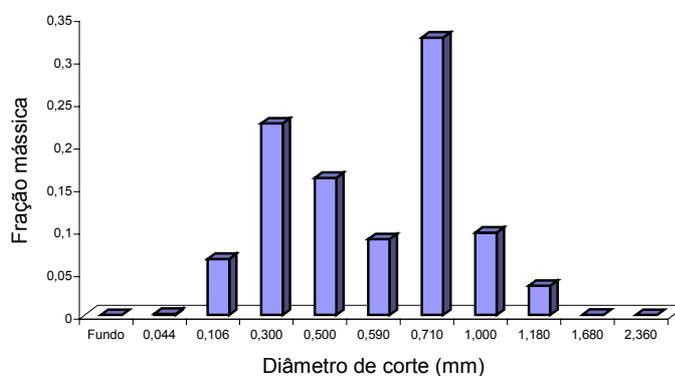


Figura 4.2 – Distribuição de tamanho das partículas para 1,51 g/L de PVP.

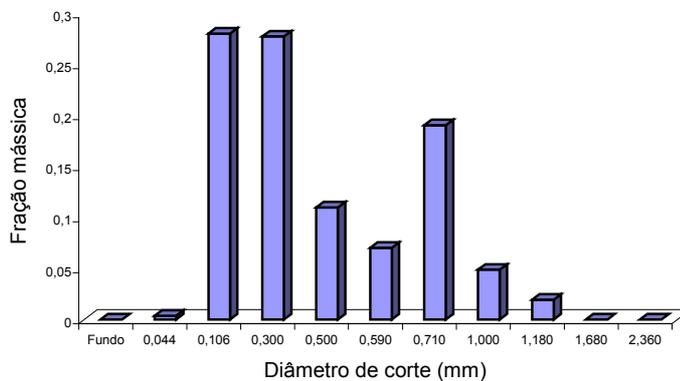


Figura 4.3 – Distribuição de tamanho das partículas para 2,14 g/L de PVP.

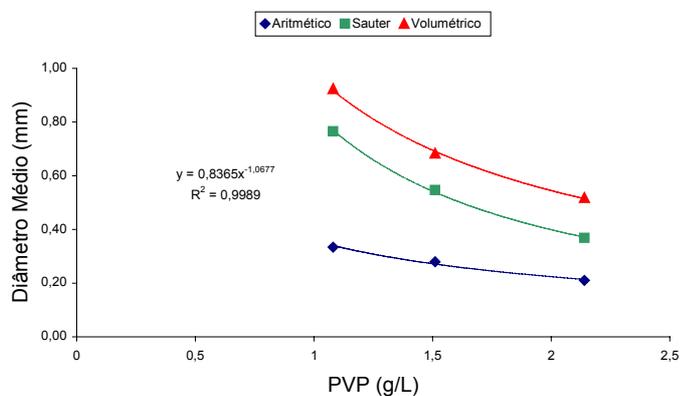


Figura 4.4 – Evolução do diâmetro médio com o aumento da concentração de PVP.

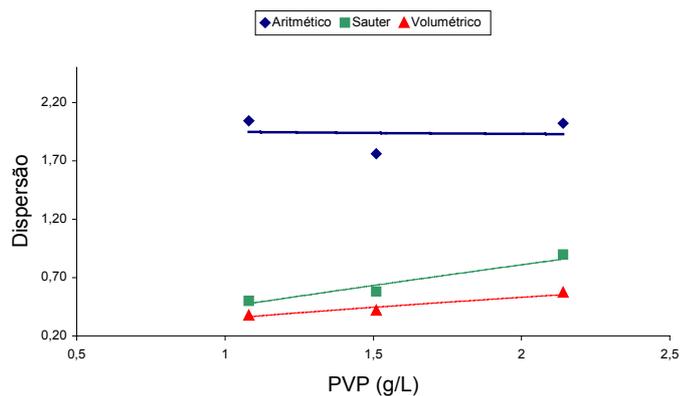


Figura 4.5 – Variação da dispersão com o aumento da concentração de PVP.

Tabela 4.2 – Diâmetro médio e dispersão das partículas com a variação da concentração de PVP.

Concentração de PVP (g/L)	Diâmetro médio das partículas (mm)			Dispersão das partículas		
	d <sub>10</sub>	d <sub>32</sub>	d <sub>43</sub>	d <sub>10</sub>	d <sub>32</sub>	d <sub>43</sub>
1,08	0,33	0,77	0,92	2,04	0,50	0,38
1,51	0,28	0,54	0,68	1,76	0,58	0,41
2,14	0,21	0,36	0,51	2,02	0,89	0,57

O PVP, um polímero hidrossolúvel, atua sobre as partículas monômero-polímero através de uma estabilização estérica. Quando o monômero foi disperso, o PVP foi adsorvido fisicamente ou por graftização, através de seus segmentos hidrofóbicos, na superfície das gotas de monômero. Assim, a interpenetração das gotas foi impedida por uma energia de repulsão, BAUMANN *et al.* (1997).

Quanto a bimodalidade na distribuição de tamanhos, MACHADO (2000) afirmou que, à medida que a concentração de PVP foi sendo reduzida, a fração de pequenas partículas moveu-se para a região de diâmetros maiores. As partículas que possuíam um tamanho grande tendiam a coalescer com outras grandes, ocorrendo um grande espalhamento da distribuição, originando assim, uma distribuição bimodal.

Porém, a análise dos resultados obtidos, neste conjunto de experimentos, mostrou que a partir de um conjunto de peneiras tornou-se difícil afirmar se houve aumento ou redução da bimodalidade em relação à variação da concentração de estabilizante. A explicação para a não observação deste fenômeno, deve-se a diferença entre a abertura de uma peneira em relação à imediatamente superior, o que resultou em um agrupamento de partículas com tamanhos diferentes em faixas padrões de tamanhos.

Durante os experimentos realizados, verificou-se que à medida que a concentração de PVP aumentou, a distribuição de tamanhos caminhou para diâmetros menores, conforme mostra a seqüência de Figuras 4.1 a 4.3. Os resultados, apresentados na Tabela 4.2, mostraram que a dispersão de tamanhos das partículas foi diretamente proporcional à concentração de estabilizante, porém o diâmetro médio sofreu redução à medida que a

concentração de estabilizante foi aumentada, evidenciando uma relação inversamente proporcional a este. Resultados estes que mostraram ter uma certa correlação com os obtidos por CANCELIER *et al.* (2002) e NEVES *et al.* (1999).

Segundo DOWDING e VICENT (2000), o aumento da viscosidade da fase contínua resultou em um aumento da estabilidade das partículas pelo decréscimo da frequência de colisão entre estas.

O aumento da concentração de estabilizante, solúvel apenas na fase aquosa, em uma reação em suspensão, aumentou a viscosidade da fase contínua, HE *et al.* (2002), o que resultou em uma redução na diferença de viscosidade entre as fases (contínua e dispersa) e redução da tensão superficial, KOSHY *et al.* (1988), trazendo como consequência um deslocamento do tamanho das partículas de polímero para diâmetros menores, LANGNER *et al.* (1980). A redução da tensão superficial favoreceu a taxa de quebraamento, o que resultou em um aumento na dispersão de tamanhos.

Elevações na viscosidade da fase contínua acarretaram em um decréscimo da tensão superficial, assim as forças de turbulência começaram a superar as forças de superfície a uma taxa maior, ou seja, houve um favorecimento da taxa de quebraamento. Aliado a este fato estava a redução da energia de choque entre as partículas, pois ao aumentar a viscosidade da fase aquosa, criou-se uma força viscosa que se opôs ao deslocamento das gotas de monômero-polímero, o que reduziu o rompimento da película que recobria a gota, conseqüentemente, diminuiu a coalescência. A soma destes dois acontecimentos foi a responsável pela redução no tamanho das partículas formadas.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 foram usadas funções potenciais para a representação dos dados experimentais de tamanho e dispersão de partículas. A partir destas curvas foram feitas regressões para a representação de um modelo empírico. Porém, uma melhor explanação a este respeito será realizada na parte de previsão do tamanho médio de partículas.

