

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA

**MARIA MAGDALENA ESPÍNOLA COLMÁN**

**INCORPORAÇÃO DE POLIESTIRENO EM REAÇÕES  
DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO**

Dissertação de mestrado submetida ao Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Claudia Sayer  
Co-Orientador: Prof. Dr. Pedro H. H Araújo.

Florianópolis, novembro de 2008.

# INCORPORAÇÃO DE POLIESTIRENO EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Por

**María Magdalena Espínola Colmán**

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

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Sayer  
Orientadora

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo  
Co-Orientador

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
Coordenador do CPENQ

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Pedro H. H. de Araújo

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Sayer

---

Dr. Marcelo do Amaral Martins

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

***À Deus pela vida,  
Aos meus pais Ignácio e Vicela,  
Aos meus irmãos.***

## **AGRADECIMENTOS**

Quero começar agradecendo meus pais Ignácio e Vicela, meus irmãos, Rossana, Diana, José e Marta, pois desde tão longe estão sempre fazendo o possível para participar dos desafios que se apresentam na minha vida, sempre acreditando em mim, e atribuindo-me amor, apoio e confiança. A minhas tias e primos, sempre me dando apoio e carinho.

À Prof.<sup>a</sup> Claudia Sayer, minha orientadora, pela dedicação, sua eficiente orientação, sempre presente para esclarecer minhas dúvidas, contribuindo e ajudando para o desenvolvimento.

Ao Prof. Pedro pelas contribuições e sugestões dadas ao longo de todo o desenvolvimento.

Ao Prof. Ricardo pela compreensão e ajuda nos momentos difíceis.

Ao Laboratório de Controle e Processos pela estrutura física, e oportunidade de desenvolvimento das atividades deste trabalho.

Ao grupo de Miniemulsão pela troca de idéias, experiências, dicas em especial ao Dieizon pela experiência transmitida no começo do trabalho, e ao Rodrigo que sempre me auxiliou nas atividades.

A todos meus amigos do Laboratório de Controle e Processo participando do meu dia a dia pelas idéias, risos e choros, pelo caminho andado comigo.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela Bolsa de Apoio Técnico.

A IQT – Indústrias Químicas Taubaté pela doação de reagentes, pelo apoio diverso e, especialmente, ao Dr. Marcelo do Amaral Martins pela sua contribuição neste trabalho.

Aos meus amigos distantes, mas mesmo assim sempre presentes, pelo carinho, apoio.

A todos, pois de alguma forma sempre contribuíram para meu bem estar e assim ajudando ao desenvolvimento deste trabalho.

A Deus, sempre presente na minha vida.

## RESUMO

No Brasil atualmente recicla-se apenas 15% do total dos plásticos e o espaço que estes ocupam nos centros urbanos é um grande problema devido à dificuldade de compactação e degradação. Além disso, se faz necessário aprimorar e buscar processos comprovadamente limpos e não agressivos para solucionar problemas ambientais. A polimerização em miniemulsão tem a vantagem de utilizar água como meio contínuo, e o fator chave é a criação de dispersões submicrométricas de monômero em água. Para isso são utilizados um co-estabilizador insolúvel em água, o qual é necessário para reduzir a degradação das gotas pelo mecanismo de degradação difusional, e um surfatante para evitar a coalescência das gotas. Este trabalho teve como objetivo reciclar poliestireno através das reações de polimerização em miniemulsão. Desta forma o poliestireno foi incorporado nas reações, reduzindo a fração de monômero, adequando o processo produtivo aos conceitos de sustentabilidade. Foi avaliado o efeito da incorporação de diferentes teores 10, 15, 20, 22 e 25% (p/p) de poliestireno (expansível (EPS) e 10 e 22% (p/p) de propósito geral (GPPS)) em relação a fase orgânica na cinética e no tamanho médio das partículas obtidas nas homopolimerizações de estireno e de metacrilato de metila (MMA) e nas copolimerizações de estireno e de acrilato de butila em miniemulsão. Adicionalmente, foi estudada a influência de diferentes tipos de iniciadores como persulfato de potássio, 2,2'-azo-bis-iobutironitrila e peróxido de di-benzoíla, surfatantes como lauril sulfato de sódio, Tergitol NP-40 e Rhodacal DSB e co-estabilizadores como hexadecano e terc docecil mercaptana, além de dois tipos de dispersores como Ultrason e Ultra Turrax. Os resultados experimentais obtidos evidenciam a viabilidade do processo de reciclagem de altos teores (até 22% (p/p)) de EPS e GPPS utilizando a polimerização em miniemulsão. Nas reações de polimerização de MMA com incorporação de 10 e 20% (p/p) de EPS observou-se, através das micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, que como desejado a grande maioria das partículas formadas é composta pelos dois polímeros. Foi possível criar miniemulsões estáveis com ambos dispersores, ultrason e Ultra Turrax, incorporando 15% (p/p) de EPS.

**Palavras chaves:** polimerização em miniemulsão, reciclagem, poliestireno expansível, poliestireno de propósito geral, homopolimerização, copolimerização.

## ABSTRACT

Brazil currently recycles only 15% of all plastics and the space occupied by them in urban areas is a major problem due to compaction and degradation difficulties. In addition, it is necessary to improve and develop cleaner and non-aggressive processes to solve environmental problems. Miniemulsion polymerization has the advantage of using water as continuous phase, and the key factor is the creation of submicrometric dispersions of monomer in water. For this, usually a co-stabilizer insoluble in water, which is necessary to reduce the degradation of the droplets by the mechanism of Ostwald ripening, is used in combination with a surfactant to prevent the coalescence of the droplets. This study aimed to recycle polystyrene through miniemulsion polymerization reactions. Thus, the polystyrene was incorporated in the reactions, reducing the fraction of monomer, allowing the decrease of this polymer in landfills and, consequently, adjusting the production process to the concepts of sustainability. The effect of the incorporation of different levels 5, 10, 15, 20, 22 and 25 wt. % of polystyrene (expandable (EPS) and general purpose (GPPS)) in relation to the organic phase on the kinetics and average particle diameters produced in the styrene and methyl methacrylate (MMA) homopolymerizations and styrene and butyl acrylate miniemulsion copolymerizations. Additionally, the influence of different types and concentrations of initiators: potassium persulphate, 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile and Di-benzoyl peroxide, surfactants: sodium lauryl sulfate, Tergitol NP-40 and Rhodacal DSB and co-stabilizers as hexadecane and tert dodecyl mercaptan, in addition to two types of dispersers as ultrasound and Ultra Turrax, was studied. Experimental results show the viability of the recycling process for high levels (up to 22 wt. %) of EPS or GPPS using miniemulsion polymerization. In the MMA polymerization reactions with the addition of 10 and 20 wt. % of EPS it was observed by means of transmission electron microscopy micrographs that, as desired, the vast majority of the particles is formed by both polymers. It was possible to create stable miniemulsions with both, ultrasound and Ultra Turrax dispersers incorporating 15 wt. % of EPS.

**Keywords:** miniemulsion polymerization, recycling, polystyrene, general purpose polystyrene, homopolymerization, copolymerization.

# SUMARIO

CAPITULO I .....	17
INTRODUÇÃO .....	17
1.1 Objetivos .....	18
CAPITULO II .....	19
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 Polimerização em Miniemulsão .....	19
2.1.1 Preparo da Miniemulsão - Tipos de dispersores .....	21
2.1.2 Degradação de Ostwald e Coalescência – Tipo de Co-estabilizador e Surfatante .....	23
2.1.3 Iniciadores .....	25
2.2 Reciclagem de polímeros .....	25
CAPITULO III .....	27
MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 Reagentes .....	27
3.2 Unidade Experimental .....	28
3.2.1 Preparo das Miniemulsões .....	28
3.2.2 Reações de Polimerização em Miniemulsão .....	29
3.3 Procedimento Experimental .....	31
3.3.1 Homopolimerizações .....	31
3.3.2 Copolimerizações .....	33
3.4 Técnicas de caracterização .....	34
3.4.1 Análise Gravimétrica .....	34
3.4.2 Velocidade da reação .....	35
3.4.3 Diâmetro médio das partículas .....	35
3.4.4 Cálculo do número de partículas .....	36
3.4.5 Número médio de radicais por partícula de polímero .....	37
3.4.6 Cálculo da concentração de surfatante na fase aquosa (livre e na forma de micelas) .....	38
3.4.7 Cálculo da fração de acrilato de butila na copolimerização com estireno e EPS na temperatura de transição vítrea. ....	39
3.4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	39

CAPITULO IV.....	42
RESULTADOS .....	42
4.1 Incorporação de Poliestireno nas reações de homopolimerização em miniemulsão.....	42
4.1.1 Efeito do tempo de dispersão e da amplitude do ultrasom na estabilidade das miniemulsões sem adição de polímero.....	43
4.1.2 Efeitos da concentração de EPS nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão utilizando surfatante aniônico e não iônico.....	49
4.1.3 Efeitos da concentração de EPS nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com surfatante aniônico (SLS).....	52
4.1.4 Efeito do tipo de PS nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão.....	55
4.1.5 Efeito do uso de diferentes tipos de iniciadores nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com poliestireno .....	60
4.1.6 Efeito da incorporação de EPS nas reações de homopolimerização de MMA em miniemulsão.....	64
4.2 Incorporação de Poliestireno nas reações de copolimerização em miniemulsão.....	72
4.2.1 Influência do tempo e frequência de rotação no preparo da miniemulsão com dispersor Ultra Turrax.....	73
4.2.2 Reações de Copolimerização de Estireno e Acrilato de Butila em miniemulsão com Poliestireno. Efeito do tipo de dispersor.....	77
4.2.3 Efeito da concentração de poliestireno nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila.....	80
4.2.4 Influência do tipo de co-estabilizador nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila.....	83
4.2.5 Estudo do efeito da presença de sais no diâmetro médio das gotas da miniemulsão.....	86
4.2.6 Comparação entre reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila com incorporação de poliestireno expansível realizadas em reator tipo tanque agitado, encamisado e em ampolas.....	88
CAPITULO V.....	92
CONCLUSÕES.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo de nucleação das gotas de miniemulsão quando é utilizado um iniciador hidrossolúvel. ....	20
Figura 2.2 - Esquema do processo para a formação de uma miniemulsão através da ultrasonificação.....	22
Figura 2.3 – Mecanismos de degradação na polimerização em miniemulsão.....	24
Figura 3.1 - Homogeneizador Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, utilizado no processo de ultrasonificação .....	28
Figura 3.2 - Homogeinizador tipo rotor estator modelo IKA T25 digital ULTRA TURRAX.....	29
Figura 3.3 – Reação em ampolas. Banho termostático MQBTCA-100, contendo as ampolas com as amostras de miniemulsão.....	30
Figura 3.4 - Esquema da unidade experimental com reator tipo tanque agitado encamisado. ....	31
Figura 3.5 - Etapas das reações de homopolimerização de estireno (S) ou de metacrilato de metila (MMA) em miniemulsao com incorporacao de poliestireno expansível (EPS) ou de poliestireno de propósito geral (GPPS).....	32
Figura 3.6 - Etapas das reações de comopolimerização de estireno (S) e acrilato de butila (BA) em miniemulsao com incorporacao de poliestireno expansível (EPS)....	34
Figura 3.7 - Equipamento de medida do tamanho de partícula. Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S. ....	36
Figura 3.8 - Microscópio eletrônico de transmissão Modelo JEOL, modelo JEM 2100F. Fonte: <a href="http://www.fugiwara.com.br/prod/met.htm">www.fugiwara.com.br/prod/met.htm</a> . ....	40
Figura 4.1 – Diâmetro médio das gotas de monômero em função do tempo de sonificação para diferentes amplitudes (A) de sonificação.....	48
Figura 4.2 – Diâmetro médio das gotas de monômero em função do produto entre o tempo e a potência de sonificação para diferentes amplitudes (A) de sonificação...	49
Figura 4.3 – Evoluções da conversão (a), e do diametro médio das partículas de polímero nas reações de homopolimerização Min_28 e Min_27 com 10% de incorporação de EPS.....	51
Figura 4.5 - Evoluções do diâmetro de partículas a) e do número de partículas b) para as reações de homopolimerização de estireno com incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expandido.....	52

Figura 4.6 - Evoluções da conversão a), da velocidade de reação b) para as reações de homopolimerização de estireno com incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expandido utilizando surfatante aniônico (SLS). .....	54
Figura 4.7- Evoluções do diâmetro das partículas (a) e do número de partículas (b), para as reações de homopolimerização de estireno com incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expandido utilizando surfatante aniônico (SLS). .....	55
Figura 4.8 - Evoluções da conversão (a) e da velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 10% de GPPS ou EPS. ....	57
Figura 4.9 - Evoluções do diâmetro de partículas (a), e do número de partículas (b), durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 10% de GPPS ou EPS.....	58
Figura 4.10 - Evoluções da conversão (a), e da velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 22% GPPS ou EPS. ....	58
Figura 4.11 - Evoluções do tamanho médio das partículas, $D_p$ , (a) e do número de partículas $N_p$ (b) durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 22% GPPS ou EPS.....	59
Figura 4.12 - Evolução da conversão (a) e da velocidade de reação (b) durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão. ....	62
Figura 4.13 - Evolução do diâmetro médio das partículas (a) e do número de partículas (b) durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão. ..	63
Figura 4.14 - Evolução do número médio de radicais médio por partícula de polímero (a) e a razão entre o número final de partículas poliméricas e o número inicial de gotas de monômero ( $N_p/N_g$ ) (b) nas reações de polimerização de estireno em miniemulsão. ....	64
Figura 4.15 – Evoluções da conversão dos monômeros (a), velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 10% de EPS.....	67
Figura 4.16 - Evoluções do diâmetro médio das partículas (a), do número de partículas (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 10% de EPS.....	68

Figura 4.17 – Evoluções da conversão dos monômeros (a), velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 20% de EPS.....	68
Figura 4.18 - Evoluções do diâmetro médio das partículas (a), do número de partículas (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 20% de EPS.....	69
Figura 4.19 - Morfologia das nanopartículas de PMMA após extração do PS com ciclohexano, recobertas com filme de carbono, analisadas por MET.....	70
Figura 4.20 - Morfologia das nanopartículas de PS após extração do PMMA com ácido acético analisadas por MET.....	71
Figura 4.21 - Morfologia das nanopartículas PS-PMMA após tingimento seletivo do PS com tetróxido de rutênio analisadas por MET.....	72
Figura 4.22 - Evolução do diâmetro médio das gotas durante dispersão no ULTRA TURRAX.....	77
Figura 4.23 - Evoluções da conversão (a); e da velocidade de reação (b) nas reações de copolimerização de S e BA com incorporação de 15% de EPS reciclado. ....	79
Figura 4.24 - Evoluções do diâmetro médio das partículas (a), do número de partículas (b) durante as reações de copolimerização de S e BA com incorporação de 15% de EPS reciclado.....	80
Figura 4.25 - Conversão (a), e velocidade das reações (b) de copolimerização do S e BA com diferentes concentrações de EPS.....	82
Figura 4.26 - Tamanho médio das partículas produzidas (a); evolução do número de partículas (b), nas reações de copolimerização em miniemulsão com incorporação de EPS.....	83
Figura 4.27 - Evoluções da conversão (a) e da velocidade de reação (b) nas reações de copolimerização com diferentes co-estabilizadores.....	85
Figura 4.28 – Evoluções do diâmetro das partículas (a) e do número de partículas (b) nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila com incorporação de 15% de EPS.....	86
Figura 4.29 – Evoluções da conversão (a) e da velocidade de reação (b) nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila produzidas em reator e ampolas.....	90

Figura 4.30 – Evoluções do diâmetro de partículas (a) e do número de partículas nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila produzidas em reator e ampolas. .... 90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores dos parâmetros utilizados para os cálculos. ....	37
Tabela 4.1 - Formulação dos testes variando tempo e amplitude de ultrasonificação. ....	44
Tabela 4.2 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 1. ....	44
Tabela 4.3 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 2. ....	45
Tabela 4.4 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 3. ....	45
Tabela 4.5 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 4. ....	46
Tabela 4.6 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 5. ....	47
Tabela 4.7 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 6. ....	47
Tabela 4.8 - Formulações utilizadas nas reações de miniemulsão com surfatantes SLS (aniônico) e Tergitol NP-40 (não iônico), realizadas a T = 70 °C. ....	50
Tabela 4.9 - Formulações das reações com diferentes frações de EPS utilizando surfatante aniônico (SLS), realizadas a T = 70 °C. ....	53
Tabela 4.10 - Formulação das reações com incorporação de 10% e 22% de GPPS e EPS em relação à fase orgânica, realizadas a T = 70 °C. ....	56
Tabela 4.11 - Valores das constantes cinéticas de decomposição e das solubilidades dos iniciadores avaliados neste trabalho. ....	60
Tabela 4.12 - Formulações utilizadas nas reações de polimerização de estireno em miniemulsão realizadas a T = 70 °C. ....	61
Tabela 4.13 – Concentração inicial de surfatante na fase aquosa. $[E]^{CMC} = 2,43 \times 10^{-6}$ mol/ cm <sup>3</sup> (Unzueta e Forcada, 1997). ....	64
Tabela 4.14 - Constantes cinéticas de propagação, as razões de reatividade e a solubilidade dos monômeros utilizados nas reações. ....	65
Tabela 4.15 - Formulação das reações de homopolimerização de MMA e S com incorporação de 10 e 20% de EPS, realizadas a 70 °C. ....	66
Tabela 4.16 - Formulações utilizadas nos ensaios realizados para determinação das melhores condições de preparo das miniemulsões com o dispersor tipo rotor-estator (Ultra-turrax). ....	74
Tabela 4.17 – Diâmetros médios das gotas obtidos com variação do tempo de dispersão para 5000 rpm. ....	75

Tabela 4.18 – Diâmetros médios das gotas obtidos com variação do tempo de dispersão para 10.000 e 12.000 rpm.....	75
Tabela 4.19 – Diâmetros médios das gotas obtidos variando o tempo de dispersão para 15.000 rpm. ....	76
Tabela 4.20 – Diâmetros médios das gotas obtidos variando o tempo de dispersão para 20.000 rpm. ....	76
Tabela 4.21 - Formulações das reações realizadas com diferentes tipos de dispersores, Ultra-som e Ultra-Turrax com incorporação de 15% de EPS a 70°C...	78
Tabela 4.22 - Formulações utilizadas nas reações de copolimerização em miniemulsão a 80°C com diferentes concentrações de poliestireno expansível.....	81
Tabela 4.23 – Formulação das reações com dois tipos de co-estabilizadores nas reações de copolimerização de estireno e acrilato de butila a 70°C. ....	84
Tabela 4.24 - Formulação básica para os ensaios de estabilidade. ....	87
Tabela 4.25 – Formulação dos componentes adicionados a cada alíquota da miniemulsão. ....	87
Tabela 4.26 – Resultados dos diâmetros das gotas medidos em cada ensaio, amplitude e potências utilizadas em cada teste. ....	88
Tabela 4.27 – Razão mássica dos reagentes utilizados em cada experimento em ampola (MiniSBA_27) e em reator (MiniSBA_30), na temperatura de 80°C. ....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS

AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
BA	Acrilato de Butila
BPO	Peróxido de di-benzoíla
CA	Álcool cetílico
CMC	Concentração micelar critica
EPS	Poliestireno Expansível
DSL	Espalhamento dinâmico de luz
GPPS	Poliestireno de Propósito Geral
HD	Hexadecano
KPS	Persulfato de potássio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMA	Metacrilato de Metila
PBA	Poli(acrilato de butila)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
SLS	Lauril sulfato de sódio
St	Estireno
T	Temperatura
TDM	Terc Dodecil Mercaptana
US	Ultra – Som
UT	Ultra Turrax

## LISTA DE VARIÁVEIS

Símbolo	Definição	Unidade
$a_p^T$	Área superficial total das partículas de polímero	cm <sup>2</sup>
$a_s$	Área superficial coberta por mol de surfatante	cm <sup>2</sup> /mol
K	Coefficiente de transferência de massa do monômero entre as fases	Adimensional
Dg	Diâmetro de gota (média z)	nm
Dp	Diâmetro de partícula (média z)	nm
$[E]^T$	Concentração total (micelas, partículas e dissolvido) de surfatante na fase aquosa	gmol/ cm <sup>3</sup>
$[E]^{aq}$	Concentração de surfatante na fase aquosa	gmol/ cm <sup>3</sup>
$[E]^{CMC}$	Concentração crítica micelar	gmol/ cm <sup>3</sup>
K <sub>p</sub>	Constante de propagação do monômero	cm <sup>3</sup> /gmol.s
k <sub>ps</sub>	Constante de propagação do estireno	l/gmol.s
k <sub>pMMA</sub>	Constante de propagação do metacrilato de metila	l/gmol.s
$[M]_p$	Concentração de monômero na partícula	gmol/cm <sup>3</sup>
X	Conversão	Adimensional
$\rho_{BA}$	Densidade do acrilato de butila	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_S$	Densidade do estireno	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{HD}$	Densidade do hexadecano	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{MMA}$	Densidade do metacrilato de metila	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{PBA}$	Densidade do poliacrilato de butila	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{PS}$	Densidade do poliestireno	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{PMMA}$	Densidade do polimetacrilato de metila	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{PS-PMMA}$	Densidade do copolímero PS-PMMA	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{PS-PBA}$	Densidade do copolímero PS-PBA	g/cm <sup>3</sup>
W <sub>BA</sub>	Fração mássica de acrilato de butila	Adimensional
PM <sub>BA</sub>	Massa molar do acrilato de butila	g/gmol
M <sub>HD</sub>	Massa de co-estabilizador	g

$PM_S$	Massa molar do estireno	g/gmol
$PM_{MMA}$	Massa molar do metacrilato de metila	g/gmol
$PM_m$	Massa molar do monômero	g/gmol
$M_M$	Massa de monômero	g
$M_p$	Massa de polímero	g
$M_{T\ reator}$	Massa total no reator	g
$N$	Número de mols	gmol
$N_p$	Número de partículas poliméricas no meio reacional	
$N_a$	Número de Advogrado ( $6,02 \cdot 10^{23}$ )	
$\bar{n}$	Número médio de radicais por partícula de polímero	Adimensional
$T_{gw}$	Temperatura de transição vítrea	Kelvin
$t$	Tempo	min
$V^{aq}$	Volume de fase aquosa	$cm^3$
$V_p^T$	Volume total de partículas	$cm^3$
$V_{p1}$	Volume de uma partícula	$cm^3$

# CAPITULO I

## INTRODUÇÃO

No decorrer do tempo a indústria química mundial tem aumentado a utilização da técnica de polimerização, o que leva a geração de mais produtos e, conseqüentemente, de mais resíduos. O lixo brasileiro contém de 5 a 10 % de polímeros conforme a localidade (Ambiente Brasil, 2006), sendo o gerenciamento destes resíduos importante nas economias preocupadas com o desenvolvimento sustentável levando em conta, além da preservação ambiental, a redução na geração de resíduos, espaços disponíveis nos aterros sanitários e diminuição de custos podendo reutilizá-las, inclusive como matéria prima.

A técnica de polimerização em miniemulsão, foco deste trabalho, tem uma grande importância principalmente por razões ambientais, uma vez que utiliza água como fase contínua.

A polimerização em miniemulsão pode ser definida como uma dispersão monomérica (fase óleo) em um meio aquoso, numa faixa de diâmetros entre 50 nm e 500 nm e apresenta a possibilidade de incorporação de componentes insolúveis no látex. A formulação básica desta técnica em termos gerais requer, além do monômero e da água, um surfatante, um co-estabilizador e um iniciador. Devido à grande aplicação das nanopartículas poliméricas dispersas em água, também chamadas látex polimérico, esta técnica aprecia grande interesse acadêmico e industrial. No âmbito industrial uma grande variedade de produtos com elevado valor agregado podem ser elaborados através desta técnica tais como: borrachas sintéticas, tintas, adesivos, aditivo em papel e têxtil, carpetes, tratamento de couro, modificação no impacto para matrizes plásticas, aditivos para materiais de construção e flocculantes. Também são utilizados na biomedicina e em aplicações farmacêuticas como em testes para diagnósticos e sistemas de liberação de fármacos em sítios de ação específicos.

A constante busca pelo controle das propriedades e da morfologia das partículas do látex tem aumentado na engenharia de polímeros, resultando no aumento do número de estudos das reações em meio disperso. O presente estudo

avalia a possibilidade de incorporação de teores elevados de poliestireno reciclado nas reações de polimerização em miniemulsão. Com isto poliestireno reciclado é reutilizado como matéria prima, contribuindo para a preservação do meio ambiente e diminuindo os custos de processos.

## **1.1 Objetivos**

Visando a obtenção de latexes estáveis, o objetivo principal deste trabalho consiste na substituição parcial do monômero por teores elevados de poliestireno (poliestireno expansível e poliestireno de propósito geral) através da técnica de polimerização em miniemulsão. Os objetivos específicos incluem a avaliação do efeito da incorporação de diferentes teores e tipos de poliestireno na cinética e no tamanho médio das partículas obtidas nas reações de homopolimerização de estireno e de metacrilato de metila e de copolimerização de estireno e de acrilato de butila em miniemulsão. Adicionalmente, será estudada a influência de diferentes tipos e concentrações de iniciadores, surfatantes e co-estabilizadores, além de diferentes tipos de dispersores.

Este trabalho está composto por seis capítulos, o primeiro compreende uma breve Introdução ao assunto, bem como os argumentos utilizados para desenvolver a pesquisa, seguido pelo segundo onde serão abordadas as principais definições sobre a Polimerização em Miniemulsão e Reciclagem. O terceiro capítulo descreve os Materiais e Métodos utilizados para a realização dos experimentos. As reações e os testes serão apresentados no quarto capítulo, e as conclusões se encontram no quinto, por último, o sexto capítulo lista as referências bibliográficas utilizadas ao longo deste trabalho.

# CAPITULO II

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados conceitos envolvidos no processo de polimerização em miniemulsão, foco deste trabalho, além dos tipos de dispersores, co-estabilizadores mais utilizados, assim como surfatantes, o papel que cada um no processo, e os fenômenos envolvidos no sistema. Os diferentes tipos de reciclagem de polímeros também serão descritos.

