

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

LINDOMAR PINTO

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E DA GEOMETRIA DO
REATOR SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA
DE UMA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

Florianópolis

2006

LINDOMAR PINTO

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E DA GEOMETRIA DO
REATOR SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA
DE UMA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química
Para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química
Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Pós-Graduação em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis

2006

Aos meus pais, eternos guerreiros,
que tiveram suas armaduras
forjadas na lida da lavoura e das
minas de carvão e seus corações
abrandados pelo sofrimento e
discriminação. Souberam superar
as dificuldades com inteligência
e transmitir este legado a seus
onze filhos.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários.

Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP/EQA/UFSC), pelo suporte físico.

Ao professor Pedro Henrique Hermes de Araújo pela orientação e colaboração, pelo envolvimento e serenidade na busca das melhores decisões para o bom andamento da pesquisa.

Ao professor Ricardo Antonio Francisco Machado, pela oportunidade oferecida, para o ingresso neste programa de pós-graduação.

Ao amigo Reinaldo Feliponi Marcola, que sempre encontrou um tempo para discutir idéias e espaço para acolher o amigo.

Ao amigo Júlio Scussel pelas caronas Criciúma/Floripa/Criciúma, nos finais de semana.

Aos meus garotos, Yan e Yuri, que souberam entender que a minha ausência era necessária para um bem maior.

A minha esposa que sempre apoiou e incentivou o meu desenvolvimento incondicionalmente.

Aos meus pais, Abel Prazildo Pinto e Olívia Beloli Pinto, e familiares que sempre me fornecem força e balizamento, através de seus elogios, críticas e atitudes.

Aos demais colegas do LCP, pela receptividade e colaboração na solução de problemas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 INTRODUÇÃO	01
1.2 OBJETIVOS	04
1.3 DIVISÃO DO TEXTO	04
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	05
2.2 COALESCENCIA E ROMPIMENTO	12
2.3 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	18
2.3.1 MODELOS MATEMÁTICOS	18
2.3.2 CONTROLE DA DTP	22
2.3.3 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA DTP	24
2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	26
2.4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL	27
2.4.2 CÁLCULO DOS EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÕES	29
CAPÍTULO 3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	30
3.2 DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	31
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
3.4 CÁLCULOS EXPERIMENTAIS	35
3.5 PENEIRAMENTO	36
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS	39
4.1 PENEIRAMENTO	39
4.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	40
4.2.1 DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER	40
4.2.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS	42
4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	52
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	55
5.1 CONCLUSÕES	55
5.2 SUGESTÕES	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXO	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Polimerização em Suspensão.....	06
Figura 2.2 - Cinéticas de coalescência e rompimento das partículas em função da conversão durante uma polimerização em suspensão	10
Figura 2.3 - Esquema das cinéticas de coalescência e rompimento atuando sob as partículas de polímero ao longo da reação	12
Figura 2.4 - Esquema do mecanismo de rompimento de partículas.....	13
Figura 2.5 - Esquema do mecanismo de coalescência de partículas	15
Figura 3.1 - Reator encamisado utilizado para as reações de polimerização em suspensão	32
Figura 3.2 (a) - Banho de aquecimento da água de circulação.....	33
Figura 3.2 (b) - Sistema reacional completo	33
Figura 3.3 (a) - Agitador e (b) - Agitador utilizado nos experimentos	33
Figura 3.3 (b) - Hélice do Agitador utilizado nos experimentos.....	33
Figura 3.4(a) e (b) - Agitador de peneiras utilizado nos experimentos.....	34
Figura 3.5 (a) e (b) - Peneira e polímero obtido em uma das reações.....	34
Figura 4.1 - Comparação entre os diâmetros médios de Sauter calculados pelo modelo e os diâmetros médios de Sauter baseados nos resultados experimentais.....	41
Figura 4.2 (a) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 01.....	43
Figura 4.2 (b) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 02.....	44
Figura 4.2 (c) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 03.....	44
Figura 4.2 (d) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 04.....	45
Figura 4.2 (e) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 05.....	45
Figura 4.2 (f) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 06.....	46
Figura 4.2 (g) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 07.....	46

Figura 4.2 (h) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 08.....	47
Figura 4.2 (i) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 09.....	47
Figura 4.2 (j) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 10.....	48
Figura 4.2 (k) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 11.....	48
Figura 4.2 (l) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 12.....	49
Figura 4.2 (m) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 13.....	49
Figura 4.2 (n) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 14.....	50
Figura 4.2 (o) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 15.....	50
Figura 4.2 (p) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 16.....	51
Figura 4.2 (q) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 17.....	51
Figura 4.2 (r) - Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 18.....	52
Figura 4.3 – Efeito da velocidade de agitação sobre a DTP das reações Exph-18 (750 rpm), Exph-10 (920 rpm) e Exph-09 (580 rpm).....	52
Figura 4.4 – Efeito da distância do agitador ao fundo do reator sobre a DTP das reações Exph-18 (50 mm), Exph-12 (66 mm) e Exph-11 (33 mm).....	53
Figura 4.5 - Efeito do holdup sobre a DTP das reações Exph-18 (30 %), Exph-14 (46,8%) e Exph-13 (13,2 %).....	54
Figura A.1 – Ângulo (θ) de inclinação das pás da hélice em relação a horizontal	61
Figura A.2 – Comparação entre as reações do estudo do ângulo com o modelo e com reações do ponto central	63

LISTA DE TABELAS

ERRO! NENHUMA ENTRADA DE ÍNDICE DE FIGURAS FOI ENCONTRADA.

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área superficial por unidade de volume (m^2/m^3)
b^k	Número total de experimentos
c	Constante de proporcionalidade
C_b	Concentração de dispersante na fase aquosa
C_i	Concentração de íons
C_s	Concentração de dispersante adsorvido
C_s'	Concentração de dispersante de saturação
D	Constante dielétrica do meio
d_i	Diâmetro das partículas
D_I	Diâmetro do agitador
D_{32}	Diâmetro médio de Sauter
e	Carga fundamental
E_{max}	Máximo campo de energia potencial
I	Força iônica
k	Constante de Boltzmann
k_c	Constante da taxa de coalescência
K^{-1}	Espessura da camada dielétrica
m_s	Massa da maior partícula estável
NA	Número de Avogadro
N_I	Velocidade do agitador
n_i	Número de partículas
r_i e r_j	raios das partículas que estão interagindo
T	Temperatura do sistema

V_{ATR}	Força de atração de Van der Waals
V_T	Diferença entre as forças de Van der Waals e de repulsão elétrica.
y	Efeito ou média dos efeitos individuais
W	Inverso da razão de estabilidade
z_i	Valência dos íons
$\beta(\xi, \mu)$	Probabilidade de geração de partícula de massa ξ a partir da quebra de partículas de massa normalizada μ
$\gamma(\xi)$	Probabilidade de quebra
ϵ_0	Constante de permissividade no vácuo
λ	Frequência de vórtices
μ	Massa normalizada da partícula
ξ	Massa da partícula
ρ	Densidade
σ	Desvio padrão da distribuição normal
σ_i	Tensão interfacial
σ_k	Tensão interfacial da superfície saturada
σ_o	Tensão interfacial sem agente de suspensão
ϕ	Fração volumétrica da fase dispersa

RESUMO

Para a polimerização em suspensão, o conhecimento das condições de mistura no reator é um fator crítico, pois a distribuição de tamanhos das partículas (DTP) produzidas em suspensão está diretamente relacionada à fluidodinâmica no reator. Segundo Vivaldo-Lima *et al.* (1997), a mais importante tarefa na operação prática de polimerização em suspensão é o controle da DTP final, particularmente nos casos de poliestireno expansível (EPS), onde as próprias partículas produzidas ao longo do processo são o produto final. Portanto, o estudo da influência da geometria do reator e das condições de mistura durante a polimerização em suspensão em condições de operação similares a utilizada na indústria sobre a DTP é extremamente relevante para um melhor controle sobre o processo. Há poucas referências na literatura sobre a modelagem da evolução da DTP em tal sistema de polimerização, bem como estudos experimentais sistemáticos que correlacionem as variáveis de operação com a distribuição de tamanhos de partículas (DTP) de uma polimerização em suspensão, especialmente sob condições próximas às industriais com alto “holdup” (fração volumétrica de monômero em relação ao volume total do meio reacional).

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental sobre o efeito das variáveis operacionais, velocidade de agitação, posição do impelidor e a razão do volume de monômero/volume do meio reacional (“*holdup*”) sobre a Distribuição de Tamanhos de Partícula (DTP) final obtida pela polimerização de estireno em suspensão. Os dados experimentais mostraram que o “*holdup*” apresenta um efeito significativo sobre a DTP e que a diminuição deste, leva a obtenção de tamanhos de partículas maiores. A velocidade de agitação e a altura do impelidor em relação ao fundo do reator não apresentam efeitos tão significativos. Porém, ao aumentar estas duas variáveis há uma clara tendência no deslocamento da DTP para partículas menores. Através do

tratamento estatístico dos dados experimentais, comprovou-se os efeitos de cada variável sobre o diâmetro médio de Sauter. Os modelos estatísticos obtidos para cada faixa de tamanho e para o diâmetro médio de Sauter também apresentaram uma boa reprodutibilidade em relação aos dados experimentais.

ABSTRACT

In a suspension polymerization, the knowledge of the mixing effects in the reactor is a critical point, as the particle size distribution (PSD) produced by suspension polymerization is related to the fluid dynamics of the reactor. According to Vivaldo-Lima *et al.* (1997), the most important issue in the practical operation of a suspension polymerization is the control of the final PSD. This is particularly important in the case of the expandable polystyrene (EPS), where the particles produced during the suspension are the final product. Therefore, the study of the effect of the reactor geometry and mixing conditions during a suspension polymerization with similar operation conditions to those employed in industry over the PSD is extremely important to improve the process control. There are few references in the literature about the PSD modeling in such polymerization systems, as well as systematic studies that correlate operational conditions with the particle size distribution (PSD) of a suspension polymerization, especially under conditions close to those found in industry as high holdup (volume fraction of monomer related to the total volume of the reaction medium).

In this work, an experimental study about the effect of operational variables (stirrer speed, impeller position, holdup) over the final Particle Size Distribution (PSD) obtained by styrene suspension polymerization is carried out. Experimental data showed a significant effect of holdup over the PSD and that the decrease of holdup led to an increase in the particle size. Stirrer speed and impeller position did not present such significant effect. Nevertheless, it was observed a tendency of the PSD toward lower sizes when increasing these two variables. The effects of each variable over the average diameter of Sauter was verified through the statistical analysis of experimental data. The statistical models obtained for each size range and for the average diameter of Sauter also presented a good reproducibility in relation to experimental data.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Muitos processos químicos são baseados em reações químicas que ocorrem em tanques agitados. Frequentemente, estes são processos que envolvem ao menos duas fases, sólido-líquido, líquido-líquido ou gás-líquido. Processos que caem nestas categorias são, por exemplo, cristalização e polimerização em emulsão ou suspensão. Nestes processos a distribuição de tamanhos de partícula (DTP), e a transferência de calor e massa frequentemente afetam a qualidade do produto.

No caso da polimerização em suspensão, o conhecimento das condições de mistura no reator é um fator crítico, pois a distribuição de tamanhos das partículas (DTP) produzidas em suspensão está diretamente relacionada às condições de mistura. A taxa de agitação na suspensão é um fator determinante para a distribuição do tamanho das partículas produzidas, já que é a principal causa da dispersão da fase orgânica na aquosa. A fase monomérica é sujeita as flutuações turbulentas de pressão ou forças de cisalhamento viscosas, que forçam o seu quebraamento em pequenas gotas, que assumem uma forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas colidem com alta frequência e algumas das colisões resultam em coalescência imediata. Caso não ocorra reação, um equilíbrio dinâmico é atingido após um determinado tempo, levando a um tamanho médio de gotas estacionário (Pacek *et al.*, 1999). As gotas individuais não permaneceriam com o mesmo tamanho, mas ficariam sob uma cinética contínua de quebraamento e coalescência. Mas isto não chega a ocorrer em um sistema de polimerização em suspensão, pois a reação se completa antes que estas gotas/partículas cheguem ao equilíbrio. Além disso, as cinéticas de coalescência e quebraamento são alteradas ao longo da reação, conforme são modificadas as características reológicas das partículas à medida que a conversão avança (Polacco *et al.*, 1999).

Quando o polímero é completamente miscível com o seu monômero (como, por exemplo, o estireno), observa-se um grande aumento da viscosidade da fase dispersa com a evolução da conversão, até que sejam alcançadas as características de uma

partícula sólida. Há um estado intermediário crítico, caracterizado pelo efeito gel, em que as partículas se tornam pegajosas e tendem a se aglomerar. A aglomeração durante esta fase pode ser inibida pela ação do estabilizante, mas também pode ser minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua e pela rápida polimerização durante este estágio (Vivaldo-Lima *et al.*, 1997).

Os agentes estabilizantes primeiramente evitam a coalescência das gotas monoméricas e depois, estabilizam as partículas de polímero, cuja tendência para se aglomerar se torna crítica na fase de efeito gel pronunciado. Se não houver uma adequada estabilização das partículas poliméricas durante o estágio viscoso pode haver a perda da suspensão devido a um processo de coalescência desastroso. Além da adição do estabilizante, é fundamental para a determinação do tamanho final das partículas o tipo, a posição e a razão entre o diâmetro do agitador e o vaso de polimerização e a frequência de agitação (Yuan *et al.*, 1991). 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 que os fatores remanescentes para o controle da distribuição do tamanho das partículas são a intensidade de agitação, tipo e concentração de estabilizante, e o “*holdup*” do meio reacional (este último também está fortemente ligado com a produtividade). A faixa de diâmetro das partículas do polímero em suspensão está normalmente entre 10 μm e 5 mm. Ou seja, é extremamente ampla, e o tamanho exato depende do tipo de monômero, do “*holdup*”, da evolução da viscosidade da fase dispersa com o avanço da conversão, do tipo e da concentração do estabilizante, das condições de agitação e da geometria do reator.

As partículas de polímero produzidas em uma polimerização em suspensão estão sujeitas continuamente as cinéticas de coalescência e quebra das partículas. Por sua vez, estas cinéticas são ditadas em grande medida pelas condições de escoamento de fluido no reator e pela ação dos redemoinhos gerados pela ação do agitador. Neste último caso fica evidente que o turbilhonamento gerado pelo agitador é maior na zona ao redor deste, o que faz com que as taxas de quebra das partículas se dê preferencialmente nesta zona. No entanto, junto às paredes do reator a velocidade do fluido é menor, o que aumenta o tempo de contato entre as partículas e conseqüentemente a eficiência da coalescência, mas diminui-se a taxa de choques entre as partículas. Portanto, para o cálculo da DTP não se pode tratar o reator de maneira uniforme, já que as condições de

mistura no reator não são homogêneas. Ao mesmo tempo, a agitação também apresenta efeitos conflitantes, pois o aumento da agitação aumenta a mistura, a transferência de calor e a frequência de quebra das partículas, mas também aumenta a frequência de colisões entre as partículas e a energia de cada colisão, causando aumento da coalescência (Zubitur & Asua, 2001). Portanto, o efeito da agitação sobre as cinéticas de coalescência e quebra das partículas deve ser adequadamente estudado. Para isto deve-se conhecer como se dá o escoamento dentro do reator tanque agitado e de que forma ele afeta a DTP final.

Há poucas referências na literatura sobre o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de descrever de forma apropriada a evolução das curvas de distribuição de tamanhos ao longo da reação (Maggioris *et al.*, 2000; Alvarez *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 1999; Machado *et al.*, 2000; Vivaldo-Lima *et al.*, 1998), e de estudos experimentais sistemáticos que correlacionem as variáveis de operação com a DTP. Esses dados experimentais são fundamentais para a elaboração de modelos matemáticos mais complexos capazes de descrever a DTP. Além disso, os poucos dados experimentais relatados na literatura são, normalmente, para baixas concentrações de sólidos. Porém, em um reator industrial são utilizados altos “*holdup*” (volume do monômero em relação ao volume total da mistura $\geq 50\%$), neste caso, as cinéticas de coalescência e quebra das partículas, que em última instância definem a DTP, são completamente alteradas, pois a frequência de choques entre as partículas está diretamente ligada com a concentração de partículas. Portanto, a obtenção de dados experimentais que correlacionem as variáveis de operação (para diversos “*holdups*”) e geometria do reator com a DTP é extremamente importante.

O desenvolvimento de um modelo matemático estatístico, que pondere a influência de cada um destes parâmetros sobre a DTP final pode ser bastante útil. Apesar de algumas limitações deste tipo de modelo, como a falta de capacidade de extrapolação, consegue-se quantificar a influência de cada parâmetro e é muito importante para um melhor entendimento sobre o processo, especialmente de um processo tão complexo como a DTP de partículas produzidas via polimerização em suspensão.

1.2 Objetivos

Os objetivos deste projeto são:

- a) Obter dados experimentais da polimerização em suspensão do estireno nas condições normais de operação variando a geometria do reator (posição do impelidor), velocidade de agitação e “*holdup*”, de forma a correlacionar os efeitos destas variáveis com a DTP final.
- b) Desenvolver um modelo matemático que correlacione as variáveis de operação e geometria do reator com a DTP. Este modelo será obtido através do tratamento estatístico dos dados.

1.3 Divisão do texto

A apresentação deste trabalho encontra-se dividida em 5 capítulos. No capítulo 2 são apresentados os principais fundamentos da polimerização em suspensão, destacando as suas principais características e explicando seus mecanismos e suas particularidades. Em seguida, é feita uma revisão sobre os mecanismos de coalescência e rompimento, que atuam de forma significativa na formação da DTP final de uma polimerização em suspensão, sendo apresentados os principais métodos de obtenção experimental da DTP. Para finalizar, é feito um resumo sobre a técnica de planejamento experimental já que esta é a técnica empregada nesta dissertação para prever os efeitos de variáveis operacionais e geometria do reator sobre a DTP final.

No capítulo 3 descreve-se o procedimento experimental utilizado, bem como as instalações experimentais utilizadas. Sendo feito também um resumo sobre o sistema de peneiramento para obtenção do tamanho médio e a DTP das amostras.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos através dos experimentos sendo mostrados os percentuais de polímero retidos em cada peneira e as análises estatísticas. Também são mostradas as equações estatísticas obtidas através do planejamento fatorial utilizado. Estas equações visam relacionar o comportamento da DTP e Diâmetro médio de Sauter com as variáveis estudadas.

Finalizando, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões do projeto e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo visa apresentar um resumo sobre polimerização em suspensão, mostrando as suas principais características e explicando seus mecanismos e suas particularidades. Em seguida é feita uma revisão sobre os mecanismos de coalescência e rompimento, que atuam de forma significativa na formação da DTP final (distribuição de tamanho de partículas) de uma polimerização em suspensão. Foi realizada também uma revisão bibliográfica sobre os modelos matemáticos existentes que descrevem o comportamento da DTP nestes sistemas de polimerização ao longo da reação, incluindo os métodos de obtenção experimental da DTP. Para finalizar, é feito um resumo sobre a técnica de planejamento experimental já que esta é a técnica empregada nesta dissertação para prever os efeitos de variáveis operacionais e geometria do reator sobre a DTP final. Para descrever cada um destes itens, este capítulo será dividido em quatro partes.

2.1 Polimerização em Suspensão

Em um típico sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros relativamente insolúveis na água, contendo iniciadores solúveis na fase orgânica, são dispersos na fase aquosa contínua pela combinação de forte agitação e o uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes). Enquanto as condições de agitação mecânica são mantidas, as gotas de monômero são lentamente convertidas de um estado líquido altamente móvel, para uma dispersão viscosa (conversão entre 20 e 60%), e então para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%). Os estabilizadores previnem a coalescência das gotas monoméricas, primeiro e, depois, estabilizam as partículas de polímero, cuja tendência para se aglomerar se torna crítica quando a polimerização avança para o ponto, onde as partículas de polímero se tornam muito viscosas. As diferentes fases presentes durante a polimerização em suspensão podem ser observadas na Figura 2.1.

