

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

Thais Coan

**MANIPULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS  
DO POLIESTIRENO PRODUZIDO EM SEMI-SUSPENSÃO**

**Florianópolis**

**2008**

Thais Coan

**MANIPULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS  
DO POLIESTIRENO PRODUZIDO EM SEMI-SUSPENSÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Arioaldo Bolzan

**Florianópolis**

**2008**

# **“MANIPULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DO POLIESTIRENO PRODUZIDO EM SEMI-SUSPENSÃO”**

Por

**Thais Coan**

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

---

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

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior  
**Coordenador do CPGEQ**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

**Florianópolis, agosto de 2008.**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA).

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

Ao professor Ricardo A. F. Machado, pela orientação, incentivo e paciência.

Ao co-orientador Ariovaldo Bolzan.

Aos colegas Cristiane, Patrícia, Letícia e Ronny, pelas dicas, sugestões e ajuda durante esses anos de mestrado.

Aos bolsistas Sílvia, Karen, Maria Amália, Alex e Bruno que tanto me auxiliaram nos experimentos e análises.

À minha família pelo apoio e confiança.

E todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

*"Em todos os nossos objetivos devemos tentar fazer sempre o melhor, pois assim ninguém poderá nos condenar por não termos tentado, mas muita gente poderá nos elogiar por termos conseguido." (Autor desconhecido)*

## RESUMO

A polimerização em semi-suspensão é um processo realizado em duas etapas: no primeiro estágio é realizada uma pré-polimerização em massa e no segundo, a reação prossegue como uma suspensão convencional. Esse processo em relação à polimerização em suspensão convencional permite um melhor controle da distribuição do tamanho de partículas (DTP) além de produzir polímeros com baixa dispersão de tamanho. Dessa forma, no momento do estabelecimento da suspensão, quanto maior a viscosidade da mistura, maiores serão os tamanhos das gotas, pois a energia necessária para promover o quebramento e dispersão em diâmetros menores deve ser grande o suficiente para vencer as forças viscosas. Portanto, como a frequência de agitação é mantida constante, a quantidade de energia necessária para promover o quebramento não é suprida pelo sistema. A DTP do polímero influencia diretamente na aplicação do produto final. Partículas com tamanho muito pequeno influenciam a classificação granulométrica, contaminam a atmosfera do ambiente fabril e geralmente possuem baixo valor comercial, principalmente no caso da produção de poliestireno expansível (EPS). As partículas que possuem diâmetro acima de um determinado tamanho causam problemas na transformação e nas propriedades mecânicas do produto final. Neste trabalho foram realizadas polimerizações em semi-suspensão *ex situ* e *in situ* do estireno para avaliar a influência do tempo de pré-polimerização e a concentração do agente estabilizante sobre a DTP. Paralelamente, a caracterização do polímero (determinação da conversão, massa molar e a morfologia) foi realizada visando avaliar a influência do período de pré-polimerização nas propriedades finais do material. Os resultados obtidos mostraram que a semi-suspensão possibilita estreitar a DTP e adequá-la à faixa de aplicação, sem alterar as características do polímero final. Adicionalmente, a modelagem matemática foi realizada com o objetivo de estimar o comportamento cinético da polimerização via radicais livres do estireno e descrever a DTP, sendo que mostrou boa concordância com os dados experimentais.

## ABSTRACT

The semi-suspension polymerization is a process carried through in two stages: in the first period of the process a previous bulk polymerization is carried through and in the second period, the reaction continues as a conventional suspension. This process allows a better control of the particles size distribution (PSD) compared to the polymerization in conventional suspension, besides producing low size dispersion polymers. This way, at the moment of the establishment of the suspension, how higher the viscosity of the mixture, bigger will be the sizes of the drops, therefore the energy necessary to promote the breakup and the dispersion in lesser diameters must be high enough to break the forces viscose. Therefore, as the agitation frequency is kept constant, the amount of energy necessary to promote the breakup is not supplied by the system. The PSD of the polymer influences directly in the application of the final product. Particles with very small size influence the grain sized classification, contaminate the atmosphere of the manufacture environment and generally they possess low commercial value, mainly in the case expandable polystyrene production case (EPS). Particles that possess diameter above of one determined size cause problems in the transformation and in the mechanical properties of the final product. In this work, *ex situ* and *in situ* styrene semi-suspension polymerization reactions were carried through to evaluate the influence of the previous polymerization time and the concentration of the stabilizer agent on the PSD. In other hand, the polymer characterization (determination of the molecular weight, conversion, and morphology) was carried through aiming to study the influence the previous-polymerization time in the final properties of the polymers. The results had shown that the semi-suspension enable to narrow the PSD and adjust it to the application required, without modifying the polymer final characteristic. Additionally, the mathematical modelling was developed to determine the kinetic behaviour of the styrene free radical polymerization and to describe the PSD. The modelling results showed good agreement with the experimental data.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Processo de polimerização em suspensão. ....	25
Figura 2.2: Representação do mecanismo de quebramento: quebramento por alongamento.....	32
Figura 2.3: Representação do mecanismo de quebramento: quebramento erosivo. ....	32
Figura 2.4: Representação do mecanismo de coalescência: Coalescência pela drenagem do filme líquido. ....	34
Figura 2.5: Representação do mecanismo de coalescência: Coalescência imediata. ....	34
Figura 2.6: Mecanismo de estabilização estérica. ....	42
Figura 2.7: Sistema estudado por TANAKA (1985) separando o tanque agitado.....	47
Figura 2.8: Polimerização em semi-suspensão.....	53
Figura 2.9: Regiões da polimerização em suspensão e semi-suspensão. ....	54
Figura 2.10: Polimerização em semi-suspensão (a) <i>ex situ</i> e (b) <i>in situ</i> . ....	57
Figura 3.1: Unidade experimental A.....	84
Figura 3.2: Unidade experimental B.....	87
Figura 3.3: Detalhe do reator da Unidade experimental B. ....	88
Figura 3.4: Dependência da massa molar com o volume de eluição em uma Cromatografia de Permeação em Gel. ....	94
Figura 4.1: Polimerização em suspensão com separação de fases. ....	100
Figura 4.2: Conversão e viscosidade da fase orgânica.....	101

Figura 4.3: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo na concentração de PVP K-90 adicionado em 0 minuto – polimerização em suspensão. ....	104
Figura 4.4: Diâmetro médio de Sauter com o acréscimo na concentração de PVP K-90 adicionado em 0 minuto – polimerização em suspensão. ....	106
Figura 4.5: Derivada em função do acréscimo na concentração de PVP K-90. ....	107
Figura 4.6: Desvio padrão das partículas com acréscimo na concentração de PVP K-90. ....	108
Figura 4.7: Dispersão das partículas com acréscimo na concentração de PVP K-90. ....	109
Figura 4.8: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 0,5 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão <i>ex situ</i> . ....	111
Figura 4.9: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 1,0 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão <i>ex situ</i> . ....	112
Figura 4.10: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 2,0 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão <i>ex situ</i> . ....	112
Figura 4.11: Diâmetro médio de Sauter em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 – semi-suspensão <i>ex situ</i> . ....	115
Figura 4.12: Desvio padrão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão <i>ex situ</i> . ....	118
Figura 4.13: Dispersão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão <i>ex situ</i> . ....	119

Figura 4.14: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 0,5 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão <i>in situ</i> . .....	120
Figura 4.15: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 1,0 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão <i>in situ</i> . .....	121
Figura 4.16: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 2,0 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão <i>in situ</i> . .....	121
Figura 4.17: Diâmetro médio de Sauter em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 – semi-suspensão <i>in situ</i> . ....	122
Figura 4.18: Desvio padrão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão <i>in situ</i> . ....	124
Figura 4.19: Dispersão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão <i>in situ</i> . ....	125
Figura 4.20: Distribuição do tamanho de partículas das reações em semi-suspensão <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> - tempo de pré-polimerização 0 minuto e 2,0 g/l de PVP-K90. ....	130
Figura 4.21: Distribuição do tamanho de partículas da reação em semi-suspensão <i>ex situ</i> - tempo de pré-polimerização 60 minutos e 2,0 g/l de PVP-K90. ....	131
Figura 4.22: Distribuição do tamanho de partículas das reações em semi-suspensão <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> - tempo de pré-polimerização 0 minuto e 0,5 g/l de PVP-K90. ....	132
Figura 4.23: Micrografias do poliestireno, (a) semi-suspensão <i>ex situ</i> e (b) semi-suspensão <i>in situ</i> com 2,0 g/l de PVP K-90. Ampliação de 20 vezes. ....	134
Figura 4.24: Micrografias do poliestireno, semi-suspensão <i>ex situ</i> com 2,0 g/l de PVP K-90. Ampliação de 25 vezes. ....	135

Figura 4.25: Percentagens de partículas da reação em semi-suspensão <i>ex situ</i> - 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 60 minutos. ....	137
Figura 4.26: Percentagens de partículas da reação em semi-suspensão <i>in situ</i> - 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 30 minutos. ....	137
Figura 4.27: Comparação entre os comportamentos cinéticos: simulado e experimental.....	140
Figura 4.28: Comparação entre os resultados experimentais e o modelo para a semi-suspensão <i>ex situ</i> – 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 0 minuto. ....	145
Figura 4.29: Comparação entre os resultados experimentais e o modelo para a semi-suspensão <i>ex situ</i> – 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 30 minutos. ....	146
Figura 4.30: Comparação entre os resultados experimentais e o modelo para a semi-suspensão <i>ex situ</i> – 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 60 minutos. ....	146

## LISTA DE TABELAS

Tabelas 2.1 - Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição. ....	36
Tabela 3.1: Condições experimentais aplicadas no estudo. ....	87
Tabela 3.2: Série de peneiras utilizadas nos experimentos. ....	90
Tabela 4.1: Tempo de reação para cada etapa da polimerização em semi-suspensão. ....	110
Tabela 4.2 – Diâmetro médio de Sauter em função da concentração de PVP K-90 para os diferentes tempos de pré-polimerização.....	117
Tabela 4.3 – Diâmetro médio de Sauter em função da concentração de PVP K-90 para os diferentes tempos de pré-polimerização.....	123
Tabela 4.4: Comparação entre a polimerização em suspensão e semi-suspensão com 0,5 g/l de PVP-K90.....	126
Tabela 4.5: Comparação entre a polimerização em suspensão e semi-suspensão com 1,0 g/l de PVP-K90.....	127
Tabela 4.6: Comparação entre a polimerização em suspensão e semi-suspensão com 2,0 g/l de PVP-K90.....	127
Tabela 4.7: Massas molares e polidispersão.....	133

## ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	<i>Acrylonitrile butadiene styrene</i> (copolímero de acrílica-butadieno-estireno)
AGD	Análise granulométrica diferencial
BPO	<i>Benzoyl peroxide</i> (peróxido de benzoíla)
DBSS	Dodecilbenzeno sulfonado de sódio
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
EPS	Poliestireno expansível/expandido
ERE	Elétrons retroespalhados
ES	Elétrons secundários
GPC ou SEC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> (Cromatografia de Permeação em Gel) ou <i>Size Exclusion Chromatography</i> (Cromatografia de Exclusão de Tamanho)
HIPS	<i>High impact polystyrene</i> (poliestireno de alto impacto)
IP	Índice de Polidispersão
LCH	<i>Long Chain Hypothesis</i> (hipótese de cadeia longa)
LPO	<i>Lauroyl peroxide</i> (peróxido de lauroíla)
MEV ou SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura ou <i>Scanning Electron Microscope</i>
MMA	<i>Methyl Methacrylate</i> (metacrilato de metila)
NIRS	Espectrofotometria de Infravermelho Próximo
PES	Fosfato tricálcico graftizado numa matriz de poliestireno sulfonado
PIP	Ponto de identificação da partícula
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
QSSA	<i>Quase Steady State Assumption</i> (hipótese do estado quasi-estacionário)
TCP	Fosfato tricálcico

T <sub>SP</sub>	Transferência de massa para suspensão
T <sub>SS</sub>	Transferência de massa para semi-suspensão
THF	Tetra-hidrofurano

## LISTA DE SÍMBOLOS

$d_{32}$	Diâmetro médio de Sauter
$d_{\text{máx}}$	Diâmetro máximo
$d_{\text{mín}}$	Diâmetro mínimo
$D_n$	Polímero inativo de tamanho $n$
$D_{n+m}$	Cadeia inativa de tamanho $n+m$
$f_0, f$	Fator de eficiência, inicial e num instante qualquer
$f(m,t)$	Fração de partículas com massa entre $m$ e $m+dm$ por unidade de volume da fase aquosa
$I$	Molécula do iniciador
$[I_0], [I]$	Concentração de iniciador, no instante zero e num instante qualquer
$k_d, k_{iq}, k_p, k_{tc}$	Constantes cinéticas das reações
$\kappa_c(m, \xi)$	Taxa de coalescência
$\kappa_q(m)$	Taxa de quebramento
$M$	Molécula de monômero
$[M_0]$	Concentração de monômero inicialmente alimentado no reator
$[M]$	Concentração de monômero em um instante $t$ , após início da reação
$\bar{M}_n$	Massa molar média numérica
$\bar{M}_w$	Massa molar média ponderal
$\bar{M}_v$	Massa molar média viscosa
$M_i$	Massa molar correspondente a cada volume eluído de altura $i$

$m_i$	Quantidade da fração eluída em peso na amostra
$n(m,t)$	Número de partículas com massa $m$ no instante $t$
$N_T(t)$	Número total de partículas no sistema
$P_1 \cdot, P_n \cdot, P_{n+1} \cdot, P_m \cdot$	Representa a cadeia polimérica ativa de tamanho 1, $n$ , $n+1$ e $m$
$R \cdot$	Radical ativo
$R$	Constante universal dos gases
$T$	Temperatura em Kelvin
$V$	Volume da reação
$V_0$	Volume inicial da fase dispersa quando a conversão é nula
$X$	Conversão
$X_0$	Conversão inicial
$X_R$	Conversão de enrijecimento do polímero
$X_s$	Conversão da fase orgânica
$\rho_m(T)$	Densidade do monômero
$\rho_p(T)$	Densidade do polímero
$\lambda_k$	$k$ -ésimo momento do polímero ativo
$\mu_k$	$k$ -ésimo momento do polímero inativo
$\mu d$	Viscosidade em poise
$\varepsilon$	Fator de contração do volume reacional
$\Delta\varphi_i$	Fração mássica da amostra retida na peneira $i$
$\beta(\xi, m)$	Função densidade de probabilidade de ocorrer quebramento
$\gamma(\xi)$	Número de partículas formadas pelo quebramento da partícula
$\alpha(m, \xi)$	Frequência de colisão
$\Theta(m, \xi)$	Eficiência dos choques que resultam em coalescência

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b>	<b>22</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>24</b>
<b>2.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO</b>	<b>24</b>
2.1.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	26
<b>2.2 FORMAÇÃO DE GOTAS</b>	<b>29</b>
2.2.1 QUEBRAMENTO	31
2.2.2 COALESCÊNCIA	33
<b>2.3 PROPRIEDADES QUE INFLUENCIAM A APLICAÇÃO DO POLÍMERO</b>	<b>34</b>
2.3.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP)	34
2.3.2 MASSA MOLAR	37
<b>2.4 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA DTP</b>	<b>40</b>
2.4.1 EFEITO DO TIPO E CONCENTRAÇÃO DO AGENTE ESTABILIZANTE	40
2.4.2 EFEITO DA AGITAÇÃO	46
2.4.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO INICIADOR E TEMPERATURA	49
<b>2.5 POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO</b>	<b>52</b>
2.5.1 CARACTERÍSTICA DA POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO	54
<b>2.6 CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO VIA RADICIAS LIVRES</b>	<b>58</b>
2.6.1 INICIAÇÃO	59
2.6.2 PROPAGAÇÃO	60
2.6.3 TERMINAÇÃO	61
<b>2.7 FENÔMENOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO POR CRESCIMENTO DE CADEIA</b>	<b>62</b>
2.7.1 EFEITO GEL (GEL EFFECT)	62
2.7.2 EFEITO GAIOLA (CAGE EFFECT)	63
2.7.3 EFEITO VÍTREO (GLASS EFFECT)	65
<b>2.8 MODELAGEM MATEMÁTICA</b>	<b>65</b>

2.8.1	MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES	66
2.8.2	BALANÇO POPULACIONAL	78
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>82</b>
<b>3.1</b>	<b>REAGENTES</b>	<b>82</b>
<b>3.2</b>	<b>UNIDADES EXPERIMENTAIS</b>	<b>82</b>
3.2.1	UNIDADE EXPERIMENTAL A	83
3.2.2	UNIDADE EXPERIMENTAL B	84
<b>3.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO</b>	<b>88</b>
3.3.1	MORFOLOGIA	88
3.3.1.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	88
3.3.2	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	89
3.3.2.1	PENEIRAMENTO	89
3.3.2.2	PROGRAMA SIZE METER	92
3.3.3	MASSA MOLAR	92
3.3.3.1	CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	92
3.3.4	CONVERSÃO	95
3.3.4.1	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	95
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>98</b>
<b>4.1</b>	<b>IDENTIFICAÇÃO DO PONTO DE SEPARAÇÃO DE FASES NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO</b>	<b>99</b>
<b>4.2</b>	<b>AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO E VISCOSIDADE</b>	<b>101</b>
<b>4.3</b>	<b>AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA A POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO</b>	<b>102</b>
<b>4.4</b>	<b>AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA PARA POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO</b>	<b>110</b>
4.4.1	POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO EX SITU	111
4.4.2	POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO IN SITU	120
<b>4.5</b>	<b>AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA OS DIFERENTES TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO ESTUDADOS</b>	<b>126</b>
<b>4.6</b>	<b>AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA A APLICAÇÃO FINAL DO POLIESTIRENO</b>	<b>129</b>
<b>4.7</b>	<b>AVALIAÇÃO DA MASSA MOLAR DO POLÍMERO</b>	<b>133</b>

<b>4.8 MORFOLOGIA DO POLÍMERO OBTIDO</b>	<b>134</b>
<b>4.9 COMPARAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS: PENEIRAMENTO E SIZE METER</b>	<b>136</b>
<b>4.10 MODELAGEM MATEMÁTICA</b>	<b>138</b>
4.10.1 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA	138
4.10.2 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP)	142
<b><u>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u></b>	<b>148</b>
<b><u>ANEXO A</u></b>	<b>166</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Sistemas de polimerização em suspensão e semi-suspensão caracterizam-se por apresentar um produto final na forma particulada. Nesses processos, o controle do tamanho, distribuição do tamanho de partículas (DTP) e massa molar do polímero formado são fatores determinantes na definição da aplicação desse produto. Partículas com tamanho muito pequeno influenciam a classificação granulométrica, contaminam a atmosfera do ambiente fabril e geralmente possuem baixo valor comercial, principalmente no caso da produção de poliestireno expansível (EPS). As partículas que possuem tamanhos acima de um determinado diâmetro causam problemas na transformação e nas propriedades mecânicas do produto final. No caso do EPS, as partículas que possuem interesse estão situadas entre 300  $\mu\text{m}$  e 1300  $\mu\text{m}$ . Acima ou abaixo destes valores não possuem aplicação direta e necessitam reprocessamento, agregando custos adicionais no processo.

A polimerização em semi-suspensão é um processo modificado a partir da suspensão e ocorre em duas etapas. A primeira etapa corresponde à pré-polimerização em massa, conduzida apenas na presença do monômero, iniciador e dos aditivos que possam ser necessários. Assim, a fase orgânica é submetida a uma temperatura pré-estabelecida até atingir a conversão desejada. Na segunda etapa, a fase orgânica é suspensa em meio aquoso, contendo agentes estabilizantes adequados, sob agitação vigorosa e a reação de polimerização prossegue como uma polimerização em suspensão convencional. O tipo de dispersão, a viscosidade, e a concentração de polímero preparada na primeira fase são fatores importantes no controle da transferência de massa inter e intra-partículas. Existem dois tipos de semi-suspensão: *ex situ* e *in situ*. Na semi-suspensão *ex situ* a fase orgânica é adicionada na fase aquosa na temperatura reacional e na *in situ* a fase aquosa é adicionada na fase orgânica. Dessa forma, a DTP para os dois tipos de semi-suspensão deve ser avaliada.

Em um sistema de polimerização em suspensão, o monômero e o iniciador são dispersos no meio contínuo, geralmente água, onde são insolúveis. A dispersão do monômero é mantida pela combinação de forte agitação mecânica e do agente estabilizante, solúvel apenas no meio contínuo. A polimerização ocorre nas gotas de monômero que simultaneamente estão sujeitas a mecanismos de quebraamento e coalescência até se transformarem em partículas rígidas. A DTP é definida por esses mecanismos sendo que nos instantes iniciais de reação o monômero apresenta grande mobilidade e o mecanismo predominante devido ao fluxo turbulento que existe no sistema (forte agitação mecânica) é o quebraamento. Com o aumento da conversão do polímero, as gotas de monômero são convertidas de um estado de alta mobilidade para um estado altamente viscoso onde a coalescência passa ser predominante frente ao quebraamento. Nessa etapa, as gotas apresentam grande viscosidade e existe um elevado pronunciamento do efeito gel.

A etapa crítica de uma reação em suspensão encontra-se na fase de efeito gel pronunciado. O efeito gel ocorre devido à diminuição da mobilidade das cadeias ativas, caracterizando-se por uma alta viscosidade do meio reacional e causando redução na taxa de terminação. Essa redução conduz ao aumento na taxa de polimerização aumentando ainda mais a viscosidade da suspensão. O efeito gel também é descrito na literatura como Efeito Trommsdorff ou Norrish-Smith.

Na polimerização em suspensão, o tipo e a concentração do agente estabilizante é um dos fatores cruciais no controle da DTP. A escolha do agente estabilizante adequado e a concentração a ser utilizada deve se basear em algumas considerações que envolvem o sistema: faixa de distribuição granulométrica mais estreita possível, estabilidade da suspensão e questões ambientais. O agente estabilizante utilizado neste trabalho é o agente hidrossolúvel: poli(vinil pirrolidona), PVP K-90. Os agentes estabilizantes hidrossolúveis agem de duas formas e produzem a estabilização do sistema por meio de um mecanismo chamado estabilização estérica. Primeiramente, diminuem a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, para promover a dispersão das gotas; segundo, as moléculas do estabilizante são adsorvidas fisicamente ou por graftização pela superfície das gotas da fase dispersa através dos seus segmentos hidrofóbicos,

formando uma fina camada de colóide na superfície da partícula. Assim, a parte hidrofóbica da molécula é adsorvida pela gota e a parte hidrofílica fica em contato com a fase aquosa, impedindo a interpenetração das gotas.

Na literatura são raros os trabalhos que abordam a evolução do tamanho de partículas e sua distribuição com validação experimental. O principal motivo está relacionado à complexidade dos fenômenos envolvidos no processo de polimerização em suspensão. Geralmente, esses trabalhos abordam o sistema de polimerização em suspensão com a fração da fase dispersa menor que 5% para minimizar os efeitos da coalescência e considerar um sistema apenas com o mecanismo de quebraamento. Entretanto, para que o estudo apresente um modelo realístico é necessário considerar a taxa de coalescência.

## 1.1 OBJETIVOS

Neste trabalho apresenta-se um estudo da polimerização em semi-suspensão do estireno tendo como objetivo principal estreitar a DTP para as faixas de tamanho desejado.

Além disso, os objetivos específicos do estudo compreendem:

1. verificar a influência do tipo de semi-suspensão na distribuição do tamanho de partículas;
2. verificar a influência do tempo de pré-polimerização em massa na distribuição do tamanho de partículas;
3. verificar a influência da concentração de agente estabilizante na distribuição do tamanho de partículas;
4. modelar matematicamente a cinética, a distribuição do tamanho de

partículas (DTP) e validar ambos com os dados experimentais.

O documento foi dividido em capítulos para facilitar a apresentação. No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica necessária ao estudo, apresentando os aspectos gerais relacionados à polimerização em suspensão e semi-suspensão, modelagem matemática e detalhamento dos fenômenos envolvidos na determinação da DTP. No capítulo 3 é descrito a metodologia adotada, os experimentos conduzidos, bem como as análises realizadas. Os resultados obtidos, bem como a discussão desses, estão apresentados no capítulo 4. As conclusões constam no capítulo 5.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

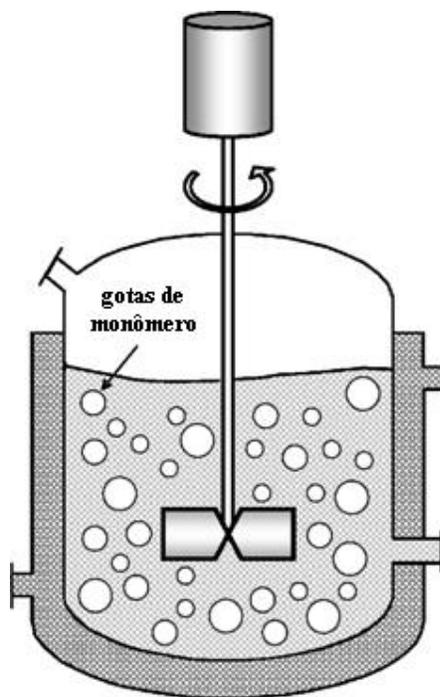
Neste capítulo estão abordados aspectos considerados relevantes ao contexto do presente trabalho e que se encontram disponíveis na literatura. O capítulo apresenta uma revisão sobre a polimerização em suspensão e semi-suspensão do estireno. Além disso, descreve os fenômenos envolvidos na formação da partícula, incluindo os parâmetros que afetam a DTP e a modelagem matemática da polimerização via radicais livres.

### 2.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Em um sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros insolúveis em água, contendo iniciadores (solúveis na fase monomérica), são dispersos na fase aquosa. A dispersão é mantida pela combinação de agentes de estabilizantes, também conhecidos como agentes de suspensão, e forte agitação mecânica, MIKOS *et al.* (1986). A polimerização ocorre nas gotas de monômero que progressivamente se transformam em partículas rígidas esféricas, KIPARISSIDES (1996). Isso acontece devido ao aumento da conversão da reação, que possibilita que as gotas de monômero sejam convertidas de um estado de alta mobilidade, passando por um estágio altamente viscoso (conversão entre 20% e 60%), até alcançar a forma de partículas sólidas de polímero (conversão maior que 70%). Esse ponto é conhecido como ponto de identificação da partícula (PIP), YUAN *et al.* (1991), ODIAN (1991).

A agitação de dois líquidos imiscíveis resulta na dispersão de uma das fases na outra formando pequenas gotas, SECHREMELI *et al.* (2005). Assim, na

polimerização em suspensão, o quebramento e a coalescência das gotas de monômero ocorrem simultaneamente devido às turbulências que existem no sistema (flutuações turbulentas de pressão ou forças de cisalhamento viscosas). A fase orgânica sujeita à essas flutuações turbulentas forçam o seu quebramento em pequenas gotas e por influência da tensão interfacial assumem forma esférica. Essas gotas colidem com alta freqüência e algumas das colisões resultam em coalescência imediata. Caso não ocorresse reação, após um determinado tempo seria atingido um equilíbrio dinâmico, levando a um tamanho médio de partícula estacionário, PACEK *et al.* (1999). As gotas individuais não permaneceriam com o mesmo tamanho, mas ficariam sob uma cinética contínua de quebramento e coalescência. Em um sistema de polimerização em suspensão isso não chega a ocorrer, pois a reação se completa antes que as gotas/partículas cheguem ao equilíbrio. Além disso, as cinéticas de coalescência e quebramento são alteradas ao longo da reação, pois as características reológicas das partículas se modificam de acordo com a conversão, POLACCO *et al.* (1999). A Figura 2.1 apresenta o sistema de polimerização e suspensão.



**Figura 2.1: Processo de polimerização em suspensão.**

Fonte: ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES (2007).

Uma das maiores preocupações em sistemas de polimerização em suspensão é o controle do tamanho e da distribuição do tamanho das partículas (DTP) do polímero formado. Ambos são fatores determinantes na definição da aplicação do produto. O controle do tamanho e da distribuição do tamanho de partículas (DTP) do polímero formado são fatores determinantes na definição da aplicação do produto polimérico final, YUAN *et al.* (1991). Partículas com tamanho muito pequeno influenciam a classificação granulométrica, contaminam a atmosfera do ambiente fabril e geralmente possuem baixo valor comercial, principalmente no caso da produção de poliestireno expansível (EPS). As partículas que possuem tamanhos acima de um determinado diâmetro causam problemas na transformação e nas propriedades mecânicas do produto final. No caso do EPS, as partículas que possuem interesse estão situadas entre 300 e 1300  $\mu\text{m}$ . Acima ou abaixo destes valores não possuem aplicação direta e necessitam reprocessamento, agregando custos adicionais no processo.

A distribuição do tamanho de partículas depende de um grande número de parâmetros que serão discutidos na seção 2.3, item 2.3.1.

### **2.1.1 Processos de polimerização em suspensão**

Basicamente, pode-se distinguir três diferentes tipos de processos de polimerização em suspensão, YUAN *et al.* (1991):

1 – Polimerização em suspensão em pérola: o monômero é solvente do seu polímero. Nesse caso, as gotas de monômero passam de um estado líquido para uma fase intermediária com elevada viscosidade até atingir o ponto de identificação da partícula (PIP). Alguns exemplos desse processo são a produção de poli(metacrilato de metila) e o poliestireno.

2 – Polimerização em suspensão em meio precipitante ou leito de lama: o monômero utilizado na reação não é solvente do seu polímero. Conforme o polímero vai sendo formado, ele precipita dentro de cada uma das gotas de

monômero formando um pó caracterizado por grãos opacos, irregulares e porosos. A obtenção de produtos micro-encapsulados, Hatate *et al.* (1985, 1986) e a produção do poli(cloreto de vinila) são alguns exemplos desse tipo de polimerização.

3 – Polimerização em semi-suspensão: é um processo modificado a partir da polimerização em suspensão e ocorre em dois estágios. O primeiro estágio corresponde à pré-polimerização em massa (onde só há monômero e iniciadores). Essa etapa é necessária para alcançar uma determinada conversão antes de iniciar o próximo estágio. A conversão varia de acordo com o tempo de pré-polimerização, quanto maior o tempo exposto a essa etapa, maior a conversão. Em seguida, a fase orgânica é suspensa em meio aquoso contendo o agente estabilizante, sob agitação vigorosa, e a reação prossegue em suspensão até que o produto final seja obtido, MAHABADY e WRIGHT (1996). Algumas rotas de produção: poliestireno de alto impacto (HIPS) e copolímero de acrinitrila-butadieno-estireno (ABS).

Na polimerização em suspensão os reatores do tipo batelada são os mais usados. Devido às dificuldades hidrodinâmicas apresentadas pela suspensão, que varia sua viscosidade ao longo de toda a reação até alcançar a partícula sólida, utilizar reatores contínuos nesses processos torna-se inviável, apesar de alguns estudos desenvolvidos, HATATE *et al.* (1981), BROOKS e RAMAN (1987).

Yuan *et al.* (1991), Albright e Bild (1975) apresentam as vantagens e desvantagens da polimerização em suspensão quando comparada a outros processos de polimerização: massa, solução e emulsão. As vantagens são:

- a) fácil remoção de calor e controle de temperatura (comparada à polimerização em massa e solução);
- b) baixa viscosidade da fase dispersa (comparada à polimerização em massa e solução);

- c) baixos níveis de impurezas no produto polimérico (comparada à polimerização em emulsão e solução);
- d) menor custo de separação (comparada à polimerização em emulsão e solução);
- e) produto final obtido em forma particulada (comparada à polimerização em massa e solução).

Como desvantagens:

- a) menor produtividade para o mesmo volume do reator (comparada à polimerização em massa);
- b) problemas de tratamento de efluentes, a água de reação precisa ser tratada;
- c) formação de incrustações na parede do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies internas;
- d) dificuldade no controle das propriedades do polímero final.

A polimerização em suspensão em pérola é uma polimerização em massa que ocorre dentro de cada gota suspensa, atuando como um mini-reator, pois uma gota não influencia na cinética da outra, MANO (1985).

Neste trabalho, será realizado o estudo da polimerização em semi-suspensão *ex situ* e *in situ* do estireno em regime batelada. O polímero obtido será caracterizado e sua DTP será comparada com a distribuição do tamanho de partículas obtida no processo polimerização em suspensão convencional.

## 2.2 FORMAÇÃO DE GOTAS

Segundo Yuan *et al.* (1991) o estudo dos mecanismos de formação das partículas, a relação entre suas propriedades e as condições operacionais têm alcançado um sucesso bastante limitado, apesar dos esforços realizados por inúmeros pesquisadores. Uma hipótese bastante aceita é de que a formação inicial da suspensão, num processo de polimerização, é semelhante à qualquer outra dispersão, KONNO *et al.* (1982), CHURCH e SHINNAR (1961), CHATZI *et al.* (1991.a,b).

O processo de polimerização em suspensão pode ser dividido em três estágios, HAMIELEC e TOBITA, (1992), MAGGIORIS *et al.* (2000). No primeiro estágio, um ou mais monômeros relativamente insolúveis em água, contendo iniciadores solúveis na fase orgânica, como peróxidos ou azo-compostos, são dispersos na fase contínua pela combinação de forte agitação e adição de agentes estabilizantes. À medida que a reação avança, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estágio altamente viscoso, até alcançarem o último estágio em que atingem a forma de partículas sólidas de polímero. Esse ponto é conhecido como ponto de identificação da partícula (PIP), onde a viscosidade das partículas é grande o suficiente para que não ocorra mais quebra nem coalescência, YUAN *et al.* (1991), BISHOP (1971), MIKOS *et al.* (1986), ODIAN (1991), VIVALDO-LIMA *et al.* (1997).

Segundo Villalobos *et al.* (1993), para o processo convencional de poliestireno, o final do primeiro estágio ocorre quando há aproximadamente 30% de conversão do monômero, enquanto o segundo estágio excede à 70% de conversão do monômero.

A DTP das partículas produzidas é resultante de dois processos: quebra (devido à turbulência do sistema) e da coalescência (devido às colisões entre as gotas). As cinéticas de ambas as taxas devem ser conhecidas para uma predição e controle da DTP. Entretanto, como ambos os processos ocorrem simultaneamente, é difícil avaliar como as propriedades físicas do sistema

e as variáveis operacionais interagem entre si.

Em geral, o fluxo turbulento nos tanques agitados está longe de ser homogêneo. Por exemplo, diferenças significativas podem existir entre a fase dispersa na região do impelidor e na região de re-circulação. A região perto do impelidor é dominado pelo quebraamento da gota e na região de re-circulação o mecanismo predominante é a coalescência, YANG *et al.* (2000). No item 2.4.2 serão discutidas em detalhes cada região. Entretanto, segundo Chatzi e Kiparissides (1995) a homogeneidade dos tanques agitados deve-se às condições experimentais adotadas: sistemas com tempo de re-circulação pequeno e taxas de coalescência baixas. Entretanto, as regiões não podem ser facilmente identificadas na prática.

Se a agitação da dispersão líquido-líquido for mantida por tempo suficiente, um equilíbrio dinâmico entre o quebraamento e a coalescência é estabelecido, VALENTAS *et al.* (1966), COULALOGLOU e TAVLARIDES (1977), NARSIMHAN *et al.* (1979). No equilíbrio, o quebraamento e a coalescência ocorrem na mesma taxa e o tamanho médio e sua distribuição das gotas formadas dependem da frequência de agitação e das propriedades físicas da mistura.