### 2.1 Polimerização em Miniemulsão

A polimerização em miniemulsão é uma técnica que utiliza nanogotas como prováveis “lócus da polimerização”. Para a formação destas nanogotas monoméricas o sistema, que é composto por uma fase aquosa e uma fase monomérica sofre ação de uma força de cisalhamento produzindo gotículas relativamente estáveis numa faixa de tamanhos de 50 – 500 nm. O mecanismo envolvido no rompimento das gotas depende fortemente do tipo de dispositivo de homogeneização utilizado: dispositivos de alto cisalhamento, e homogeneizadores de alta pressão. (Asua, 2002)

O processo é realizado na presença de um surfatante dissolvido na fase aquosa para minimizar a coalescência entre as gotas e de um co-estabilizador que está presente na fase orgânica para minimizar o mecanismo de degradação difusional (Ostwald ripening), através da qual as gotas menores e termodinamicamente instáveis se difundem para as gotas maiores até alcançar o equilíbrio (Higuchi e Misra, 1962). O surfatante mais amplamente utilizado nas reações em miniemulsão é o lauril sulfato de sódio e os agentes co-estabilizadores mais utilizados são o álcool cetílico (CA) e o hexadecano (HD). A escolha correta do co-estabilizador é importante, pois este componente permanece no polímero final, podendo afetar as suas propriedades. Diversos trabalhos mostraram que o uso combinado de um co-estabilizador convencional de baixo peso molecular, como por

exemplo, CA ou HD com um polímero como segundo co-estabilizador confere maior estabilidade às miniemulsões monoméricas, principalmente no caso do CA (Miller et al. (1995); Blythe et al.(1999); Anderson Christopher (2002)). Trabalho recente de Oro et al. (2006) sugere que poliestireno expandido (EPS) reciclado pode substituir parcialmente co-estabilizadores como o álcool cetílico. Entretanto, neste caso são empregadas pequenas quantidade de EPS, já que as concentrações dos co-estabilizadores são relativamente baixas nas reações em miniemulsão.

Neste tipo de polimerização podem ser utilizados diferentes tipos de iniciadores, pois como a reação acontece nas gotas submicrométricas com elevada área superficial total, estes podem ser solúveis tanto na fase aquosa como na fase orgânica. Os iniciadores organossolúveis podem ajudar a minimizar o mecanismo da degradação de Ostwald, e evitar a nucleação homogênea assim como a micelar.

Adicionalmente, a polimerização das próprias gotas de monômero permite a incorporação dos mais diversos compostos: dióxido de titânio (Erdem et al., 2000); magnetita (Landfester et al., 2003; Nunes et al., 2006), fármacos (Rajot et al. (2003)) nas nanopartículas poliméricas produzidas via miniemulsão. Na Figura 2.1 se encontra o processo de nucleação das gotas na polimerização em miniemulsão.

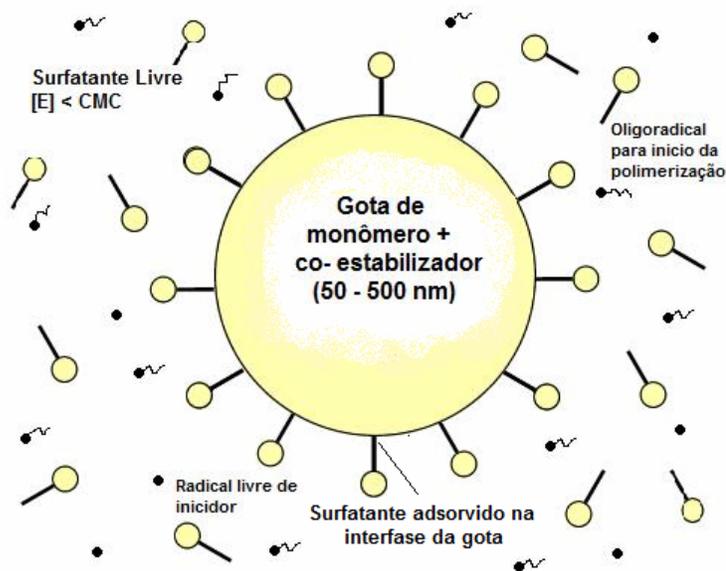


Figura 2.1 - Processo de nucleação das gotas de miniemulsão quando é utilizado um iniciador hidrossolúvel.

### 2.1.1 Preparo da Miniemulsão - Tipos de dispersores

As miniemulsões podem ser obtidas por meio de diferentes métodos. Nos primeiros trabalhos publicados, foi usado o agitador mecânico (Landfester, 2001). Hoje em dia, estão disponíveis comercialmente diferentes equipamentos para a emulsificação. Os mais importantes são sistemas como ultra - som, do tipo rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão, nestes últimos a dispersão é realizada através da utilização de uma bomba que força o meio através de uma abertura estreita em alta velocidade. O ultra - som, por sua vez, produz ondas ultra-sônicas que quebram as gotas por cavitação e geralmente é utilizado para pequenos volumes devido ao reduzido campo de atuação das ondas ultra - sônicas.

A emulsificação mecânica começa com uma pré-mistura das fases fluidas que contêm um surfatante e um co-estabilizador.

A emulsificação inclui duas etapas:

- Primeiramente, a deformação e o rompimento das gotas, que aumentam a área da superfície específica da emulsão, e em seguida;
- A estabilização delas através dos surfatantes.

Abismail et al., (1999), avaliaram o efeito do tipo de dispersor, rotor-estator (Ultra Turrax) e ultra - som (Misonic Sonicator) no preparo de miniemulsões e observaram miniemulsões mais estáveis com o ultra - som.

O trabalho realizado por Ouzineb et al. (2006) relata uma comparação da homogeneização de miniemulsões com misturadores estáticos, rotor - estator e ultrassom. Os autores observaram o decréscimo dos diâmetros médios das gotas com o aumento do tempo de dispersão para todos os dispersores, e relataram a importância da formulação para a estabilização do sistema (surfatante e co-estabilizador). Dentre os sistemas de dispersão avaliados o ultrassom resultou nos menores diâmetros médios das gotas, em torno de 200nm, em um tempo significativamente mais curto (1 minuto), enquanto os misturadores estáticos resultaram em diâmetros médios próximos dos obtidos com o sistema rotor-estator, em torno de 400 nm em 100 minutos.

Em miniemulsões monoméricas, o tamanho da gota é determinado pela massa específica do monômero, massa específica da fase aquosa, solubilidade do monômero, quantidade e tipo de surfatante e quantidade co-estabilizador, porém o tamanho da gota é inicialmente uma função da quantidade de energia aplicada na

dispersão (Fontenot, et al., 1993). O tamanho médio das gotas de monômero muda, completa e rapidamente durante ou logo depois da homogeneização aproximando-se ao estado pseudo-estacionário. Entretanto, uma vez alcançado este estado, o tamanho médio das gotas de monômero parece não ser mais uma função da quantidade de energia por muito tempo, supondo que um mínimo já foi atingido.

Isto coincide com as observações de Landfester et al., (1999), de acordo com quem o processo de homogeneização pelo ultra - som deve ser iniciado com agitação magnética ou mecânica da amostra a fim alcançar tamanhos da gota aproximadamente dez vezes maiores que o tamanho final das gotas após o ultrasonicação. Durante o ultrasonicação, a diminuição dos tamanhos das gotas é constante até alcançar um tamanho de equilíbrio. No início da homogeneização, a polidispersidade das gotas ainda é elevada, mas por processos constantes de fusão e fissão, ocorre a diminuição da polidispersidade. A miniemulsão alcança então um estado pseudo - estacionário como mostrado na Figura 2.2.

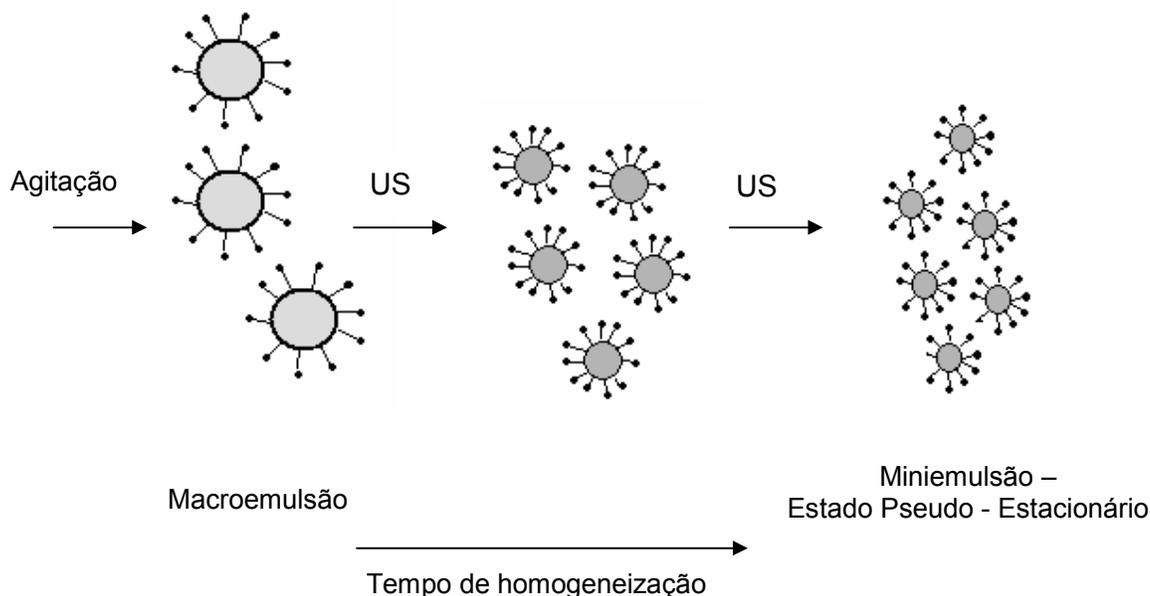


Figura 2.2 - Esquema do processo para a formação de uma miniemulsão através da ultrasonificação.

Por último pode-se mencionar o trabalho de Amaral (2003), o qual verificou a possibilidade de preparar miniemulsões com alta fração volumétrica da fase orgânica e boa estabilidade através da utilização do homogeneizador Manton – Gaulin, vantajoso do ponto de vista industrial, pois possibilita a ampliação de escala do processo produtivo.

### **2.1.2 Degradação de Ostwald e Coalescência – Tipo de Co-estabilizador e Surfatante**

A taxa de degradação difusional (Ostwald ripening), que envolve a difusão dos compostos presentes nas gotas menores para as maiores (Figura 2.3), depende da polidispersidade e da solubilidade da fase dispersa na fase contínua e pode ser retardada através da adição de um co-estabilizador. A baixa solubilidade do co-estabilizador não permite que este se difunda para a fase aquosa, ao remover monômero de uma pequena gota, ocorrerá um aumento na concentração de co-estabilizador e também da energia livre. Desta forma o uso de co-estabilizadores irá retardar ou mesmo impedir a degradação difusional, ajudando assim a manter estáveis as gotas pequenas durante a polimerização.

Segundo Schork et al. (2005) os co-estabilizadores tem que apresentar as seguintes propriedades: elevada solubilidade no monômero, baixa solubilidade em água, e baixo peso molecular.

Como hidrófobos, muitas moléculas diferentes podem ser usadas. A molécula padrão usada é o hexadecano. Mas é também possível utilizar moléculas, que agem como pigmentos, co-monômeros, ou os outros aditivos. Os silanos, siloxanos, isocianatos, poliéster e muitos outros que demonstraram ser bastante eficientes em suprimir a degradação de Ostwald. O uso de agente de transferência de cadeia como co-estabilizador também abre nova possibilidade para o controle do peso molecular. A adição de aproximadamente 4% de co-estabilizador em relação à massa de monômero pode ser suficiente para reduzir a degradação difusional Schork et al. (2005)

Schork et al. (1999) avaliaram a utilização de alguns tipos de co-estabilizadores em reações de polimerização em miniemulsão entre eles alguns polímeros como polimetacrilato de metila (PMMA) e poliacetato de vinila (PVAc), porém em pequenas porcentagens, 4 e 2% em relação a massa de monômero.

Blythe et al., (1999) observaram menores diâmetros de partículas e altas taxas de reação no início utilizando poliestireno (PS) como co-estabilizador com baixa massa molar (aproximadamente 39.000 g/mol).

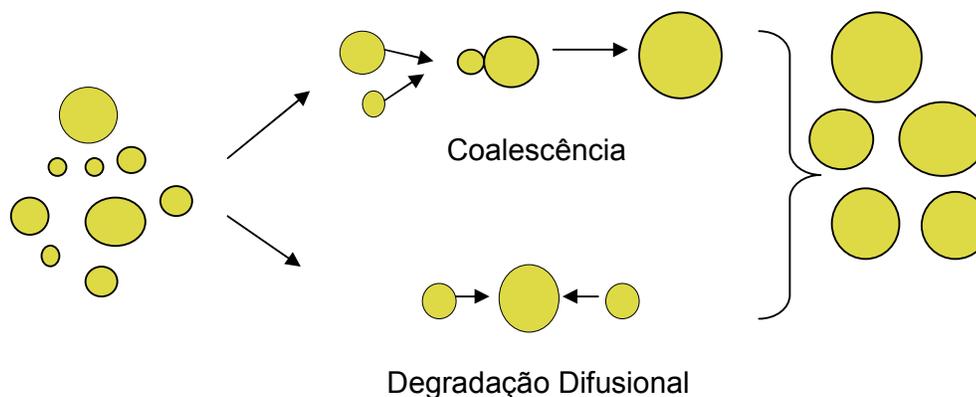


Figura 2.3 – Mecanismos de degradação na polimerização em miniemulsão.

Além da difusão molecular da fase dispersa existe também uma desestabilização da emulsão que pode ocorrer por processos de colisão e de coalescência. Este mecanismo ocorre quando duas ou mais gotas se encontram próximas suficientes para permitir um contato entre elas e assim tendem a se juntarem formando uma gota maior. Para retardar a coalescência das gotas adiciona-se um surfatante apropriado estes podem ser aniônicos, não iônicos, catiônicos.

A adição de um surfatante reduz a tensão superficial de um líquido e auxilia na formação de emulsões. Os surfatantes podem ser iônicos (catiônicos e aniônicos) e não iônicos para a estabilização das miniemulsões.

Segundo El-Aasser e Miller (1997), os surfatantes utilizados na polimerização em miniemulsão devem reunir os mesmos requisitos que na polimerização em emulsão, os quais são:

- ✓ Possuir uma estrutura específica com grupos polares e não polares;
- ✓ Ser mais solúvel na fase aquosa, bem como, estar prontamente disponível para adsorção na superfície das gotas;
- ✓ Adsorver fortemente e não ser facilmente deslocado quando duas gotas colidem;
- ✓ Reduzir a tensão interfacial para  $5 \times 10^{-3}$  N/m ou menos;
- ✓ Formar um potencial eletro-cinético suficiente para as gotas em emulsão;
- ✓ Devem ser utilizados em pequenas concentrações;
- ✓ Necessitam ser relativamente baratos, não tóxicos e seguros para manusear.

### 2.1.3 Iniciadores

Na polimerização em miniemulsão podem ser utilizados diferentes tipos de iniciadores, pois como a reação acontece nas gotas submicrométricas com elevada área superficial total, estes podem ser solúveis tanto na fase aquosa como na fase orgânica. Os iniciadores organossolúveis podem ajudar a minimizar o mecanismo da degradação de Ostwald.

Adicionalmente, o uso de iniciadores organossolúveis favorece a nucleação das gotas de monômero, desejada nas reações de polimerização em miniemulsão, em detrimento das nucleações micelar e/ou homogênea. Por outro lado, pode ocorrer a terminação bimolecular “instantânea” dos radicais formados aos pares na decomposição dos iniciadores organossolúveis dentro das gotas monoméricas submicrométricas (Antonietti e Landfester, 2002, Schork et al., 2005). Cai et al. (2007) estudaram o efeito dos iniciadores persulfato de potássio e 2,2'-azo-bis-isobutironitrila nos mecanismos envolvidos na nucleação das partículas poliméricas nos sistemas de polimerização de estireno e acrilato de butila em miniemulsão usando metacrilato de estearila como co-estabilizador reativo. Foi verificado que enquanto nas reações com persulfato de potássio a nucleação das gotas coexistiu com a nucleação homogênea das partículas de polímero, nas reações com 2,2'-azo-bis-isobutironitrila a nucleação das partículas de polímero ocorreu exclusivamente pelo mecanismo de nucleação das gotas de monômero.

Além disso, Alduncin et al. (1994) avaliaram diferentes iniciadores organossolúveis (peróxido de lauroíla – LPO, peróxido de benzoíla – BPO e 2,2'-azo-bis-isobutironitrila - AIBN) com diferentes solubilidades na água e concluíram que os iniciadores com maiores solubilidades na água, AIBN e BPO, não impediram a degradação de Ostwald das gotas de estireno.

## 2.2 Reciclagem de polímeros

Atualmente, o poliestireno é uma dos termoplásticos mais comercializados devido as características que este apresenta das quais se pode mencionar: fácil processamento, fácil coloração, baixa densidade e absorção de umidade, baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries. Comercialmente o

poliestireno pode ser encontrado em três formas: Poliestireno de Propósito Geral (GPPS), também conhecido como Cristal, Poliestireno Expansível (EPS) e o Poliestireno de alto impacto (HIPS).

O mercado de plástico no Brasil vem crescendo, em 2006 aproximadamente um milhão de toneladas de plásticos rígidos e filmes foram produzidos (Cempre, 2008). Desta forma a geração de rejeitos prejudica o meio ambiente e a população, induzindo a uma conscientização ambiental para o desenvolvimento tecnológico de novos processos e metodologias a fim de obter um melhor aproveitamento dos recursos naturais, reduzindo os índices de poluição. A reciclagem é uma ferramenta importante para diminuir estes rejeitos dos lixões ou aterros sanitários e reduzir custos de produção, substituindo matéria-prima virgem.

No Brasil, atualmente existe uma pequena participação da reciclagem química. Contudo, a reciclagem química geralmente é vista para a obtenção de compostos químicos, como monômeros ou oligômeros, o que leva à realização de reações com quebra das cadeias dos resíduos plásticos, e ainda estes compostos podem exigir um tratamento dispendioso na purificação final. Cancelier (2004) avaliou a incorporação de 10 e 20 % de GPPS na reação de polimerização de estireno em suspensão verificando a viabilidade de incorporação, como método de reciclagem. Ensaio conduzidos por Schlischtig (2003) demonstraram a viabilidade de incorporação de poliestireno expansível na polimerização do estireno em suspensão como forma de reciclagem. Oliveira (2006) evidenciou através das reações de polimerização em suspensão a viabilidade do processo de 10% de reciclagem do XPS-pós consumo, além de um estudo sobre a logística reversa de poliestireno expandido e extrusado. O mesmo trabalho descreve a importância do procedimento para a reciclagem destes materiais, pois a separação destes polímeros dos resíduos sólidos é bastante difícil.

# CAPITULO III

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os reagentes utilizados com as suas respectivas características e fornecedores, os equipamentos e o procedimento experimental. A caracterização do polímero produzido também será abordada nesta seção.

### 3.1 Reagentes

As reações de polimerização em miniemulsão foram realizadas com os reagentes apresentados a seguir. Como meio disperso foram utilizados os seguintes monômeros: estireno com concentração de inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm, fornecido pela empresa Innova S.A, metacrilato de metila com concentração do inibidor 17-23 mg/kg o qual foi fornecido pela empresa ARINOS Química e acrilato de butila fornecido pela empresa BASF S.A., com concentração de inibidor hidroquinona monometil éter de 15 ppm, todos com grau de pureza superior a 99,5%. E como meio contínuo foi utilizada água destilada. Como iniciadores foram avaliados o persulfato de potássio (KPS), solúvel na fase aquosa, e o peróxido de benzoíla (BPO), e o 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN), solúveis na fase orgânica, todos da marca Vetec Química LTDA com grau de pureza p.a.. Os surfactantes utilizados foram lauril sulfato de sódio (SLS), aniônico, fornecido pela empresa Vetec Química LTDA, em qualidade p.a., Tergitol NP-40 não iônico, fornecido pela empresa Dow Brasil S.A. e Rhodacal DSB, aniônico, da empresa Rhodia S.A. Os co-estabilizadores utilizados foram hexadecano (HD) com grau de pureza superior a 99%, da empresa Vetec Química LTDA., terc-dodecil mercaptana (CHEVRON) doado pela IQT – Indústria químicas Taubaté. Os polímeros reciclados nas reações de polimerização em miniemulsão foram poliestireno expansível (EPS), fornecido pela empresa Termotécnica LTDA, EPS oriundo de embalagens e poliestireno de propósito geral (GPPS) da marca COPOSUL. Como agente tamponante foi utilizado bicarbonato de sódio,  $\text{NaHCO}_3$  da marca Nuclear e metabissulfito de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,

como agente redutor da Aldrich Chemical Co., Inc.. Todos os reagentes descritos acima foram utilizados como recebidos.

## 3.2 Unidade Experimental

### 3.2.1 Preparo das Miniemulsões

A seguir serão apresentados os dois equipamentos avaliados para o preparo das miniemulsões.

#### A) Sonda de Ultra - som

Para o preparo da miniemulsão foi utilizado o homogeneizador Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500 este equipamento é constituído de um gerador, um conversor e uma sonda, através da qual são emitidos ondas produzindo uma cavitação no sistema que resulta no rompimento das gotas. A Figura 3.1 mostra o equipamento utilizado para o processo de ultrasonificação antes das reações de polimerização em miniemulsão.

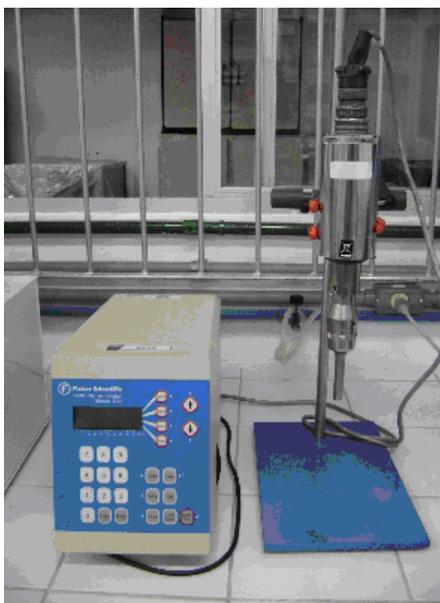


Figura 3.1 - Homogeneizador Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, utilizado no processo de ultrasonificação

## B) Homogeneizador tipo rotor estator - Ultra Turrax

Foi avaliado também o homogeneizador do tipo mecânico (rotor estator) modelo IKA T25 digital ULTRA TURRAX, para o preparo das miniemulsões. Constituído por um sistema de cisalhamento produzindo um fluxo turbulento com velocidade de rotação na faixa de 4000 até 24000 rpm, para verificar a influência no tamanho de partículas com relação ao Ultra - som. Na Figura 3.2 está apresentado o homogeneizador utilizado para as reações de polimerização em miniemulsão.



Figura 3.2 - Homogeneizador tipo rotor estator modelo IKA T25 digital ULTRA TURRAX.

### 3.2.2 Reações de Polimerização em Miniemulsão

Foram utilizadas diferentes unidades experimentais dependendo da etapa do trabalho conforme descrito a seguir:

Na primeira etapa as reações foram realizadas em ampolas. Esta etapa consistiu em: 1) ajuste de parâmetros tais como quantidade de reagentes, temperatura de reação, tempo de reação, determinação da fração máxima de incorporação de poliestireno expansível (EPS) e poliestireno de propósito geral (GPPS) e 2) avaliação de diferentes tipos de reagentes: co-estabilizadores, iniciadores, surfatantes aniônico ou não-iônico.

E a segunda etapa, que foi realizada em reator encamisado tipo tanque agitado, visou o aumento de escala do processo.

### A) Polimerização em Miniemulsão em Ampolas

As reações de polimerização em miniemulsão foram realizadas em ampolas de 20 ml imersas em um banho termostático modelo MQBTCA – 100, da marca Microquímica, conforme ilustrado na Figura 3.3.

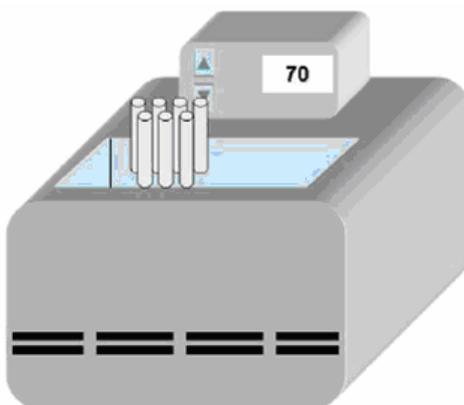


Figura 3.3 – Reação em ampolas. Banho termostático MQBTCA-100, contendo as ampolas com as amostras de miniemulsão.

### B) Polimerização em Miniemulsão em Reator

Nesta etapa as reações foram realizadas em um sistema constituído de:

- reator de vidro de borossilicato (DIST), tipo tanque agitado, encamisado, com volume interno de 0,2 litros;
- banho termocriostático (MQBTCA – 100) para controle da temperatura do meio reacional realizada através da circulação de água na camisa do reator;
- agitador da marca IKA RW 20 DIGITAL com impelidor tipo ancora, com o intervalo de frequência de agitação de 0 a 1600 rpm,
- termopar acoplado a um indicador de temperatura da marca WATLOW com escala de 0 a 100°C.
- nitrogênio gasoso foi acoplado a um dos bocais de alimentação e sua vazão foi manipulada do através de uma válvula manual. O nitrogênio tem a função de remover o oxigênio, que atua como inibidor das reações de polimerização, do meio reacional;
- com condensador para evitar o arraste de monômero do meio reacional.

A Figura 3.4 mostra a unidade experimental utilizadas nas reações realizadas no reator.

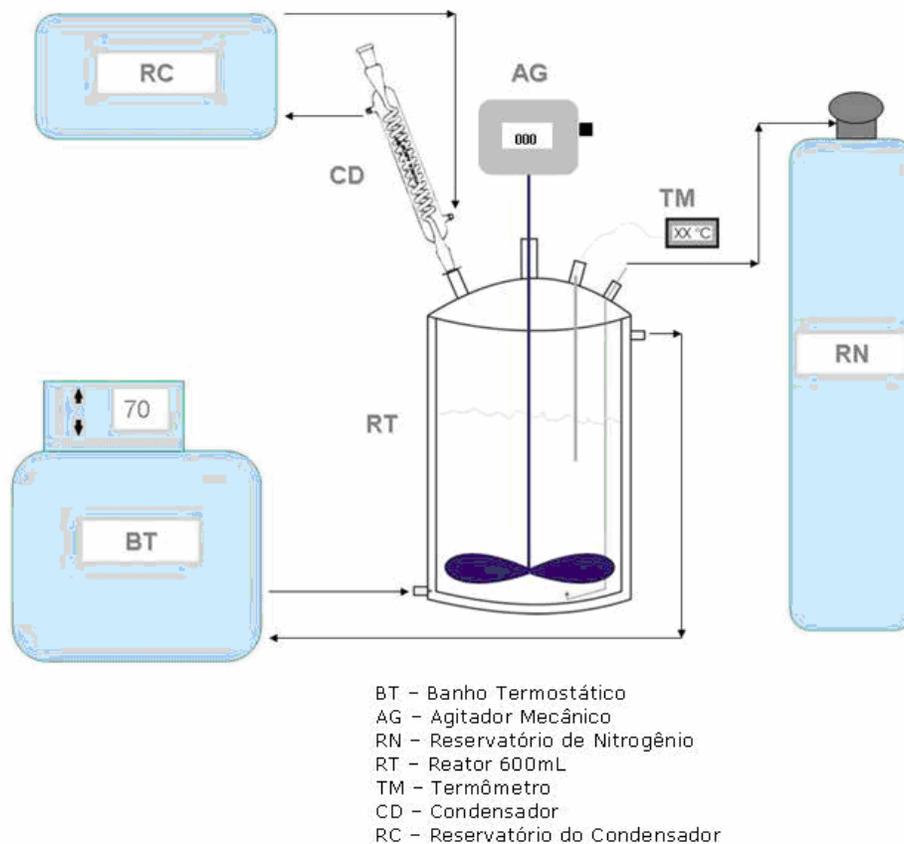


Figura 3.4 - Esquema da unidade experimental com reator tipo tanque agitado encamisado.