#### 4.2 Influência da Adição de EPS na DTP

Para os experimentos do estudo da influência da porcentagem de EPS, adicionado à reação de polimerização do estireno, no diâmetro e dispersão das partículas, foi utilizada uma frequência de agitação de 600 rpm, uma concentração do agente estabilizante fixada em 2,14 g/L e a porcentagem de EPS foi a variável em estudo. Na Tabela 4.3 estão os parâmetros utilizados para cada uma das reações.

A massa de iniciador para cada fração de EPS adicionada foi reduzida à medida que a quantidade de EPS era aumentada, conforme mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros para as reações de reciclagem de EPS.

Frequência de agitação		600 rpm	
Concentração de PVP		2,14 g/L	
Volume da fase aquosa		490 mL	
Porcentagem de EPS reciclado*	Massa de EPS	Volume de estireno	Massa de Iniciador
5%	9,51 g	200 mL	0,708 g
10%	19,02 g	189 mL	0,671 g
15%	28,54 g	179 mL	0,634 g

\* A porcentagem de material reciclado foi sempre calculada em relação à massa total da fase orgânica, ou seja, massa de monômero mais a massa do EPS adicionado.

A Tabela 4.4 traz os diâmetros médios das partículas, obtidos para os experimentos de 5, 10 e 15% de EPS adicionado à reação em suspensão, bem como a dispersão de tamanhos. As Figuras 4.6 a 4.8 mostram a distribuição de tamanho das partículas para as três reações, a diferentes porcentagens de EPS reciclado.

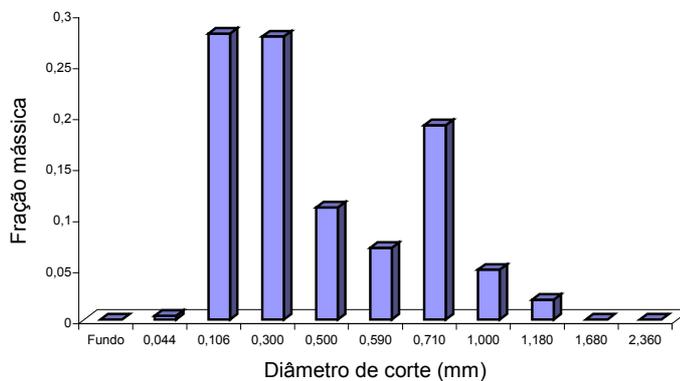


Figura 4.6 – Distribuição de tamanho das partículas para reciclagem de 5% de EPS.

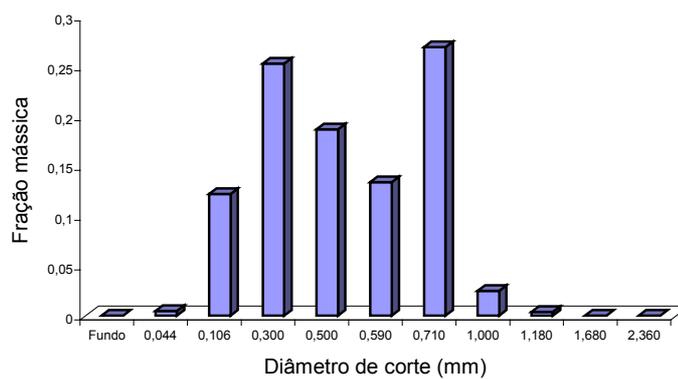


Figura 4.7 – Distribuição de tamanho das partículas para reciclagem de 10% de EPS.

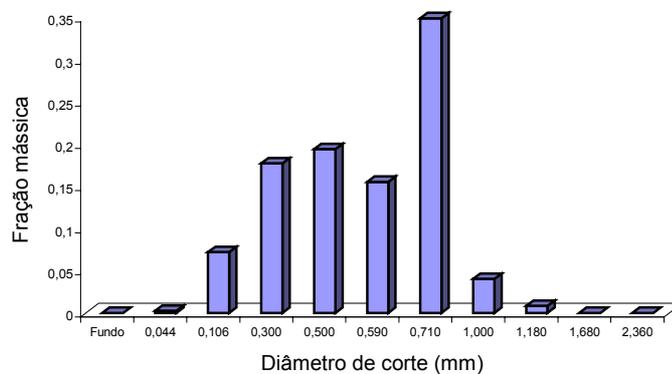


Figura 4.8 – Distribuição de tamanho das partículas para reciclagem de 15% de EPS.

À medida que a porcentagem de EPS adicionado à reação de polimerização do estireno foi aumentada, verificou-se um deslocamento do tamanho das partículas para a região de diâmetros maiores, conforme mostra a seqüência de Figuras 4.6 a 4.8 e a Tabela 4.4.

Um aumento da viscosidade da fase dispersa resultou em uma variação das taxas de quebraamento e coalescência, assim, a distribuição de tamanhos das gotas dispersas mudou até que um novo equilíbrio dinâmico foi estabelecido, KONNO *et al.* (1982).

HASHIM e BROOKS (2002), em seus estudos de tamanhos de gotas para uma suspensão de estireno, adicionando frações de poliestireno ( $M_w = 280.000$ ), mediram a viscosidade da mistura e encontraram um valor de 0,677 cP para o monômero, 7,52 cP para uma adição de 5% de polímero e 104 cP para 15% de poliestireno adicionado.

VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) e DOWDING e VINCENT (2000) sugeriram que o aumento da viscosidade da fase dispersa, pela adição de uma pequena quantidade de polímero, favoreceu a estabilidade pelo aumento da rigidez da superfície das gotas/partículas em contato com a água. Por outro lado, o acréscimo da viscosidade também diminuiu as taxas de quebraamento, o que levou à produção de partículas de maior tamanho.

A evolução do diâmetro médio e da dispersão de tamanhos das partículas, para as reações de estudo da influência da porcentagem de reciclagem de EPS sobre os mesmos é mostrada, respectivamente, pelas Figuras 4.9 e 4.10.

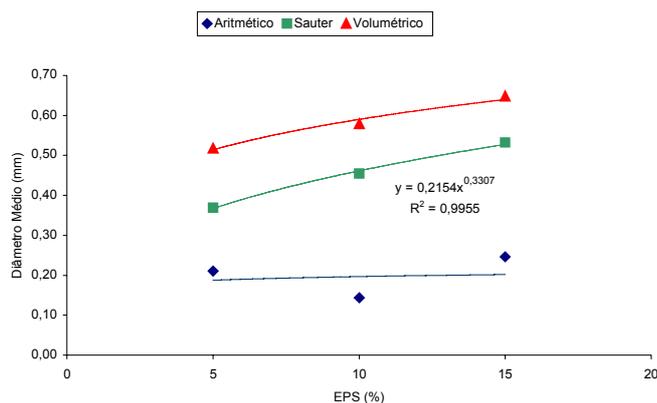


Figura 4.9 – Diâmetro médio das partículas para as reações de reciclagem.

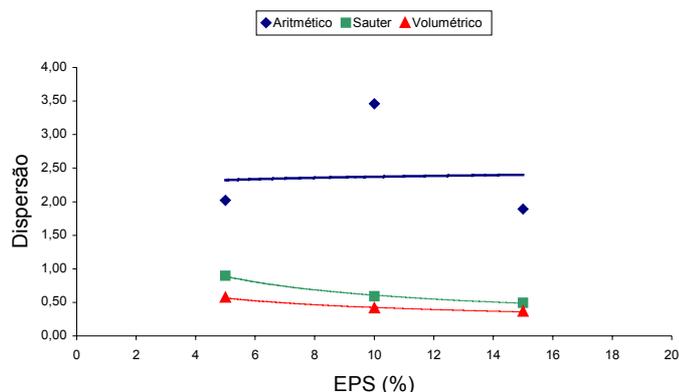


Figura 4.10 – Dispersão do tamanho de partículas para as reações de reciclagem.