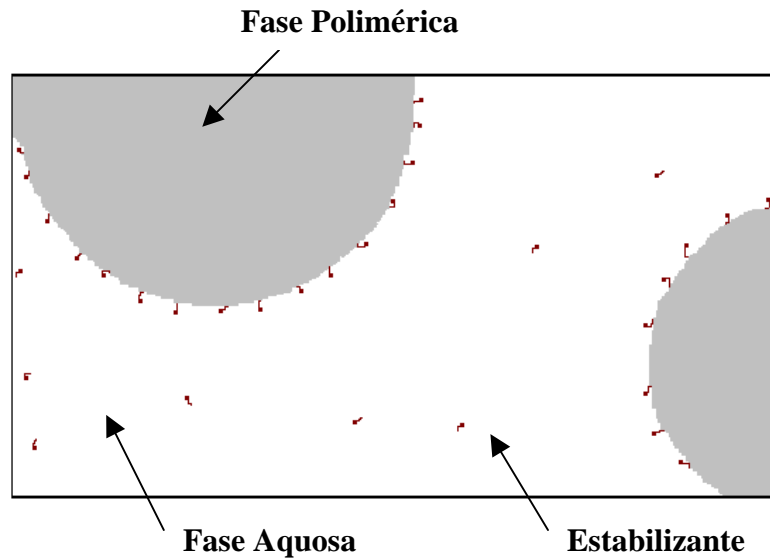


Figura 2.1: Polimerização em Suspensão.

YUAN *et al.* (1991) apresentam uma revisão extensa sobre polimerização em suspensão e estes autores classificam três diferentes tipos de processos de polimerização em suspensão: polimerização em pelotas; polimerização em meio precipitante; polimerização em suspensão-massa. A polimerização em pelotas se distingue pelo monômero dissolver o seu polímero. Ou seja, as gotas de monômero passam de um estado viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas. Alguns exemplos desse processo são: poli(metil metacrilato), poliestireno expansível, e resinas de troca iônica baseadas no copolímero de estireno-divinilbenzeno. Já na polimerização em meio precipitante, o polímero não é dissolvido pelo seu monômero. Neste caso, uma polimerização por precipitação em massa ocorre em cada gota, e grãos opacos e irregulares, ou pó, são formados no final. Um exemplo deste tipo de polimerização é a de formação do poli(cloreto de vinila), sendo que aproximadamente 75% do PVC é produzido assim. A polimerização em suspensão em massa é um processo em dois estágios. No primeiro estágio uma borracha (por exemplo, polibutadieno) é dissolvido em uma mistura líquida de monômero graftizante. A mistura é polimerizada inicialmente em um processo em massa. Quando a conversão atinge 25-30%, a massa reacional altamente viscosa é transferida para um reator em suspensão cheio com água contendo estabilizante. A reação prossegue até que a conversão desejada seja atingida. Um exemplo deste processo é a produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

A polimerização em suspensão apresenta algumas vantagens e desvantagens em comparação com outros processos de polimerização (massa, solução e emulsão). As principais vantagens são: mais fácil remoção de calor e controle de temperatura (comparada à polimerização em massa e solução); menor viscosidade (comparada à polimerização em massa e solução); menor nível de impurezas (comparada à polimerização em emulsão); menor custo de separação (comparada à polimerização em emulsão); produto final em uma forma particulada (comparada à polimerização em massa e solução).

No entanto, este processo também apresenta diversas desvantagens, tais como: taxas de polimerização muito menores, devido ao fato da cinética ser aproximadamente a mesma da polimerização em massa, requerendo tempos muito maiores de reação (comparadas à polimerização em emulsão); menor produtividade para a mesma capacidade do reator (comparada à polimerização em massa); dificuldade de manutenção da estabilidade da suspensão; dificuldades no controle das propriedades do polímero final (ex. composição do copolímero); a operação em batelada alimentada é mais difícil com a suspensão, em relação à emulsão, devido ao fato da área interfacial (partícula/água) ser muito menor; incrustação nas paredes do reator, agitadores e outras superfícies.

Devido a várias destas dificuldades de operação observadas durante a polimerização em suspensão, ainda não há nenhum processo comercial operando em contínuo. Os processos industriais em que se utiliza a polimerização em suspensão são: produção de polímeros e copolímeros de cloreto de vinila; resinas de estireno (GPPS, EPS, HIPS, SAN, ABS, resinas de troca iônica); polímeros e copolímeros de metacrilato de metila; poli(acetato de vinila).

Mecanismo Cinético

O mecanismo da polimerização em suspensão ocorre via radicais livres. Na Tabela 2.1 são apresentadas as etapas cinéticas da polimerização em suspensão do estireno.

Tabela 2.1: Mecanismo cinético.

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2R \bullet$
	$R \bullet + M \xrightarrow{k_i} P_1 \bullet$
Propagação	$P_n \bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \bullet$
Transferência de cadeia para monômero	$P_n \bullet + M \xrightarrow{k_{\beta M}} \Lambda_n + P_1 \bullet$
Transferência de cadeia para polímero	$P_n \bullet + \Lambda_m \xrightarrow{k_{\beta p}} \Lambda_n + P_m \bullet$
Terminação por combinação	$P_n \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_{tc}} \Lambda_{n+m}$

A reação ocorre, preponderantemente, na fase orgânica devido à baixa solubilidade do monômero e iniciador na fase aquosa. No entanto, se o monômero é um pouco solúvel na água (por exemplo, a solubilidade do MMA a 2,5% em peso), o polímero pode ser formado em solução na fase aquosa e eventualmente chegar a formar partículas de dimensões nanométricas devido à nucleação homogênea, tal qual em uma polimerização em emulsão. Tal fração de polímero indesejável, tendo peso molecular e estruturas diferentes, pode ser minimizada pela adição de eletrólitos na fase aquosa para reduzir a solubilidade dos reagentes orgânicos ou pela adição de pequenas quantidades de inibidores solúveis na água, tais como tiosulfato, tiocianato ou nitrato de sódio.

A copolimerização também pode ocorrer, mesmo se um dos monômeros tem uma considerável solubilidade na água, como é o caso da acrilonitrila ou ácido metacrílico. Nestas situações, o monômero miscível na água difunde para a fase orgânica para copolimerização. A adição de alguns solventes insolúveis na água, que agem como agentes de extração, podem promover o processo. Razões de reatividade na copolimerização em suspensão diferem dos observados em processos em massa ou solução, possivelmente devido à diferença na solubilidade dos monômeros na fase aquosa.

Agentes de Estabilização da Suspensão

Os agentes de suspensão (estabilizantes) são fatores chave na polimerização em suspensão. Um grande número de estabilizantes e suas aplicações estão relatados em

numerosas patentes na literatura ou estão retidas como segredo comercial. Os três principais tipos de estabilizantes usados são:

- Polímeros solúveis em água: polímeros naturais, polímeros naturais modificados e polímeros sintéticos. Por exemplo: gelatina, hidroxietilcelulose, polivinilalcool, polivinilpirrolidona;
- Pós inorgânicos insolúveis finamente divididos: óxido de zinco, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$;
- Mistura de estabilizantes: polímeros orgânicos com pós inorgânicos ou pós inorgânicos com surfactantes.

O estabilizante polimérico age de duas formas. Primeiro, diminui a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água para promover a dispersão das gotas. Segundo, as moléculas do estabilizante são adsorvidas na superfície das gotas de monômero para produzir uma fina camada que previne coalescência quando uma colisão ocorre.

Os pós inorgânicos podem apresentar algumas vantagens quando comparados com os polímeros orgânicos: o estabilizante inorgânico pode ser facilmente removido com ácido diluído e é mais fácil a remoção de monômero residual das partículas de PVC. Ainda, os pós inorgânicos são usualmente mais baratos. No entanto, polímeros hidrossolúveis propiciam um melhor controle da DTP final, minimizando a formação de finos que devem ser reprocessados.

Evolução da DTP durante a polimerização em suspensão

A mais importante tarefa na operação prática de polimerização em suspensão é o controle da distribuição final do tamanho das partículas. A faixa usual do diâmetro das partículas do polímero em suspensão está normalmente entre 10 μm e 5 mm. O tamanho exato depende do tipo de monômero, da mudança de viscosidade da fase dispersa com a conversão, do tipo e concentração de estabilizador e das condições de agitação no reator. A morfologia da partícula é uma importante característica para a aplicação do produto polimérico, particularmente nos casos de poliestireno expansível (EPS), resinas de troca iônica e PVC (YUAN *et al.*, 1991). No caso do EPS, a DTP afeta a resistência mecânica, a capacidade de isolamento e a processabilidade após a expansão. As partículas menores que um tamanho mínimo (finos), devem ser reprocessadas aumentando o custo do processo.

A taxa de agitação na suspensão é um dos fatores determinantes da distribuição do tamanho de partícula, já que é a principal causa da dispersão da fase orgânica na aquosa. A fase monomérica está sujeita as flutuações turbulentas de pressão ou forças de cisalhamento viscosas, que forçam o seu rompimento em pequenas gotas, que assumem uma forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas colidem com alta frequência e algumas destas colisões resultam em coalescência. Caso não ocorra reação, após um determinado tempo é atingido um equilíbrio dinâmico, levando a um tamanho médio de partícula estacionário. As gotas individuais não permaneceriam com o mesmo tamanho, mas ficariam sob uma cinética contínua de rompimento e coalescência. Mas isto não chega a ocorrer em um sistema de polimerização em suspensão, pois a reação se completa antes que estas gotas/partículas cheguem ao equilíbrio, além disso, as cinéticas de coalescência e rompimento são alteradas ao longo da reação, conforme são modificadas as características reológicas das partículas com a conversão. A Figura 2.2 mostra, aproximadamente, como as cinéticas de coalescência e rompimento das partículas devem atuar sobre as partículas de polímero em função da conversão durante uma polimerização de estireno em suspensão

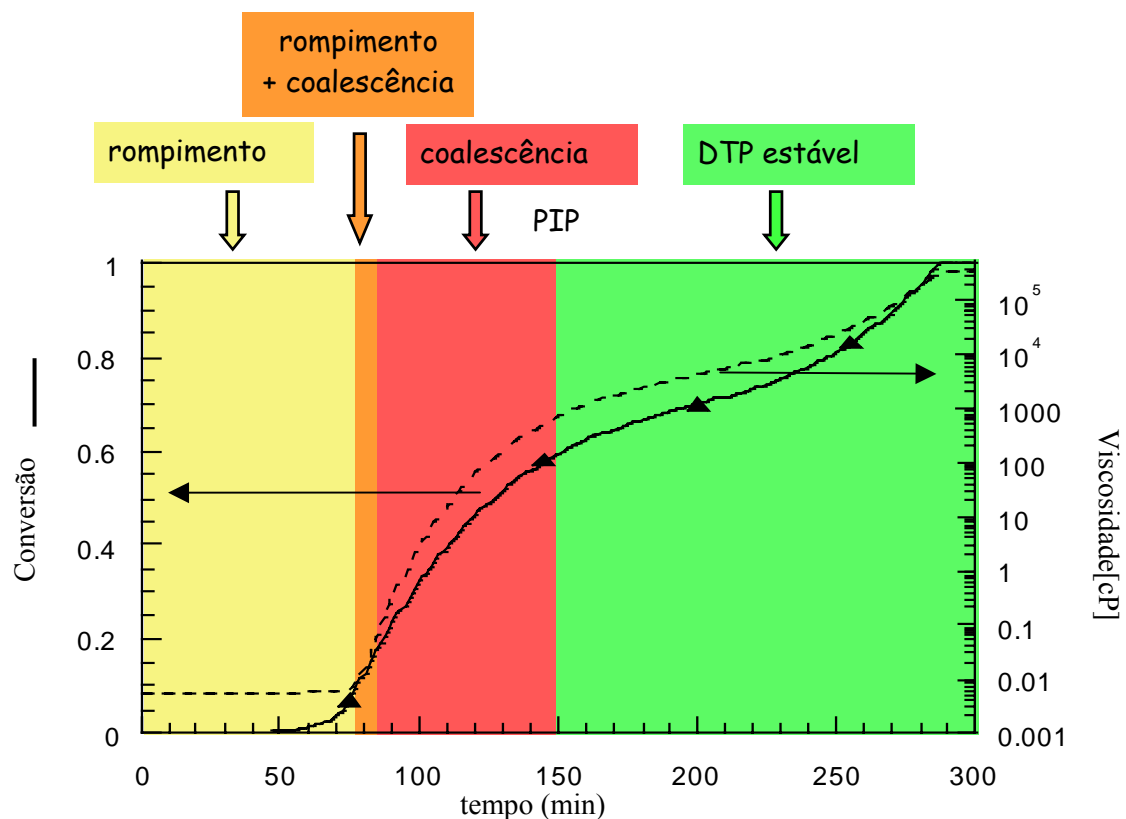


Figura 2.2: Cinéticas de coalescência e rompimento das partículas em função da conversão durante uma polimerização em suspensão.

Quando o polímero é completamente miscível com o seu monômero (ex. estireno e metacrilato de metila), é observado um grande aumento da viscosidade da fase dispersa com a conversão, até que as partículas adquirem as características de uma partícula sólida. Neste caso, três diferentes estágios podem ser observados durante a evolução do diâmetro de partícula na polimerização em suspensão.

No primeiro estágio, uma dispersão líquido-líquido é formada. O monômero é dispersado em pequenas gotas devido à forte ação do agitador, e as gotas se rompem sobre a ação do fluxo turbulento. A coalescência é minimizada pelo uso de agentes de suspensão. No segundo estágio, a quebra diminui devido ao aumento da viscosidade nas gotas e a taxa de coalescência aumenta. Com o aumento da viscosidade, há um ponto em que o rompimento das partículas cessa, já que as forças viscosas dentro da partícula se tornam maiores que as forças turbulentas geradas pelo agitador. Durante este estágio há um aumento da taxa de coalescência, pois com o aumento da viscosidade, as partículas se tornam mais “pegajosas” e aumenta-se o tempo de contato entre as partículas que se chocam. Este é um estado intermediário crítico, em que as partículas se tornam pegajosas e tendem a coalescer. A aglomeração durante esta fase pode ser inibida pela ação do estabilizante, mas também pode ser minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua e pela rápida polimerização durante este estágio (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997). No terceiro estágio, as partículas se tornam rígidas (viscosidade muito elevada) ao atingir o ponto de identificação do processo (PIP) e a DTP permanece inalterada até o final da reação. A Figura 2.3 mostra um esquema das cinéticas de coalescência e rompimento atuando sob as partículas de polímero ao longo da reação.

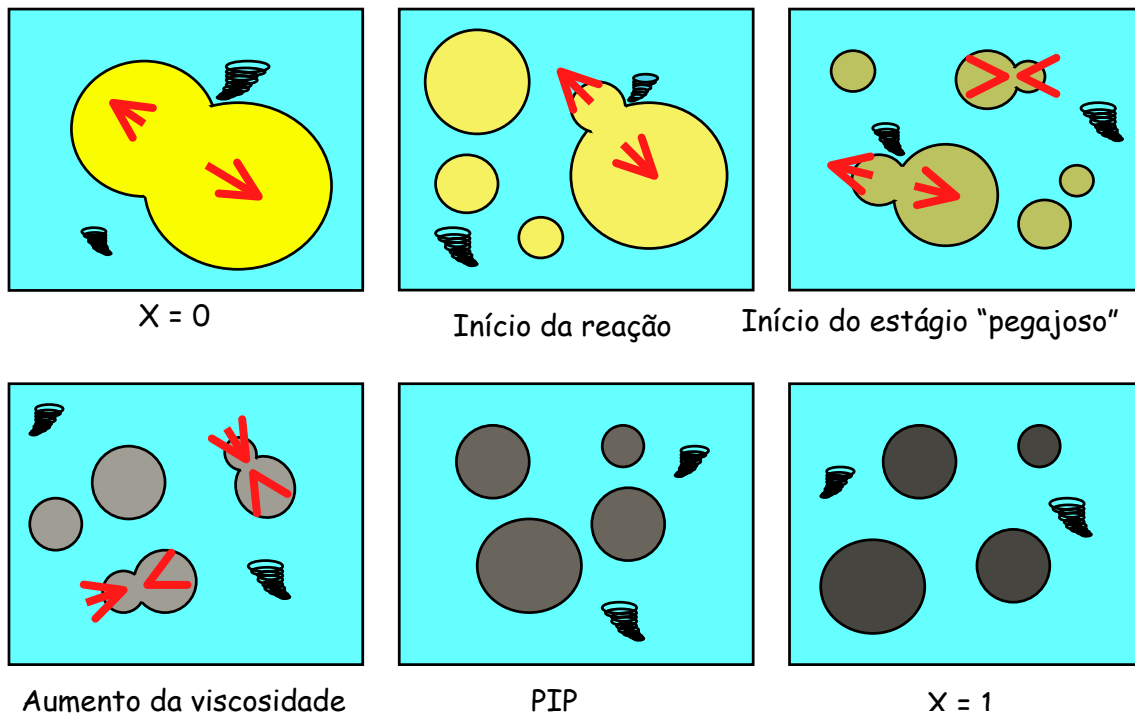


Figura 2.3: Esquema das cinéticas de coalescência e rompimento atuando sob as partículas de polímero ao longo da reação.

2.2 Coalescência e Rompimento de Partículas

A coalescência e o rompimento das partículas/gotas têm um efeito marcante sobre a DTP final de uma polimerização em suspensão. Diversos trabalhos na literatura descrevem estes mecanismos para diferentes sistemas. Normalmente, os dados experimentais são obtidos em sistemas sem reação e com baixa fração volumétrica de fase orgânica (“*holdup*”). Este é um cenário distante daquele encontrado durante a reação de polimerização em suspensão em escala industrial em que altos teores de sólidos são empregados e onde ocorre um significativo aumento de viscosidade no interior das partículas com o aumento da conversão do monômero em polímero. No entanto, os mecanismos em si da coalescência e do rompimento são os mesmos e podem ser aplicados a qualquer caso. O que irá mudar são as taxas de coalescência e rompimento entre os sistemas com e sem reação e com alto e baixo “*holdup*”, já que a frequência de colisões e a eficiência dos choques entre as partículas serão completamente diferentes.

Em qualquer suspensão, quando dois líquidos imiscíveis são misturados sob agitação, é formada uma dispersão, na qual ocorre simultaneamente um contínuo rompimento e coalescência das gotas. Segundo SHINNAR (1961), o tamanho médio das gotas depende das condições de agitação, que afetam a dispersão de diversas formas: as gotas serão rompidas em regiões de alto cisalhamento perto do agitador; velocidade turbulenta e variações de pressão ao longo da superfície de uma única gota podem causar o seu rompimento; o escoamento turbulento pode acelerar ou diminuir a coalescência das gotas. Em uma dispersão os três processos ocorrem simultaneamente e o tamanho médio da gota da dispersão é determinado pelo que acontece no pequeno volume de fluido em torno de cada gota. Neste volume, a gota está exposta às forças inerciais devido a flutuações da velocidade e a forças viscosas de cisalhamento. Se a deformação é grande, as gotas se tornam instáveis e rompem-se em dois ou mais fragmentos. Mas para se tornar instável, a energia cinética de oscilação deve ser suficiente para prover o ganho na energia superficial devido ao rompimento. A Figura 2.4 mostra um esquema onde uma partícula é deformada sob o efeito das forças de cisalhamento.