O equilíbrio dinâmico entre o mecanismo de quebraamento e coalescência só ocorre em casos onde não há reação química. Segundo Polacco *et al.* (1999) na polimerização em suspensão o equilíbrio dinâmico entre a taxa de quebraamento e a taxa de coalescência não acontece, pois a reação se completa antes que as gotas/partículas cheguem ao equilíbrio. Além disso, as cinéticas de coalescência e quebraamento são alteradas ao longo da reação, conforme são modificadas as características reológicas das partículas a medida que a conversão avança.

Machado (2000) realizou reações em semi-suspensão e suspensão. De acordo com os resultados obtidos, comprovou que o estado inicial da fase dispersa é fundamental para a evolução da curva da distribuição do tamanho de partículas. Além disso, afirma que o estado quasi-estacionário não é uma hipótese adequada para a modelagem da evolução da curva de DTP em sistemas de polimerização em suspensão, pois a reologia da partícula muda com o tempo.

A seguir, serão discutidos os fenômenos de quebraamento e coalescência devido à sua importância cinética na DTP.

### 2.2.1 Quebraamento

O quebraamento das gotas de monômero deve-se às interações hidrodinâmicas com a fase contínua e pela frequência de agitação do sistema, KUMAR *et al.* (1998).

Devido aos diferentes níveis de turbulência existentes no reator as gotas não terão o mesmo tamanho. Segundo Shinnar (1961), no equilíbrio o tamanho médio das gotas depende das condições de agitação que afetam a dispersão de diversas formas:

- a) as gotas sofrem quebraamento perto do impelidor, nas regiões de alto cisalhamento;
- b) a velocidade turbulenta e as flutuações de pressão ao longo da superfície da gota podem causar o seu quebraamento;
- c) a coalescência das gotas pode ser acelerada devido ao fluxo turbulento (aumentando o número de colisões) ou diminuída (promovendo a re-separação).

Esses três fenômenos ocorrem simultaneamente numa dispersão. Os dois últimos ocorrem numa microescala de turbulência e o tamanho da gota é determinado pelo que acontece no volume de fluido ao seu redor. Neste pequeno volume, as gotas estão expostas às forças inerciais, devido às flutuações da velocidade turbulenta e às forças viscosas de cisalhamento. Se a deformação é grande, as gotas tornam-se instáveis e quebram-se em dois ou mais fragmentos. Para que esta instabilidade seja alcançada, é necessário que a energia cinética da oscilação seja grande o suficiente para compensar o ganho de energia superficial

devido ao quebramento, NARSIMHAN *et al.* (1979). Detalhes sobre as interações entre a macro e micro-mistura podem ser encontrados em Chen *et al.* (1996.b), Fan e Shastry (1973), Neuman (1974).

Quando o quebramento da gota ocorre pelas forças de cisalhamento viscosas, a gota de monômero é primeiramente alongada, formando duas gotas menores ligadas entre si por filme delgado de líquido. Assim, a gota de monômero deformada quebra em duas praticamente do mesmo tamanho (correspondendo à gota que foi alongada) e em algumas gotas menores que dizem respeito ao filme líquido causado pelo alongamento. Esse tipo de quebramento é conhecido como quebramento por alongamento e está representado na Figura 2.2.



**Figura 2.2: Representação do mecanismo de quebramento: quebramento por alongamento.**

Fonte: KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006).

Por outro lado, as gotas estão sujeitas às flutuações turbulentas do sistema (tanto de pressão quanto de velocidade). Assim, quando os dois líquidos estão com uma densidade e viscosidade próxima, a superfície da gota começa a oscilar. Quando a velocidade relativa está perto da necessária para tornar a gota instável, pequenas gotículas são lançadas para fora da gota. Esse tipo de quebramento é conhecido como quebramento erosivo. O quebramento erosivo é considerado predominante quando o sistema possui baixa viscosidade promovendo características bimodais na DTP, WARD e KNUDSEN (1967), CHATZI e KIPARISSIDES (1992). A Figura 2.3 representa esse tipo de quebramento:



**Figura 2.3: Representação do mecanismo de quebramento: quebramento erosivo.**

Fonte: KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006).

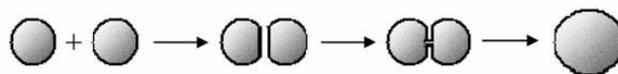
Para realização dos estudos sobre os mecanismos de quebramento,

costuma-se utilizar uma fração volumétrica da fase dispersa pequena o suficiente para que os fenômenos de coalescência possam ser desprezados. Mas, em uma dispersão com fração volumétrica com significado prático as gotas colidem continuamente, de forma que a coalescência é bastante pronunciada e não pode ser desprezada. No entanto, nem todas as gotas presentes no sistema sofrem coalescência imediata, pois podem sofrer re-separação durante o processo ou acontece o ricochete entre elas devido ao filme protetor que as envolve. Além disso, caso a concentração do filme protetor não seja suficiente para protegê-las, as forças atrativas tendem a decrescer a espessura do filme, até que ocorra a coalescência, SHINNAR (1961), CHURCH e SHINNAR (1961), SEINFELD (1980).

### 2.2.2 Coalescência

Na literatura, dois mecanismos diferentes foram propostos para descrever a coalescência em um sistema de polimerização.

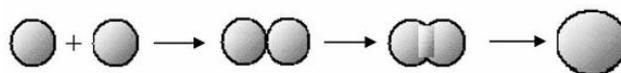
O primeiro mecanismo, proposto por Church e Shinnar (1961) pressupõe que as gotas individuais colidem entre si continuamente, mas somente parte dessas colisões resulta em coalescência imediata. Geralmente as gotas sofrem ricochete entre si devido às propriedades elásticas do filme protetor que as recobre. Entretanto, o filme protetor que as separam diminui gradativamente, devido à um processo difusivo que induz a coalescência das gotas. Por outro lado, se a energia cinética das gotas é maior que a energia de adesão entre elas, o contato entre as gotas será quebrado antes que o filme diminua por completo, evitando a coalescência. A adição de um colóide protetor ajuda na prevenção da coalescência, recobrando as gotas e aumentando o tempo de drenagem do filme. A Figura 2.4 representa o primeiro mecanismo:



**Figura 2.4: Representação do mecanismo de coalescência: Coalescência pela drenagem do filme líquido.**

Fonte: KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006).

O segundo mecanismo, proposto por Howarth (1964), assume que a coalescência imediata ocorre quando a velocidade de colisão entre as gotas excede um valor crítico no instante da colisão. Em outras palavras, se a energia turbulenta é maior que a energia superficial total da gota, ocorrerá a coalescência imediata. A Figura 2.5 representa o segundo mecanismo:



**Figura 2.5: Representação do mecanismo de coalescência: Coalescência imediata.**

Fonte: KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006).

Dessa forma, quando o interesse no estudo de uma dispersão é a obtenção de partículas com tamanho médio e distribuição de tamanhos com determinadas características, os dois mecanismos precisam ser considerados, MACHADO (2000).

## 2.3 PROPRIEDADES QUE INFLUENCIAM A APLICAÇÃO DO POLÍMERO

### 2.3.1 Distribuição do tamanho de partículas (DTP)

No processo de polimerização em suspensão, a distribuição do tamanho de partículas (DTP) é um parâmetro importante e deve ser ajustado adequadamente, pois determina a aplicação final do polímero, YUAN *et al.* (1991) e MASCIOLI (2001).

A evolução da DTP é resultado das taxas de quebramento e coalescência e que dependem fortemente das propriedades físicas (da fase contínua e dispersa) e também das condições de fluxo e mistura no reator. As análises dos fluxos e dos mecanismos existentes nos reatores têm sido assuntos de inúmeras teorias e investigações experimentais, MAGGIORIS *et al.* (2000). Entretanto, comparando-se os inúmeros trabalhos existentes na literatura sobre a cinética de polimerização e sobre as propriedades finais das partículas do polímero, a evolução do tamanho das partículas e sua distribuição foram menos estudadas. A principal razão é a complexidade dos fenômenos envolvidos no processo, JAHANZAD *et al.* (2005). Dessa forma, na polimerização em suspensão é necessário assumir algumas considerações sobre o sistema para simplificar e facilitar as simulações referentes à polimerização.

Em geral, o tamanho médio e a DTP dependem do tipo de monômero, tipo e concentração do agente estabilizante, das condições de agitação e de propriedade físicas da fase dispersa. Estas variáveis estão relacionadas na Tabela 2.1, YUAN *et al.* (1991), BISHOP (1971).

Tabelas 2.1 - Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição.

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

Dentre os parâmetros acima, os fatores geométricos são determinados principalmente, pela produtividade exigida. Os parâmetros operacionais são

determinados pela cinética da reação e os demais fatores para o controle da distribuição do tamanho das partículas são: a intensidade de agitação, tipo, tempo de adição e concentração de estabilizante. No caso do poliestireno expandido (EPS) a faixa de interesse da DTP está entre 300  $\mu\text{m}$  e 1300  $\mu\text{m}$  que varia de acordo com a aplicação final.

### 2.3.2 Massa molar

Assim como a DTP, a massa molar média determina a aplicação final do polímero. Grande parte das propriedades mecânicas depende e varia de acordo com a massa molar do polímero, ODIAN (1981). Para algumas aplicações há uma faixa de interesse, no caso do EPS seu valor deve situar-se entre 150.000 g/mol a 200.000 g/mol, pois valores acima ou abaixo dessa faixa podem prejudicar a transformação final do produto. Em razão disso, o controle dessa propriedade se faz essencial na aplicação prática de um processo de polimerização, ODIAN (1981).

Os polímeros são compostos por moléculas com massas molares distintas. A polidispersidade se dá por variações estatísticas presentes nos processos de polimerização. Num polímero determina-se o valor médio da massa molar e a distribuição dessas, tendo em vista a variação das moléculas que compõem o material. As principais massas moleculares médias de um polímero são, RAY (1972):

- *Massa molar média viscosa* ( $\bar{M}_v$ ): é obtido a partir de medidas de viscosidade e definido segundo a Equação (2.1).

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x \cdot M_x^a}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} \right]^{1/a} = \left[ \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x} \right]^{1/a} \quad (2.1)$$

Onde  $a$  é uma constante,  $N_x$  é o número de moléculas de polímero com massa molar  $M_x$  e  $W$  a massa total de todas as moléculas.

- *Massa molar média numérica* ( $\bar{M}_n$ ): é definida pelo somatório das massas moleculares de todas as cadeias presentes em uma amostra de polímero, dividido pelo número total de cadeias, de acordo com a Equação (2.2).

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} \quad (2.2)$$

- *Massa molar média ponderal* ( $\bar{M}_w$ ): corresponde à média ponderada do tamanho das cadeias, conforme a Equação (2.3).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x \cdot M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x} \quad (2.3)$$

Onde,  $w_x$  representa a fração ponderal de cadeias com massa molar  $M_x$ , sendo definido de acordo com a Equação (2.4).

$$w_x = N_x \cdot M_x \quad (2.4)$$

A massa molar média ponderal ( $\bar{M}_w$ ) é considerada a mais importante em um polímero por estar mais relacionado às propriedades mecânicas do que os demais métodos utilizados para essa medida. Isso se deve ao fato de que as propriedades mecânicas de um polímero estão relacionadas ao tamanho das cadeias e à fração mássica nas quais essas aparecem no material. Dessa forma, não é comum utilizar a massa molar média numérica para definir essa propriedade para um polímero, e sim o ponderal médio. A massa molar média numérica ( $\bar{M}_n$ ) leva em consideração apenas o número de cadeias com determinada massa molar,

enquanto que a molar média ponderal ( $\bar{M}_w$ ) avalia o número e a massa molecular da cadeia, aproximando-se melhor do valor real.

A razão entre  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_n$  é conhecida como Índice de Polidispersão (IP) e representa o quão dispersa é a massa molar do polímero está na amostra. O IP é definido conforme a Equação (2.5):

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (2.5)$$

Esse índice é considerado importante na definição da aplicação final de um determinado polímero. No caso de todas as moléculas apresentarem as mesmas massas molares, numérico e ponderal, diz-se que a distribuição é monodispersa e, neste caso, o IP é igual a 1,0. Um polímero polidisperso apresenta  $IP > 1,0$ .

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

Em uma polimerização via radicais livres, como no caso do poliestireno, a massa molar do polímero sofre influências pela concentração do iniciador utilizado e pela temperatura do sistema reacional. O aumento da concentração de iniciador provoca um decréscimo da massa molar, assim como quanto maior a temperatura do sistema, menor será esse valor. Dessa forma, o estabelecimento de uma relação adequada entre a concentração de iniciador e a temperatura do sistema favorece a produção de polímeros com massa molar desejada para determinadas aplicações.

Os equipamentos mais comuns para determinar a massa molar baseiam-se na Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), conhecida também como Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).

Além desse método, a viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com a massa molar média ponderal. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros, ALVES (2006).

## **2.4 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA DTP**

### **2.4.1 Efeito do tipo e concentração do agente estabilizante**

Os agentes estabilizantes exercem um papel importante na estabilização das dispersões líquido-líquido. Na polimerização em suspensão, o tipo e a concentração do agente estabilizante é um dos fatores cruciais no controle da DTP. A seleção do agente estabilizante é realizada de acordo com a experiência do formulador, BAUMANN *et al.* (1997). A escolha deve ser baseada em algumas considerações que envolvem o sistema: faixa de distribuição granulométrica mais estreita possível, estabilidade da suspensão e questões ambientais, pois no caso do fosfato tricálcico (TCP), por exemplo, após a descarga o polímero deve passar por uma lavagem ácida, necessitando o tratamento da fase contínua, BISHOP (1971).

Inicialmente, os agentes estabilizantes previnem a coalescência das gotas monômero/polímero e em uma fase seguinte, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra coalescência, TADROS (1993), VIVALDO-LIMA *et al.* (1997), MACHADO (2000).

Os estabilizantes devem ser preferencialmente solúveis em água ou insolúveis nas duas fases, pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa

pode levar a modificações na estrutura do polímero produzido, HORÁK *et al.* (1981).

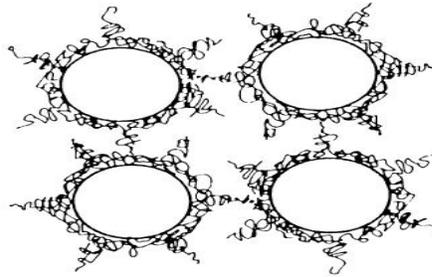
Na polimerização em suspensão, as gotas inicialmente são estabilizadas pela agitação do sistema, sem a presença do agente estabilizante. Com o andamento da reação, a viscosidade aumenta e devido aos fenômenos de coalescência as gotas aumentam de tamanho. Em determinada etapa da reação, uma razão crítica de viscosidade entre a fase dispersa e a contínua é alcançada e não ocorre mais quebramento. A coalescência prossegue até que uma nova razão crítica seja obtida. Nessa fase, a viscosidade da fase dispersa é tão alta que a coalescência cessa. O período de tempo entre estes dois estágios críticos é chamado de estágio viscoso. Durante este período, apenas um acréscimo na frequência de agitação não é suficiente para estabilizar a suspensão, sendo necessária a presença de um estabilizante. Uma tarefa importante neste processo é a determinação do estabilizante mais adequado e sua concentração, visando a obtenção da distribuição do tamanho de partículas desejada. Outra característica que o estabilizante deve apresentar é a capacidade de recuperação da suspensão, caso esta se torne instável, BISHOP (1971), BAUMANN *et al.* (1997).

Segundo Yuan *et al.* (1991), Dowgind e Vincent (2000) os três principais tipos de estabilizantes são:

- a) polímeros orgânicos solúveis em água: polímeros naturais, polímeros naturais modificados e polímeros sintéticos, como poli (álcool vinílico) e poli (vinil pirrolidona);
- b) pós inorgânicos insolúveis em água: como fosfato tricálcico (TCP);
- c) mistura de estabilizantes: polímeros orgânicos com pós orgânicos ou pós inorgânicos com surfactantes.

Os estabilizantes poliméricos hidrossolúveis, como o poli(vinil pirrolidona), PVP, e o poli(álcool vinílico), PVA, agem de duas formas e produzem a

estabilização do sistema através de um mecanismo chamado de estabilização estérica, TROMMSDORFF e SHILDKNEKCHT (1967), MUNZER e TROMMSDORFF (1977), CANCELIER (2004). Primeiramente, diminuem a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, para promover a dispersão das gotas; segundo, as moléculas do estabilizante são adsorvidas fisicamente ou por graftização pela superfície das gotas da fase dispersa através dos seus segmentos hidrofóbicos, formando uma fina camada de colóide na superfície da partícula. Assim, a parte hidrofóbica da molécula é adsorvida pela gota e a parte hidrofílica fica em contato com a fase aquosa, impedindo a interpenetração das gotas. Na Figura 2.6 é apresentado o mecanismo de estabilização estérica.



**Figura 2.6: Mecanismo de estabilização estérica.**

Fonte: HOTZA (1997)

Os pós-inorgânicos, quando em suspensão, evitam a coalescência de duas gotas devido às partículas de pó que se encontram na interface. Nesse caso, o mecanismo de estabilização eletrostática forma uma nuvem de íons ao redor de cada gota, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a gota se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as gotas afastadas, VILLALOBOS (1989), MILLER e NEOGI (1985), MUNZER e TROMMSDORFF (1977), TROMMSDORFF e SCHILDKNEKNECHT (1967), HEIJMAN e STEIN (1993). Para evitar a aglomeração desses pós, costuma-se adicionar surfactantes para reduzir a tensão interfacial e facilitar a dispersão do pó-inorgânico.

Os agentes estabilizantes mais utilizados na indústria e consagrados na literatura são: poli(álcool vinílico) (PVA), poli(vinil pirrolidona) (PVP), fosfato tricálcico (TCP) e fosfato tricálcico graftizado numa matriz de poliestireno sulfonado

(PES).

O efeito repulsivo entre as gotas é melhorado com o aumento na concentração do agente estabilizante até que as superfícies das gotas sejam totalmente cobertas. Nesse ponto, há um "cobrimento crítico da superfície" das gotas e um aumento além dessa concentração crítica terá um efeito muito pequeno na estabilidade da suspensão, LENG e QUARDERER (1982), BORWANKAR *et al.* (1986), YANG *et al.* (2000).

Atualmente os agentes estabilizantes hidrossolúveis são mais utilizados e apresentam as seguintes vantagens, quando comparados aos pós-inorgânicos, VILLALOBOS (1989):

- a) morfologia e desempenho estáveis ao longo do tempo. Os pós inorgânicos sofrem mudanças morfológicas com o tempo, umidade e temperatura, afetando suas propriedades como estabilizantes;
- b) baixa sensibilidade às mudanças de pH e a concentração de íons presentes na fase contínua. Pós-inorgânicos possuem comportamento diferente em várias faixas de pH, da completa solubilização (baixos pH) até a completa aglomeração (pH elevado). Íons de metais polivalentes, na fase aquosa, podem causar a instabilidade da suspensão pela interferência com o mecanismo de estabilização eletrostática;
- c) Podem ser utilizados em menores concentrações. Concentração entre 0,1 à 0,5% (em massa do monômero) é suficiente para promover a estabilidade, enquanto concentrações entre 0,5 à 1,0% são necessárias para obter os mesmos resultados com pós inorgânicos. Além disso, os estabilizantes inorgânicos aderem a superfície das partículas, requerendo tratamento ácido para não comprometer a qualidade do produto final, BISHOP (1971).

Chatzi *et al.* (1991.b) realizaram experimentos com o monômero estireno,

água como meio contínuo e PVA como agente estabilizante. Os autores observaram que à medida que a concentração de PVA aumentava, ocorria um melhor empacotamento de suas moléculas na superfície da gota. Além disso, a tensão interfacial diminuiu com o aumento do PVA e o mecanismo estérico aumentava, evitando a aglomeração das gotas e uma possível coalescência.

Zerfa e Brooks (1996) realizaram experimentos através da polimerização em suspensão utilizando o cloreto de vinila como monômero, água destilada como meio contínuo e PVA como agente estabilizante. As reações foram conduzidas com fração volumétrica da fase dispersa de 0,1, frequência de agitação mantida constante e com diferentes concentrações de PVA : 0; 0,002; 0,005; 0,01; 0,015; 0,02; 0,1 e 0,2% (grau de hidrólise de 72,5% e massa molar de 75.000 g/mol). Com esse estudo, concluíram que a concentração do agente estabilizante tem uma grande influência sobre a DTP e estabilidade das gotas. Quando há um aumento na concentração de PVA, a DTP estreitou-se e seu tamanho médio diminuiu. Além disso, testaram diferentes frequências de agitação, mas será discutido na próxima seção.

Lazrak *et al.* (1998) estudaram a evolução do diâmetro médio da fase dispersa durante a polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA). Dessa forma, a influência da frequência de agitação, fração volumétrica da fase dispersa e a concentração e natureza do agente estabilizante sobre diâmetro médio de Sauter foi determinado. O MMA foi utilizado como meio disperso, a água destilada utilizada como meio contínuo, como iniciador o peróxido de benzoíla (BPO) e o agente estabilizante utilizado foi o PVA com 88% de grau de hidrólise. O diâmetro médio de Sauter foi acompanhado para diferentes concentrações de PVA variando entre 0,1 g/l e 0,5 g/l. A fração volumétrica da fase dispersa foi fixada em 0,1 e a temperatura dos testes em 70°C. Nesses experimentos a frequência de agitação foi mantida constante em 400 rpm. Os resultados obtidos mostraram que em baixas concentrações de PVA houve a modificação no equilíbrio dinâmico entre as taxas de quebra e coalescência, pois a taxa de coalescência é predominante e as gotas aumentam de tamanho. Os autores observaram que com o aumento na concentração de PVA, a tensão interfacial diminuiu drasticamente ocorrendo um melhor empacotamento das moléculas do agente estabilizante sobre

a superfície das gotas evitando a coalescência entre elas.

Yang *et al.* (2000) realizaram experimentos com estireno disperso em água, sem reação química, utilizando PVA (grau de hidrólise de 88%) como agente estabilizante. Foram testados três tipos de PVA 88%, com diferença na faixa de massa molar: 85.000 g/mol - 146.000 g/mol, 31.000 g/mol - 50.000 g/mol e 13.000 g/mol - 23.000 g/mol. Os experimentos foram conduzidos para avaliar a influência do tipo e concentração de agente estabilizante. Os resultados mostraram que o tipo e a concentração de agente estabilizante têm grande influência na DTP e na estabilidade da gota. Assim, quando o peso molecular do PVA aumenta, o tamanho das gotas diminui e as gotas do monômero estireno tornam-se mais estáveis frente aos fenômenos de coalescência. Acréscimo na concentração de PVA diminui o tamanho médio das gotas e há um estreitamento da DTP.

Machado (2000) estudou a eficiência dos estabilizantes na formação e recuperação da suspensão nas reações de polimerização do estireno. Em seu estudo, realizou testes com diferentes agentes estabilizantes, considerando o mais eficiente aquele que precisou de uma menor concentração para recuperar a suspensão, após ocorrer a separação das fases. Foram testados diferentes estabilizantes: poli(álcool vinílico) (PVA), poli(vinil pirrolidona) (PVP K-90), fosfato tricálcico/dodecil benzeno sulfonato de sódio (TCP/DDS) e fosfato de cálcico grafitado em uma matriz de Poliestireno Sulfonado (PES). Verificou que todos os estabilizantes testados foram capazes de recuperar e manter a suspensão, porém o PVA e PVP K-90 mostram-se mais eficazes que os demais, necessitando de uma menor concentração para o objetivo proposto.

Observa-se que a capacidade de estabilização do agente estabilizante não depende somente de sua capacidade de alterar a tensão interfacial, mas também das propriedades mecânicas do filme protetor formado na superfície das gotas de monômero-polímero. Quando ocorre a redução da tensão interfacial, por um agente com atividade interfacial, a sua natureza química também deve ser considerada. Quanto maior a parte hidrofóbica de sua molécula, maior é o decréscimo da tensão interfacial.

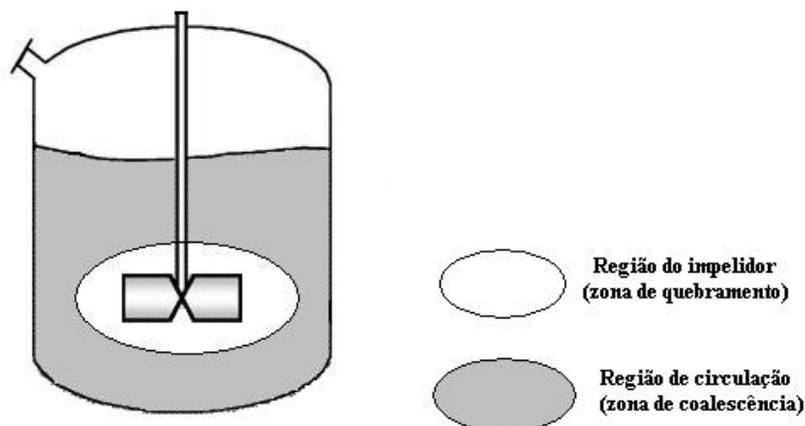
No próximo item serão discutidos os efeitos da agitação sobre a distribuição de tamanho de partículas obtida pela polimerização em suspensão.

#### 2.4.2 Efeito da agitação

Quando dois líquidos imiscíveis estão sendo agitados, gotas são formadas e o tamanho delas dependerá de inúmeras variáveis, incluindo a frequência de agitação. Um aumento na frequência de agitação possibilita um maior quebraamento das gotas, o que favorece à formação de pequenas gotas. Entretanto, quando a agitação é alta demais o tamanho da gota poderá aumentar devido ao aumento da taxa de coalescência, Jahanzad *et al.* (2005), ocasionado pelo acréscimo da frequência de choque entre as partículas.

Tanaka (1985) mediu a variação do diâmetro das gotas nas vizinhanças do impelidor e outras regiões de um tanque agitado equipado com chicanas. O sistema utilizado consistiu de água como meio contínuo, e uma mistura de 4,6:1 de benzeno e tetracloreto de carbono, contendo 0,005% (em peso) de cloreto de sebacil, compondo uma fração volumétrica da fase dispersa de 10%. O sistema foi submetido à agitação e após 10 a 20 minutos um equipamento de transmissão de luz indicou que o estado estacionário havia sido alcançado. Para as medidas transientes, a agitação foi repentinamente interrompida e amostras da suspensão retiradas em vários pontos do reator. As análises de distribuição de tamanho mostraram que estes são maiores na região de circulação do que na região do impelidor, sendo que esta diferença cresce com a frequência de agitação, enquanto os tamanhos decrescem. Isso ocorre porque em condições turbulentas as gotas são quebradas na região do impelidor, e na região de recirculação sofrem coalescência, retornando, então, para a região do impelidor. A uma distância de aproximadamente 1/6 do diâmetro do impelidor, o quebraamento virtualmente não existe. A existência de uma zona de quebraamento e outra de coalescência indicam que o sistema estudado não pode ser considerado homogêneo, no que diz respeito à agitação. O autor modelou o sistema dividindo o tanque em duas regiões: impelidor e circulação, como detalhado na Figura 2.7, obtendo uma boa

aproximação com os dados experimentais.



**Figura 2.7: Sistema estudado por TANAKA (1985) separando o tanque agitado.**

Chatzi *et al.* (1991,a) utilizaram técnicas de difração a laser para obter a distribuição de tamanho transiente de sistemas dispersos em tanques agitados. A difração a laser permite obter a distribuição *on-line* em medidas rápidas com o mínimo de instrumentação e menores erros comparando-se à técnica fotográfica. Neste estudo, o sistema consistia em 1% de estireno em água e estabilizado com 0,1 g/l de PVA. Em pouco tempo o sistema apresentou características bimodais. Acréscimos na frequência de agitação reduziram o tamanho das gotas sem afetar o formato da distribuição. Essa redução é consequência do fenômeno de quebramento que está associado à frequência de agitação, ou seja, com o aumento da frequência o tamanho das partículas torna-se menor, pois é favorecido pelo quebramento. Entretanto, os autores concluíram que à medida que a frequência de agitação diminui a contribuição da coalescência imediata também é reduzida. A explicação para esse fenômeno deve-se a velocidade de aproximação de duas gotas em rota de colisão que excedem um valor crítico, característico em situações de alta frequência de agitação e por isso a coalescência imediata é favorecida.

Chatzi e Kiparissides (1994) estudaram a dependência da distribuição do tamanho de partículas em função da agitação. O sistema utilizado consistiu em cloreto de n-butila disperso em água, com fração volumétrica da fase dispersa de

0,5, estabilizado com diferentes tipos de PVA e diferentes condições de agitação. Os experimentos consistiram em testar diferentes frequências de agitação, com concentração de agente estabilizante constante, para avaliar sua influência sobre a DTP. As análises dos resultados experimentais permitiram concluir que acréscimos na frequência de agitação favorecem a formação de pequenas gotas e estreitamento da curva de distribuição, além do surgimento de bimodalidades. Como o quebramento das gotas não ocorre em uma única etapa, as gotas se quebram aos poucos em pequenos pedaços devido à turbulência (erosão da gota) causando o fenômeno da bimodalidade.

Segundo Zerfa e Brooks (1996.a,b), as gotas de uma dispersão líquido-líquido não são uniformes, pois assume-se que há um diâmetro máximo,  $d_{\text{máx}}$ , onde acima dele não existem gotas estáveis (fenômeno de quebramento é a etapa controladora) e um diâmetro mínimo,  $d_{\text{min}}$ , onde abaixo dele também não há gotas estáveis (fenômeno de coalescência é a etapa controladora). O sistema utilizado nos experimentos consistiu em cloreto de vinila como fase dispersa, água destilada como fase contínua e PVA como agente estabilizante. Foram utilizadas diferentes concentrações de fração volumétrica da fase dispersa e diferentes condições de agitação. Os resultados experimentais mostraram que um aumento na fração volumétrica da fase dispersa leva a um espalhamento da curva de distribuição, pois a probabilidade de ocorrer colisão entre as gotas aumenta. Em elevadas frequências de agitação, o crescimento das gotas é menos pronunciado, aumentando a região de quebramento e diminuindo a região de coalescência. Dessa forma, em baixas frequências de agitação e aumentando a fração volumétrica da fase dispersa, a distribuição dos tamanhos muda de monomodal para bimodal enquanto que para altas frequências de agitação, a distribuição é monomodal. Esse fenômeno também foi observado por Sovová e Procházka (1981) e por Chatzi e Kiparissides (1994).

Lazrak *et al.* (1998) estudaram a evolução do diâmetro médio da fase dispersa durante a polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA). Dessa forma, a influência da frequência de agitação, fração volumétrica da fase dispersa, concentração de iniciador e a concentração e natureza do agente estabilizante sobre diâmetro médio de Sauter foi determinado. A fase dispersa

utilizada foi o MMA, como fase contínua a água destilada e como agente estabilizante o PVA. A influência da frequência de agitação foi avaliada com um sistema sem reação química, isto é, sem a presença do iniciador. O diâmetro médio de Sauter foi acompanhado para diferentes frequências de agitação variando entre 250 e 500 rpm. A fração volumétrica foi fixada em 0,1 e a temperatura dos testes em 70°C. Nesses experimentos, a concentração de PVA com grau de hidrólise de 88% foi mantida constante em 0,5 g/l. Os resultados obtidos mostraram que o diâmetro médio diminui com o aumento da frequência de agitação devido ao aumento da tensão de cisalhamento que faz com que a taxa de quebraamento seja predominante.

Jahanzad *et al.* (2005) estudaram a influência da concentração do agente estabilizante e iniciador, fração volumétrica do monômero, temperatura de reação e frequência de agitação sobre os intervalos da polimerização em suspensão do metacrilato de metila. Com três diferentes frequências de agitação, os resultados experimentais mostraram que a frequência de agitação não tem efeito significativo na taxa de polimerização. Entretanto, o tamanho das gotas foi significativamente afetado, pois a taxa de quebraamento é função da frequência de agitação. Em baixas frequências, o tamanho das gotas é maior devido à diminuição da taxa de quebraamento. Com seu aumento, o crescimento das gotas é menos pronunciado, pois essa afeta a dispersão aumentando o volume da região de quebraamento e, conseqüentemente, diminuindo a região de coalescência.

### **2.4.3 Efeito da concentração do iniciador e temperatura**

O uso de iniciadores químicos para a polimerização via radicais livres tem sido extensivamente documentado, onde se destacam os trabalhos de: Prisyazhnyuk e Ivanchev (1970), O'driscoll e Bevington (1985), Villalobos *et al.* (1993), Yoon e Choi (1992), Munzer e Trommsdorff (1977), Cavin *et al.* (2000) e Arioli (2004).

Existem diversas maneiras de se iniciar uma reação de polimerização. No

caso da polimerização do estireno, a técnica mais popular é a utilização de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos e azo-compostos que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos, ODIAN (1991). Desses radicais, nem todos iniciam uma cadeia, pois numerosas reações paralelas podem ocorrer antes que isso aconteça, BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), ODIAN (1991).

A concentração do iniciador e da temperatura reacional tem grande influência na massa molar e distribuição do tamanho de partículas do polímero. Adequar esses parâmetros é fundamental, pois essas propriedades podem prejudicar a qualidade do produto final.

Lazrak *et al.* (1998) avaliaram a evolução do tamanho da partícula da polimerização em suspensão do metacrilato de metila. Dois dos experimentos consistiram em avaliar a influência da concentração do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) e da temperatura na DTP. A fase dispersa utilizada foi o metacrilato de metila (MMA), água destilada como fase contínua e como agente estabilizante o PVA com grau de hidrólise de 88%. O diâmetro médio de Sauter foi acompanhado para diferentes concentrações de iniciador: 0,3%, 0,5% e 0,8% (em relação à fase dispersa). A fração volumétrica foi fixada em 0,3, frequência de agitação em 400 rpm e a temperatura dos testes em 70°C. Nesses experimentos, a concentração de PVA foi mantida constante em 1,0 g/l. Os resultados obtidos mostraram que o diâmetro médio diminui com o aumento da concentração de iniciador devido ao aumento na taxa de polimerização. Dessa forma, a diferença entre o diâmetro no início da reação e no final é mínima, pois a taxa de polimerização é elevada, consequência da elevada concentração de iniciador. Assim, o PIP é alcançado mais cedo, pois o efeito gel é antecipado devido à auto-aceleração da reação. Em relação à temperatura os testes mantiveram os parâmetros conforme descrito, porém a concentração de iniciador foi mantida constante em 0,5% em relação ao monômero. A três temperaturas testadas foram: 60°C, 70°C e 80°C. Os autores concluíram que o diâmetro médio das partículas aumenta com o aumento desse parâmetro, pois acontece a auto-aceleração da reação e a coalescência é pronunciada. Além disso, o tempo que a partícula levou para atingir o ponto de identificação foi menor quando a temperatura aumentou. Nesse caso, para um

melhor controle do tamanho médio seria necessário adicionar ao sistema uma concentração maior de agente estabilizante. Com base nesse resultado, se a concentração do agente estabilizante for baixa, o tamanho final das partículas também dependerá das condições operacionais e da taxa de reação.