Tabela 4.4 – Diâmetro médio e dispersão de tamanho das partículas em função da porcentagem de EPS adicionado.

Porcentagem de EPS reciclado	Diâmetro médio das partículas (mm)			Dispersão das partículas		
	$d_{10}$	$d_{32}$	$d_{43}$	$d_{10}$	$d_{32}$	$d_{43}$
5%	0,21	0,37	0,52	2,02	0,90	0,57
10%	0,14	0,45	0,58	3,45	0,59	0,41
15%	0,25	0,53	0,65	1,89	0,49	0,36

Através dos resultados da Tabela 4.4, verificou-se que há uma relação direta entre o diâmetro médio das partículas e a porcentagem de EPS adicionado à reação de polimerização em suspensão do estireno.

A evolução da distribuição de tamanhos das partículas foi uma manifestação das taxas de quebra e coalescência, MAGGIORIS *et al* (2000), ou seja, uma relação entre as forças de superfície e as forças viscosas. Um aumento na viscosidade da fase dispersa acarretou em uma resistência por parte das forças viscosas em relação às forças turbulentas, retardando o mecanismo de quebra, o que resultou em uma distribuição de tamanho das partículas maior.

Uma maior adição de poliestireno à reação de polimerização do estireno em suspensão, aumentou a viscosidade da fase dispersa, o que resultou em um favorecimento

da taxa de coalescência e conseqüente aumento do tamanho das partículas, HASHIM e BROOKS (2002), pois a energia necessária para promover o quebramento e dispersão das partículas a diâmetros menores, deveria ser grande o bastante para vencer as forças viscosas, comprovando VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) e DOWDING e VINCENT (2000). Assim, quanto maior foi a massa de EPS adicionado à reação, menor foi o tempo em que as gotas de polímero ficaram a mercê da taxa de quebramento, minimizando o número de gotas que quebraram, reduzindo, então, a dispersão de tamanhos.

O resultado deste conjunto de experimentos mostrou ter o mesmo comportamento que o descrito por NEVES *et al.* (1999) e MACHADO *et al.* (1999), para suas reações de polimerização do estireno em semi-suspensão, evidenciando a singularidade existente entre ambos os processos.

Os resultados, apresentados na Tabela 4.4, mostraram uma certa relação entre o diâmetro médio e a dispersão de tamanho das partículas. Relação esta, também observada por CANCELIER *et al.* (2002) e NEVES *et al.* (1999).

MACHADO (2000) verificou esta relação, porém, entre o diâmetro médio e o desvio padrão, obtendo uma correlação de 0,97. O que evidenciou a dificuldade de se estabelecer rotinas de controle para o tamanho médio das partículas e o espalhamento de tamanhos, simultaneamente. Como a dispersão nada mais é que o desvio padrão dividido pelo diâmetro médio, pôde-se estender a conclusão obtida pelo autor a este estudo.

### 4.3 Influência da Frequência de Agitação no Tamanho e Distribuição de Tamanhos de Partículas

Foram realizados dois grupos de experimentos para verificar a influência que a frequência de agitação exerce sobre o tamanho e a distribuição de tamanhos de partículas, oriundas de uma reação de polimerização do estireno em suspensão com a adição de frações de polímero (poliestireno expandido).

#### 4.3.1 Grupo I

Este conjunto de experimentos foi realizado com uma adição mássica de 15% de polímero em relação à fase orgânica (monômero + polímero adicionado), resultando em um volume de monômero de 179 mL. A concentração de agente de suspensão (PVP) utilizada foi de 2,14 g/L, em relação à fase contínua, e a frequência de agitação foi variada de 600 até 1000 rpm. A Tabela 4.5 mostra os parâmetros para estes experimentos.

Tabela 4.5 – Parâmetros das reações com variação da frequência de agitação (I).

Volume da fase aquosa	490 mL		
Volume de monômero	179 mL		
Massa de EPS (15%)	28,54 g		
Massa de iniciador	0,634 g		
Concentração de estabilizante	2,14 g/L		
Frequência de agitação	600 rpm	800 rpm	1000 rpm

As Figuras 4.11 a 4.13 mostram a distribuição dos tamanhos das partículas, onde ficou evidente o deslocamento dos tamanhos das partículas para diâmetros menores à medida que a frequência de agitação foi aumentada. As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam, respectivamente, os diâmetros médios e a dispersão de tamanhos das partículas para as reações descritas pela Tabela 4.5. A Tabela 4.6 traz os resultados dos diâmetros médios e da dispersão de tamanhos.

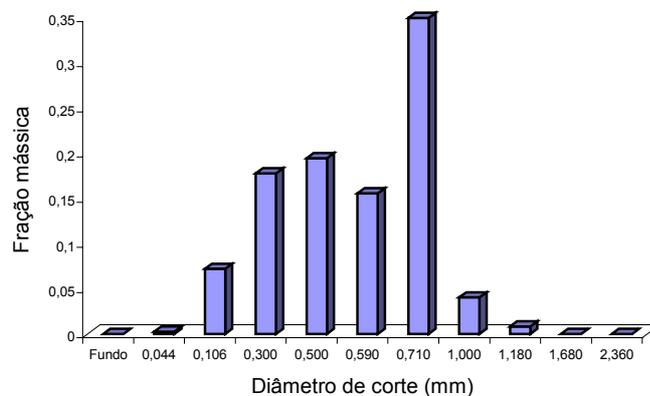


Figura 4.11 – Distribuição do tamanho das partículas para 600 rpm.

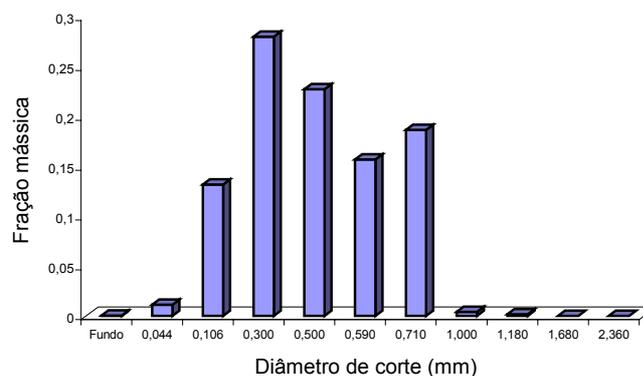


Figura 4.12 – Distribuição do tamanho das partículas para 800 rpm.

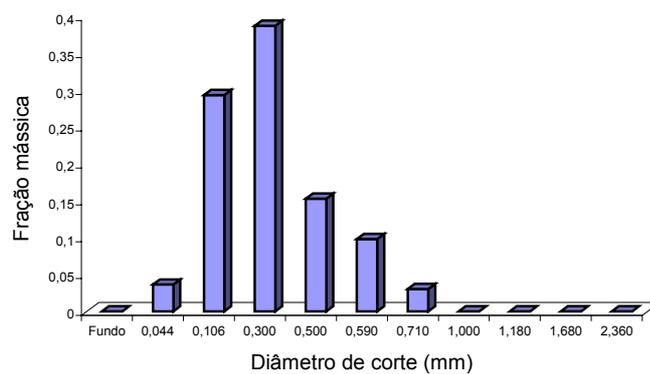


Figura 4.13 – Distribuição do tamanho das partículas para 1000 rpm.

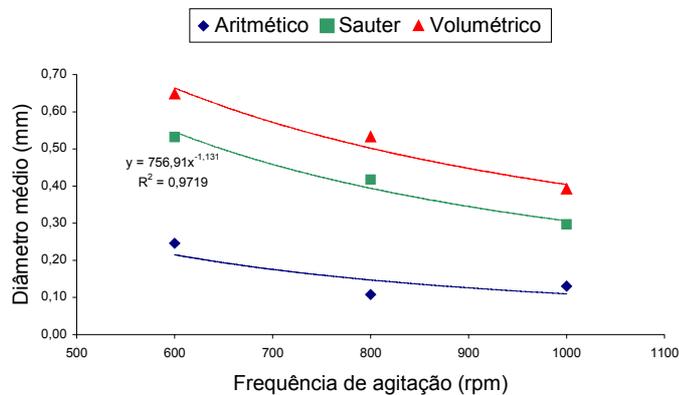


Figura 4.14 – Influência da agitação sobre o diâmetro médio das partículas.

