



COPPE/UFRJ

RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS POR INCORPORAÇÃO IN SITU
NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

Caio Kawaoka Melo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro

Abril de 2009

RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS POR INCORPORAÇÃO IN SITU
NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

Caio Kawaoka Melo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Dr. Marcelo do Amaral Martins, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2009

Melo, Caio Kawaoka

Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação in Situ na Polimerização em Suspensão do Estireno/ Caio Kawaoka Melo. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XII, 113p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 99-104.

1. Polimerização em Suspensão. 2. Estireno. 3. Reciclagem. 4. Incorporação In Situ I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A Deus, por ter me
dado essa oportunidade.

A Camila, que sempre me
ajudou quando eu precisei.

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos professores José Carlos Pinto e Príamo Albuquerque pela oportunidade concedida, pela orientação e apoio durante todo o trabalho de tese.

Agradeço a Camila Moreira por me incentivar e me motivar nos momentos em que precisei da sua atenção e carinho. Também a agradeço, porque apesar da distância não deixou nosso amor se apagar e sempre nos lembrou de lutar por ele.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais e irmãos, por todo o apoio nos momentos que mais precisei.

Agradeço a Jorge e Luciana pela orientação na preparação dos experimentos e análises. Também agradeço a Matheus Soares pela paciência de me ensinar a programar em Fortran e tirar todas as minhas dúvidas em relação ao programa.

Agradeço a Elizabeth Carmo pela paciência e por comprar os reagentes e materiais que eu precisei. Também agradeço a Carlos pela ajuda no projeto e na correção de alguns erros na dissertação.

Agradeço a todos bons companheiros que formam a família LMSCP pelo bom convívio e apoio mútuo.

Ao Instituto de Macromoléculas (IMA), pela realização das análises de GPC, e agradeço especialmente a Dalvanira Caetano.

Agradeço aos professores que me avaliaram pelo reconhecimento do meu potencial e à FAPERJ por me conceder a bolsa nota 10.

Agradeço a Eduarda Serra pelas orientações e mensagens de esperança durante todo esse tempo que eu passei longe.

E agradeço especialmente a Deus pela luz e pela paz durante toda minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS POR INCORPORAÇÃO *IN SITU*
NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

Caio Kawaoka Melo

Abril/2009

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

A incorporação de materiais nos processos de polimerização é de grande importância. Vários trabalhos relatam a incorporação de diversos aditivos, com a intenção de adicionar ou modificar as propriedades dos polímeros. Nesse trabalho foi estudada a incorporação *in situ* de poliestireno na polimerização em suspensão do estireno com o objetivo de reciclar materiais descartados. Os aspectos estudados foram os efeitos do material incorporado na cinética da reação e nas propriedades do material formado. Observou-se que a conversão do monômero não foi afetada pela incorporação do polímero, mas as massas molares diminuíram e os tamanhos médios das partículas aumentaram significativamente. Observou-se que a incorporação de polímeros com massa molar média alta ou baixa provoca efeitos similares na cinética, demonstrando que a Teoria do Volume Livre descreve bem o efeito gel para o esse sistema em particular. A diferença na massa molar do polímero incorporado provocou uma grande variação na viscosidade das soluções poliméricas iniciais e, conseqüentemente, uma grande diferença nos tamanhos médios de partículas.

Um modelo foi desenvolvido para simular as reações de polimerização, considerando a evolução da massa molar média do polímero e as propriedades da fase dispersa durante a reação de polimerização em suspensão, realizadas com e sem a incorporação de materiais poliméricos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

RECYCLING POLYMERIC MATERIALS THROUGH IN SITU INCORPORATION
DURING THE SUSPENSION POLYMERIZATION OF STYRENE

Caio Kawaoka Melo

April/2009

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

The incorporation of additives in polymerization processes is a very important alternative to enhance properties of polymer materials. Many published papers report the incorporation of distinct additives in order to modify polymer properties. In the present work, in situ incorporation of polystyrene in styrene suspension polymerization reactions was studied aiming at recycling discarded polymer materials. Aspects related to the effects of the incorporated material on the reaction kinetics and some polymer properties were studied here. It was noticed that monomer conversion is not affected by the polymer incorporation, but that the average molar masses decrease and the average particle sizes increase significantly with the increase of incorporation. It was also noticed that the incorporation of polymer samples with low and high average molar masses leads to similar kinetic effects, showing that the Free Volume Theory describes very well the gel effect for this particular polymerization system. The average molar masses of the polymer materials incorporated caused great variation of the initial solution viscosity, leading to large differences on the final average particle sizes.