### 3.3 Procedimento Experimental

Nesta parte do trabalho será descrito detalhadamente o procedimento utilizado nas reações de homopolimerização e copolimerização.

#### 3.3.1 Homopolimerizações

Inicialmente foi preparada a fase aquosa da polimerização em miniemulsão, composta pelos surfatantes e água, através de agitação magnética, sendo separada uma alíquota de água da formulação para a dissolução do iniciador hidrossolúvel (persulfato de potássio), e do bicarbonato de sódio,  $\text{NaHCO}_3$ . A preparação da fase orgânica foi realizada através da dissolução do EPS ou do GPPS no monômero com

agitação mecânica a 600 rpm na temperatura de 70°C, por 4 horas, sendo completada a massa de estireno eventualmente evaporada. O hexadecano foi adicionado à fase orgânica assim como os iniciadores organossolúveis (2,2'-azo-bis-isobutironitrila ou peróxido de benzoíla) e esta foi agitada por 10 minutos. Em seguida, as duas fases foram misturadas e agitadas mecanicamente a 950 rpm por 20 min. A etapa seguinte do processo foi a ultrasonificação (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500) da macroemulsão com amplitude de 70% por um período de 8 minutos com pulsos (10 segundos com pulsos e 5 segundos sem pulsos). A ultrasonificação foi realizada em recipiente encamisado com circulação de água na temperatura de 20°C para evitar o aumento da temperatura. Uma vez acabado o processo de ultrasonificação foi adicionado o iniciador KPS e o agente tamponante e o meio reacional foi distribuído em ampolas e esta foram inseridas em banho termostático para o processo de polimerização. As reações de homopolimerização em miniemulsão foram realizadas a temperatura constante de 70°C ou 80°C.

A Figura 3.5, a seguir, apresenta um diagrama do processo da homopolimerização de estireno ou metacrilato de metila com incorporação de EPS ou de GPPS.

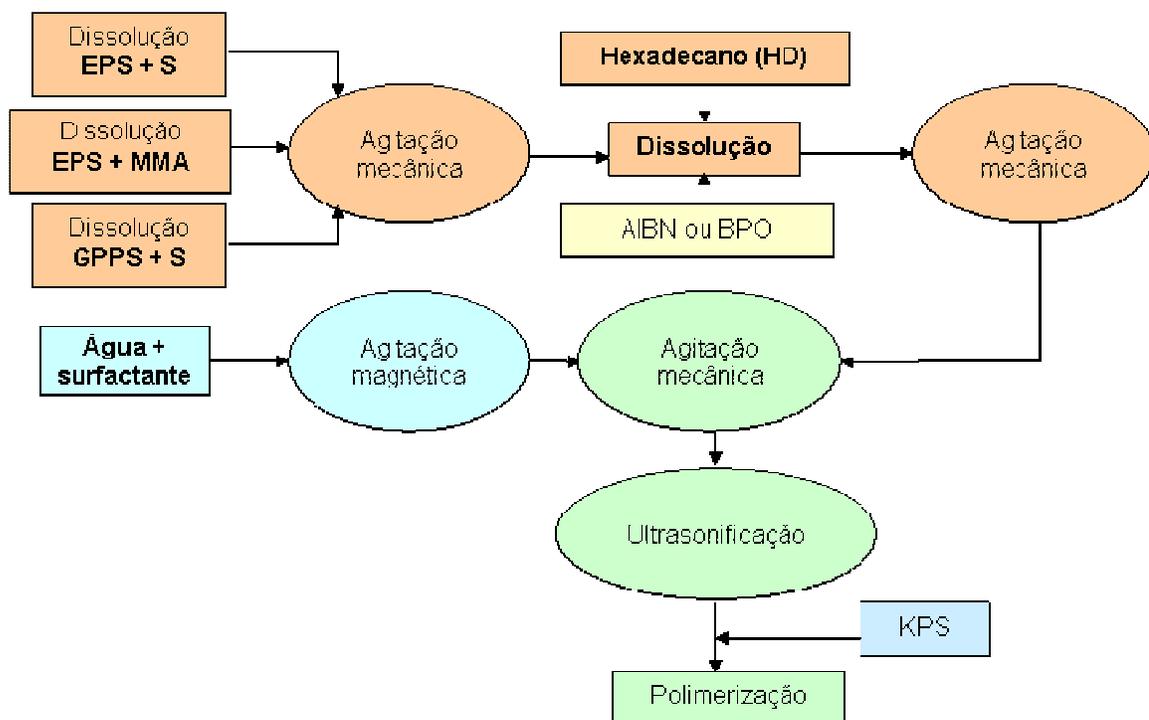


Figura 3.5 - Etapas das reações de homopolimerização de estireno (S) ou de metacrilato de metila (MMA) em miniemulsão com incorporação de poliestireno expansível (EPS) ou de poliestireno de propósito geral (GPPS).

### 3.3.2 Copolimerizações

A primeira etapa do processo consiste na preparação da *fase orgânica*, o EPS foi dissolvido no estireno (S) na temperatura de 70°C e sob agitação mecânica a 600 rpm por 4 horas, sendo completada a massa de estireno eventualmente evaporada. Em seguida o coestabilizador, hexadecano (HD) ou dodecil mercaptana, foi adicionado á fase monomérica, assim como o comonômero, acrilato de butila (BA), e mantidos sob agitação mecânica por 20 minutos adicionais. A *fase aquosa* é composta pelo surfatante e água destilada, mantidos sob agitação magnética por 20 minutos. Uma alíquota de água da formulação foi separada para a dissolução do iniciador hidrossolúvel persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ), metabissulfito de sódio ( $Na_2S_2O_5$ ) e do bicarbonato de sódio,  $NaHCO_3$ . As duas fases foram misturadas através da agitação mecânica por 20 minutos a 900 rpm formando uma macroemulsão instável. A etapa seguinte consistiu em levar a emulsão para o processo de homogeneização. Para tanto foram realizados ensaios tanto no ultra turrax (IKA RW 20 Digital), tendo como variáveis a rotação e o tempo, como no ultra-som (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500) com amplitude de 70% por em diferentes tempos. O processo de homogeneização no ultra turrax (IKA RW 20 Digital) foi realizado em um recipiente de polipropileno (PP) com volume de 500 ml e colocado num banho de gelo durante todo o processo. Um reator de 200 ml, encamisado com circulação de água na temperatura de 20°C aproximadamente para evitar o aumento da temperatura foi utilizado durante a ultrasonificação. Após o processo de preparação da miniemulsão o iniciador, o metabissulfito de sódio e o bicarbonato de sódio foram adicionados, e o conteúdo foi acrescentado às ampolas de 1,5 cm de diâmetro e 13 cm de altura e submersas em um banho termostático operando a 70°C ou 80°C, sem agitação, ou em um reator tipo tanque agitado encamisado com capacidade de 250 ml e agitação de 200 rpm operando na temperatura de 70°C e 80°C.

A Figura 3.6 mostra as etapas das reações de copolimerização do estireno (S) e acrilato de butila (BA) com incorporação de poliestireno expansível (EPS).

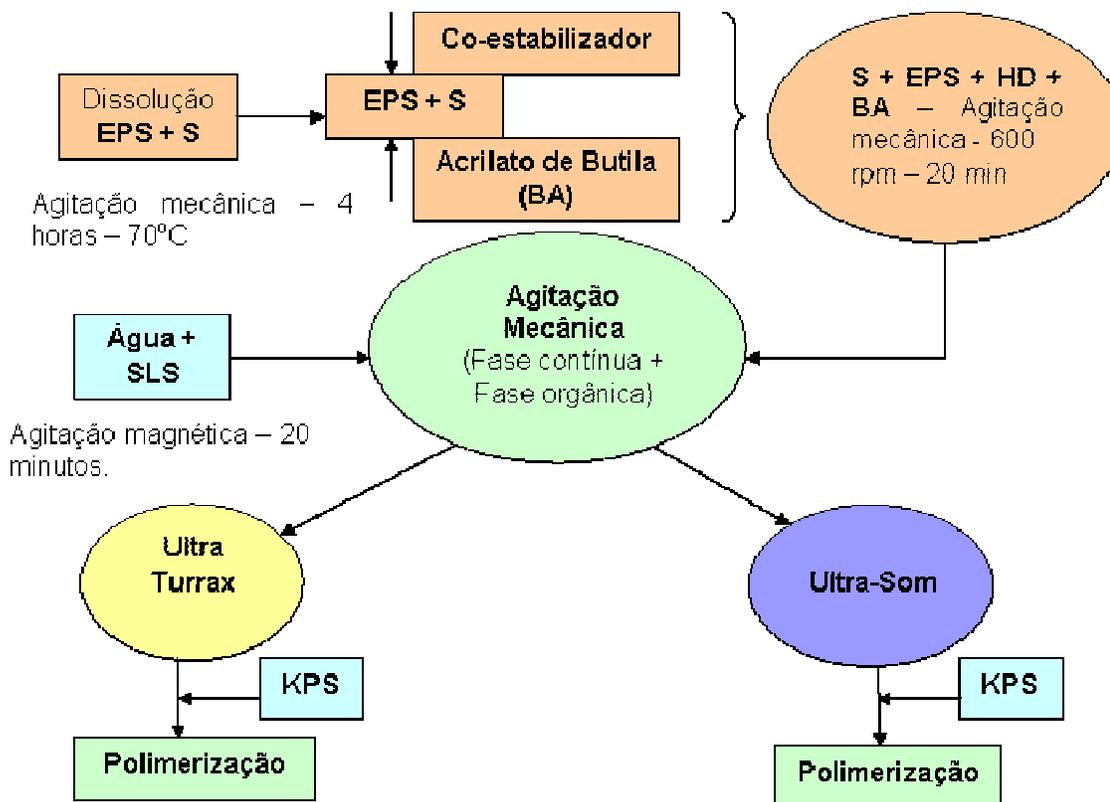


Figura 3.6 - Etapas das reações de copolimerização de estireno (S) e acrilato de butila (BA) em miniemulsão com incorporação de poliestireno expansível (EPS).

### 3.4 Técnicas de caracterização

Nesta seção serão descritos os procedimentos para caracterização da miniemulsão e do polímero produzido nas reações de polimerização em miniemulsão.

#### 3.4.1 Análise Gravimétrica

A conversão gravimétrica é a razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero alimentada. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra de látex em uma estufa da marca Marconi, modelo MA 030 provida de ventilação forçada na temperatura de 60°C por 24 horas. Para calcular a massa de polímero seco se faz necessário subtrair a massa de sólidos não poliméricos (emulsificantes, co-

estabilizadores, iniciadores, agentes tamponantes) e a massa de hidroquinona adicionada para parar a reação.

### 3.4.2 Velocidade da reação

A Equação 3.1 representa o cálculo para a velocidade de reação.

$$R_p = \frac{\Delta X}{\Delta t} n \quad (3.1)$$

onde  $n$  é o número de mols do monômero,  $\Delta X$  é a diferença entre as conversões ( $X_2 - X_1$ ), e o  $\Delta t$  é a diferença entre os tempos de reação ( $t_2 - t_1$ ).

### 3.4.3 Diâmetro médio das partículas

O tamanho médio das partículas foi determinado utilizando o equipamento (Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S) que utiliza a técnica de espalhamento dinâmico de luz. Conforme descrito no trabalho de Romio, (2006), a amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocado em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluido e em respeito às demais devido ao movimento Browniano, estas interferem na intensidade de luz captada pelo detector. As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informações sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho de partícula.

As amostras de látex das reações de estireno e da copolimerização para a análise do diâmetro médio das gotas e das partículas foram diluídas em água saturada de estireno (3g/L) em uma proporção de 0,16 ml de látex para 1,8 ml de água saturada e desta forma evitar a difusão do monômero das gotas para o meio, no caso das reações com MMA o látex foi diluído na mesma proporção, porém em água saturada de MMA (15g/L). Após cada análise foi verificada a qualidade da medida através do “critério de qualidade” do equipamento, amostras com tamanhos

fora da faixa de medida do equipamento (0,6 nm a 6 µm) e amostras muito polidispersas não apresentam critério de qualidade.



Figura 3.7 - Equipamento de medida do tamanho de partícula. Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S.

### 3.4.4 Cálculo do número de partículas

O cálculo do número de partículas por grama de látex é realizado conforme as Equações 3.2 a 3.4 relacionando dados de conversão, obtido através de gravimetria e do diâmetro médio de partículas obtido através da técnica de espalhamento de luz, descrita na seção 3.4.3.

$$N_p = \left( \frac{V_p^T}{V_{p1}} \right) / M_{Treator} \quad (3.2)$$

$$V_{p1} = \frac{\pi}{6} D_p^3 \quad (3.3)$$

$$V_p^T = \frac{M_M}{\rho_M} + \frac{M_p}{\rho_p} + \frac{M_{HD}}{\rho_{HD}} = \frac{(1 - X)M_M}{\rho_M} + \frac{(X \cdot M_M + M_{EPS})}{\rho_p} + \frac{M_{HD}}{\rho_{HD}} \quad (3.4)$$

Onde  $V_{p1}$  é o volume de uma partícula,  $V_p^T$  o volume total de partículas,  $\rho_M$ ,  $\rho_p$  e  $\rho_{HD}$  as densidades do monômero, do polímero e do co-estabilizador,  $X$  é a conversão e  $M_M$ ,  $M_p$  e  $M_{HD}$  as massas de monômero, polímero e co-estabilizador. .

### 3.4.5 Número médio de radicais por partícula de polímero

O número médio de radicais por partícula foi calculado por meio da Equação 3.5. Através da combinação dos dados experimentais da velocidade de reação,  $R_p$  e do número de partículas  $N_p$ , calculados com as equações 3.1 e 3.2 respectivamente.  $k_p$  é a constante de propagação do monômero,  $[M]_p$  é a concentração de monômero nas partículas de polímero calculado com a equação 3.6, o  $N_a$  é o número de Avogrado.

$$\tilde{n} = \frac{R_p N_a}{k_p [M]_p N_p M_{Treator}} \quad (3.5)$$

$$[M]_p = \frac{(1-X)M_M / PM_M}{V_p^T} \quad (3.6)$$

onde  $M_M$  e  $PM_M$  são, respectivamente, a massa total e a massa molar do monômero e  $M_{Treator}$  é a massa total que contém no reator. Devido a baixa solubilidade do estireno, na equação 3.6 foi desprezada a quantidade de monômero na fase aquosa.

A Tabela 3.1 mostra os valores dos parâmetros utilizados para o cálculo do  $N_p$ ,  $\tilde{n}$ ,  $[M]_p$ .

Tabela 3.1 – Valores dos parâmetros utilizados para os cálculos.

Parâmetro	Valores	Unidade	Referência
$\rho_S$	0,8697	g/cm <sup>3</sup>	Marten e Hamielec (1982)
$\rho_{MMA}$	0,884	g/cm <sup>3</sup>	Schmidt et al. (1984)
$\rho_{BA}$	0,894	g/cm <sup>3</sup>	Brandup et al. (1999)
$\rho_{HD}$	0,770	g/cm <sup>3</sup>	Dubey e Sharma (2008)
$\rho_{TDM}$	0,858	g/cm <sup>3</sup>	Ficha Técnica - Cpchem
$PM_S$	104	g/gmol	Brandup et al. (1999)
$PM_{MMA}$	100,12	g/gmol	Brandup et al. (1999)
$PM_{BA}$	128,2	g/gmol	Brandup et al. (1999)
$\rho_{PS}$	1,04	g/cm <sup>3</sup>	Pinto e Ray (1995)
$\rho_{PMMA}$	1,16	g/cm <sup>3</sup>	Pinto e Ray (1995)
$\rho_{PBA}$	1,087	g/cm <sup>3</sup>	Elvers et al. (1990)
$\rho_{PS-PMMA}$	1,13	g/cm <sup>3</sup>	Pinto e Ray (1995)
$\rho_{PS-PBA}$	0,91	g/cm <sup>3</sup>	Pinto e Ray (1995)

A constante de propagação ( $k_p$ ) do estireno foi calculada através da equação 3.7 segundo Brandrup et al., (1999) para a temperatura de reação 70°C, utilizada em Kelvin.

$$k_{pS} [L \times \text{gmol}^{-1} \times \text{s}^{-1}] = 1,8 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{10400}{1,987 \times T(K)}\right) \times 0,001 \quad (3.7)$$

Através da equação 3.8 reportado por Xinrui Yu et al. (2008) foi calculado a constante de propagação do metacrilato de metila, MMA, na temperatura de reação 70°C, da mesma forma utilizada em Kelvin.

$$k_{pMMA} [L \times \text{gmol}^{-1} \times \text{s}^{-1}] = 2,67 \times 10^6 \exp\left(-\frac{22,4 \times 10^3}{8,31 \times T(K)}\right) \quad (3.8)$$

### 3.4.6 Cálculo da concentração de surfatante na fase aquosa (livre e na forma de micelas)

O surfatante pode estar presente de diversas formas: adsorvido na superfície das gotas de monômero e partículas de polímero, dissolvido na água e, eventualmente, na forma de micelas. A concentração de emulsificante na fase aquosa (dissolvido e na forma de micelas) foi calculada através da Equação 3.9:

$$[E]^{aq} = [E]^T - \frac{a_p^T}{a_s V^{aq}} \quad (3.9)$$

Onde  $[E]^T$  é a concentração total de surfatante na fase aquosa (adsorvido na superfície das gotas de monômero e partículas de polímero, dissolvido na água e, eventualmente, na forma de micelas). O segundo termo do lado direito da Equação 3.9 representa a concentração de surfatante adsorvido nas partículas,  $V^{aq}$  é o volume de fase aquosa e  $a_p^T$  é a área superficial total das partículas de polímero:

$$a_p^T = \pi D_p^2 N_p \quad (3.10)$$

$a_s$  é a área superficial coberta por mol de surfatante. Para o surfatante SLS estabilizando gotas de estireno com 4 % em massa de hexadecano  $a_s = 71,2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ , conforme medido por Erdem et al. (2000). Para a estabilização de partículas de poliestireno com SLS  $a_s = 44,0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  (Colombié et al., 2000) ou  $a_s = 61,3 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  (Brandrup et al. (1999)). No início das reações quando a concentração de monômero é elevada, foi utilizado o valor de  $a_s$  para as gotas de monômero com 4 % em massa de hexadecano ( $a_s = 71,2 \text{ \AA}^2/\text{molécula} = 4,29 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , Erdem et al., 2000).

### 3.4.7 Cálculo da fração de acrilato de butila na copolimerização com estireno e EPS na temperatura de transição vítrea.

Com base no trabalho de Fevotte et al. (1998), utilizando a equação 3.11 foi calculada a fração de acrilato de butila para o uso nas reações de copolimerização com estireno e incorporação do EPS, assim obter um látex polimérico com temperatura de transição vítrea de 20°C.

$$T_{gw}(K) = 380 - 162,4 \times W_{BA} \quad (3.11)$$

Onde  $T_{gw}$  é a temperatura de transição vítrea em Kelvin e  $W_{BA}$  é a fração mássica do acrilato de butila.

### 3.4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises via microscopia eletrônica de transmissão das amostras das reações de MMA em miniemulsão com incorporação de EPS foram realizadas em um equipamento da marca JEOL, modelo JEM 2100F, de 100kV, Figura 3.8, que se encontra alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.



Figura 3.8 - Microscópio eletrônico de transmissão Modelo JEOL, modelo JEM 2100F.  
Fonte: [www.fugiwara.com.br/prod/met.htm](http://www.fugiwara.com.br/prod/met.htm).

O procedimento adotado para o preparo das amostras se foi baseado no trabalho de Okubo et al. (1999), que sintetizaram partículas micrométricas com morfologia núcleo-casca com núcleo de PMMA e casca de PS através da técnica de polimerização em dispersão com sementes.

Portanto, para a verificação da morfologia das partículas submicrométricas sintetizadas neste trabalho foram preparadas duas amostras para análise via microscopia eletrônica de transmissão, uma com a extração seletiva do PMMA com ácido acético e outra com extração seletiva do PS com ciclohexano, adotando o seguinte procedimento:

- a) Foi colocada uma gota de látex diluído em água destilada (1 g de látex para 10g de água destilada) em duas grades (uma para a extração do PMMA e outra para a extração do PS);
- b) Após 20 minutos, tempo necessário para secar a amostra, na temperatura ambiente, pingou-se uma gota de ácido acético glacial / e ou ciclohexano sobre a grade contendo a amostra seca, e as amostras ficaram secando por 5 minutos;
- c) O procedimento (b) foi repetido 8 (oito) vezes.

- d) A amostra na qual foi extraído o PS foi recoberta com fina camada de carbono via “*sputter coating*” para aumentar a estabilidade da amostras de PMMA sob o feixe de elétrons.
- e) As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão.

Adicionalmente foram enviadas amostras para a ULBRA para análise da morfologia das nanopartículas compostas por PS e PMMA por microscopia eletrônica de transmissão com tingimento seletivo da amostra com tetróxido de rutênio para possibilitar a diferenciação entre os domínios de PS e de PMMA nas micrografias seguindo o procedimento descrito por Herrera et al. (2006).

# CAPITULO IV

## RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das reações de homo- e de copolimerização em miniemulsão com e sem a incorporação de polímero. Para facilitar a análise e discussão dos resultados, estes serão apresentados em dois itens, um referente as reações de homopolimerização e outro referente as reações de copolimerização. Em cada item serão apresentados as formulações utilizadas, os resultados e discussões e as respectivas conclusões.

### **4.1 Incorporação de Poliestireno nas reações de homopolimerização em miniemulsão.**

As reações de homopolimerização que serão avaliadas nesta parte do trabalho foram realizadas em ampolas como descrito no Capítulo 3. O foco principal dos experimentos de homopolimerização realizados foi verificar se é possível incorporar elevadas concentrações de poliestireno reciclado durante as reações de polimerização em miniemulsão, além de verificar o seu efeito sobre a cinética destas reações e sobre propriedades do látex, como o diâmetro médio das partículas e número de partículas.

Estes estudos envolvendo as reações de homopolimerização foram divididos em seis etapas:

Inicialmente foi avaliada a influência do tempo de dispersão e da amplitude do ultrassom nas miniemulsões sem adição de polímero, sendo avaliado principalmente o tamanho das gotas (antes e no começo da reação) e partículas.

Na segunda e terceira etapas foi avaliado o efeito da incorporação de diferentes frações de EPS, sendo que na segunda etapa foram usados os surfatantes aniônico (lauril sulfato de sódio - SLS) e não-iônico (Tergitol NP-40) e na terceira etapa as reações foram realizadas somente com o surfatante aniônico (SLS).

A quarta etapa compreende o estudo do efeito do tipo de poliestireno, poliestireno expandido (EPS) ou poliestireno de propósito geral (GPPS) na cinética as reações e nas características do produto.

Em seguida, na quinta etapa, foi realizada uma série de experimentos avaliando o efeito do uso de diferentes tipos de iniciadores hidrossolúveis (KPS) e organossolúveis (AIBN e BPO). Uma vez que as reações de polimerização em miniemulsão permitem tanto o uso de iniciadores solúveis na fase orgânica (típicos das reações de polimerização em massa solução e suspensão), quanto os iniciadores solúveis na fase aquosa, usados tipicamente nas reações em emulsão (Alduncin et al., 1994, Antonietti e Landfester, 2002, Schork et al., 2005 e Cai et al., 2007).

Por último, para comprovar e analisar a incorporação do EPS nas partículas de polímero no final do estudo, etapa seis, foi realizada a incorporação do EPS nas reações de polimerização de metacrilato de metila (MMA) em miniemulsão. Com a incorporação de um polímero diferente daquele sintetizado durante as reações pretende-se permitir a visualização da sua incorporação nas partículas através de micrografias obtidas pela via microscopia eletrônica de transmissão (MET).

#### **4.1.1 Efeito do tempo de dispersão e da amplitude do ultrassom na estabilidade das miniemulsões sem adição de polímero.**

O foco principal nesta parte do trabalho foi avaliar a influência do tempo e da amplitude do ultrassom no preparo das miniemulsões, especificamente a influência no tamanho das gotas submicrométricas.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as formulações utilizadas em cada teste para avaliação do efeito da amplitude e do tempo de ultrasonificação.

Tabela 4.1 - Formulação dos testes variando tempo e amplitude de ultrasonificação.

Reagentes (g)	Testes					
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
Fase Contínua						
Água	46,740	46,720	46,744	46,712	46,832	46,683
SLS <sup>1</sup>	0,240	0,235	0,237	0,239	0,237	0,236
Fase Dispersa						
HD <sup>2</sup>	0,482	0,477	0,477	0,479	0,477	0,500
S	11,798	11,801	11,859	11,788	11,799	11,792
Amplitude (%)	10	20	30	40	50	60

<sup>1</sup>- 1,5% (p/p) em relação á fase água.

<sup>2</sup>- 4% (p/p) em relação ao monômero.

As Tabelas 4.2 a 4.7 mostram os resultados dos testes realizados para cada amplitude variando o tempo de dispersão. A potência lida no equipamento varia em função da amplitude especificada, do volume reacional (constante nos testes realizados), e da viscosidade do meio, também constante nos testes realizados, o diâmetro médio das gotas foi determinado via difração dinâmica de luz, conforme descrito no Capítulo 3.

Tabela 4.2 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 1.

Amplitude (%)	Tempo (min)	Potência (W)	Dg (nm)
10	2	4	---
10	4	4	---
10	6	4	---
10	8	4	432
10	10	3	400
10	12	3	397
10	14	3	311
10	16	4	325

\* Sem critério de avaliação no Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S.

Através dos resultados apresentados na Tabela 4.2 pode-se observar o decréscimo dos diâmetros médios a partir de 8 minutos a medida que foi aumentado o tempo de sonificação. Para tempos de sonificação inferiores a 8 minutos as

medidas do diâmetro médio das gotas não apresentaram critério de qualidade das medidas do diâmetro das gotas, indicando a falta de estabilidade das miniemulsões preparadas nestas condições. Desta forma o menor diâmetro médio das gotas obtido foi com 14 minutos sendo este valor de 311 nm. Aplicando 16 minutos de ultrasonificação foi verificado um ligeiro aumento do diâmetro médio das gotas da miniemulsão.

Tabela 4.3 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 2.

<b>Amplitude (%)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Dg (nm)</b>
<b>20</b>	<b>2</b>	<b>11-12</b>	<b>340</b>
<b>20</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>301</b>
<b>20</b>	<b>6</b>	<b>11</b>	<b>273</b>
<b>20</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>256</b>
<b>20</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	---*
<b>20</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	---*

\* Sem critério de avaliação no Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S.