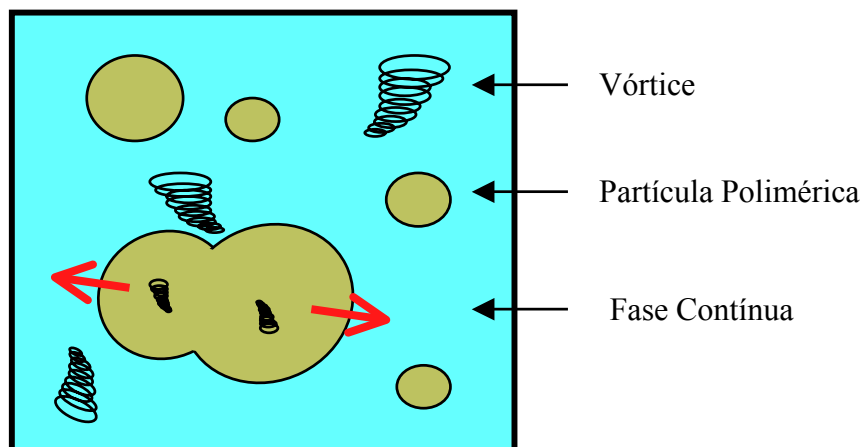


Figura 2.4: Esquema do mecanismo de rompimento de partículas.

De acordo com NARSHIMAN *et al.* (1980), o rompimento das partículas pode ser classificado em três casos: i) rompimento erosivo, em que são geradas uma ou mais partículas filhas e uma ou mais partículas satélites, sendo que o volume de cada uma destas partículas satélites é muito menor que o da partícula filha; ii) rompimento completo, em que são geradas várias partículas filhas; e iii) rompimento binário, em que são geradas duas partículas, mas que raramente têm o mesmo volume. Além disso, segundo KUMAR *et al.* (1992), o rompimento de gotas pode não ocorrer de uma só vez

e sim em múltiplos estágios. Em um vaso agitado, o rompimento é confinado em uma pequena região muito próxima ao agitador. No resto do tanque ocorrem não somente coalescência, mas também a recirculação de uma gota novamente para a região do agitador. Uma gota deformada pode relaxar na zona de circulação apenas parcialmente e entrar na zona do agitador em um estado deformado. Este processo pode continuar por muitos ciclos antes que a gota finalmente se quebre. Desta forma, para o rompimento da gota, o tanque agitado deve ser dividido em duas zonas, a zona de deformação e a zona de relaxamento.

Na zona de deformação, nas vizinhanças do agitador, a gota deforma sobre a influência da tensão turbulenta, ocorrendo uma resistência à deformação devido à tensão interfacial e à tensão viscosa. A gota parcialmente deformada entra na zona de relaxamento, onde a tensão turbulenta é nula. Neste momento, a gota relaxa devido à tensão interfacial, ao mesmo tempo em que o relaxamento está sendo retardado pela tensão viscosa. O relaxamento continua durante o tempo de residência da gota na zona de relaxamento e a gota parcialmente relaxada reentra na zona de deformação. Assim, há uma contínua recirculação das gotas entre as zonas de deformação e relaxamento. Este processo pode ocorrer por muitos ciclos antes que a gota se divida ou atinja uma situação onde a sua elongação em um ciclo é exatamente balanceada por sua retração. Desta forma, o diâmetro máximo de uma partícula pode ser definido como o maior diâmetro de gota que entra na zona de deformação, sem deformação no começo do primeiro ciclo, e pode subseqüentemente passar por infinitos ciclos de deformação e relaxamento sem romper.

Flutuações na velocidade local aumentam a taxa de colisão entre as gotas e as chances de coalescência (Figura 2.5). Porém, somente um pequeno número de colisões resulta em coalescência imediatamente. Isto é devido 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 dar energia suficiente para as duas gotas para causar uma re-separação, antes da coalescência ter ocorrido. Este efeito pode ser acentuado se for adicionado um colóide protetor para a dispersão.

Segundo LOWRY *et al.* (1986) são três os mecanismos que podem ocasionar a coalescência de partículas em uma dispersão: i) o movimento Browniano, cuja ação de coalescência é induzida pela energia térmica contida nas partículas coloidais, onde a intensidade de movimento é diretamente proporcional à temperatura e inversamente

proporcional ao tamanho de partícula; ii) a agitação do fluido pelo agitador, de maneira que se o fluido estiver em movimento devido à agitação mecânica, há a formação de gradientes de velocidade, que podem aumentar a força e frequência das colisões; iii) coagulação na interface ar-líquido, que ocorre quando as partículas são adsorvidas nesta interface, mas este tipo de coagulação pode ser minimizado pelo controle da área superficial gás-líquido.

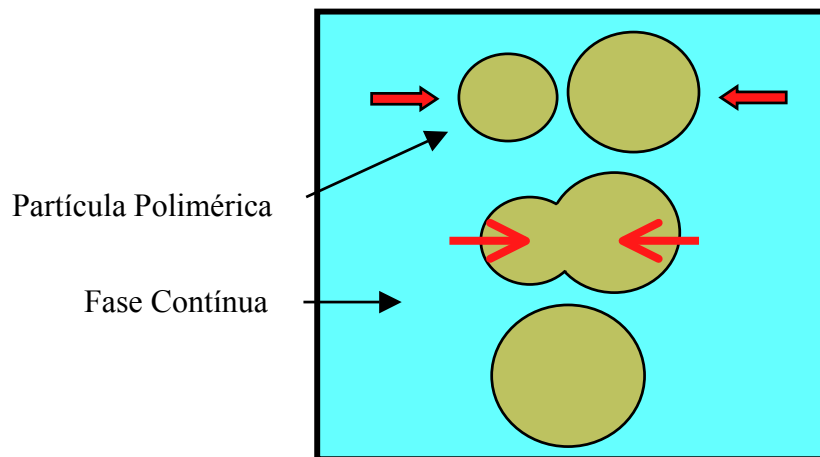


Figura 2.5: Esquema do mecanismo de coalescência de partículas.

No caso das partículas estabilizadas por compostos iônicos, a superfície destas partículas se torna eletricamente carregada. Desta forma, sendo as superfícies das partículas de mesma carga, estas irão repelir uma a outra e somente uma fração das colisões entre as partículas irá resultar em coalescência. São vários os fatores que afetam as propriedades superficiais das partículas e da solução, já que estas são funções das condições de reação e podem mudar durante a reação. Um dos principais fatores que afetam a estabilidade de uma suspensão eletricamente carregada é a presença ou ausência da camada dielétrica em torno das partículas suspensas. Dependendo das condições de reação, o grupo iônico mantido na superfície pode ser resultante da adsorção física do surfactante e/ou fragmentos iônicos do iniciador ligados às cadeias poliméricas.

Durante a colisão de uma partícula com outra, as camadas dielétricas de ambas partículas se sobrepõem. Sendo de mesmo sinal, estas tendem a se repelir, inibindo a coalescência das partículas. O grau no qual ocorre esta inibição é dado pela espessura das camadas dielétricas. A espessura desta camada dielétrica é muito sensível à força iônica da solução. Assim, a força iônica e o pH da reação têm de ser bem controlados

pela adição inicial de sais e tampões. Se estas precauções não forem tomadas, a concentração de eletrólitos vai aumentando durante a reação e a espessura da camada dielétrica vai diminuindo, até um ponto em que a estabilidade da emulsão é completamente destruída.

Muitas forças influenciam cada interação partícula - partícula. As duas forças mais relevantes para partículas eletricamente carregadas são as forças de atração London - Van der Waals e as forças de repulsão eletrostáticas. A força de London - Van der Waals está presente em uma escala atômica e ocorre devido à configuração espacial dos elétrons no átomo. O eventual aparecimento de um dipolo no átomo induz a criação de dipolos nos átomos vizinhos. Esta força é fraca em uma escala atômica, mas duas partículas feitas de milhões de átomos podem estar sujeitas a uma forte força de atração de Van der Waals. As forças eletrostáticas de repulsão são formadas pela camada dielétrica eletricamente carregada ao redor da partícula. Esta região eletricamente carregada produz um potencial que varia com a distância da superfície da partícula. PRINDLE (1989) descreve em seu trabalho equações matemáticas para o cálculo destas forças.

Em um trabalho pioneiro, SHINNAR (1961) calculou os valores do diâmetro máximo e do diâmetro mínimo da gota estável utilizando o conceito da isotropia local de Kolmogoroff, sendo que para isto o número de Reynolds deve ser alto e não pode haver diferença significativa entre as densidades das duas fases. Ou seja, em uma reação de polimerização em suspensão, este conceito só é válido para conversões baixas. Posteriormente, alguns autores (ZHOU e KRESTA, 1998a) chegaram à conclusão de que estes valores estimados por Shinnar podem dar uma idéia da ordem de grandeza do tamanho mínimo, mas não o tamanho exato. KOSTOGLU e KARABELAS (1998), e LAM *et al.* (1996) chegaram a uma conclusão semelhante em relação ao tamanho máximo de uma partícula estável. Segundo estes autores, há uma discrepância séria entre a DTP medida experimentalmente em escoamento turbulento por tubos e cálculos teóricos baseados em teorias de rompimento, pois o tempo necessário para atingir o estado estacionário é muito alto, já que a taxa de rompimento tende a diminuir muito ao longo do tempo, e em nenhum desses experimentos deixa-se tempo suficiente para atingir o estado estacionário. A diferença entre os cálculos teóricos e os dados experimentais está na natureza intermitente das taxas de dissipação de energia, que

geram valores instantâneos muito maiores que o valor médio utilizado para o cálculo do diâmetro máximo.

Devido à dificuldade de obtenção de dados experimentais, o papel de agentes estabilizantes sobre as cinéticas de coalescência e rompimento é frequentemente negligenciado. Um trabalho que lida com este assunto é o de KOSHY et al. (1988, 1989), onde é proposto um modelo para prever o tamanho do diâmetro máximo de estabilidade na presença de um polímero estabilizador (agente redutor de arrasto). Segundo os autores, o agente estabilizante (polímero) pode atuar de duas formas: i) o agente redutor diminui as flutuações de velocidade turbulenta; e ii) reduz a energia disponível para o rompimento da partícula. Normalmente, consideram-se dois os mecanismos possíveis para a ação do agente de suspensão: a redução da tensão interfacial e a formação de uma película protetora. O cálculo do efeito da película protetora é ainda muito difícil de se avaliar. Por isso, normalmente calcula-se somente o efeito da redução da tensão interfacial, utilizando a seguinte equação (COULALOGLOU e TAVLARIDES, 1977):

$$\sigma = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_t) \cdot \frac{C_s}{C_s'} \quad (2.1)$$

onde σ_0 é a tensão interfacial do sistema sem agente de suspensão, σ_t é a tensão interfacial da superfície saturada e C_s/C_s' é a relação entre dispersante adsorvido e a quantidade de saturação. Esta relação pode ser obtida por:

$$\frac{C_s}{C_s'} = \frac{C_b}{K + C_b} \quad (2.2)$$

onde C_b é a concentração de dispersante na fase aquosa.

Enquanto alguns autores se preocuparam com o tamanho máximo e mínimo de uma gota estável, outros se preocuparam em estimar o tamanho médio das gotas. ZHOU e KRESTA (1998a) apresentam uma revisão das correlações utilizadas por diversos autores para o cálculo do tamanho médio, através do diâmetro de Sauter, das gotas formadas em misturas líquido-líquido em tanques agitados. No entanto, estas correlações são empíricas para poderem ser generalizadas.

Diversos fatores afetam as taxas de coalescência e quebramento das gotas, o que torna o seu estudo ainda mais árduo. Além disso, sempre há o problema de caracterização da distribuição de tamanhos das gotas em um determinado instante, por

isso a opção da maioria dos autores por sistemas diluídos sem reação. Um trabalho interessante, que demonstra como a DTP pode ser significativamente alterada apenas pela velocidade de agitação é apresentado em ZHOU e KRESTA (1998b), onde foram observadas quatro diferentes formas para DTP das gotas em função da velocidade. A baixas velocidades foi obtida uma forma monomodal, mas com uma “cauda” comprida de grandes gotas. Ao aumentar a velocidade, estas gotas maiores passam a romper-se, formando uma distribuição bimodal. Ao aumentar a velocidade, as partículas continuam a romper-se, formando uma distribuição monodispersa, mas com uma forma do tipo exponencial decrescente. Ao aumentar ainda mais a velocidade, os tamanhos de gotas menores e maiores diminuem devido a coalescência das menores e ao rompimento das maiores, estreitando a distribuição e tornando-a mais simétrica.

Ou seja, ao ampliar o grau das variáveis do processo para diferentes “*holdups*”, diferentes geometrias de reator, diferentes velocidades de agitação e ainda por cima, se considerar um sistema com reação, verifica-se que não há na literatura nenhuma correlação que consiga prever com eficiência o diâmetro médio das partículas e muito menos a forma da DTP final para este sistema.

2.3 - Distribuição do Tamanho de Partículas

Neste item será apresentada uma revisão sobre os modelos existentes na literatura para o cálculo da evolução da distribuição do tamanho de partícula (DTP) em uma polimerização em suspensão. Também será mostrado uma revisão bibliográfica sucinta dos trabalhos experimentais em que se busca controlar a DTP, discutindo-se também os métodos experimentais utilizados para a medição do tamanho das partículas.

2.3.1 – Modelos matemáticos

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

MIKOS *et al.* (1986), desenvolveram um modelo matemático para prever a DTP ao longo da reação em batelada de polimerização em suspensão usando um modelo de balanço populacional. Os autores consideraram como adequada a hipótese de campo isotrópico para descrever as cinéticas de coalescência e rompimento no macrodomínio. Utilizando a equação proposta por SHINNAR (1961), a massa da maior partícula estável é calculada através da equação:

$$m_s = K \cdot \pi \cdot \rho^{-4/5} \cdot \sigma_i^{9/5} \cdot (N_1^2 \cdot D_1^{4/3})^{-9/5} \quad (2.3)$$

onde K é uma constante da geometria do reator, ρ é a densidade da partícula, σ_i é a tensão interfacial, N_1 é a velocidade do agitador e D_1 é o diâmetro do agitador. Eles utilizaram esta equação para normalizar a massa da partícula ($\mu = m/m_s$) e calcularam a probabilidade de quebra, $\gamma(\xi)$, pela equação:

$$\gamma(\xi) = \begin{cases} 0 & , \xi \leq 1 \\ \lambda \cdot \operatorname{erfc}(3,5 \cdot \xi^{-5/18}) & , \xi > 1 \end{cases} \quad (2.4)$$

onde λ é a frequência de vórtices que chegam à superfície da partícula, que admite-se constante. Esta expressão foi desenvolvida por NARSIMHAN *et al.* (1979) baseados em que o rompimento das gotas seja devido as oscilações resultantes das flutuações das velocidades relativas. Esta equação é aplicável quando a gota é maior que a microescala da turbulência.

Quando a partícula de massa normalizada ξ se quebra, $v(\mu)$ novas partículas são formadas. A probabilidade desta partícula gerar uma partícula de massa ξ , onde $\xi < \mu$, pode ser dada pela função:

$$\beta(\xi, \mu) = \frac{1}{\sigma \cdot (2 \cdot \pi)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\left(\xi - \frac{\mu}{v(\mu)}\right)^2 / 2 \cdot \sigma^2\right) \quad (2.5)$$

onde σ é o desvio padrão de uma distribuição normal, que é escolhido de forma que a partícula resultante se situe entre 0 e μ . Assim, admite-se que:

$$\sigma = c \cdot \frac{\mu}{v(\mu)} \quad (2.6)$$

sendo c uma constante de proporcionalidade, que assume o valor de 0,4 para rompimento binário. Neste modelo, MIKOS *et al.* (1986) consideraram que não havia a ocorrência de coalescência, pois a adição de um agente de estabilização impedia isto. A expressão utilizada neste trabalho considera que o tamanho das partículas filhas tem

distribuição normal em torno do valor médio μ/\sqrt{c} , sendo c um parâmetro de ajuste. Os resultados deste modelo não foram comparados com dados experimentais.

KIPARISSIDES *et al.* (1993), apresentaram uma explicação quantitativa para observações experimentais da estabilidade e crescimento das partículas primárias, levando-se em consideração a estabilização estérica e eletrostática. Foram mostrados os efeitos do peso molecular, massa, e configuração da cadeia de PMMA adsorvido na estabilização das partículas primárias de PVC. Em um trabalho posterior, KIPARISSIDES *et al.* (1994) apresentaram um modelo matemático que descreve quantitativamente a evolução da curva de distribuição de tamanho das partículas primárias durante a polimerização em suspensão do cloreto de vinila. No caso desta polimerização específica, ocorre uma polimerização em meio precipitante dentro de cada gota da suspensão, onde as cadeias poliméricas formadas nas gotas de monômero se agregam umas às outras. Devido à instabilidade destes agregados, eles rapidamente formam uma partícula primária. Neste modelo só foi estudado o micro-domínio e, portanto, só foi considerada a coalescência destas partículas primárias. Neste caso foi utilizado um fator para expressar os efeitos do grau de agitação no reator na taxa de coalescência das partículas primárias.

De acordo com o modelo utilizado por Kiparissides *et al.* (1994), a constante de taxa de coalescência para um sistema com partículas eletrostaticamente carregadas é dada por:

$$k_c(r_i, r_j, t) = \frac{2 \cdot N_A \cdot k \cdot T}{3 \cdot \mu} \cdot \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i \cdot r_j} \cdot \frac{1}{W} \quad (2.7)$$

onde r_i e r_j são os raios das partículas que estão interagindo, k é a constante de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro, T é a temperatura do sistema e W é um termo que leva em conta as interações eletrostáticas entre as partículas. Se não há interações eletrostáticas de qualquer tipo ou se elas são fracas, então W é igual a 1, significando que não há resistência à coalescência. Se existem interações eletrostáticas, seja pela natureza iônica da partícula ou pela presença de íons em solução, W (normalmente chamado de inverso da razão de estabilidade) pode ser calculado como:

$$W = \frac{\int_{r_i+r_j}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_T(u)}{k \cdot T}\right)}{u^2} du}{\int_{r_i+r_j}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_{ATR}(u)}{k \cdot T}\right)}{u^2} du} \quad (2.8)$$

onde V_{ATR} são as forças de atração de Van der Waals e, de acordo com a teoria DLVO (Derjaguin e Landau, 1941; Verwey e Overbeek, 1948) (apud CHERN e KUO, 1996), V_T é a diferença entre as forças de atração de Van der Waals e de repulsão eletrostática ($V_{ATR} - V_{REP}$). Como as forças de atração de Van der Waals são normalmente muito fracas, pode-se considerar as forças de atração iguais a zero. Quando isto é feito, W é dado por:

$$W = \exp\left(\frac{E_{max}}{k \cdot T}\right) \cdot \frac{1}{(r_i + r_j) \cdot \kappa} \quad (2.9)$$

onde E_{max} é o máximo no campo de energia potencial V_T , sendo função da distância u , e da espessura da camada dielétrica (κ^{-1}), dada por:

$$\kappa = \left(\frac{2 \cdot e^2 \cdot I}{\epsilon_0 \cdot D \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

onde e é a carga fundamental, ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo, D é a constante dielétrica do meio e I é a força iônica, definida por:

$$I = \frac{\left(\sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \right)}{2} \quad (2.11)$$

onde c_i é a concentração de íons com valência z_i .

Para o cálculo de W , KIPARISSIDES *et al.* (1993) utilizaram uma equação proposta por Reerink e Overbeek em 1954:

$$W = \frac{2 \cdot (r_i + r_j)^2 \sqrt{\pi}}{\left(H_{max} + 2 \cdot (r_i + r_j) \right)^2 \cdot p} \cdot \exp\left(\frac{E_{max}}{k \cdot T}\right) \quad (2.12)$$

onde,

$$p^2 = - \frac{1}{2 \cdot k \cdot T} \cdot \left. \frac{d^2 E}{dH^2} \right|_{max} \quad (2.13)$$

Os resultados obtidos utilizando a Equação (2.12) foram comparados aos obtidos pela Equação (2.9) para um sistema de polimerização em suspensão de cloreto de vinila

(KIPARISSIDES *et al.*, 1993). Os resultados indicaram que a Equação (2.9) superestimava o valor de W , enquanto a Equação (2.12) obtinha um valor com um erro menor que 10 %.