A mathematical model was developed to simulate the polymerization reaction, taking into account the evolution of the polymer average molar mass and the properties of the dispersed phase during the suspension polymerization, performed with and without incorporation of polymer materials.

ÍNDICE TEXTUAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivo e Etrutura da Dissertação	3
 CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 5
2.1 Objetivos.....	5
2.2 Reciclagem de Polímeros	5
2.2.1 Reciclagem Mecânica.....	6
2.2.2 Reciclagem Química	7
2.2.3 Reciclagem Energética	9
2.3 Polimerização em Suspensão.....	9
2.3.1 Tipos de Polimerização em Suspensão.....	10
2.3.2 Cinética de Polimerização	11
2.3.2.1 Iniciação.....	12
2.3.2.2 Efeito Gel.....	14
2.3.2.3 Efeito Vítreo	16
2.3.3 Definição do Tamanho de Partícula	17
2.3.3.1 Estabilizantes	17
2.3.3.2 Evolução do Tamanho de Partícula.....	19
2.4 Incorporação <i>in Situ</i>	22
2.5 Propriedades Físicas	27
2.5.1 Tensão Intefacial	27
2.5.2 Viscosidade.....	29
 CAPÍTULO III – DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	 31
3.1 Objetivos.....	31
3.2 Unidade Experimental	31

3.3 Materiais e Equipamentos	32
3.4 Reagentes.....	33
3.5 Procedimentos Analíticos	34
3.5.1 Análise de Viscosidade.....	35
3.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	35
3.5.3 Análise de Tensão Interfacial	38
3.5.3.1 Análise de Tensão Interfacial (Tensiômetro de Placa).....	38
3.5.3.2 Análise de Tensão Interfacial (Tensiômetro de Gota Pendente)	41
3.5.4 Análise de Tamanho de partícula	43
3.5.4.1 Analisador de Tamanho de Partícula LS 13 320	43
3.5.4.2 Micrografia e PSDA	44
3.5.5 Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão.....	44
3.5.6 Teste de Tempo de Dissolução.....	45
3.6 Reações de Polimerização	45
3.6.1 Reações em Suspensão do Estireno.....	46
3.6.2 Reações em Suspensão do Estireno com Incorporação de PS.....	47
CAPÍTULO IV – MODELAGEM MATEMÁTICA	48
4.1 Objetivos.....	48
4.2 Polimerização do Estireno	48
4.2.1 Mecanismo Cinético	48
4.2.2 Balanço Material	49
4.2.3 Cálculo de Distribuição de Massas Molares	56
4.2.4 Efeito Gel.....	56
4.2.5 Efeito Vítreo	57
4.2.6 Parâmetros Cinéticos e Resolução Matemática.....	58
4.3 Polimerização com Incorporação	59
4.3.1 Cálculo dos Momentos das Cadeias Mortas do Polímero Incorporado	59
4.3.2 Cálculo da Distribuição de Massas Molares	60
4.4 Propriedades Físicas	61
4.4.1 Tensão Interfacial	61
4.4.2 Viscosidade.....	64
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	66

5.1 Objetivos.....	66
5.2 Reação de Polimerização do Estireno	66
5.3 Reação com Incorporação <i>in Situ</i> de Polímero.....	69
5.4 Distribuição de Tamanhos de Partícula.....	77
5.5 Propriedades Físicas	88
5.5.1 Tensão Interfacial	88
5.5.2 Viscosidade.....	89
5.6 Tempo de Dissolução	93
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	96
6.1 Conclusões.....	96
6.2 Sugestões	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICE A	105
APÊNDICE B.....	108
ANEXO I.....	110
ANEXO II.....	112