Com amplitude de 20% e potência variando entre 11 e 12 Watts, conforme observado nos resultados apresentados na Tabela 4.3, os diâmetros das gotas sofreram uma diminuição até os 8 minutos de ultrasonificação, alcançando um diâmetro médio das gotas de 256 nm. Entretanto, aumentado o tempo sucessivamente para 10 e 14 minutos de homogeneização as medidas do diâmetro médio das gotas não apresentaram mais o critério de qualidade das medidas devido ao alargamento da distribuição do diâmetro das gotas, indicando uma possível desestabilização da miniemulsão.

Tabela 4.4 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 3.

<b>Amplitude (%)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Dg (nm)</b>
<b>30</b>	<b>0,5</b>	<b>19</b>	---*
<b>30</b>	<b>1</b>	<b>19</b>	<b>349</b>
<b>30</b>	<b>2</b>	<b>19-20</b>	<b>299</b>
<b>30</b>	<b>4</b>	<b>20</b>	<b>271</b>
<b>30</b>	<b>6</b>	<b>20</b>	<b>277</b>
<b>30</b>	<b>8</b>	<b>20</b>	---*

\* Sem critério de avaliação no Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S.

Os resultados do teste realizado com 30% de amplitude, apresentados na Tabela 4.4, indicam que não foi possível preparar uma miniemulsão estável com tempos de sonificação inferiores a 1 minuto ou superiores a 6 minutos. Este resultado comprova, conforme o esperado que é necessária uma quantidade de energia mínima para gerar uma miniemulsão estável. Por outro lado, ao contrário do comportamento esperado, estes resultados também indicam que a aplicação de um excesso de energia pode levar a desestabilização da miniemulsão. Isto provavelmente pode ser atribuído a formação de gotas muito pequenas com área superficial total muito elevada fazendo com que a quantidade de surfatante utilizada fosse insuficiente.

Tabela 4.5 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 4.

<b>Amplitude (%)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Potencia (W)</b>	<b>Dg (nm)</b>
<b>40</b>	<b>0,5</b>	<b>28</b>	---
<b>40</b>	<b>1</b>	<b>28</b>	<b>319</b>
<b>40</b>	<b>2</b>	<b>28</b>	<b>270</b>
<b>40</b>	<b>4</b>	<b>28</b>	<b>270</b>
<b>40</b>	<b>6</b>	<b>29</b>	---
<b>40</b>	<b>8</b>	<b>29</b>	---

\* Sem critério de avaliação no Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, referentes aos testes com amplitudes de 40%, 50% e 60% seguem o mesmo comportamento do teste com amplitude de 30%. Sendo que com amplitudes maiores a desestabilização da miniemulsão com o aumento do tempo de sonificação ocorre mais cedo.

Tabela 4.6 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 5.

<b>Amplitude (%)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Dg (nm)</b>
<b>50</b>	<b>0,5</b>	<b>38</b>	---
<b>50</b>	<b>1</b>	<b>38</b>	<b>323</b>
<b>50</b>	<b>2</b>	<b>38</b>	<b>212</b>
<b>50</b>	<b>4</b>	<b>38</b>	---
<b>50</b>	<b>6</b>	<b>40</b>	---
<b>50</b>	<b>8</b>	<b>42</b>	---

\*Sem critério de avaliação no Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S.

Tabela 4.7 - Diâmetro médio das gotas obtidas no Teste 6.

<b>Amplitude (%)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Dg (nm)</b>
<b>60</b>	<b>0,5</b>	<b>58</b>	---
<b>60</b>	<b>1</b>	<b>58</b>	<b>284</b>
<b>60</b>	<b>2</b>	<b>58</b>	<b>274</b>
<b>60</b>	<b>4</b>	<b>58</b>	---
<b>60</b>	<b>6</b>	<b>58</b>	---
<b>60</b>	<b>8</b>	<b>58</b>	---

\*Sem critério de avaliação no Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S.

A Figura 4.1 apresenta as evoluções dos diâmetros médios das gotas em função do tempo de sonificação para as diferentes amplitudes avaliadas. Nesta figura pode ser observado o decréscimo do tamanho médio das gotas com o aumento da amplitude e do tempo de sonificação e que para amplitudes maiores que 10% o tamanho médio das gotas tende a estabilizar em torno de 270 nm.

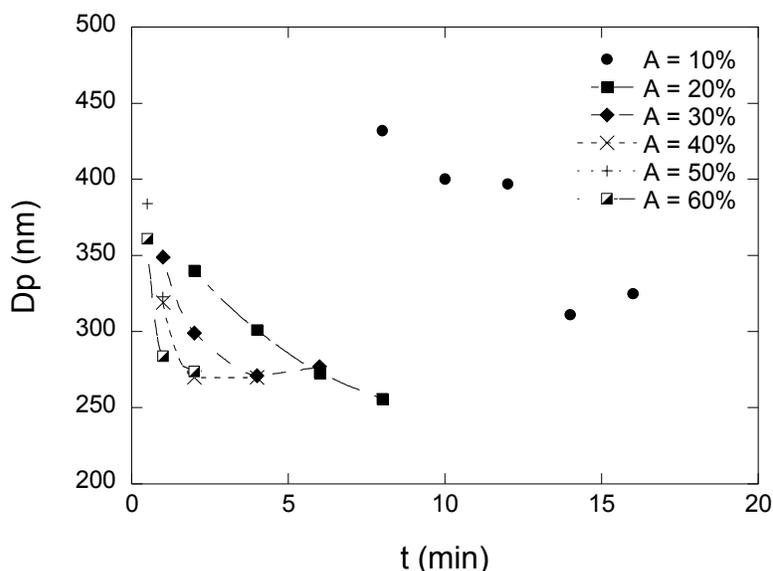


Figura 4.1 – Diâmetro médio das gotas de monômero em função do tempo de sonificação para diferentes amplitudes (A) de sonificação.

Por último, na Figura 4.2 são apresentadas as evoluções dos diâmetros médios das gotas em função do produto entre o tempo e a potência de sonificação, que representa a energia adicionada ao sistema, para as diferentes amplitudes avaliadas. Nesta figura é evidenciado que, exceto para a menor amplitude avaliada (10%), os resultados tendem a se sobrepor indicando que uma redução no tempo de sonificação pode ser compensado pelo aumento da amplitude de sonificação e vice-versa. É importante destacar que, para todas as amplitudes avaliadas, o aumento do tempo de sonificação além do tempo apresentado para cada amplitude nas Figuras 4.1 e 4.2 resultou na formação de miniemulsões pouco estáveis que não apresentaram critério de qualidade na medida do tamanho médio via difração dinâmica de luz. Estes resultados indicam, que ao contrário do comportamento esperado, a aplicação de um excesso de energia pode levar a desestabilização da miniemulsão. Provavelmente devido a formação de gotas muito pequenas com área superficial total muito elevada fazendo com que a quantidade de surfatante utilizada fosse insuficiente.

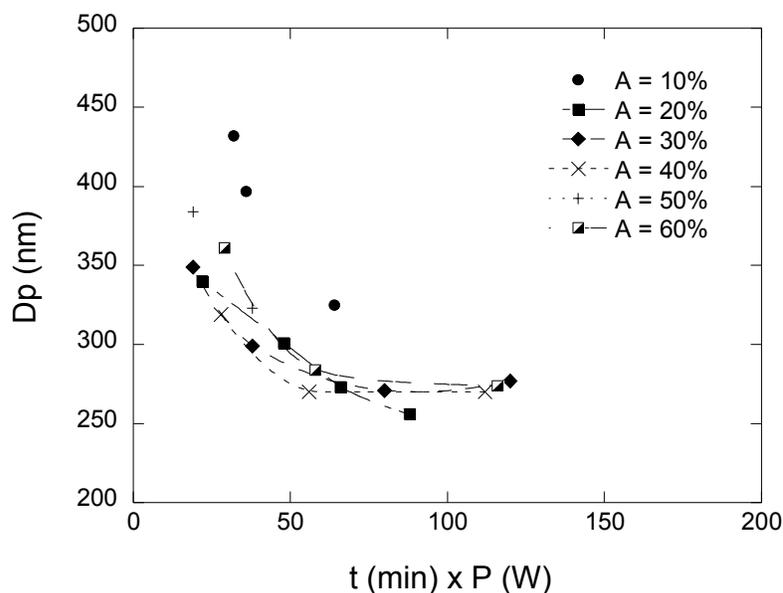


Figura 4.2 – Diâmetro médio das gotas de monômero em função do produto entre o tempo e a potência de sonificação para diferentes amplitudes (A) de sonificação.

#### 4.1.2 Efeitos da concentração de EPS nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão utilizando surfatante aniônico e não iônico.

O objetivo desta etapa do trabalho foi verificar se é possível incorporar elevados teores de poliestireno expandido (EPS) reciclado nas reações de polimerização em miniemulsão. Além de verificar o seu efeito na conversão, e velocidade da reação, assim como no diâmetro médio e número de partículas. Portanto nestas reações a relação EPS / Estireno na formulação foi aumentada gradativamente visando o reaproveitamento de EPS descartado, contribuindo para a redução de resíduos poliméricos presentes nos lixões e aterros sanitários, bem como a redução de custos na matéria prima do processo.

A Tabela 4.8 apresenta as formulações usadas nas reações realizadas a 70 °C com surfatante aniônico (SLS) e não iônico (Tergitol NP-40) e com incorporação de 0 a 22% de EPS reciclado em relação a fase orgânica. Teores mais elevados de EPS (35%) não permitiram uma boa dispersão via ultrassom nas mesmas condições realizadas para as outras soluções conforme descrito no item 3.1.1. Todas estas reações foram realizadas em duplicata.

Tabela 4.8 - Formulações utilizadas nas reações de miniemulsão com surfatantes SLS (aniônico) e Tergitol NP-40 (não iônico), realizadas a T = 70 °C.

Reações				
Reagentes (g)	Min_26	Min_25	Min_28	Min_29
Fase Contínua				
Água	50,026	50,210	50,014	50,139
Tergitol NP-40 <sup>1</sup>	0,084	0,084	0,084	0,087
SLS <sup>2</sup>	0,235	0,237	0,239	0,236
NaHCO <sub>3</sub> <sup>a3</sup>	0,011	0,010	0,010	0,012
KPS <sup>a4</sup>	0,035	0,036	0,036	0,034
Fase Dispersa				
HD <sup>5</sup>	0,489	0,479	0,468	0,473
S	11,783	11,195	10,607	9,025
EPS <sup>b</sup>	0	0,589	1,181	2,757
<b>S/EPS (%)</b>	<b>100/0</b>	<b>95/5</b>	<b>90/10</b>	<b>78/22</b>

<sup>1</sup>- 0,7% em relação á massa de estireno mais poliestireno.

<sup>2</sup>- 2% em relação á massa total de estireno mais poliestireno.

<sup>3</sup>- 0,07% em relação á massa de água.

<sup>4</sup>- 0,02% em relação á massa de água.

<sup>5</sup>- 4% em relação á massa de estireno e poliestireno

<sup>a</sup>- Dissolvidos em 3,3 g de água destilada e adicionados somente no início da reação.

<sup>b</sup>- Peso Molecular EPS, Mn = 121500 g/mol, Mw = 442500 g/mol.

A seguir estão representadas as figuras das reações Min\_27 e Min\_28 com 10% de incorporação de EPS mostrando a reprodutividade da reação Min\_28. É possível verificar através das Figuras 4.3 (a) e (b) que elas se comportaram de maneira similar tanto para a evolução da conversão como para o diâmetro médio das partículas de polímeros. Com isto, podemos comprovar que dependendo da quantidade de EPS introduzida nas reações o comportamento é similar e característico.

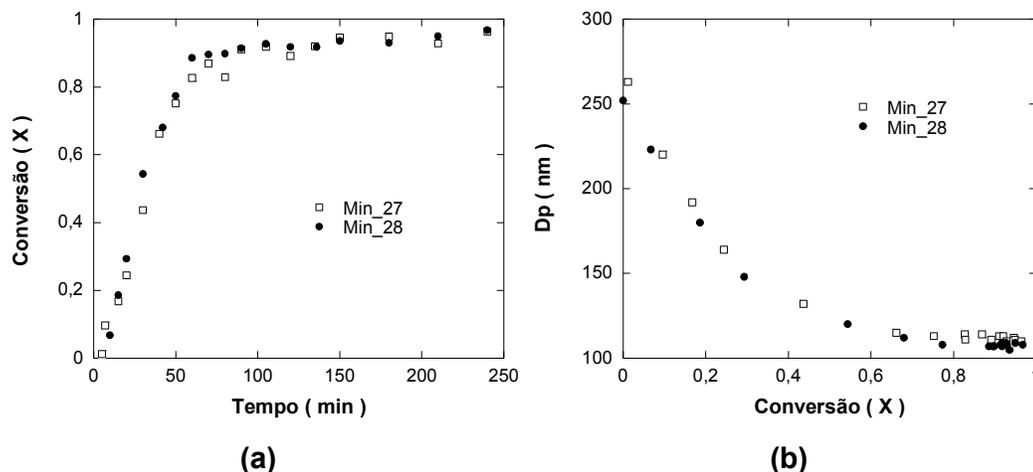


Figura 4.3 – Evoluções da conversão (a), e do diâmetro médio das partículas de polímero nas reações de homopolimerização Min\_28 e Min\_27 com 10% de incorporação de EPS.

Os resultados dos efeitos de diferentes concentrações de EPS na conversão e na taxa de reação de reações de polimerização de estireno em miniemulsão são apresentados na Figura 4.4. Na Figura 4.4(a) pode ser observado que as reações (Min\_25, Min\_28 e Min\_29) com substituição parcial do monômero por EPS (5, 10 ou 22 % em massa) apresentaram perfis de evolução da conversão muito parecidos.

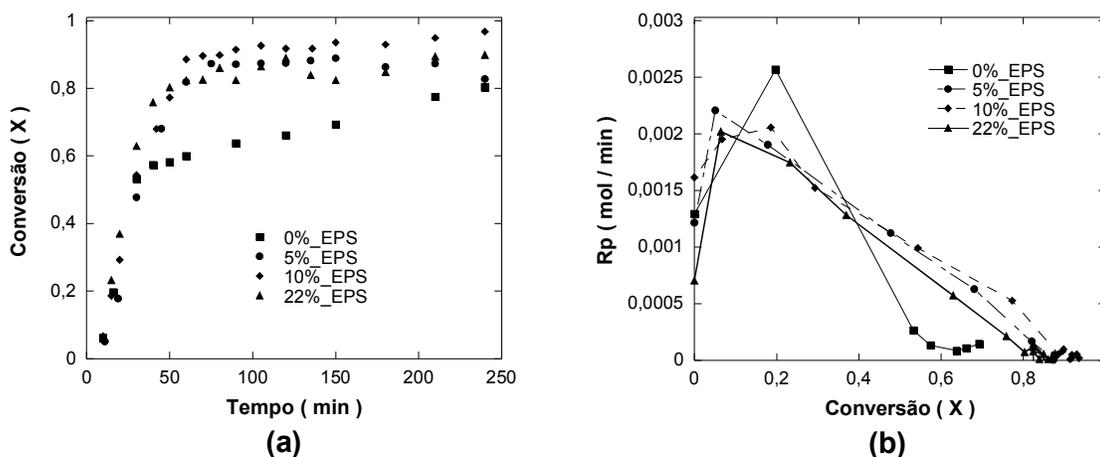


Figura 4.4- Evoluções da conversão a), da velocidade de reação b) para as reações de homopolimerização de estireno com incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expandido.

Em relação ao efeito do EPS sobre o tamanho médio das partículas de polímero ( $D_p$ ) observou-se que o aumento da substituição do estireno pelo EPS resulta num pequeno incremento de  $D_p$ , desde o tamanho inicial das gotas de monômero até o tamanho final das partículas de polímero, como apresentadas na

Figura 4.5 (a). A obtenção de diâmetros de partículas maiores nas reações com maior incorporação de EPS pode ser devida ao aumento de viscosidade das gotículas de monômero dificultando a sua fissão. Como o número de partículas é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas elevado ao cubo, equações 3.2 a 3.4, as reações com teores mais elevados de polímero reciclado apresentaram menores números de partículas, conforme pode ser observado na Figura 4.4 (b). Na Figura 4.4 (b) não foram apresentados os resultados para a reação Min\_26 com 0% de EPS porque a separação de fases observada nesta reação compromete o cálculo do número e partículas.

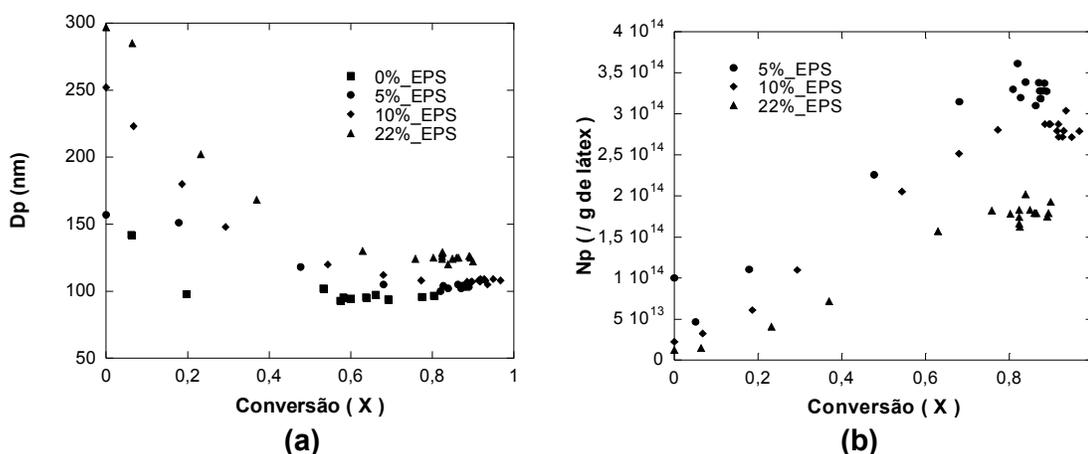


Figura 4.5 - Evoluções do diâmetro de partículas a) e do número de partículas b) para as reações de homopolimerização de estireno com incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expandido.

Para finalizar, os resultados apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5 indicam que é possível utilizar poliestireno expandido (EPS) reciclado como segundo co-estabilizador e com o intuito de substituir parcialmente o monômero das reações de polimerização de estireno em miniemulsão, e desta forma reduzir custos de processos, assim como permitir a aplicação de uma tecnologia mais limpa.

#### 4.1.3 Efeitos da concentração de EPS nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com surfatante aniônico (SLS).

Nesta parte do trabalho as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de diferentes teores de EPS foram repetidas sem o uso surfatante não - iônico.

A Tabela 4.9 contém as formulações das reações com incorporação de EPS realizadas com surfatante aniônico.

Tabela 4.9 - Formulações das reações com diferentes frações de EPS utilizando surfatante aniônico (SLS), realizadas a T = 70 °C.

<b>Reações</b>					
<b>Reagentes (g)</b>	<b>Min_45</b>	<b>Min_49</b>	<b>Min_47</b>	<b>Min_37</b>	<b>Min_48</b>
<b>Fase Contínua</b>					
Água	50,443	50,092	49,989	50,09	50,177
SLS <sup>1</sup>	0,238	0,239	0,236	0,238	0,236
NaHCO <sub>3</sub> <sup>a2</sup>	0,010	0,014	0,011	0,012	0,012
KPS <sup>a3</sup>	0,035	0,036	0,034	0,035	0,036
<b>Fase Dispersa</b>					
Estireno	11,8	10,64	10,04	9,43	8,84
HD <sup>4</sup>	0,469	0,476	0,486	0,476	0,486
<b>S/EPS</b>	<b>100/0</b>	<b>90/10</b>	<b>85/15</b>	<b>80/20</b>	<b>75/25</b>

<sup>1</sup>- 2% em relação à massa total de estireno mais poliestireno.

<sup>2</sup>- 0,07% em relação à massa de água.

<sup>3</sup>- 0,02% em relação à massa de água.

<sup>4</sup>- 4% em relação à massa de estireno mais poliestireno.

<sup>a</sup>- Dissolvidos em 3,3 g de água destilada e adicionados somente no início da reação.

<sup>b</sup>- Peso Molecular EPS, Mn = 121500 g/mol, Mw = 442500 g/mol.

A Figura 4.6 apresenta as evoluções da conversão e da velocidade de reação durante reações de polimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de diferentes teores de EPS (0, 10, 15, 20 e 25% em massa em relação à fase orgânica). Todas as reações apresentaram um comportamento semelhante para a evolução da conversão, sendo que o aumento do teor de EPS resultou numa ligeira redução da velocidade de reação. Somente a reação sem EPS apresentou uma velocidade de reação maior (Figura 4.6 (b)) que as demais e uma conversão final abaixo de 90%.

Curiosamente, a utilização exclusiva do surfatante aniônico SLS na reação sem EPS resultou numa melhor estabilização da miniemulsão (Figura 4.6) do que em conjunto com o surfatante não iônico Tergitol NP-40 (Figura 4.4). Uma possível explicação pode ser a competição entre moléculas de SLS e de Tergitol NP-40 na superfície das gotas, além da maior dificuldade de entrada dos radicais de iniciador

nas gotas nas reações com o Tergitol NP-40 devido a presença de moléculas do surfatante NP-40 na interface gota / água.

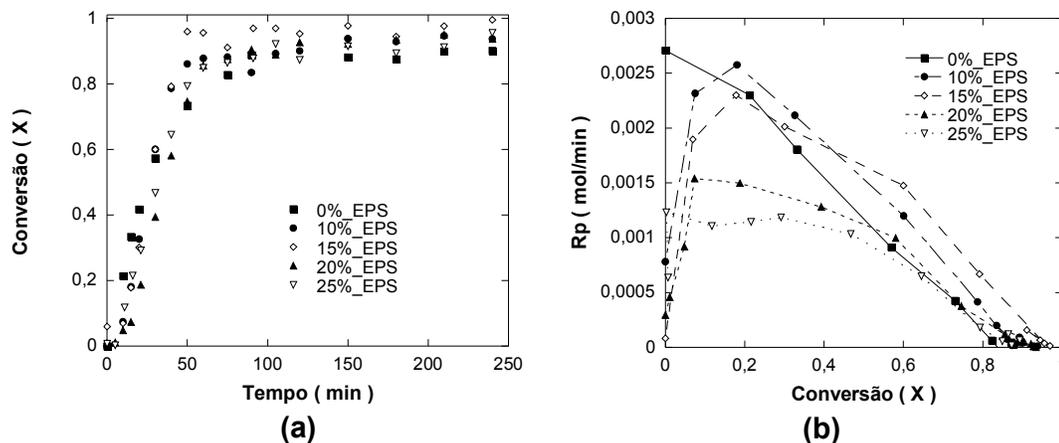


Figura 4.6 - Evoluções da conversão a), da velocidade de reação b) para as reações de homopolimerização de estireno com incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expandido utilizando surfatante aniônico (SLS).

Com relação ao diâmetro médio novamente observou-se maiores diâmetros nas reações com teores mais levados de poliestireno incorporado, desde o começo da reação até o final das reações. Isto pode ser explicado pelo aumento da viscosidade para as reações com maior incorporação, resultando numa maior dificuldade para a fissão das gotas. O incremento da viscosidade devido à incorporação do poliestireno na fase orgânica faz com que se tenha um número menor de gotas no começo da reação. A utilização exclusiva de SLS nas reações de polimerização tanto nas reações sem, como nas reações com EPS, não resultou em modificações consideráveis no diâmetro médio das partículas em relação às reações com utilização de Tergitol NP-40 e SLS.

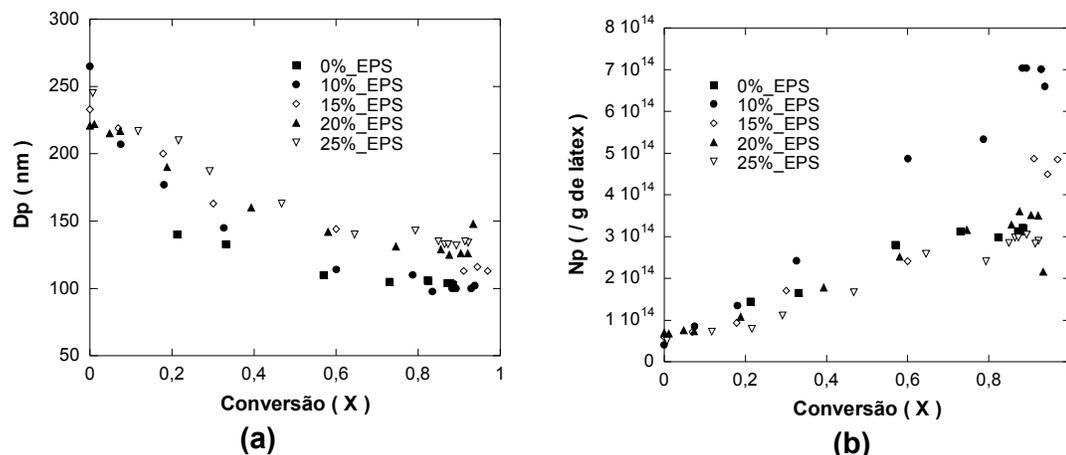


Figura 4.7- Evoluções do diâmetro das partículas (a) e do número de partículas (b), para as reações de homopolimerização de estireno com incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expandido utilizando surfatante aniônico (SLS).

#### 4.1.4 Efeito do tipo de PS nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão.

O foco principal desta parte do trabalho visa a incorporação de poliestireno de propósito geral (GPPS) nas reações de polimerização de estireno em miniemulsão, assim como a comparação com as reações com incorporação de poliestireno expansível, EPS com alta relação polímero/monômero (10 e 20 % de incorporação de EPS ou de GPPS em relação a fase orgânica). O GPPS utilizado provém de copos descartáveis (marca COPOSUL) e o EPS do mesmo lote de fabricação fornecido pela empresa Termotécnica Ltda, para evitar algum tipo de efeito sobre a cinética da reação e do produto. Os resultados da conversão, diâmetro de partículas, número de partículas, taxa de reação, assim como o número médio de radicais por partícula serão avaliados em cada reação em relação ao efeito do tipo de polímero incorporado. Na Tabela 4.10 são apresentadas as formulações de cada experimento realizado.

Tabela 4.10 - Formulação das reações com incorporação de 10% e 22% de GPPS e EPS em relação à fase orgânica, realizadas a T = 70 °C.

<b>Reações</b>				
<b>Reagentes</b>	<b>GPPS_1</b>	<b>EPS_1</b>	<b>GPPS_2</b>	<b>EPS_2</b>
<b>Fase Contínua</b>				
Água	50,030	50,014	50,135	50,139
Tergitol NP-40 <sup>1</sup>	0,084	0,084	0,084	0,087
SLS <sup>2</sup>	0,243	0,239	0,238	0,236
NaHCO <sub>3</sub> <sup>a3</sup>	0,01	0,010	0,011	0,012
KPS <sup>a4</sup>	0,034	0,036	0,035	0,034
<b>Fase Dispersa</b>				
HD <sup>5</sup>	0,478	0,468	0,484	0,473
Estireno	10,607	10,065	9,207	9,025
EPS <sup>b</sup>	-----	1,181	---	2,757
GPPS <sup>c</sup>	1,247	-----	2,619	----

<sup>1-</sup> 0,7% em relação à massa de estireno mais poliestireno.