ALVAREZ *et al.* (1991 e 1994) utilizaram um balanço populacional para descrever a evolução da DTP em um reator de polimerização em suspensão. Foram utilizados dados experimentais de dispersões líquido-líquido para estimar 5 parâmetros que descrevem as taxas de rompimento e coalescência. Os autores foram os primeiros a considerar de uma forma mais sistemática os efeitos da evolução da reologia nas partículas de monômero/polímero durante a polimerização.

Para o calcula da evolução da DTP durante a polimerização de estireno em suspensão, MACHADO *et al.* (2000) utilizaram um balanço populacional, sendo a taxa de coalescência calculada através de uma correlação semelhante à Equação 2.7, e a taxa de rompimento foi calculada utilizando um procedimento análogo ao adotado por MIKOS *et al.* (1986). Para levar em consideração o efeito da reologia sobre as cinéticas de coalescência e rompimento, calculou-se a viscosidade das partículas de acordo com a conversão e considerou-se que o diâmetro mínimo de uma partícula estável variava com a viscosidade da fase dispersa. Apesar da complexidade do modelo, as taxas de coalescência e rompimento e as expressões para o cálculo do diâmetro mínimo e máximo são basicamente empíricas com pouco poder de extrapolação.

Observando estes trabalhos, verificou-se que o poder de extrapolação de qualquer um deles é bastante limitado. Ou seja, apesar de importantes para compreensão dos mecanismos de coalescência e quebramento durante a reação, estes não podem ser aplicados para fins de controle da DTP em um processo real.

2.3.2 - Controle da DTP

Novos trabalhos experimentais sobre polimerização em suspensão têm sido desenvolvidos visando o controle do tamanho inicial das gotas de monômero, que em última instância será o tamanho da partícula final, caso esta gota esteja perfeitamente estabilizada, não estando, portanto, sujeita aos fenômenos de coalescência e rompimento.

Para obter partículas entre 3-10 μm , o que situaria em uma faixa de tamanhos de uma micro-suspensão, KAMIYAMA *et al.* (1993) descrevem um novo processo, onde utilizam um primeiro reator somente para misturar o monômero e a água e

posteriormente alimentam esta mistura em um segundo reator onde ocorre a reação. Desta forma, o tamanho das partículas pode ser efetivamente controlado pelo ajuste da velocidade de dispersão. Buscando a obtenção de partículas em uma faixa de tamanhos semelhante, OMI *et al.* (1994) fizeram uma modificação da rota em suspensão. Ao invés de dispersar o monômero mecanicamente, o que leva a uma distribuição ampla de tamanho de partícula, ele é forçado através de uma membrana de vidro com microporos, formando gotas de tamanhos similares. A uniformidade no tamanho das partículas é mantida através da subsequente estabilização. São produzidas partículas poliméricas de 2 a 9 μm , dependendo do tamanho do poro da membrana.

Ao utilizar o processo de polimerização de semi-suspensão, no qual o primeiro estágio da polimerização é realizado em um sistema homogêneo e só depois de uma determinada conversão é adicionada água e estabilizante passando a ser um processo em suspensão, Mahabadi e Wright (1996) conseguem minimizar a coalescência das gotas e com isso produzir partículas menores que 1 μm . Dependendo de parâmetros como conversão, fração volumétrica de fase orgânica, taxa de agitação, viscosidade do meio e concentração e tipo de estabilizante, é possível obter partículas entre 0,2 e 700 μm . Ou seja, com este processo pode-se melhorar o controle da DTP em uma ampla faixa de tamanhos, porém este controle é apenas parcial. Apenas consegue-se direcionar a DTP para uma faixa de tamanho, mas não se obtém uma DTP com uma forma previamente desejada.

Um trabalho muito interessante sobre controle do tamanho médio das partículas durante uma polimerização em suspensão foi produzido por Santos (1999). Neste trabalho, o monitoramento do tamanho das partículas é realizado através de uma sonda de espectrofotometria de infravermelho próximo inserida no meio reacional. Apesar de não haver nenhuma comprovação de que o tamanho destas partículas era efetivamente medido, de alguma forma o espectro foi capaz de correlacionar o efeito de perturbações na concentração de agente de suspensão e velocidade de agitação sobre o tamanho médio ao longo da reação. Desta forma, foi possível implementar ações de controle de forma a obter o tamanho médio das partículas desejado.

2.3.3 - Métodos de Determinação da DTP

O tamanho médio de partícula e a distribuição de tamanhos de partícula (DTP) podem ser determinados por vários métodos. Os métodos utilizados normalmente em medidas “*off-line*” são os métodos de microscopia (incluindo ótica, por transmissão, varredura, transmissão de varredura, e tunelamento), os de fracionamento por sedimentação (por gravidade e centrifugação) e peneiramento. Estes métodos não são adequados para medidas em-linha por requererem um preparo prévio da amostra, ou necessitarem de muito tempo para obtenção das medidas. No entanto são métodos que podem ser utilizados como referência para a DTP.

Os métodos de microscopia são bastante utilizados para se obter dados precisos sobre a distribuição de partículas poliméricas. A principal desvantagem deste método é o longo tempo necessário para obter a DTP de cada amostra. Além disso, para amostras polidispersas é necessário contar um número muito grande de partículas para ter uma amostragem representativa.

Em relação aos métodos por sedimentação, talvez um dos mais utilizados para a medida da DTP de partículas poliméricas seja a centrífuga disco, que combina a sedimentação com a centrifugação. O tempo necessário para o preparo das amostras é relativamente baixo, mas para distribuições muito polidispersas e/ou com partículas muito pequenas (< 100 nm) o tempo de análise de cada amostra pode ser relativamente alto (mais de 3 horas para cada amostra), mas de qualquer forma continua sendo mais rápido e menos trabalhoso que as técnicas de microscopia de uma maneira em geral. O tamanho de partícula que a centrífuga disco pode analisar, dependendo de sua densidade, se situa entre 10 nm e 60 μ m. Como o limite está em torno de 60 μ m, o uso da centrífuga disco em polimerizações em suspensão é bastante limitado (a não ser que seja uma micro-suspensão). O método de peneiramento é o mais utilizado para medida da DTP final de uma polimerização em suspensão devido a ampla faixa de tamanhos que esta técnica permite cobrir.

Um método bastante estudado para medidas em linha é o de espalhamento de luz, em ambas as formas clássica e quase-elástica. A turbidimetria, que é um método clássico de espalhamento de luz, é uma técnica utilizada porque, em geral, o espectro ótico ou turbidez observados, quando uma amostra de partículas suspensas é iluminada com algum tipo de radiação eletromagnética, dá informações sobre o tamanho e o número das partículas. Mas a informação contida no espectro pode não ser suficiente

para obter a DTP, quando a distribuição de tamanho não é unimodal. Porém, a detecção de múltiplos comprimentos de onda, acoplados com um cuidadoso manuseio dos dados, pode melhorar a resolução da técnica e dar resultados muito satisfatórios mesmo com látexes fortemente bimodais (KIPARISSIDES et al., 1980; ZOLLARS, 1980; ELIÇABE E GARCIA-RUBIO, 1989 e 1990). Vale ressaltar que esta técnica foi empregada apenas para sistemas de polimerização em emulsão e que o sistema de diluição é, provavelmente, a parte mais crucial da medida em linha.

A técnica de espalhamento de luz estática (clássica) também é muito utilizada para medida da DTP de polímeros, sendo que a sua faixa de trabalho se situa entre 50 nm e 1000 μm , podendo ser utilizada para qualquer sistema heterogêneo de polimerização. Esta técnica tem um bom potencial de aplicação em polimerização em suspensão devido a faixa de tamanhos que consegue detectar. No entanto, esta técnica necessita que as partículas sejam retiradas do reator, podendo ocasionar um entupimento da tubulação de amostragem para conversões abaixo do PIP, ou mesmo, uma descaracterização da DTP devido as diferentes condições de escoamento em relação ao reator.

A medida em-linha do tamanho de partícula com o espectrofotômetro de infravermelho próximo pode ser uma alternativa interessante. De acordo com SANTOS *et al.* (1998), este método consegue detectar o diâmetro médio das partículas em dispersões concentradas (teor de sólidos de 30%), o que permite que a sonda seja colocada no interior do reator em contato direto com a suspensão. Desta forma, seria possível medir o tamanho real das partículas, pois o tamanho destas não será alterado pela manipulação da amostra. No entanto, como não é possível retirar amostras representativas do tamanho de partícula durante uma polimerização em suspensão para conversões abaixo do ponto de identificação do processo, que sirvam como valores de referência, não há comprovação experimental de que as medidas de NIR para esta faixa de conversão possam efetivamente inferir o tamanho das partículas. No entanto, medidas em-linha do diâmetro médio das partículas foram efetivamente obtidas para partículas produzidas durante a polimerização em emulsão através do NIR (REIS *et al.*, 2003a) e do Raman (REIS et al. 2003b). Porém, a faixa de tamanhos é muito diferente das partículas de uma polimerização em suspensão (em torno de 1000 vezes menor), o que significa que os resultados obtidos para uma emulsão não podem ser diretamente extrapolados para uma polimerização em suspensão.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Todo experimento envolve uma série de variáveis (ou fatores) com maior ou menor grau de importância para o processo em estudo. Uma das principais questões que surgem em trabalhos experimentais é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Uma prática comum em laboratório é realizar os experimentos alterando uma variável de cada vez, enquanto as demais permanecem constantes. Entretanto, a maneira mais eficiente de realizar um experimento é utilizar uma abordagem científica denominada planejamento estatístico de experimentos. Nele, todas as variáveis são modificadas ao mesmo tempo, de forma cuidadosamente planejada. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Desta forma, dados apropriados são coletados em tempo e custos mínimos.

O planejamento experimental é uma ferramenta poderosa para estudar o efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

- a) Redução da variação do processo;
- b) Redução do tempo do processo;
- c) Redução do custo operacional;
- d) Melhoria no rendimento do processo.

Algumas aplicações típicas do planejamento de experimentos são:

- a) Avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
- b) Avaliação de diferentes materiais;
- c) Seleção de parâmetros de projeto;
- d) Otimização na obtenção do produto final.

Três princípios básicos regem o planejamento experimental: replicação, aleatoriedade e blocagem. Um experimento com réplicas é muito importante, pois nos permite a obtenção do erro experimental. A estimativa deste erro é interessante para verificarmos se as diferenças entre os dados obtidos são estatisticamente diferentes. A aleatoriedade é necessária para garantir uma distribuição equânime da influência de

todos fatores não considerados. A blocagem é uma técnica extremamente importante, utilizada industrialmente que tem o objetivo de aumentar a precisão de um experimento. Antes de começar a realizar experimentos é necessário que se tenha bem claro os objetivos e os critérios, ou seja, devemos planejar os experimentos, através da escolha:

- a) Das variáveis envolvidas nos experimentos;
- b) Da faixa de variação das variáveis selecionadas;
- c) Dos níveis escolhidos para essas variáveis;
- d) Da variável resposta;
- e) Do tipo de planejamento experimental que mais se adapta, aos experimentos, de modo a nos conduzir ao objetivo desejado da forma mais rápida e simples, porém com fundamento científico.

A escolha da maioria destes parâmetros se torna relativamente fácil quando se conhece bem o processo a ser estudado. Desta forma, pode-se rapidamente montar o planejamento, em muitos casos, sem a necessidade de realizar uma triagem. Triagem é um planejamento simplificado que se realiza para identificar principalmente os três primeiros fatores da lista acima, quando não se tem conhecimento do processo.

2.4.1 - Planejamento Fatorial.

Planejamento fatorial é uma das técnicas mais utilizadas quando se tem a influência de mais de um fator na resposta selecionada. É a única maneira de se prever a interação entre dois ou mais fatores. Com ele pode-se obter os efeitos de cada variável e os efeitos das combinações entre todas as variáveis.

O mais comum é se realizar um planejamento fatorial com dois níveis, pois a escolha de mais níveis aumenta grandemente o número de experimentos. A representação do planejamento fatorial é b^k , onde b é o número de níveis e k é o número de fatores. Por exemplo, 2^3 , significa um planejamento fatorial completo de dois níveis e três fatores, chamado de planejamento fatorial dois na três. Para sabermos o número de experimentos, que teremos de realizar, devemos resolver a potenciação, ou seja, $n=b^k$.

No planejamento fatorial completo, cada possível combinação dos níveis dos fatores precisa ser testada para se determinar o quanto o processo ou experimento em estudo é afetado por cada variável. Como o número de experimentos aumenta

geometricamente com o número de variáveis, este método não é usualmente prático quando estão envolvidas acima de quatro variáveis. Para evitar a realização do grande número de experimentos necessários pelo fatorial completo, podem ser utilizados outros planejamentos experimentais como o fatorial fracionado, as redes ortogonais de Taguchi e os planejamentos de Plackett e Burman. Contudo, estas alternativas são não apenas complexas como produzem, geralmente, resultados misturados, isto é, nem sempre é possível dizer se uma determinada resposta é devida a uma interação de diversas variáveis ou ao efeito de uma única variável.

A partir do momento em que temos o nosso planejamento idealizado devemos seguir uma metodologia para que no final de nossos experimentos tenhamos dados organizados de tal forma que poderão ser facilmente analisados através de métodos estatísticos.

Inicialmente é necessário que se construa a matriz de planejamento conforme a que está exemplificada abaixo, esta é uma matriz de planejamento para um planejamento fatorial completo 2^3 . Onde os sinais de menos (-) e de mais (+), significam os dois níveis de cada fator.

Tabela-2.1 Matriz do planejamento fatorial completo 2^3

Fator	A	B	C
Experimento			
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

2.4.2 - Cálculo dos efeitos principais e de interações

Os efeitos são definidos como "a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)" e podem ser classificadas em duas categorias: **efeitos principais** e **efeitos de interação**.

Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais 4 colunas na matriz de planejamento. O conteúdo destas quatro colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação. Para o caso da tabela acima, a interação entre o fator A(-) e o fator B(-), leva a um sinal (+), característico da interação entre A e B e representado como (AB). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma.

Tabela-2.2 Matriz do planejamento fatorial completo mais as interações e respostas.

Exp., y	Fator								Resposta
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC		
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	R _i	
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	--	
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	--	
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	--	
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	--	
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	--	
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	--	
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R _n	

O planejamento experimental é uma ferramenta, que auxilia na organização dos experimentos e consolidação dos resultados. A análise dos efeitos dos fatores por métodos estatísticos envolve muito mais do que está explicitado acima. Quem desejar se informar melhor sobre este tópico pode consultar as seguintes referências: BARROS NETO *et al.* (1995), BOX, HUNTER e HUNTER (1978), MONTGOMERY (1991) e CALADO e MOTGOMERY (2003).

CAPÍTULO 3

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentado o procedimento experimental utilizado, como também são descritas neste capítulo, as instalações experimentais utilizadas. Para finalizar, é feito um resumo sobre o sistema de peneiramento para obtenção do tamanho médio e a DTP das amostras.

3.1 Planejamento experimental

Com o objetivo de utilizar um planejamento experimental, como forma de alcançar o objetivo deste trabalho, realizou-se um “brainstorming”, com a equipe envolvida, que possui grande experiência na reação de polimerização em suspensão do estireno, para definir quais os fatores que provavelmente teriam influência mais pronunciada no tamanho médio de partícula e na DTP e em que níveis seriam possíveis variar cada fator.

Após a definição de tais fatores, partiu-se para a escolha do tipo de planejamento experimental, que deveria melhor se enquadrar ao trabalho proporcionando respostas de qualidade e com o menor número de experimentos possível. Optou-se por um planejamento experimental composto central com três fatores, que daria a possibilidade de obter a intensidade do efeito de cada variável, tanto linear quanto quadraticamente e a obtenção do erro experimental.

A Tabela 3.1 mostra os fatores escolhidos; velocidade de agitação, distância do agitador ao fundo do reator e holdup, e seus respectivos níveis.

Tabela-3.1 Valores reais de cada nível dos fatores estudados.

Fatores Níveis	(1) Velocidade de agitação (rpm)	(2) Localização do agitador (cm)	(3) Holdup (%)
-1,682	580	3,3	13,18
-1	650	4	20
0	750	5	30
+1	850	6	40
+1,682	920	6,6	46,82

Elaborou-se uma matriz de planejamento (Tabela-3.2), cujos experimentos foram realizados em ordem aleatória: 8, 6, 13, 4, 9, 11, 5, 2, 7, 12, 3, 14, 1 e 10. A reprodutibilidade do processo foi avaliada pelos pontos centrais cujos ensaios foram realizados antecipadamente.

Tabela-3.2 Matriz do planejamento composto central.

Fator Reação	1	2	3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,682	0	0
10	+1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	+1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	+1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

Foi realizada então a série de reações de polimerização em suspensão em um reator laboratorial tanque agitado, de forma a obter dados sobre a relação entre as condições de operação e a distribuição de tamanhos de partícula final.

3.2 Descrição da Instalação Experimental

Os experimentos foram todos realizados nas dependências do LCP – Laboratório de Controle de Processos, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina. O Laboratório conta com toda a estrutura necessária para a realização das reações e análise dos experimentos, como também para o tratamento dos dados. As reações foram realizadas num reator tipo tanque agitado encamisado de vidro sem chicanas, com um litro de capacidade nominal. A tampa do reator possuía cinco orifícios que eram utilizados para a introdução do agitador, do termômetro, do nitrogênio, para a adição dos reagentes e para a colocação do condensador. O sistema

reacional pode ser visto na Figura 3.1(a) e (b). Como pode-se observar, a camisa possui dois orifícios; um inferior por onde entra a água de aquecimento e outro superior que é a saída.

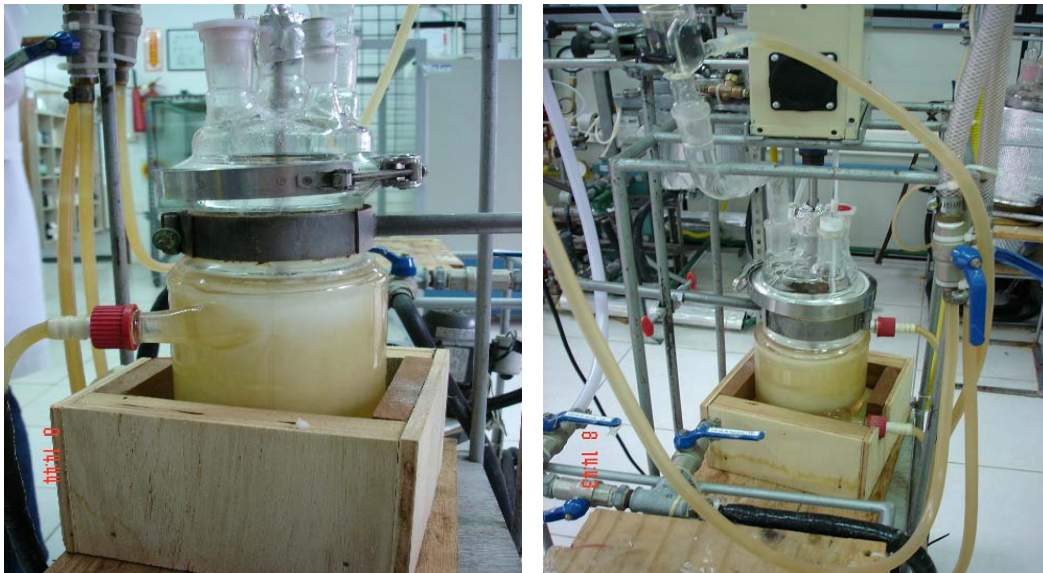
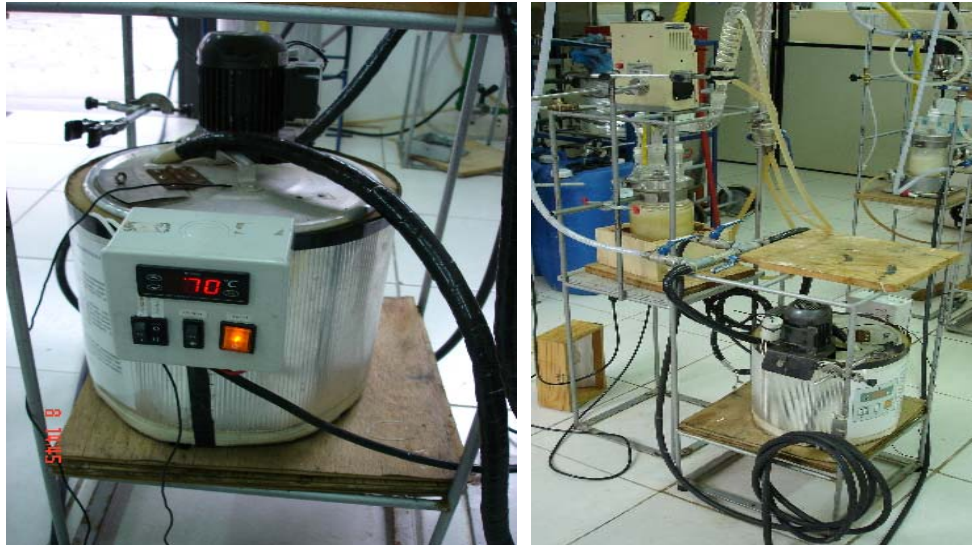


Figura 3.1 – Reator encamisado utilizado para as reações de polimerização em suspensão.