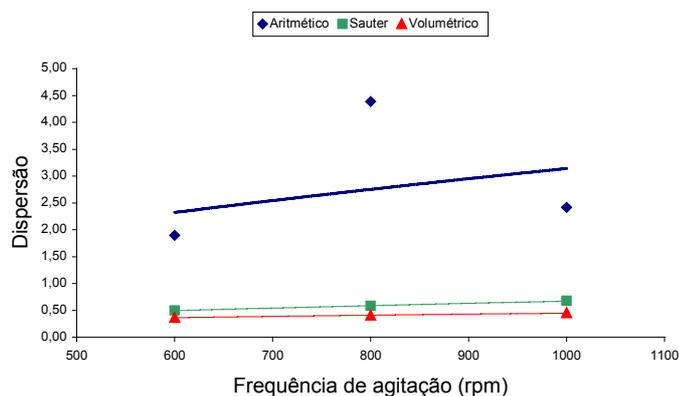


Figura 4.15 – Influência da agitação na dispersão de tamanho das partículas.

Tabela 4.6 – Diâmetro médio e dispersão das partículas em função da variação da frequência de agitação.

Frequência de agitação (rpm)	Diâmetro médio das partículas (mm)			Dispersão das partículas		
	d <sub>10</sub>	d <sub>32</sub>	d <sub>43</sub>	d <sub>10</sub>	d <sub>32</sub>	d <sub>43</sub>
600	0,25	0,53	0,65	1,89	0,49	0,36
800	0,11	0,42	0,53	4,38	0,58	0,40
1000	0,13	0,30	0,39	2,41	0,67	0,45

### 4.3.2 Grupo II

Para complementar o estudo da influência da agitação sobre o tamanho de partículas, foi realizado um segundo conjunto de experimentos. Onde a porcentagem de EPS utilizado, concentração de estabilizante e massa de iniciador foram diferentes do utilizado para o primeiro grupo. Conforme mostra a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros das reações com variação da frequência de agitação (II).

Volume da fase aquosa	490 mL		
Volume de monômero	200 mL		
Massa de EPS (5%)	9,51 g		
Massa de iniciador	0,708 g		
Concentração de estabilizante	1,08 g/L		
Frequência de agitação	600 rpm	800 rpm	1000 rpm

As Figuras 4.16 a 4.18 mostram a distribuição de tamanhos das partículas de poliestireno em função da frequência de agitação. Verificou-se um deslocamento do tamanho das partículas para o diâmetro de 0,710 mm com o aumento da frequência de agitação.

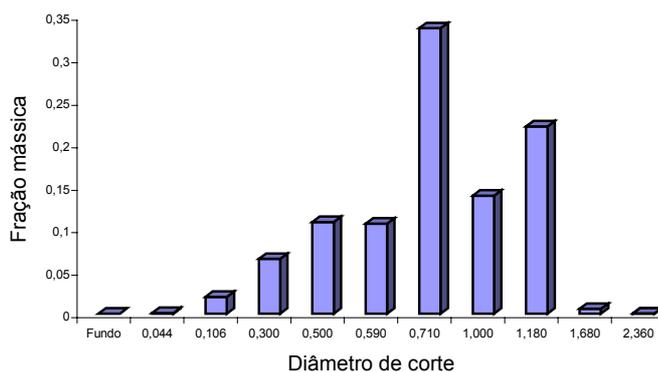


Figura 4.16 – Distribuição do tamanho das partículas para 600 rpm.

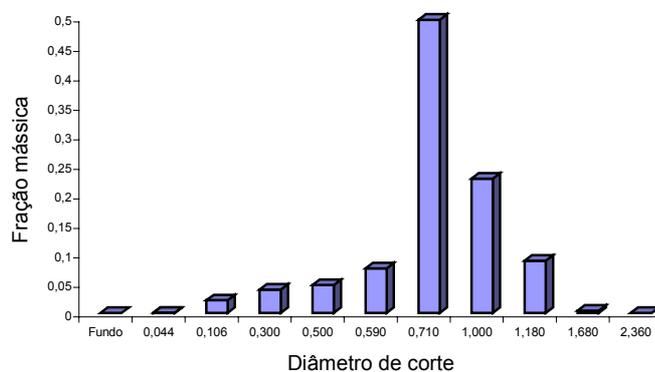


Figura 4.17 – Distribuição do tamanho das partículas para 800 rpm.

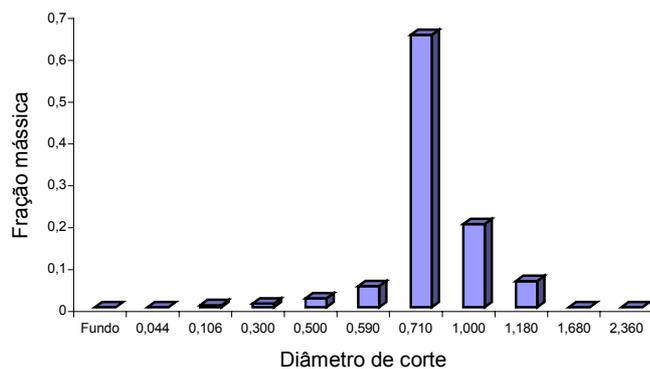


Figura 4.18 – Distribuição do tamanho das partículas para 1000 rpm.

A evolução do diâmetro médio e da dispersão com o aumento da agitação é mostrada, respectivamente, pelas Figuras 4.19 e 4.20. Com o aumento da frequência de agitação houve um aumento do diâmetro médio das partículas de polímero formadas e uma redução na dispersão de tamanhos. A Tabela 4.8 traz os resultados da variação do diâmetro médio e da dispersão de tamanhos em função do aumento da frequência de agitação.

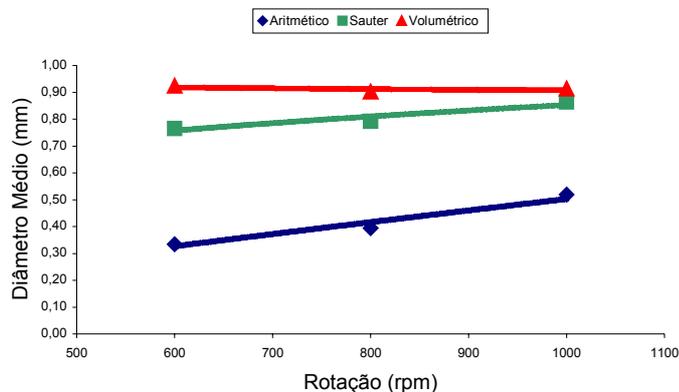


Figura 4.19 – Influência da agitação sobre o diâmetro médio das partículas.

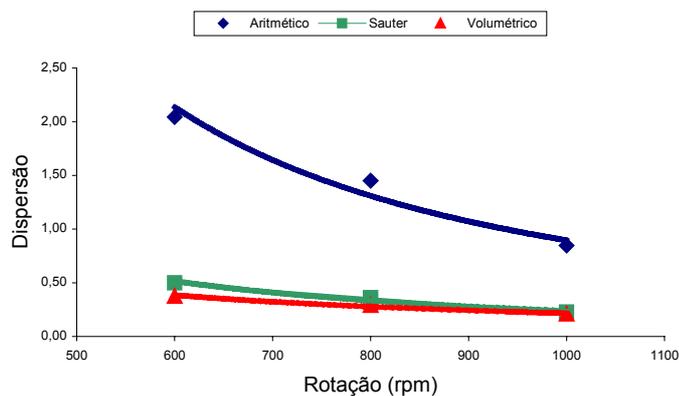


Figura 4.20 – Influência da agitação na dispersão de tamanho das partículas.

Tabela 4.8 – Diâmetro médio e dispersão das partículas em função da variação da frequência de agitação.