<sup>2-</sup> 2% em relação à massa total de estireno mais poliestireno.

<sup>3-</sup> 0,07% em relação à massa de água.

<sup>4-</sup> 0,02% em relação à massa de água.

<sup>5-</sup> 4 % em relação à massa de estireno mais poliestireno.

<sup>a-</sup> Dissolvidos em 3,3 g de água destilada e adicionados somente no início da reação.

<sup>b-</sup> Peso Molecular EPS, Mn = 121500 g/mol, Mw = 442500 g/mol.

<sup>c-</sup> Peso Molecular GPPS, Mw=275000 g/mol.

As Figuras 4.8 (a) e (b) mostram as evoluções da conversão e da velocidade de reação. Analisando os resultados apresentados nestas figuras pode ser observado que a reação contendo GPPS foi um pouco mais lenta no início do que a reação contendo EPS. Aparentemente o uso de 10% de GPPS ou de EPS não afeta fortemente a cinética das reações.

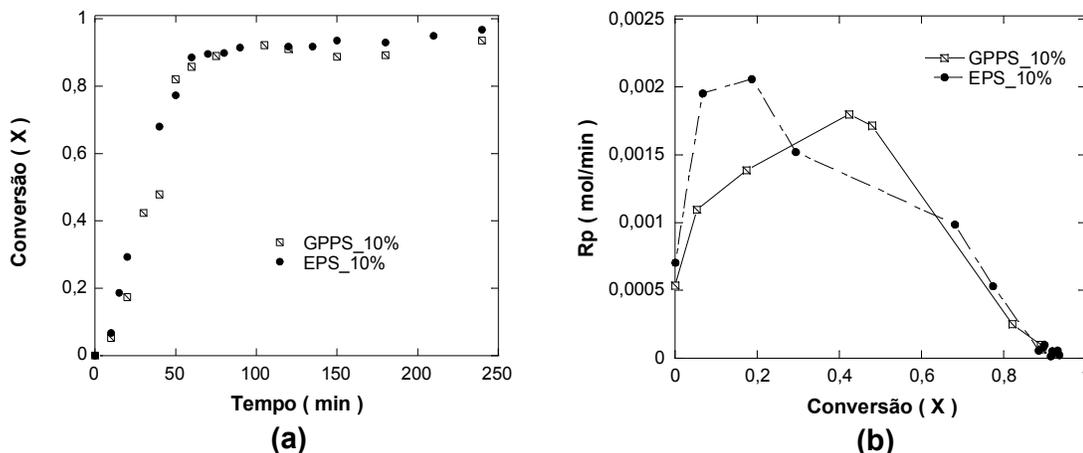


Figura 4.8 - Evoluções da conversão (a) e da velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 10% de GPPS ou EPS.

A evolução do diâmetro médio partículas de polímero é apresentada na Figura 4.9 (a). Observa-se que no começo da reação foram obtidos praticamente os mesmos diâmetro das gotas para as duas reações  $D_{gGPPS}=266$  nm e  $D_{gEPS}=265$  nm, e no decorrer do tempo a evolução dos tamanhos apresentaram o mesmo comportamento, com diâmetros finais iguais a  $D_{pGPPS}=100$  nm e  $D_{pEPS}=108$  nm. Com relação ao número de partículas, apresentados na Figura 4.9 (b), no começo das reações foram obtidos números de partículas parecidos para as duas reações, porém a partir dos 40 minutos de reação obtiveram-se diâmetros menores para a reação com GPPS, implicando no aumento do  $N_p$ . O decréscimo acentuado do tamanho médio das partículas nas duas reações provavelmente indica a nucleação de novas partículas por outro mecanismo além da nucleação das gotas. Este mesmo comportamento também foi observado no trabalho realizado por Da Costa (2008).

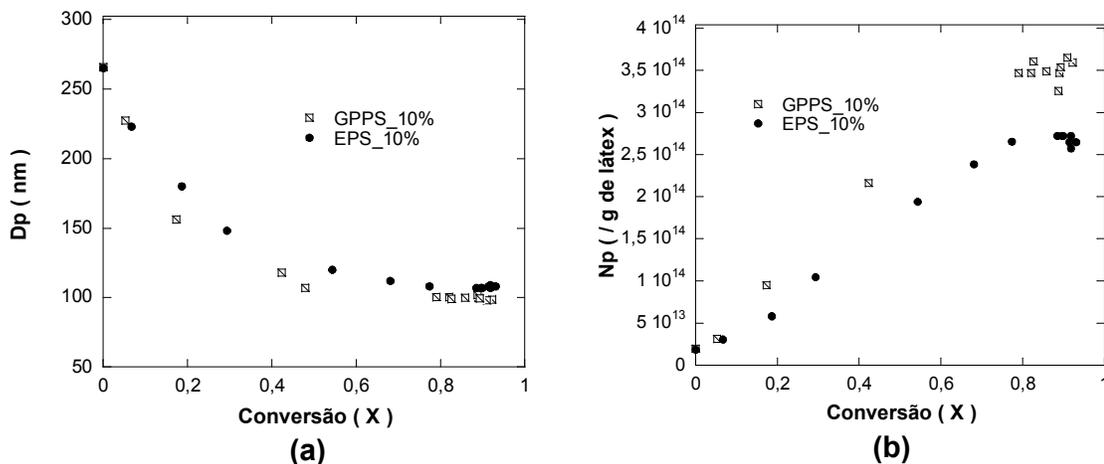


Figura 4.9 - Evoluções do diâmetro de partículas (a), e do número de partículas (b), durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 10% de GPPS ou EPS.

As Figuras 4.10 (a) e (b) mostram as evoluções da conversão e da velocidade da reação. No começo as duas reações apresentaram evoluções semelhantes, porém, a reação com incorporação de GPPS atingiu uma conversão limite, 65%, muito inferior que a reação com EPS, 90%.

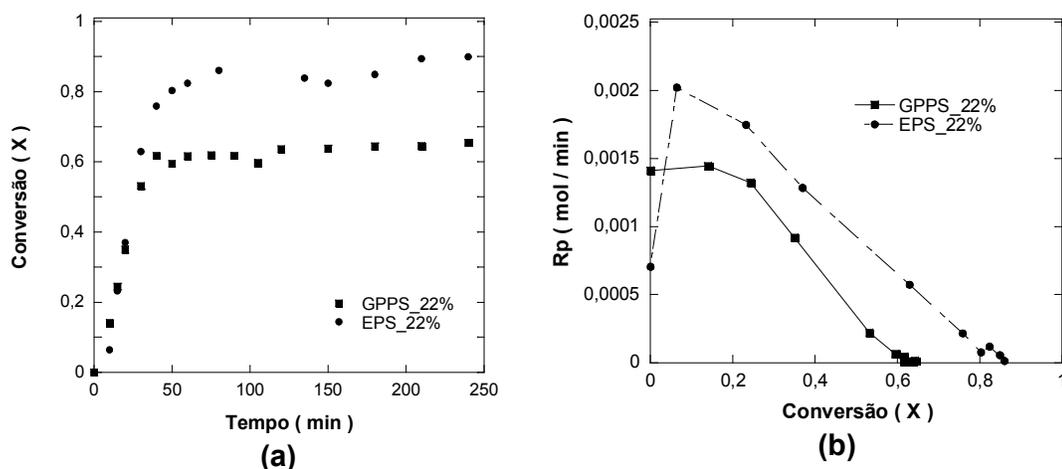


Figura 4.10 - Evoluções da conversão (a), e da velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 22% de GPPS ou EPS.

O diâmetro médio das partículas de polímero são apresentados na Figura 4.11 (a), pode ser observado que os diâmetros das gotas iniciais para a reação com EPS foram maiores,  $D_{gEPS} = 297$  nm, do que os da reação com GPPS,  $D_{gGPPS} = 254$  nm. Contudo a partir dos 10 minutos ambas as reações apresentaram valores bem

próximos e aos 40 minutos de reação as duas reações atingiram diâmetros de partículas em torno de 120 nm. Novamente, a grande diferença entre os diâmetros iniciais e finais pode ser um indicativo de que houve nucleação homogênea e ou micelar de novas partículas, como discutido nas reações com incorporação de 10%. A presença de outros mecanismos de nucleação, além da nucleação das gotas, será avaliada e discutida com mais detalhes na próxima etapa do trabalho na qual é verificado o efeito do tipo de iniciador. A evolução do número de partículas observado na Figura 4.11 (b) mostra que a reação com GPPS obteve um número um pouco maior de partículas desde o começo da reação até o final.

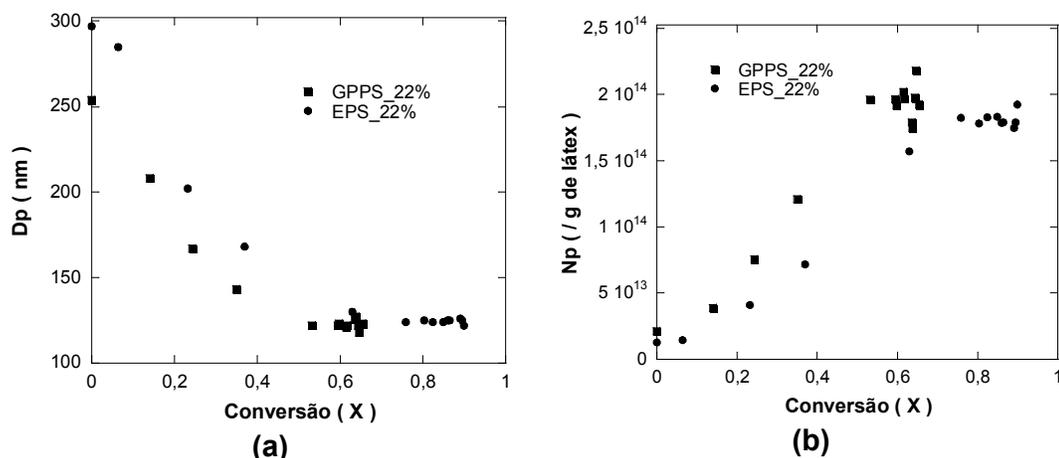


Figura 4.11 - Evoluções do tamanho médio das partículas,  $D_p$ , (a) e do número de partículas  $N_p$  (b) durante as reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com incorporação de 22% GPPS ou EPS.

Por último, foi verificado que é possível incorporar em torno de 10 % de EPS ou de GPPS nas reações de polimerização de estireno em miniemulsão e que o tipo de poliestireno incorporado não teve um efeito muito acentuado na cinética das reações ou no diâmetro médio das partículas formadas. A reação com incorporação de 22 % de GPPS apresentou uma conversão limite em torno de 65%, sendo este mesmo efeito observado na reação em duplicata. Uma possível explicação para este comportamento é a presença de algum tipo de inibidor no GPPS, entretanto um estudo mais aprofundado será necessário para esclarecer este ponto.

#### 4.1.5 Efeito do uso de diferentes tipos de iniciadores nas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão com poliestireno .

Nesta parte do trabalho se apresenta a avaliação do efeito de iniciadores hidrossolúveis (persulfato de potássio) e organossolúveis (2,2'-azo-bis-isobutironitrila e peróxido de benzoíla) sobre a cinética da polimerização de estireno em miniemulsão presença de 20% de EPS reciclado, bem como sobre as propriedades finais do látex.

A Tabela 4.11 mostra as constantes cinéticas de decomposição dos iniciadores utilizados neste trabalho, além da sua solubilidade.

Tabela 4.11 - Valores das constantes cinéticas de decomposição e das solubilidades dos iniciadores avaliados neste trabalho.

<b>Reagentes (g)</b>	<b>KPS</b>	<b>AIBN</b>	<b>BPO</b>
$k_d$ (1/s)	$2,25 \times 10^{-5}{}^a$	$4,72 \times 10^{-5}{}^b$	$9,9 \times 10^{-6}{}^b$
Solubilidade g/100g H <sub>2</sub> O	$4,7{}^b$	$0,04{}^c$	$3 \times 10^{-4}{}^c$

<sup>a</sup> – Gilbert (1995).

<sup>b</sup> - Brandrup et al. (1999).

<sup>c</sup> – Alduncin et al (1994).

Na Tabela 4.12 são apresentadas as formulações dos experimentos realizados. Nestas reações foi mantido constante o número de mols de iniciador, sendo este  $1,25 \times 10^{-4}$  mols.

Tabela 4.12 - Formulações utilizadas nas reações de polimerização de estireno em miniemulsão realizadas a T = 70 °C.

Reações			
Reagentes (g)	Min_37 Min_41*	Min_38	Min_39 Min_40*
<b>Fase Contínua</b>			
Água	46,681	46,700	46,659
SLS <sup>1</sup>	0,236	0,235	0,237
KPS <sup>a2</sup>	0,035	-----	-----
NaHCO <sub>3</sub> <sup>a3</sup>	0,012	-----	-----
<b>Fase Dispersa</b>			
AIBN	-----	0,021	-----
BPO	-----	-----	0,054
S	9,43	9,43	9,46
HD <sup>4</sup>	0,4726	0,471	0,506
EPS <sup>b</sup>	2,36	2,35	2,36

\* Experimentos em duplicata.

<sup>1</sup> 2% em relação à massa de estireno mais poliestireno.<sup>2</sup> 0,02% em relação à massa total de água.<sup>3</sup> 0,07% em relação à massa total de água.<sup>4</sup> 4% em relação à massa de estireno mais poliestireno.<sup>a</sup> Dissolvidos em 3,3 g de água e adicionados no começo da reação.<sup>b</sup> Peso Molecular do EPS: Mn = 121500 g/mol, Mw = 442500 g/mol.

As evoluções da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com diferentes iniciadores estão apresentadas na Figura 4.12 (a). Dentre as reações com iniciadores organossolúveis, a reação com o iniciador AIBN foi mais rápida do que a reação com BPO, esta última apenas atingiu 90% de conversão aos 300 minutos de reação. Este resultado se deve ao valor mais elevado da constante de decomposição térmica do AIBN em relação ao BPO, como mostra a Tabela 4.11. Quanto maior a velocidade de decomposição do iniciador organossolúvel, maior será a concentração de radicais livres nas gotas de monômero e nas partículas de polímero e maior será a velocidade de reação, como pode ser observado na Figura 4.12 (b). Adicionalmente, a reação com o iniciador hidrossolúvel (KPS) foi muito mais rápida do que as reações com iniciadores organossolúveis (Figura 4.12 (b)), atingindo conversões bastante elevadas nos primeiros 60 minutos

de reação (Figura 4.12(a)), apesar da constante de decomposição térmica do KPS ser aproximadamente metade da do AIBN, Tabela 4.11.

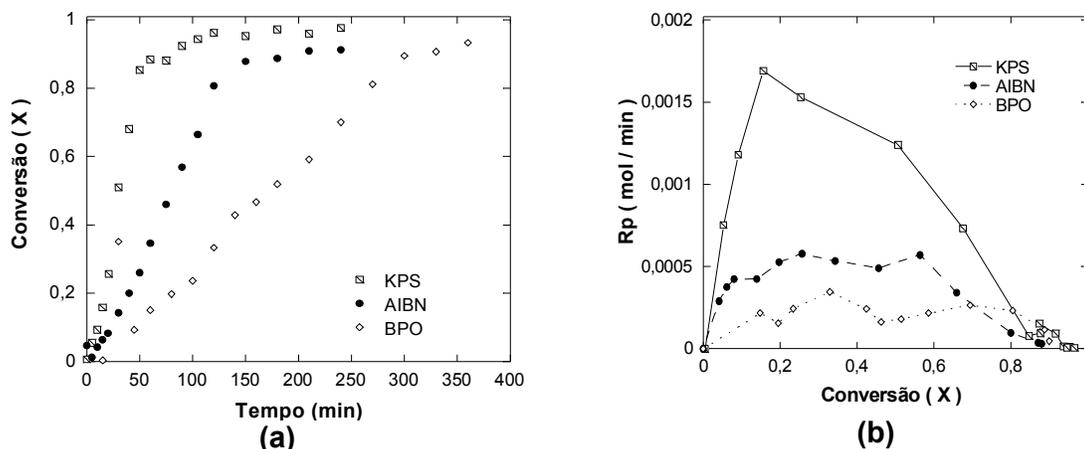


Figura 4.12 - Evolução da conversão (a) e da velocidade de reação (b) durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.

De acordo com os resultados de diâmetro médio das partículas de polímero apresentados na Figura 4.13 (a), todas as reações partem aproximadamente do mesmo diâmetro médio das gotas de monômero, já que as reações foram realizadas com as mesmas concentrações de surfatante e co-estabilizador. Entretanto, na Figura 4.13 (a) também pode ser observada uma redução dos diâmetros médios das partículas de polímero durante todas as reações. Para as reações com KPS e com AIBN esta redução em  $D_p$  foi de, respectivamente, 45 e 33 %, muito maior do que aquela esperada pela contração volumétrica (4,5%). Na Figura 4.13 (b) observa-se a evolução do número de partículas ( $N_p$ ) durante as reações, variável que apresenta comportamento inversamente proporcional a  $D_p$ . Na reação com KPS,  $N_p$  aumenta durante praticamente toda a reação, enquanto que na reação com AIBN  $N_p$  estabiliza aos 50 % de conversão. Por outro lado, na reação com BPO ocorre somente um ligeiro aumento de  $N_p$ . Quanto mais hidrofílico o iniciador (KPS > AIBN > BPO, a Tabela 4.11 apresenta os valores de solubilidade de cada um destes iniciadores), maior a redução de  $D_p$  e conseqüentemente, maior o aumento de  $N_p$  durante as reações. O número maior de partículas da reação com KPS pode ajudar a explicar a velocidade de reação maior nesta reação (Figura 4.12 (b)), apesar de o KPS apresentar uma constante de decomposição térmica menor do que o AIBN (Tabela 4.11).

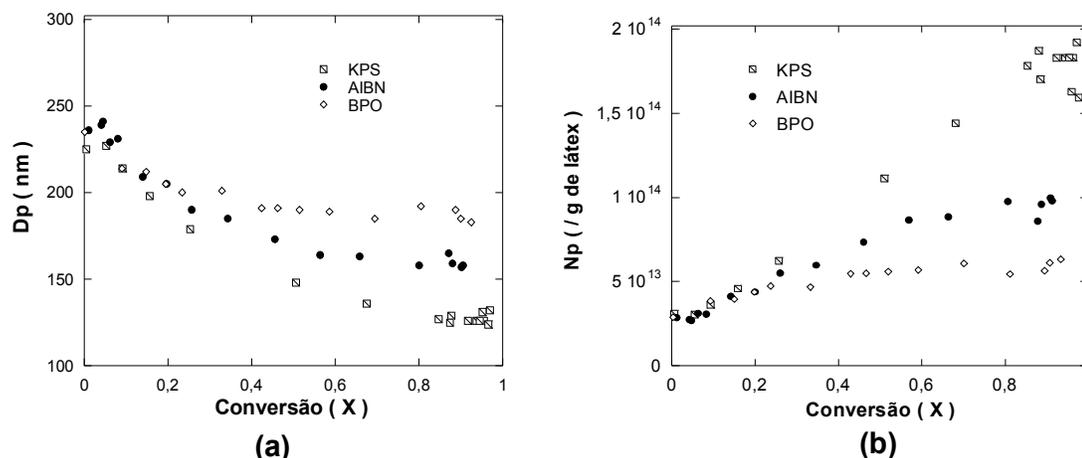


Figura 4.13 - Evolução do diâmetro médio das partículas (a) e do número de partículas (b) durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.

Adicionalmente, o caráter hidrofílico ou hidrofóbico dos iniciadores também pode afetar consideravelmente o número médio de radicais por partícula de polímero. Os iniciadores organossolúveis se encontram no "*locus*" de polimerização, confinadas dentro das gotas de monômero e partículas de polímero submicrométricas, conseqüentemente uma elevada fração dos radicais formados aos pares na decomposição dos iniciadores organossolúveis avaliados neste trabalho pode sofrer terminação bimolecular instantânea antes de iniciar uma cadeia polimérica (Alduncin et al., 1994, Antonietti e Landfester, 2002). Reduzindo, desta forma, a eficiência da etapa de iniciação e, conseqüentemente, reduzindo  $\bar{n}$ , Figura 4.14 (a). O iniciador hidrossolúvel, por outro lado, se encontra na fase aquosa na qual se decompõe e em seguida deve reagir com monômero dissolvido nesta fase para se tornar suficientemente hidrofóbico para poder entrar nas gotas de monômero e nas partículas de polímero, reduzindo desta forma a terminação bimolecular destes radicais antes de darem início a cadeias poliméricas. Adicionalmente, o tamanho relativamente grande das gotas iniciais de monômero ( $> 200$  nm), comparado com o tamanho inicial das micelas e/ou partículas poliméricas de uma polimerização em emulsão convencional ( $\sim 15$  nm), leva a uma redução na taxa de entrada de radicais nas partículas e, logo, da terminação instantânea dentro das partículas nesta reação de polimerização de estireno em miniemulsão com KPS.

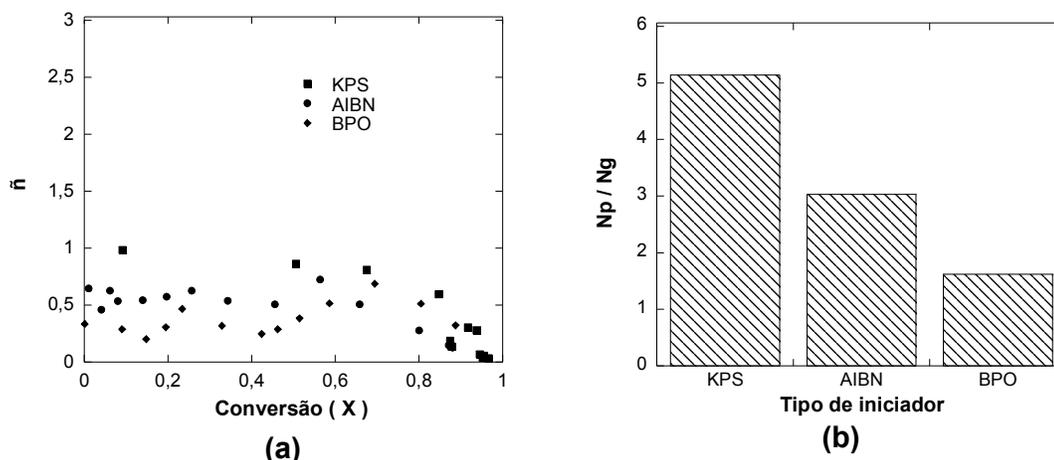


Figura 4.14 - Evolução do número médio de radicais médio por partícula de polímero (a) e a razão entre o número final de partículas poliméricas e o número inicial de gotas de monômero ( $N_p/N_g$ ) (b) nas reações de polimerização de estireno em miniemulsão.

A Figura 4.14 (b) compara a razão entre o número final de partículas poliméricas e o número inicial de gotas de monômero ( $N_p/N_g$ ). Este resultado indica que certamente nas reações com KPS e com AIBN, concomitantemente com a nucleação das gotas de monômero, também ocorreu o mecanismo de nucleação homogênea de partículas de polímero. A concentração de surfatante usada nestas reações e o reduzido diâmetro inicial das gotas de monômero indicam que provavelmente não ocorreu nucleação micelar, conforme pode ser observado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Concentração inicial de surfatante na fase aquosa.  $[E]^{CMC} = 2,43 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> (Unzueta e Forcada, 1997).

Reação	$[E]^T$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$[E]^{aq}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	Micelas? $[E]^{aq} > [E]^{CMC}$ ?
Mini41- KPS	$1,63 \times 10^{-5}$	0	NÃO
Mini38 – AIBN	$1,62 \times 10^{-5}$	$5,42 \times 10^{-7}$	NÃO
Mini40 – BPO	$1,64 \times 10^{-5}$	$3,22 \times 10^{-7}$	NÃO

#### 4.1.6 Efeito da incorporação de EPS nas reações de homopolimerização de MMA em miniemulsão.

As reações de homopolimerização de metacrilato de metila (MMA) com incorporação de 10 e 20% de EPS têm como objetivo comprovar a incorporação do poliestireno expansível nas partículas, assim como a comparação com as reações

realizadas com estireno, avaliando as morfologias das partículas com regiões de PMMA e de EPS, através das imagens obtidas via microscopia eletrônica de transmissão, MET. Os efeitos sobre a conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp), número de partículas (Np) e a taxa de reação (Rp) serão discutidas comparando as reações com os diferentes monômeros.

A Tabela 4.14 apresenta as constantes cinéticas de propagação, viscosidade e a solubilidade dos monômeros utilizados nas reações de polimerização em miniemulsão.

Tabela 4.14 - Constantes cinéticas de propagação, as razões de reatividade e a solubilidade dos monômeros utilizados nas reações.

Monômeros	Coefficiente da taxa de propagação – $k_p$ [L* mol <sup>-1</sup> * s <sup>-1</sup> ]	Viscosidade [cP]	Solubilidade na água [g/L]
MMA	1035,132 <sup>a</sup>	0,06 <sup>c(20°C)</sup>	15 <sup>e (80 oC)</sup>
S	427,6 <sup>b</sup>	0,695 <sup>d(25°C)</sup>	0,583 <sup>e (70 oC)</sup>

<sup>a</sup>- Valor obtido através da equação 3.8

<sup>b</sup>- Valor obtido através da equação 3.7

<sup>c</sup>- Elvers et al. (1990)

<sup>d</sup>- Lide (2004)

<sup>e</sup>- Boon M. Teo et al. (2008).

<sup>f</sup>- Gilbert (1995).

Na Tabela 4.15 se encontram as formulações utilizadas nas reações de polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão incorporando poliestireno expansível.

Tabela 4.15 - Formulação das reações de homopolimerização de MMA e S com incorporação de 10 e 20% de EPS, realizadas a 70 °C.

<b>Reações</b>				
<b>Reagentes (g)</b>	<b>Met_1</b>	<b>Min_1</b>	<b>Met_2</b>	<b>Min_2</b>
<b>Fase Contínua</b>				
Água	49,931	50,092	50,171	50,09
SLS <sup>1</sup>	0,238	0,239	0,238	0,238
NaHCO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0,015	0,014	0,013	0,012
KPS <sup>3</sup>	0,034	0,036	0,034	0,035
<b>Fase Dispersa</b>				
S	---	10,64	---	9,43
MMA	10,60	---	9,43	---
Hexadecano <sup>4</sup>	0,470	0,476	---	0,476
EPS (g)	1,18	1,18	2,352	2,36

<sup>1</sup>- 2% em relação á massa de EPS + monômero

<sup>2</sup>- 0,02% em relação á massa total de água.

<sup>3</sup>- 0,068% em relação á massa total de água.