A água de circulação é proveniente de um sistema de aquecimento desenvolvido pelo próprio laboratório e pode ser visualizado na Figura 3.2. Este sistema é composto de um reservatório, duas resistências, uma bomba, um painel e um sistema de controle. Uma das resistências, denominada de auxiliar, atua apenas enquanto o sistema é aquecido à temperatura desejada. Já a outra é uma resistência do tipo “ON/OFF”, que mantém a água a temperatura ajustada no “*set-point*” com precisão de ± 1 °C. A bomba serve para circular água durante todo o tempo da reação. O painel possui um controlador para ajuste do “*set-point*”, um interruptor para cada resistência, um para a bomba e uma chave geral.



(a)

(b)

Figura 3.2 (a) – Banho de aquecimento da água de circulação e (b) Sistema completo.

O agitador que pode ser visto na Figura 3.3 (a), possui capacidade para até 1000 rpm, e está fixo no suporte do reator. A hélice do agitador é do tipo hélice marinha com 3 pás (Figura 3.3.b). Um dos cuidados tomados, foi a retificação da haste para evitar vibrações laterais durante a operação. O agitador era sempre colocado no centro do reator para obter a melhor simetria e reprodutibilidade possível. Sempre que era observada vibração lateral do agitador, após a montagem do equipamento, faziam-se regulagens no sistema com a finalidade de minimizar estas vibrações.



(a)

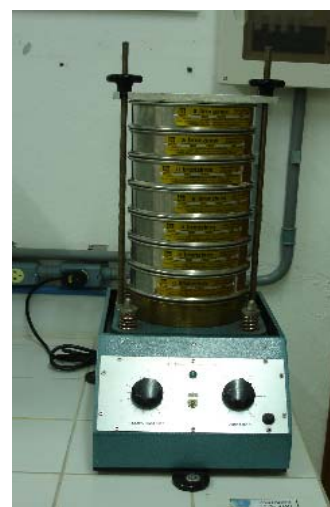
(b)

Figura 3.3 (a) - Agitador e (b) – Hélice do agitador, utilizado nos experimentos.

A classificação das partículas foi feita pela técnica do peneiramento, sendo este realizado com o auxílio de um agitador de peneiras conforme mostrado na Figura 3.4(a). Apesar de todo o esforço para regular o agitador de forma a obter um peneiramento perfeito, foi necessário complementar o peneiramento manualmente. Isto ocorre devido a saturação das peneiras, já que as partículas podem ficar concentradas em uma determinada peneira, não permitindo a passagem total das partículas de menor tamanho. As peneiras utilizadas são da série Tyler, idênticas as que aparecem nas Figuras 3.4(a) e (b).



(a)



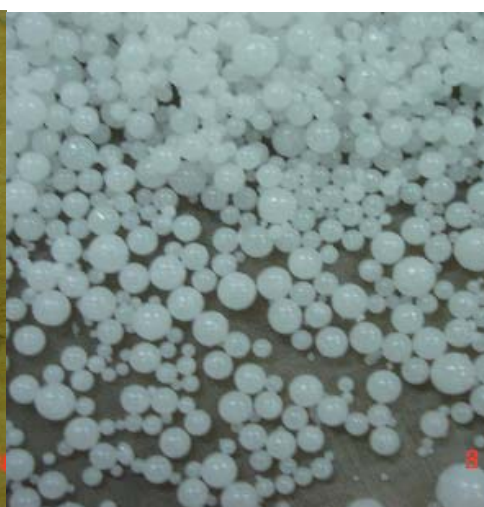
(b)

Figura 3.4(a) e (b) – Agitador de peneiras utilizado nos experimentos.

Na Figura 3.5 (a) e (b), pode-se observar uma peneira com esferas de polímero obtidas em uma das reações.



(a)



(b)

Figura 3.5 (a) e (b) – Peneira e polímero obtido em uma das reações.

3.3 Procedimento Experimental

As reações foram realizadas em um reator de vidro encamisado de 1 litro de volume total, sem chicanas, conforme descrito acima e a temperatura controlada por banho termostático. Foi desenvolvido um procedimento para realização dos experimentos, onde as adições de cada reagente foram atreladas a dois fatores, tempo e temperatura. Inicialmente, à temperatura ambiente adicionou-se a água e iniciou-se a agitação; quando a temperatura atingiu 40°C, foi adicionado PVP, e à 60°C, o estireno. Aguardou-se então por 1 hora para que o meio reacional atingisse 90°C, e adicionou-se o iniciador (BPO). A temperatura foi mantida a 90°C +/- 1 °C, até o final da reação. Foi estipulado um tempo padrão para a reação de 2 horas.

A formulação da reação padrão, que está mostrada na Tabela-3.3, foi escolhida baseando-se em alguns fatores:

- Menor número de aditivos possível;
- Alta estabilidade;
- Tempo de reação relativamente curto.

Tabela 3.3 Formulação básica empregada nas reações.

Reagente	Quantidade
Estireno	225 ml
Estabilizante (PVP)	5,0 ml
Água	525 ml
Iniciador(BPO)	10,045 g

3.4 Cálculos Experimentais

As quantidades dos reagentes foram calculadas em função da base molar de estireno da reação padrão.

Cálculo para estireno

$$225\text{ml} = 203,83\text{g} = 1,96\text{mol}$$

$$\text{Densidade do estireno} = 0,9059$$

CÁLCULO PARA PVP

$$5\text{ml}/1,96\text{mol de estireno} = 2,55\text{ml de PVP/mol de estireno}$$

CÁLCULO PARA BPO

$$10,045\text{g}/242,2\text{g/mol} = 0,04\text{mol}$$

$$0,04\text{mol de BPO}/1,96\text{ mol de estireno} = 0,02\text{mol de BPO/ mol de estireno.}$$

A Tabela 3.4 foi criada para facilitar a execução dos experimentos e mostra os valores calculados para cada reagente em cada nível do planejamento.

Tabela 3.4 - Valores dos reagentes em cada nível

Nível	Holdup(%)	Volume de estireno (ml)	Nº de moles de estireno	Volume de H ₂ O (ml)	Volume de PVP (ml)	Massa de BPO (g)
-1,682	13,18	105,44	0,92	694,56	2,35	4,46
3,54	6,73	160	1,39	640	3,54	6,73
5,33	10,12	240	2,09	560	5,33	10,12
7,09	13,47	320	2,78	480	7,09	13,47
8,31	15,79	374,56	3,26	425,44	8,31	15,79

3.5 – Peneiramento

Para determinação do diâmetro médio de Sauter e da DTP do polímero foi utilizado um conjunto de peneiras da série Tyler da marca Bronzinox, com dezesseis peças. As frações da amostra retida foram medidas numa balança analítica, da marca GEHACA modelo BG-200. O peneiramento foi realizado em um agitador de peneiras.

Devido à limitação do agitador, colocou-se em uma primeira etapa as 8 primeiras peneiras no agitador (da 8 até a 28 mesh, ver Tabela-3.5). despejando aproximadamente 100g de material por vez e peneirando-se por 10 minutos. Se a quantidade de amostra foi menor que 150g, despejou-se tudo e peneirou-se por 15 minutos. A qualidade do peneiramento foi avaliada visualmente. Os finos foram

peneirados, em uma segunda etapa, em um novo jogo de peneiras (da 32 até a 325 mesh), por 15 minutos. Pesou-se a massa retida em cada peneira. O jogo de peneiras, disponível no LCP e utilizado para a análise granulométrica, está mostrado na Tabela-3.5.

Tabela 3.5 - Peneiras utilizadas e aberturas da malha.

Peneira (mesh:Tyler)	Abertura (mm)	Peneira (mesh:Tyler)	Abertura (mm)
8	2,360	32	0,500
10	1,680	40	0,425
12	1,400	48	0,300
14	1,180	70	0,212
16	1,000	100	0,150
20	0,850	140	0,106
24	0,710	200	0,075
28	0,590	325	0,044

Após a obtenção do percentual de massa retido em cada peneira, para cada reação, elaborou-se gráficos para a DTP de cada reação, e e calcularam-se os diâmetros médios de Sauter de cada reação.

O diâmetro médio de Sauter foi o diâmetro escolhido para representar o diâmetro médio de cada experimento. O diâmetro médio em superfície, D_s , também conhecido como diâmetro médio de Sauter (D_{32}), é um dos diâmetros médios mais importante, pois é diretamente relacionado com a área superficial por unidade de volume, a , e com a fração volumétrica da fase dispersa, ϕ , podendo ser escrito como:

$$D_{32} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} = \frac{6 \cdot \phi}{a} \quad (4.1)$$

A Tabela-3.6 ilustra os resultados obtidos para o caso do ensaio 08. nesta tabela são mostrados o tamanho da peneira e a respectiva abertura, diâmetro médio, massa, percentual de massa e fração mássica das partículas retidas, bem como o valor do diâmetro médio de Sauter para a reação 08.

Tabela 3.6 – Cálculo do diâmetro médio de Sauter

Malha Tyler	Abertura (mm)	Diâmetro Médio(D) (mm)	Retenção (g)	Retenção (%)	Fração Mássica (FM)	(FM/D)
8	2,36	2,36	0,00	0,00	0,00	0,0000
10	1,68	2,02	0,00	0,00	0,00	0,0000
12	1,40	1,54	1,73	0,59	0,01	0,0039
14	1,18	1,43	4,90	1,68	0,02	0,0118
16	1,00	1,09	17,81	6,12	0,06	0,0562
20	0,85	0,925	56,06	19,27	0,19	0,2083
24	0,71	0,855	42,34	14,55	0,15	0,1702
28	0,59	0,65	40,90	14,06	0,14	0,2162
32	0,50	0,545	64,71	22,24	0,22	0,4080
40	0,43	0,46	36,07	12,40	0,12	0,2683
48	0,30	0,4	16,91	5,81	0,06	0,1453
70	0,21	0,256	9,56	3,29	0,03	0,1283
100	0,15	0,181	0,00	0,00	0,00	0,0000
140	0,11	0,203	0,00	0,00	0,00	0,0000
200	0,08	0,09	0,00	0,00	0,00	0,0000
325	0,04	0,075	0,00	0,00	0,00	0,0000
Fundo	Fundo	0,022	0,00	0,00	0,00	0,0000
Total			290,99	100,00	1,00	1,6164
$D_{32} = 1/\sum(FM/D) = 0,6186$						

Onde:

Diâmetro médio (D) – é a média aritmética entre a abertura de duas peneiras consecutivas.

Retenção (g) – é o peso da amostra que ficou retida em cada peneira;

Retenção (%) = Retenção(g) / Total de Retido(g) X 100;

Fração mássica (FM) = Retenção(%) / 100.

D_{32} é o Diâmetro Médio de Sauter.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através dos experimentos, sendo mostrados os percentuais de polímero retidos em cada peneira, as análises estatísticas, as equações estatísticas, que visam relacionar o comportamento da DTP e Diâmetro médio de Sauter com as variáveis estudadas.

4.1 Peneiramento

O peneiramento foi escolhido como método de separação e análise de tamanho de partícula por fornecer condições suficientes para a obtenção das DTP e Diâmetros médios de Sauter. Esta escolha foi devida à sua praticidade, rapidez e o baixo custo, quando comparado a outros métodos.

Tabela 4.1 - Fração de polímero retida nas peneiras (%), dados experimentais.

Abertura (mm) Reação	2,36	1,68	1,40	1,18	1,00	0,85	0,71	0,59	0,50	0,43	0,30	0,21
1	44,45	36,45	12,10	1,88	2,50	1,51	0,47	0,25	0,17	0,03	0,12	0,07
2	1,25	34,86	36,64	7,03	10,58	6,85	1,42	0,82	0,37	0,16	0,00	0,00
3	7,04	32,11	28,61	8,81	11,13	8,56	2,00	0,90	0,55	0,16	0,14	0,00
4	0,00	4,97	43,60	18,29	14,26	10,09	3,08	2,09	1,88	1,06	0,41	0,26
5	6,14	24,30	20,90	9,41	11,16	15,21	6,21	3,30	2,08	0,67	0,36	0,25
6	0,00	2,60	12,79	10,04	16,27	26,84	13,96	9,36	6,45	1,23	0,35	0,11
7	0,69	15,44	20,01	7,39	10,21	17,88	11,10	7,16	6,45	1,83	1,06	0,77
8	0,00	0,00	0,59	1,68	6,12	19,27	14,55	14,06	22,24	12,40	5,81	3,29
9	8,76	23,25	21,27	8,13	11,66	13,60	4,97	3,20	2,20	0,95	0,57	1,45
10	0,00	0,06	6,65	11,06	18,15	23,75	13,55	11,23	11,44	2,61	1,04	0,46
11	2,63	24,97	27,79	9,41	13,00	13,07	4,91	2,25	1,30	0,28	0,20	0,19
12	0,00	0,92	13,66	9,00	15,70	21,64	12,38	9,08	11,13	3,30	1,99	1,19
13	23,99	56,66	14,67	1,87	1,34	0,85	0,22	0,16	0,13	0,06	0,04	0,02
14	0,11	11,69	22,05	8,22	8,86	15,38	10,06	7,95	9,21	3,36	1,97	1,01
15	0,02	5,51	27,73	13,93	17,14	21,38	8,03	4,10	1,75	0,26	0,15	0,00
16	0,73	16,69	27,24	11,68	16,62	16,57	5,74	2,80	1,43	0,33	0,09	0,07
17	0,06	9,05	24,27	11,80	14,84	22,53	8,93	4,50	3,09	0,58	0,24	0,11
18	0,10	7,65	26,32	11,93	15,86	22,74	6,72	6,38	1,46	0,54	0,24	0,06

A Tabela 4.1 mostra as frações mássicas percentuais retidas em cada peneira. As peneiras de abertura inferior a 0,25 mm foram descartadas por não possuírem nenhum retido.

4.2 Análises Estatísticas

Conforme mencionado anteriormente, um dos principais objetivos de se utilizar o planejamento experimental está na possibilidade de se obter dados de forma ordenada, de tal maneira que é possível realizar uma análise dos efeitos das variáveis dependentes através de uma análise estatística. Para auxiliar a compreensão dos efeitos de cada uma das variáveis estudadas, após a caracterização da DTP final de cada reação, fez-se uma análise estatística da influência de cada fator no diâmetro médio de Sauter e na DTP. Além dos efeitos, foram obtidos os coeficientes de regressão da equação estatística, que melhor se ajustam aos dados experimentais. Desta forma, obteve-se uma equação para descrever o tamanho médio de Sauter de cada reação e mais 12 equações para descrever o percentual de retido em cada peneira.

4.2.1 Diâmetro Médio de Sauter, D_{32}

Os diâmetros médios de Sauter, D_{32} , de cada experimento foram calculados e estão mostrados na Tabela 4.2

Tabela 4.2– Diâmetros médios de Sauter de cada reação

Reação	D_{32}	Reação	D_{32}
1	1,928	10	0,843
2	1,48	11	1,289
3	1,46	12	0,84
4	1,217	13	1,914
5	1,235	14	0,922
6	0,934	15	1,121
7	0,997	16	1,213
8	0,619	17	1,089
9	1,19	18	1,102

Aos resultados deste planejamento, foi ajustado um modelo quadrático, equação 4.2,

$$D_{32} = 1,128103 - 0,143038V - 0,026429V^2 - 0,149303A - 0,009463A^2 - 0,290560H + 0,115488H^2 + 0,016000VA + 0,001500VH + 0,022250AH \quad (4.2)$$

onde: V é a frequência de agitação; A é a altura do agitador; H é o “holdup”.

A análise de variância ANOVA, do modelo ajustado é mostrada na Tabela-4.3

Tabela-4.3 ANOVA do modelo ajustado.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F(calc)	F(Tab)
Regressão	1,9218	9	0,2135	MQ_{reg}/MQ_{res}	
Resíduo	0,0509	8	0,0064	33,528	3,39
F. Ajuste	0,0415	5	0,0083	$MQ_{F.Aj.}/MQ_{E.P.}$	
Erro Puro	0,0094	3	0,0031	2,6421	9,01
Total	1,9727	17			

OBS.: SQ – Soma Quadrática,
 MQ – Média quadrática,
 GL – Grau de liberdade,
 F(calc) – Relação entre as MQ.
 F(Tab) – Valor de F tabelado para nível de significância (5%)

Máxima variação explicável: 99,52%

Variação explicada: 97,43%

A máxima variação explicável não chega a 100% por causa do erro puro (erro experimental), mas chega muito perto disto o que nos diz que o erro experimental é muito pequeno. A variação explicada é o que o modelo gerado consegue explicar, sendo que, o número obtido é muito satisfatório até mesmo para fins de previsão.

A Figura 4.1, mostra a comparação entre os diâmetros médios de Sauter calculados pelo modelo e os diâmetros médios de Sauter baseados nos resultados experimentais

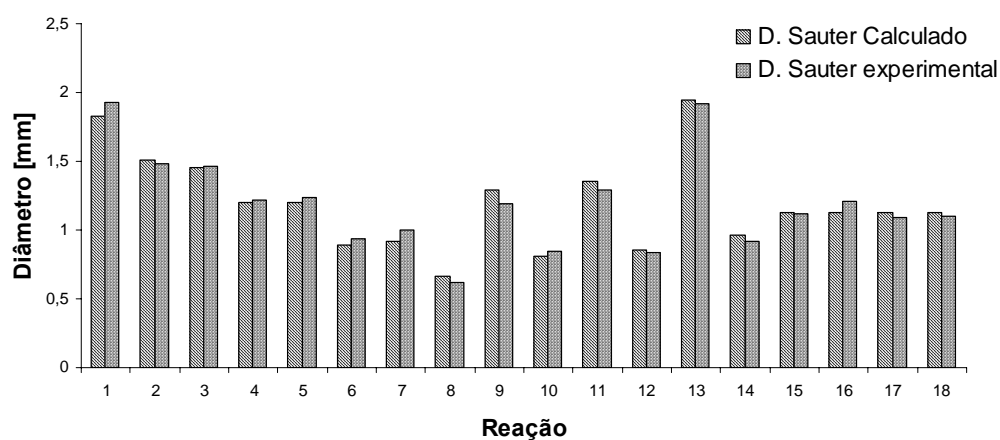


Figura 4.1 Comparação entre os diâmetros médios de Sauter calculados e experimentais.

4.2.2 Distribuição de Tamanhos de Partículas, DTP

A distribuição do tamanho de partículas é uma variável contínua que é representada de forma simplificada, através dos percentuais de material retido em cada peneira, em um gráfico discreto. A descrição da DTP supõe que a percentagem de massa retida em cada peneira é a resposta do sistema para cada combinação das variáveis independentes. Através desta abordagem chegou-se a uma equação para cada peneira que, para cada conjunto de variáveis independentes, nos apresenta um número que é a percentagem de massa retida naquela peneira, para os valores das variáveis de operação. O modelo quadrático foi ajustado aos resultados com interação de 2ª ordem entre os fatores, cuja equação genérica é dada por,

Equação genérica .

$$\% \text{ Retido} = a_0 - a_1V - a_2V^2 - a_3A - a_4A^2 - a_5H + a_6H^2 + a_7VA + a_8VH + a_9AH \quad (4.3)$$

Os coeficientes desta equação foram obtidos para cada peneira e são mostrados na Tabela-4.4.