Frequência de agitação (rpm)	Diâmetro médio das partículas (mm)			Dispersão das partículas		
	d <sub>10</sub>	d <sub>32</sub>	d <sub>43</sub>	d <sub>10</sub>	d <sub>32</sub>	d <sub>43</sub>
600	0,33	0,77	0,92	2,04	0,50	0,38
800	0,39	0,79	0,90	1,45	0,36	0,29
1000	0,52	0,86	0,91	0,84	0,22	0,21

### 4.3.3 Conclusão

O aumento da agitação, em um sistema favorecido pela taxa de quebraamento, acarretou em redução no diâmetro médio das partículas, MAGGIORIS *et al.* (2000), MARMO *et al.* (1996), LANGNER *et al.* (1980), CHURCH e SHINNAR (1961), MACHADO *et al.* (2000), YUAN *et al.* (1991).

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.14 mostraram que houve uma redução no tamanho médio das partículas com o aumento da frequência de agitação. Já a Figura 4.15, juntamente com a Tabela 4.6, mostrou um aumento na dispersão de tamanhos para elevações na frequência de agitação.

O aumento da frequência de agitação fez com que as forças de turbulência aumentassem em relação às forças viscosas, favorecendo assim, uma elevação na taxa de quebraamento, ou seja, uma redução no tamanho médio das partículas. Porém, um aumento na taxa de quebraamento significou uma maior dispersão de tamanhos.

ALVAREZ *et al.* (1994) afirmou que a redução no tamanho de partículas com o acréscimo da frequência de agitação não é uma regra. Em sistemas dispersos, com *holdup* entre 0,1 e 0,6, acréscimos na agitação favoreceram a estabilidade e formação de pequenos tamanhos. Porém, em frações volumétricas da fase dispersa acima de 0,7 e uma concentração de agente estabilizante de 1 g/L, o efeito foi inverso.

Os resultados apresentados na Figura 4.14 e na Tabela 4.6 mostram que à medida que a frequência de agitação foi sendo aumentada, o diâmetro médio das partículas foi diminuindo. Porém, a Tabela 4.8 mostra um comportamento inverso, ou seja, o aumento da frequência de agitação acarretou um aumento no diâmetro das partículas, um comportamento parecido com o observado por ALVAREZ *et al.* (1994).

A explicação para tal ocorrência está na concentração de estabilizante. Com uma frequência de agitação de 600 rpm, a concentração de PVP (1,08 g/L) foi suficiente para que as forças de superfície se opusessem às forças viscosas, evitando a coalescência. O aumento da frequência de agitação acarretou um aumento das forças de turbulência, o que deveria resultar em um aumento da taxa de quebraamento. Porém, o aumento nas forças de turbulência, além de se opor às forças viscosas, fez com que a camada de estabilizante que recobria a gota monômero-polímero fosse desgastada pelos sucessivos choques entre estas.

Assim, as forças de superfície começaram a ser superadas pelas forças viscosas. Mesmo com o aumento da agitação, as forças de turbulência ainda não foram capazes de superar as forças viscosas a uma taxa maior do que estas superavam as forças de superfície, resultando em uma maior taxa de coalescência e conseqüente aumento do tamanho de partículas.

Através da análise das Figuras 4.11 a 4.13, verificou-se que aumentos na frequência de agitação, além de deslocar o tamanho das partículas para frações de tamanhos menores, produziram uma redução da bimodalidade. Observando a Figura 4.11, verificou-se que com uma agitação de 600 rpm houve a formação de duas modas entre os tamanhos de partícula de 0,710 mm e 0,500 mm, que foram reduzidas com o aumento da agitação, Figura 4.12, e desapareceram por completo quando a frequência de agitação foi de 1000 rpm, Figura 4.13.

Conforme MACHADO (2000), CHATZI e KIPARISSIDES (1994), SOVOVÁ e PROCHÁZKA (1981) e SOVOVÁ (1981), o aumento da frequência de agitação reduziu a tendência à formação de bimodalidade.

#### 4.4 Previsão do Tamanho Médio de Partículas

Neste trabalho optou-se por uma modelagem empírica para a obtenção do diâmetro médio das partículas de poliestireno. Foi escolhido o diâmetro médio de Sauter para esta modelagem, devido a grande quantidade de trabalhos existentes na literatura científica que usaram-no para a descrição da DTP. Quanto ao modelo, foi preferível trabalhar com a abordagem empírica ao invés da fenomenológica, pois os fenômenos que regem a distribuição de tamanhos, ainda não são bem compreendidos e são poucos os trabalhos que discutem a distribuição de tamanho de partículas (DTP), com a apresentação de uma validação experimental. Também foi decisivo, o fato de que o modelo fenomenológico necessita de um método numérico para resolução de seu conjunto de equações diferenciais, ou seja, há a necessidade de formulação de um *software* e a utilização de um computador para sua execução. Como a intenção era pela obtenção de uma equação de fácil resolução e manipulação, optou-se pela formulação do modelo empírico.

“Ao se relacionar, através de um modelo matemático, a variável resposta (dependente) com o conjunto das variáveis independentes, pode-se determinar então algum parâmetro, ou mesmo fazer previsão acerca do comportamento da variável dependente.” (BARROSO *et al.*, 1987).

O primeiro passo foi fazer um gráfico dos resultados obtidos, observar o comportamento destes e determinar uma curva de ajuste, Figuras 4.4, 4.9 e 4.14. Então, uma função potencial foi proposta para a representação de cada conjunto de dados. Observou-se a correlação para cada uma das curvas e verificou-se que esta função poderia ser uma boa representação para o modelo do tamanho de partículas. Em cada uma das figuras, à cima citadas, pode-se observar a equação e a correlação da curva para o diâmetro médio, obtidos através do cálculo da média superficial dos diâmetros ou diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ).

O erro quadrático é o somatório do quadrado da diferença entre os pontos experimentais (diâmetro médio) e os valores da variável dependente (a resposta do modelo), Equação (4.1). O método de regressão utilizado nada mais é que um método de otimização, onde a função erro quadrático é minimizada.

A função escolhida para a obtenção de um modelo foi a função potencial, representada na Equação (4.2). A regressão foi realizada em um *software* que já possuía a função de regressão (Gauss-Newton).

$$E^2 = (d - y)^2 \quad (4.1)$$

$$y = b_1 X_1^{b_2} + b_3 X_2^{b_4} + b_5 X_3^{b_6} \quad (4.2)$$

onde:

$E^2$  é o erro quadrático;

$d$  é ponto experimental (diâmetro médio);

$y$  é a variável dependente (resposta do modelo);

$X_1$  é a frequência de agitação, em rpm;

$X_2$  é a concentração de PVP, em g/L de água;

$X_3$  é a quantidade de EPS reciclado, em % mássica.

os índices de  $b_1$  até  $b_6$  são parâmetros da curva, os quais se deseja determinar para que a função erro quadrático tenha um valor mínimo.

#### 4.4.1 Previsão do Diâmetro Médio de Sauter

No *software* foi introduzida a função representada pela Equação (4.2) e foram dados os seguintes valores para as variáveis independentes ( $X$ ) e a dependente ( $y$ ), Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores de entrada no *software* de regressão.

Rotação, em rpm. $X_1$	Concentração de PVP, em g/L. $X_2$	Quantidade de EPS reciclado, em %. $X_3$	Diâmetro médio, em mm. $y$
600	1,08	5	0,76
600	1,51	5	0,55
600	2,14	5	0,37
600	2,14	10	0,45
600	2,14	15	0,53
800	2,14	15	0,41
1000	2,14	15	0,30

Para que o *software* realizasse a otimização, foi necessário dar um “chute” inicial para os valores dos parâmetros ( $b_{1...6}$ ), Tabela 4.10. Estes valores iniciais foram retirados das equações obtidas para cada conjunto de dados, Figuras 4.4 e 4.9, exceto para  $b_1$  e  $b_2$ , onde foi dado um valor aleatório.