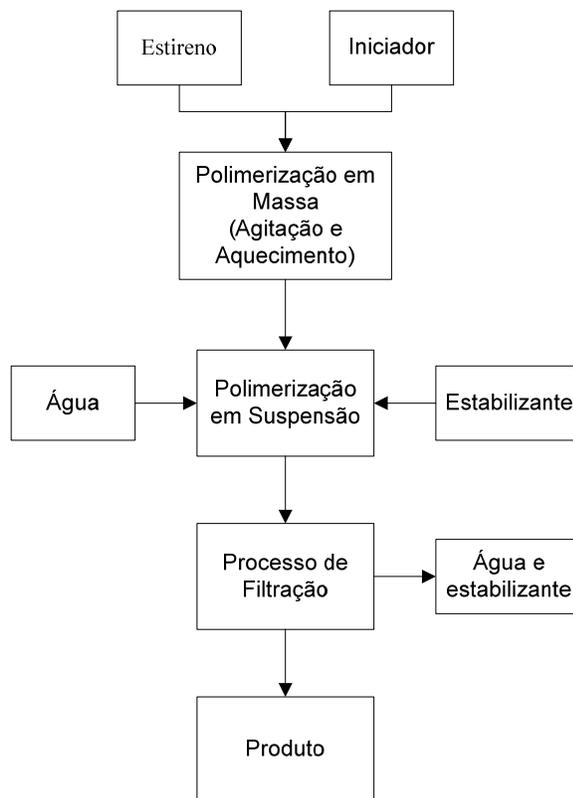
Jahanzad *et al.* (2005) estudaram a evolução do tamanho das partículas e a sua distribuição durante a polimerização em suspensão. Foram identificados quatro intervalos durante a evolução do tamanho das partículas: período de transição (taxa de quebraamento é predominante frente à coalescência), estado quasi-estacionário (taxas praticamente constantes), período de crescimento (a taxa de coalescência é predominante frente ao quebraamento) e ponto de identificação da partícula (não existe nenhuma das taxas). A fase dispersa utilizada foi o MMA, água destilada como fase contínua e como agente estabilizante o PVA com grau de hidrólise de 88% e massa molar de 146.000 g/mol. Foram testadas três concentrações do iniciador peróxido de lauroíla (LPO): 0,25%, 1,0% e 4,0% em relação ao monômero. Os experimentos foram conduzidos em temperatura de 70°C, com frequência de agitação de 500 rpm e fração volumétrica da fase dispersa em 0,2. Os resultados obtidos mostraram que com o aumento na concentração de LPO a taxa de polimerização aumenta e as cadeias poliméricas produzidas possuem menor tamanho (menor massa molar). Entretanto, para baixas concentrações, a taxa de polimerização é mais lenta e as gotas colidem mais até atingir o PIP e por isso o tamanho médio das partículas de polímero é maior. Em relação à temperatura reacional, os testes foram conduzidos com a frequência de agitação mantida em 300 rpm e fração volumétrica da fase dispersa em 0,2. Foram testadas quatro temperaturas: 50°C, 60°C, 70°C e 80°C. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura, pois a taxa de polimerização é maior, contribuindo com o aumento na viscosidade reacional e para que o mecanismo de coalescência seja pronunciado. A auto-aceleração da reação conduz à uma taxa de coalescência superior ao quebraamento, o que favorece a formação de partículas com maior tamanho. Além disso, a massa molar do polímero é significativamente reduzida em temperaturas elevadas, pois a decomposição do BPO acontece mais rápido.

Dentre os parâmetros que influenciam na DTP aqui apresentados, será

avaliada a concentração de agente estabilizante hidrossolúvel: PVP K-90.

## 2.5 POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO

O processo de polimerização em semi-suspensão é um processo modificado a partir da polimerização em suspensão, onde o primeiro estágio é substituído por uma polimerização em massa, eliminando os problemas associados à transferência de massa no estágio inicial da polimerização em suspensão. Na primeira etapa, a pré-polimerização é conduzida apenas na presença do monômero, iniciador e dos aditivos que possam ser necessários. Assim, a fase orgânica é submetida a uma temperatura pré-estabelecida até atingir a conversão desejada. Na segunda etapa, a fase orgânica é suspensa em meio aquoso contendo agentes estabilizantes adequados, sob agitação vigorosa e a polimerização prossegue até que o produto final seja obtido. O tipo de dispersão, a viscosidade, e a concentração de polímero preparada na primeira fase são fatores importantes no controle da transferência de massa inter e intra-partículas durante a segunda fase, MAHABADI e WRIGHT (1996). Na Figura 2.8 encontra-se o fluxograma da polimerização em semi-suspensão.



**Figura 2.8: Polimerização em semi-suspensão.**

O período de pré-polimerização em massa está relacionado com a conversão do monômero que, por sua vez, apresenta relação direta com a viscosidade do meio reacional. Em outras palavras, quanto maior o tempo de pré-polimerização, maior a conversão do monômero e, conseqüentemente, maior a viscosidade do meio disperso. A pré-polimerização permite reduzir o tempo em que as partículas estariam sujeitas ao quebramento, pois as forças viscosas das gotas de monômero-polímero se opõem as forças de quebramento turbulento.

Dessa forma, a semi-suspensão possui a vantagem de produzir o polímero com baixa dispersão na distribuição de tamanho das partículas (DTP). A baixa dispersão obtida está relacionada ao aumento da viscosidade da fase dispersa que favorece a estabilidade pelo aumento da rigidez da superfície das gotas/partículas em contato com a água, VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) e DOWDING e VINCENT (2000). Entretanto, quando a viscosidade atinge um valor muito elevado não é possível promover sua dispersão no meio aquoso.

### 2.5.1 Característica da polimerização em semi-suspensão

Os processos de polimerização em suspensão e semi-suspensão podem ser divididos em duas regiões, como mostra a Figura 2.9. A primeira região compreende desde o início da reação, com conversão:  $X_0$ , até a obter a partícula rígida com conversão:  $X_R$ . Nesse período há transferência de massa inter e intra-partículas. A segunda região ocorre após o enrijecimento do polímero e segue até atingir a conversão completa. Nessa região não existe transferência de massa, pois a conversão está acima da conversão de enrijecimento do polímero  $X_R$ .

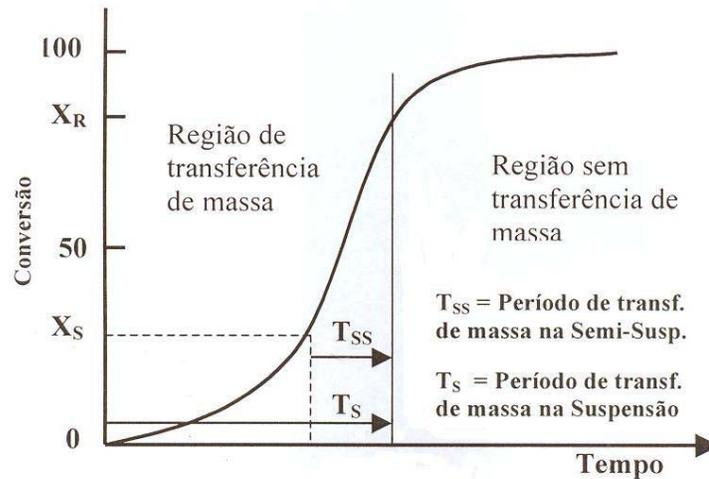


Figura 2.9: Regiões da polimerização em suspensão e semi-suspensão.

Na região onde existe transferência de massa, a conversão e a viscosidade são relativamente baixas, o que permite a transferência de massa entre as gotas. Com o aumento na conversão e na viscosidade, há um decréscimo na taxa de transferência de massa. Na conversão  $X_R$  as gotas estão sólidas e a transferência de massa aproxima-se do zero.

Na polimerização em semi-suspensão a fase orgânica é adicionada na fase contínua com uma determinada conversão, que varia de acordo com o tempo de pré-polimerização. Assim, a conversão na polimerização em semi-suspensão inicia em  $X_S$  (conversão estabelecida), conforme Figura 2.9.

Conclui-se por meio da Figura 2.9 que o tempo em que as gotas estariam na região de transferência de massa para a semi-suspensão ( $T_{SS}$ ) é menor que o tempo da polimerização em suspensão ( $T_S$ ). A conversão  $X_R$  é a mesma para os dois tipos de polimerização e o  $T_{SS}$  dependerá somente da conversão  $X_S$ . Quanto maior a conversão da fase orgânica,  $X_S$ , ao formar-se a suspensão, maior a viscosidade e menor será o tempo que elas ficarão expostas à transferência de massa se comparado à suspensão ( $T_{SS} \ll T_{SP}$ ).

Mahabadi e Wright (1996) estudaram a polimerização em semi-suspensão utilizando diferentes monômeros como fase dispersa: metacrilato de metila, estireno, estireno/butil acrilato, estireno/ácido nítrico e estireno/ácido metacrílico e água destilada como fase. A polimerização em suspensão, segunda etapa, foi mantida entre 600 e 1500 rpm, exceto para o sistema contendo estireno como fase dispersa. Os resultados obtidos mostraram uma baixa dispersão na DTP, independente do tamanho médio da partícula, que ficou entre 0,2  $\mu\text{m}$  e 700  $\mu\text{m}$ .

Neves *et al.* (1999) realizaram reações em semi-suspensão como alternativa para a redução na dispersão e da DTP do poliestireno expansível (EPS). Os experimentos consistiram em variar o tempo de reação em massa, para verificar a influência sobre o tamanho e a dispersão de tamanho das partículas de EPS. As reações foram realizadas utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador, fosfato tricálcico (TCP) como agente estabilizante e dodecilbenzeno sulfonado de sódio (DBSS) como tensoativo. Os resultados obtidos mostraram que quanto maior tempo da pré-polimerização em massa, menor era a dispersão obtida e o tamanho das partículas se deslocava para uma faixa de diâmetros maiores.

Machado (2000) realizou reações em semi-suspensão utilizando estireno como fase dispersa e água destilada como fase contínua. O TCP foi utilizado como agente estabilizante e DBSS como agente tensoativo. Os resultados mostraram que o estado inicial da fase dispersa é fundamental para a evolução da curva de distribuição de tamanhos. Além disso, o desvio padrão diminui em função do aumento no tempo de pré-polimerização, o que aumenta o diâmetro médio das partículas.

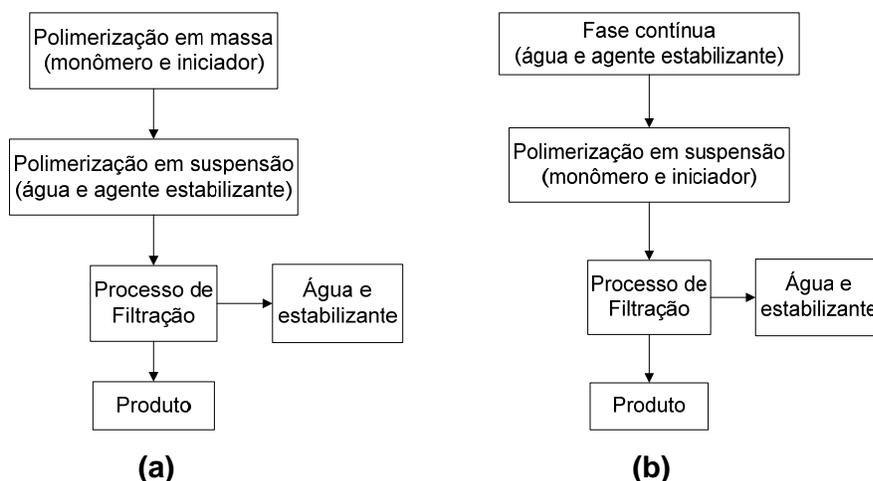
Schlischtig (2003) também realizou reações de polimerização em semi-suspensão, onde o monômero estireno foi carregado no reator, sob agitação e aquecimento. Quando a temperatura interna do sistema atingiu 90°C o iniciador BPO foi adicionado, dando início à etapa de reação em massa. Em um béquer, a água destilada e o agente estabilizante, PVP K-90 foram aquecidos a 90°C e, quando terminou o período da primeira etapa, a suspensão foi estabelecida pela adição da fase contínua ao reator. O tempo total de reação, etapa em massa mais etapa em suspensão, foi de 6 horas. Os resultados desse conjunto de experimentos mostrou ter o mesmo comportamento que o descrito por NEVES *et al.* (1999) e MACHADO *et al.* (2000).

Jahanzad *et al.* (2008) realizaram reações de polimerização em semi-suspensão utilizando MMA como monômero, PVA 88% (Mw 85.000 g/l – 146.000 g/l) como agente estabilizante, peróxido de lauroíla (LPO) como iniciador e água destilada como fase contínua. Na primeira etapa, a fase orgânica foi aquecida até a temperatura de reação, 70°C, e adicionada com cuidado sob a água que já estava no reator. No final da adição, foi possível observar as duas fases separadas, com o monômero na parte superior e a água, mais densa, na parte inferior do sistema. Assim, o impelidor foi submerso somente na fase orgânica e com frequência de agitação baixa (50 rpm) para evitar a dispersão. Dessa forma, a polimerização em suspensão iniciava quando o impelidor era movido para a fase contínua, com frequência de agitação de 500 rpm, para dispersar o monômero. Os tempos de pré-polimerização testados foram de: 0 minuto, 5 minutos, 10 minutos e 25 minutos. Os resultados obtidos mostraram que com o aumento no tempo de pré-polimerização em massa a taxa de quebramento diminui, favorecendo a formação de partículas com diâmetro maior. Isso pode ser explicado, pois o PVA não é absorvido instantaneamente pela fase aquosa, além de ser dependente do processo. No início da reação, as gotas não são totalmente protegidas contra a coalescência. Esse efeito, associado à redução da taxa de quebramento durante a polimerização, favorece o aumento no tamanho das partículas.

Neste trabalho foram realizadas reações em semi-suspensão avaliando duas formas diferentes de conduzi-las: semi-suspensão *ex situ* e *in situ*.

As primeiras reações, chamadas de polimerização em semi-suspensão *ex situ*, consistiram em realizar a pré-polimerização da fase orgânica fora do reator e após um determinado tempo, com a conversão desejada, a mesma era adicionada na fase contínua na mesma temperatura reacional. Assim, a reação prosseguiu como suspensão convencional até a partícula alcançar o ponto de identificação da partícula. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 2.10(a).

A segunda forma de reações, polimerização em semi-suspensão *in situ*, consistiu em realizar a pré-polimerização da fase orgânica no reator e após o tempo definido, a fase contínua foi adicionada sobre a fase orgânica na temperatura reacional, prosseguindo como uma suspensão convencional. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 2.10(b).



**Figura 2.10: Polimerização em semi-suspensão (a) *ex situ* e (b) *in situ*.**

Para os dois tipos de polimerização em semi-suspensão foram testados três diferentes concentrações de agente estabilizante (0,5 g/l; 1,0 g/l e 2,0 g/l) e cinco tempos diferentes de pré-polimerização (0 minuto, 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos e 60 minutos).

## 2.6 CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO VIA RADICIAS LIVRES

A cinética de polimerização tem um papel fundamental na evolução do tamanho e distribuição do tamanho de partículas na polimerização em suspensão. A viscosidade das gotas e sua variação com o tempo é reflexo da conversão, JAHANZAD *et al.*(2005).

Na polimerização em suspensão, para descrever a DTP em um modelo matemático considerado realístico é necessário conter os fenômenos de quebramento e coalescência e sua dependência com a cinética química, MACHADO (2000).

O comportamento cinético da polimerização em suspensão é muito semelhante ao da polimerização em massa. Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre as reações de polimerização em suspensão essa hipótese é bastante aceita. Cada gota de monômero em suspensão é considerada como sendo um mini-reator em massa e o comportamento global do reator é o somatório do comportamento de cada gota, BILLMEYER (1984), MANO (1985), BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), TAKAMATASU *et al.*(1988), KIM e CHOI (1989), KALFAS e RAY (1993), MACHADO e BOLZAN (1998), DOWDING e VINCENT (2000). Assim, essa hipótese admite implicitamente que o tamanho de partícula, tipo e concentração de estabilizante não devem influenciar a cinética da reação, no caso de homopolimerizações.

O poliestireno sintetizado neste trabalho foi obtido através da polimerização em semi-suspensão em pérola por crescimento em cadeias. A polimerização por crescimento em cadeias apresenta três etapas reacionais, que possuem velocidades e mecanismos diferentes: iniciação, propagação e a terminação. Para o processo de polimerização do estireno admite-se que:

- a) todas as reações são elementares e irreversíveis;

- b) a iniciação térmica é desprezível para reações que ocorram abaixo de 100°C;
- c) as constantes cinéticas são independentes do tamanho das cadeias.

A seguir, será descrita as três etapas reacionais da polimerização do estireno por crescimento de cadeias.

### 2.6.1 Iniciação

A iniciação é composta por duas etapas. A primeira etapa é conhecida como iniciação química sendo responsável pela formação dos radicais livres e pela formação da cadeia polimérica primária. Os radicais livres provenientes da decomposição térmica do iniciador presente no meio reacional reagem com as moléculas de monômero formando a cadeia polimérica primária. A segunda etapa é chamada de iniciação térmica, mas não será considerada no modelo fenomenológico deste trabalho, pois as reações ocorrem abaixo de 100°C. Os iniciadores mais utilizados são os peróxidos e os azo-compostos. Neste trabalho, o iniciador utilizado foi o peróxido de benzoíla (BPO).

Devido às grandes quantidades de reações paralelas que acontecem no meio reacional, nem todos os radicais livres provenientes do iniciador irão iniciar uma cadeia polimérica, BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), ODIAN (1991).

Portanto, costuma-se associar um fator de eficiência ( $f$ ), conhecido também como fator de efetividade, para a reação de decomposição do iniciador que pode variar entre 0 e 1. Desta forma, apenas  $2fR$  radicais participam efetivamente na formação de cadeias poliméricas. O fator de efetividade está associado ao efeito gaiola que será visto na seção 2.7, item 2.7.2.

A reação de decomposição do iniciador e a formação da cadeia polimérica primária estão respectivamente nas equações (2.6) e (2.7):

### Iniciação Química



### 2.6.2 Propagação

A etapa de propagação consiste na formação de uma nova cadeia polimérica ativa e é a fase onde acontece o crescimento do polímero. A reação ocorre entre a cadeia polimérica primária ativa, obtida na iniciação, com o monômero para a formação de uma nova cadeia intermediária ativa, conforme Equação (2.8):



Dessa forma, a cada nova etapa de reação uma nova molécula de monômero é adicionada ao radical formado na etapa anterior. Assim, as macromoléculas formadas possuem taxas de reação diferentes devido às diferenças no comprimento de cadeias. Entretanto, todas as taxas convergem a um mesmo valor de  $k_p$ . Essa hipótese é conhecida como Hipótese de Cadeia Longa (LCH) e admite que todas as cadeias apresentem a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas, BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), ODIAN (1991).

Além disso, as concentrações de macromoléculas ativas ( $P_n \cdot$ ) aumentam inicialmente, mas quase que instantaneamente atingem um valor constante (estado estacionário):  $(dP \cdot / dt = 0)$ . Portanto, as taxas de iniciação e terminação são consideradas iguais. Essa hipótese é chamada de Hipótese do Estado Quasi-Estacionário (QSSA), ODIAN (1991).

### 2.6.3 Terminação

A etapa de terminação é responsável pela desativação de uma molécula em crescimento para a formação de um produto estável. As reações de terminação pode ser por combinação, desproporcionamento e/ou transferência de cadeia ao monômero. Neste trabalho será considerada apenas a terminação por combinação, por ser o predominante na polimerização do estireno, Equação (2.9).

Por combinação:



Onde:

I: representa a molécula do iniciador;

R·: radical ativo que inicia a reação;

M: representa a molécula do monômero;

$P_1 \cdot, P_n \cdot, P_{n+1} \cdot, P_m \cdot$ : representam a cadeia polimérica ativa de tamanho 1, n, n+1 e m;

$D_{n+m}$ : representam as cadeias poliméricas “mortas”, ou seja, cadeias desativadas de tamanho n+m.

$k_d, k_{iq}, k_p, k_{tc}$ : são as constantes cinéticas das reações.

Na seção 2.7 serão apresentados os principais fenômenos cinéticos que podem ocorrer na polimerização por crescimento de cadeias do estireno. Esses fenômenos precisam ser considerados no modelo fenomenológico devido às limitações que causam às espécies químicas.

## 2.7 FENÔMENOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO POR CRESCIMENTO DE CADEIA

### 2.7.1 Efeito Gel (*Gel Effect*)

O efeito gel ocorre devido à diminuição da mobilidade das cadeias ativas provocando uma redução na taxa de terminação. Essa redução leva ao aumento da taxa de polimerização o que eleva ainda mais a viscosidade da suspensão. Esse efeito também é descrito na literatura como Efeito Tromsdorff ou Norrish-Smith, CHIU *et al.* (1983), BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), ODIAN (1991). A autoaceleração da reação pode ser identificada graficamente por meio da conversão ao longo do tempo reacional.

O efeito gel afeta as propriedades finais do polímero produzido, comprometendo, por exemplo, sua distribuição de massas molares. A presença do efeito gel introduz não-linearidades relevantes no modelo de polimerização via radicais livres, KALFAS *et al.* (1993), KIPARISSIDES (1996). Essas não linearidades, segundo Crowley e Choi (1996), são acentuadas quando o aumento da viscosidade provoca a diminuição do coeficiente de transferência de calor entre a parede do reator e o fluido que passa pela camisa do mesmo. Quando isso ocorre, a temperatura reacional pode aumentar rapidamente resultando em um descontrole térmico da reação.

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

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

Na literatura existem inúmeras expressões que descrevem o efeito gel, entretanto a mais utilizada é dada pela Equação (2.10), HUI e HAMIELEC (1972), TAKAMATASU *et al* (1988), KIM e CHOI (1988), KALFAS *et al.* (1993), MACHADO e BOLZAN (1998).

$$k_{tc} = k_{tc_0} \cdot \exp\left[-2\left(A_1x + A_2x^2 + A_3x^3\right)\right] \quad (2.10)$$

Essa expressão é válida quando a conversão encontra-se entre 30% e 60%. As expressões  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são dadas pelas Equações (2.11), (2.12) e (2.13):

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \cdot 10^{-3}T \quad (2.11)$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \cdot 10^{-2}T \quad (2.12)$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \cdot 10^{-3}T \quad (2.13)$$

Onde:

x: conversão do monômero;

T: temperatura, em K.

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

Nas reações de polimerização, o efeito gaiola está diretamente relacionado à eficiência do iniciador. Na comparação da quantidade de iniciador que se

decompõe durante a reação frente àquela que efetivamente deu início à formação das cadeias poliméricas, observa-se que nem todos os radicais liberados, passíveis de reagirem, iniciam a formação de uma cadeia. Isso ocorre pela existência de reações paralelas no sistema, antes mesmo da formação da cadeia polimérica. Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência,  $f$ , que pode variar no transcorrer da reação, BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983).

Na iniciação química, o iniciador se decompõe em dois radicais ativos ou mais. Esses radicais antes de difundirem separadamente ficam presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas de polímero que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador que os originou ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si formando uma espécie estável incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, os radicais primários podem reagir com moléculas de monômero ou simplesmente se difundirem para fora da gaiola. Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero, iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou reagir com um radical primário, também desativando ambos.

Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica, é muito maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que o desativem, pois a quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer espécie é maior. Caso a concentração de monômero no sistema seja baixa, o fator de eficiência também será baixo. Aumentando-se a concentração de monômero, o fator de eficiência aumenta até um valor constante e menor que 1,0. O fator de eficiência ainda depende da concentração do solvente do meio, pois existe a competição entre as moléculas de monômero e solvente em reagir com o radical formado, BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983), ODIAN (1991).

### 2.7.3 Efeito Vítreo (*Glass Effect*)

O efeito vítreo é pronunciável em polimerizações onde a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ). A consequência desse fenômeno é o “congelamento” do meio reacional.

Com o aumento da conversão, observa-se uma elevação da temperatura de transição vítrea da mistura polímero/monômero e dependendo do sistema poderá existir uma conversão crítica na qual a  $T_g$  torna-se igual à temperatura de polimerização, KIPARISSIDES (1996). Assim, a taxa de propagação cai drasticamente devido ao emaranhamento das cadeias de matriz polimérica que cessam a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero. Dessa forma, as cadeias ainda ativas terminam por difusão reacional, também chamada de terminação residual, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação, MARTEN e HAMIELEC (1982), HUANG e LEE (1989), TEFERA *et al.*(1997.b), GHOSH *et al.*(1998).

No modelo fenomenológico não será considerado o efeito vítreo, pois na polimerização em suspensão do estireno esse fenômeno é desprezível quando comparado ao efeito gel e gaiola.

## 2.8 MODELAGEM MATEMÁTICA

Esta seção apresenta o modelo matemático para a polimerização do estireno via radicais livres. A modelagem empregada, detalhada nos trabalhos de Hui e Hamielec (1972), Machado e Bolzan (1998), Cancelier (2004) e Arioli (2004) leva em consideração as variáveis que podem ter influência no comportamento cinético da reação de polimerização em suspensão via radicais livres operando em um reator em regime de batelada.

A partir do conhecimento do mecanismo cinético do sistema reacional tem-se a possibilidade de estabelecer as condições ótimas da reação e, mais especificamente, neste trabalho, aplicar esse modelo para a obtenção de um produto final com a conversão e a DTP desejados.

### **2.8.1 Modelagem matemática para a polimerização do estireno via radicais livres**

A utilização de modelos matemáticos, associados ao uso de computadores, tem se consolidado como uma ferramenta indispensável na simulação, otimização e controle de processos. Modelos realísticos, incorporando as principais etapas de um processo, podem ser utilizados para treinamento de técnicos e engenheiros de plantas inteiras, sem a necessidade de realização de experimentos que demandam mão-de-obra e recursos, MACHADO (2000).

Com o uso de computadores nos processos industriais é possível obter medidas em pequenos tempos de amostragem como: temperatura, vazão, pressão e medida de concentração. Porém, importantes variáveis relacionadas à qualidade e produtividade (massa molar, composição do polímero e DTP) normalmente só podem ser medidas fora de linha, pois os resultados serão obtidos após horas ou até mesmo dias depois da amostragem, MACGREGOR *et al.*(1994).

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

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

Na literatura podem ser encontrados relatos de implementações experimentais, embora sejam raros. Na modelagem para a descrição do polímero o sucesso é limitado, pois geralmente não é possível obter partículas com morfologia controlada. A dificuldade de obter partículas com morfologia controlada deve-se à inexistência de uma teoria definitiva que permita a correta descrição da morfologia e de sua dependência do meio e das condições experimentais.

Sistemas de polimerização em suspensão oferecem uma dificuldade adicional na determinação das taxas de quebraamento e coalescência devido ao grande crescimento da viscosidade com a conversão do monômero.

Entretanto, para modelar o desenvolvimento da DTP ou propriedades relacionadas a ela, o uso de balanços de massa e energia é inadequado. Assim, o balanço populacional deve ser empregado, por ser a única forma de se conseguir relacionar o desenvolvimento da DTP com o tamanho, a idade das partículas e o número de radicais por partícula, pois estas variáveis não são funções apenas do tempo e do espaço. Mesmo assim, quando o tempo de nascimento da partícula é utilizado como parâmetro, encontra-se muita dificuldade no tratamento do mecanismo de coalescência. Por isso, nos trabalhos onde se utiliza o tempo de nascimento como variável independente, considera-se que as partículas estão perfeitamente estabilizadas, não ocorrendo coalescência entre elas. No item 2.8.2 será descrito o balanço populacional empregado.

Antes de apresentar o modelo aplicado neste estudo e as considerações assumidas, faz-se necessário mencionar alguns trabalhos acerca de estudos cinéticos em sistemas de polimerização e que fizeram uso da modelagem matemática.

Mikos *et al.* (1986) desenvolveram um modelo matemático para prever a DTP ao longo da reação em batelada de polimerização em suspensão usando um modelo de balanço populacional em que se considera a cinética de quebraamento das partículas. Os autores não compararam os resultados com dados experimentais. Além disso, não foi considerada a cinética de quebraamento entre as partículas e os efeitos reológicos.

Erbay *et al.* (1992) realizaram a polimerização do estireno em um reator de 20 litros, encamisado, usando como agente estabilizante o fosfato tricálcico (TCP), como tensoativo o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBSS) e como iniciadores o peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido de dicumila. Utilizando uma regressão, o objetivo era obter dois modelos, um que correlacionasse o tamanho de partículas e o outro a distribuição de tamanho, ambos em relação à frequência de agitação, diâmetro do impelidor, concentração dos agentes estabilizantes e o tempo do ciclo (etapa inicial onde continha o monômero e uma pequena quantidade de água com agentes estabilizantes). A primeira regressão não apresentou um resultado satisfatório na modelagem do tamanho de partículas e tiveram que encontrar uma nova função de aproximação. O novo modelo de regressão foi obtido através de uma curva logarítmica, sem a combinação de parâmetros, fornecendo resultados mais condizentes com os dados experimentais. A razão entre o diâmetro do impelidor (em centímetros) e a velocidade de agitação (em rotações por minuto) apresentou ser um bom parâmetro para prevenção de falhas na suspensão.

Kiparissides *et al.* (1994) apresentaram um modelo matemático que descreve quantitativamente a evolução da curva de distribuição de tamanho das partículas primárias durante a polimerização em suspensão do cloreto de vinila. No caso dessa polimerização específica, ocorre uma polimerização em meio precipitante dentro de cada gota da suspensão, onde as cadeias poliméricas formadas nas gotas de monômero se agregam umas às outras. Devido à instabilidade destes agregados, eles rapidamente formam uma partícula primária. Entretanto, só foi estudado o micro-domínio e, portanto, só foi considerada a coalescência destas partículas primárias. O modelo desenvolvido utilizou um fator para expressar os efeitos do grau de agitação no reator na taxa de coalescência das partículas primárias.

Machado (1996) desenvolveu e validou experimentalmente um modelo matemático com a finalidade de definir previamente a qualidade do produto final de uma reação de polimerização operando em regime batelada. O modelo desenvolvido foi aplicado na otimização e controle do processo de polimerização em suspensão do estireno, para a determinação das condições ótimas de operação

do reator. Os experimentos conduzidos apresentaram concordância com as condições pré-definidas, mostrando-se bastante próximos dessas.

Segundo Brooks (1990), os reatores aplicados em sistemas de polimerização possuem características incomuns aos reatores aplicados nas mais diversas áreas, principalmente pelo fato da massa reacional ter grandes alterações em suas propriedades físicas durante a reação. Essa alteração de propriedades afeta diretamente a cinética da reação, abordagem já tratada nas seções anteriores, além de parâmetros de projeto de reatores, como os padrões de mistura e taxas de transferência de calor. Esses efeitos são ainda mais pronunciados quando a reação é realizada em massa e são quase que completamente evitados quando se realiza a polimerização em suspensão ou emulsão.

Santos *et al.* (1998, 2000) relataram a aplicação da técnica de espectrofotometria de infravermelho próximo (NIRS), operando em linha, para acompanhar o diâmetro médio de partículas de poliestireno obtidas em suspensão. A técnica permite o acompanhamento do tamanho médio desde os instantes iniciais de reação, até a fase final, permitindo o estudo dos efeitos da variação da concentração do agente de suspensão e da frequência de agitação ao longo da reação. Os resultados mostraram que, mesmo mantendo a agitação constante e monitorando o diâmetro médio, a distribuição de tamanho nem sempre apresenta o comportamento desejado, sendo necessário atuar no processo, manipulando a concentração do agente de suspensão e/ou a frequência de agitação.

Machado (2000) realizou um estudo sobre as influências dos agentes estabilizantes mais utilizados em reações de polimerização em suspensão do estireno na DTP. Adicionalmente, realizou reações de polimerização em semi-suspensão com diferentes períodos de pré-polimerização. Para descrever a DTP propôs um modelo matemático baseado num balanço populacional. O modelo foi validado em reações de polimerização em suspensão e em semi-suspensão, mostrando boa concordância com os dados experimentais.

Schlischtig (2003) realizou um estudo da influência da adição do EPS no processo de polimerização em suspensão do estireno, cinética e peso molecular do

polímero, bem como a variação da frequência de agitação e da concentração do agente estabilizante sobre a DTP. Para prever o diâmetro médio das partículas foi proposto um modelo empírico. O modelo foi validado para diferentes parâmetros, mostrando boa concordância com os dados experimentais.

Jahanzad *et al.* (2005) realizaram a polimerização em suspensão do metacrilato de metila e elaboraram um modelo para descrever a evolução do tamanho médio das partículas e a sua distribuição durante a polimerização. Os autores identificaram quatro intervalos de evolução do tamanho das partículas durante as reações: período de transição (taxa de quebramento é predominante frente à coalescência), estado quasi-estacionário (taxas praticamente constantes), período de crescimento (a taxa de coalescência é predominante frente ao quebramento) e ponto de identificação da partícula (não existe nenhuma das taxas). Os experimentos tinham como objetivo avaliar os efeitos do agente estabilizante, fração volumétrica do monômero, temperatura de reação, frequência de agitação e a cinética de polimerização durante os quatro intervalos de evolução do tamanho das partículas. O balanço populacional desenvolvido para o sistema mostrou bons resultados e apresentou boa concordância com as análises experimentais da evolução do tamanho das partículas durante a polimerização em suspensão do metacrilato de metila.

Kotoulas e Kiparissides (2006) desenvolveram um balanço populacional para descrever a dinâmica de evolução da DTP na polimerização em suspensão do cloreto de vinila e estireno. Os experimentos foram conduzidos com fração volumétrica da fase dispersa elevada, alguns testes foram realizados com reação química e outros sem reação química. Expressões semi-empíricas e fenomenológicas foram empregadas para descrever as taxas de quebramento e coalescência das gotas de monômero, avaliando o tipo e concentração do agente estabilizante, frequência de agitação e evolução física e termodinâmica dos sistemas de polimerização. O balanço populacional proposto mostrou boa concordância com os dados experimentais para ambos os sistemas testados.

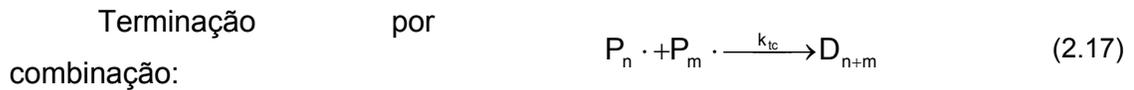
O mecanismo cinético da polimerização via radicais livres é representado por três etapas mais importantes, conforme tratado na seção 2.6 deste capítulo.

Para o presente estudo, considera-se que o meio contínuo utilizado consiste de água desmineralizada e que a reação é conduzida em um reator encamisado, operando em regime de batelada.

Algumas considerações a respeito do sistema reacional precisam ser assumidas para a realização do balanço de massa que dão origem às equações matemáticas que regem o mecanismo cinético. Para tanto, assume-se que:

- a) a mistura é perfeita;
- b) sistema isotérmico, ou seja, ausência de gradientes de temperatura;
- c) propriedades físicas constantes;
- d) propriedades térmicas constantes;
- e) todas as reações são elementares e irreversíveis;
- f) a iniciação térmica é desprezível para reações que ocorrem abaixo de 100°C;
- g) ausência de agentes de transferência de cadeia;
- h) as constantes cinéticas são independentes do tamanho das cadeias;
- i) Hipótese de Cadeia Longa (LCH);
- j) Hipótese do Estado Quasi-Estacionário (QSSA);
- k) terminação apenas por combinação.

Com as hipóteses definidas, os mecanismos cinéticos da polimerização via radicais livres são representados por três etapas Equações (2.14 a 2.17):



Com o andamento da reação há uma contração do volume reacional com conseqüente aumento da densidade. Esta variação pode ser expressa pela Equação (2.18):

$$V = V_0(1 + \epsilon x) \quad (2.18)$$

Onde:

V: volume da reação;

$V_0$ : volume inicial da fase dispersa quando a conversão é nula.

O fator de contração volumétrica ( $\epsilon$ ) é dado pela Equação (2.19):

$$\epsilon = \frac{\rho_m(T) - \rho_p(T)}{\rho_p(T)} \quad (2.19)$$

Onde:

$\rho_m(T)$ : densidade do monômero;

$\rho_p(T)$ : densidade do polímero.