NOMENCLATURA

Símbolo	Nomenclatura
a	Área superficial da molécula
A	Área interfacial por volume de água
Conv	Conversão
C_s	Massa total de PVA por unidade de volume de água
C_a	Massa de PVA na fase aquosa por unidade de volume de água
C_∞	Concentração de PVA na superfície quando $\theta = 1$
f	Eficiência do iniciador
H	Número de mols do inibidor
i	Número de cadeias de polímero de tamanho i
I	Número de mols do iniciador
K_d	Constante de decomposição do iniciador
K_{th}	Constante de iniciação térmica
K_p	Constante de propagação
K_{tM}	Constante de transferência para o monômero
K_{tC}	Constante de terminação por combinação
K_{tD}	Constante de terminação por desproporcionamento
K_H	Constante de inibição
K_{tX}	Constante de transferência de massa para o modificador
K_a	Constante de adsorção
K_σ	Constante de proporcionalidade
m	Fração do número de moléculas vizinhas no plano adjacente
l	Fração do número de moléculas vizinhas no mesmo plano
Mm	Massa molar do monômero
Mw	Massa molar média ponderal
Mn	Massa molar média numérica
Mp_i	Massa de polímero de tamanho i
M_{sc}	Massa do béquer mais o polímero e a hidroquinona secos
M_B	Massa do béquer
M_H	Massa de hidroquinona
M_T	Massa do béquer com a amostra e a solução de hidroquinona
M_{BH}	Massa do béquer com a solução de hidroquinona
M	Número de mols do monômero
P_i	Polímero morto de tamanho i
q	Probabilidade de propagação
r	Grau de Polimerização
R_p	Taxa de Polimerização
R_R	Taxa de formação de radicais
R_i	Radical vivo de tamanho i
t	Tempo
T	Temperatura
T_{c_p}	Temperatura crítica do polímero
T_{c_m}	Temperatura crítica do monômero
T_g	Temperatura de transição vítrea
V_o	Volume da fase orgânica

V_M	Volume do monômero
V_P	Volume do polímero
V_{fM}	Volume livre do monômero
V_{fP}	Volume livre do polímero
V_f	Volume livre
V_{fcr1}	Volume livre crítico para o efeito gel
V_{fcr2}	Volume livre crítico para o efeito vítreo
X	Número de mols de impureza

Símbolos Gregos

Símbolo	Nomeclatura
α_m	Coefficiente de expansão térmica do monômero
α_p	Coefficiente de expansão térmica do polímero
β	Parâmetro entrópico
δ_1	parâmetro de solubilidade para o monômero
δ_2	parâmetro de solubilidade para o polímero
ζ_k	Momento k das cadeias mortas
$[\eta_{PVA}]$	Viscosidade da solução de PVA
θ	Cobertura interfacial
λ_k	Momento k das cadeias vivas
μ_P	Viscosidade da solução polimérica
μ_w	Viscosidade da água
μ_{disp}	Viscosidade da solução polimérica
μ_{cont}	Viscosidade da fase cont
μ_{lama}	Viscosidade da lama
μ_m	Viscosidade do monômero
μ_1^m	Potencial químico na superfície para o monômero
μ_2^m	Potencial químico na superfície para o polímero
ρ	Densidade
σ	Tensão interfacial
σ_0	Tensão interfacial da gota sem recobrimento
φ_{org}	Fração da fase orgânica
Φ_P	Fração mássica do polímero na solução
ϕ	Fração volumétrica da fase dispersa
ϕ^L	Fração volumétrica no seio da solução
ϕ^m	Fração volumétrica na superfície
χ	Parâmetro de interação
χ_P	Conversão

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de moléculas menores (monômeros) e caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. As unidades químicas fundamentais (meros) são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia. Polímeros podem ser de origem natural, como a seda e o algodão, ou sintético, como o poliestireno (PS) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA). Esses materiais podem ser classificados como termoplásticos, quando se fundem e são moldáveis por ação isolada ou conjunta de calor e pressão, ou como termorrígidos, quando se tornam infusíveis e insolúveis após tratamento térmico (MANO, 1999). Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles, o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o PS, o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), representam cerca de 90% do consumo nacional (SPINACÉ, 2005).