Tabela 4.10 – Valores iniciais dos parâmetros

$b_1$	0,50
$b_2$	1,00
$b_3$	0,83
$b_4$	-1,06
$b_5$	0,21
$b_6$	0,33

Como resultado da otimização, o software deu os seguintes valores para os parâmetros da equação, Tabela 4.11. Com um erro quadrático ( $E^2$ ) em torno de  $10^{-6}$ . Obtendo como modelo para a previsão do diâmetro médio ( $d_{32}$ ) das partículas de poliestireno a Equação (4.3)

Tabela 4.11 – Saída do *software*

$b_1$	-0,0003
$b_2$	1,0976
$b_3$	1,0298
$b_4$	-0,7662
$b_5$	0,0282
$b_6$	0,8369

$$d_{32} = -0,0003[RPM]^{1,0976} + 1,0298[PVP]^{-0,7662} + 0,0282[EPS]^{0,8369} \quad (4.3)$$

Válida para:

$$600 \text{ rpm} \leq [RPM] \leq 1000 \text{ rpm}$$

$$1,84 \text{ g/L} \leq [PVP] \leq 2,14 \text{ g/L}$$

$$5 \% \leq [EPS] \leq 15 \%$$

A Equação (4.3) mostra que o diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ) sofre uma maior influência por parte da concentração de estabilizante usado do que dos demais parâmetros, relação esta, inversamente proporcional à concentração de PVP. A porcentagem de polímero adicionado (EPS) apresenta uma relação direta com o diâmetro das partículas. O tamanho das partículas de polímero formadas apresenta uma pequena, porém inversa, variação em relação à frequência de agitação. A Tabela 4.12 traz uma comparação entre os dados experimentais e a resposta do modelo proposto.

Tabela 4.12 – Comparação entre dados experimentais e o modelo proposto para o diâmetro médio.

Rotação, em rpm. [RPM]	Concentração de PVP, em g/L. [PVP]	Quantidade de EPS reciclado, em %. [EPS]	Diâmetro médio, em mm.	
			Experimental	Modelo
800	2,14	5	0,26	0,22
800	1,84	10	0,31	0,37
1000	2,14	10	0,20	0,18

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.12, comparação entre o diâmetro médio experimental e o calculado pelo modelo proposto, verificou-se que a Equação (4.3) representa com boa confiabilidade os pontos experimentais.

#### 4.5 Comparação entre as Reações em Semi-suspensão e as Reações com Adição de EPS

Para esta parte do capítulo foram realizadas três reações, uma em suspensão com reciclagem de 10% de EPS, outra sem adição de EPS e, por último, uma em semi-suspensão. Para esta o tempo de pré-polimerização foi de 19 minutos, equivalendo a uma conversão de 10%, e quando a suspensão foi estabelecida a reação prosseguiu até que um tempo total de seis horas fosse completado. A Tabela 4.13 mostra os parâmetros utilizados para as reações. As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 mostram a distribuição de tamanho das partículas para as reações de reciclagem, em semi-suspensão e sem reciclagem, respectivamente.

Tabela 4.13 – Parâmetros das reações em suspensão e semi-suspensão

Parâmetros	Reação em suspensão com reciclagem de EPS	Reação em semi-suspensão	Reação em suspensão sem reciclagem
Frequência de agitação	600 rpm	600 rpm	600 rpm
Temperatura	90 °C	90 °C	90 °C
Volume de água	490 mL	490 mL	490 mL
Volume de estireno	189 mL	210 mL	210 mL
Tempo de pré-polimerização	-	19 min	-
Tempo de suspensão	360 min	341 min	360 min
Massa de iniciador	0,671 g	0,746 g	0,746 g
Massa de EPS reciclado	19,02 g	-	-

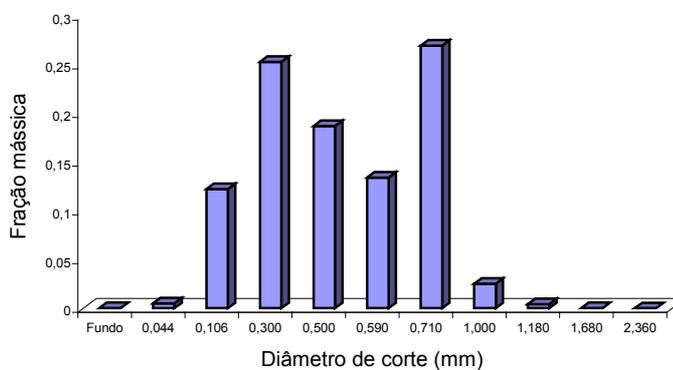


Figura 4.21 – Distribuição de tamanho das partículas para reação de reciclagem.

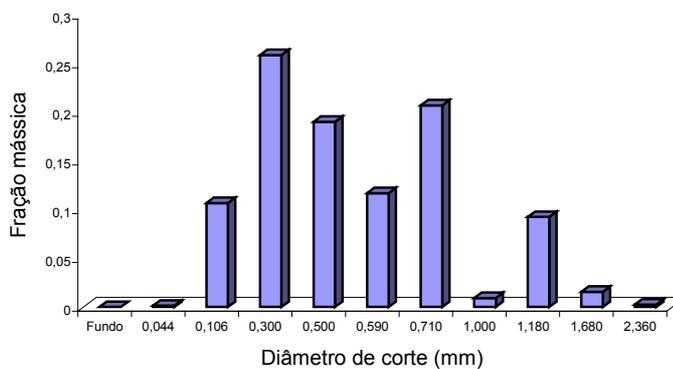


Figura 4.22 – Distribuição do tamanho das partículas para reação em semi-suspensão.

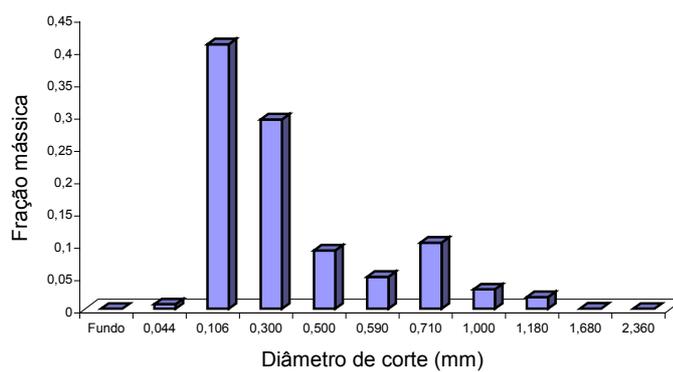


Figura 4.23 – Distribuição do tamanho das partículas para a reação em suspensão.

Tabela 4.14 – Diâmetro médio e dispersão das reações.

Tipo de Reação	Diâmetro médio de Sauter (mm)	Dispersão
Reação com reciclagem	0,45	0,59
Reação em semi-suspensão	0,49	0,84
Reação em suspensão	0,31	0,97

A Figura 4.21 mostra que a adição de uma fração de polímero à reação de polimerização em suspensão reduziu o espalhamento de tamanho das partículas, quando comparado com a reação em semi-suspensão, Figura 4.22, e a reação em suspensão comum, Figura 4.23. Fato este, que é comprovado pela Tabela 4.14. A reação em suspensão comum apresentou uma dispersão de 0,97, um valor próximo ao alcançado pela reação em semi-suspensão (0,84), porém bastante distante do 0,59 da reação onde houve a adição de 10% de EPS.

Os valores dos diâmetros médios apresentados mostraram uma equivalência entre as reações de polimerização com a adição de polímero e a em semi-suspensão. Esta pequena diferença foi devido a uma pequena fração de partículas, da reação em semi-suspensão, formada no diâmetro de 1,180 mm, Figura 4.22. Já o diâmetro médio da reação em suspensão comum mostrou ser bastante inferior aos dois primeiros.