A Equação (2.20) representa a conversão do monômero:

$$x = \frac{[M_0]V_0 - [M]V}{[M_0]V_0} \quad (2.20)$$

Onde:

$[M_0]$ : concentração de monômero inicialmente alimentado ao reator;

$[M]$ : concentração de monômero em um instante  $t$ , após o início da reação.

De posse dessas expressões, a variação do volume pode ser obtida derivando a Equação (2.18) e relacionando-a com a conversão do monômero, pela substituição na Equação (2.20), conforme a Equação (2.21).

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} = \frac{-\varepsilon}{[M_0] + \varepsilon[M]} \frac{d[M]}{dt} \quad (2.21)$$

Considerando as hipóteses assumidas e as equações apresentadas, faz-se o balanço de massa para cada componente presente no reator, de acordo com a Equação (2.22).

$$\text{Entra} - \text{Sai} + \text{Gerado} - \text{Consumido} = \text{Acúmulo} \quad (2.22)$$

Assim, para o iniciador tem-se a Equação (2.23):

$$\frac{1}{V} \frac{d([I]V)}{dt} = -k_d [I] \quad (2.23)$$

O balanço de massa para o monômero está representado na Equação (2.24):

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = -k_{iq}[R][M] - k_p[M][P] - k_{tm}[M][P] \quad (2.24)$$

Para os radicais livres formados tem-se a Equação (2.25):

$$\frac{1}{V} \frac{d([R]V)}{dt} = -k_{iq}[R][M] + 2fk_d[I] \quad (2.25)$$

Os balanços de massas para os polímeros ativos são dadas pelas Equações (2.26) e (2.27):

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_1]V)}{dt} = k_{iq}[R][M] - k_p[M][P_1] - k_{tm}[M]([P_1] - [P]) - (k_{tc} + k_{td})[P_1][P] \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_n]V)}{dt} = k_p[M]([P_{n-1}] - [P_n]) - k_{tm}[M][P_n] - (k_{tc} + k_{td})[P_n][P] \quad (2.27)$$

Para o polímero inativo tem-se a Equação (2.28):

$$\frac{1}{V} \frac{d([D_n]V)}{dt} = k_f[M]P_n + k_{td}[P_n][P] + \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}] \quad (2.28)$$

com  $n \geq 2$ . Para simplificar define-se a Equação (2.29):

$$[P] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (2.29)$$

Assumindo que a Hipótese do Estado Quasi-Estacionário (QSSA) é válida para a decomposição do iniciador em radicais livres, a Equação (2.30) assume a seguinte forma:

$$\frac{1}{V} \frac{d([R]V)}{dt} = -k_{iq}[R][M] + 2fk_d[I] = 0 \quad (2.30)$$

Ou seja, Equação (2.31):

$$k_{iq}[R][M] = 2fk_d[I] \quad (2.31)$$

Com as Equações (2.18) e (2.20) chega-se à relação para a concentração de monômero, dada pela Equação (2.32):

$$[M] = \frac{[M_o](1-x)}{(1+\epsilon x)} \quad (2.32)$$

Substituindo-se as equações (2.18), (2.31) e (2.32) nas Equações (2.23) a (2.38), as expressões do balanço de massa resultam nas Equações (2.33) a (2.37), para  $n \geq 2$ .

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - \frac{\epsilon[I]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.33)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1+\epsilon x}{[M_o]} [2fk_d[I] + (k_p + k_{tm})[M][P]] \quad (2.34)$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = 2fk_d[I] - (k_p + k_{tm})[M][P_1] + k_{tm}[M][P] - k_{tc}[P_1][P] - \frac{\epsilon[P_1]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.35)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_p[M]([P_{n-1}] - [P_n]) - k_{tm}[P_n][M] - k_{tc}[P_n][P] - \frac{\epsilon[P_n]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.36)$$

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_{tm}[M][P_n] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}] - \frac{\epsilon[D_n]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.37)$$

As Equações (2.19) e (2.32) a (2.37) precisam ser resolvidas para que se consiga descrever o sistema reacional. Entretanto, as Equações (2.36) e (2.37) representam um número infinito de equações diferenciais, pois  $n$  pode variar de 2 a infinito. A solução numérica desse sistema se torna impraticável nessas condições. Portanto, para reduzir a ordem do modelo matemático, faz-se uso do Método dos Momentos, aplicando-o nas distribuições dos polímeros ativos e inativos. A descrição detalhada da aplicação do método dos momentos a sistemas poliméricos

encontra-se nos trabalhos de Biesenberger e Sebastian (1983), Ray (1972) e Machado (1996).

O k-ésimo momento das cadeias de polímero ativo e inativo são definidos respectivamente pelas Equações (2.38) e (2.39):

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n] \quad (2.38)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (2.39)$$

Onde:

$\lambda_k$  é o k-ésimo momento do polímero ativo;

$\mu_k$  : é o k-ésimo momento do polímero inativo;

$P_n$  : é o polímero ativo com  $n$  unidades de repetição;

$D_n$  : é o polímero inativo de tamanho  $n$ ;

$k = 0, 1, 2, \dots, \infty$ .

Aplicando as definições acima (Equações (2.38) e (2.39)) nas equações numeradas de (2.35) a (2.37), obtêm-se as Equações (2.40) a (2.45) para os principais momentos das distribuições dos polímeros ativos e inativos:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d[I] - k_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon\lambda_0}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.40)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M]\lambda_0 + k_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_1) - k_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.41)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_2) - k_{tc}\lambda_0\lambda_2 - \frac{\varepsilon\lambda_2}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.42)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_0 + \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon\mu_0}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.43)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_1 + k_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\varepsilon\mu_1}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.44)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) - \frac{\varepsilon\mu_2}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.45)$$

O efeito gel em reações de polimerização do estireno pode ser descrito pela expressão apresentada por Hui e Hamielec (1972), explicitada nas Equações (2.10) a (2.13).

A relação entre a eficiência ( $f$ ) do iniciador num instante  $t$  e a inicial foi deduzida por Biesenberger e Sebastian (1983), segundo a Equação (2.46). Essa relação foi adotada no presente estudo.

$$f = \frac{f_0^2 \left( \frac{[M]}{[M_0]} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[ \left( 1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left( \frac{[M]}{[M_0]} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (2.46)$$

Ou em termos de conversão Equação (2.47):

$$f = \frac{f_0^2 \left( \frac{1-x}{1-\varepsilon X} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[ \left( 1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left( \frac{1-x}{1-\varepsilon X} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (2.47)$$

Onde:

$[I_0], [I]$ : concentração de iniciador, no instante zero e num instante qualquer, respectivamente;

$[M_0]$ ,  $[M]$ : concentração, inicial e num instante qualquer, de monômero;

$f_0$ ,  $f$  : fator de eficiência, inicial e num instante qualquer;

$x$ : conversão;

$\varepsilon$  : fator de contração do volume reacional.

### 2.8.2 Balanço populacional

Neste trabalho, utilizou-se um balanço populacional para descrever a DTP do poliestireno obtido por meio da polimerização em semi-suspensão. Na descrição do modelo admite-se que a fração volumétrica da fase orgânica é praticamente constante ao longo da reação e que a cinética da reação não é afetada pela morfologia das partículas poliméricas. O modelo matemático foi implementado em linguagem Fortran e validado com os dados experimentais (conversão e DTP) obtidos por meio das reações de polimerização em semi-suspensão do estireno.

Um balanço populacional descreve a evolução da DTP em termos de suas propriedades e das interações partícula-partícula e com o meio que as envolve. A grande dificuldade encontra-se em explicitar as taxas de quebramento e coalescência, pois não existe uma teoria definitiva que descreva esses fenômenos. Dessa forma, é comum a utilização de correlações empíricas para descrever o quebramento, validadas em sistemas particulares, com fração dispersa pequena, o suficiente para que a coalescência possa ser desprezada, e na ausência de impurezas. Os processos de polimerização em suspensão oferecem uma dificuldade adicional na determinação das taxas de quebramento e coalescência devido ao crescimento da viscosidade com a conversão do monômero, MACHADO (2000).

Em uma dispersão em que não há transferência de massa entre as fases e não ocorre nucleação, as equações do balanço populacional que descrevem a distribuição de tamanho das partículas, num tanque agitado operando em regime de batelada, são descritas por, VALENTAS e AMUNDSON (1966), SEINFELD

(1980), SOVOVÁ (1981), CHATZI e KIPARISSIDES (1992), HILL e NG (1996), LIOU et al. (1997), SONG et al. (1997), WYNN e HOUNSLOW (1997), ARAÚJO (1999):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [f(m, t) V N_T(t)] = & \frac{1}{2} \int_0^m V N_T^2(t) \kappa_c(m - \xi, \xi) f(\xi, t) f(m - \xi, t) d\xi - \\ & \int_0^\infty V N_T^2(t) \kappa_c(m, \xi) f(m, t) f(\xi, t) d\xi + \int_m^\infty V N_T(t) \kappa_q(\xi) \beta(\xi, m) \gamma(\xi) f(\xi, t) \\ & - V N_T(t) \kappa_q(m) f(m, t) \end{aligned} \quad (2.48)$$

Onde:

$f(m, t)$ : fração de partículas com massa entre  $m$  e  $m+dm$  por unidade de volume da fase aquosa;

$V$ : volume da fase aquosa;

$N_T(t)$ : número total de partículas do sistema.

$\kappa_c(m, \xi)$ : taxa de coalescência;

$\kappa_q(m)$ : taxa de quebramento;

$\beta(\xi, m)$ : função densidade de probabilidade de ocorrer quebramento da partícula de massa  $\xi$ , formando partículas de massa  $m$ ;

$\gamma(\xi)$ : número de partículas formadas pelo quebramento da partícula de massa  $\xi$ .

O termo  $f(m, t)dm$ , que é a função densidade do número de partículas com massa  $m$ , é dado por:

$$f(m, t)dm = \frac{n(m, t)dm}{N_T(t)} \quad (2.49)$$

Onde:

$n(m, t)$ : número de partículas com massa  $m$  no instante  $t$ .

Da Equação (2.48), o termo que descreve a coalescência das partículas de massa  $m$  com as demais é representado por:

$$\int_0^{\infty} VN_T^2(t)\kappa_c(m,\xi)f(m,t)f(\xi,t)d\xi \quad (2.50)$$

As partículas de massa menor que  $m$ , que coalescem entre si, formando partículas com massa  $m$  são dadas por:

$$\frac{1}{2} \int_0^m VN_T^2(t)\kappa_c(m-\xi,\xi)f(\xi,t)f(m-\xi,t)d\xi \quad (2.51)$$

As partículas de massa  $m$  que sofrem quebramento são expressas por:

$$VN_T(t)\kappa_q(m)f(m,t) \quad (2.52)$$

As de massa maior que  $m$ , que quebram, gerando partículas de massa  $m$  por:

$$\int_m^{\infty} VN_T(t)\kappa_q(\xi)\beta(\xi,m)\gamma(\xi)f(\xi,t)d\xi \quad (2.53)$$

Como o volume da fase contínua (água) é constante, a Equação (2.48) fica:

$$\begin{aligned} N_T(t)\frac{\partial}{\partial t}f(m,t)+f(m,t)\frac{\partial}{\partial t}N_T(t) &= \frac{1}{2} \int_0^m N_T^2(t)\kappa_c(m-\xi,\xi)f(\xi,t)f(m-\xi,t)d\xi \\ &- \int_0^{\infty} N_T^2(t)\kappa_c(m,\xi)f(m,t)f(\xi,t)d\xi + \int_m^{\infty} N_T(t)\kappa_q(\xi)\beta(\xi,m)\gamma(\xi)f(\xi,t)d\xi \\ &- N_T(t)\kappa_q(m)f(m,t) \end{aligned} \quad (2.54)$$

Considerando que nem todos os choques resultam em coalescência,  $\kappa_c(m,\xi)$  pode ser escrito como:

$$\kappa_c(m, \xi) = \alpha(m, \xi) \Theta(m, \xi) \quad (2.55)$$

Onde:

$\alpha(m, \xi)$  descreve a frequência de colisão;

$\Theta(m, \xi)$  a eficiência dos choques que resultam em coalescência.

Para incorporar os efeitos da cinética da reação na DTP do poliestireno produzido em semi-suspensão, utilizando o PVP K-90 como agente estabilizante, Araújo (1999) e Machado *et al.* (2000) utilizaram a correlação, proposta por Spencer e Willians (CHEN (1994)), para obter a evolução da viscosidade com a conversão, Equação (2.56):

$$\mu_d = 5,52 \cdot 10^{-3} + 3,63 \cdot 10^{-12} \cdot e^{\left( 0,0572 \cdot \sqrt{M_w} + \sqrt{x} \cdot \left( 22,54 - 0,045 \cdot \sqrt{M_w} + \frac{5000}{T} \right) \right)} \quad (2.56)$$

Onde:

$\mu_d$ : viscosidade em Poise;

T: é a temperatura em Kelvin;

$\bar{M}_w$ : é o peso molecular médio ponderal do polímero;

X: conversão.

Neste capítulo foram apresentados os tópicos relevantes ao desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 3, estão mostradas as metodologias experimentais de cada etapa do estudo e posterior validação do modelo aqui apresentado, evidenciada no capítulo de resultados e discussão.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo encontra-se dividido em quatro partes para facilitar a compreensão da metodologia, equipamentos, reagentes e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Na primeira parte há a descrição dos reagentes empregados, na segunda são descritas as unidades experimentais e na terceira parte são abordadas as técnicas utilizadas para a caracterização do material produzido.

#### **3.1 REAGENTES**

Todos os reagentes aqui descritos foram utilizados como recebidos. O monômero estireno foi fornecido pela Termotécnica Ltda., adquirido pela Innova S.A., com grau de pureza superior a 99,5%, contendo o inibidor p-ter-butilcatecol na concentração de 12 ppm. Como iniciador, foi empregado o peróxido de benzoíla (BPO), adquirido da Akzo Nobel com pureza de 75% e 5,0% de oxigênio ativo. O agente estabilizante utilizado foi o poli(vinil pirrolidona), PVP, com valor K-90 e com peso molecular médio ponderal de 360.000 g/mol, fornecido pela Termotécnica Químicos Ltda. Como meio contínuo utilizou-se água destilada. Com a finalidade de manter a atmosfera da reação de polimerização inerte, foi utilizado nitrogênio gasoso, fornecido pela empresa AGA.

#### **3.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS**

As unidades experimentais utilizadas neste trabalho estão alocadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de

Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A descrição das unidades experimentais será dividida em duas partes. A primeira parte corresponde à pré-polimerização em massa, no caso da semi-suspensão *ex situ* e ao aquecimento da fase contínua para a *in situ*. A segunda unidade descrita refere-se à polimerização em suspensão.

### 3.2.1 Unidade Experimental A

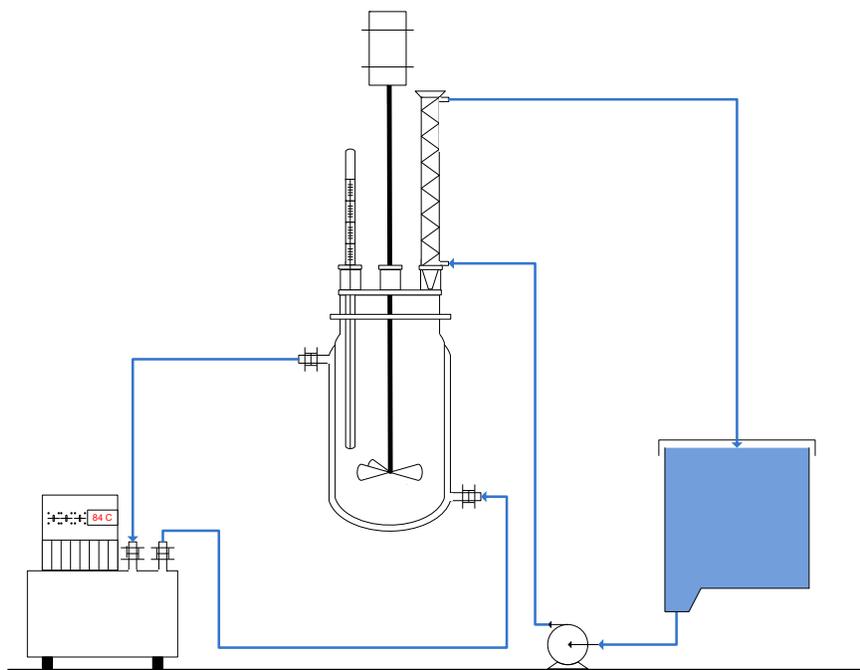
Nesta unidade experimental realizou-se a pré-polimerização em massa, para a semi-suspensão *ex situ* e o aquecimento da fase contínua para a *in situ*. Utilizou-se um reator do tipo batelada, encamisado, agitado, construído em vidro de borossilicato, sem chicanas, com diâmetro de 90 mm, altura de 120 mm e volume de 500 ml, adquirido pela Dist Indústria Comércio e Serviço Ltda. A tampa do reator possui orifícios para as conexões necessárias do condensador, da haste do agitador e acesso ao meio reacional para controle da temperatura.

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

A agitação é realizada por um impelidor do tipo homogeneizador de aço inox com diâmetro total de 50 mm, acoplado a um tacômetro digital modelo 713D, ambos da marca Fisatom Equipamentos Científicos Ltda.

O procedimento experimental adotado, para semi-suspensão *ex situ*, consistiu no carregamento de estireno e BPO no reator de 500 ml, seguido de aquecimento e submetido à frequência de agitação de 400 rpm. Quando a fase orgânica alcançou a temperatura de 84°C, era estimado como tempo de 0 minuto

de reação. Na polimerização em semi-suspensão *in situ* o procedimento experimental consistiu no carregamento de água e agente estabilizante no reator de 500 ml seguido de aquecimento, até 84°C, e submetido à frequência de agitação de 400 rpm. Em ambos os processos foram testados diferentes tempos de pré-polimerização a fim de avaliar a DTP. Na Figura 3.1 é apresentada a unidade experimental A.



**Figura 3.1: Unidade experimental A.**

### 3.2.2 Unidade Experimental B

Nesta unidade experimental realizou-se a polimerização em suspensão do estireno utilizando um reator do tipo batelada, encamisado, agitado, construído em vidro de borossilicato, sem chicanas com diâmetro de 100 mm e volume de 1 litro, marca FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratórios Ltda. A tampa do reator possui orifícios para as conexões necessárias do condensador, da haste do agitador, termopar tipo J, da marca Ecil, em contato direto com o meio reacional e exibe o valor da temperatura em °C, um orifício que permite acesso ao meio

reacional para carregar os reagentes e realizar amostragens, além de um orifício que possui um tubo de vidro por onde é injetado nitrogênio a fim de tornar o meio reacional livre de oxigênio, inibidor da polimerização.

A agitação é realizada por um impelidor do tipo hélice tripla com diâmetro total de 60 mm (Fisatom Equipamentos Científicos Ltda) acoplado a um tacômetro digital da marca TacoTron, modelo modelo TD2004-C com sensor óptico, e controlada por um inversor de frequência da marca *μline*-WEG, conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv da marca Eberle, com faixa de agitação podendo variar de 0 a 4000 rpm e precisão de +/- 5 rpm. A haste possui uma inclinação de 20° em relação à posição vertical, minimizando o efeito do vórtice. O vórtice é gerado pela ausência de chicanas no reator e sua presença dificulta a turbulência no meio reacional, necessária à manutenção da dispersão na fase de polimerização em suspensão. A distância entre o impelidor do agitador e o fundo do reator assim como a distância entre a sua lateral é de 20 mm.

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

Além desses equipamentos, está disponível um reservatório de nitrogênio gasoso conectado ao reator por uma tubulação de aço inox, sendo que sua alimentação é controlada por meio de uma válvula manual. Para evitar que o nitrogênio injetado arraste vapores do monômero, se utiliza um condensador resfriado com água conectado a um dos orifícios do reator.

De forma geral, para as reações de polimerização em semi-suspensão *ex situ*, o reator de 1 litro foi carregado com água, seguido de aquecimento e submetido à agitação de 400 rpm. O agente estabilizante foi adicionado aos 84°C e a polimerização em suspensão, propriamente dita, iniciava quando a fase orgânica era adicionada (no tempo de pré-polimerização estabelecido) na temperatura reacional (84°C). Dessa forma, a polimerização em suspensão convencional

continuava até atingir o PIP. Entretanto, para as reações em semi-suspensão *in situ*, o reator de 1 litro foi carregado com estireno e iniciador, seguido de aquecimento e submetido à agitação de 400 rpm. A suspensão era estabelecida no momento em que a água e o agente estabilizante, também na temperatura reacional de 84°C, eram adicionados no reator.

Além disso, nessa unidade experimental foi realizado o teste de separação de fases, que consistiu na observação visual da reação até ocorrer a separação em duas fases distintas. O teste resumiu-se no carregamento da água e estireno no reator em temperatura ambiente e quando a temperatura atingiu 84°C o iniciador foi adicionado no sistema. Dessa forma, sem a presença do agente estabilizante, a separação de fases acontece quando uma delas, constituída de monômero e polímero fica na superfície, por ser menos densa, e a outra formada apenas por água. Esse teste foi realizado para determinar os tempos de pré-polimerização e evitar a instabilidade da reação.

Cabe ressaltar que para avaliar a DTP das reações de polimerização em semi-suspensão foram realizadas reações de polimerização em suspensão para comparação. Essas reações consistiram no carregamento de água destilada e estireno, com BPO previamente dissolvido no monômero, em temperatura ambiente. A temperatura reacional foi de 84°C e frequência de agitação de 400 rpm, o agente estabilizante utilizado foi o PVP K-90.

As condições experimentais utilizadas empregadas na polimerização em semi-suspensão e suspensão são apresentadas na Tabela 3.1, a seguir.

Tabela 3.1: Condições experimentais aplicadas no estudo.

Reagentes	Concentração utilizada (g)
Estireno	117,52
BPO	5,09
PVP K-90	0,5 g/l; 1,0 g/l e 2,0 g/l
Água destilada	406,00
Parâmetros	Condições experimentais
Frequência de agitação (rpm)	400
Temperatura (°C)	84
Tempo (minutos)	90
Fração volumétrica	0,23

Tanto o reator quanto os equipamentos auxiliares na produção do material estão esquematizados na Figura 3.2. Na Figura 3.3 pode-se observar o reator com mais detalhes.

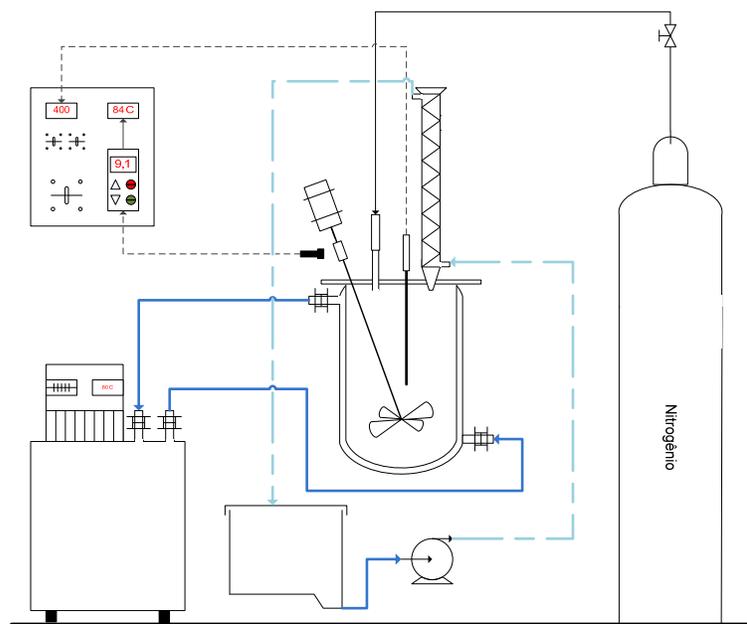
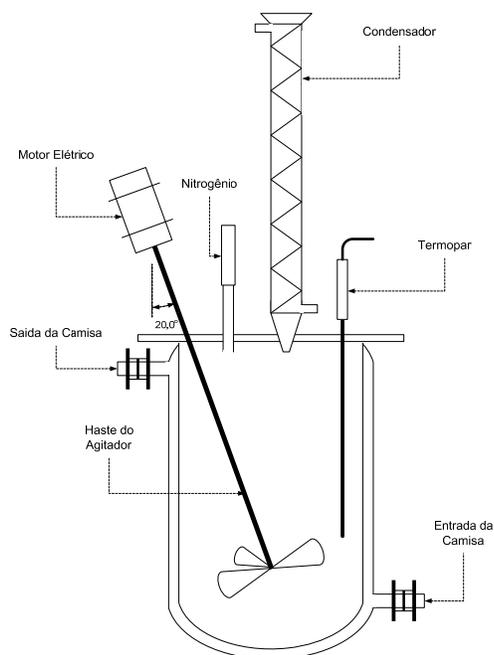


Figura 3.2: Unidade experimental B.



**Figura 3.3: Detalhe do reator da Unidade experimental B.**

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO

Com o objetivo de avaliar as características do polímero obtido, algumas análises foram realizadas. A metodologia utilizada em cada análise, bem como o *software* analisador de imagens, *Size Meter*, serão descritos a seguir.

#### 3.3.1 Morfologia

##### 3.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a avaliação da morfologia das partículas resultantes do processo de polimerização em semi-suspensão do estireno amostras de material foram analisadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Além disso, com

as micrografias obtidas por meio desse equipamento foi possível determinar o tamanho e a DTP por um *software* analisador de imagens, sua metodologia será discutida no próximo item.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscope* (SEM) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras. Seu funcionamento consiste basicamente de um feixe eletrônico de alta energia que incide na superfície da amostra e interage com os átomos da amostra. O feixe de elétrons perde energia no seu caminho através do material. Essa energia é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem ERE (imagem de elétrons retroespalhados) ou ainda, nessa interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

As análises foram conduzidas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL-30 operando com filamento de tungstênio a 20kV. Para a condução das análises, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro devido à natureza não condutora do poliestireno.

### **3.3.2 Análise Granulométrica**

#### **3.3.2.1 Peneiramento**

As análises granulométricas foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. As partículas de poliestireno foram submetidas à técnica de peneiramento através de um conjunto de peneiras circulares da série padrão Tyler, marca Bertel, com dez peças.

A técnica consiste em acomodar as peneiras umas sobre as outras presas a um sistema vibratório por um tempo determinado. As peneiras são acomodadas na ordem decrescente, ou seja, da maior abertura até a menor. Quando o tempo estipulado termina, as frações ficam retidas nas peneiras de acordo com seu diâmetro e em seguida são mensuradas. Essas frações de amostras retidas nas peneiras foram mensuradas numa balança analítica da marca GEHAKA modelo BG 200 com precisão de  $\pm 0,01\text{g}$ . Além da obtenção da curva de distribuição dos diâmetros, foi determinado o valor do diâmetro médio de Sauter, desvio padrão e dispersão. As peneiras utilizadas encontram-se descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Série de peneiras utilizadas nos experimentos.

Malha Tyler	Abertura ( $\mu\text{m}$ )
8	2360
10	1680
14	1180
16	1000
24	710
28	590
32	500
48	300
140	106
325	45

Conforme visto no capítulo 2, seção 2.3, a DTP é um dos fatores determinantes para a aplicação do polímero formado. A obtenção de partículas de polímeros fora de especificação pode dificultar o processamento nas etapas de extrusão e transformação, acarretando sérios prejuízos à qualidade do produto final, YUAN *et al.* (1991). A faixa de interesse situa-se entre 300  $\mu\text{m}$  e 1300  $\mu\text{m}$ .

Existem vários métodos para determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de um sólido particulado. Os parâmetros de interesse são: o diâmetro linear médio ( $d_{10}$ ), a média superficial dos diâmetros ( $d_{32}$ ), a média volumétrica dos diâmetros ( $d_{43}$ ), COULSON e RICHARDSON (1968), RAWLE (2003).

Dentre os métodos para determinar o diâmetro médio, o mais utilizado na polimerização em suspensão é a média superficial dos diâmetros ( $d_{32}$ ), ou diâmetro de Sauter. A média superficial dos diâmetros ( $d_{32}$ ) é um método estatístico baseado na superfície da partícula e essa medida é proporcional à razão entre o volume total e a superfície da mistura, sendo definida pela Equação (3.1):

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (3.1)$$

Onde:

$S_i$  é a área da partícula  $i$ ;

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

Expressando  $d_{32}$  em termos de fração mássica retida em cada peneira a partir da análise granulométrica diferencial, AGD, obtém-se a Equação (3.2).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta\varphi_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{D_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{D_i}} \quad (3.2)$$

Onde:

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

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

### 3.3.2.2 Programa *Size Meter*

Para determinar o tamanho médio e a distribuição do tamanho de partículas, utilizou-se um *software* especialmente desenvolvido para analisar fotos, principalmente de microscopias eletrônicas, que normalmente trazem uma barra de referência para o tamanho na parte inferior. O programa foi desenvolvido por Luiz Henrique Carlson, para o Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O arquivo da foto a ser analisada deve estar com a extensão .BMP sendo necessária realizar a calibração do medidor. Com o auxílio do mouse do computador a medida é feita traçando-se uma linha sobre o diâmetro da partícula e o programa determina a extensão e compara com o padrão de calibração, previamente definido, apresentando o resultado real. A calibração é realizada no início da análise, de forma semelhante a uma medida, onde se traça uma linha de determinado comprimento e atribui-se a ela um tamanho real, servindo de padrão. A calibração foi realizada sobre a referência contida na própria foto, ALVES (2006).

### 3.3.3 Massa Molar

#### 3.3.3.1 Cromatografia de Permeação em Gel

A massa molar de um polímero é a principal propriedade para as aplicações mecânicas, pois define a faixa de aplicação na qual poderá ser utilizado.

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

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

Uma solução contendo moléculas de polímero de diversos tamanhos é injetada na coluna. Moléculas cujos tamanhos são maiores do que os tamanhos dos poros do recheio não conseguem penetrar ou se difundir nesses poros, sendo totalmente excluídas. Porém as moléculas muito pequenas se difundem completamente nos poros do recheio e as moléculas de tamanho médio penetram em alguns poros. O volume de eluição ( $V_e$ ) de um soluto é dado segundo a Equação (3.3):

$$V_e = V_o + K V_p \quad (3.3)$$

Onde:

$K$  = coeficiente de distribuição do soluto. O valor de  $K$  situa-se na faixa entre 0 e 1.

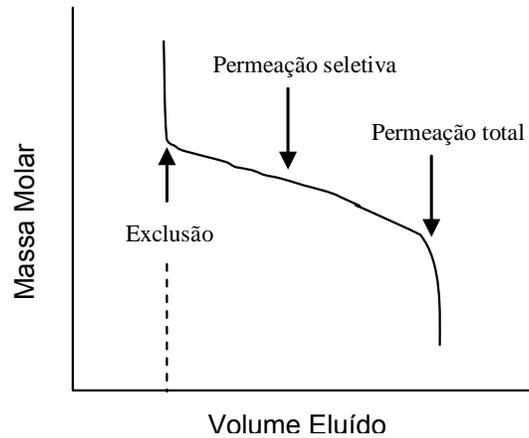
Para:

$K = 0$ , o soluto é totalmente excluído dos poros;

$K = 1$ , o soluto é totalmente permeado nos poros; e

$0 < K < 1$  corresponde à faixa de separação.

A curva de calibração é construída com padrões monodispersos de massas moleculares conhecidas. Geralmente, o padrão empregado é o poliestireno (para polímeros insolúveis em água) e as amostras padrão são analisadas por GPC nas mesmas condições de análise das amostras de massa molar desconhecida. Após a análise cromatográfica, o logaritmo da massa molar do poliestireno utilizado como padrão é plotado em função do volume de eluição, conforme a Figura 3.4.



**Figura 3.4: Dependência da massa molar com o volume de eluição em uma Cromatografia de Permeação em Gel.**

Fonte: LUCAS *et al.* (2001).

Para a determinação das massas molares médias, numérica e ponderal, considera-se que a altura do cromatograma correspondente a cada volume eluído ( $h_i$ ) seja proporcional à quantidade daquela fração em peso na amostra, LUCAS *et al.* (2001). A massa molar numérica média ( $\bar{M}_n$ ) é definida através das Equações (3.4) e (3.7):

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{x=1}^{\infty} N_i} \quad (3.4)$$

Como:

$$N_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (3.5)$$

e

$$m_i \propto h_i \quad (3.6)$$

Então:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{M_i}} \quad (3.7)$$

Onde:

$M_i$  = massa molar correspondente a cada volume eluído de altura  $i$ ;

$m_i$  = quantidade da fração eluída em peso na amostra.

As análises de massa molar numérica média,  $M_n$ , a massa ponderal média,  $M_w$  e a polidispersão foram realizadas em sistema cromatográfico Waters, com refratômetro diferencial Waters 410, equipado com o conjunto de colunas Phenomenex THF linear e 50A, utilizando tetra-hidrofurano (THF) como solvente, a 20°C. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno monodispersos. O equipamento está alocado no Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

### 3.3.4 Conversão

#### 3.3.4.1 Análise Gravimétrica

Conforme visto no capítulo 2, seção 2.1, na polimerização em suspensão cada gota se comporta como se fosse um reator, e a reação em cada uma das

gotas segue a cinética da polimerização em massa. Por este motivo, considera-se que cada gotícula atua como um mini-reator, pois uma gota não influencia na cinética da outra.

Dessa forma, a conversão das reações de semi-suspensão do estireno foi determinada através de método gravimétrico. Essa técnica é amplamente utilizada para determinação da conversão e pode ser encontrada em diversos trabalhos, como Dubé *et al.*(1990) e Villalobos *et al.* (1993).

Com o intuito de facilitar a retirada das amostras nos tempos determinados, a reação foi reproduzida em ampolas de vidro, com altura de 9,6 cm e diâmetro interno de 1,0 cm. Após a preparação do conteúdo reacional (monômero e iniciador), as ampolas foram carregadas com volume de 5 ml dessa fase orgânica, seladas e mergulhadas em um banho termostático com temperatura ambiente até alcançar a temperatura reacional de 84°C. A retirada de cada ampola foi determinada de acordo com os tempos de pré-polimerização até alcançar o tempo total reação. No tempo determinado para a retirada de cada ampola, a mesma foi retirada do banho e imediatamente mergulhada em um banho de gelo/etanol (*quench*) para interromper o processo de polimerização.

Em seguida, as amostras foram retiradas das ampolas e despejadas em placas de Petry previamente pesadas. Essas placas, com as amostras adicionadas, foram novamente pesadas e uma pequena concentração de inibidor (*p*-benzoquinona), aproximadamente 0,01g, foi acrescentada em cada placa para evitar a continuação da polimerização. As amostras foram diluídas com tolueno e em seguida introduzidas em uma estufa a vácuo, com temperatura de 70°C e vácuo de 400 mmHg (controlados para evaporar o solvente e o monômero residual). Após um período de 24 horas foram novamente pesadas, e por diferença de massa foi possível determinar a curva de conversão *versus* o tempo para a amostra analisada. As amostras foram mensuradas em uma balança analítica da marca BEL Engineering modelo/linha 6k/16k com precisão de  $\pm 0,001$ g.

Neste capítulo, foram apresentadas as metodologias aplicadas na condução dos experimentos e das análises de caracterização do poliestireno. O capítulo

seguinte discute os resultados obtidos, bem como a validação do modelo matemático utilizado na predição do comportamento cinético da reação de polimerização em semi-suspensão do estireno.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho. Para melhor exposição e discussão dos resultados, o capítulo está dividido em quatro partes.