Após a Segunda Guerra Mundial, a produção de polímeros cresceu muito rapidamente. Em muitos segmentos importantes, o crescimento do mercado de materiais poliméricos tem sido superior a 10% ao ano ao longo das últimas décadas, como por exemplo, os poliésteres (ABIQUIM, 2002). Esse crescimento sustentado do setor é devido à enorme flexibilidade das aplicações que podem ser desenvolvidas com esses materiais, além do baixo custo e baixa densidade de boa parte dos polímeros comercialmente importantes. Muitas novas tecnologias de produção de resinas poliméricas têm sido desenvolvidas e polímeros com as mais diversas propriedades são hoje produzidos. Conseqüentemente, os materiais poliméricos foram gradativamente substituindo outros materiais tradicionais, como o vidro, os metais e a madeira (RABELLO, 2000). No entanto, devido à lenta degradação dos materiais plásticos e aos crescentes níveis de produção, esses materiais têm sido sumariamente descartados como

lixo pelos consumidores e vêm se acumulando no meio ambiente, sobrecarregando os aterros sanitários e causando a impressão de poluição descontrolada (ACHILIAS *et al.*, 2008). Para que a pressão ambiental não provoque a eventual redução da utilização desses utilíssimos materiais, parece fundamental que se desenvolvam técnicas eficientes de reciclagem.

O tempo de vida útil dos materiais poliméricos varia em função da sua utilização final, sendo que em cerca de 20% dos casos, o tempo previsto para uso e descarte é inferior a um ano. Essa é a principal área onde é possível atuar com o objetivo de diminuir a quantidade de plástico descartado nos aterros sanitários municipais, principalmente em relação aos materiais provenientes de embalagens (REBELLO, 1999).

Através da reciclagem mecânica, os termoplásticos podem ser reprocessados, utilizando-se apenas materiais reciclados ou misturas com resinas virgens. Entretanto, a incompatibilidade entre os diferentes polímeros pode gerar materiais de qualidade inferior, sendo necessária à adição de compatibilizantes. Outro problema enfrentado durante a reciclagem está relacionado às impurezas, que vêm junto com o material a ser reciclado, e a degradação dos plásticos (REBELLO, 1999). Após um determinado número de reprocessamentos, as propriedades do material podem tornar-se muito inferiores às do material virgem. Isso ocorre devido à degradação induzida pelas elevadas taxas de cisalhamento e temperaturas de processamento, além dos desgastes causados durante a sua utilização (LUZURIAGA, 2005).

Em um trabalho recente, PINTO (2007) analisou a questão ambiental induzida pelo descarte dos materiais plásticos como lixo. Existe um problema – materiais plásticos são gerados em grandes quantidades e são descartados sumariamente após o uso, sendo então acumulados em aterros sanitários e abandonados no meio-ambiente. Apesar disso, a percepção social sobre o mal causado pelos rejeitos plásticos e sobre a correção ecológica do conceito de biodegradabilidade está completamente equivocada. Os críticos mais contundentes se equivocam quando tratam o material plástico como lixo – plástico deve ser tratado como matéria-prima. Todo material plástico é potencialmente reciclável e reutilizável. Portanto, é muito importante desenvolver e implementar técnicas e políticas públicas que valorizem a coleta seletiva e a reciclagem do lixo plástico (ou do refugo industrial).

Cabe, portanto, aos diferentes níveis de governo (através da implementação de políticas públicas) e aos técnicos do setor (através do desenvolvimento de novas técnicas de produção) a tarefa de tornar essas atividades atrativas também do ponto de vista econômico. Esse é o cenário em que se enquadra o presente projeto – o desenvolvimento e a implementação de técnicas de reciclagem de lixo (refugo) plástico por mistura *in situ* com novos materiais no ambiente de produção.