Tabela 4.4 Coeficientes estatísticos para cada peneira.

Abertura \ Coefic.	A ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈	a ₉
2,36	0,17	-5,26	1,72	-3,55	0,64	-6,30	4,43	5,20	5,43	4,15
1,68	9,79	-7,68	0,39	-6,31	0,85	-10,37	8,35	-2,41	-1,05	2,85
1,40	26,16	-0,92	-3,36	-0,98	-0,97	-3,97	-1,81	-2,61	-8,38	-4,57
1,18	12,32	1,06	-0,89	0,52	-1,02	0,23	-2,49	-0,25	-2,47	-3,569
1,00	16,16	1,69	-0,62	0,42	-0,82	1,31	-4,08	-1,77	-1,28	-2,93
0,85	20,85	2,71	-0,98	1,45	-1,45	5,61	-4,72	-1,76	0,77	-1,90
0,71	7,41	2,03	0,44	1,55	0,22	4,05	-1,02	-0,52	1,15	0,29
0,59	4,49	2,07	0,77	1,61	0,22	3,14	-0,35	0,18	1,40	0,83
0,50	1,99	2,73	1,49	2,83	1,27	3,63	0,73	1,57	2,33	2,28
0,43	0,41	1,10	0,55	1,35	0,56	1,48	0,53	1,35	1,26	1,41
0,30	0,18	0,42	0,23	0,70	0,33	0,74	0,29	0,64	0,57	0,72
0,21	0,07	0,07	0,28	0,41	0,19	0,42	0,12	0,37	0,27	0,44

Tabela-4.5 Percentuais de retidos em cada peneira, calculados a partir das equações estatísticas.

Reação \ Abertura (mm)	2,36	1,68	1,40	1,18	1,00	0,85	0,71	0,59	0,50	0,43	0,30	0,21
1	36,86	43,12	10,32	-0,18	1,24	1,05	0,31	0,72	2,47	2,14	1,10	0,85
2	5,10	34,69	30,46	7,36	10,71	8,44	3,12	1,70	0,13	-0,88	-0,50	-0,31
3	11,05	29,64	22,72	8,49	11,47	11,26	3,89	1,92	0,42	-0,67	-0,22	0,04
4	0,09	11,56	32,43	15,05	13,87	11,62	4,61	3,62	4,35	1,68	0,75	0,38
5	5,10	18,78	28,29	12,35	12,27	14,53	5,56	2,55	0,50	-0,24	0,01	0,27
6	-4,96	6,14	14,89	10,04	16,64	24,99	12,95	9,12	7,47	1,79	0,70	0,20
7	-4,11	16,69	22,40	6,75	10,79	17,15	10,28	7,07	7,58	2,60	1,56	1,21
8	6,64	-5,60	-1,42	3,44	8,09	20,58	15,59	14,36	20,82	10,00	4,82	2,64
9	13,89	23,81	18,19	8,03	11,55	13,52	5,23	3,19	1,60	0,14	0,12	0,75
10	-3,79	-2,02	15,09	11,59	17,25	22,62	12,05	10,14	10,77	3,82	1,52	0,97
11	7,96	22,79	25,05	8,55	13,14	14,32	5,41	2,41	0,83	-0,28	-0,08	-0,09
12	-3,99	1,58	21,76	10,30	14,55	19,19	10,64	7,82	10,34	4,26	2,29	1,28
13	23,32	50,86	27,72	4,87	2,39	-1,93	-2,31	-1,78	-2,06	-0,59	-0,24	-0,29
14	2,12	15,97	14,36	5,65	6,81	16,95	11,34	8,79	10,14	4,40	2,26	1,13
15	0,17	9,79	26,16	12,32	16,16	20,85	7,41	4,49	1,99	0,41	0,18	0,07
16	0,17	9,79	26,16	12,32	16,16	20,85	7,41	4,49	1,99	0,41	0,18	0,07
17	0,17	9,79	26,16	12,32	16,16	20,85	7,41	4,49	1,99	0,41	0,18	0,07
18	0,17	9,79	26,16	12,32	16,16	20,85	7,41	4,49	1,99	0,41	0,18	0,07

Os gráficos a seguir, Figuras 4.2a-4.2r representam os dados experimentais e os resultados calculados através das equações obtidas anteriormente.

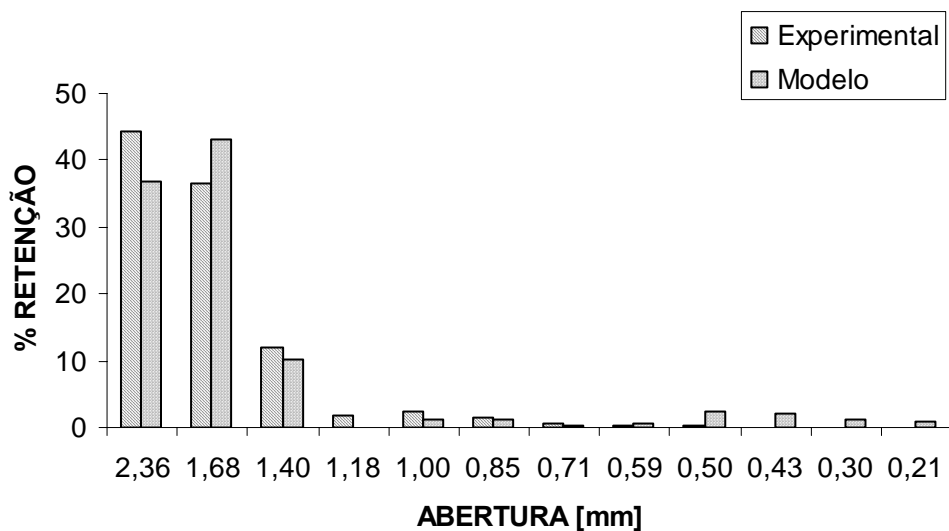


Figura 4.2 a – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 01.

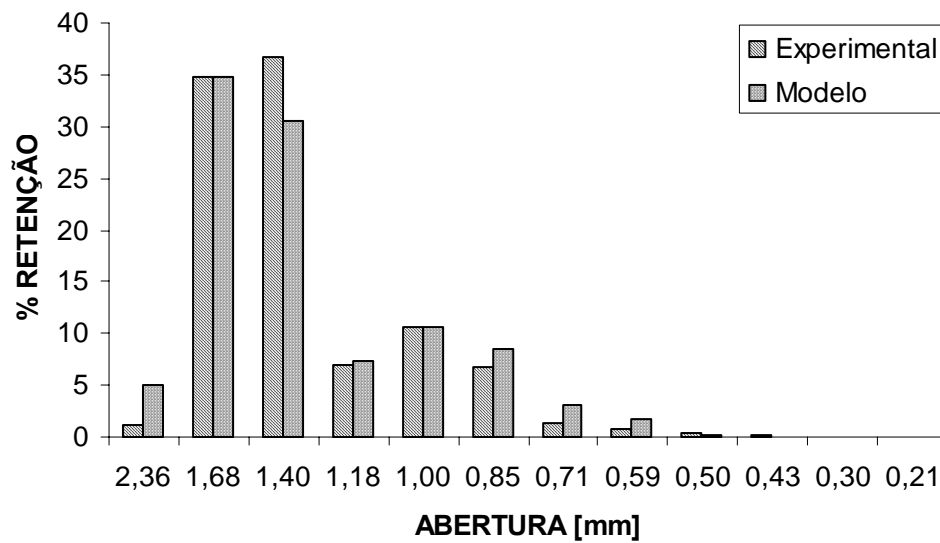


Figura 4.2 b – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 02.

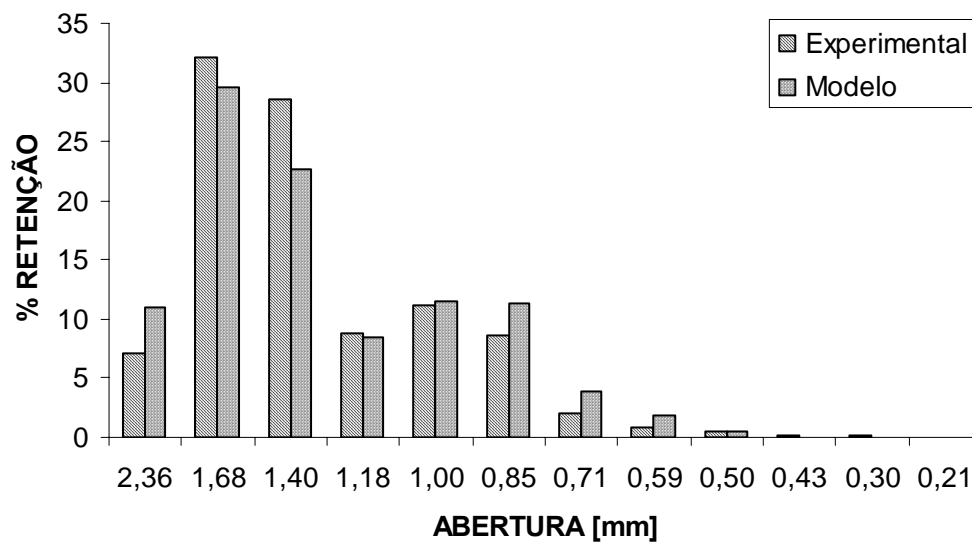


Figura 4.2 c – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 03.

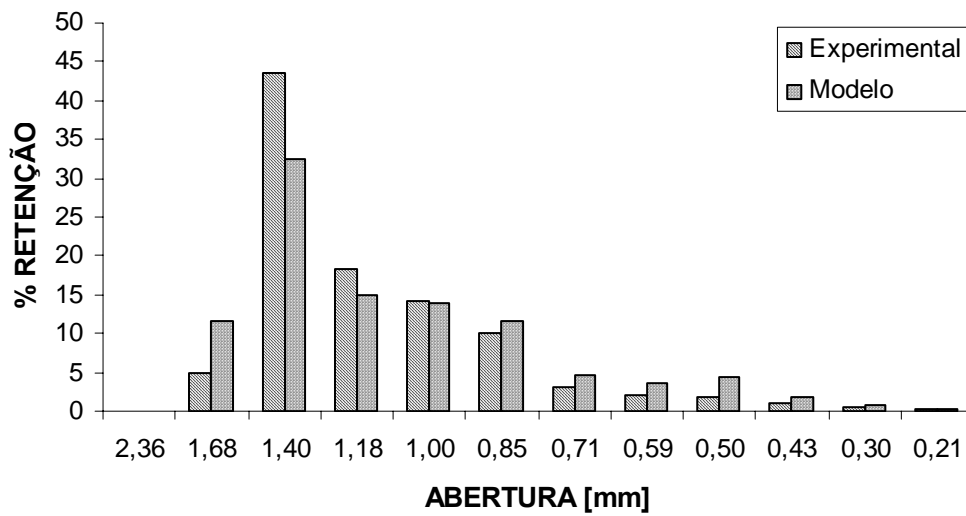


Figura 4.2 d – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 04.

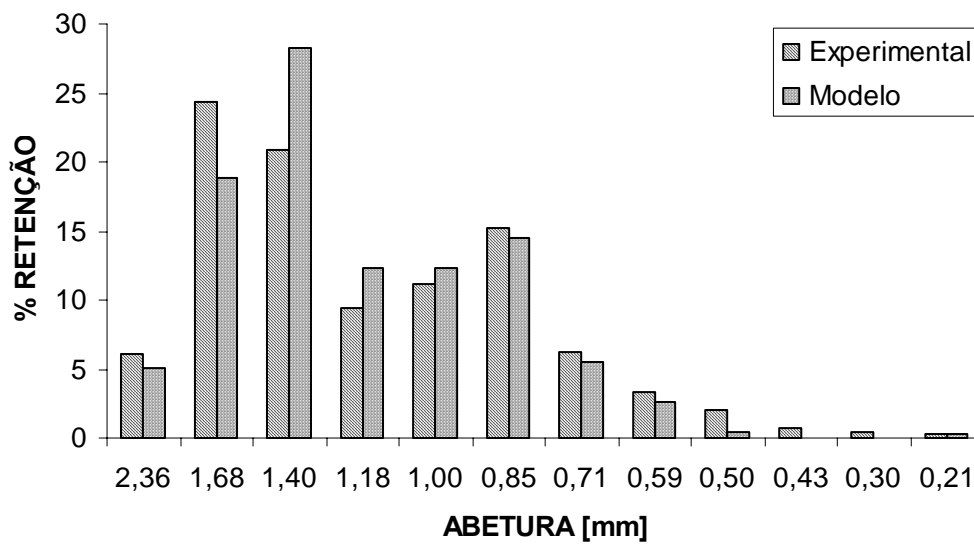


Figura 4.2 e – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 05.

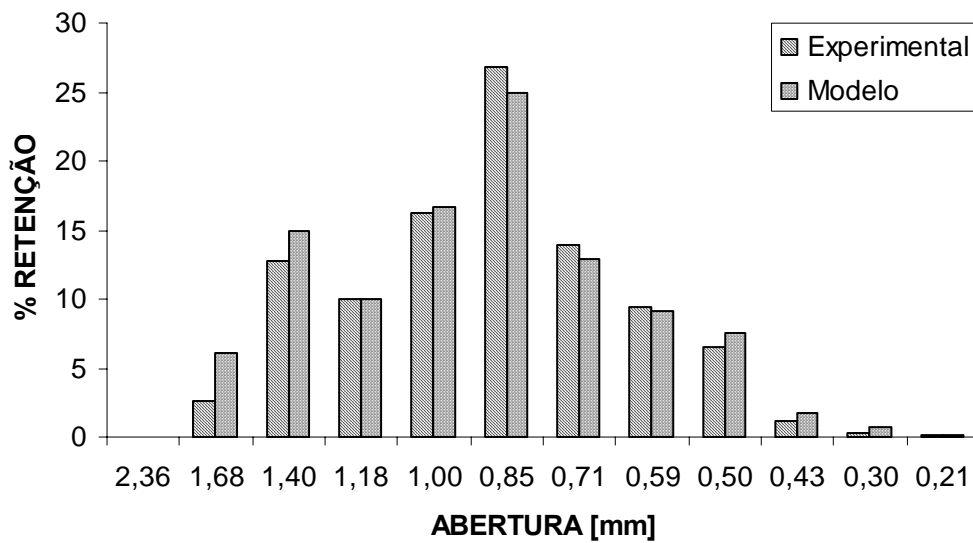


Figura 4.2 f – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 06.

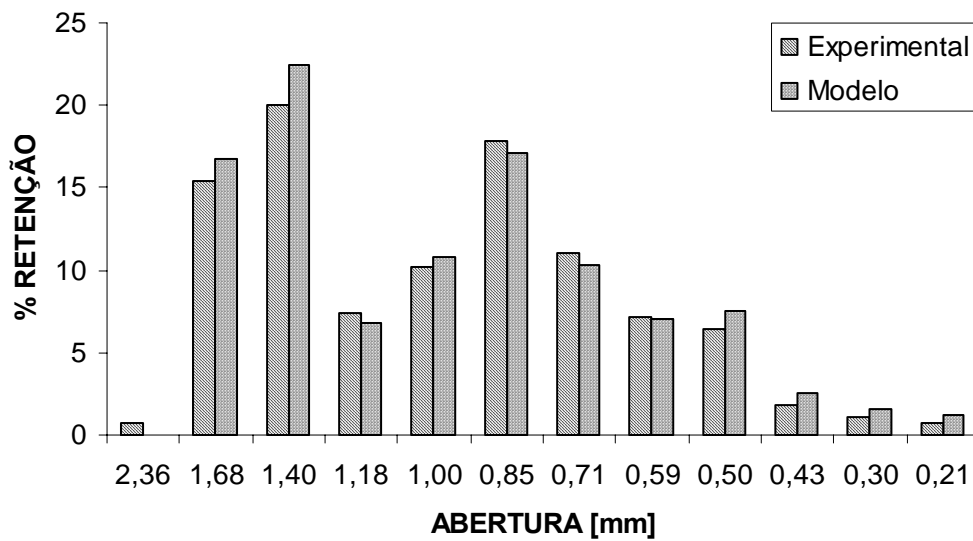


Figura 4.2 g – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 07.

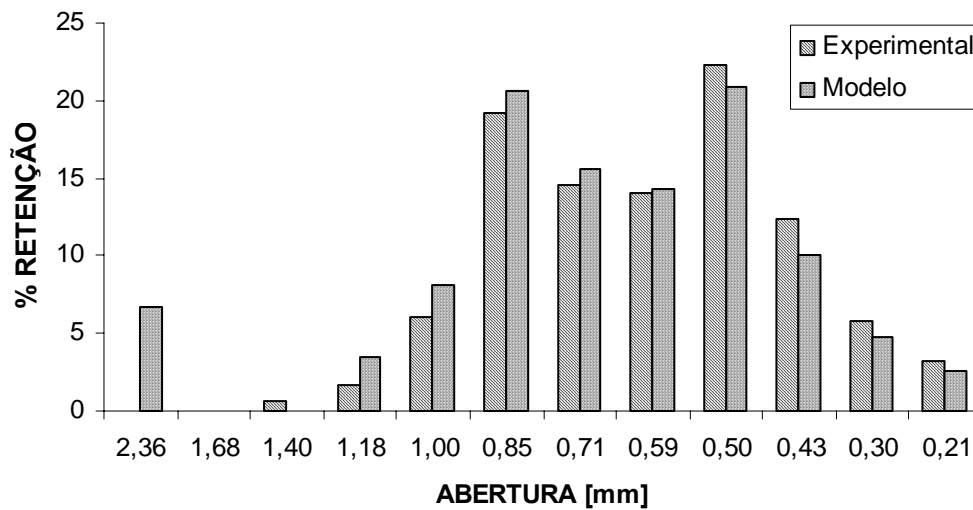


Figura 4.2 h – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 08.

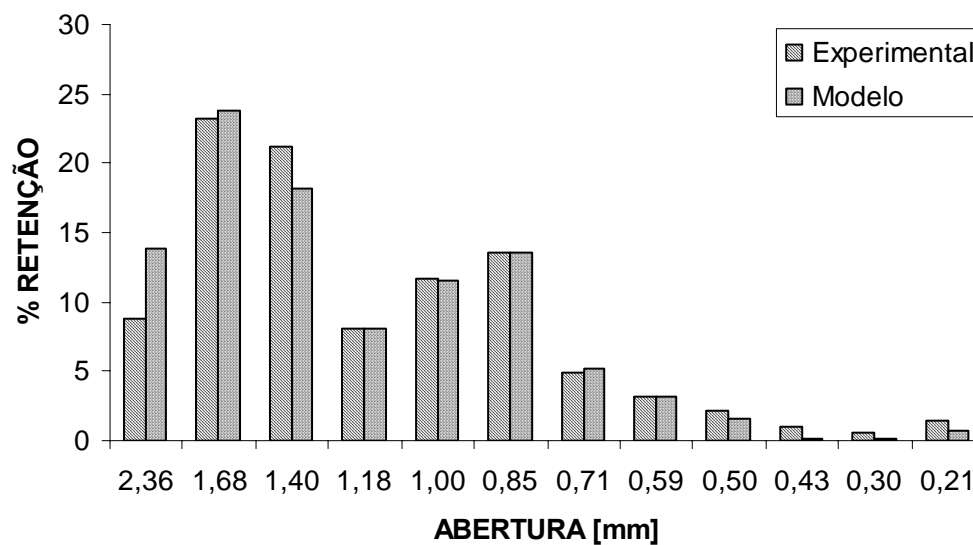


Figura 4.2 i – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 09.