Primeiramente, será apresentado um estudo visando a determinação do tempo necessário para que ocorra a separação de fases em um processo de polimerização em suspensão.

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos para distribuição do tamanho de partículas (DTP) para as reações de polimerização em suspensão e semi-suspensão. Esses experimentos tiveram como objetivo principal investigar o comportamento da DTP em função do tipo de polimerização utilizado, tempo de pré-polimerização (no caso da semi-suspensão) e concentração do agente estabilizante.

Além disso, serão apresentados os resultados referentes à caracterização do polímero produzido por meio do processo de polimerização em semi-suspensão, os quais compreenderão: a determinação da conversão do monômero, massa molar média numérica ( $\bar{M}_n$ ), massa molar média ponderal ( $\bar{M}_w$ ), avaliação da DTP e da morfologia do poliestireno produzido.

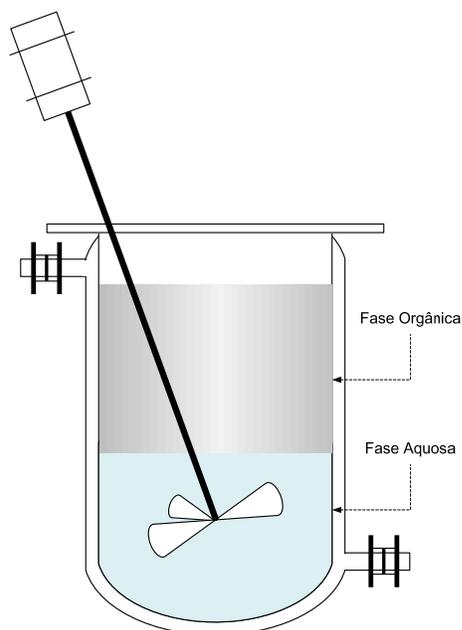
Para finalizar, será apresentada a modelagem matemática da polimerização em semi-suspensão do estireno via radicais livres para estimar o comportamento cinético e descrever a DTP.

#### 4.1 IDENTIFICAÇÃO DO PONTO DE SEPARAÇÃO DE FASES NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Conforme discutido no capítulo 02, seção 2.5, a etapa de pré-polimerização em massa está diretamente relacionado com a viscosidade do meio reacional que, por sua vez, aumenta com o tempo (para as mesmas condições de aquecimento e frequência de agitação). Em outras palavras, quanto maior o tempo de pré-polimerização, maior a conversão do monômero e, conseqüentemente, maior a viscosidade do meio reacional, provocando a redução das taxas de quebraamento turbulento. Entretanto, existe um limite físico quando a viscosidade da fase orgânica atinge um valor muito elevado, a partir da qual não é mais possível realizar sua dispersão no meio aquoso sem a presença de agente estabilizante.

Acréscimos na frequência de agitação apenas elevam a taxa de choque entre as partículas, acelerando o processo de coalescência desastrosa. Porém, este ponto de separação das fases está relacionado com a cinética da reação, indicando que para concentrações menores de iniciador, o período de pré-polimerização poderá ser estendido, MACHADO (2000).

Dessa forma, o método utilizado na determinação do tempo para que ocorra a separação de fases, consistiu na observação visual da reação até que ocorresse a separação da suspensão em duas fases. Uma das fases é constituída de monômero e polímero, menos densa, e a outra formada apenas por água. Desse ponto em diante, a reação prossegue como num processo de polimerização em massa, com a reação acontecendo na fase orgânica, na superfície da água. Na Figura 4.1 é apresentado um esquema ilustrativo de um sistema de polimerização em suspensão com separação de fases.



**Figura 4.1: Polimerização em suspensão com separação de fases.**

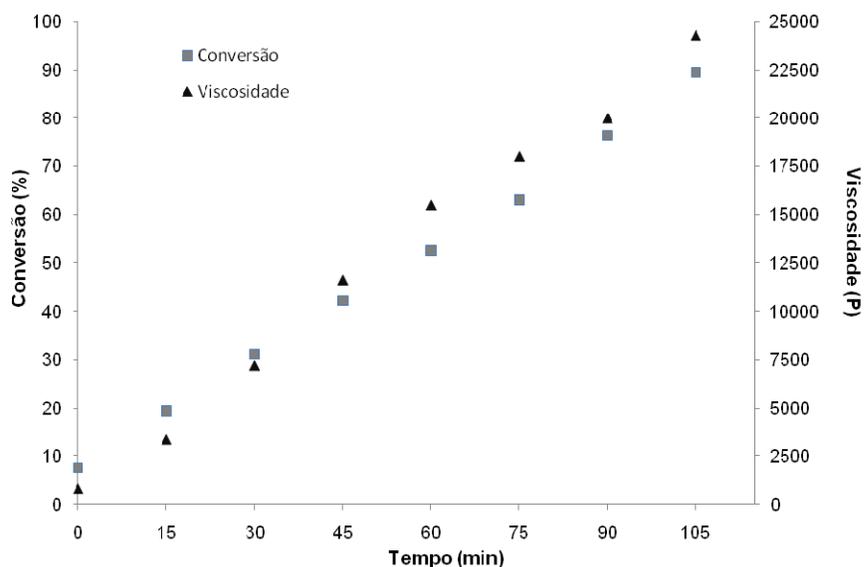
A partir dos testes realizados constatou-se que o tempo decorrido para a reação separar de fases foi em 01 hora e 15 minutos. A partir desse momento, a agitação mecânica não se mostrou mais efetiva na recuperação e manutenção da suspensão.

Com base nos resultados obtidos, foram estabelecidos os tempos para a primeira etapa da polimerização em semi-suspensão (pré-polimerização em massa): 0 minuto, 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos e 60 minutos. A partir de 60 minutos a transferência da fase orgânica para o reator de 1 litro fica prejudicada devido à elevada viscosidade (conseqüência da conversão elevada) e da dificuldade em manter a estabilidade da reação na segunda etapa da polimerização em semi-suspensão. Dessa forma, tempos superiores à 60 minutos de pré-polimerização não foram testados.

## 4.2 AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO E VISCOSIDADE

A polimerização em semi-suspensão foi realizada em duas etapas: pré-polimerização em massa seguida da polimerização em suspensão. A conversão foi determinada pelo método gravimétrico para os diferentes tempos de pré-polimerização (0 minuto, 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos e 60 minutos). A metodologia empregada na análise encontra-se descrita no capítulo 3, seção 3.3, item 3.3.4. A viscosidade foi determinada a partir da equação 2.56 apresentada no capítulo 2, item 2.8.2.

A evolução da conversão de monômero da fase orgânica e da viscosidade para os diferentes tempos de pré-polimerização são apresentados na Figura 4.2.



**Figura 4.2: Conversão e viscosidade da fase orgânica.**

A conversão para os tempos de pré-polimerização definidos (0 minuto, 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos e 60 minutos), são respectivamente: 7,56%, 19,49%, 31,18%, 42,23% e 52,64%. O tempo total de reação é de 90 minutos e corresponde à uma conversão de 76,42%. A reação foi interrompida antes de alcançar uma conversão superior à 90%, pois a intenção dos experimentos era avaliar a DTP. De acordo com a Figura 4.2 com 90 minutos de reação (conversão

76,42%) as partículas de poliestireno já estavam identificadas, sendo possível caracterizá-las. Cabe ressaltar que no tempo de 0 minuto o esperado para a conversão seria 0%, porém obteve-se um resultado de 7,56%. Esse valor está associado à adição do iniciador ter sido realizada em temperatura ambiente, pois o peróxido de benzoíla começa a se decompor a partir de 68°C. Dessa forma, até alcançar a temperatura reacional de 84°C sua conversão será superior à 0%, conforme apresentado na Figura 4.2.

### **4.3 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA A POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

Nesta etapa do trabalho foram realizadas reações de polimerização em suspensão para obter os histogramas de DTP, diâmetro médio de Sauter, desvio padrão e dispersão. O objetivo é compará-los posteriormente com os resultados obtidos na polimerização em semi-suspensão.

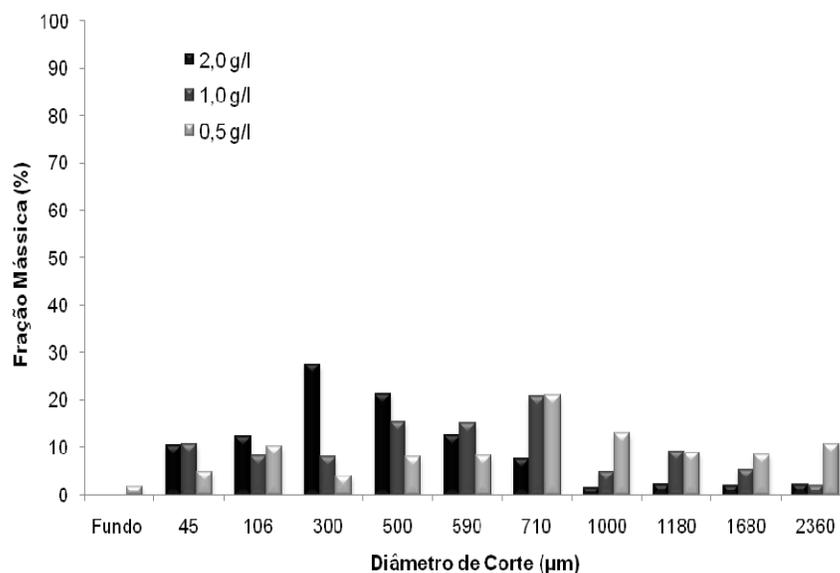
O tamanho das partículas e a DTP influenciam a aplicação do produto final, YUAN (1991). Partículas com tamanho muito pequeno influenciam a classificação granulométrica, contaminam a atmosfera do ambiente fabril e geralmente possuem baixo valor comercial, principalmente no caso da produção de poliestireno expansível (EPS). As partículas que possuem diâmetro acima de um determinado tamanho causam problemas na transformação e nas propriedades mecânicas do produto final. No caso do EPS, as partículas que possuem interesse estão situadas entre 300 µm e 1300 µm. Acima ou abaixo desses valores não possuem aplicação direta e necessitam reprocessamento, agregando custos adicionais no processo.

Sabe-se que muitos fatores influenciam na DTP durante a reação de polimerização dentre os quais pode-se citar: os fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio reacional os quais têm grande participação nessa avaliação, YUAN *et al.* (1991). Mais detalhes a esse respeito podem ser encontrados no capítulo 02, seção 2.3.

Neste trabalho, a variável selecionada para manipulação do tamanho das partículas produzidas é a concentração do agente estabilizante. Para tal, foram realizadas três reações com diferentes concentrações de PVP K-90, adicionado aos 84°C. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. As condições experimentais utilizadas são as mesmas empregadas na polimerização em semi-suspensão, as quais foram apresentadas na Tabela 3.1, capítulo 3 (seção 3.2, item 3.2.2)

Essas condições experimentais foram baseadas na estabilidade da reação e determinadas por meio de testes anteriores. As reações são consideradas de cinética rápida, devido à elevada concentração de BPO, o que permite reduzir o tempo da polimerização em semi-suspensão do estireno, uma vez que o objetivo do trabalho é avaliar a DTP. Assim, quando a concentração do iniciador é elevada, a taxa de polimerização aumenta (devido à grande quantidade de radicais do iniciador no meio reacional), resultando em cadeias poliméricas menores. Portanto, a aceleração da reação, causada pela elevada taxa de polimerização, faz com que o efeito gel e o ponto de identificação das partículas sejam antecipados. Estudos mais detalhados sobre a influência da concentração do iniciador na polimerização em suspensão podem ser encontrados no capítulo 02, seção 2.4, item 2.4.3.

Na Figura 4.3 é apresentado o histograma da distribuição do tamanho de partículas das reações de polimerização em suspensão em função da concentração do agente estabilizante (adicionado no tempo de 0 minuto).



**Figura 4.3: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo na concentração de PVP K-90 adicionado em 0 minuto – polimerização em suspensão.**

Com base nos histogramas, conclui-se que à medida que a concentração de PVP K-90 adicionado no meio reacional aumenta, há um deslocamento da DTP para regiões de diâmetros menores e um menor espalhamento das curvas de distribuição. O deslocamento da DTP para os menores diâmetros pode ser explicado pelo aumento na concentração do agente estabilizante no meio reacional que proporciona um maior efeito estérico entre as gotas. Conforme discutido no capítulo 02, seção 2.4 (item 2.4.1), os estabilizantes poliméricos hidrossolúveis, como o PVP, agem de duas formas: primeiro, diminuem a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, para promover a dispersão das gotas e em seguida as moléculas do estabilizante são adsorvidas fisicamente ou por graftização pela superfície das gotas da fase dispersa através dos seus segmentos hidrofóbicos, formando uma fina camada de colóide na superfície da partícula. Assim, a parte hidrofóbica da molécula do agente estabilizante é adsorvida pela gota e a parte hidrofílica fica em contato com a fase aquosa evitando a interpenetração das gotas. Outra explicação para o comportamento observado na Figura 4.3 é que o aumento na concentração do agente estabilizante, no caso PVP, solúvel na fase aquosa, leva ao acréscimo da viscosidade da fase contínua He *et al.* (2002). Portanto, reduz a diferença de viscosidade entre as fases (contínua e dispersa) e no decréscimo da tensão superficial, KOSHY *et al.* (1988). Além disso,

o decréscimo da tensão interfacial favorece a taxa de quebraimento, pois as forças de turbulência passam a superar as forças de superfície a uma taxa maior.

A redução da bimodalidade com o aumento na concentração do agente estabilizante pode ser explicado pelo mecanismo de adsorção do estabilizante polimérico na superfície gotas-partículas de monômero-polímero. Em concentrações elevadas, quando existe uma grande disponibilidade de cadeias de estabilizante, a tensão interfacial decresce significativamente, favorecendo a dispersão e a estabilidade do meio, MIKOS *et al.* (1994), ALVAREZ *et al.* (1991). Assim, quando ocorre o quebraimento de uma gota maior em gotas menores, as cadeias poliméricas do estabilizante são rapidamente adsorvidas, Winslow e Matreyek (1951), mantendo-as estáveis. Portanto, quando existe uma menor disponibilidade de cadeias do agente estabilizante disponíveis no meio reacional, devido à baixa concentração, a tendência é estabilizar as menores gotas.

A bimodalidade da Figura 4.3 também pode estar associada ao diâmetro de corte que está dividido em faixas de tamanho, limitado pela diferença entre a abertura de uma peneira em relação à superior.

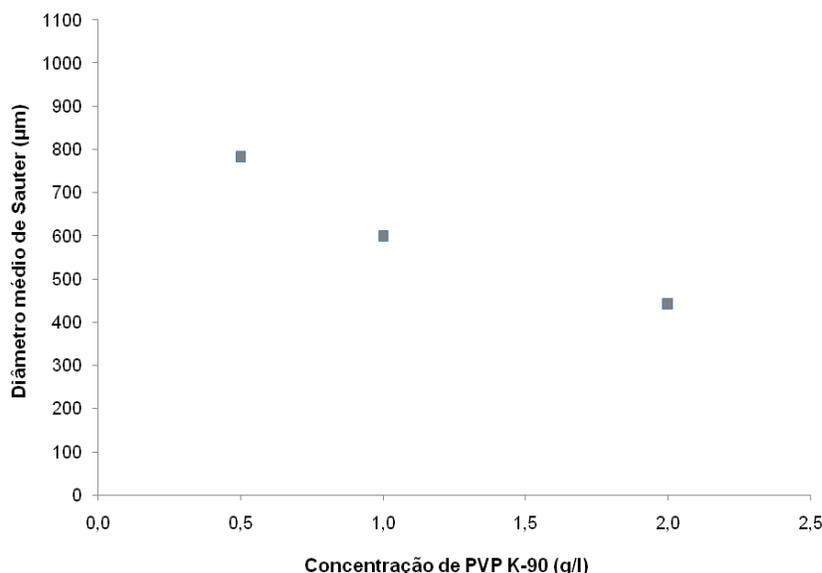
Chatzi *et al.* (1991.b) estudaram a influência de PVA no tamanho de partículas do estireno. Nesse estudo, os autores verificaram que à medida que a concentração de PVA aumenta, há um melhor empacotamento de suas moléculas na superfície da gota de estireno. Além disso, a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração do PVA e as forças repulsivas aumentam evitando a aglomeração das gotas e uma possível coalescência.

Zerfa e Brooks (1996) também observaram esse comportamento por meio da polimerização em suspensão do cloreto de vinila. Com esse estudo, concluíram que o tipo e concentração do agente estabilizante têm grande influência sobre a DTP e estabilidade das gotas. Assim, com o aumento na concentração de PVA, a DTP estreitou e seu tamanho médio diminuiu.

Yang *et al.* (2000) avaliaram o comportamento da DTP em sistemas sem reação química utilizando estireno como monômero e água como meio contínuo.

No estudo, os autores verificaram que um acréscimo na concentração de PVA diminui o tamanho médio das gotas e ocorreu um estreitamento da DTP.

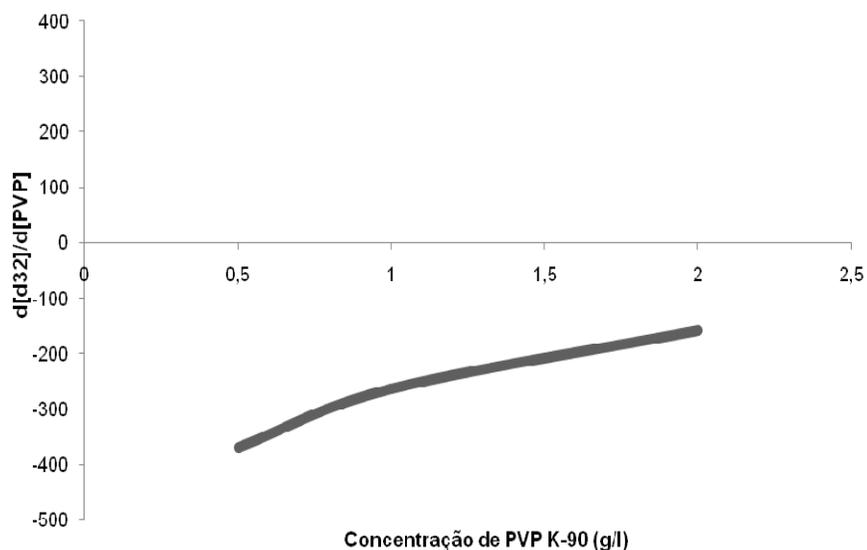
A evolução do diâmetro médio de Sauter das partículas obtidas na polimerização em suspensão em função das concentrações de PVP K-90 pode ser visualizada na Figura 4.4. Avaliou-se apenas o diâmetro médio de Sauter, por ser mais representativo, fornecendo uma média ponderal do diâmetro das partículas.



**Figura 4.4: Diâmetro médio de Sauter com o acréscimo na concentração de PVP K-90 adicionado em 0 minuto – polimerização em suspensão.**

A partir dos resultados apresentados, conclui-se que a DTP pode ser manipulada pela variação na concentração do agente estabilizante adicionado ao sistema. O diâmetro médio de Sauter demonstrou o comportamento esperado, ou seja, com o aumento na concentração de PVP K-90 na reação levou à uma diminuição no diâmetro médio das partículas.

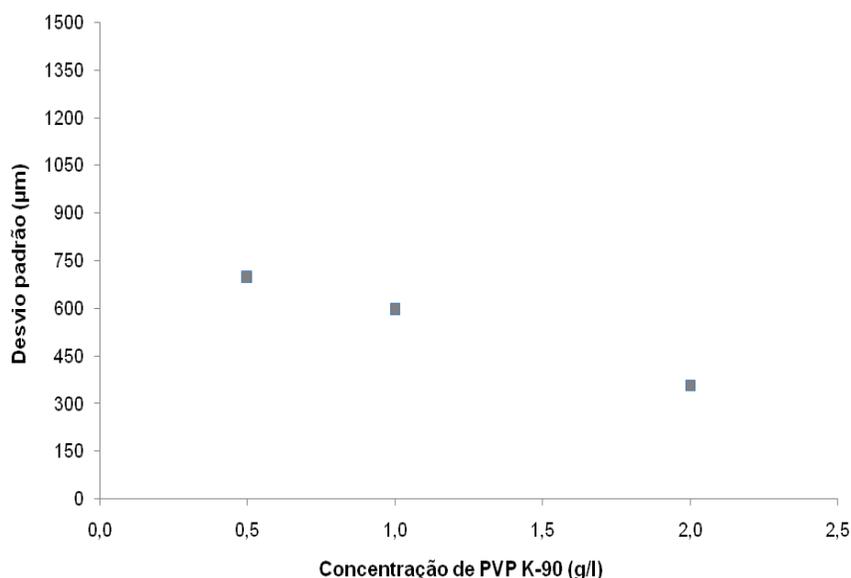
Na Figura 4.5 é apresentado o gráfico da derivada do diâmetro médio de Sauter em relação à derivada da concentração do agente estabilizante, em função da concentração de PVP K-90.



**Figura 4.5: Derivada em função do acréscimo na concentração de PVP K-90.**

Conforme discutido anteriormente, o aumento na concentração do agente estabilizante hidrossolúvel melhora o efeito estérico e há um melhor recobrimento das gotas de monômero. Os resultados da Figura 4.5 evidenciam que a derivada tende a zero e assume um valor constante, entre 1,5 e 2,0 g/l de PVP K-90, evidenciando que a partir do momento que as gotas são totalmente cobertas pelo agente estabilizante, um aumento além dessa concentração terá um efeito muito pequeno na estabilidade da suspensão, LENG e QUARDERER (1982), BORWANKAR *et al.* (1986), YANG *et al.* (2000).

Na Figura 4.6 é apresentada a comparação do desvio padrão em função das diferentes concentrações de agente estabilizante testadas na polimerização em suspensão do estireno. O desvio padrão permite avaliar a dispersão dos dados, ou seja, permite avaliar como um conjunto de dados se agrupa ou se distribui em torno de uma média aritmética. Neste trabalho, o desvio padrão leva em consideração o diâmetro médio de Sauter que se baseia nos valores dos diversos tamanhos existentes na amostra. Portanto, significa que quanto menor o desvio padrão encontrado, menor a dispersão dos dados, nesse caso menor a dispersão dos diâmetros das partículas de poliestireno.

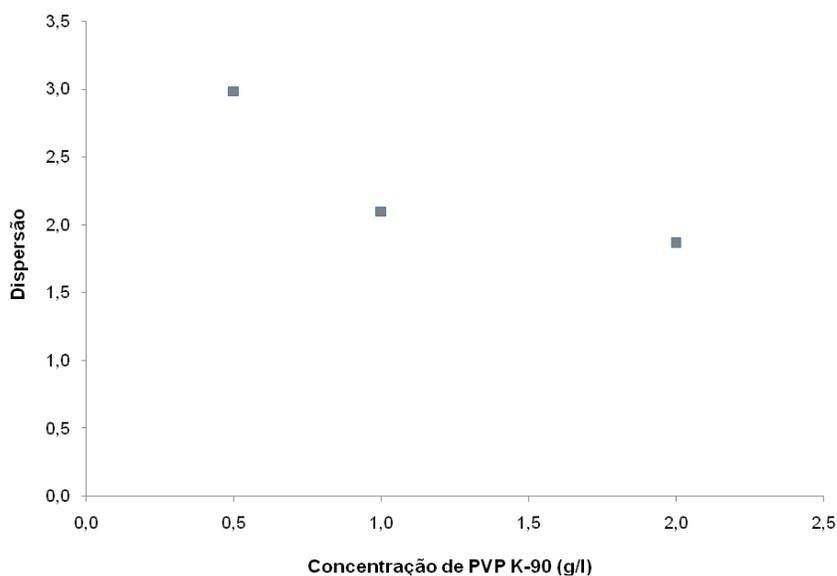


**Figura 4.6: Desvio padrão das partículas com acréscimo na concentração de PVP K-90.**

Com base nos resultados dos desvios padrões acima, conclui-se que quanto maior a concentração de agente estabilizante no meio reacional, menor o desvio padrão.

Machado (2000) também observou comportamento semelhante ao avaliar a influência da concentração de agente estabilizante na DTP do poliestireno, produzido em suspensão. Com esse estudo, o autor concluiu que o aumento na concentração do agente estabilizante diminui o desvio padrão, pois existe uma grande disponibilidade de cadeias desse agente, diminuindo a tensão interfacial significativamente, favorecendo a dispersão e a estabilidade do meio, MIKOS *et al.* (1994), ALVAREZ *et al.* (1991).

Uma vez que dados numéricos variam, é importante estudar não somente as médias que resultam nos dados, como também medidas de variação que refletem a forma como os dados numéricos encontram-se dispersos. A dispersão é a relação entre o desvio padrão e o diâmetro médio de Sauter da amostra. Na Figura 4.7 é apresentada a comparação da dispersão para a polimerização em suspensão em função das diferentes concentrações de PVP K-90 testadas.



**Figura 4.7: Dispersão das partículas com acréscimo na concentração de PVP K-90.**

Analisando a Figura 4.7 é possível observar que com o aumento na concentração do agente estabilizante, houve uma redução na dispersão das partículas, que implica dizer que as partículas estão mais concentradas em um determinado diâmetro. Quando ocorre o quebraamento de uma gota maior em gotas menores, as cadeias poliméricas do estabilizante são rapidamente adsorvidas, Winslow e Matreyek (1951), mantendo-as estáveis. Por outro lado, se a concentração de estabilizante não for elevada, apenas as gotas pequenas serão suficientemente estabilizadas. As gotas maiores tendem a coalescer com outras gotas de grande diâmetro, favorecendo o surgimento de uma distribuição bimodal, MACHADO (2000). Na polimerização em suspensão a DTP é um dos fatores determinantes na aplicação final das partículas e por isso deve ser o mais estreita possível e na faixa desejada.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA PARA POLIMERIZAÇÃO EM SEMI-SUSPENSÃO

Nestes experimentos, as variáveis selecionadas para manipulação do tamanho das partículas produzidas são: a concentração do agente estabilizante e o tempo de pré-polimerização em massa. Foram realizadas reações com cinco diferentes tempos de pré-polimerização e três concentrações diferentes de PVP K-90. As condições experimentais empregadas estão na Tabela 3.1, capítulo 3 (seção 3.2, item 3.2.2).

Nos experimentos realizados anteriormente, observou-se que o PIP era alcançado após 01 hora e 30 minutos. Nesse ponto, as partículas possuem uma viscosidade grande o suficiente para que não ocorra mais quebraimento nem coalescência. Dessa forma, o tempo total de reação em semi-suspensão corresponde à soma dos tempos da primeira etapa (pré-polimerização em massa) e da segunda etapa (polimerização em suspensão). A Tabela 4.1 apresenta o tempo total de reação realizada em semi-suspensão.

Tabela 4.1: Tempo de reação para a polimerização em semi-suspensão.

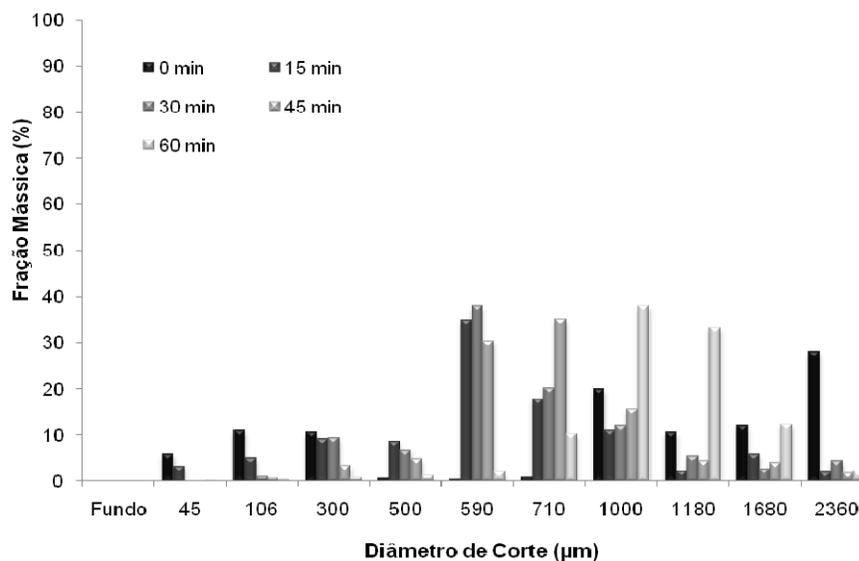
Tempo de polimerização em massa (horas)	Tempo de polimerização em suspensão (horas)
00:00	01:30
00:15	01:15
00:30	01:00
00:45	00:45
01:00	00:30

Foram realizados dois tipos de semi-suspensão: *ex situ* e *in situ*. Para facilitar a compreensão dos resultados, os mesmos serão apresentados de acordo com o tipo de polimerização empregada.

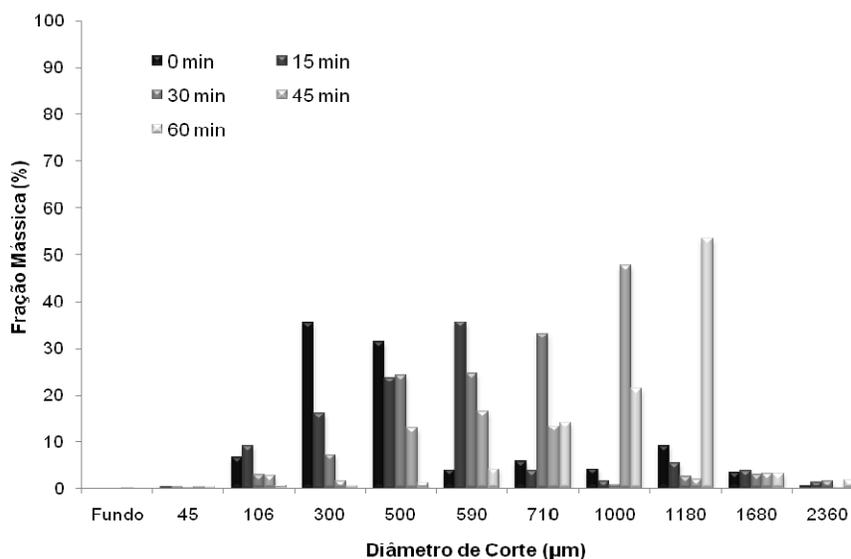
#### 4.4.1 Polimerização em semi-suspensão *ex situ*

Nesta etapa do trabalho foram realizadas reações de polimerização em semi-suspensão *ex situ*, onde a fase dispersa é introduzida na fase contínua na temperatura reacional de 84°C.

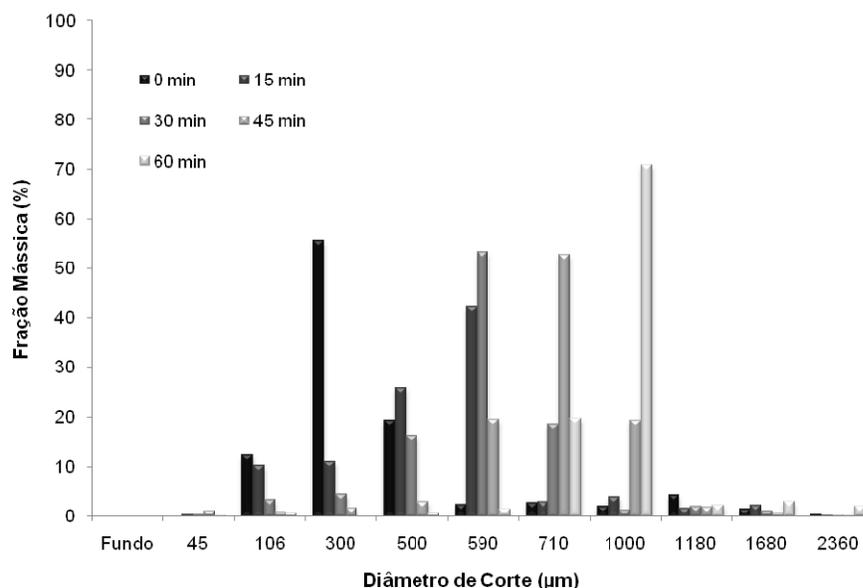
Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 analisam-se, respectivamente, os histogramas da distribuição do tamanho de partículas para as reações em semi-suspensão *ex situ* com concentração de 0,5 g/l; 1,0 g/l e 2,0 g/l de PVP K-90.



**Figura 4.8:** Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 0,5 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão *ex situ*.



**Figura 4.9:** Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polymerização com 1,0 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão *ex situ*.



**Figura 4.10:** Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polymerização com 2,0 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão *ex situ*.

Pelos histogramas conclui-se que à medida que o tempo de pré-polymerização aumenta, há um deslocamento da distribuição do tamanho de partículas para regiões de diâmetros maiores e um menor espalhamento das curvas de distribuição. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento na

viscosidade do meio reacional que proporciona um aumento na rigidez da superfície das gotas/polímeros em contato com a água e diminui as taxas de quebraimento levando à produção de partículas de maior tamanho, VIVALDO-LIMA *et al.*(1997) e DOWDING e VINCENT (2000).

Machado (2000) também observou esse comportamento ao avaliar a semi-suspensão do estireno. Em seus estudos, o autor verificou que com o aumento no tempo de pré-polimerização a DTP deslocou-se para os maiores tamanhos. Com o aumento no tempo de pré-polimerização a viscosidade aumenta e na etapa seguinte (polimerização em suspensão) a taxa de coalescência é predominante frente ao quebraimento.

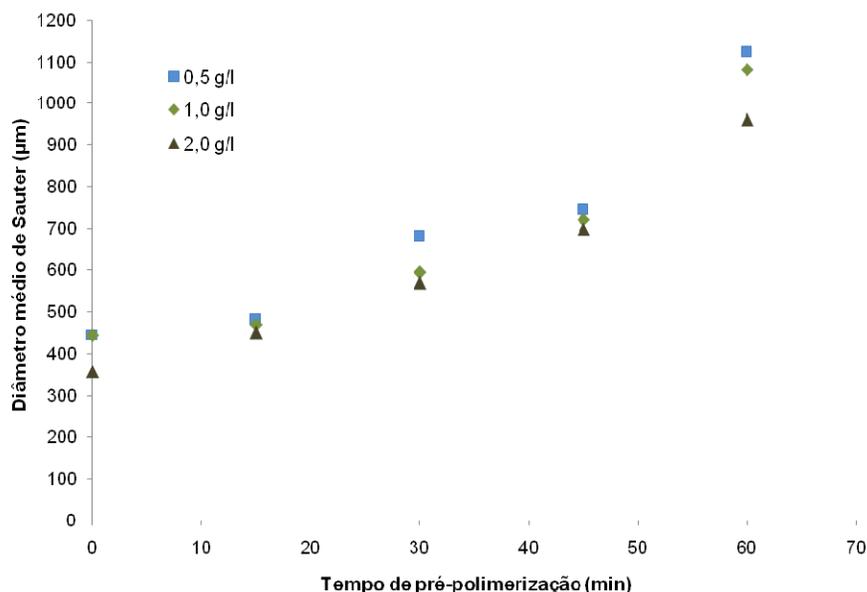
Na literatura são propostos dois mecanismos de coalescência: coalescência pela drenagem de filme contínuo e a coalescência imediata. O primeiro mecanismo acontece quando o filme protetor que as separam diminui gradativamente, devido à um processo difusivo que induz a união das gotas, SHINNAR e CHURCH (1961). Dessa forma, a energia de adesão entre elas é maior que a energia cinética do sistema, o que favorece a coalescência. O segundo, correspondente à coalescência imediata, ocorre quando a velocidade de colisão entre as gotas excede um valor crítico no instante da colisão. Em outras palavras, se a energia turbulenta é maior que a energia superficial da gota, ocorrerá a coalescência imediata, HOWARTH (1964). Entretanto, a taxa de coalescência pode ser minimizada com uma frequência de agitação adequada ao sistema reacional e com a adição de agente estabilizante.