1.2 OBJETIVO E ESTRUTURA DA TESE

Esse trabalho apresenta uma nova proposta para reciclagem de materiais poliméricos. Baseando-se no processo clássico de polimerização em suspensão, foi desenvolvido um novo processo de reciclagem de materiais plásticos, através da incorporação *in situ* do refugo durante a polimerização do estireno. Os objetivos desse projeto são:

- Verificar o efeito do material incorporado sobre a cinética de polimerização e sobre a distribuição de tamanhos de partícula do polímero formado.
- Desenvolver um modelo matemático que seja capaz de representar reações de polimerização de estireno na presença de material reciclado.
- Desenvolver uma estratégia de controle da massa molar média final do produto que contém cargas recicladas.
- Estudar algumas propriedades da fase dispersa na polimerização em suspensão e na presença de cargas recicladas.

O corpo da dissertação está estruturado em seis capítulos, incluindo esta introdução, dois apêndices e dois anexos. A seguir, será feita uma breve descrição de cada capítulo e dos apêndices que compõem a dissertação.

No Capítulo II os processos tradicionais de reciclagem de polímeros são apresentados e o processo de polimerização em suspensão é descrito. É apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre assuntos relacionados à cinética de polimerização em suspensão, ao comportamento da tensão interfacial em sistemas em suspensão e à incorporação de aditivos e polímeros durante a polimerização em suspensão. Também são abordadas questões relacionadas à evolução do tamanho de partícula e discutidos os

fatores que influenciam a distribuição de tamanhos de partícula obtida ao final da polimerização em suspensão.

No Capítulo III são descritos o procedimento experimental utilizado para obtenção das resinas poliméricas e os procedimentos analíticos usados para caracterização das propriedades de interesse. A unidade experimental, os equipamentos e os reagentes utilizados também estão apresentados neste capítulo.

O Capítulo IV é destinado à apresentação do modelo matemático usado para descrever a polimerização em suspensão do estireno, incluindo a distribuição de massa molar e a evolução da tensão interfacial e da viscosidade. Particular atenção é dada à incorporação de refugo reciclado a massa reacional.

No Capítulo V são apresentados os resultados experimentais obtidos para as reações de polimerização do estireno, com e sem incorporação de material reciclado. Os resultados de distribuição de tamanho de partícula, tensão interfacial e viscosidade também estão apresentados. Neste capítulo, o modelo proposto é validado para a faixa experimental em que os dados foram obtidos, tanto para os dados cinéticos quanto os de propriedades.

O Capítulo VI é destinado à apresentação das principais conclusões obtidas a respeito dos resultados experimentais e do desempenho do modelo proposto para descrição do processo de polimerização. Também são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A, faz-se a apresentação de forma mais detalhada de alguns conceitos relacionados à termodinâmica de soluções poliméricas.

O Apêndice B apresenta a caracterização do material reciclado. Análises de ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia por permeação em gel (GPC) foram utilizadas na caracterização. Os resultados das análises encontram-se nos Anexos I e II.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OBJETIVOS

Esse capítulo tem como objetivo principal apresentar uma breve revisão sobre os processos tradicionais de reciclagem dos materiais poliméricos, abordando também suas vantagens e desvantagens. Também será apresentada uma breve revisão da literatura sobre o processo de polimerização em suspensão, dando enfoque ao comportamento cinética da reação e à evolução da distribuição de tamanhos de partícula. Em seguida, será abordada a questão da incorporação de materiais poliméricos *in situ* durante reações de polimerização, demonstrando a abrangência desse processo e o potencial de desenvolvimento de pesquisas nesse tema. Finalmente, serão apresentadas duas importantes propriedades para o processo de polimerização em suspensão: a viscosidade e a tensão interfacial em suspensões poliméricas.

2.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária ou pré-consumo consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais, por métodos de processamento padrão, em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens, podendo-se citar o caso das aparas de moldes e as rebarbas de peças, que são novamente processadas (SPINACE *et al.*, 2005; SCHLISCHTING, 2003). Na reciclagem secundária, convertem-se os resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos, por um processo ou uma combinação de processos, em produtos que apresentem menor grau de exigência em relação ao produto obtido com polímero virgem. Por exemplo, pode-se mencionar a reciclagem de embalagens de polipropileno (PP) para obtenção de sacos de lixo. A reciclagem terciária ou química

consiste na transformação dos resíduos poliméricos em combustíveis e produtos químicos, através de processos termoquímicos (SCHLISCHTING, 2003). A reciclagem quaternária ou energética envolve os processos tecnológicos de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada (SPINACE *et al.*, 2005).