O aumento da viscosidade da fase dispersa, seja pela adição de polímero ou através de uma pré-polimerização, criou uma força viscosa que se opôs às forças turbulentas, o que reduziu a taxa de quebraimento, ao mesmo tempo em que aumentou a coalescência através da drenagem do filme protetor existente entre as partículas, por isso o aumento do tamanho das partículas. Como este aumento da viscosidade da fase dispersa reduziu o tempo em que as gotas/partículas ficaram sob a ação da turbulência do meio, o número destas que seriam quebradas foi minimizado, reduzindo assim a dispersão de tamanhos.

A diferença encontrada para a dispersão entre as reações com adição de polímero e a em semi-suspensão, provavelmente esteja ligada ao momento em que a suspensão foi estabelecida. Ao adicionar água o *holdup* do sistema que era 1 (um) começou a ser reduzido, neste momento as gotas foram submetidas a uma grande força de cisalhamento, o que acabou quebrando as gotas em tamanhos bem diferentes.

#### 4.6 Cinética da Polimerização em Suspensão

A cinética da reação de polimerização em suspensão foi considerada semelhante a da polimerização em massa, onde cada gota de monômero se comportou como um mini-reator em massa e o comportamento global do reator foi o somatório do comportamento de cada gotícula, BILLMEYER (1984), MANO (1985), BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), TAKAMATSU *et al.* (1988), KIM e CHOI (1988), KALFAS e RAY (1993a), MACHADO e BOLZAN (1998) e DOWDING e VINCENT (2000). Implicitamente esta afirmação admitiu que o tamanho das partículas, tipo e concentração de estabilizante não deviam influenciar na cinética da reação, no caso de homopolimerizações, ou seja, a reação de polimerização em suspensão do estireno devia possuir a mesma cinética de uma reação em massa.

Baseando-se nesta afirmação foram realizadas reações de polimerização em massa com duas concentrações diferentes de iniciador, 3,55 e 5 g/L, para verificar a influência da adição de polímero sobre a cinética da reação. A Tabela 4.15 mostra a porcentagem de material adicionado e a concentração de iniciador para cada reação.

Tabela 4.15 – Parâmetros das reações de reciclagem

	Porcentagem de EPS	Concentração de BPO (g/L)
Reação 1	0	3,55
Reação 2	5	3,55
Reação 3	10	3,55
Reação 4	0	5
Reação 5	10	5

Os resultados para as curvas de conversão com uma concentração de iniciador de 3,55g/L são mostrados na Figura 4.24. Observando esta, verificou-se que o aumento da adição de polímero (EPS) na reação de polimerização, causou uma aceleração da cinética para valores de conversão acima de 30-40% e que o tempo para atingir uma conversão próxima de 100% foi reduzido, em relação à reação sem adição de polímero. A Figura 4.25,

que mostra a conversão para 5g/L de iniciador, também mostrou a mesma tendência.

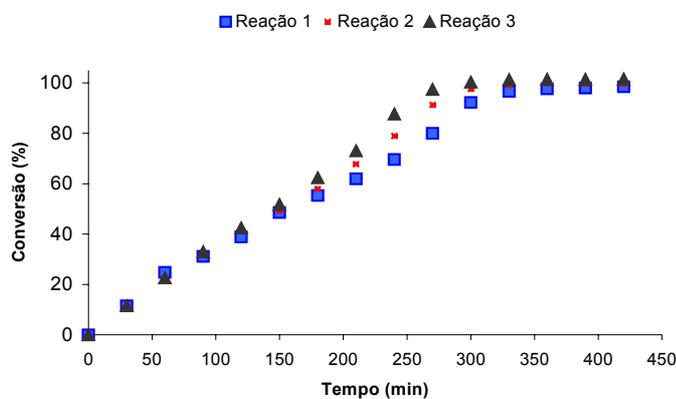


Figura 4.24 – Conversão para 3,55g/L de iniciador.

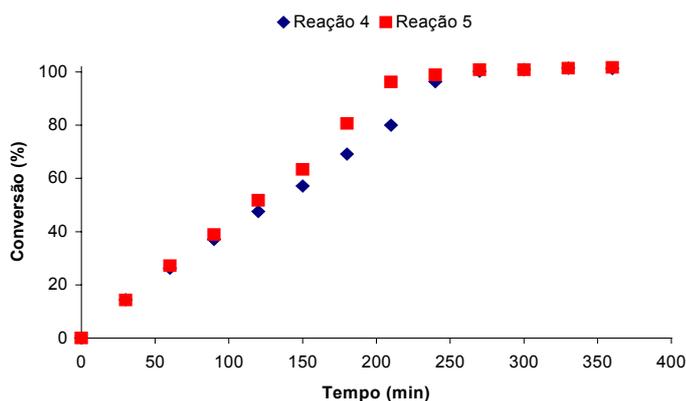


Figura 4.25– Conversão para 5g/L de iniciador.

Para verificar a evolução de temperatura durante as reações de polimerização, termômetros foram acoplados às ampolas. A Figura 4.26 e a Figura 4.27 mostram, respectivamente, os resultados obtidos para uma concentração de 3,55g/L e 5g/L de iniciador. Analisando a Figura 4.26 notou-se a presença de dois picos de temperatura para cada reação. O primeiro pico, que correspondia e coincidia tanto para a Reação 1 (sem EPS) quanto para a Reação 3 (10% de EPS), em 60 minutos de reação, um segundo pico pertencente à Reação 1 que ocorreu em 255 minutos e o segundo pico para a Reação 2 em 225 minutos. Observando, na Figura 4.24, as conversões das reações correspondentes aos

tempos em que ocorreram o segundo e o terceiro pico de temperatura na Figura 4.26, verificou-se que tanto para a Reação 1 quanto para a Reação 3 estes picos ocorreram quando a conversão atingiu um valor de 80%, aproximadamente.

Comportamento semelhante apresentou a Reação 4 (sem EPS) e a Reação 5 (10% de EPS), quanto aos picos de temperatura detectados, Figura 4.27, nesta também ocorreram dois picos para cada reação. O primeiro pico ocorreu em 14 minutos de reação e foi verificado tanto para a Reação 4 quanto para a Reação 5. O segundo pico, pertencente à Reação 4, ocorreu em 216 minutos e, novamente, correspondia a um valor de conversão de 80%. A Reação 5 apresentou um pico de temperatura com 196 minutos de reação, Figura 4.27, e este ocorreu, também, quando a conversão atingiu um valor aproximado de 80%, Figura 4.25.

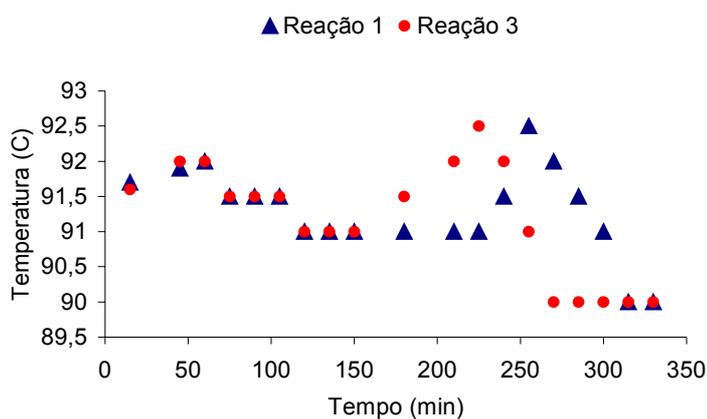


Figura 4.26 – Curva de temperatura para 3,55g/L de iniciador.

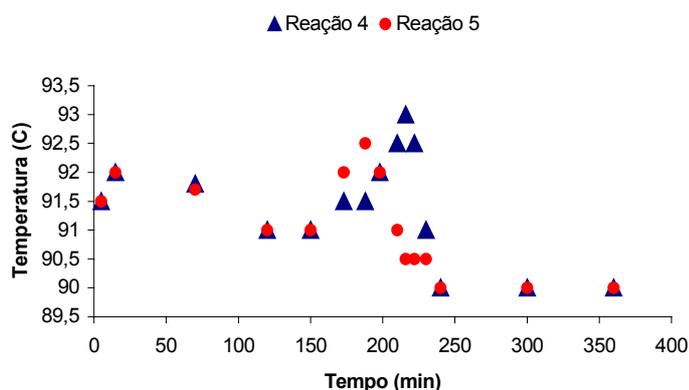


Figura 4.27 – Curva de temperatura para 5g/L de iniciador.