Com base nos histogramas de DTP da Figura 4.8, conclui-se que as reações em semi-suspensão com 0,5 g/l de PVP K-90 apresentam a bimodalidade mais intensa em relação à aos histogramas com 1,0 g/l e 2,0 g/l de agente estabilizante. Isso pode ser atribuído à baixa concentração do PVP K-90 na reação que estabiliza apenas as gotas pequenas. As gotas maiores tendem a coalescer com outras gotas de grande diâmetro, favorecendo o surgimento de uma distribuição bimodal, MACHADO (2000). Além disso, a bimodalidade pode ser explicada pela mudança de mecanismo de quebraimento, JAHANZAD *et al.* (2008).

Existem dois tipos de quebraamento: erosivo e por alongamento. No início da reação, a viscosidade da fase orgânica e da aquosa possui um valor próximo, sendo que o quebraamento predominante é erosivo, promovendo características bimodais na DTP, WARD e KNUDSEN (1967), CHATZI e KIPARISSIDES (1992). Com o tempo a viscosidade aumenta devido ao aumento da conversão, e o quebraamento predominante passa a ser por alongamento. O quebraamento por alongamento faz a gota mãe dar origem a duas gotas filhas e em algumas gotas satélites, provenientes do fragmento do filme alongado entre as duas filhas. Essa mudança no mecanismo de quebraamento tende à apresentar bimodalidade na DTP.

Na polimerização em suspensão convencional a viscosidade do estireno à temperatura de 84°C é de aproximadamente 0,5 cP. Como as forças viscosas são fracas para se oporem às forças turbulentas, a taxa de quebraamento é relativamente alta, resultando em partículas de pequeno diâmetro que são mantidas estáveis pela ação dos estabilizantes até o final da reação. Se uma pré-polimerização for realizada, pode-se diminuir de forma significativa o espalhamento da curva de distribuição de tamanhos, resultando em partículas de tamanho mais homogêneo, MACHADO (2000).

Entretanto, considerando o mesmo tempo de pré-polimerização, o aumento na concentração de PVP K-90 desloca a DTP para os menores tamanhos, pois o agente estabilizante inicialmente diminui a tensão interfacial entre as gotas de monômero e água, facilitando a dispersão das gotas, e em seguida, previne a coalescência das gotas monômero/polímero quando o efeito gel torna-se pronunciado, evitando a coalescência, TADROS (1993), MACHADO (2000), VIVALDO-LIMA *et al.* (1997). Dessa forma, a interpenetração das gotas é impedida pelo mecanismo de estabilização estérica e assim, uma concentração elevada de PVP K-90 no meio reacional, possibilita um melhor efeito estérico entre as gotas de monômero, deslocando a DTP para os menores tamanhos. Esse efeito pode ser visualizado na Figura 4.11 que evidencia a evolução do diâmetro médio de Sauter das partículas de poliestireno em função do tempo de pré-polimerização para 0,5 g/l, 1,0 g/l e 2,0 g/l de PVP K-90.



**Figura 4.11: Diâmetro médio de Sauter em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 – semi-suspensão *ex situ*.**

O diâmetro médio de Sauter aumenta em função do tempo de pré-polimerização. Isso ocorre, pois na polimerização em semi-suspensão quando é estabelecida a segunda etapa (polimerização em suspensão), a taxa de coalescência é predominante frente ao quebramento, devido à maior viscosidade do meio reacional (maior conversão), aumentando o tamanho das partículas.

Comportamento semelhante foi verificado por Neves *et al.* (1999) na avaliação da semi-suspensão do estireno. Os resultados mostraram que quanto maior o tempo da pré-polimerização em massa, menor era a dispersão obtida e o tamanho das partículas se deslocava para uma faixa de diâmetros maiores.

Schlischtig (2003) estudou a influência da semi-supensão do estireno na distribuição de tamanho de partículas. Os resultados obtidos mostraram o mesmo comportamento descrito por Neves *et al.* (1999) e Machado *et al.* (2000), ou seja, quanto maior o tempo da pré-polimerização em massa, o tamanho das partículas se deslocava para uma faixa de diâmetros maiores.

Cancelier (2004) também observou esse comportamento ao avaliar a incorporação de GPPS na reação de polimerização em suspensão do estireno, em

percentuais variando de 0% a 20%. No estudo, o autor verificou que com o acréscimo da viscosidade da fase dispersa, devido ao maior percentual de GPPS na reação, o aumento no tamanho das partículas formadas era maior.

Santos *et al.* (2005) realizaram a polimerização em semi-suspensão do estireno, com adição da fase contínua em diferentes tempos reacionais. Os resultados mostraram que a DTP é fortemente influenciada pelo tempo de adição da fase contínua e seu aumento favorece a formação de partículas maiores. Assim, concluíram que realizando uma pré-polimerização é possível estreitar o tamanho das partículas.

Oliveira (2006) avaliou a incorporação de XPS na reação de polimerização em suspensão do estireno, em percentuais de 0%, 1% e 2,5%. O autor verificou que à medida que a fração de XPS adicionado à reação aumentou, houve um deslocamento da DTP para regiões de diâmetro maiores e também, um menor espalhamento das curvas de distribuição de tamanho. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade da fase orgânica, levando a uma redução da taxa de quebraamento e a um favorecimento da coalescência.

Sathyagal *et al.* (1996) fizeram um estudo para funções de quebraamento em dispersões líquido/líquido para um sistema inerte composto por óleo/água. Os autores verificaram que a taxa de quebraamento é influenciada pela viscosidade da fase dispersa e que esta diferença é mais pronunciada para partículas com diâmetros maiores. Os resultados mostraram que um aumento na viscosidade leva a uma redução na taxa de quebraamento.

Para avaliar se existe diferença significativa entre os resultados obtidos de diâmetro médio de Sauter para diferentes concentrações de PVP K-90 foram realizados os testes estatísticos. Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados da análise estatística que consistiu na realização da análise de variância (ANOVA) e Teste de Duncan a 5% de significância.

Tabela 4.2 – Diâmetro médio de Sauter em função da concentração de PVP K-90 para os diferentes tempos de pré-polimerização.

PVP K-90 (g/l)	D32 (m) 0 min	D32 (m): 15 min	D32 (m) 30 min	D32 (m) 45 min	D32 (m) 60 min
0,5	445,52 <sup>a</sup>	481,24 <sup>a</sup>	679,27 <sup>a</sup>	743,43 <sup>a</sup>	1123,24 <sup>a</sup>
1,0	444,44 <sup>b</sup>	469,26 <sup>b</sup>	594,00 <sup>b</sup>	720,60 <sup>b</sup>	1082,21 <sup>b</sup>
2,0	358,02 <sup>c</sup>	450,64 <sup>c</sup>	569,59 <sup>c</sup>	697,80 <sup>c</sup>	960,59 <sup>c</sup>

Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

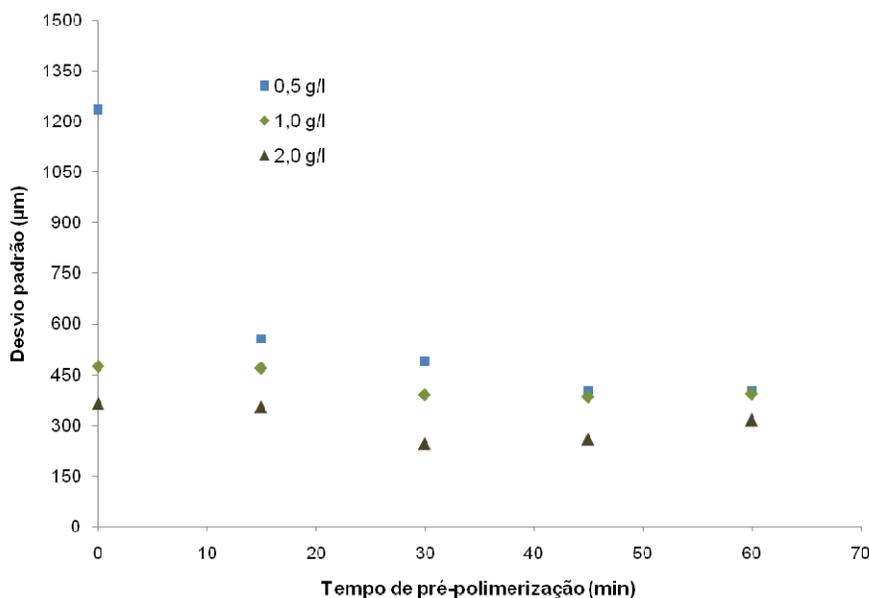
Por meio do Teste de Duncan é possível afirmar que existe diferença significativa entre os valores de diâmetro médio de Sauter para as diferentes concentrações de PVP K-90 testadas. Cabe ressaltar que só alguns experimentos foram realizados em duplicata. Dessa forma, para que fosse possível obter os resultados estatísticos, os valores de diâmetro médio de Sauter, aos quais não foram realizados em duplicata, precisaram de valores adaptados próximos aos obtidos com o único experimento, com diferença entre eles de 0,01.

Portanto, avaliando os resultados obtidos, pode-se concluir que a viscosidade da fase dispersa possui grande influência na distribuição do tamanho de partículas. Dessa forma, aumentando a viscosidade, favorece o deslocamento da DTP para maiores tamanhos, pois as forças viscosas se opõem às forças turbulentas, favorecendo a taxa de coalescência e formação de partículas com tamanhos maiores. Além disso, é possível constatar que ocorre um menor espalhamento do tamanho de partículas, e a quase eliminação da fração de partículas na região dos finos. Essas observações são coerentes quando comparadas aos estudos apresentados nos trabalhos de Hashim e Brooks (2002), Dowding e Vincent (2000) e Vivaldo-Lima *et al.* (1997), que demonstram que quanto maior é a viscosidade da fase dispersa, menor será o tempo que as gotas fica sujeitas às forças de quebraimento, e ainda há o favorecimento da coalescência, levando à formação de partículas com tamanhos maiores.

Além disso, a semi-suspensão diminui os problemas associados a transferência de massa inter e intra-partículas no estágio inicial da reação, pois o

tempo nessa região é menos que na suspensão convencional, capítulo 02 (seção 2.5), o que resulta no estreitamento da DTP.

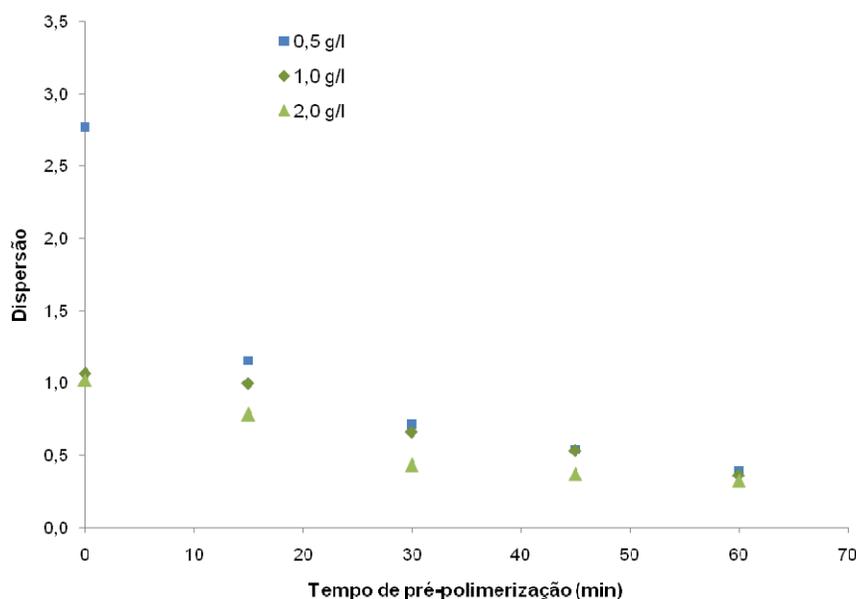
Na Figura 4.12 é apresentada a comparação do desvio padrão em função dos tempos de pré-polimerização e diferentes concentrações de agente estabilizante na polimerização em semi-suspensão *ex situ*.



**Figura 4.12: Desvio padrão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão *ex situ*.**

Com os resultados dos desvios padrões obtidos, conclui-se que quanto maior o tempo de pré-polimerização e concentração de agente estabilizante no meio reacional, menor o desvio padrão, ou seja, os valores estão mais concentrados num único valor de diâmetro médio.

Em relação às diferentes concentrações de PVP K-90 fica claro que o aumento em sua concentração, para o mesmo tempo de pré-polimerização, proporciona uma redução no diâmetro médio das partículas além de contribuir para a redução da dispersão. Na Figura 4.13 é apresentada a dispersão em função dos diferentes tempos de pré-polimerização para diferentes concentrações de agente estabilizante.



**Figura 4.13: Dispersão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão *ex situ*.**

Com base nos resultados obtidos, a dispersão diminui com o aumento no tempo de pré-polimerização e concentração do PVP K-90. O aumento no tempo de pré-polimerização possibilita que as forças viscosas das gotas superem as forças de quebraimento e permite reduzir o tempo em que as partículas estariam sujeitas ao quebraimento e assim diminuir a dispersão.

Além disso, o aumento na concentração de PVP K-90 auxilia na diminuição da dispersão, pois estabiliza as pequenas partículas conduzindo o sistema para uma condição operacional em que o quebraimento das pequenas partículas define a DTP, produzindo partículas com diâmetro médio muito próximos, MACHADO (2000).

Portanto, torna-se possível obter partículas poliméricas em suspensão com frações mais elevadas de determinadas faixas de tamanho utilizando a polimerização em semi-suspensão *ex situ*.

No próximo item serão apresentados os resultados da polimerização em semi-suspensão *in situ*, onde a fase contínua é adicionada na fase orgânica.

#### 4.4.2 Polimerização em semi-suspensão *in situ*

Nesta etapa do trabalho foram realizadas reações de polimerização em semi-suspensão *in situ*, onde a fase contínua é adicionada na fase dispersa na temperatura reacional de 84°C. Quando a fase aquosa é introduzida na fase orgânica, a fração volumétrica da fase dispersa aumenta momentaneamente e a DTP tende a deslocar-se para tamanhos maiores, pois a coalescência é mais pronunciada em relação ao quebramento. Dessa forma, espera-se que a polimerização em semi-suspensão *in situ* produza partículas com a DTP deslocada para maiores tamanhos em relação à *ex situ*.

Nesse caso, é possível afirmar que quando a água é adicionada sobre a fase orgânica, proporciona um aumento na coalescência, pois estaria dispersando a água no estireno, dificultando a dispersão das gotas.

Nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 são apresentados os histogramas da distribuição do tamanho de partículas para as reações em semi-suspensão *in situ* com concentração de 0,5 g/l, 1,0 g/l e 2,0 g/l de PVP K-90.

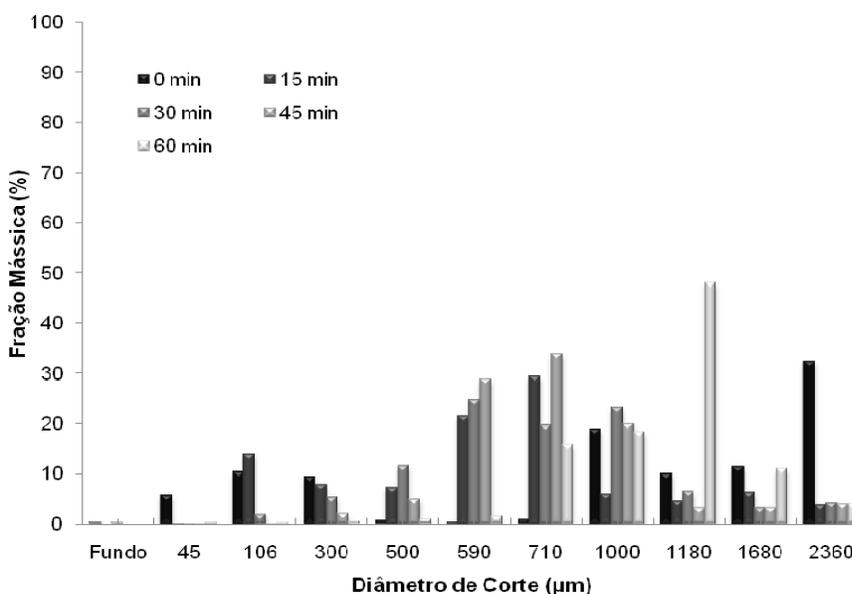
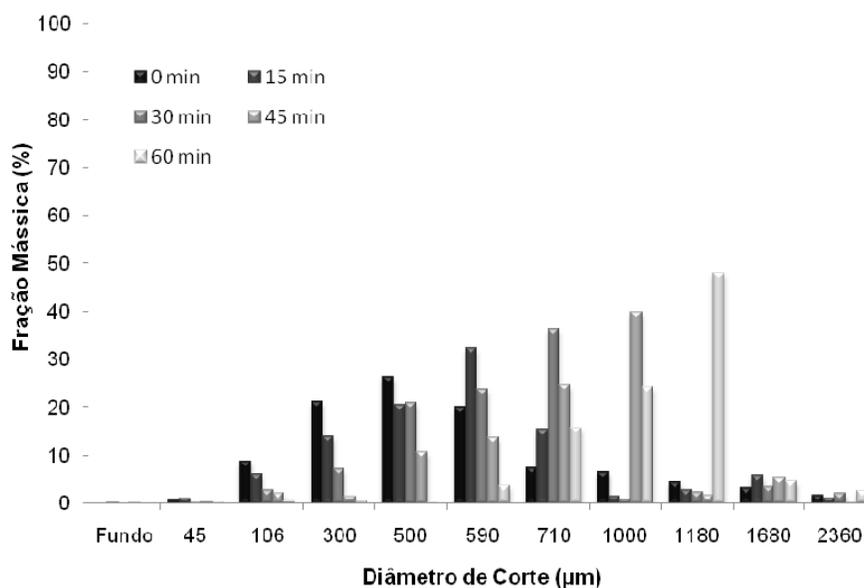
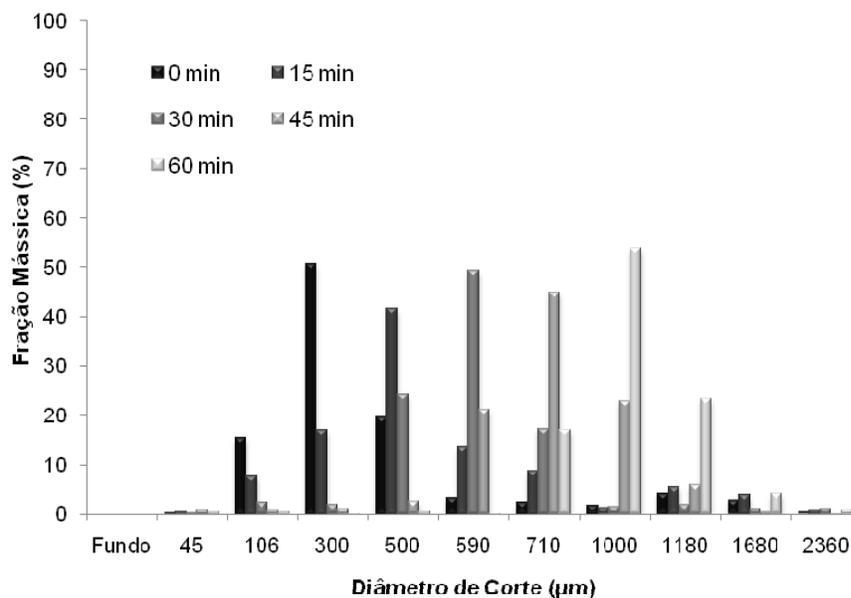


Figura 4.14: Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polimerização com 0,5 g/l de PVP K-90 – polimerização em semi-suspensão *in situ*.



**Figura 4.15:** Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polymerização com 1,0 g/l de PVP K-90 – polymerização em semi-suspensão *in situ*.

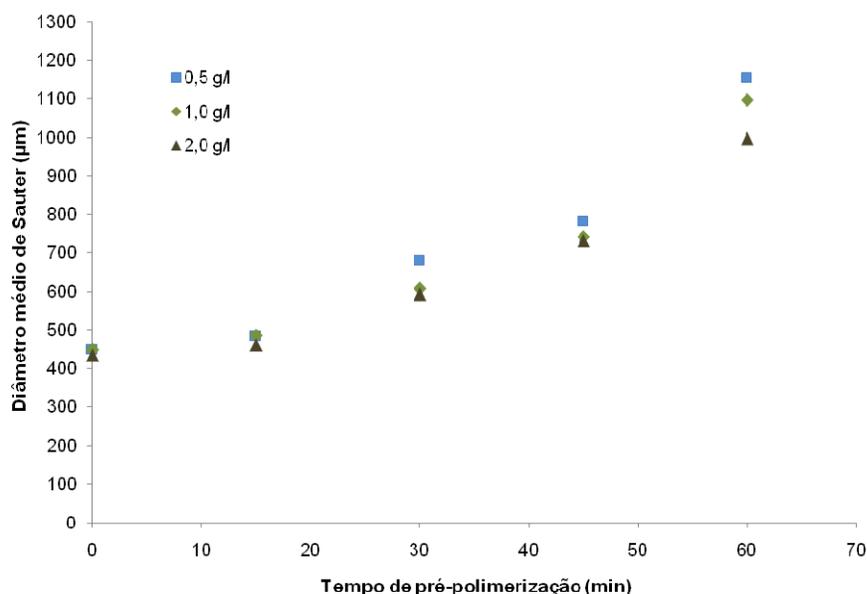


**Figura 4.16:** Distribuição do tamanho de partículas com acréscimo no tempo de pré-polymerização com 2,0 g/l de PVP K-90 – polymerização em semi-suspensão *in situ*.

Pelos histogramas (Figuras 4.14, 4.15 e 4.16) conclui-se que à medida que o tempo de pré-polymerização aumenta, há um deslocamento da distribuição do tamanho de partículas para regiões de diâmetros maiores e um menor espalhamento das curvas de distribuição, mesmo perfil observado na semi-suspensão *ex situ*. Entretanto, a DTP da semi-suspensão *in situ* está ainda mais

deslocada para os maiores tamanhos, pois conforme discutido anteriormente, a fase aquosa é introduzida na fase orgânica, aumentando momentaneamente a fração volumétrica da fase dispersa o que tende a deslocar a DTP para tamanhos maiores. Assim, a coalescência é mais pronunciada em relação ao quebramento, pois as forças viscosas se opõem às forças turbulentas do sistema. Dessa forma, a polimerização em semi-suspensão *in situ* produz partículas com a DTP deslocada para maiores tamanhos em relação à *ex situ*. Na seção 4.5 os resultados comparativos entre a semi-suspensão *ex situ* e *in situ* serão apresentados.

A evolução do diâmetro médio de Sauter das partículas com o aumento no tempo de pré-polimerização utilizando 0,5 g/l, 1,0 g/l e 2,0 g/l de PVP K-90, pode ser visualizado na Figura 4.17.



**Figura 4.17: Diâmetro médio de Sauter em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 – semi-suspensão *in situ*.**

O diâmetro médio de Sauter aumenta em função do tempo de pré-polimerização. Isso ocorre, pois na polimerização em semi-suspensão a taxa de coalescência é predominante frente ao quebramento devido à maior viscosidade do meio reacional (maior conversão).

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados da análise estatística que consistiu na realização da análise de variância (ANOVA) e Teste de Duncan a 5%

de significância.

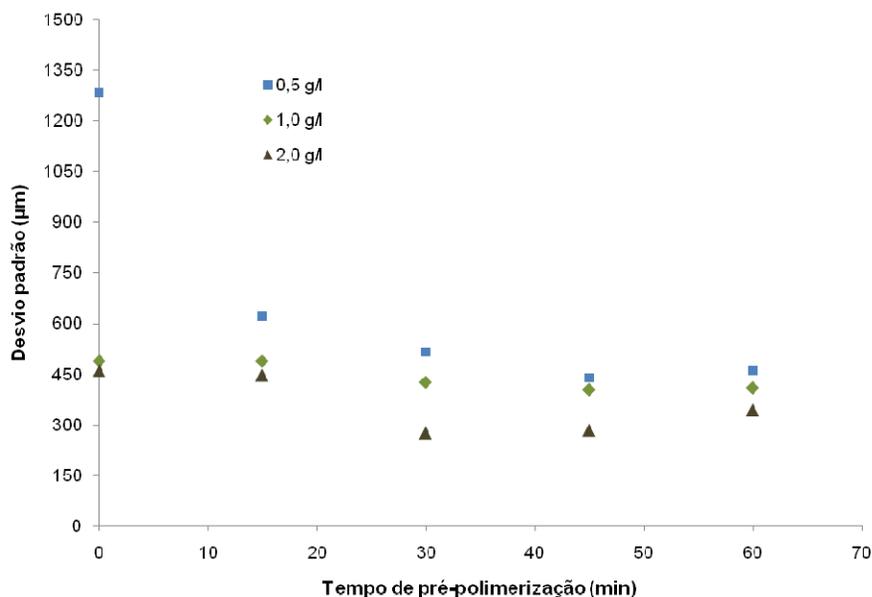
Tabela 4.3 – Diâmetro médio de Sauter em função da concentração de PVP K-90 para os diferentes tempos de pré-polimerização.

PVP K-90 (g/l)	D32 (m) 0 min	D32 (m): 15 min	D32 (m) 30 min	D32 (m) 45 min	D32 (m) 60 min
0,5	451,39 <sup>a</sup>	485,30 <sup>a</sup>	680,26 <sup>a</sup>	782,21 <sup>a</sup>	1153,85 <sup>a</sup>
1,0	449,67 <sup>b</sup>	487,28 <sup>b</sup>	607,09 <sup>b</sup>	741,28 <sup>b</sup>	1095,18 <sup>b</sup>
2,0	434,58 <sup>c</sup>	462,57 <sup>c</sup>	591,60 <sup>c</sup>	731,10 <sup>c</sup>	996,71 <sup>c</sup>

Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Por meio do Teste de Duncan é possível afirmar que existe diferença significativa entre os valores de diâmetro médio de Sauter para as diferentes concentrações de PVP K-90 testadas. Cabe ressaltar que só alguns experimentos foram realizados em duplicata. Conforme discutido anteriormente, para que fosse possível obter os resultados estatísticos, os valores de diâmetro médio de Sauter, aos quais não foram realizados em duplicata, precisaram de valores adaptados próximos aos obtidos com o único experimento, com diferença entre eles de 0,01.

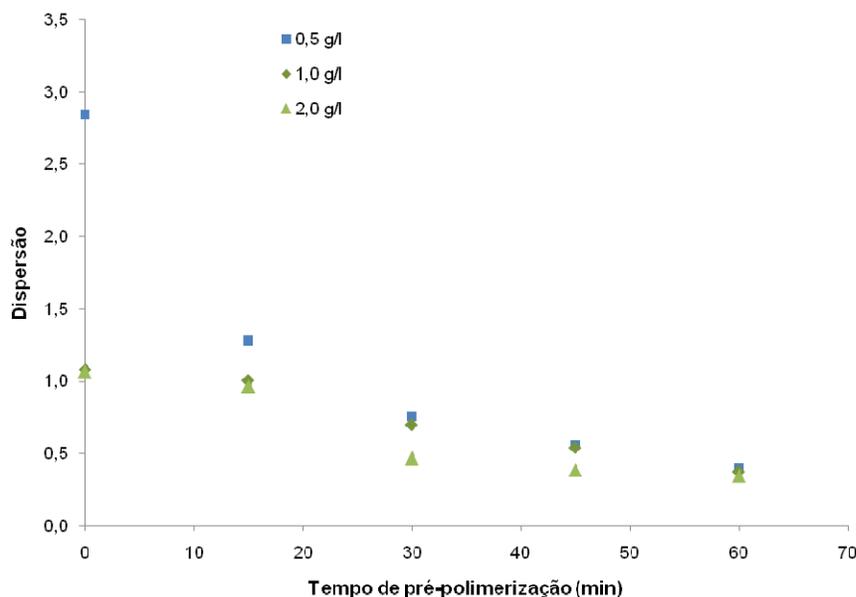
Na Figura 4.18 é apresentada a comparação do desvio padrão para os tempos de pré-polimerização e diferentes concentrações de agente estabilizante na polimerização em semi-suspensão *in situ*.



**Figura 4.18: Desvio padrão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão *in situ*.**

Com base nos resultados do desvio padrão acima, conclui-se que quanto maior o tempo de pré-polimerização e concentração de agente estabilizante no meio reacional, menor o desvio padrão, mesmo comportamento observado na polimerização em semi-suspensão *ex situ*.

Em relação às diferentes concentrações de PVP K-90, para o mesmo tempo de pré-polimerização, fica claro que o aumento em sua concentração proporciona uma redução no diâmetro médio das partículas além de contribuir para a redução da dispersão. Na Figura 4.19 é apresentada a dispersão para os diferentes tempos de pré-polimerização e concentração de agente estabilizante.



**Figura 4.19: Dispersão em função do tempo de pré-polimerização com acréscimo na concentração de PVP K-90 - semi-suspensão *in situ*.**

Com base nos resultados obtidos, a dispersão diminui com o aumento no tempo de pré-polimerização e concentração do PVP K-90, mesmo perfil observado para a semi-suspensão *ex situ*. O aumento no tempo de pré-polimerização possibilita que as forças viscosas das gotas superem as forças de quebramento e permite reduzir o tempo em que as partículas estariam sujeitas ao quebramento e assim diminuir a dispersão. Além disso, o aumento na concentração de PVP K-90 auxilia na diminuição da dispersão, pois com maior concentração de cadeias de agente estabilizante no sistema a tensão interfacial diminui e quando ocorre o quebramento de uma gota maior em gotas menores, as cadeias poliméricas desse agente são rapidamente adsorvidas, Winslow e Matreyek (1951), mantendo-as estáveis.

Devido ao comportamento semelhante existente entre os dois tipos de semi-suspensão, os resultados obtidos serão comparados entre si e comparados também com a polimerização em suspensão convencional.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA OS DIFERENTES TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO ESTUDADOS

As Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os valores do diâmetro médio de Sauter, desvio padrão e dispersão para a polimerização em suspensão, semi-suspensão *ex situ* e *in situ*. As tabelas estão separadas de acordo com a concentração do agente estabilizante utilizada: 0,5 g/l, 1,0 g/l e 2,0 g/l, respectivamente.

Tabela 4.4: Comparação entre a polimerização em suspensão e semi-suspensão com 0,5 g/l de PVP-K90.

Tipo de Polimerização	Tempo de adição (minutos)	Concentração PVP K-90 (g/l)	$d_{32}$ ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )	Dispersão
Suspensão	0	0,5	781,88	1271,08	2,98
Semi- suspensão <i>in situ</i>	0	0,5	451,39	1284,52	2,85
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	0	0,5	445,00	1235,79	2,77
Semi-suspensão <i>in situ</i>	15	0,5	485,30	622,42	1,28
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	15	0,5	481,24	556,76	1,16
Semi-suspensão <i>in situ</i>	30	0,5	680,26	515,65	0,76
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	30	0,5	679,27	489,53	0,72
Semi-suspensão <i>in situ</i>	45	0,5	782,21	439,95	0,56
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	45	0,5	743,43	403,62	0,54
Semi-suspensão <i>in situ</i>	60	0,5	1153,85	460,29	0,40
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	60	0,5	1123,24	400,40	0,39

Tabela 4.5: Comparação entre a polimerização em suspensão e semi-suspensão com 1,0 g/l de PVP-K90.

Tipo de Polimerização	Tempo de adição (minutos)	Concentração PVP K-90 (g/l)	d <sub>32</sub> (µm)	Desvio Padrão (µm)	Dispersão
Suspensão	0	1,0	597,85	677,03	2,03
Semi- suspensão <i>in situ</i>	0	1,0	449,67	487,09	1,08
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	0	1,0	444,44	473,72	1,06
Semi-suspensão <i>in situ</i>	15	1,0	487,28	488,23	1,00
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	15	1,0	469,26	467,51	0,99
Semi-suspensão <i>in situ</i>	30	1,0	607,09	424,75	0,69
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	30	1,0	594,00	390,96	0,66
Semi-suspensão <i>in situ</i>	45	1,0	741,28	402,17	0,54
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	45	1,0	720,60	383,38	0,53
Semi-suspensão <i>in situ</i>	60	1,0	1095,18	408,9	0,37
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	60	1,0	1082,21	391,51	0,36

Tabela 4.6: Comparação entre a polimerização em suspensão e semi-suspensão com 2,0 g/l de PVP-K90.

Tipo de Polimerização	Tempo de adição (minutos)	Concentração PVP K-90 (g/l)	d <sub>32</sub> (µm)	Desvio Padrão (µm)	Dispersão
Suspensão	0	2,0	440,77	549,00	1,86
Semi- suspensão <i>in situ</i>	0	2,0	434,58	461,46	1,02
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	0	2,0	358,02	366,37	1,02
Semi-suspensão <i>in situ</i>	15	2,0	462,57	446,06	0,96
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	15	2,0	450,64	354,03	0,79
Semi-suspensão <i>in situ</i>	30	2,0	591,60	274,92	0,46
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	30	2,0	569,59	246,48	0,43
Semi-suspensão <i>in situ</i>	45	2,0	731,10	283,43	0,39
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	45	2,0	697,80	258,10	0,37
Semi-suspensão <i>in situ</i>	60	2,0	996,71	343,87	0,35
Semi-suspensão <i>ex situ</i>	60	2,0	960,59	315,16	0,33

Avaliando os resultados, conclui-se que o aumento no tempo de pré-polimerização, para a mesma concentração de PVP K-90, aumenta o diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ), porém a dispersão e o desvio padrão diminuem. Esse comportamento pode ser observado nos dois tipos de semi-suspensão. Isso pode ser explicado pelo aumento na viscosidade do meio reacional que proporciona um aumento na rigidez da superfície das gotas/polímeros em contato com a água e diminui as taxas de quebraimento levando à produção de partículas de maior tamanho, VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) e DOWDING e VINCENT (2000). Entretanto, o diâmetro das partículas obtido por meio da semi-suspensão *in situ* é maior, pois nesse caso a fase aquosa é introduzida na fase orgânica, dificultando a dispersão da fase orgânica na água, o que favorece a coalescência.

Além disso, com o aumento na concentração de PVP K-90, para o mesmo tempo de pré-polimerização, tende a deslocar a DTP para os menores tamanhos, pois o agente estabilizante atua como um filme protetor ou como uma espécie de barreira entre as gotas impedindo que essas venham a aderir uma à outra durante o processo de polimerização. Além disso, na ausência do agente estabilizante, menor será a resistência do filme líquido entre as gotas, Chatzi *et al.* (1991), o que resulta em uma maior coalescência, e conseqüentemente, no aumento do tamanho das partículas de polímero. Adicionalmente, ao aumentar a concentração de agente estabilizante, como no caso do PVP, solúvel na fase aquosa, leva ao acréscimo da viscosidade da fase contínua He *et al.* (2002), o que resultaria, portanto, na redução da diferença de viscosidade entre as fases (contínua e dispersa) e no decréscimo da tensão superficial, KOSHY *et al.* (1988). Cabe ressaltar, que com o decréscimo da tensão superficial, as forças de turbulência passam a superar as forças de superfície a uma taxa maior, favorecendo assim, a taxa de quebraimento.