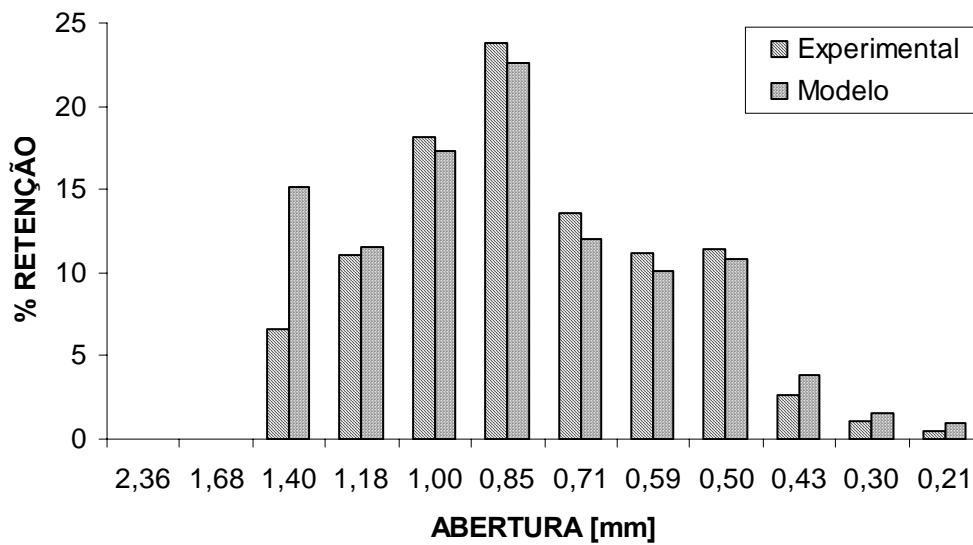


Figura 4.2 j – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 10.

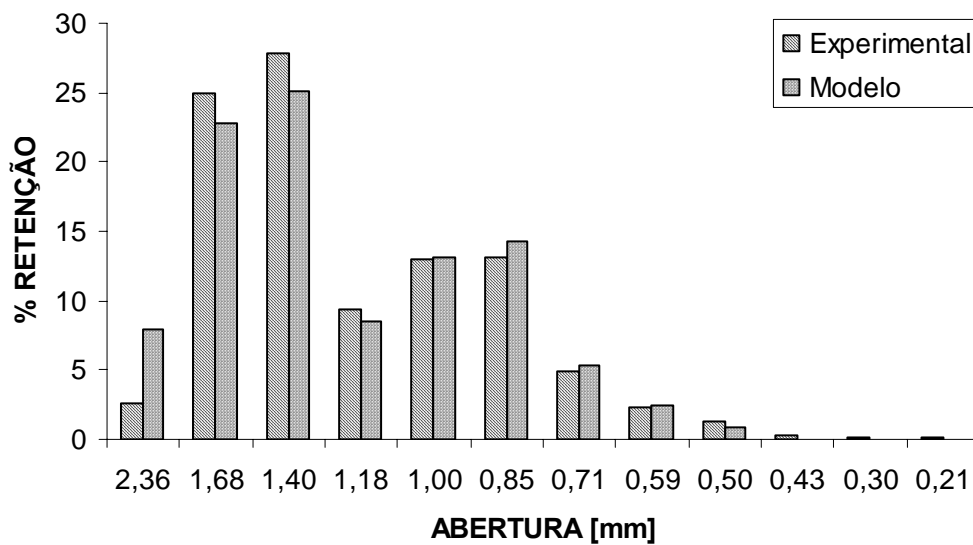


Figura 4.2 k – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 11.

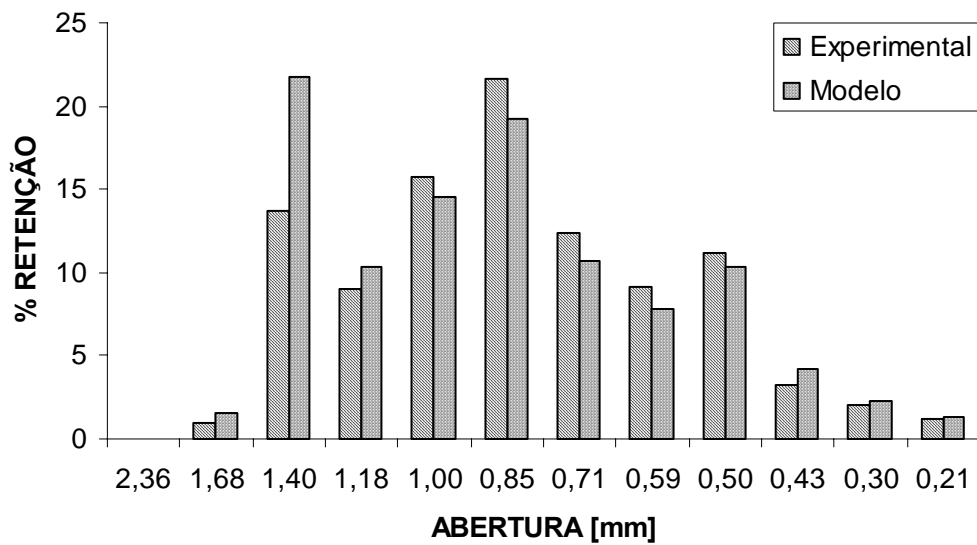


Figura 4.2 l – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 12.

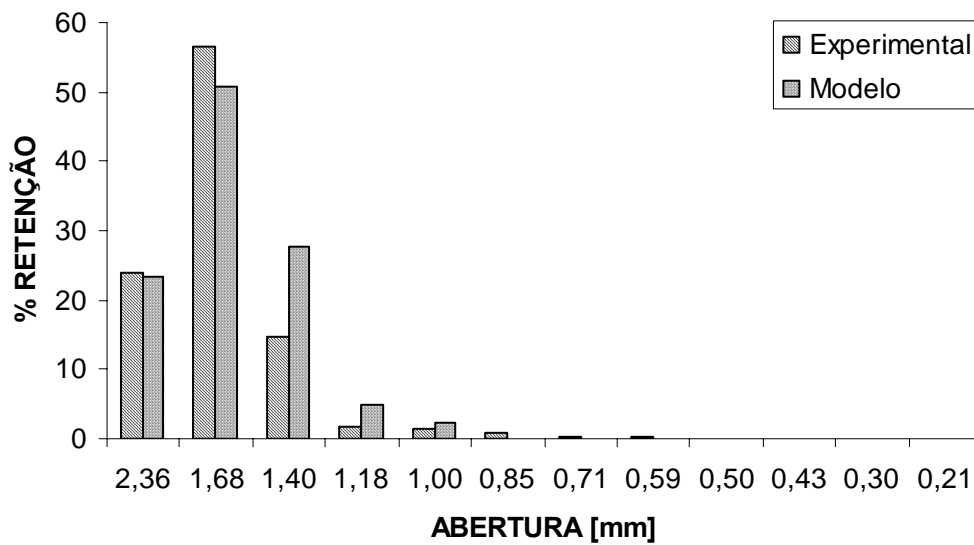


Figura 4.2 m – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 13.

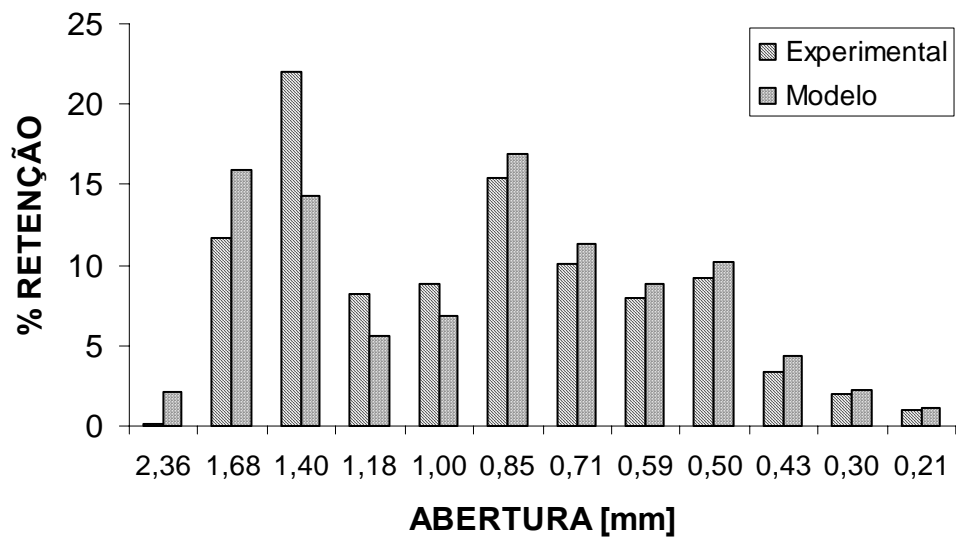


Figura 4.2 n – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 14.

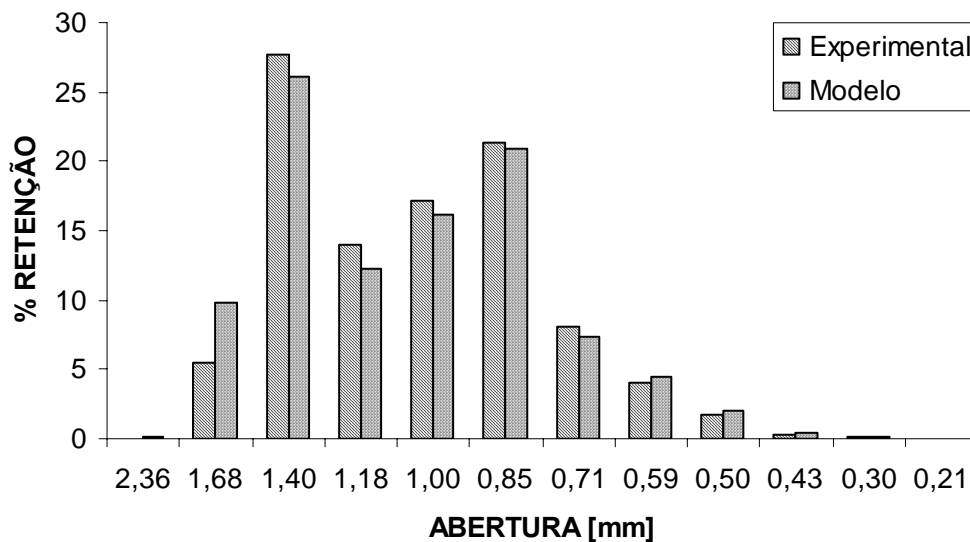


Figura 4.2 o – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 15.

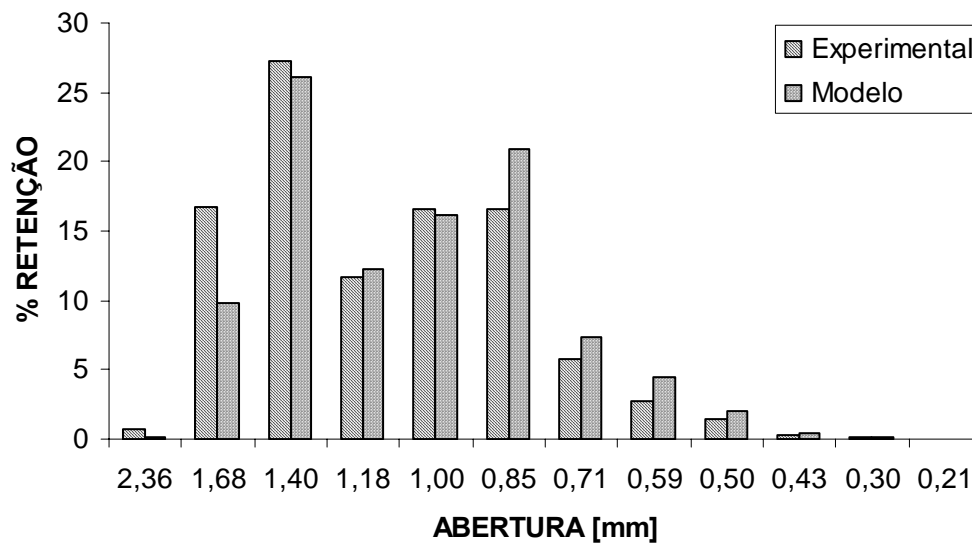


Figura 4.2 p – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 16.

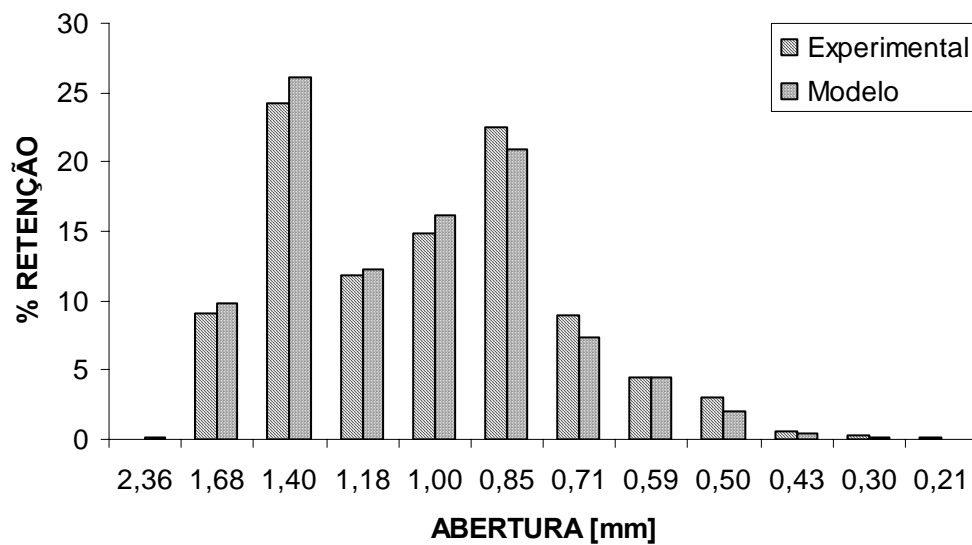


Figura 4.2 q – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 17.

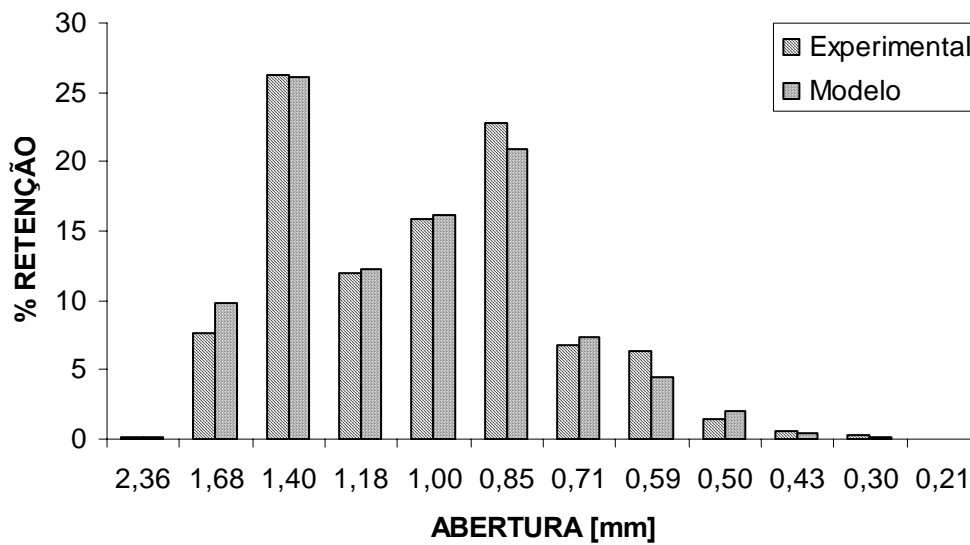


Figura 4.2 r – Gráfico comparativo entre os percentuais de retenção experimentais e calculados através do modelo, no experimento 18.

4.3 Análise de resultados

A seguir serão analisados os resultados observados através dos gráficos e equações obtidas das análises estatísticas.

Efeito da frequência de Agitação

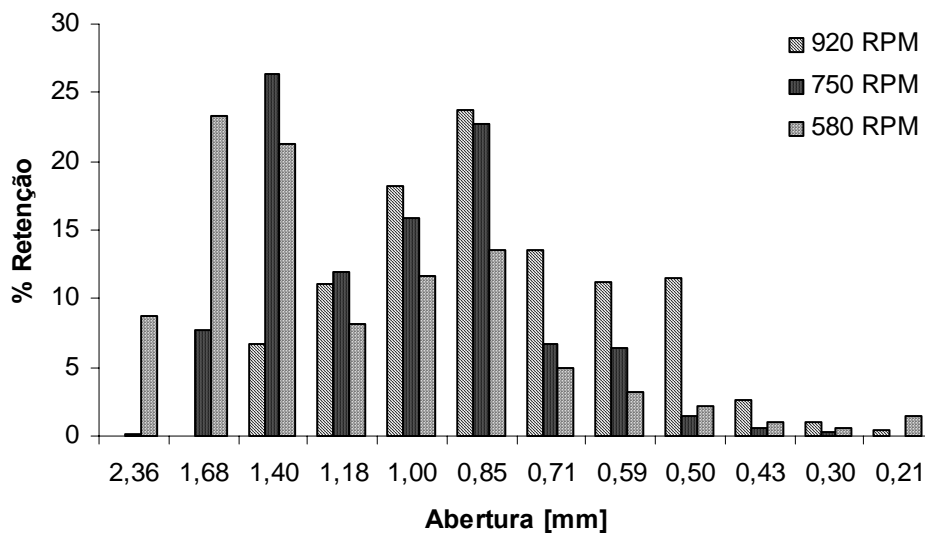


Figura 4.3: Efeito da frequência de agitação sobre a DTP das reações 18 (750rpm), 10 (920 rpm) e 9 (580 rpm).

Ao observar a Figura 4.3 pode-se constatar que as DTPs obtidas são bastante largas e multimodais. Ao diminuir a velocidade de agitação de 920 para 580 rpm há um

deslocamento da DTP para tamanhos maiores. Este efeito pode ser explicado pela diminuição da taxa de cisalhamento gerado pelo agitador, que causa uma diminuição da taxa de quebração das partículas e, conseqüentemente, reduz-se a formação de partículas de menor tamanho.

Efeito da Distância do Agitador ao fundo do Reator

O efeito da geometria do reator (distância do agitador ao fundo do reator) sobre a DTP é menos óbvio. Na Figura 4.4 nota-se que ao aumentar a distância entre o agitador e o fundo do reator há um aumento na formação de partículas de tamanhos menores. Isto deve ser explicado pelo aumento da zona de cisalhamento provocado pelo deslocamento do agitador. Porém isto só pode ser comprovado com um modelo detalhado da fluido-dinâmica do reator.

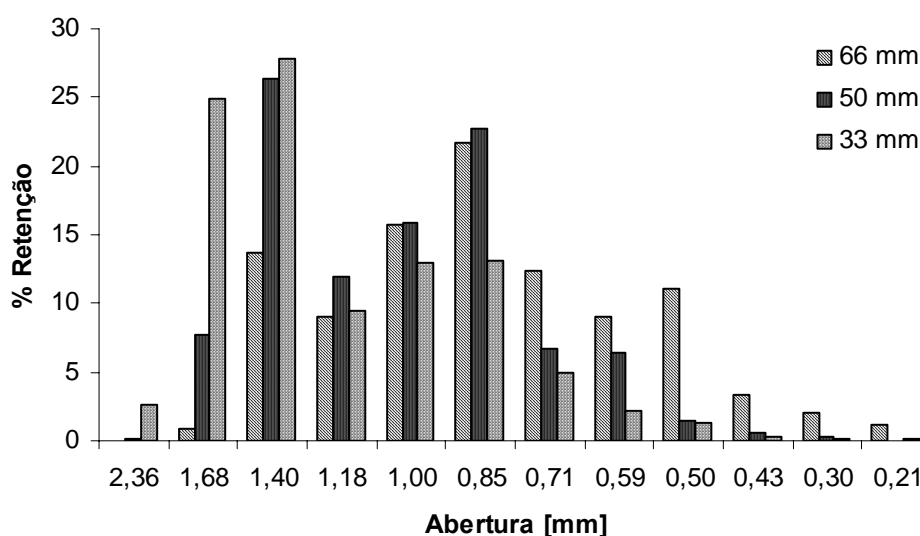


Figura 4.4 – Efeito da distância do agitador ao fundo do reator sobre a DTP das reações 18 (50 mm), 12 (66 mm) e 11 (33 mm).