<sup>4</sup>- 4 % em relação á massa de EPS + monômero

As evoluções da conversão, assim como da velocidade de reação com 10% de incorporação de poliestireno estão apresentadas na Figura 4.15 (a) e (b). Analisando a conversão se observa que até os 10 minutos de reação os dois monômeros tiveram um comportamento similar e atingiram quase o mesmo valor de conversão aproximadamente 18%. A partir deste ponto, entretanto, o MMA apresenta uma conversão mais elevada, após 20 minutos de reação o MMA alcança o valor de 88% de conversão em relação a 32% na reação com estireno. Desta forma com 90 minutos reação tem-se aproximadamente 99% de conversão de MMA com incorporação de 10% de EPS. Como as reações deste trabalho foram realizadas nas mesmas condições de temperatura e pressão, a diferença observada entre as velocidades destas reações, Figura 4.15 (b), se deve em grande parte ao valor mais elevado da constante de propagação do MMA com comparação com a do S.

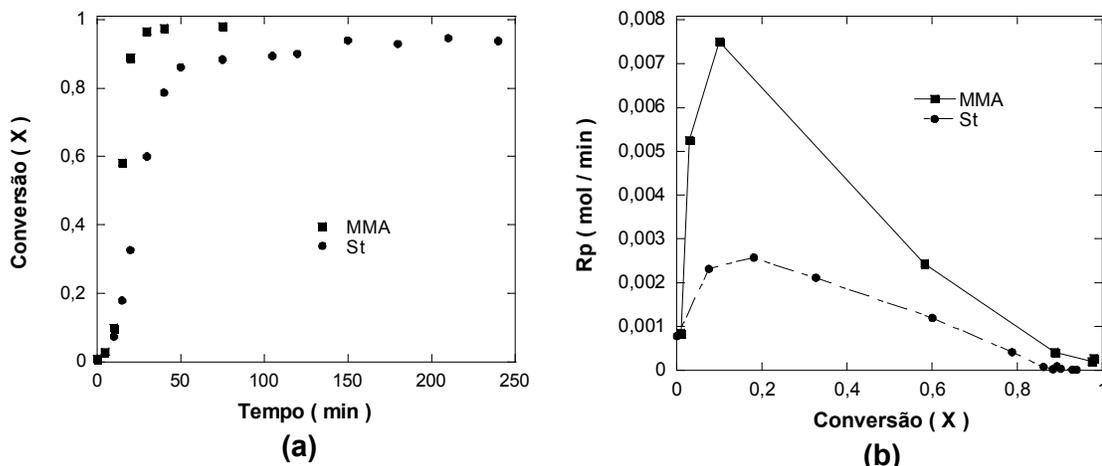


Figura 4.15 – Evoluções da conversão dos monômeros (a), velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 10% de EPS.

Nas Figuras 4.16 (a) e (b) pode ser observada a evolução do tamanho das partículas, assim como do número de partículas ( $N_p$ ). Analisando a Figura 4.16 (a) observam-se gotas menores no começo da reação para o MMA, aproximadamente 150 nm, em relação as de S, com aproximadamente 265 nm. Entretanto, a partir dos 40 minutos de reação o tamanho das partículas de MMA e de estireno apresentaram tamanhos semelhantes, em torno de 100 nm até o final de cada uma das reações. A Figura 4.16 (b) mostra a evolução de  $N_p$ , conforme esperado, observa-se maior número de partículas no começo da reação com MMA, o que também pode ter contribuído para a maior velocidade desta reação. Porém, no final da reação o número de partículas na reação do estireno passa a ser um pouco maior devido ao tamanho ligeiramente menor das partículas de poliestireno. Na Tabela 4.13 se encontram os valores das viscosidades dos monômeros, desta forma se observa que a viscosidade do MMA é menor em relação á viscosidade do S. Assim a solução de MMA+EPS é menos viscosa, isto pode ser atribuído à causa da obtenção de menores diâmetros no começo da reação para a reação com MMA.

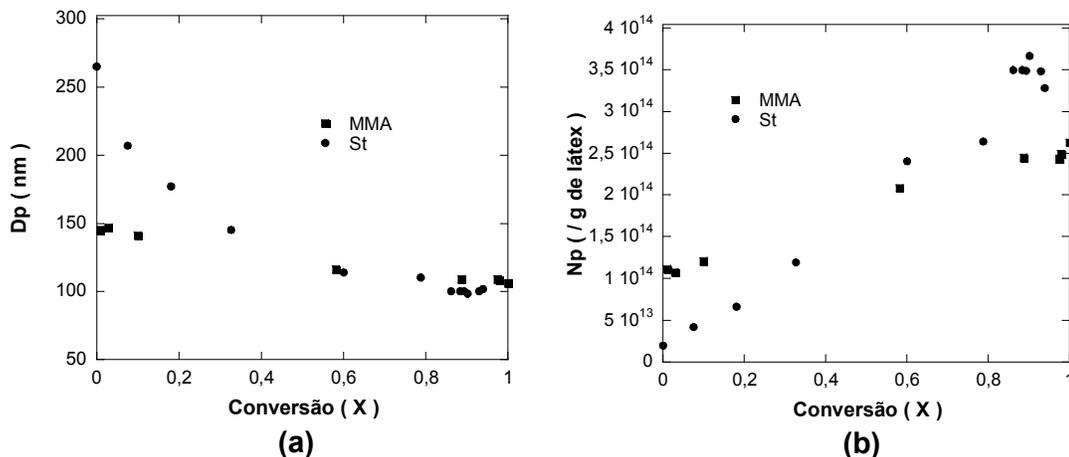


Figura 4.16 - Evoluções do diâmetro médio das partículas (a), do número de partículas (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 10% de EPS.

A Figura 4.17 mostra as evoluções da conversão e da velocidade de reação das reações de metacrilato de metila e estireno com 20% de incorporação de EPS. Como pode ser observado novamente a evolução da conversão para a reação com metacrilato de metila foi mais rápida que a da reação com estireno, com 50 minutos de reação foram atingidos 100% de conversão. Entretanto, a reação contendo estireno como monômero permaneceu praticamente estabilizada com 100 minutos de reação obtendo-se aproximadamente 94% de conversão. A Tabela 4.13 mostra as constantes cinéticas de propagação dos monômeros utilizados nas reações, o que pode explicar o comportamento das curvas de conversão e velocidade da reação.

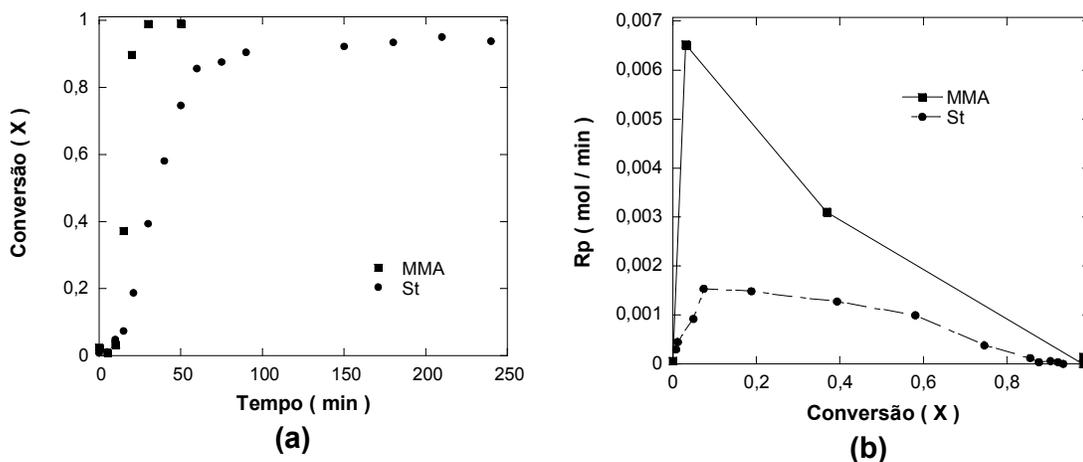


Figura 4.17 – Evoluções da conversão dos monômeros (a), velocidade da reação (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 20% de EPS.

As curvas das evoluções dos tamanhos e do número de partículas são mostradas na Figura 4.18 (a) e (b), respectivamente. Observa-se que novamente as gotas de monômero do metacrilato de metila apresentaram tamanhos menores comparadas com as gotas de estireno, também é observado uma aparente coagulação nas partículas no final da reação com estireno. A contração volumétrica esperada para as reações de MMA é de 6,2% em relação ao diâmetro das partículas e do S é de 4,5%. Contudo observa-se que a redução dos diâmetros das partículas de PMMA foi de 15,4 % e das de PS foi de 27,15%, ambos muito acima dos valores esperados.

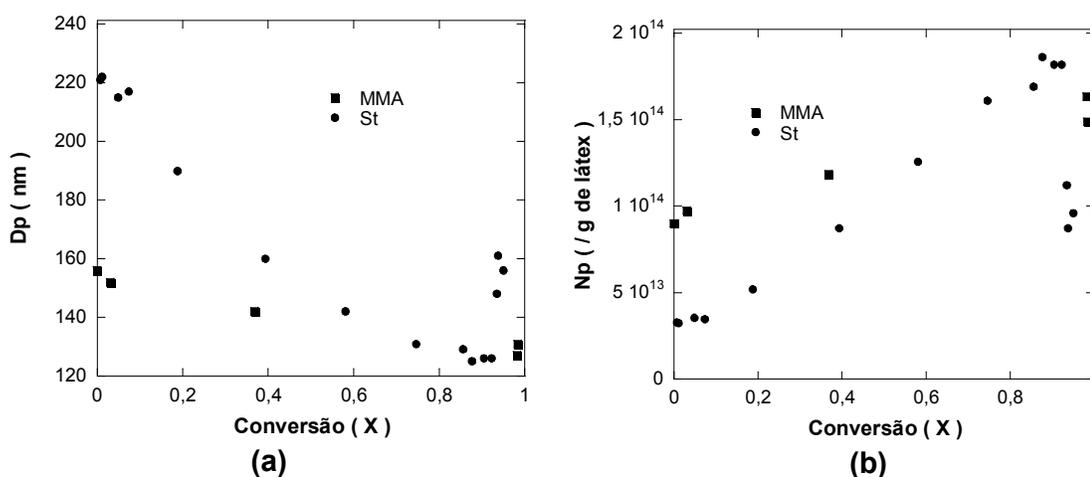


Figura 4.18 - Evoluções do diâmetro médio das partículas (a), do número de partículas (b) durante as reações de homopolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, MMA, e estireno, S, com incorporação de 20% de EPS.

A seguir serão mostradas as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET), com amostras das reações de polimerização em metacrilato de metila com incorporação de 20% de EPS reciclado. As amostras foram tratadas com ciclohexano ou com ácido acético para extração do PS e do PMMA, respectivamente, com base no trabalho de Okubo et al., (1999). O procedimento completo para o preparo das amostras foi descrito detalhadamente no item 3.4.6.

A Figura 4.19 apresenta a morfologia das nanopartículas de PMMA após a extração do PS com ciclohexano, como o PS e o PMMA são incompatíveis ocorre a separação de fases de PS durante a polimerização do MMA. As regiões claras observadas nas partículas apresentadas na Figura 4.19 correspondem aos espaços vazios que antes eram ocupados pelo PS reciclado. Pode ser observado que a

grande maioria das partículas era composta pelos dois polímeros, mesmo algumas partículas muito pequenas, confirmando desta forma que o EPS reciclado foi incorporado nas partículas. Em relação à morfologia destas partículas nanoestruturadas observa-se que em geral o PS não se encontrava exatamente no centro das mesmas, conseqüentemente as partículas não apresentavam uma morfologia núcleo-casca perfeita. Algumas partículas também continham diversos “clusters” de PS, porém sempre tendendo a uma região excêntrica das partículas. A formação deste mesmo tipo de morfologia foi observada num trabalho teórico elaborado por González Ortiz e Asua (1996) no qual foram apresentados resultados de simulação da polimerização de MMA em emulsão com sementes de PS na proporção MMA:PS igual a 2,1:1 que apresentavam boa concordância com os resultados experimentais de Chen et al (1992) apud González Ortiz e Asua (1996). De acordo com González Ortiz e Asua (1996) esta morfologia final das partículas é metaestável, dependendo, portanto, de fatores cinéticos e quanto mais lentas as reações, mais a morfologia das partículas se aproximaria da morfologia de equilíbrio (oclusão).

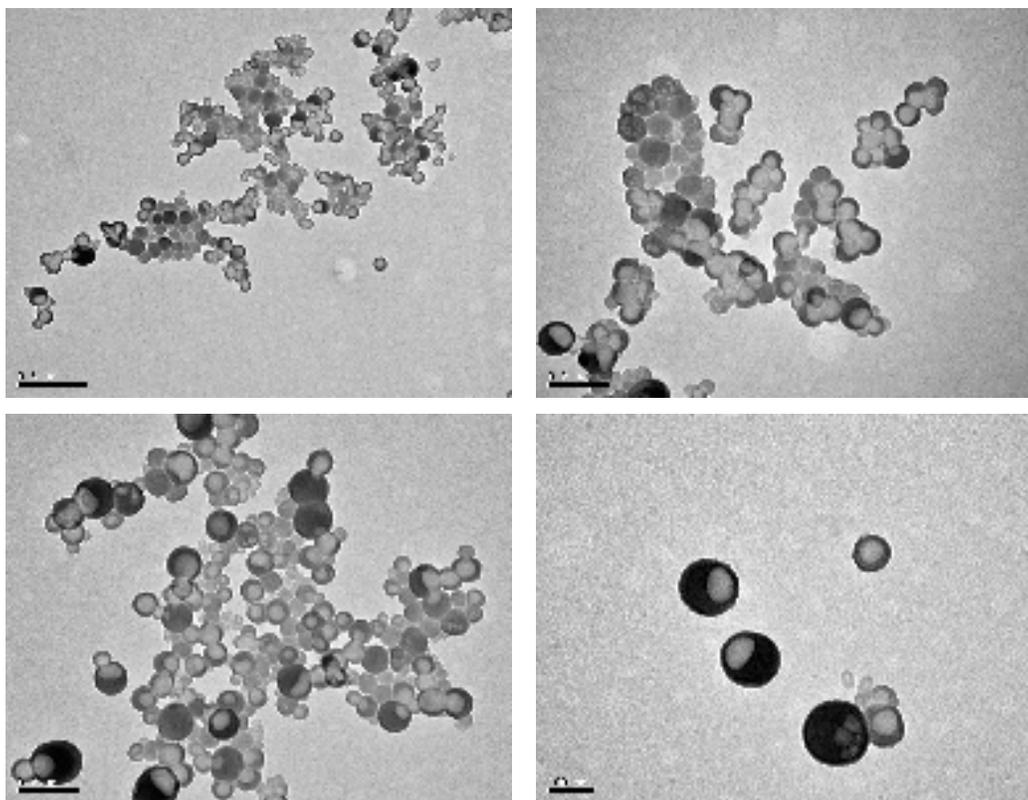


Figura 4.19 - Morfologia das nanopartículas de PMMA após extração do PS com ciclohexano, recobertas com filme de carbono, analisadas por MET.

Na Figura 4.20 são apresentadas micrografias das partículas após a extração do PMMA com ácido acético, como a proporção PS:MMA foi de 1:4 nesta reação a maior parte do polímero foi removida neste procedimento. Entretanto, pode ser observado que algumas partículas de PS apresentam uma mancha clara que provavelmente pode ser atribuída a presença de PMMA em regiões mais centrais e não somente na superfície.

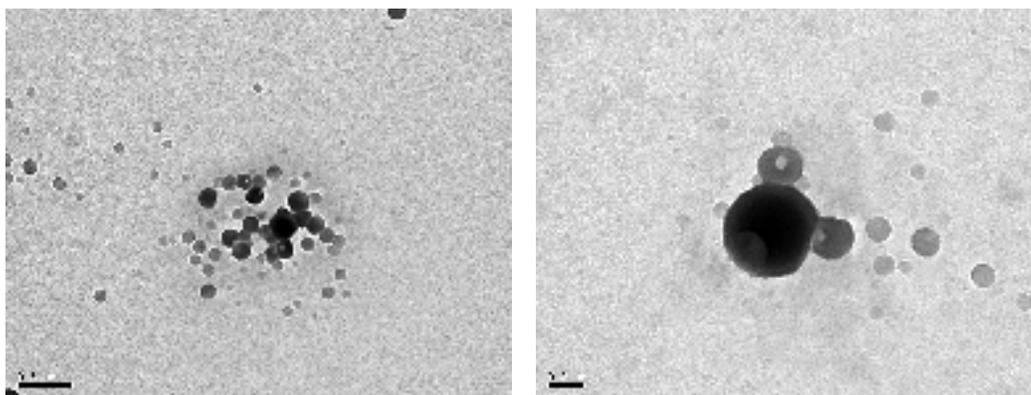


Figura 4.20 - Morfologia das nanopartículas de PS após extração do PMMA com ácido acético analisadas por MET.

Finalmente, a Figura 4.21 mostra as micrografias das partículas PS-PMMA após tingimento seletivo do PS com tetróxido de rutênio. Entretanto, como a amostra não foi recoberta com filme de carbono, o PMMA se degradou parcialmente sob o feixe de elétrons do MET. Portanto, as regiões mais escuras nestas micrografias correspondem ao PS e as regiões cinza intermediário correspondem ao PMMA parcialmente degradado. Novamente pode ser observado que as partículas de PS (escuras) apresentam uma mancha clara. Conforme discutido na análise da Figura 4.20, estas manchas claras são um indício de que há (ou havia antes da exposição ao feixe de elétrons) PMMA no interior das partículas e não somente na sua superfície. E, portanto, a morfologia de equilíbrio, núcleo-casca com oclusão total, não foi atingida devido às elevadas velocidades destas reações de MMA.

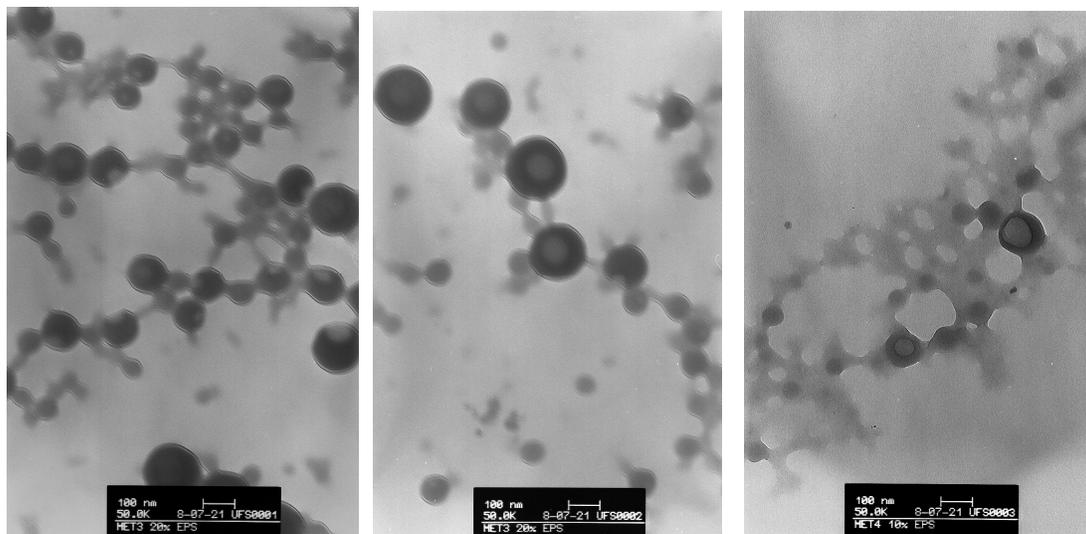


Figura 4.21 - Morfologia das nanopartículas PS-PMMA após tingimento seletivo do PS com tetróxido de rutênio analisadas por MET.

## 4.2 Incorporação de Poliestireno nas reações de copolimerização em miniemulsão.

Nesta parte do estudo será investigada a reciclagem de poliestireno expansível (EPS) através da sua incorporação nas reações de copolimerização de estireno (S) e acrilato de butila (BA) em miniemulsão. Os objetivos principais são a obtenção de um látex polimérico com incorporação de material reciclado, no caso o EPS e com temperatura de transição vítrea de 20°C para permitir sua aplicação em diferentes áreas, como, por exemplo, nas indústrias de carpete, nas indústrias de papeis e tintas a base de água para aplicação em superfícies externas onde o látex estará sujeito a grandes variações de temperatura incidência de radiação solar e chuva, Hirota et al. (2004).

Na primeira parte do trabalho foi verificada a possibilidade de se utilizar um dispersor tipo rotor-estator (Ultra-Turrax) para preparar as miniemulsões, sendo verificadas as melhores condições para o preparo, como velocidade de rotação e tempo de dispersão, a fim de obter uma miniemulsão estável.

A segunda parte deste estudo teve como foco principal o efeito do tipo de dispersor na estabilidade das miniemulsões, na literatura existem trabalhos, como o de Ouzineb et al. (2006), que comparam três métodos de dispersão com ultrasom,

com sistema rotor-estator e com misturadores estáticos. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de dispersores o ultrassom, sendo utilizadas as mesmas condições de preparo que nas reações de homopolimerização, e o dispersor mecânico Ultra Turrax. Para este último foram avaliados diferentes tempos de dispersão, 20, 40, e 60 minutos.

Na terceira parte do trabalho estudou-se o efeito da concentração do poliestireno expansível nas reações de copolimerização. A incorporação de 10, 15, e 20% de poliestireno expansível e a comparação com a reação sem incorporação de EPS reciclado, sendo avaliados conversão, diâmetro de partículas, número de partículas, e velocidade da reação.

Na quarta etapa do trabalho foi avaliado a influencia de dois tipos de co-estabilizadores na estabilidade das reações de copolimerização com reciclagem de 15% de EPS.

A quinta parte do trabalho consiste na avaliação de componentes como sais, e iniciadores adicionados após o processo de ultrasonificação com o intuito de verificar se existe a possibilidade de desestabilização do sistema com o uso desses compostos.

E por fim foram realizadas reações em um reator do tipo tanque agitado e encamisado, assim como a reação em ampolas para a avaliação do comportamento da miniemulsão em diferentes tipos de sistemas.

#### **4.2.1 Influência do tempo e frequência de rotação no preparo da miniemulsão com dispersor Ultra Turrax.**

Esta parte do trabalho consistiu em analisar diferentes tempos e velocidades de rotação do dispersor ULTRA TURRAX, a fim de avaliar a influência destas variáveis na estabilidade da miniemulsão e no diâmetro médio das gotas submicrométricas.

A Tabela 4.16, a seguir, apresenta as formulações utilizadas em cada ensaio. As relações entre os dois monômeros foram calculadas a partir dos dados apresentados no trabalho de Fevotte et al., (1998), visando a elaboração de um copolímero com temperatura de transição vítrea de 20 °C.

Tabela 4.16 - Formulações utilizadas nos ensaios realizados para determinação das melhores condições de preparo das miniemulsões com o dispersor tipo rotor-estator (Ultra-turrax).

Reagentes (g)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7**
<b>Fase Contínua</b>							
Água	84,741	82,404	82,404	84,741	77,63	77,455	77,471
Rhodacal DSB <sup>1</sup>	0,565	0,563	0,563	0,565	1,884	1,856	1,885
<b>Fase Dispersa</b>							
HD <sup>2</sup>	1,481	1,471	1,471	1,481	1,488	1,475	1,856
BA	23,787	23,798	23,798	23,787	23,83	23,798	23,796
S	13	13	13	13	13	13	13
EPS	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Rotação (rpm)	5000	10000	15000	20000	20000	20000	20000

\*No ensaio 7 foi usado 4% de co-estabilizador em relação ao EPS+BA+S.

<sup>1</sup> 1,5% em relação à massa de monômero.

<sup>2</sup> 4% em relação à massa de estireno e acrilato de butila.

Nas Tabelas 4.17 a 4.20 são mostrados os diâmetros médios das gotas das miniemulsões preparadas nas condições apresentadas na Tabela 4.16. As Tabelas 4.17 e 4.18 mostram o efeito do tempo de dispersão no diâmetro médio das gotas para freqüências de agitação de 5000 e 10000 a 12000 rpm. Contudo, pode ser observado que para a freqüência de rotação de 5000 rpm não foi possível formar no tempo avaliado uma miniemulsão estreita e/ou estável o suficiente para permitir a medida do diâmetro médio das gotas. Adicionalmente, nestas amostras foi observada a separação de fases. Desta forma não foram realizadas reações com as miniemulsões preparadas neste ensaio.

Tabela 4.17 – Diâmetros médios das gotas obtidos com variação do tempo de dispersão para 5000 rpm.

Tempo (min)	Freqüência (rpm)	D <sub>p</sub> (nm)
10	5000	*
20	5000	*
30	5000	*
40	5000	*
50	5000	*
60	5000	*
70	5000	*

Sem critério na avaliação do D<sub>p</sub> no equipamento ZETA NANO SIZER, portanto não foram realizadas as reações.

Na Tabela 4.18 pode ser observado que mesmo com 10000 rpm somente aos 130 minutos de dispersão foi possível medir o diâmetro médio das gotas submicrométricas de 747 nm. Com o intuito de obter diâmetros menores foi aumentada a freqüência rotação para 12000 rpm e a miniemulsão foi dispersa por mais 20 minutos. Em análises de 10 em 10 minutos foi verificado que o menor D<sub>g</sub> se obteve com 150 minutos sendo este de 351nm.

Tabela 4.18 – Diâmetros médios das gotas obtidos com variação do tempo de dispersão para 10.000 e 12.000 rpm.

Tempo (min)	Freqüência (rpm)	D <sub>g</sub> (nm)
80	10000	*
90	10000	*
100	10000	*
110	10000	*
120	10000	*
130	10000	747
140	12000	474
150	12000	351
160	12000	431

Sem critério na avaliação do D<sub>p</sub> no equipamento ZETA NANO SIZER, portanto não foram realizadas as reações.

Com o objetivo de diminuir o tempo de dispersão no Ultra Turrax obtendo miniemulsões estáveis com tamanhos de partículas menores foram realizados os Ensaio 3 e 4 com 15000 e 20000 rpm, respectivamente, como mostradas nas Tabelas 4.19 e 4.20. Na Tabela 4.19 pode ser observado que com 40 minutos de dispersão foi obtido o menor diâmetro de gota (331nm), aparentemente se fosse aumentado o tempo de dispersão haveria a possibilidade de diâmetros menores, porém longos tempos de processo não são apreciáveis industrialmente, desta forma como já mencionado na homopolimerização a redução do tempo pode compensar com o aumento de energia assim foi testado 20.000 rpm.

Tabela 4.19 – Diâmetros médios das gotas obtidos variando o tempo de dispersão para 15.000 rpm.

Tempo (min)	Freqüência (rpm)	D <sub>g</sub> (nm)
10	15000	446
20	15000	368
30	15000	364
40	15000	331

Finalmente, na Tabela 4.20 são apresentados os resultados obtidos no Ensaio 4 utilizando 20000 rpm. Foram avaliados tempos de 5, 10, 20, 40 e 60 minutos, sendo que o menor D<sub>g</sub> foi obtido com 60 minutos (neste ensaio também foi usada uma quantidade maior de surfatante e de coestabilizador). Como foi constatado aplicando um excesso de energia pode ocorrer a desestabilização do meio se não houver quantidade suficiente de surfatante e co-estabilizador, pois aumenta a área superficial total do sistema.