Portanto, a evolução do tamanho de partículas depende das taxas de quebraimento e coalescência e que por sua vez dependem fortemente das propriedades físicas (da fase contínua e dispersa) e também das condições de fluxo e mistura no reator. Dessa forma, se uma pré-polimerização for realizada, pode-se diminuir de forma significativa o espalhamento da curva de distribuição de tamanhos, resultando em partículas de tamanho mais homogêneo, MACHADO (2000).

Assim, o processo de polimerização em semi-suspensão pode ser utilizado com sucesso quando for necessário obter polímero com baixa dispersão de tamanhos. A dispersão desejada pode ser obtida pelo estabelecimento da suspensão no momento em que a viscosidade da massa reacional for grande o suficiente para minimizar as taxas de quebraamento.

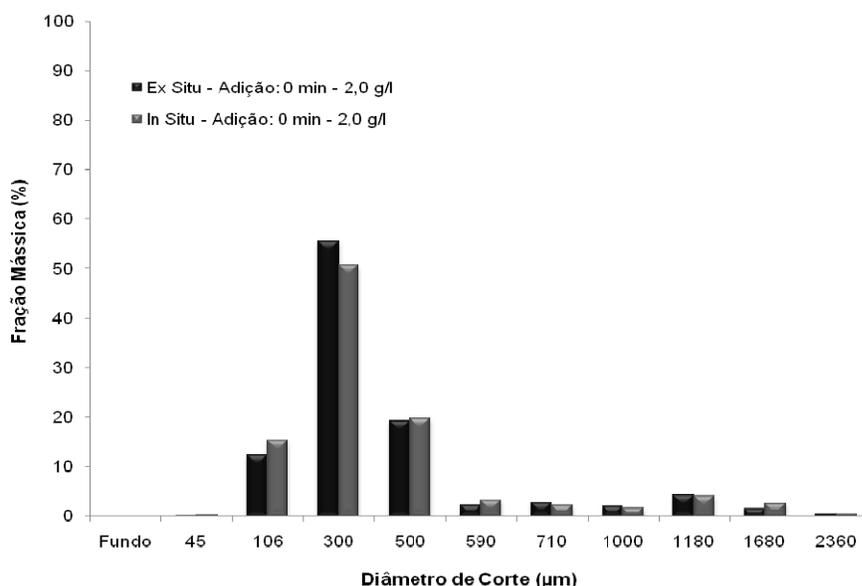
Portanto, selecionando o agente estabilizante correto, com concentração adequada e tempo de pré-polimerização estabelecido é possível obter partículas de polímero com a DTP desejada na faixa de interesse para a aplicação final. Na próxima seção serão apresentados os resultados obtidos com a polimerização em semi-suspensão para a aplicação do material na produção de PROTEPS, moldados e blocos.

#### **4.6 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA A APLICAÇÃO FINAL DO POLIESTIRENO**

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

Nesta seção serão apresentados os histogramas de DTP que se adéquam na aplicação dos produtos feitos com EPS: PROTEPS, moldados e blocos.

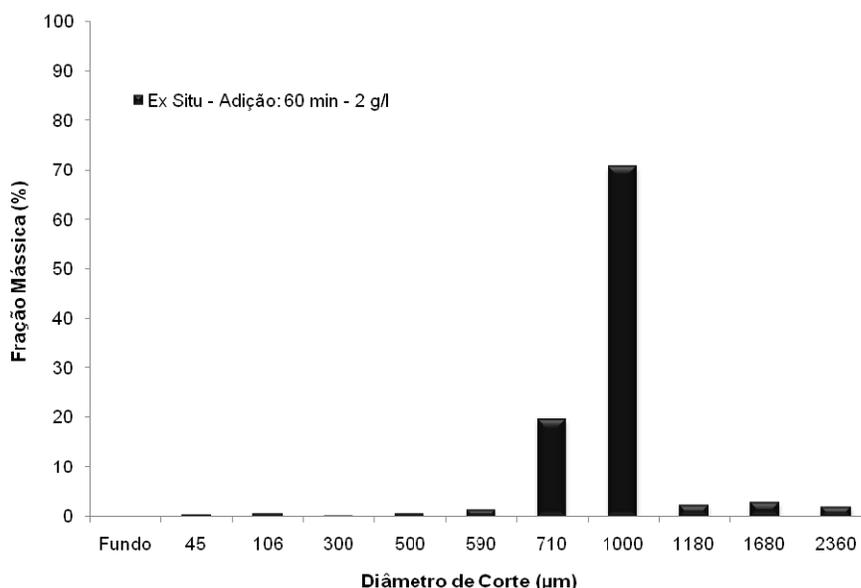
Na produção do PROTEPS (pequena peça extrudada em EPS utilizado como protetor de produtos em condições de transporte) a faixa de interesse é de 100  $\mu\text{m}$  a 400  $\mu\text{m}$ . Com base nos histogramas apresentados, as duas reações que compreendem melhor essa faixa são as reações em semi-suspensão *ex situ* e *in situ* utilizando um tempo de pré-polimerização de 0 minuto e 2 g/l de agente estabilizante, Figura 4.20.



**Figura 4.20: Distribuição do tamanho de partículas das reações em semi-suspensão *ex situ* e *in situ* - tempo de pré-polimerização 0 minuto e 2,0 g/l de PVP-K90.**

Entretanto, a polimerização em semi-suspensão *ex situ* possui um diâmetro médio e dispersão menores que a semi-suspensão *in situ*, pois a fase orgânica é adicionada sobre a fase contínua, facilitando a dispersão das gotas/partículas. A distribuição do tamanho das partículas para o restante das reações, com diferentes concentrações de PVP K-90 e/ou tempos de pré-polimerização, está deslocada para os maiores tamanhos e, portanto é inviável para a fabricação do PROTEPS.

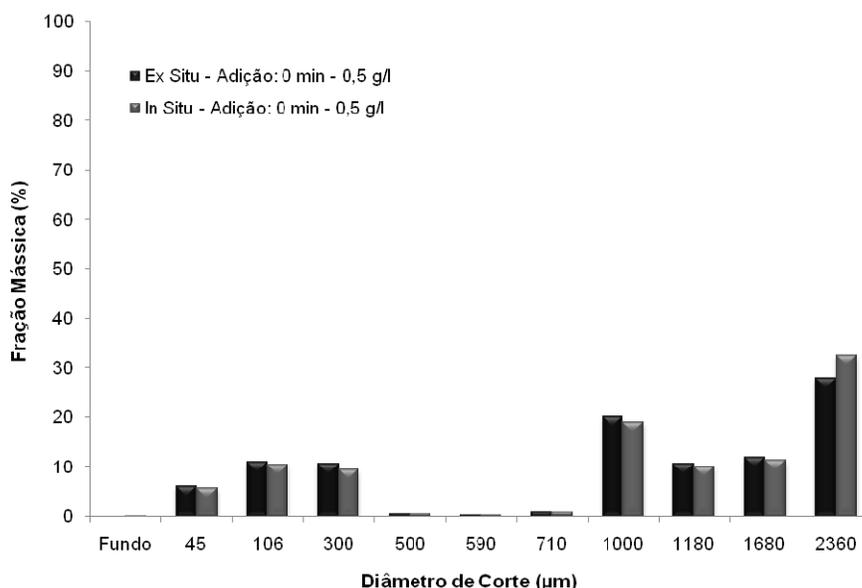
Na produção de moldados (peça utilizada em eletrodomésticos, eletroportáteis, móveis, entre outros, por possuir melhor proteção contra choques e maiores níveis de empilhamento), a faixa de aplicação compreende, principalmente, entre 700 µm e 1000 µm. Analisando os resultados apresentados anteriormente, a reação que mais encaixa à essa faixa é a reação em semi-suspensão *ex situ* com o tempo de pré-polimerização em 60 minutos e com 2,0 g/l de PVP K-90, Figura 4.21.



**Figura 4.21: Distribuição do tamanho de partículas da reação em semi-suspensão *ex situ* - tempo de pré-polimerização 60 minutos e 2,0 g/l de PVP-K90.**

O histograma da DTP, apresentado pela Figura 4.21, mostra que o tamanho das partículas está na faixa desejada e estreita o necessário para ser utilizadas na fabricação de peças de EPS moldadas.

Na produção de blocos (peça utilizada na construção civil para painéis de isolamento térmica de parede e piso, peças para lajes, entre outros, possui uma dimensão que possibilita a obtenção de diversas medidas e formatos) a faixa de aplicação compreende, principalmente, entre 1300 µm e 2500 µm. Analisando os resultados apresentados anteriormente, a reação que mais se encaixa à essa faixa é a reação em semi-suspensão *ex situ* ou *in situ* com o tempo de pré-polimerização em 60 minutos e com 0,5 g/l de PVP K-90, Figura 4.22.



**Figura 4.22: Distribuição do tamanho de partículas das reações em semi-suspensão *ex situ* e *in situ* - tempo de pré-polimerização 0 minuto e 0,5 g/l de PVP-K90.**

Conforme discutido anteriormente, a polimerização em semi-suspensão *ex situ* possui um diâmetro médio e dispersão menores que a semi-suspensão *in situ*. Entretanto, analisando a Figura 4.22 é possível concluir que os dois tipos de semi-suspensão podem ser utilizados para a fabricação de blocos.

Com os resultados obtidos, é possível afirmar que a semi-suspensão mostra-se uma boa alternativa para o controle do tamanho das partículas, pois permite obter polímero com baixa dispersão. A dispersão desejada pode ser obtida pelo estabelecimento da suspensão no momento em que a viscosidade da massa reacional for grande o suficiente para minimizar as taxas de quebraimento. Dessa forma, selecionando a concentração de agente estabilizante adequada e o tempo de pré-polimerização estabelecido é possível obter partículas de polímero com a DTP desejada na faixa de interesse para a aplicação final.

#### 4.7 AVALIAÇÃO DA MASSA MOLAR DO POLÍMERO

O valor da massa molar média define, juntamente com a distribuição de tamanho de partículas (DTP), a aplicação final do polímero. A massa molar interfere nas propriedades mecânicas e geralmente, há uma faixa na qual uma determinada propriedade do polímero terá uma aplicação ótima.

Neste trabalho, as reações possuem as mesmas formulações e são de cinética rápida. Entretanto, a elevada concentração de iniciador reduz a massa molar do polímero e o PIP é alcançado em menor tempo.

A massa molar média numérica ( $\bar{M}_n$ ), massa molar média ponderal ( $\bar{M}_w$ ) e a polidispersão de três produtos das reações de polimerização em semi-suspensão, determinadas por GPC, são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Massas molares e polidispersão.

Amostra	Semi-Suspensão	Tempo adição (min)	Concentração PVP K-90(g/l)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	Polidispersão
01	<i>Ex situ</i>	0	1,0	9.300	15.600	1,7
02	<i>Ex Situ</i>	15	2,0	10.800	16.000	1,5
03	<i>In Situ</i>	45	1,0	10.300	16.300	1,6

A análise de massa molar foi realizada para verificar se o tempo de pré-polimerização modifica a massa molar do polímero. Analisando os resultados da Tabela 4.7 é possível afirmar que para as diferentes pré-polimerizações o polímero não apresenta diferenças na massa molar, o que comprova que a pré-polimerização não influencia nas características do polímero.

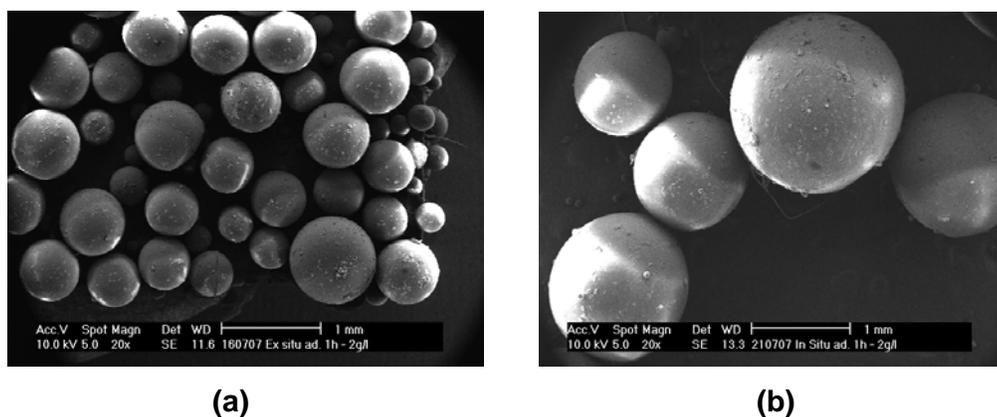
Santos *et al.* (2005) realizaram reações em semi-suspensão com adição da fase dispersa em diferentes tempos reacionais. Foram avaliadas a conversão, massa molar média viscosimétrica e a DTP. Os resultados mostram que tanto a

conversão como as massas molares são mantidas e o período de pré-polymerização não influenciam nas características de conversão e massa molar.

#### 4.8 MORFOLOGIA DO POLÍMERO OBTIDO

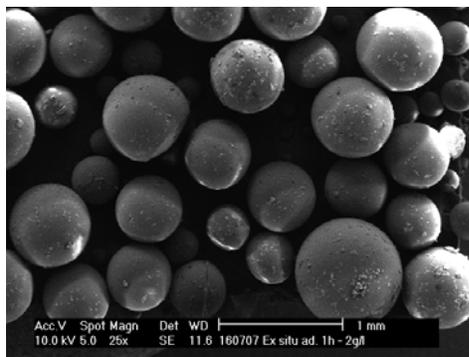
Com a finalidade de avaliar a morfologia do polímero obtido, as partículas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As Figuras 4.23, (a) e (b), apresentam as microestruturas do poliestireno obtidas pela polimerização em semi-suspensão *ex situ* e *in situ* com 2,0 g/l de PVP K-90, com ampliações de 20 vezes.



**Figura 4.23: Micrografias do poliestireno, (a) semi-suspensão *ex situ* e (b) semi-suspensão *in situ* com 2,0 g/l de PVP K-90. Ampliação de 20 vezes.**

A Figura 4.24 apresenta a microestrutura do poliestireno obtidas pela polimerização em semi-suspensão *ex situ* com 2,0 g/l de PVP K-90, com ampliações de 25 vezes.



**Figura 4.24: Micrografias do poliestireno, semi-suspensão *ex situ* com 2,0 g/l de PVP K-90. Ampliação de 25 vezes.**

De forma geral, não se observa uma grande diferença na morfologia dos polímeros analisados. Entretanto, conclui-se por meio das micrografias que o tamanho das partículas obtidas para a polimerização em semi-suspensão *in situ* foi superior à *ex situ*. Conforme discutido anteriormente, esse comportamento é observado, pois na semi-suspensão *in situ* a fase contínua é inserida no reator de 1 litro onde já encontra-se a fase orgânica na temperatura de reação, sendo assim a taxa de coalescência é predominante frente ao quebraamento, favorecendo o crescimento das partículas de polímero.

Cancelier (2004) verificou irregularidades nas micrografias das partículas ao avaliar a incorporação de GPPS na reação de polimerização em suspensão do estireno, em percentuais variando de 0% a 20%. O autor concluiu que geralmente quanto maior o tamanho, maior a irregularidade observada, pois o aumento excessivo da viscosidade da fase dispersa, para as condições de agitação e estabilização da polimerização causa esse comportamento. Uma vez que a viscosidade da fase dispersa já inicia relativamente elevada, com o decorrer da reação e avanço da conversão do monômero, essa aumenta mais rapidamente, fazendo com que as forças viscosas se oponham às forças de quebraamento turbulento ainda no início da reação. Portanto, concluiu que existe um limite físico para o percentual de GPPS na carga de reação, acima do qual a viscosidade da fase dispersa torna-se muito elevada e não é mais possível realizar a dispersão no meio aquoso, mesmo que a frequência de agitação seja elevada.

Dessa forma, um aumento excessivo na viscosidade da fase dispersa, poderia prejudicar na morfologia das partículas, o que não ocorreu nas micrografias observadas acima.

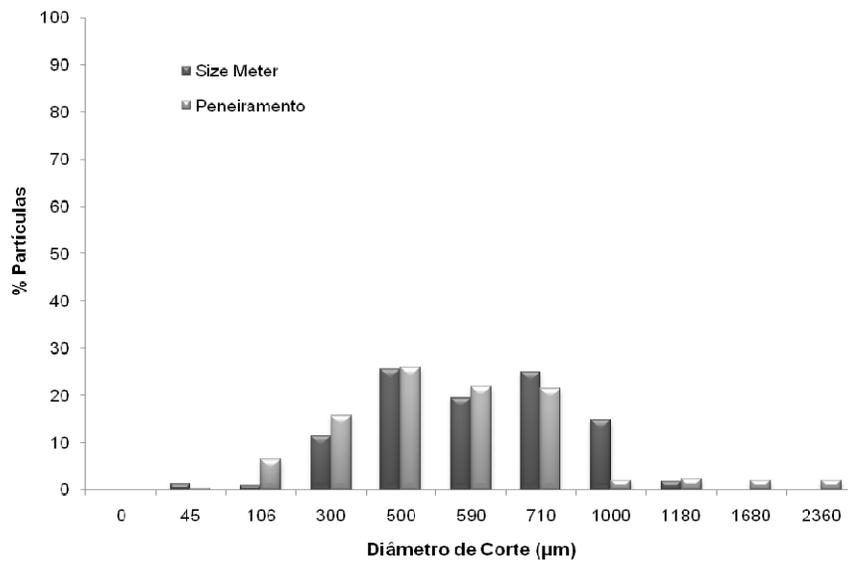
Na próxima seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o tamanho médio das partículas utilizando o software *Size Meter*.

#### **4.9 COMPARAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS: PENEIRAMENTO E *SIZE METER***

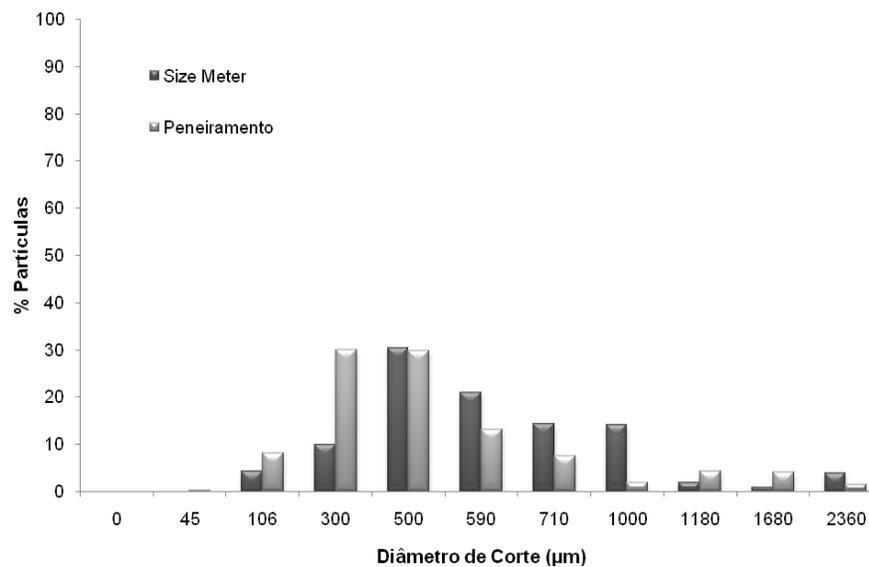
O programa *Size Meter* foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos com a função de analisar o tamanho médio das partículas por meio da análise de imagens obtidas por MEV. No capítulo 3, seção 3.3 há a descrição do programa.

O objetivo desta seção é comparar a DTP obtida por peneiramento com a obtida pelo *Size Meter*. A razão para comparar os dois métodos está no fato de que na análise de peneiramento, o valor correspondente de cada malha é uma faixa de diâmetros. Essa diferença é limitada pela diferença entre a abertura de uma peneira em relação à imediatamente superior, a qual aumenta à medida que se desloca para as peneiras de maior abertura, resultando em um agrupamento de partículas com tamanhos diferentes em faixas padrões, SCHLISCHTING (2003). Por exemplo, a malha 300  $\mu\text{m}$  está entre a malha de 500  $\mu\text{m}$  e 106  $\mu\text{m}$ , isso significa que a malha de 300  $\mu\text{m}$  compreende os valores menores que 500  $\mu\text{m}$  e maiores que 106  $\mu\text{m}$ . Dessa forma, a não utilização de peneiras intermediárias pode afetar a bimodalidade da DTP.

Nas Figuras 4.25 e 4.26 são apresentadas as variações do tamanho médio das partículas avaliadas utilizando o software *Size Meter* e do peneiramento. A primeira, Figura 4.25, refere-se a polimerização em semi-suspensão *ex situ* com 2,0 g/l de PVP K-90 (adição em 60 minutos) e a Figura 4.26 corresponde à semi-suspensão *in situ* com 2,0 g/l de PVP K-90 (adição em 30 minutos).



**Figura 4.25: Percentagens de partículas da reação em semi-suspensão *ex situ* - 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 60 minutos.**



**Figura 4.26: Percentagens de partículas da reação em semi-suspensão *in situ* - 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 30 minutos.**

Com base nas Figuras 4.25 e 4.26, os dois métodos para determinar a distribuição do tamanho de partículas, quando comparados entre si, mostram resultados coerentes e com pouca diferença entre seus valores. Entretanto, na

Figura 4.26 a diferença entre os resultados é mais evidenciada no diâmetro de corte correspondente à 300  $\mu\text{m}$ . Isso pode estar associado ao método de seleção das partículas para análise no MEV. As partículas são selecionadas aleatoriamente, o que pode gerar desvios quando comparado ao peneiramento. Além disso, algumas partículas sobrepõem-se umas sobre as outras nas micrografias, dificultando as medidas no *Size Meter*. A sobreposição das partículas pode ser analisada nas Figuras 4.23 e 4.24.

Portanto, o peneiramento mostra-se uma ferramenta melhor devido à facilidade e ao baixo custo da análise. O custo da análise de MEV é superior ao peneiramento, pois a amostra deve ser recoberta com ouro e o equipamento necessita de manutenção preventiva e a operação requer treinamento adequado, gerando custos adicionais. Além disso, o tempo necessário para medir todas as partículas da micrografia no *Size Meter* e gerar o gráfico da DTP é bem maior em relação ao peneiramento o que inviabiliza sua aplicação na indústria.

## 4.10 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 4.10.1 Avaliação da cinética

A conversão da reação em semi-suspensão do estireno foi determinada por meio do método gravimétrico em intervalos de tempos pré-definidos. Foi considerada a hipótese que a polimerização em suspensão se assemelha à da polimerização em massa. Essa afirmação implica em dizer que o tipo e a concentração de estabilizante não devem interferir sobre a cinética da reação, pois este é solúvel na fase contínua.

Machado (2000) comprovou experimentalmente essa consideração. No estudo, o autor observou que, para efeitos práticos, o tipo e a concentração do estabilizante não influenciam na taxa de homopolimerização do estireno em suspensão, confirmando as hipóteses encontradas na literatura. Desta forma, a

reação que ocorre em cada partícula pode ser considerada como uma polimerização em massa em pequena escala e a cinética da reação é desacoplada do tipo e da concentração de estabilizante.

Embora existam inúmeros trabalhos publicados a respeito da modelagem matemática de sistemas poliméricos, verifica-se uma grande controvérsia em relação aos parâmetros cinéticos da reação de polimerização do estireno, MACHADO (1996).

Para fins desse estudo, foram aplicados os parâmetros e correlações mais utilizados e que se aproximam da realidade experimental dos ensaios conduzidos, tendo como base, mais especificamente, os trabalhos realizados por MACHADO (1996) e (2000). As expressões selecionadas estão apresentadas nas Equações (4.1) a (4.7).

$$f_0 = 0,5 \quad (4.1)$$

$$\rho_m = 919,3 - 0,000918 \cdot (T - 273,15) \quad \text{g/L} \quad (4.2)$$

$$\rho_p = 992,6 - 0,265(T - 273,15) \quad \text{g/L} \quad (4.3)$$

$$k_d = 1,027 \cdot 10^{16} \exp\left(-\frac{30}{RT}\right) \quad \text{min}^{-1} \quad (4.4)$$

$$k_{tm} = 6,128 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{13,450}{RT}\right) \quad \text{mol/L.min} \quad (4.5)$$

$$k_{tc} = 7,550 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{1,677}{RT}\right) \quad \text{mol/L.min} \quad (4.6)$$

$$k_p = 1,42 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{7,06}{RT}\right) \quad \text{mol/L.min} \quad (4.7)$$

Onde,

$f_0$ : fator de eficiência inicial do iniciador;

$\rho_m$ : densidade do monômero;

$\rho_p$ : densidade do polímero;

$k_d$ : constante de dissociação do iniciador (BPO);

$k_{tm}$ : constante cinética de transferência de cadeia ao monômero;

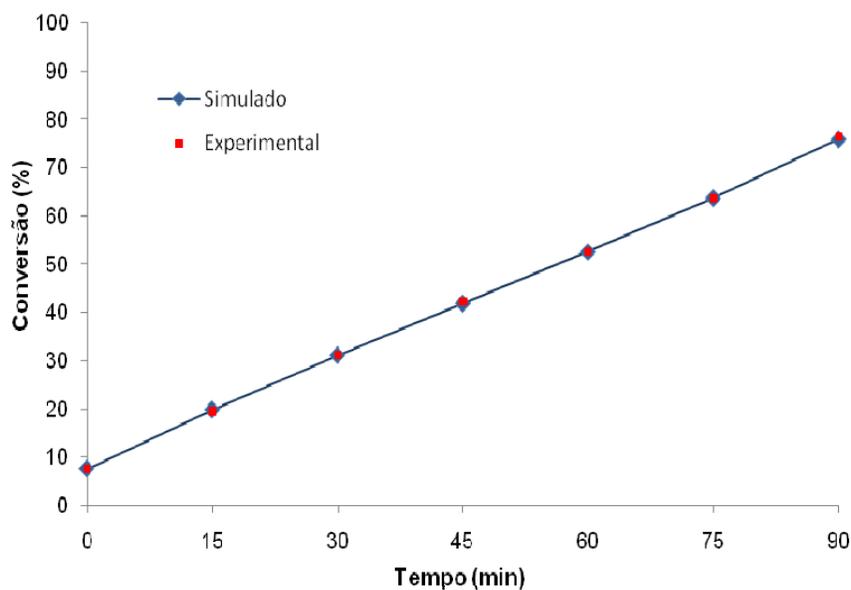
$k_{tc}$ : constante cinética de terminação por combinação;

$k_p$ : constante cinética de propagação;

R: constante universal dos gases (0.082 atm.L/mol.K);

T: temperatura, em K.

Na Figura 4.27 são apresentados os resultados experimentais da conversão do estireno ao longo do tempo e a curva obtida com o modelo aplicado.



**Figura 4.27: Comparação entre os comportamentos cinéticos: simulado e experimental.**

Com base na Figura 4.27, pode-se concluir que existe uma boa concordância entre os valores experimentais e os obtidos no modelo, indicando

que as correlações utilizadas no desenvolvimento do modelo descrevem bem o comportamento cinético das reações.

Cancelier (2004) aplicou a modelagem matemática na predição do comportamento cinético de reações de polimerização em suspensão do estireno adicionando diferentes quantidades de GPPS a esta. Na ocasião, o autor fez uso de três correlações distintas, disponíveis na literatura, para a correção do efeito gel nesse tipo de sistema. A partir desse estudo pôde concluir que, para as condições experimentais aplicadas e para o cumprimento dos objetivos do trabalho em questão, a correlação de Hui e Hameliec (1972) descrevia o efeito gel da melhor forma.

Oliveira (2006) avaliou a conversão das reações de polimerização em suspensão do estireno adicionando diferentes concentrações de XPS. O autor aplicou a modelagem matemática e utilizou parâmetros e correlações que se aproximam da realidade experimental, obtidas por meio das correlações de Machado e Bolzan (1998), Cancelier (2004) e Arioli (2004). Os resultados obtidos com o modelo mostraram boa concordância entre os valores experimentais.

Nogueira (2007) avaliou a polimerização em suspensão do estireno em regime batelada e semi-batelada em um reator tubular vertical. O autor simulou os resultados obtidos com o modelo batelada, utilizado como base para o desenvolvimento do modelo semi-batelada, e confrontou com os dados experimentais obtidos nas reações conduzidas em ampolas com cinéticas consideradas rápida e lenta. As correlações empíricas utilizadas para expressar o efeito gel e o efeito gaiola foram obtidas pelos modelos de Hui e Hamielec (1972) e Machado (2000), respectivamente. Nesse caso, nenhuma correlação para o efeito vítreo foi empregada. O modelo matemático desenvolvido representou com boa precisão a cinética reacional da polimerização do estireno em suspensão em batelada e semi-batelada.

Na modelagem matemática empregada neste trabalho, a etapa de iniciação térmica não foi considerada, pois as reações foram realizadas sob temperaturas inferiores a 100°C.

A seguir, serão discutidos os resultados da modelagem matemática.

#### **4.10.2 Avaliação da distribuição do tamanho de partículas (DTP)**

A grande dificuldade na determinação numérica da distribuição do tamanho de partículas está na determinação das funções de quebraimento e coalescência. Na literatura disponível não há um consenso entre os pesquisadores e diversos modelos têm sido propostos, com sucesso apenas parcial. Outro fator pouco considerado nos modelos matemáticos é a função das taxas de coalescência e quebraimento em relação à posição no reator, MACHADO (2000).

A distribuição do tamanho obtida em um tanque agitado, com fração volumétrica da fase dispersa com interesse prático, é o resultado do quebraimento e da coalescência, ocorrendo simultaneamente. A maneira mais prática de se avaliar a contribuição de cada um desses fenômenos é isolá-los pela escolha cuidadosa do sistema e das condições operacionais. Apesar de ser muito difícil isolar os efeitos dessas taxas na distribuição do tamanho, algumas técnicas podem ser encontradas na literatura, TSOURIS e TAVLARIDES (1994), para se tornar desprezível a influência de um dos fenômenos em relação ao outro.

O uso de balanços de massa e energia é inadequado para modelar o desenvolvimento da DTP, ou propriedades diretamente relacionadas a ela. Assim, o balanço populacional deve ser empregado, por ser a única forma de se conseguir relacionar o desenvolvimento da DTP com o tamanho, a idade das partículas e o número de radicais por partícula, pois estas variáveis não são funções apenas do tempo e do espaço. Mesmo assim, quando o tempo de nascimento das partículas é utilizado como parâmetro, encontra-se muita dificuldade no tratamento do mecanismo de coalescência. Por isso, nos trabalhos onde se utiliza o tempo de nascimento como variável independente, considera-se que as partículas estão perfeitamente estabilizadas, não ocorrendo coalescência entre elas.

Kiparissides *et al.* (1994) apresentaram um modelo matemático que descreve quantitativamente a evolução da curva de distribuição de tamanho das partículas primárias durante a polimerização em suspensão do cloreto de vinila. Entretanto, só foi estudado o micro-domínio e, portanto, só foi considerada a coalescência destas partículas primárias. O modelo desenvolvido utilizou um fator para expressar os efeitos do grau de agitação no reator na taxa de coalescência das partículas primárias.

Machado (1996) desenvolveu e validou experimentalmente um modelo matemático com a finalidade de definir previamente a qualidade do produto final de uma reação de polimerização operando em regime batelada. O modelo desenvolvido foi aplicado na otimização e controle do processo de polimerização em suspensão do estireno, para a determinação das condições ótimas de operação do reator. Os experimentos conduzidos apresentaram concordância com as condições pré-definidas, mostrando-se bastante próximos dessas.

Santos *et al.* (1998, 2000) relataram a aplicação da técnica de espectrofotometria de infravermelho próximo (NIRS), operando em linha, para acompanhar o diâmetro médio de partículas de poliestireno obtidas em suspensão. Os resultados mostraram que, mesmo mantendo a agitação constante e monitorando o diâmetro médio, a distribuição de tamanho nem sempre apresenta o comportamento desejado, sendo necessário atuar no processo, manipulando a concentração do agente de suspensão e/ou a frequência de agitação.

Machado (2000) realizou um estudo sobre as influências dos agentes estabilizantes mais utilizados em reações de polimerização em suspensão do estireno na DTP. Adicionalmente, realizou reações de polimerização em semi-suspensão com diferentes períodos de pré-polimerização. Para descrever a DTP propôs um modelo matemático baseado num balanço populacional. O modelo foi validado em reações de polimerização em suspensão e em semi-suspensão, mostrando boa concordância com os dados experimentais.

Schlischtig (2003) realizou um estudo da influência da adição do EPS no processo de polimerização em suspensão do estireno, cinética e peso molecular do

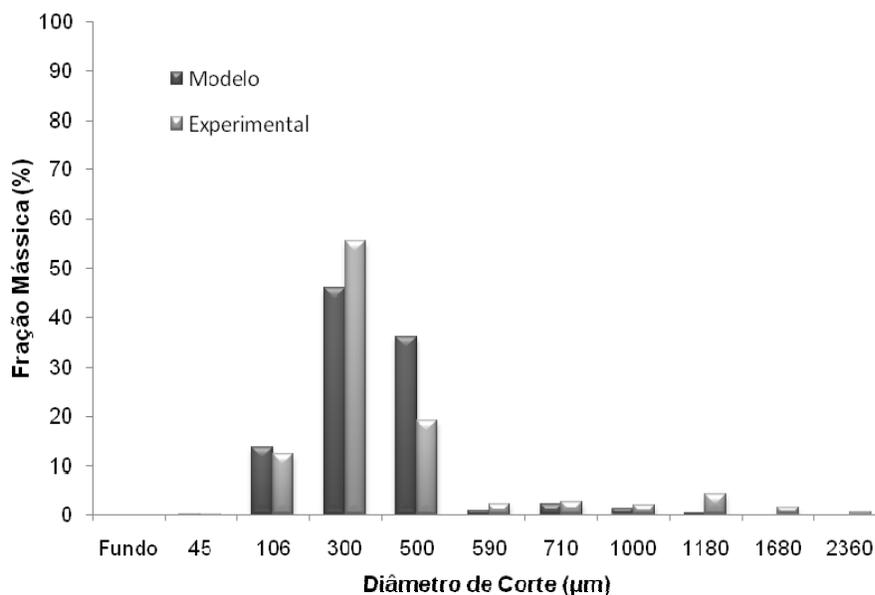
polímero, bem como a variação da frequência de agitação e da concentração do agente estabilizante sobre a DTP. Para prever o diâmetro médio das partículas foi proposto um modelo empírico. O modelo foi validado para diferentes parâmetros, mostrando boa concordância com os dados experimentais.

Jahanzad *et al.* (2005) realizaram a polimerização em suspensão do metacrilato de metila e elaboraram um modelo para descrever a evolução do tamanho médio das partículas e a sua distribuição durante a polimerização. Os experimentos tinham como objetivo avaliar os efeitos do agente estabilizante, fração volumétrica do monômero, temperatura de reação, frequência de agitação e a cinética de polimerização durante os quatro intervalos de evolução do tamanho das partículas. O balanço populacional desenvolvido para o sistema mostrou bons resultados e apresentou boa concordância com as análises experimentais da evolução do tamanho das partículas durante a polimerização em suspensão do metacrilato de metila.

Kotoulas e Kiparissides (2006) desenvolveram um balanço populacional para descrever a dinâmica de evolução da DTP na polimerização em suspensão do cloreto de vinila e estireno. Expressões semi-empíricas e fenomenológicas foram empregadas para descrever as taxas de quebraamento e coalescência das gotas de monômero, avaliando o tipo e concentração do agente estabilizante, frequência de agitação e evolução física e termodinâmica dos sistemas de polimerização. O balanço populacional proposto mostrou boa concordância com os dados experimentais para ambos os sistemas testados.