A análise dos resultados apresentados pelas figuras anteriores mostrou que a adição de polímero à reação de polimerização causou uma sensível alteração na cinética. Ou seja, quando comparada a curva de polimerização do estireno à curva de polimerização com adição de EPS, verificou-se que houve uma aceleração da conversão para esta em relação a primeira, para valores de conversão acima de 40%, aproximadamente, exatamente durante o efeito gel.

A adição de polímero (EPS) à reação de polimerização do estireno 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, o que segundo HUANG e LEE (1989) pode aumentar repentinamente a temperatura do meio reacional. Como já era esperado, quando a etapa de terminação da reação foi controlada pela difusão translacional, a presença das cadeias do polímero adicionado fez com que houvesse um maior pronunciamento do efeito gel, ou seja, houve uma redução no tempo de duração do efeito gel, porém, este ocorreu com uma intensidade maior. Este fato foi comprovado pelas curvas de temperatura das reações, onde os dois picos finais foram relativos ao efeito gel. Observou-se que houve uma antecipação do pico de temperatura relativo ao efeito gel para a reação onde o polímero foi adicionado inicialmente.

O primeiro pico de temperatura aconteceu instantaneamente ao colocar as ampolas no banho. Este pico corresponde ao início da reação, onde aconteceu a decomposição do iniciador, liberando uma grande quantidade de radicais livres e, conseqüentemente, deu início a formação de cadeias poliméricas. Como a reação de polimerização é exotérmica, a temperatura do meio reacional se elevou.

Verificou-se que a adição de polímero à reação de polimerização não alterou o tempo de acontecimento do primeiro pico de temperatura. Isto é explicado pelo fato de que no início a etapa de terminação foi controlada pela difusão segmental e reação química. Não havendo assim um aumento significativo da viscosidade do meio, ou seja, todo o calor envolvido nesta etapa devia-se a reação química, uma vez que não houve limite de difusão translacional.

Após as polimerizações, a última amostra de cada reação realizada, com uma concentração de iniciador de 3,55g/L, foi utilizada para a análise de peso molecular. A Tabela 4.16 mostra os resultados encontrados.

Tabela 4.16 – Peso molecular para 3,55g/L de iniciador.

	Reação 1	Reação 2	Reação 3	Reciclado
Peso molecular	253.418	247.647	247.561	200.791

Para a adição de poliestireno expandido à reação, optou-se por um polímero que possuía peso molecular próximo ao polímero formado pela reação sem reciclagem. A princípio, era desejo avaliar a influência sobre o peso molecular do polímero formado através da reciclagem de um polímero de mesmo peso molecular. O peso molecular foi calculado através de técnica viscosimétrica, segundo LUCAS *et al.* (2001).

A adição de poliestireno expandido reduziu o tempo em que a reação ficou sobre influência do efeito gel, então, era de se esperar uma redução no peso molecular do polímero formado, o que não ocorreu. Por outro lado esta adição de polímero aumentou a viscosidade do meio reacional, o que tornou ainda mais pronunciado o efeito gel, e por sua vez, deveria aumentar o peso molecular do polímero formado. Assim, a combinação entre o maior pronunciamento do efeito gel e a redução do tempo de ocorrência deste, fez com que não houvesse alteração no peso molecular do polímero formado.

## 5 CONCLUSÃO

O poliestireno é um dos termoplásticos mais consumidos mundialmente e sua demanda está crescendo a uma taxa anual de 4,5%. Tudo isto devido a sua facilidade de processamento e seu preço mais baixo em relação ao ABS e o PET. No Brasil, o poliestireno representa 9% do consumo total de termoplástico, onde 33% deste é utilizado no processamento de embalagens e descartáveis. Os plásticos em geral têm atraído a atenção por serem materiais descartáveis e de grande emprego, principalmente na indústria de embalagens, o que os caracteriza como grandes poluidores.

A disposição pós-consumo destes materiais poliméricos é um grande problema, o qual vem aumentando cada vez mais com o crescimento da demanda. Os problemas gerados são inúmeros e começa já na coleta, indo até a disposição final. O problema não é só a quantidade de rejeito, mas também para onde este vai. No Brasil a preocupação com a escassez de matéria-prima ainda não está bem enraizada, o que reflete nos baixos índices de reciclagem.

A grande maioria dos métodos de reciclagem avançada, ao mesmo tempo em que obtém o monômero, também produz substâncias de menor interesse e até mesmo indesejáveis. Assim, a reciclagem através da adição do polímero à reação de polimerização mostra ser uma ótima saída, uma vez que reduz os gastos com matéria-prima, energia e auxilia na distribuição do tamanho de partículas.

Quando a viscosidade da fase contínua é aumentada, as partículas formadas deslocam-se para tamanhos menores devido à redução da taxa de coalescência, pois há um decréscimo da frequência de colisão. Como a taxa de coalescência é reduzida, as gotas permanecem durante um maior tempo sob o efeito da taxa de quebraamento, o que explica o aumento na dispersão de tamanhos.

Uma maior adição de poliestireno à reação de polimerização do estireno em suspensão aumenta a viscosidade da fase dispersa, o que resulta em um favorecimento da taxa de coalescência e conseqüente aumento do tamanho das partículas, pois a energia necessária para promover o quebraamento e dispersão das partículas a diâmetros menores,

deve ser grande o bastante para vencer as forças viscosas. Logo, quanto maior a massa de EPS adicionado à reação, menor será o tempo em que as gotas de polímero ficaram a mercê da taxa de quebração, minimizando o número de gotas que quebrariam, reduzindo então a dispersão de tamanhos.

O mecanismo de quebração é um balanço entre as forças turbulentas e as forças de superfície. O aumento da frequência de agitação faz com que as forças de turbulência aumentem em relação às forças viscosas, favorecendo assim, uma elevação na taxa de quebração, ou seja, uma redução no tamanho médio das partículas. Porém, um aumento na taxa de quebração significa uma maior dispersão de tamanhos.

Contudo, se a reação não estiver bem estabilizada, o aumento das forças de turbulência, através do aumento da frequência de agitação, além de se opor às forças viscosas, faz com que a camada de estabilizante que recobre a gota monômero-polímero seja desgastada pelos sucessivos choques entre estas. O que resulta em uma superação das forças de superfície pelas forças viscosas. Mesmo com o aumento da agitação, as forças de turbulência ainda não são capazes de superar as forças viscosas a uma taxa maior do que estas superam as forças de superfície, resultando em uma maior taxa de coalescência e conseqüente aumento do tamanho de partículas.

O modelo empírico obtido para a previsão do diâmetro médio das partículas de poliestireno, oriundas de uma reação em suspensão com adição de EPS, é específico quanto aos fatores geométricos do sistema e alguns parâmetros operacionais. A concordância entre o modelo e os dados experimentais mostra que a previsão do diâmetro médio, através de uma função potencial, é uma boa forma de representar a curva de evolução de tamanho.

Os resultados obtidos mostram que a adição de poliestireno expandido à reação de polimerização do estireno em suspensão fornece um melhor controle da distribuição de tamanho das partículas e causa uma redução no tempo de batelada, na quantidade de iniciador e de monômero necessários. O que se reflete consideravelmente sobre fatores econômicos, além de promover a reciclagem do EPS de uma forma sem que haja maiores implicações ambientais.

O peso molecular, devido a combinação entre a redução do tempo de duração do efeito gel e seu maior pronunciamento, permaneceu inalterado, ou seja, a adição de polímero com peso molecular próximo ao peso molecular do polímero que se deseja obter,

não causa significativa alteração.

Para trabalhos futuros sugere-se a otimização deste processo de reciclagem, o estudo logístico para o transporte do EPS e o desenvolvimento de uma técnica capaz de aumentar a densidade do polímero para realizar seu transporte.