Tabela 4.20 – Diâmetros médios das gotas obtidos variando o tempo de dispersão para 20.000 rpm.

Tempo (min)	Freqüência (rpm)	D <sub>g</sub> (nm)
5	20000	419
10	20000	334
20	20000	325
20 <sup>1</sup>	20000	283
40 <sup>1</sup>	20000	273
60 <sup>1,2</sup>	20000	259

<sup>1</sup> Reações realizadas com mais surfatante (vide formulações na Tabela 4.15).

<sup>2</sup> Reação realizada com mais coestabilizador (vide formulações na Tabela 4.15)

A Figura 4.22 apresenta as evoluções do diâmetro médio das gotas em função do tempo de dispersão no Ultra-turrax para diferentes freqüências. Observando o gráfico podemos verificar que com 12.000 rpm o sistema sofre desestabilização quando aplicado um excesso de energia, com 15.000 rpm o sistema ainda tende a diminuir o D<sub>g</sub> se fosse aumentado o tempo, porém como foi discutido no item 4.1.1 a redução no tempo de dispersão pode ser compensado pelo aumento de energia, neste caso foi aplicada a freqüência de 20.000 rpm, desta forma se obteve menores diâmetros. Para a mesma freqüência foi modificado a concentração de surfatante e co-estabilizador e foi aumentado o tempo de dispersão, e o resultado se mostrou como esperado, menores diâmetros resultando em uma área de superfície maior, aparentemente com a quantidade surfatante e co-estabilizador existente no meio foi suficiente para estabilizar a miniemulsão. Contudo

a tendência do gráfico para este sistema aumentando o tempo de dispersão pode se comportar de maneira estável.

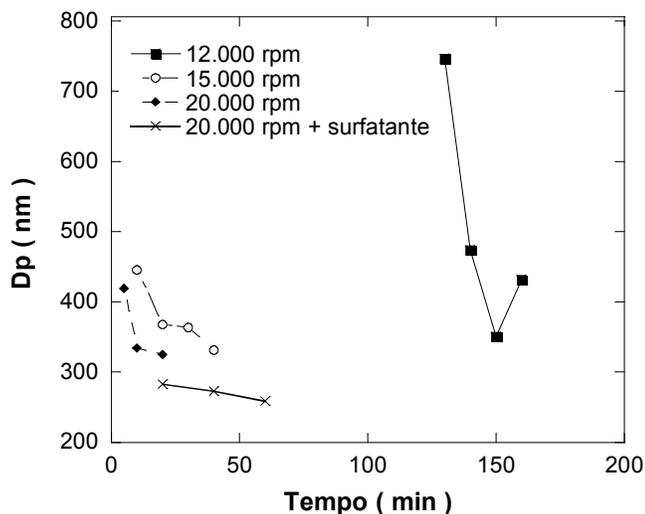


Figura 4.22 - Evolução do diâmetro médio das gotas durante dispersão no ULTRA TURRAX.

Ouzineb et al. (2006) compararam diferentes tipos de dispersores um deles, o rotor estator e o mesmo comportamento foi verificado, à medida em que era aumentada a frequência de rotação tamanhos de partículas menores eram obtidos em tempos de dispersão mais curtos. No trabalho de Ouzineb et al. (2006) foram avaliadas frequências de 2000 e 3000 rpm sendo necessários em torno de 500 e 150 minutos para que fossem alcançados diâmetros de aproximadamente 500 e 280 nm em miniemulsões com teores de estireno acima de 40%.

#### 4.2.2 Reações de Copolimerização de Estireno e Acrilato de Butila em miniemulsão com Poliestireno. Efeito do tipo de dispersor.

Nesta parte do trabalho foi estudado o efeito do tipo de dispersor com o intuito de obter miniemulsões estáveis, e diâmetros de partículas menores que 500 nm, incorporando 15% de poliestireno expansível reciclado nas reações.

Desta forma foram utilizados dois tipos de dispersores, a sonda de Ultra-som e o dispersor do tipo rotor-estator (Ultra-Turrax). Nos experimentos realizados com ultrassom foram utilizadas as mesmas condições de preparo das miniemulsões (tempo e amplitude de sonificação) que nas reações de homopolimerização apresentadas no Item 3.3.1. Nos experimentos com o Ultra-Turrax foram utilizadas

as mesmas condições selecionadas no Item 4.2.1, 20.000 rpm, e tempos de 20, 40 e 60 minutos para cada avaliação.

As formulações das reações realizadas em esta parte do trabalho estão apresentadas na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Formulações das reações realizadas com diferentes tipos de dispersores, Ultra-som e Ultra-Turrax com incorporação de 15% de EPS a 70°C.

Reações				
Reagentes (g)	MiniSBA_15*	MiniSBA_17**	MiniSBA_20**	MiniSBA_22*
<b>Fase Contínua</b>				
Água	40,176	40,34	40,165	40,188
Rhodacal DSB <sup>1</sup>	0,957	0,942	0,928	0,943
NaHCO <sub>3</sub>	0,016	0,02	0,016	0,016
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2</sup>	0,055	0,052	0,053	0,053
KPS <sup>2</sup>	0,053	0,053	0,052	0,054
<b>Fase Dispersa</b>				
HD	0,874	0,744	0,737	0,928
BA	11,904	11,915	11,899	11,898
S	6,626	6,48	6,348	6,355
EPS	3,306	3,24	3,380	3,383
US	X	---	---	---
UT	---	X	X	X

\* Minest\_15 e Minest\_22 foram realizadas com 4% de hexadecano (HD) em relação á massa de estireno, EPS e acrilato de butila.

\*\* Minest\_17 e Minest\_20 foram realizadas com 4% de hexadecano (HD) em relação á massa de estireno e acrilato de butila.

<sup>1</sup> 1,5% em relação a massa total.

<sup>2</sup> 0,13% em relação a massa de água.

<sup>3</sup> 0,04% em relação a massa de água.

<sup>4</sup> 4% em relação a massa total de monômero.

MiniSBA\_15: operação no Ultra-Som por 8 minutos e 70% de amplitude com Pulse On de 10 segundos e Pulse OFF de 5 segundos;

MiniSBA\_17: dispersão no Ultra Turrax por 20 minutos na velocidade de rotação de 20000 rpm;

MiniSBA\_20: dispersão no Ultra Turrax por 40 minutos na velocidade de rotação de 20000 rpm;

MiniSBA\_22: dispersão no Ultra Turrax por 60 minutos na velocidade de rotação de 20000 rpm.

As evoluções das conversões apresentadas na Figura 4.23 (a) mostram que a reação realizada com a miniemulsão preparada com a sonda de Ultra-som obteve a maior conversão, aproximadamente 95%. Pode-se observar que as reações que sofreram a quebra das gotas através da energia mecânica, isto é, miniemulsões preparadas com o Ultra-Turrax, apresentaram uma evolução semelhante até 25 minutos de reação. Após este período a reação com 60 minutos de dispersão no Ultra-Turrax apresentou uma conversão ligeiramente superior as outras reações, contudo a conversão final desta reação ficou em torno de 73%. De forma análoga, a reação com 40 minutos de dispersão no Ultra-Turrax apresentou uma conversão um pouco mais rápida que a reação com tempo de dispersão de 20 minutos. A Figura 4.23 (b) mostra as curvas das velocidades de reação, observa-se que no começo da reação todas apresentaram perfis parecidos.

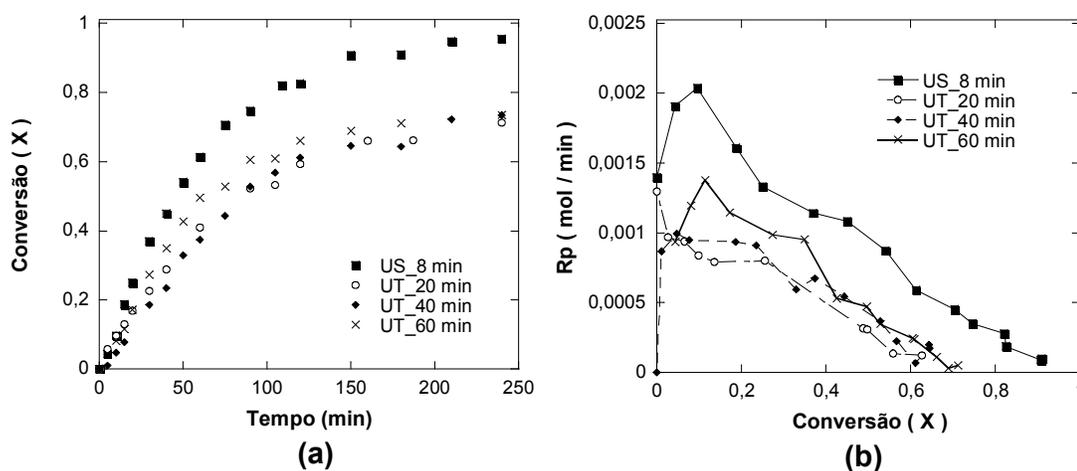


Figura 4.23 - Evoluções da conversão (a); e da velocidade de reação (b) nas reações de copolimerização de S e BA com incorporação de 15% de EPS reciclado.

A Figura 4.24 mostra as evoluções do diâmetro médio das partículas, assim como o número de partículas em função da conversão. Analisando a curva do diâmetro médio das partículas, pode-se observar que com o Ultra-som os diâmetros foram menores desde o começo da reação até o final sendo estes valores respectivamente de 229 nm e 152 nm. Dentre as reações com dispersão mecânica o menor diâmetro médio das gotas na reação que sofreu 60 minutos de dispersão, sendo este valor de 259 nm. É importante lembrar que na reação com maior tempo de dispersão a quantidade de HD na formulação foi maior, calculada em relação a massa dos monômeros e a massa do polímero, enquanto que nas outras duas

reações foi calculada em relação a massa de monômero, isto pode ter ocasionado uma estabilidade maior, obtendo diâmetros menores no começo da reação. Durante as reações estas curvas apresentaram um comportamento semelhante e os diâmetros médios finais das partículas ficaram em torno de 200 nm. Também foi observado que a nucleação de novas partículas utilizando o Ultra Turrax foi menos acentuada que no Ultra-som, provavelmente a grande área superficial gerada pelo Ultra-som possibilita o mecanismo de nucleação homogênea.

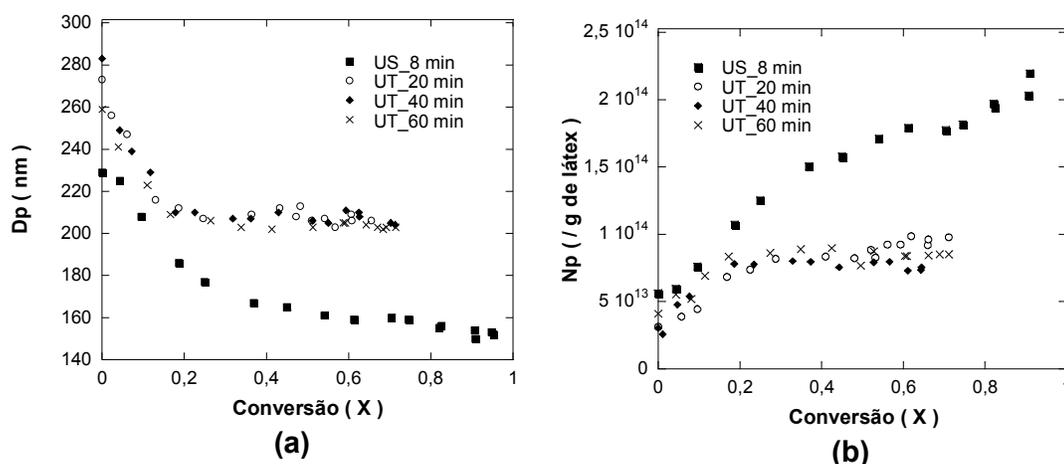


Figura 4.24 - Evoluções do diâmetro médio das partículas (a), do número de partículas (b) durante as reações de copolimerização de S e BA com incorporação de 15% de EPS reciclado.

Foram realizados testes utilizando como primeira dispersão o Ultra-Turrax seguida da homogeneização no Ultra-som, entretanto os resultados não apresentaram melhoras em relação ao uso exclusivo do Ultra-som.

#### 4.2.3 Efeito da concentração de poliestireno nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila.

Nesta parte do estudo foi verificado o efeito da incorporação de diferentes concentrações de poliestireno expansível (EPS) nas reações de copolimerização de estireno (S) e acrilato de butila (BA). Também foi realizada uma reação sem incorporação de polímero para melhor visualização do efeito causado pela concentração do polímero nas reações e para melhor comparação dos resultados.

Na Tabela 4.22 se encontram as formulações das reações de copolimerização em miniemulsão sem e com incorporação de EPS reciclado, 10, 15, e 20 %, todas estas reações foram feitas na temperatura de 80°C.

Tabela 4.22 - Formulações utilizadas nas reações de copolimerização em miniemulsão a 80°C com diferentes concentrações de poliestireno expansível.

<b>Reações</b>				
<b>Reagentes (g)</b>	<b>MiniSBA_39</b>	<b>MiniSBA_38</b>	<b>MiniSBA_27</b>	<b>MiniSBA_37</b>
<b>Fase Contínua</b>				
Água	40,348	40,491	40,231	40,344
Rhodacal DSB <sup>1</sup>	0,981	0,96	0,947	0,941
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2</sup>	0,053	0,055	0,057	0,054
KPS <sup>2</sup>	0,052	0,055	0,054	0,049
NaHCO <sub>3</sub> <sup>3</sup>	0,016	0,018	0,017	0,018
<b>Fase Dispersa</b>				
HD <sup>4</sup>	0,876	0,872	0,853	0,866
BA	11,895	11,961	11,890	11,941
S	9,732	7,582	6,493	5,43
EPS/S (%)	0/100	10/90	15/85	20/80

<sup>1</sup> 1,5% em relação à massa total.

<sup>2</sup> 0,13% em relação à massa de água.

<sup>3</sup> 0,04% em relação à massa de água.

<sup>4</sup> 4% em relação à massa total de monômero.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.25 (a), a conversão da reação de copolimerização sem poliestireno expansível, apresentou a evolução mais rápida e com conversão final de 96%, a mesma conversão foi alcançada na reação com adição de 10 % de poliestireno. As reações com incorporação de 15 e 20 % apresentaram uma conversão final de 90%, porém entre estas duas reações se observou uma evolução ligeiramente mais rápida para a reação com 20% de incorporação. O mesmo comportamento foi verificado na velocidade de reação apresentada na Figura 4.25 (b), altas velocidades para a reação sem incorporação, seguida das reações com 10, 20 e 15% de EPS incorporado.

Reimers e Shork (1996) incorporaram baixas concentrações de polimetacrilato de metila (PMMA), na reação de polimerização do metacrilato de metila (MMA) em miniemulsão. Os autores observaram que as velocidades de

reação dependem da quantidade de polímero usado como hidrófobo nas reações, e na medida em que aumentaram a concentração do polímero ocorreu uma diminuição na conversão. Miller et al., (1995) incorporaram poliestireno nas reações de miniemulsão com estireno em uma proporção de 1% e 2% de polímero. Entretanto verificaram que em proporções pequenas de incorporação resultaram em um aumento na taxa de reação, e atribuíram este fato á eficiência das partículas na captura de radicais.

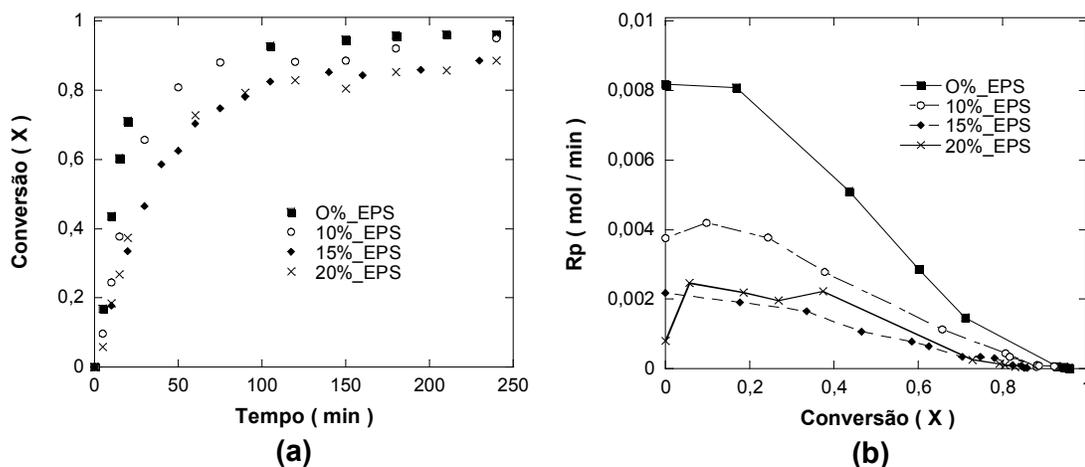


Figura 4.25 - Conversão (a), e velocidade das reações (b) de copolimerização do S e BA com diferentes concentrações de EPS.

Com relação ao diâmetro médio das partículas, Figura 4.26 (a), o comportamento foi como esperado, maiores diâmetros das gotas no começo das reações assim como das partículas no final das reações com teores mais elevados de EPS incorporado, apresentando diâmetros consideravelmente menores para a reação sem incorporação desde o começo até o final. A obtenção de diâmetros maiores nas reações com incorporação de EPS se deve ao aumento da viscosidade do meio, podendo dificultar a fissão das gotas para tamanhos menores. Conseqüentemente, como pode ser observado na Figura 4.26 (b) o número de partículas também foi afetado, pois este é inversamente proporcional ao diâmetro médio ao cubo. Entretanto a criação de gotas pequenas na faixa de 300 a 100 nm determinou que a miniemulsão criada através da incorporação de poliestireno foi estabilizada difusionalmente.

A grande área superficial criada pelo menor diâmetro das partículas e, conseqüentemente, maior número de partículas pode favorecer as gotas na captura de radicais e isto se reflete num aumento da velocidade da reação, visto na Figura

4.26 (b), sendo obtidas maiores velocidades para a reação sem poliestireno, seguidas das reações com 10, 20 e 15% de incorporação.

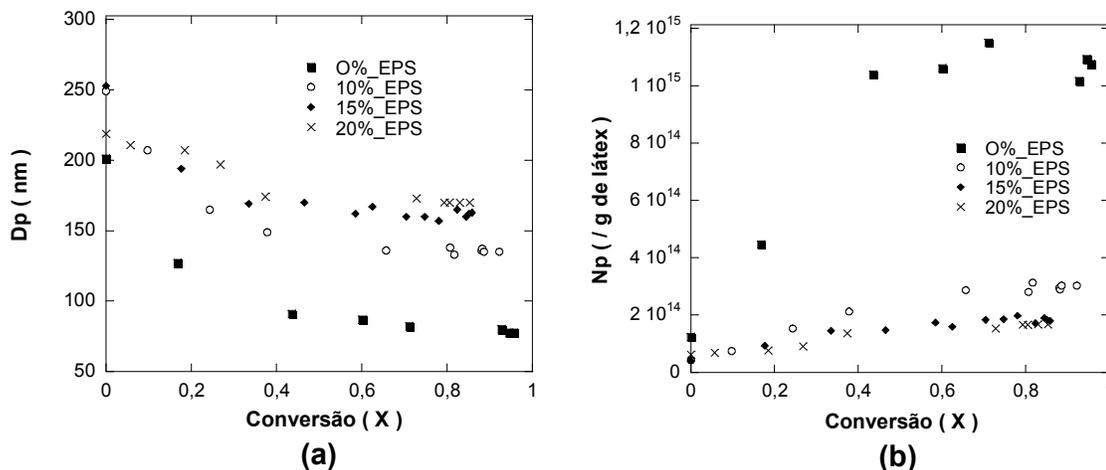


Figura 4.26 - Tamanho médio das partículas produzidas (a); evolução do número de partículas (b), nas reações de copolimerização em miniemulsão com incorporação de EPS.

#### 4.2.4 Influência do tipo de co-estabilizador nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila.

O objetivo desta parte do trabalho foi a avaliação de diferentes sistemas de co-estabilização nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila com incorporação de 15% de poliestireno expansível. Para isso foram realizadas reações com hexadecano, com terc-dodecil mercaptana (TDM), e com a combinação destes dois co-estabilizadores. O TDM é um agente de transferência de cadeia controlando o peso molecular do polímero e também pode atuar como co-estabilizador. Foi avaliada a influência sobre o diâmetro médio das gotas e das partículas submicrométricas, assim como na conversão, na velocidade da reação, e o número de partículas.

A Tabela 4.23 mostra a relação e a quantidade dos reagentes utilizados nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila com incorporação de 15% de poliestireno na temperatura de 70°C.

Tabela 4.23 – Formulação das reações com dois tipos de co-estabilizadores nas reações de copolimerização de estireno e acrilato de butila a 70°C.

Reagentes (g)	MiniSBA_15	MiniSBA_31	MiniSBA_34
<b>Fase Contínua</b>			
Água	40,176	40,201	40,513
Rhodacal DSB <sup>1</sup>	0,957	0,945	0,961
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2</sup>	0,055	0,052	0,052
KPS <sup>2</sup>	0,053	0,053	0,052
NaHCO <sub>3</sub> <sup>3</sup>	0,016	0,017	0,016
<b>Fase Dispersa</b>			
HD <sup>4</sup>	0,874	0,430	----
TDM <sup>4-5</sup>	----	0,438	0,869
BA	11,904	11,889	11,883
S	6,6	6,6	6,6
EPS <sup>6</sup>	3,306	3,27	3,3

<sup>1</sup>- 1,5% em relação à massa total.

<sup>2</sup>- 0,13% em relação à massa de água.

<sup>3</sup>- 0,04% em relação à massa de água.

<sup>4</sup>- 2% em relação à massa total de monômeros e EPS.

<sup>5</sup>- 4% em relação à massa total de monômeros e EPS.

<sup>6</sup>- 15% em relação á massa orgânica total.

A Figura 4.27 mostra as evoluções da conversão e da velocidade de reação. Nos resultados apresentados na Figura 4.26 (a) se observa uma conversão ligeiramente maior no começo da reação para a reação com TDM até aproximadamente 90 minutos de reação, isso também pode ser vista através da Figura 4.27 (b). Contudo as três reações apresentaram aproximadamente a mesma conversão final sendo a maior conversão para a reação com HD com aproximadamente 95%, para a reação com substituição parcial de hexadecano foi 91%, contra 90% para a reação só com TDM.

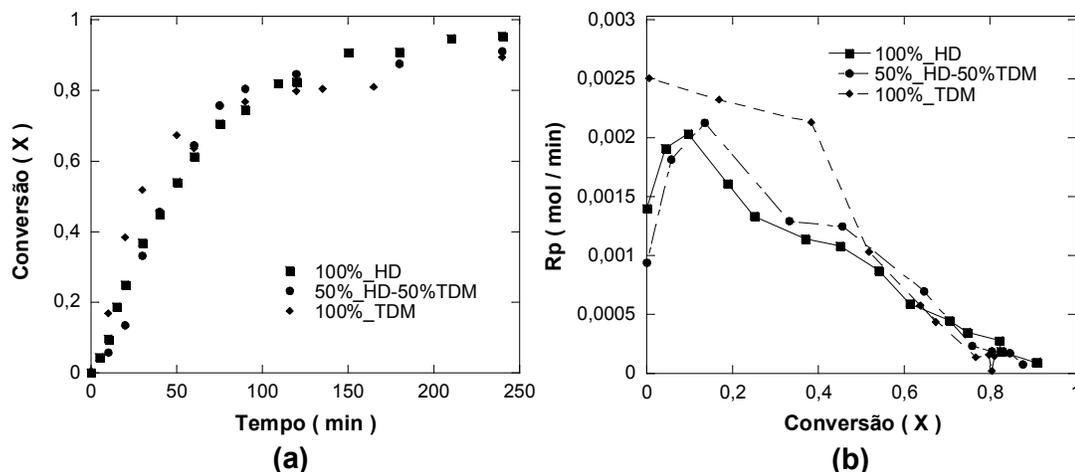


Figura 4.27 - Evoluções da conversão (a) e da velocidade de reação (b) nas reações de copolimerização com diferentes co-estabilizadores.

A partir da Figura 4.28 pode-se observar as evoluções do diâmetro médio das partículas e do número de partículas. No começo da reação os diâmetros das gotas foram menores para a reação com TDM sendo este valor de 215 nm, enquanto as reações com HD e com a combinação de HD e TDM apresentaram diâmetros maiores, aproximadamente 229 e 238 nm, respectivamente.

Como mostrada na Figura 4.27 (b) a reação com TDM foi um pouco mais rápida no começo da reação, este fato pode ser atribuído aos menores diâmetros de partículas e conseqüentemente ao número maior de partículas como mostra a Figura 4.27 (b). Assim observa-se nas Figuras 4.28 (a) e (b) que as reações HD e com a combinação de HD e TDM resultaram em diâmetros ligeiramente maiores desde o começo da reação até o final sendo os diâmetros finais parecidos em torno de 155 nm, assim obtendo menor número de partículas em relação à reação com TDM.

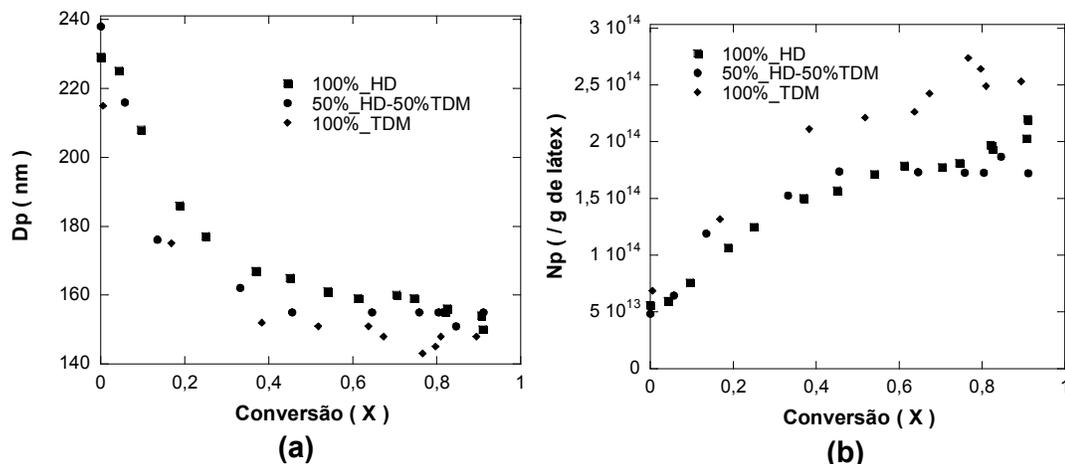


Figura 4.28 – Evoluções do diâmetro das partículas (a) e do número de partículas (b) nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila com incorporação de 15% de EPS.

Estas reações também foram realizadas na temperatura de 80°C e os resultados foram similares.