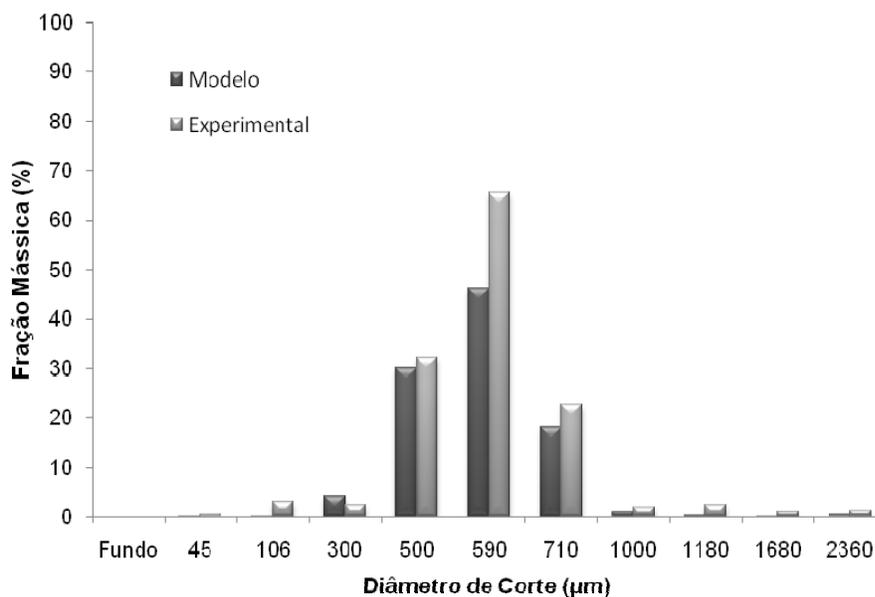
Neste trabalho, utilizou-se um balanço populacional para descrever a distribuição do tamanho de partículas do poliestireno. A validação do modelo proposto foi baseada nas reações de polimerização em semi-suspensão *ex situ* do estireno. Na descrição do modelo admite-se que a fração volumétrica da fase dispersa é praticamente constante ao longo da reação e que a cinética da reação não é afetada pela morfologia das partículas poliméricas. Porém, a viscosidade das partículas de monômero-polímero cresce de forma significativa com a conversão, afetando a dinâmica de quebraamento e coalescência.

Na Figura 4.28 é apresentada uma comparação entre a distribuição do tamanho de partículas experimental e a obtida com o modelo para a reação em semi-suspensão *ex situ* com 2,0 g/l de PVP K-90 e adição em 0 minuto.

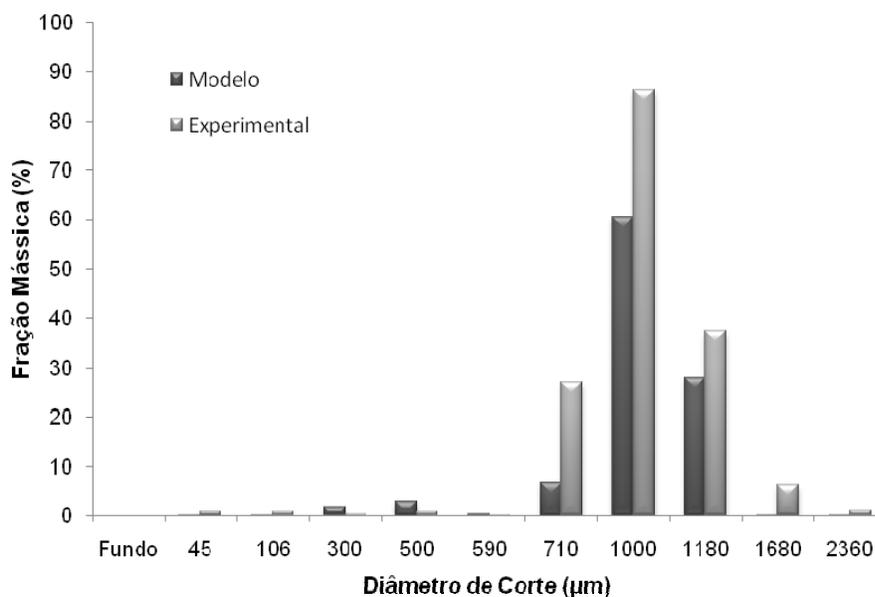


**Figura 4.28: Comparação entre os resultados experimentais e o modelo para a semi-suspensão *ex situ* – 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 0 minuto.**

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam as comparações entre a distribuição de tamanho experimental e a obtida com o modelo para as reações em semi-suspensão *ex situ* com 2,0 g/l de PVP K-90, respectivamente, com 30 minutos de adição e 60 minutos.



**Figura 4.29: Comparação entre os resultados experimentais e o modelo para a semi-suspensão *ex situ* – 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 30 minutos.**



**Figura 4.30: Comparação entre os resultados experimentais e o modelo para a semi-suspensão *ex situ* – 2,0 g/l de PVP K-90 com adição em 60 minutos.**

Analisando-se as Figuras 4.28 a 4.30 conclui-se que o modelo apresenta resultados consistentes e próximos dos dados experimentais, apesar de toda a simplicidade imposta. Os pequenos desvios poderiam ser reduzidos com a inclusão

de dados fenomenológicos, porém a complexidade e a necessidade de parâmetros com difícil estimação e/ou medida iria aumentar, reduzindo as aplicações práticas do modelo, MACHADO (2000). Além disso, o acréscimo de outros fatores como os efeitos da agitação e fração volumétrica da fase dispersa também iriam aumentar sua faixa de aplicação. É importante ressaltar que o modelo também não incorpora dados sobre a geometria do reator, nem do agitador. Dessa forma, só pode ser aplicado à esse sistema.

Neste capítulo, foram apresentados os resultados e discussões os experimentos realizados neste estudo. O capítulo seguinte serão discutidas as conclusões bem como as sugestões para futuros trabalhos.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A proposta deste trabalho esteve concentrada em avaliar algumas estratégias para manipular a distribuição do tamanho de partículas do poliestireno produzido em semi-suspensão *ex situ* e *in situ*. Foram avaliados os tempos de pré-polimerização e concentração do agente estabilizante, além da proposta de um modelo matemático fenomenológico.

Além disso, foram realizadas reações em suspensão para comparar os resultados da distribuição do tamanho de partículas com os obtidos na polimerização em semi-suspensão. De forma geral, o processo em semi-suspensão se mostrou viável, pois conseguiu estreitar a DTP e diminuir a dispersão que existe em uma polimerização em suspensão convencional.

O período de pré-polimerização em massa está diretamente relacionado com a conversão do monômero em polímero, que apresenta relação direta com a viscosidade do meio reacional. Em outras palavras, quanto maior o tempo de pré-polimerização, maior a conversão do monômero e, conseqüentemente, maior a viscosidade do meio reacional, provocando a redução das taxas de quebraamento. Entretanto, existe um limite físico quando a viscosidade da fase orgânica atinge um valor muito elevado, a partir da qual não é mais possível realizar sua dispersão no meio aquoso. Dessa forma, foi necessário identificar o ponto de separação de fases, que consistiu em observar visualmente a evolução da reação até ocorrer a separação da suspensão em duas fases. Baseado nesse resultado, os tempos de pré-polimerização foram definidos para não comprometer a estabilidade da reação.

Os resultados experimentais da avaliação do comportamento cinético da polimerização em semi-suspensão evidenciam que a conversão aumenta com o aumento da viscosidade do meio reacional, como esperado.

Os diferentes tempos de pré-polimerização testados mostraram-se eficientes para manipular a DTP, sendo possível estreitá-la. Entretanto, com os resultados obtidos, conclui-se que mesmo diminuindo a dispersão com o aumento do tempo de pré-polimerização, a DTP tende à maiores tamanhos devido ao aumento da viscosidade, pois a energia necessária para promover o quebramento, nesse caso, deve ser grande o suficiente para vencer as forças viscosas.

Sendo assim, a segunda estratégia de avaliar três diferentes concentrações de agente estabilizante, PVP K-90, mostrou-se pertinente ao estudo, pois evita a coalescência das gotas através do mecanismo de estabilização estérica. Dessa forma, os resultados obtidos mostram que a DTP desloca-se para menores diâmetros quando a concentração do agente estabilizante aumenta.

O processo de polimerização em semi-suspensão pode ser utilizado com sucesso quando for necessário obter polímero com baixa dispersão de tamanhos. A dispersão desejada pode ser obtida pelo estabelecimento da suspensão no momento em que a viscosidade da massa reacional for grande o suficiente para minimizar as taxas de quebramento.

Em relação aos dois tipos de semi-suspensão avaliados fica claro que a semi-suspensão *ex situ* produz partículas com uma DTP, desvio padrão e dispersão menor em relação à *in situ*. Isso pode ser explicado, pois quando a fase aquosa é introduzida na fase orgânica (polimerização em semi-suspensão *in situ*), a fração volumétrica da fase dispersa aumenta momentaneamente e a DTP tende a deslocar-se para tamanhos maiores, pois a coalescência é mais pronunciada em relação ao quebramento.

A massa molar do polímero foi realizada para verificar se a pré-polimerização influencia nas características finais do polímero. Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que para as diferentes pré-polimerizações o polímero não apresenta diferenças na massa molar, o que comprova que a pré-polimerização não influencia nas características finais do polímero.

A morfologia do polímero obtido, observada por meio das micrografias, deixa claro que a pré-polimerização em massa não causou interferência na microestrutura do material, em nada o diferenciando do poliestireno produzido em suspensão. É importante ressaltar que existe um limite físico para adicionar a fase orgânica na reação, em diferentes conversões, acima do qual a viscosidade da fase dispersa torna-se muito elevada e não é mais possível realizar a dispersão no meio aquoso, mesmo que a frequência de agitação seja elevada. Além de prejudicar a estabilidade da reação ainda pode deformar as pérolas de polímero.

O modelo matemático foi proposto para descrever da cinética e da distribuição do tamanho de partículas. Pode-se concluir que os valores apresentaram boa concordância entre si, tanto para os resultados de conversão quanto para a DTP. Entretanto, os desvios encontrados na distribuição do tamanho de partículas poderiam ser minimizados com a inclusão de dados fenomenológicos, porém a complexidade e a necessidade de parâmetros com difícil estimativa e/ou medida, iriam aumentar, reduzindo as aplicações práticas do modelo. Além disso, o acréscimo de outros fatores como os efeitos da agitação e da fração volumétrica da fase dispersa também iriam aumentar sua faixa de aplicação.

Assim, selecionando o agente estabilizante correto, com concentração adequada e tempo de pré-polimerização estabelecido é possível obter partículas de polímero com a DTP desejada na faixa de interesse para a aplicação final.

Como sugestões para trabalhos futuros sugere-se avaliar a influência da concentração do iniciador, frequência de agitação e tempo de adição do agente estabilizante na distribuição do tamanho de partículas obtidas por meio da polimerização em semi-suspensão.

Adicionalmente, no modelo matemático fenomenológico, incorporar os efeitos da agitação, geometria do reator e agitador para ter resultados ainda melhores e ser aplicados em diversos sistemas.

Por fim, conduzir esse processo em escala maior e incorporar o agente de expansão nas partículas para adequar todas as características do material e viabilizar a produção em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

ALBRIGHT, L., BILD, C. G., 1975, "Designing Reaction Vessels for Polymerization", *Chem. Engng.*, sept. 1975, pp. 121-128.

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

ALVAREZ, J. ALVAREZ, J. J., MARTINEZ, R. E., 1991, "Conformation of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization. The role of Kinetics, Polymer Viscosity and Suspension Agent", *J. Appl. Polym. Sci.*, v.39, pp. 209-211.

ALVES, L. C., 2006, *Síntese e Caracterização do Poliestireno Expansível: Emprego Conjunto de Água e Pentano como Agente de Expansão*, Dissertação de Mestrado, PGMAT/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

ARAÚJO, P. H. H., 1999, *Distribuição de Tamanhos de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ARIOLI, R., 2004, *A utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão*, Dissertação de Mestrado, CPGENQ/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil

BAUMANN, C., FEUSTEL, D., HELD, U., HÖFER, R., 1997, "Stabilizing System for the Production of Polymer Dispersions", *Henkel-Referate*, v.33, pp. 304-310.

BENSON, S. W., NORTH, A. M., 1959, "A Simple Dilatometric Method of Determining the Rate Constants of Chain Reactions", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 81, pp. 1339-1345.

BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, 1983, D. H., *Principles of Polymer Science*, John Willey e Sons, Inc., New York.

BILLMEYER, F. W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, John Willey e Sons, Inc., 3<sup>rd</sup>. Ed., New York.

BISHOP, R. B., 1971, *Practical Polymerization for Polystyrene*, Cahners Publishing Co., Inc., Massachusetts.

BORWANKAR, R. P., CHUNG, S. I., WASAN, D. T., 1986, "Drop Sizes in Turbulent Liquid-Liquid Dispersions Containing Polymeric Suspension Stabilizers – 1. the Breakage Mechanism", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 32, pp. 5749-5762.

BROOKS, B. W., RAMAN, G., 1987, "Effects of Different Reactor Start-up Procedures on the Continuous-Flow Emulsion Polymerization of Methylmethacrylate", *Chem. Engng. Sci.*, v. 42, pp.1439-1449.

BROOKS, B. W., 1990, "Basic Aspects and Recent Developments in Suspension Polymerization", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, v.35/36, pp. 121-140.

CANCELIER, A., 2004, *Otimização e Controle de Processo de Produção do Poliestireno em Suspensão*, Tese de Doutorado, PPGE/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

CAVIN, L., ROUGE, A., MEYER, T., RENKEN, 2000, "Kinetic Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Initiated by the Bifunctional Initiator 2,5-Dimethyl – 2,5-bis(2-ethyl hexanoperoxy)hexane", *Polym.*, v.41, pp.3925-3935.

CHATZI, E. G., BOUTRIS, C. J., KIPARISSIDES, C., 1991.a, "On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels. 1- Effects of Temperature and Impeller Speed", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v.30, pp. 536-543.

CHATZI, E. G., BOUTRIS, C. J., KIPARISSIDES, C., 1991.b, "On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels. 2- Effects of Stabilizer Concentration",

*Ind. Engng. Chem. Res.*, v.30, pp. 1307-1313.

CHATZI, E. G., KIPARISSIDES, C., 1992, "Dynamic Simulation of Bimodal Drop Size Distribution in Low-Coalescence Batch Dispersion Systems", *Chem. Engng. Sci.*, v. 47, pp. 445-456.

CHATZI, E. G., KIPARISSIDES, C., 1994, "Drop Size Distributions in High Holdup Fraction Dispersion Systems: Effect of the Degree of Hydrolysis of PVA Stabilizer", *Chem Engng. Sci.*, v. 49, pp. 5039-5052.

CHATZI, E. G., KIPARISSIDES, C., 1995, "Steady State Drop-Size Distributions in High Holdup Fraction Dispersions Systems", *AIChE J.*, v. 41, pp. 1640-1652.

CHEN, C. C., 1994, "A Continuous Bulk Polymerization Process for Crystal Polystyrene", *Polym. Plast. Technol. Engng.*, v. 33, pp. 55-81.

CHEN, J., ZHENG, C., CHEN, G., 1996.b, "Interaction of Macro and Micromixing on Particle Size Distribution in Reactive Precipitation", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, pp. 1957-1977.

CHIU, W. Y., CARRAT, G. M., SOONG, D. S., 1983, "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization", *Macromolecules*, v.16, pp. 348-357.

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

COULALOGLOU, C. A., TAVLARIDES, L. L., 1977, "Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions", *Chem. Engng Sci.*, v.32, pp. 1289-1297.

COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., 1968, *Chemical Engineering*, Pergamon Press, Inc., 2<sup>nd</sup> Ed., New York.

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

DIMIAN, A., VAN DIEPEN, D., VAN DER WAL, G. A., 1995, "Dynamic Simulation of a PVC Suspension Reactor", *Comp. Chem. Engng.*, v.19, Suppl., pp. S427-S432.

DOWDING, P. J., VINCENT, B., 2000, "Suspension Polymerization to Form Polymer Beads", *Colloids and Surfaces - A: Physicochem. Engng. Aspects.*, v.161, pp.259-269.

DUBÉ, M. A., PENLIDIS, A., O'DRISCOOL, K. F., 1990, "A Kinetic Investigation of Styrene/Butyl Acrylate Copolymerization", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 68, pp. 974-987.

ERBAY, E., BILGIÇ, T., KARALI, M., SAVASÇI, O. T., 1992, "Polystyrene Suspension Polymerization: the Effect of Polymerization Parameters on Particle Size and Distribution", *Polym. Plast. Techn. Engng.*, v. 31, pp. 589-605.

FAN, L. T., SHASTRY, J. S., 1973, "Polymerization System Engineering – A Literature Review", *J. Polym. Sci: Macromol. Rev.*, v.7, pp 155-187.

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

HAMIELEC, A. E., TOBITA, H., 1992, *Polymerization Process*, In: Enciclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, Inc., v. A21, pp. 305-428, New York.

HATATE, Y., IKEURA, T., SHINONOME, M., KONDO, K., NAKASHIO, F., 1981, "Suspension Polymerization of Styrene Under Ultrasonic Irradiation", *J. Chem. Engng. Japan*, v.14, pp. 38-43.

HATATE, Y., KUROKAWA, Y., HAMADA, H., IKARI, A., NAKASHIO, F., 1985, "Kinetics of Styrene Slurry Polymerization in Suspended Isooctane Droplets", *J. Chem. Engng. Japan*, v.18, pp. 293-302.

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

HE, Y., HOWES, T., LITSTER, J., KO, G. H., 2002, "Experimental Study of Drop-Interface Coalescence in the Presence of Polymer Stabilizers", *Physicochem. Engng. Aspects*, v.207, pp. 89-104.

HEIJMAN, S. G., STEIN, H. N., 1993, "Preparation of Oxide Dispersions which are Stabilized Both Sterically and Electrostatically", *Chem. Engng. Sci.*, v. 48, pp. 313-322.

HILL, P. J., NG, K. M., 1997, "Simulation of Solids Processes Accounting for Particle-Size Distribution", *AIChE J.*, v. 43, pp. 715-726.

HORÁK, D., PELZBAUER, Z., SVEC, F., KÁLAL, J., 1981 "Reactive Polymers XXXIII. The Influence of the Suspension Stabilizer on the Morphology of a Suspension Polymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 26, pp. 3205-3211.

HOTZA, D., 1997, "Artigo Revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas", *Cerâmica*, v. 43, pp. 157-164.

HOWARTH, J. O., 1964, "Coalescence of Drops in a Turbulent Flow Field", *Chem. Engng. Sci.*, v.19, pp. 33-38.

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

HUI, A. W., HAMIELEC, A. E., 1972, "Thermal Polymerization of Styrene at High Conversion and Temperatures", *J. Applied Polym. Sci.*, v.16, pp. 749-762.

JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W., 2005, "Characteristic Intervals in Suspension Polymerization Reactors: An Experimental and Modelling Study", *Chem.*

*Engng. Sci.*, v.60, pp. 5574-5589.

JAHANZAD, F., SAJJADI, S., YIANNESKI, M., BROOKS, B. W., 2008, "In Situ Mass-Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate", *Chem. Engng. Sci.*, doi: 10.1016/j.ces.2008.05.042.

KALFAS, G., RAY, W. H., 1993, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes, 1. Modeling and Simulations", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v.32, pp. 1822-1830.

KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., 1993, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes 2. Experiments in Batch Reactors", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v.32, pp. 1831-1838.

KIM, K. J.; CHOI, K. Y., 1988, "Steady State Behavior of a Continuous Stirred Tank Reactor for Styrene Polymerization with Bifunctional Free-Radical Initiators", *Chem. Engng. Sci.*, v.43, pp. 965-977.

KIM, K. J., CHOI, K. Y., 1989, "Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Catalysed by Unsymmetrical Bifunctional Initiators", *Chem. Engng. Sci.*, v.44, pp. 297-312.

KIPARISSIDES, C., ACHILIAS, D. S., CHATZI, E., 1994, "Dynamic Simulation of Primary Particle-size Distribution in Vinyl Chloride Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 54, pp. 1423-1438.

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

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

KOSHY, A., DAS, T. R., KUMAR, R., 1988, "Effects of Surfactants on Drop Breakage

in Turbulent Liquid Dispersions”, *Chem. Engng. Sci.*, v. 43, pp. 649-659.

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

KUMAR, S., GANVIR, V., SATYANAND, C., KUMAR, R., GANDHI, K. S., 1998, “Alternative Mechanisms of Drop Breakup in Stirred Vessels”, *Chem. Engng. Sci.*, v.53, pp. 3269-3280.

LAZRAK, N., LE BOLAY, N., RICARD, A., 1998, “Droplet Stabilization in High Holdup Fraction Suspension Polymerization Reactors”, *Eur. Polym. J.*, v. 34, pp. 1637-1647.

LENG, D. E., QUARDERER, G. J., 1982, “Drop Dispersion in Suspension Polymerization”, *Chem. Engng. Commum.*, v. 14, pp. 117-201.

LIU, J.J., SRIENC, F., FREDRICKSON, A.G., 1997, “Solutions of Population Balance Models Based on a Successive Generations Approach”, *Chem. Engng. Sci.*, v. 52, pp. 1529-1540.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros*, Ed. E-papers, São Paulo, SP.

MACGREGOR, J. F., JAECKLE, C., KIPARISSIDES, C., KOUTOUD, M., 1994, “Process Monitoring and Diagnosis by Multiblock PLS Methods”, *AIChE J.*, v. 40, pp. 826-838.

MACHADO, R. A. F., 1996, *Otimização e Controle de Reatores de Polimerização em Batelada*, Dissertação de Mestrado, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

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

MACHADO, R. A. F., ARAÚJO, PH. H., PINTO, J. C., BOLZAN, A., 2000,

“Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, pp. 395-405.

MACHADO, R. A. F., 2000, *Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partículas em Sistemas de Polimerização em Suspensão*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, A. H., CHATZI. E. G., KIPARISSIDES, C., 2000, “Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: Effect of Turbulence Nonhomogeneity”, *Chem. Engng. Sci.*, v. 55, pp. 4611-4627.

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

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

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

MASCIOLI, C. M., 2001, *Otimização do Processo de Polimerização do Estireno: A Distribuição do Tamanho das partículas de Poliéstireno*, Dissertação de Mestrado, PPGEP/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

MENDIZABAL, E., CASTELLANOS-ORTEGA, J. R., PUIG, J. E., 1992, "A Method for Selecting a Poly(Vinyl Alcohol) as Stabilizer in Suspension Polymerization, *Colloids Surf.*, v. 63, pp. 209-217.

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

MILLER, C. A., NEOGI, P., 1985, *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic*

*Effects*. Marcel Dekker, Inc., New York.

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

NARSIMHAN, G., GUPTA, J. P., RAMKRISHNA, D., 1979, "A Model for Transitional Breakage Probability of Droplets in Agitated Lean Liquid-Liquid Dispersions", *Chem. Engng. Sci.*, v. 14, pp. 257-265.

NEUMAN, E. B., 1974, "Mixing in Polymer Reactors", *J. Macromol. Sci. – Revs Macromol. Chem.*, v. C10, pp. 75-112.

NEVES, C. H., BOLZAN, A., FIORESE, E. K., NEUMANN, P. S., MASCIOLI, C. M., 1999, "Controle da Dispersão do Tamanho das Partículas Poliméricas produzidas em Suspensão", *IX Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal de Santa Catarina*, anais pg. 368.

NOGUEIRA, A. L., 2007, *Desenvolvimento de Reator Tubular para a Produção de Polímeros em Suspensão*, Tese de Doutorado, CPGENQ/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

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

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

OLIVEIRA, P. F., 2006, *Reciclagem de Embalagens de Alimentos Produzidas a partir de Poliestireno Extrusado Pós-Consumo*, Dissertação de Mestrado, CPGEA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

PACEK, A. W., CHAMSART, S., NIENOW, A. W., BAKKER, A., 1999, "The Influence of Impeller Type on Drop Size and Drop Size Distribution in an Agitated Vessel", *Chem. Engng. Sci.*, v.54, pp. 4211-4222.

POLACCO, G., PALLA, M., SEMINO, D., 1999, "Measurements of Particle-Size Distribution During Suspension Polymerization", *Polym. Int.*, v. 48, pp. 392-397.

PRISYAZHNYUK, A. I., IVANCHEV, S. S., 1970, "Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization", *Vysokomol. soyed.*, v. A12, pp. 450-458.

RAWLE, A., *Basic principles of particle size analysis*, Disponível em: <[http://www.malvern.co.uk/malvern/rw\\_malvern.nsf/vwa\\_docref/IWTM%20particle%20size](http://www.malvern.co.uk/malvern/rw_malvern.nsf/vwa_docref/IWTM%20particle%20size)>. Acesso em: dezembro de 2007.

RAY, W. H., 1972, "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", *JMS – Rev. Macrom. Chem.*, v. C8 (1), pp. 1-52.

SATHYAGAL, A. N., RAMKRISHNA, D., NARSIMHAN, G., 1996, "Droplets Breakage in Stirred Dispersions. Breakage Functions from Experimental Drop-size Distributions", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, pp. 1377-1391.

SANTOS, A. F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 1998, "In-Line Evaluation of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using Near-Infrared Spectroscopy", *J. Appl. Polym. Sci.*, v.70, pp. 1737-1745.

SANTOS, A. F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2000, "Control and Design of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerizations Using NIRS", *J. Appl. Polym. Sci.*, v.77, pp. 453-462.

SANTOS, T. R., ARIOLI, R., MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A., 2005, "Polimerização em Semi-Suspensão do Estireno: Controle da Distribuição do Tamanho de Partículas", *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, anais.

SCHLISCHTING, R., 2003, *Influência da Adição de Poliestireno Expandido no Processo de Polimerização do Estireno em Suspensão*, Dissertação de Mestrado, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

SECHREMELI, D., STAMPOULI, A., STAMATOUDIS, M., 2005, "Comparison of Mean Drop Size Distributions in Agitated Liquid-Liquid Dispersions Produced by Disk and Open Type Impellers", *Chem. Engng. J.*, v. 117, pp. 117-122.

SARVETNICK, H. A., 1969, *Polyvinyl Chloride – Plastic Applications Series*, Reinhold Book Co, New York.

SEINFELD, J. H., 1980, *Dynamics of Aerosols*, In: Dynamics and Modelling of Reactive Systems, Academic Press, N.Y., editado por STEWART, W. E., RAY, W. H. e CONLEY, C. C.

SHINNAR, R., 1961, "On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels", *J. Fluid Mech.*, v.10, pp. 316-324.

SONG, M., STEIFF, A., WEINSPACH, P.-M., 1997, "A Very effective New Method to Solve the Population Balance Equation with Particle-Size Growth", *Chem. Engng. Sci.*, v. 52, pp. 3493-3498.

SOVOVÁ, H., PROCHÁZKA, J., 1981, "Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel - I. Comparison of Continuous and Discrete Models", *Chem. Engng. Sci.*, v.36, pp. 163-171.

TADROS, Th. F., 1993, "Industrial Applications of Dispersions", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 46, pp. 1-47.

TAKAMATASU, T., SHIOYA, S., OKADA, Y., 1988, "Molecular Weight Distribution Control in a Batch Polymerization Reactor", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v.27, pp. 93-99.

TROMMSDORFF, E., SCHILDKNEKNECHT, C. E., 1967, *Polymerizations in Suspension*, In: High Polymer, Interscience, v.10, pp. 69-107, New York.

TANAKA, M., 1985, "Local Droplet Diameter Variation in a Stirred Tank", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 63, pp. 723-727.

TEFERA, N., WEICKERT, G., WESTERTERP, K. R., 1997.b, "Modeling of Free

Radical Polymerization up to High Conversion II – Development of a Mathematical Model”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 63, pp. 1663-1680.

TSOURIS, C., TAVLARIDES, L. L., 1994, “Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions”, *AIChE J.*, v.40, pp. 395-406.

VALENTAS, K. H., BILOUS, O., AMUNDSON, N. R., 1966, "Analysis of Breakage in Dispersed Phase Systems", *Ind. Engng Chem. Fundam.*, v.5, pp. 271-279.

VILLALOBOS, M. A., 1989, *Suspension Polymerization of Styrene Through Bifunctional Initiators*. M. Sc. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontário, Canada.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., 1993, “Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of *n*-pentane. An Evolution of Monofunctional and Bifunctional Initiation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 50, pp. 327-343.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., PENLIDIS, A., 1997, “An Updated Review on Suspension Polymerization”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, pp. 939-965.

WARD, J. P., KNUDSEN, J. G., 1967, "Turbulent Flow of Unstable Liquid-Liquid Dispersions: Drop Sizes Velocity Distributions", *AIChE J.*, v.13, pp. 356-371.

WYNN, E.J.W., HOUNSLOW, M.J., 1997, "Integral Population Balance Equations for Growth", *Chem. Engng. Sci.*, v. 52, pp. 733-746.

WINSLOW, F. H., MATREYEK, W., 1951, “Particle Size in Suspension Polymerization, *Ind. & Engng. Chem.*, v.43, pp. 1108-1116.

YANG, B., TAKAHASHI, K., TAKEISHI, M., 2000, "Styrene Drop Size Distribution in an Aqueous Solution of Poly(vinyl alcohol)", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v.39, pp. 2085-2090.

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

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

ZERFA, M., BROOKS, B. W., 1996, "Vinyl Chloride Dispersion with Relation to Suspension Polymerization", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, pp. 3591-3611.

ZERFA M., BROOKS, B. W., 1996.a, "Drop Coalescence Process in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride", *J. Appl. Polym., Sci.*, v. 60, pp. 2077-2086.

ZERFA M., BROOKS, B. W., 1996.b, "Prediction of Vinyl Chloride Drop Sizes in Stabilised Liquid-Liquid Agitated Dispersion", *Chem. Engng. Sci.*, v. 51, pp. 3223-3233.

## **ANEXOS**

---

## ANEXO A

---

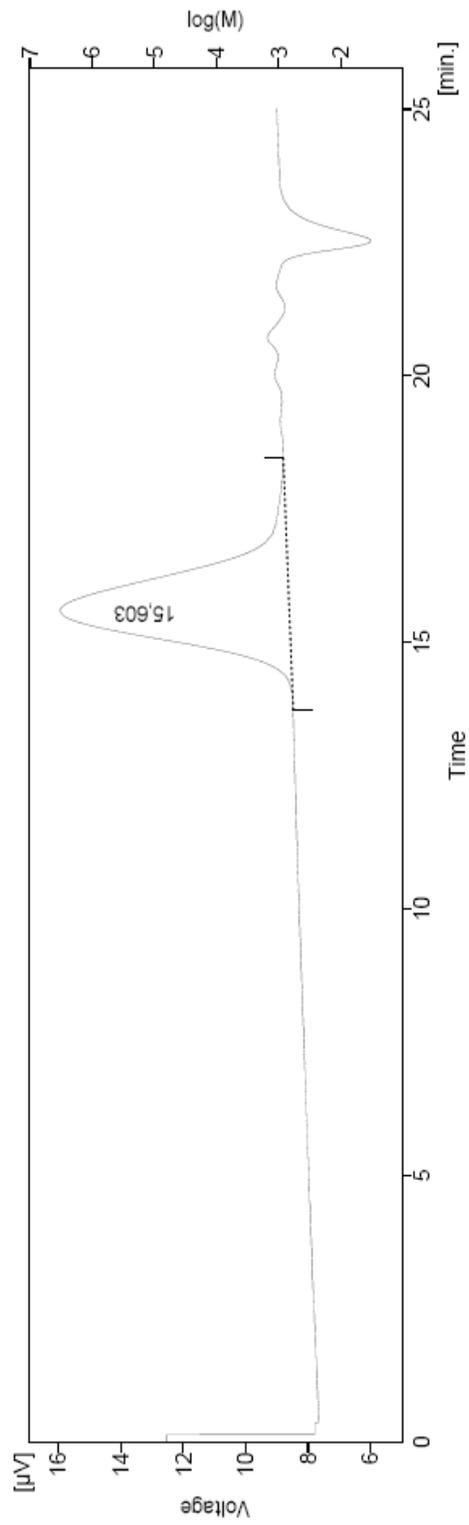
### **Cromatografia de Permeação em Gel da das Amostras IMA-1048-01, IMA-1048-02 e IMA-1048-03.**

A Cromatografia de Permeação em Gel das Amostras IMA-1048-01, IMA-1048-02, IMA-1048-03 foi realizada em sistema cromatográfico Waters, com refratômetro diferencial Waters 410, conjunto de colunas Phenomenex THF linear e 50A, utilizando THF como solvente, a 20°C. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno monodispersos. A massa molar numérica média,  $M_n$ , massa molar ponderal média,  $M_w$ , e a polidispersão, encontram-se listados no Quadro 1.

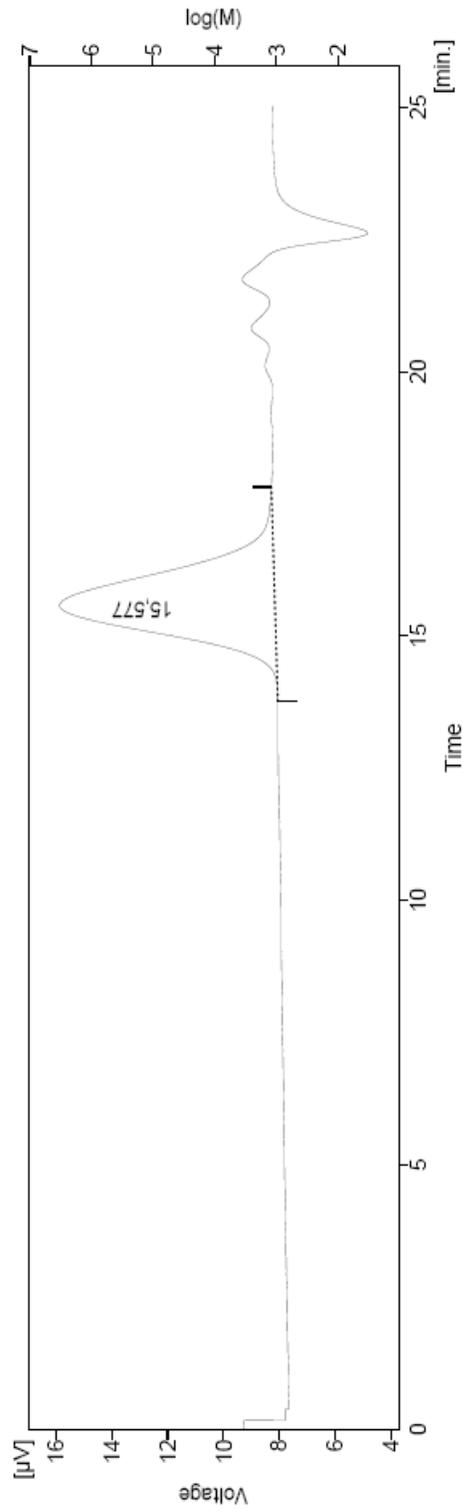
**Tabela. Massa molar e polidispersão das amostras**

<b>Massa molar</b>	<b>IMA 1048-01</b>	<b>IMA 1048-02</b>	<b>IMA 1048-03</b>
<b><math>M_n</math></b>	9300	10800	10300
<b><math>M_w</math></b>	15600	16000	16300
<b>Polidispersão</b>	1,7	1,5	1,6

## Cromatograma de permeação em gel da Amostra IMA-1048-01



## Cromatograma de permeação em gel da Amostra IMA-1048-02



## Cromatograma de permeação em gel da Amostra IMA-1048-03