2.2.1 Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica, que engloba as reciclagens primárias e secundárias, consiste na conversão dos descartes plásticos pós-industriais ou pós-consumo, em geral através do reprocessamento por extrusão, em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos, como sacos de lixo, solados, pisos, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, embalagens não-alimentícias e muitos outros (PLASTIVIDA, 2008).

As etapas básicas desse processo incluem a separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem e reprocessamento (SPINACE *et al.*, 2005). Após a reciclagem, o material obtido pode ser reprocessado através das técnicas usuais: injeção, extrusão, sopro, calandragem, termoformagem *etc.* (SCHLISCHTING, 2003). Geralmente, quando a reciclagem é primária, realiza-se uma mistura do material reciclado com o material virgem, para compensar a usual perda de qualidade observada durante o reprocessamento (SCHLISCHTING, 2003). Após o reprocessamento, o polímero poderá ser transformado no produto final.

A etapa de separação consiste na remoção de materiais contaminantes, que não sejam o polímero de interesse. Essa separação pode ser realizada de forma manual ou automatizada. Nos países subdesenvolvidos, onde a mão-de-obra é barata, utiliza-se o processo manual na separação. A separação é feita de maneira visual, utilizando-se as identificações nos rótulos das embalagens. Quando o material não possui identificação, alguns testes são utilizados, tais como cor da chama, solubilidade e ponto de fusão (SPINACE *et al.*, 2005). A separação automatizada utiliza como princípio a diferença de densidade, esquematizado pela Figura 2.1. Em geral, essa separação é realizada em tanques de flotação ou em hidrociclones.