#### 4.2.5 Estudo do efeito da presença de sais no diâmetro médio das gotas da miniemulsão.

Nesta parte do trabalho foi estudado o efeito da presença de sais, bicarbonato de sódio,  $\text{NaHCO}_3$ , cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ , iniciador persulfato de potássio,  $\text{K}_2\text{O}_2\text{S}_2$ , agente redox metabissulfito de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , comumente utilizados nas reações de copolimerização em miniemulsão, no diâmetro médio das gotas da miniemulsão.

Estes testes foram realizados após o processo de dispersão no Ultrassom, conforme descrito no Capítulo 3, item 3.3.1. A miniemulsão produzida foi dividida em cinco alíquotas e, a cada uma delas foi adicionado cada componente separadamente com agitação magnética e imediatamente foram medidos os diâmetros das gotas através do Zeta Sizer Nano S (Malvern Instruments).

A Tabela 4.24 apresenta a formulação dos ensaios.

Tabela 4.24 - Formulação básica para os ensaios de estabilidade.

Reagentes	Quantidade (g)
Água	37,679
Rhodacal DSB <sup>1</sup>	0,958
Hexadecano (HD) <sup>2</sup>	0,846
Estireno (S)	6,50
EPS <sup>3</sup>	3,46
Acrilato de Butila (BA)	11,44

<sup>1</sup>- 1,5% em relação à massa total.

<sup>2</sup>- 4% em relação à massa total de monômeros e EPS.

<sup>3</sup>- 15% em relação à massa de estireno.

A Tabela 4.25 representa a formulação utilizada dos componentes que poderiam influenciar na estabilidade, estes componentes foram adicionados as alíquotas que correspondem à formulação da Tabela 4.24.

Tabela 4.25 – Formulação dos componentes adicionados a cada alíquota da miniemulsão.

Reagentes* (g)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
Água	0,605	0,595	0,583	0,585	0,574
NaCl	0,003	---	---	---	---
KPS	---	0,011	0,01	---	---
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	---	---	0,012	---	---
NaHCO <sub>3</sub>	---	---	---	0,004	---

\*A quantidade destes reagentes foram calculados com base na quantidade de 12,14 gramas que representa o valor de cada alíquota.

A Tabela 4.26 representa os valores dos parâmetros utilizados, como amplitude e potência, assim como os resultados dos diâmetros das gotas medidos após a adição de cada composto.

Tabela 4.26 – Resultados dos diâmetros das gotas medidos em cada ensaio, amplitude e potências utilizadas em cada teste.

Testes	Amplitude (%)	Potencia (W)	Dg (nm)
4 minutos de ultra-som	70	62-63	278
8 minutos de ultra-som	70	62-64	266
H <sub>2</sub> O + NaCl	70	62-65	266
H <sub>2</sub> O + KPS	70	62-66	259
H <sub>2</sub> O + KPS + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	70	62-67	259
H <sub>2</sub> O + NaHCO <sub>3</sub>	70	62-68	248
H <sub>2</sub> O	70	62-69	268
Nada	70	62-70	265

Através dos resultados apresentados na Tabela 4.26 pode-se verificar que a adição destes componentes no começo da reação de polimerização em miniemulsão não compromete a estabilidade da reação, pois não se observa grande variação nos diâmetros das gotas. As reações realizadas no transcurso deste trabalho foram realizadas com dispersão de 8 minutos amplitude de 70%, e potência em torno dos 60 Watts, e grande parte dos resultados obtidos foram aproximadamente os mesmos, diâmetro médio das gotas de 266 nm. Se for atribuída uma margem de erro de 5% observa-se que todos os diâmetros estão dentro da margem, com exceção do ensaio com adição do NaHCO<sub>3</sub>, porém este componente foi utilizado com um excesso de 33,33%.

#### **4.2.6 Comparação entre reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila com incorporação de poliestireno expansível realizadas em reator tipo tanque agitado, encamisado e em ampolas.**

As reações de copolimerização em miniemulsão do estireno e acrilato de butila com incorporação de 15% de poliestireno foram conduzidas em dois tipos de sistemas; em ampolas e em reator do tipo tanque agitado, encamisado e, como descrito no Capítulo 3, item 3.2.1 e 3.2.2, com o intuito de comparar as diferentes escalas, verificando o comportamento das reações em miniemulsão em cada sistema.

O ensaio realizado em reator foi submetido a uma mudança no tempo de dispersão, devido ao aumento da escala e da geometria do reator, contudo as reações em ampolas mantiveram o mesmo tempo de dispersão como realizado nas reações anteriores.

Na Tabela 4.27 se encontra a relação das quantidades dos componentes utilizados nas respectivas reações. O meio reacional contido no reator foi submetido por 12 minutos ao processo de dispersão na amplitude de 70%, após esta etapa foi realizada a purga do meio com nitrogênio por 10 minutos. Para as reações em ampola o sistema foi disperso por 8 minutos na amplitude de 70%. Os dois ensaios foram realizados na mesma temperatura de 80°C.

Tabela 4.27 – Razão mássica dos reagentes utilizados em cada experimento em ampola (MiniSBA\_27) e em reator (MiniSBA\_30), na temperatura de 80°C.

Reagentes (g)	MiniSBA_27	MiniSBA_30
<b>Fase Contínua</b>		
Água	37,35	104,1
Rhodacal DSB <sup>1</sup>	0,947	2,58
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2</sup>	0,057	0,138
KPS <sup>2</sup>	0,054	0,135
NaHCO <sub>3</sub> <sup>3</sup>	0,017	0,048
<b>Fase Dispersa</b>		
HD <sup>4</sup>	0,853	2,25
BA	11,890	30,83
S	6,5	16,9
EPS <sup>6</sup>	3,25	8,45

<sup>1</sup>- 1,5% em relação à massa total.

<sup>2</sup>- 0,13% em relação à massa de água.

<sup>3</sup>- 0,04% em relação à massa de água.

<sup>4</sup>- 0,04% em relação à massa total de monômeros e EPS.

<sup>6</sup>- 15% em relação à massa de estireno.

Como pode ser observado através da Figuras 4.29 (a) e (b), que apresenta as evoluções da conversão e da velocidade de reação para as reações em ampolas e em reator respectivamente, as duas reações têm perfis parecidos na evolução da conversão no começo da reação, porém a partir dos 100 minutos de reação no

reator, a reação estabiliza e atinge uma conversão de aproximadamente 80%. Entretanto a reação em ampola alcança 88% de conversão.

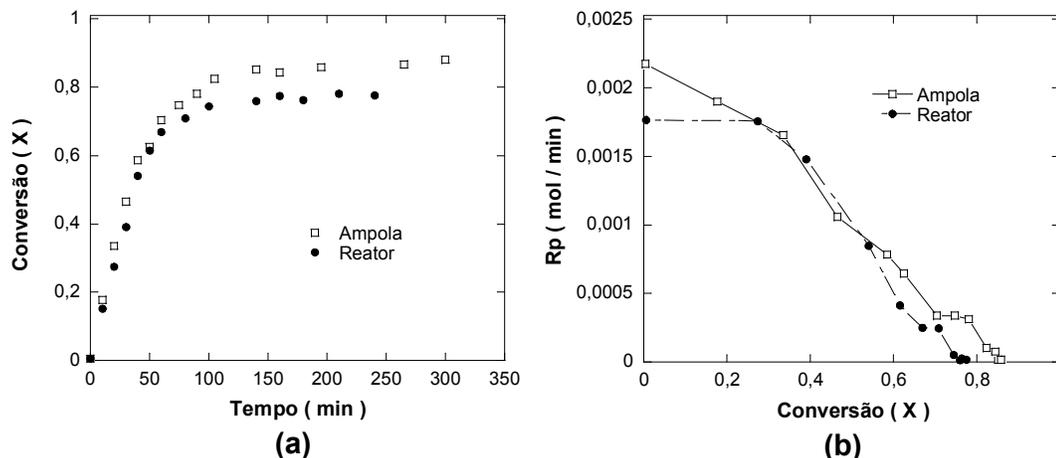


Figura 4.29 – Evoluções da conversão (a) e da velocidade de reação (b) nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila produzidas em reator e ampolas.

Em relação ao diâmetro das partículas e do número de partículas, apresentadas na Figura 4.30 (a) e (b) respectivamente, observa-se que os diâmetros finais da reação realizada em ampolas foram um pouco menores, aproximadamente 162 nm, frente à reação em reator na qual foram obtidos diâmetros finais de 176 nm. Assim, como o número de partículas é inversamente proporcional ao diâmetro das mesmas, um número ligeiramente maior de partículas foi obtido na reação realizada em ampolas.

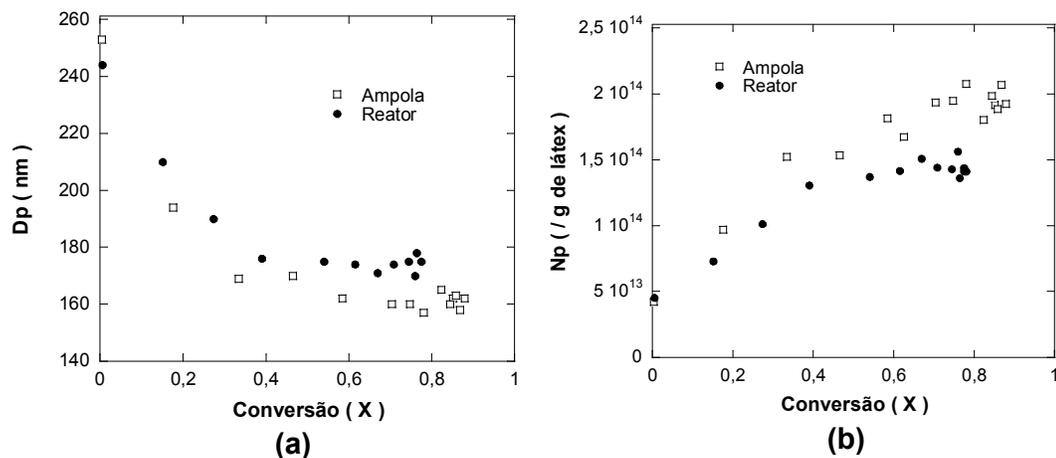


Figura 4.30 – Evoluções do diâmetro de partículas (a) e do número de partículas nas reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila produzidas em reator e ampolas.

Desta forma os resultados apresentados indicam que é possível a realização das reações nos dois tipos de sistemas, pois o comportamento das reações na polimerização em miniemulsão foi parecido nos dois sistemas, o mesmo comportamento foi verificado por Da Costa (2008).

# CAPITULO V

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio dos experimentos mostram que é possível efetuar o processo de reciclagem de elevado teor de poliestireno, na faixa dos 5 até 25% em relação à quantidade total de monômero, conforme às reações de polimerização em miniemulsão.

Através das análises realizadas nas reações com incorporação de 10% e 22% de EPS e GPPS nas reações com estireno, é possível concluir que os sistemas são estáveis e permitem a reciclagem destes materiais nas reações de polimerização em miniemulsão. As reações com incorporação de 10% e de 20% de poliestireno expansível apresentaram conversões maiores que as respectivas reações com incorporação de GPPS. Com relação ao diâmetro médio das partículas, a incorporação de 10% de EPS e GPPS apresentou diâmetros menores, desde o começo até o final da reação. A viscosidade mais elevada da fase orgânica nas reações com 22% pode ter sido a causa da obtenção de partículas com diâmetros um pouco maiores. Em geral, as reações com GPPS apresentaram número de partículas ligeiramente maior desde o começo até o final da reação.

Os resultados apresentados nas reações de polimerização em miniemulsão com diferentes iniciadores mostram que a utilização de iniciadores hidrossolúveis como o KPS tem uma forte influência no diâmetro das partículas, no número de partículas, no número médio de radicais por partícula e na velocidade das reações de polimerização de estireno em miniemulsão. Isto pode ser atribuído ao maior número de partículas devido à nucleação homogênea de partículas durante a reação com KPS. Adicionalmente, a reação com KPS também apresentou um valor mais elevado do número médio de radicais por partícula de polímero, uma vez que os radicais formados na decomposição do KPS na fase aquosa apresentam menor probabilidade de terminação bimolecular antes de darem início a novas cadeias poliméricas capazes de entrar nas partículas de polímero. Dentre os iniciadores organossolúveis (AIBN e BPO), o uso do BPO, o iniciador mais hidrofóbico avaliado neste trabalho, resultou na formação do menor número de novas partículas, devido a

ausência do mecanismo de nucleação homogênea, e menor número médio de radicais por partícula de polímero devido ao valor reduzido da constante de decomposição deste iniciador e também devido a terminação bimolecular dos radicais formados nas gotas e partículas submicrométricas. Como consequência, a reação com BPO apresentou menor velocidade de reação.

Nas reações de polimerização de metacrilato de metila com incorporação de 10 e 20% de poliestireno expansível em relação ao monômero foi possível observar, através das micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, que conforme desejado a grande maioria das partículas formadas é composta pelos dois polímeros. Este resultado mostra que nas reações de polimerização do MMA a eficiência de incorporação de EPS foi elevada e que outros mecanismos de nucleação além da nucleação das gotas não foram importantes. Além disso, foi observado que em geral o poliestireno não se encontra exatamente no centro das partículas. Com relação à conversão, as reações de polimerização de MMA com incorporações de 10 e 20% apresentaram conversões maiores em intervalos de tempo menor do que nas polimerizações do estireno, assim como velocidades de reação mais elevadas, isto pode ser atribuído à constante cinética de propagação do MMA, que é maior que do S. As elevadas velocidades de polimerização destas reações de MMA ajudam a explicar porque as morfologias de equilíbrio, poliestireno exatamente no centro das partículas de PMMA (estrutura núcleo-casca), não foi atingida. Com relação ao diâmetro das partículas as reações com metacrilato de metila obtiveram menor diâmetro no começo da reação, e conseqüentemente maior número de partículas, fato que possivelmente pode ser atribuído a menor viscosidade do MMA frente ao estireno. Contudo as reações com ambos os monômeros apresentaram diâmetros semelhantes no final das reações.

Como a utilização do ultrassom é limitada a pequenos volumes, foram realizados ensaios com um dispersor do tipo rotor-estator (Ultra-Turrax) que permite o preparo de maiores volumes. Os resultados dos testes avaliando a influência do tempo e da frequência do Ultra-Turrax para o preparo das miniemulsões de estireno e acrilato de butila mostraram que, tanto o aumento das velocidades de rotação como o aumento do tempo de dispersão, favorecem a formação de gotículas menores. O menor diâmetro médio obtido foi de 325 nm com 20.000 rpm para um tempo de dispersão de 20 minutos. Os resultados das reações realizadas com

miniemulsões preparadas com o Ultrason ou com o Ultra Turrax mostram que foi possível criar miniemulsões estáveis com ambos dispersores incorporando 15% de poliestireno expansível. Entretanto foram obtidos maiores conversões, e menores diâmetros de partículas em um intervalo menor de tempo (8 minutos de dispersão) realizando a homogeneização no Ultrason. Industrialmente a vantagem de utilização do Ultra Turrax é a possibilidade de utilização de maior volume.

Como no caso das reações de homopolimerização, os resultados das reações de copolimerização do estireno e acrilato de butila com incorporação de diferentes teores de poliestireno expansível mostraram a possibilidade de reciclar elevados teores de polímero através da polimerização em miniemulsão. Foi observada a criação de látices estáveis com incorporação de polímero, obtendo diâmetros de partículas na faixa dos 100 a 310 nm, atingindo conversões moderadas. Todavia o aumento do teor de polímero incorporado resulta na obtenção de diâmetros de partículas ligeiramente maiores devido à maior dificuldade de fissão destas gotículas devido à sua maior viscosidade.

Em relação ao uso de Terc – dodecil - mercaptana e/ou hexadecano como co-estabilizadores foi possível verificar que as miniemulsões apresentaram comportamentos muito parecidos em relação à evolução da conversão e do diâmetro médio das partículas.

As reações realizadas no reator e nas ampolas apresentaram um comportamento semelhante, sendo que a reação em reator apresentou uma conversão limite um pouco mais baixa, possivelmente devido ao arraste parcial do monômero. Em relação ao tamanho das partículas as duas reações apresentaram perfis semelhantes, os valores das diferenças entre os diâmetros das partículas para as duas reações se encontram dentro da faixa de erro ( $\pm 5\%$ ) da medida.

Assim é importante ressaltar a criação de uma nova rota de reciclagem através da polimerização em miniemulsão, havendo a possibilidade de utilização de outros polímeros que sejam solúveis em seus próprios e em outros monômeros. Desta forma pode ser reduzida a geração de lixo, além de diminuir custos de processos.

### **Sugestões para futuros trabalhos**

A seguir são apresentadas sugestões para trabalhos futuros:

- Um estudo mais detalhado sobre a redução dos diâmetros observados em quase todas as reações, por exemplo, utilizando um segundo método de medida do diâmetro das gotas e das partículas;
- Uma investigação de outros tipos de polímeros que possam ser reciclados através deste processo;
- Desenvolvimento de um modelo matemático capaz de descrever a morfologia das partículas formadas nas reações de polimerização em miniemulsão nas quais elevados teores de um polímero de outro monômero é incorporado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABISMAIL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by Ultrasound: Drop Size Distribution and Stability. **Ultrason Sonochem**, v.6, p. 75-83, 1999.

ABRAPEX – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL. Disponível em: [www.abrapex.com.br](http://www.abrapex.com.br). Acesso em: outubro de 2008.

ALDUNCIN J.A.; FORCADA J.; ASUA J.M. Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators. *Macromolecules*, v. 27, p. 2256-2261, 1994.

AMBIENTE BRASIL. Disponível em: [www.ambientebrasil.com.br](http://www.ambientebrasil.com.br). Acesso em abril de 2006.

ANDERSON, C. D. **Nanosize Latex Particles Via Miniemulsion Polymerization**. 2002. Tese (Doutorado) – Lehigh University , Bethlehem, 2002.

ANTONIETTI, M., LANDFESTER, K., Polyreactions in Miniemulsion, **Prog. Polym. Sci**, v.27, p. 689-757, 2002.

ASUA, M. J. Miniemulsion Polymerization. **Prog. Polym. Sci**, v. 27, p. 1283 – 1346, 2002.

BLYTHE, P.J.; KLEIN, A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Enhanced Droplet Nucleation in Styrene Miniemulsion Polymerization. 3. Effect of Shear in Miniemulsions that use Cetyl Alcohol as the Cosurfactant. **Macromolecules**, v. 32, 4225-4231, 1999.

BLYTHE, P.J.; MORRISON, B. R.; MATHAUER, K. A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Enhanced Droplet Nucleation in Styrene Miniemulsion Polymerization. 1. Effect

of Polymer Type in Sodium Lauryl Sulfate/ Cetyl Alcohol Miniemulsion. **Macromolecules**, v.32, p. 6944-6951, 1999.

BLYTHE, P.J. ; MORRISON, B. R.; MATHAUER, K. A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Polymerization of Miniemulsions Containing Predissolved Polystyrene and Using Hexadecane as Costabilizer. **Langmuir**, v.16, p.898-904, 2000.

BRANDRUP J., IMMERGUT E. H., GRULKE E. A., BLOCH D. **Polymer Handbook**, 4th Edition, 1999.

CAI N.; XU Y.; JIA G.; YUAN C. Particle Nucleation Loci in Styrene-Butyl Acrylate Miniemulsion Copolymerization. **Polymer Bulletin**, v. 59, p. 491–498, 2007.

CANCELIER, A. **Otimização e controle do processo de produção do poliestireno em suspensão**. 2004. 216p. Tese (Doutorado em Engenharia de produção) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.

CEMPRE – Compromiso Empresarial Reciclagem. Disponível em: [www.cempre.org.br](http://www.cempre.org.br), acesso em outubro de 2008.

CHEMTOB, A. **Miniemulsion Polymerization: Opening the way to a new generation of nanoparticles**. In: Emulsion Polymerization Process Course. Universidad Del Pais Vasco, Donostia- San Sebastian, Espanha, 2006.

COLOMBIÉ, D.; LANDFESTER, K.; SUDOL, E.D.; EL-AASSER, M. S. Competitive Adsorption of the Anionic Surfactant SLS and the Nonionic Surfactant Triton X-405 on Polystyrene Látex Particles. **Langmuir**, v. 16, p. 7905-7913, 2000.

CHEMYQ. Disponível em: <http://www.chemyq.com>. Acesso em novembro de 2008.

DA COSTA, L. **Nanoencapsulação de partículas inorgânicas através da técnica de polimerização em miniemulsão**. Qualificação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2008.

DO AMARAL, M. **Industrial Aspects of Miniemulsion Polymerization**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidad Del Pais Vasco, Espanha, 2003.

EL-AASSER, M. S., MILLER, C. M. Preparation of latexes Using Miniemulsion. In: ASUA, J. M. (Ed.). **Polymeric dispersions: Principles and Applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., p. 109-126, 1997.

ELVERS, B.; ULLMANN, F.; HAWKINS, S.; GERHARTZ, W.; SCHULZ, G.; CAMPBELL, F.T.; YAMAMOTO, S. Y.; KORN, P.R.; ROUNSAVILLE, J.F. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Sixth Edition, 1990.

ERDEM, B.; SUDOL, E.D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M.S. Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization I. Dispersion Titanium Dioxide Particles in Organic Media using OLOA 370 as Stabilizer. **J. Polym. Sci. A: Polym. Chem**, v. 38, p. 4419-4430, 2000a.

ERDEM, B.; SULLY, Y.; SUDOL, E.D.; DIMONIE, V.L.; EL-AASSER, M. S. Determination of Miniemulsion Droplet Size via Soap Titration. **Langmuir**, v. 16, p. 4890–4895, 2000b.

ERDEM, B.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization II. Preparation and Characterization of Styrene Miniemulsion Droplets Containing TiO<sub>2</sub> Particles. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem**, v. 38, p. 4431 – 4440, 2000c.

FEVOTTE. G.; MCKENNA, T. F.; SANTOS, A. M. Modelling of the glass transition temperature of free radical copolymers: An approach for control purposes., **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p. 2241 - 2256, 1998.

FONTENOT, K.; SCHORK, J.F. Sensitivities of Droplets Size and Stability in Monomeric Emulsions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p. 373 – 385, 1993.

GILBERT, R., G. **Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach**, 1° Ed., Academic Press, London, San Diego, 1995.

GONZÁLEZ ORTIZ L. J., ASUA, J. M. Development of Particle Morphology in Emulsion polymerization. 3. Cluster Nucleation and Dynamics in Polymerizing Systems. **Macromolecules**, v. 29, n. 12, p. 4520 – 4527, 1996.

HERRERA, V., PIRRI, R., LEIZA, J. R., ASUA, J. M. Effect of in\_situ-Produced Block Copolymer on Latex Particle Morphology. **Macromolecules**, v. 39, p. 6969 – 6974, 2006.

HIGUCHI, W.I.; MISRA, J. Physical Degradation of Emulsions via the Molecular diffusion route and the Possible Prevention Thereof. **J. Pharmac. Sci.**, v.51, p.459-466, 1962.

HIROTA, W. H.; REIS M. M.; SAYER, C.; GIUDICI R.; ARAÚJO, P.H.H. Efeitos da Temperatura e do Tipo de Iniciador na Redução do Teor de Monômero Residual Durante Reações de Copolimerização em Emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 51-56, 2004.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. **Macromolecules**, v.32, p. 5222-5228, 1999.

LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions. **Macromol. Rapid Commun**, v.22, p. 896-936, 2001.

LANDFESTER, K.; RAMIREZ, L. P. Encapsulated Magnetite Particles for Biomedical Application. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.15, p. S1345-S1361, 2003.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 84th Edition, 2003 – 2004.

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

MILLER, C.M.; SUDOL, E.D.; SILEBI, C.A.; EL-AASSER, M.S. Polymerization of Miniemulsions prepared from Polystyrene in Styrene Solutions. 3. Potential Differences between Miniemulsion Droplets and Polymer Particles. **Macromolecules**, v. 28, p.2772-2780, 1995.

NUNES, J.S.; DE VASCONCELOS, C.L.; CABRAL, F.A.O.; DE ARAÚJO, J.H.; PEREIRA, M.R.; FONSECA, J.L.C. Synthesis and characterization of poly(ethyl methacrylate-co-methacrylic acid) magnetic particles via miniemulsion polymerization. **Polymer**. 2006, 47, 7646-7652.

OLIVEIRA, P.F., **Reciclagem de embalagens de alimentos produzidas a partir de poliestireno extrusado pós consume**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, Florianópolis, 2006.

OKUBO, M.; IZUMI, J. Synthesis of micron-sized monodispersed, core-shell composite polymer particles by seeded dispersion polymerization. **Colloids Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects**, v. 153, p. 297 – 304, 1999.

ORO, D.; DO AMARAL, M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Miniemulsion Polymerization of Styrene using Recycled Expanded Polystyrene as Hydrophobe. **In Anais do MACRO 2006 – World Polymer Congress, Rio de Janeiro, 2006**.

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P.A.; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 2994 – 3000, 2006.

PINTO, J. C.; RAY, W. H. The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors – VII. Experimental study of a copolymerization reactor. **Chemical Engineering Science**, v.50, n. 4, p. 715 – 736, 1995.

RAJOT, I.; BÔNE, S.; GRAILLAT, C.; HAMAIDE, TH. The Nonionic Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Oligocaprolactone Macromonomer or Miglyol as Hydrophobe. Application to the Encapsulation of Indomethacin. **Macromolecules**, v. 36, p. 7484-7490, 2003.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F.J. Predominant Droplet Nucleation in Emulsion Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 251 – 262, 1996.

ROMIO, A. P. **Obtenção de Nanopartículas Ocas via Polimerização em Miniemulsão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2007.

SCHLISCHTING, R. **Influência de adição de poliestireno expandido no processo de polimerização em suspensão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2003.

SCHMIDT, A. D.; CLINCH, A.B.; RAY, W. H. The dynamic behavior of continuous polymerization reactors – III. An experimental study of multiple steady states in solution polymerization. **Chem. Engng. Sci.**, v.39, p. 419 – 432, 1984.

SCHORK, F. J.; POEHLEIN, G. W.; WANG, S.; REIMERS, J.; RODRIGUES, J.; SAMER, C. Miniemulsion Polymerizations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, p. 39 – 45, 1999.

SCHORK, F.J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUN, J.P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. **Adv. Polym. Sci.**, v. 175, p. 129-255, 2005.

SAJJADI, S.; JAHANZAD, F. Nanoparticle formation by highly diffusion-controlled emulsion polymerisation. *Chem. Engng. Sci.*, v. 61, p. 3001-3008, 2006.

TEO, B. M.; PRESCOTT, S. W.; ASHOKKUMAR, M.; GRIESER, F. Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.15, p. 89 – 94, 2008.

UNZUETA, E. ; FORCADA, J. Modeling the Effect of Mixed Emulsifier Systems in Emulsion Copolymerization. **J. Appl. Pol. Sci.**, v. 66, p. 445-458, 1997.

YU, X.;PFAENDTNER, J.; BROADBELT, L.J. Ab initio Study of Acrylate Polymerization Reactions: Methyl Methacrylate and Methyl Acrylate Propagation. **J. Phys. Chem. A.**, v.112, p. 6772-6782, 2008.