Efeito do Holdup

Ao observar Figura 4.5 verifica-se um efeito significativo do holdup sobre a DTP. Ao diminuir o holdup, a DTP desloca-se para tamanhos maiores. Este efeito é de certa forma surpreendente, pois ao diminuir o holdup seria de se esperar uma diminuição da freqüência de choques entre as partículas e conseqüentemente uma diminuição da taxa de coalescência, o que geraria partículas menores e não maiores. Já o aumento do holdup leva a formação de partículas menores com distribuições

multimodais. Talvez, a explicação para este efeito esteja na não homogeneidade do reator. Ao diminuir o holdup, é provável que as partículas se distribuam preferencialmente fora da chamada zona de cisalhamento perto do agitador. Desta forma, a taxa de quebraamento diminui significativamente e as partículas atingem tamanhos superiores.

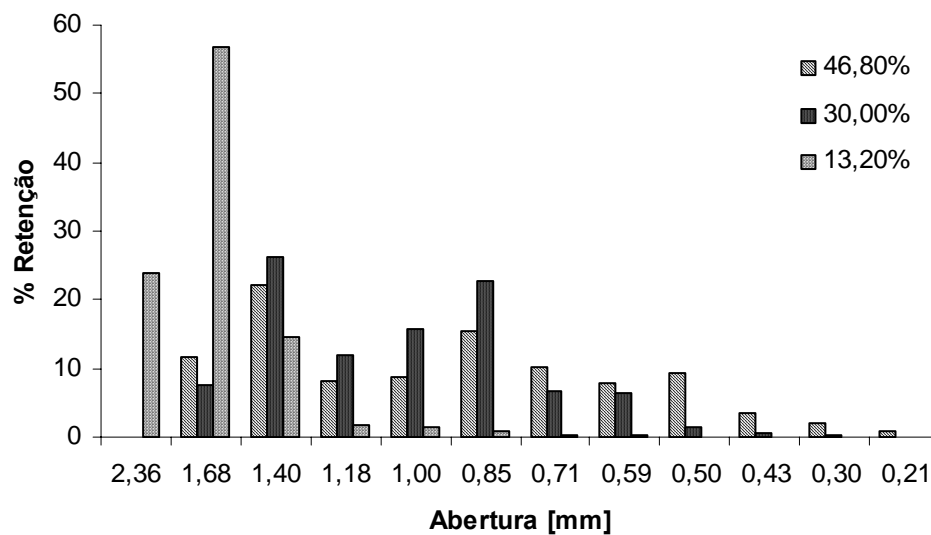


Figura 4.5 – Efeito do holdup sobre a DTP das reações 18 (30 %), 14 (46,8%) e 13 (13,2 %).

No próximo capítulo serão explicitadas as conclusões baseadas nos resultados apresentados neste capítulo

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Foi realizada uma série de reações de polimerização em suspensão em um reator laboratorial tanque agitado, de forma a obter dados sobre a relação entre as condições de operação e a distribuição de tamanhos de partícula final. Mesmo sendo a reação de polimerização de estireno, muito complexa, conseguiu-se através da padronização de procedimentos uma boa reprodutibilidade.

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental sobre o efeito das condições de escoamento do fluido no reator sobre a DTP final da polimerização de estireno em suspensão, variando a velocidade de agitação, a posição do impelidor e o “holdup”. Os dados experimentais mostraram que o holdup apresenta um efeito significativo sobre a DTP e que a diminuição do holdup leva a obtenção de tamanhos de partículas maiores. Já a velocidade de agitação e a altura do impelidor em relação ao fundo do reator não apresentam efeitos tão significativos. Porém, ao aumentar estas duas variáveis há uma clara tendência no aumento da formação de partículas pequenas.

Através do tratamento estatístico dos dados, comprovou-se que o holdup apresenta um efeito muito superior aos das demais variáveis sobre o diâmetro médio de Sauter, já os efeitos da velocidade de agitação e da altura do impelidor são praticamente os mesmos. Os modelos estatísticos obtidos para cada faixa de tamanho e para o diâmetro médio de Sauter também apresentaram uma boa reprodutibilidade em relação aos dados experimentais.

5.2 Sugestões

Diversos outros parâmetros relacionados a fluidodinâmica do reator podem ser analisados, tais como, tipo de impelidor (neste trabalho foi utilizado hélice marinha com 3 pás), número de pás, ângulo das pás e o uso de chicanas. O ângulo das pás foi um parâmetro estudado neste trabalho e mostrou ter um efeito significativo sobre a DTP. No entanto, este parâmetro não foi utilizado no modelo por ter sido feito apenas para o ponto central.

O modelo estatístico pode ser empregado para calcular as condições ótimas de operação de forma a se obter uma determinada DTP final. Portanto, a continuação natural deste trabalho é a aplicação deste modelo e sua consequente validação em condições de operação dentro das faixas estudadas, mas fora dos pontos utilizados para obtenção do modelo. Caso o modelo esteja bem ajustado deve-se obter uma DTP experimental tal qual a predita pelo modelo.

Este trabalho tem também como objetivo fornecer dados experimentais que correlacionem a DTP final de uma polimerização em suspensão com a fluidinâmica do reator. Assim, em um trabalho futuro utilizando a modelagem fluidodinâmica computacional pode-se correlacionar a distribuição de velocidades do fluido no reator com a DTP final.

Referências Bibliográficas

- ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., MARTINEZ, R.E., 1991, "Conformation of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization. The Role of Kinetics, Polymer Viscosity, and Suspension Agent", *J. of Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, v.49, pp.209-221.
- ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., HERNÁNDEZ, M., 1994, "A Population Balance Approach for the Description of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors", *Chem. Engng. Sci.*, v.49, n.1, pp.99-113.
- BARROS NETO, B., SCARMÍNIO, I.S., BRUNS, R.E., 1995, "Planejamento e Otimização de Experimentos", 2ª ed., Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo.
- BOX, G.P.G., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S., 1978, "Statistics for Experimenters: An Introduction To Design, Data Analysis And Model Building". John Wiley & Sons, New York.
- CALADO, V.M.A., MONTGOMERY, D.C., 2003, "Planejamento de Experimentos Usando o Statistica", 1ª ed., Rio de Janeiro, e-papers, v. 01. 260 p.
- CHERN, C.S., KUO, Y.N., 1996, "Shear-Induced Coagulation Kinetics of Semibatch Seeded Emulsion Polymerization", *Chem. Engng. Sci.*, v.51, n.7, pp.1079-1087.
- COULALOGLOU, C.A., TAVLARIDES, L.L., 1977, "Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-liquid Dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v.32, pp.1289-1297.
- ELIÇABE, G.E., GARCIA-RUBIO, L.H., 1989, "Latex Particle-Size Distribution from Turbidimetry Using Inversion Techniques", *J. of Colloid and Interface Science*, 129 (1): 192-200.
- ELIÇABE, G.E., GARCIA-RUBIO, L.H., 1990, "Latex Particle-Size Distribution from Turbidimetric Measurements – Combining Regularization and Generalized Cross-validation Techniques", *Advances in chemistry Series*, (227): 83-104 1990
- KAMIYAMA, M., KOYAMA, K., MATSUDA, H., SANO, Y., 1993, "Micron-Sized Polymeric Microsphere by Suspension Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v.50, pp.107-113.
- KIPARISSIDES, C., MACGREGOR, J.F., SINGH, S., HAMIELEC, A.E., 1980, "Continuous Emulsion Polimerization of Vinyl-Acetate-3.Detection of Reactor

- Performance by Turbidity-Spectra and Liquid Exclusion Chromatography, *Canadian Journal of chemical Engineering*, 58 (1): 65-71.
- KIPARISSIDES, C., MOUSTAKIS, I., HAMIELEC, A., 1993, "Electrostatic and Steric Stabilization of PVC Primary Particles", *Journal of Applied Polymer Sci.*, v.49, pp.445-459.
- KIPARISSIDES, C., ACHILIAS, D. S., CHATZI, E., 1994, "Dynamic Simulation of Primary Particle-Size Distribution in Vinyl Chloride Polymerization", *Journal of Applied Polymer Sci.*, v.54, pp.1423-1438.
- KOSHY, A., DAS, T.R., KUMAR, R., 1988, "Effect of Surfactants on Drop Breakage in Turbulent Liquid Dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v.43, n.33, pp.649-654.
- KOSHY, A., KUMAR, R., GANDHI, K.S., 1989, "Effect of Drag-Reducing Agents on Drop Breakage in Stirred Dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v.44, n.10, pp.2113-2120.
- KOSTOGLU, M., KARABELAS, A.J., 1998, "On the Attainment of Steady State in Turbulent Pipe Flow of Dilute Dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v.53, n.3, pp.505-513.
- KUMAR, S., KUMAR, R., GANDHI, K.S., 1992, "A Multi-Stage Model for Drop Breakage in Stirred Vessels", *Chem. Engng. Sci.*, v.47, pp.971-980.
- LAM, A., SATHYAGAL, A.N., KUMAR, S., RAMKRISHNA, D., 1996, "Maximum Stable Drop Diameter in Stirred Dispersions", *AIChE J.*, v.42, n.6, pp.1547-1552.
- MACHADO, R. A. F., PINTO, J. C., ARAUJO, P. H. H., BOLZAN, A., 2000, "Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization", *Br. J. Chem. Eng.*, 17, 395-405.
- MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, A.H., CHATZI, E.G., KIPARISSIDES, C., 2000, "Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: Effect of Turbulence Nonhomogeneity", *Chem. Eng. Science*, 55 (20): 4611-4627.
- MAHABADI, H.K., WRIGHT, D., 1996, "Semi-Suspension Polymerization Process", *Macromol. Symp.*, v.111, pp.133-146.
- MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A., 1986, "Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization", *Journal of Applied Polymer Sci.*, v.31, pp.2647-2659.
- MONTGOMERY, D.C., 1997, "Design and Analysis of Experiments", 4ª edição, John Wiley and Sons.

- NARSIMHAN, G., GUPTA, J.P, RAMKRISHNA, D., 1979, "A model for transitional breakage probability of droplets in agitated lean liquid-liquid dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v.14, pp.257-265
- NARSIMHAN, G., RAMKRISHNA, D., GUPTA, J.P., 1980, "Analysis of Drop Size Distributions in Lean Liquid-Liquid Dispersions", *AIChE Journal*, v.26, n.6, pp.991-1000.
- OMI, S., KATAMI, K., YAMAMOTO, A., ISO, M., 1994, "Synthesis of Polymeric Microspheres Employing SPG Emulsification Technique", *Journal of Applied Polymer Sci.*, v.51, pp.1-11.
- PACEK, A.W., CHAMSART, S., NIENOW, A.W., BAKKER, A., 1999, "The Influence of Impeller Type on Mean Drop Size and Drop Size Distribution in an Agitated Vessel", *Chem. Eng. Science*, 54 (19): 4211-4222.
- POLACCO, G., PALLA, M., SEMINO, D., 1999, "Measurements of Particle-Size Distribution During Suspension Polymerization ", *Polymer International*, 48(5), 392-397.
- PRINDLE, J., 1989, "Dynamics and Stability of Emulsion Polymerization Reactor", Phd Thesis - University of Wisconsin.
- REIS, M.M., ARAUJO, P.H.H., SAYER, C., GIUDICI, R., 2003, "Evidences of Correlation Between Polymer Particle Size and Raman Scattering", *Polymer* 44 (20): 6123-6128.
- REIS, M.M., ARAUJO, P.H.H., SAYER, C., GIUDICI, R., 2003, "Correlation Between Polymer Particle Size and In-Situ NIR Spectra", *Macromolecular Rapid Communications*, 24 (10): 620-624.
- SANTOS, A.F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 1998, "In-Line Evaluation of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using Near-Infrared Spectroscopy", *J. Appl. Polym. Sci.*, v.70, n.9, pp.1737-1745.
- SHINNAR, R.,1961, "On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels", *J. Fluid. Mech.*, v.10, pp.259-275.
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P.E., HAMIELEC, A.E., PENLIDIS, A., 1997, "An Updated Review on Suspension Polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, pp.939-965.
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P.E., HAMIELEC, A.E., PENLIDIS, A., 1998, "Calculation of the Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Using a Compartment-Mixing Model", *Canadian Journal of Chem. Eng.* 76 (3): 495-505.

-
- YUAN, H.G., KALFAS, G., RAY, W.H., 1991, "Suspension Polymerization", *JMS - Rev. Macro. Chem. Phys.*, pp.215-259.
- ZUBITUR, M., ASUA, J.M., 2001, "Factors Affecting Kinetics and Coagulum Formation During the Emulsion Copolymerization of Styrene/Butyl Acrylate", *Polymer* 42 (14): 5979-5985.
- ZHOU, G., KRESTA, S.M., 1998a, "Correlation of Mean Drop Size and Minimum Drop Size with the Turbulence Energy Dissipation and the Flow in an Agitated Tank", *Chem. Engng. Sci.*, v.53, n.11, pp.2063-2079.
- ZHOU, G., KRESTA, S.M., 1998b, "Evolution of Drop Size Distribution in Liquid-Liquid Dispersions for Various Impellers", *Chem. Engng. Sci.*, v.53, n.11, pp.2099-2113.
- ZOLLARS, R.L., 1980, "Turbidimetric Method for on Line Determination of Latex Particle Number and Particle-Size Distribution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 74 (1): 163-172.

ANEXO

Estudo da influência do ângulo das pás da hélice do agitador na DTP final

As pás da hélice do agitador (do tipo hélice marinha com 3 pás) apresentam uma certa angulação em relação a sua base. Nos experimentos realizados no capítulo 4 este ângulo não foi previamente medido. A Figura A.1 mostra este ângulo:

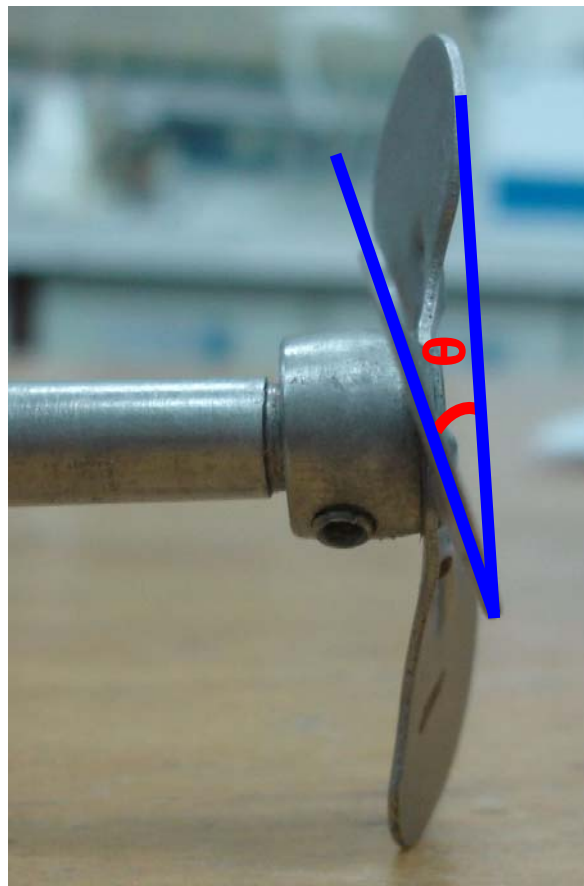


Figura A.1 – Ângulo (θ) de inclinação das pás da hélice em relação a horizontal.

Para verificar qual o ângulo efetivamente utilizado e estudar o efeito desta variável sobre a DTP foi realizado um estudo variando os ângulos conforme a Tabela A.1, que mostra os parâmetros envolvidos no estudo. Estas reações foram todas realizadas no ponto central, ou seja, com as mesmas condições de operação das reações do ponto central do planejamento experimental apresentado nos capítulos 3 e 4.

Tabela A.1 – Parâmetros do estudo da influência do ângulo do impelidor na DTP

Reação	Velocidade de agitação (rpm)	Localização do agitador (cm)	Holdup (%)	Ângulo (°)
R3	750	5	30	4
R4	750	5	30	20
R5	750	5	30	12
R6	750	5	30	16

Após as reações foi medido o percentual de massa retida em cada peneira conforme mostra a Tabela A.2.

Tabela A.2 – Percentual mássico de retido

Malha Tyler	Abertura (mm)	R3 Retido (%)	R4 Retido (%)	R5 Retido (%)	R6 Retido (%)
8	2,36	41,925	0	27,575	0,014
10	1,68	25,235	2,432	32,182	8,479
12	1,40	17,106	23,278	19,226	32,586
14	1,18	3,128	14,251	5,256	16,147
16	1,00	5,996	17,299	6,061	17,227
20	0,85	3,634	22,854	5,389	15,798
24	0,71	1,034	9,714	1,619	4,733
28	0,59	0,744	5,466	1,195	2,293
32	0,50	0,541	3,065	0,833	1,425
40	0,43	0,255	0,781	0,279	0,453
48	0,30	0,268	0,486	0,232	0,448
70	0,21	0,134	0,374	0,153	0,396

Com estes resultados conseguiu-se verificar a influência do ângulo das pás da hélice do agitador nos níveis em que eram necessários para dar continuidade ao trabalho com maior confiança e domínio sobre essa variável que se mostrou muito importante.

A Figura A.2 mostra a comparação das reações acima com uma reação do ponto central.

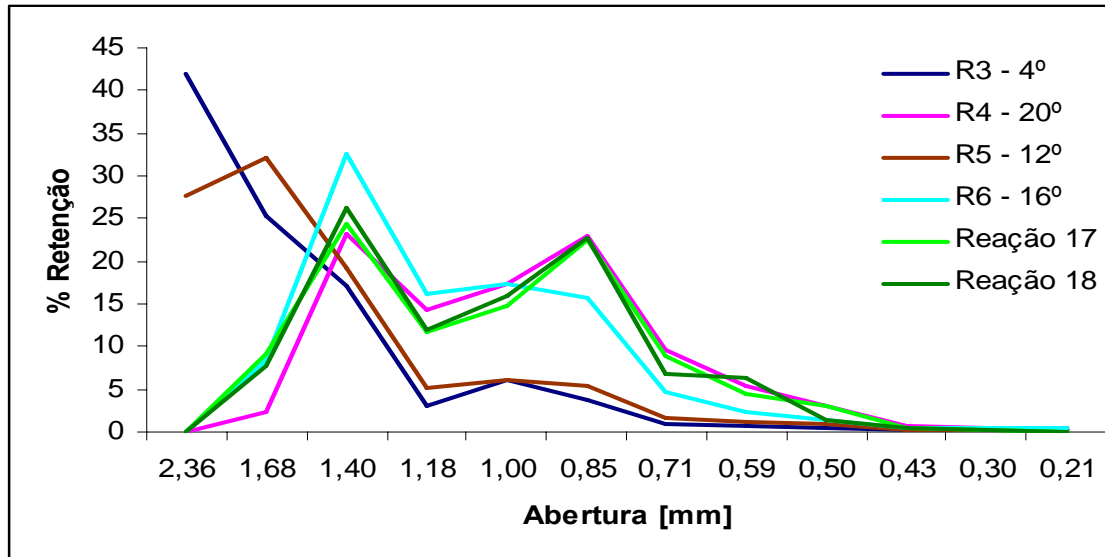


Figura A.2 – Comparação entre as reações do estudo do ângulo com o modelo e com reações do ponto central

Os resultados indicam que durante as reações o ângulo utilizado foi de aproximadamente 19°, já que o experimento que mais se aproxima das reações no ponto central é a reação que utilizou um ângulo de 20°.