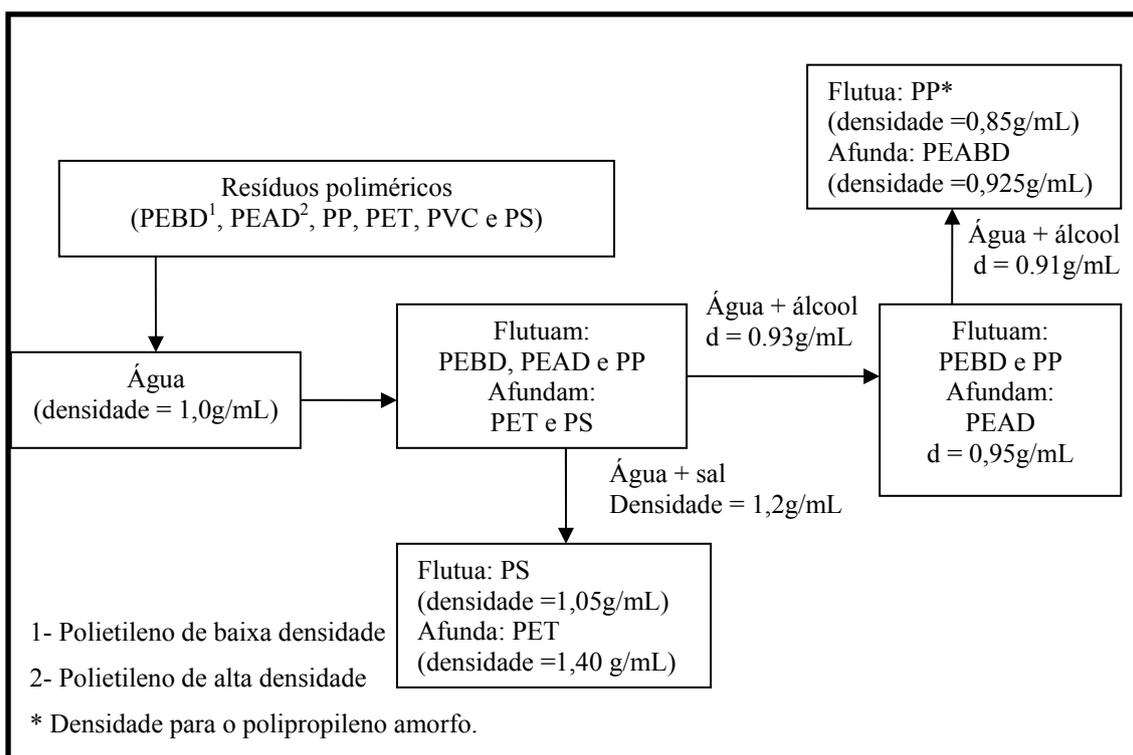


Figura 2.1 – Esquema de separação de polímeros por diferença de densidade. (SPINACE *et al.*, 2005).

Após a separação, os polímeros são moídos em moinho de facas rotativas. Depois da moagem, o polímero pode ser diretamente reprocessado ou lavado e em seguida secado. A lavagem, geralmente, é realizada em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido (SPINACE *et al.*, 2005). Os processos de lavagem e secagem são de grande importância, pois as impurezas podem provocar degradação do material, e conseqüentemente, perda de propriedades. A secagem é muito importante, em especial na reciclagem dos poliésteres e poliamidas, pois a umidade deve estar abaixo de 0,02% para evitar elevada degradação por hidrólise. Após a secagem o material é formulado, ou seja, são colocados aditivos e em seguida reprocessados.

2.2.2 Reciclagem Química

A reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise e amilose), por métodos térmicos (pirólise a baixa e alta

temperaturas, gaseificação e hidrogenação) ou ainda pela combinação de métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos). Esse processo envolve a transformação do material polimérico por calor ou agentes químicos, para produzir uma variedade de produtos, que normalmente inclui monômero, oligômeros e uma complexa mistura de hidrocarbonetos (ACHILIAS, 2007).

O processo de despolimerização por solvólise é aplicado apenas para polímeros produzidos por policondensação, restringindo-se a um pequeno grupo formado basicamente pelos poliésteres, poliuretanas, poliamidas e policarbonatos. É um método que utiliza um solvente, que pode ser a água ou um álcool, na presença ou não de um catalisador e altas temperaturas, para recuperação dos monômeros.

A pirólise consiste basicamente em fornecer energia para promover a despolimerização, num reator com ausência de oxigênio, na presença ou não de um catalisador. Esse processo pode ser classificado como de baixa (menor ou igual a 600°C), média (entre 600 e 800°C) ou alta temperatura (acima de 800°C). Os produtos obtidos dependem do tipo de plástico considerado, da alimentação, do tempo de residência, da temperatura empregada, do tipo de reator e do arranjo de condensação (KIRAN *et al.*, 2000). Para o caso da despolimerização do poliestireno, são formados como principais produtos desta degradação o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o estireno e o α -metilestireno (SCHLISCHTING, 2003). No caso do PVC, os produtos de pirólise consistem principalmente de HCl (56% m/m) e negro de fumo, enquanto que a composição de outros polímeros é similar à obtida para o PE (SPINACE *et al.*, 2005). O HCl proveniente da decomposição do PVC pode ser neutralizado com óxido de cálcio, formando o cloreto de cálcio. Quando são formadas grandes quantidades de cloreto de cálcio, pode ocorrer o entupimento do fluidizador. A partir de poliésteres, poliamidas, poliuretanas e materiais contendo celulose, são formados principalmente o dióxido e o monóxido de carbono (SPINACE *et al.*, 2005).

A reciclagem química tem como vantagem uma maior tolerância às impurezas, em relação à reciclagem mecânica, e uma menor produção de gases e considerável economia na purificação do gás obtido, em relação à reciclagem energética (SPINACE *et al.*, 2005).

2.2.3 Reciclagem Energética

Se o reuso do resíduo polimérico não é prático ou econômico, é possível fazer uso de seu conteúdo energético através da incineração. No Japão, os resíduos sólidos urbanos são pré-separados em materiais combustíveis e não combustíveis para serem incinerados. Neste país em 1993, cerca de 50% dos resíduos sólidos urbanos contendo 67% de resíduos poliméricos foram incinerados em dois mil incineradores municipais (SPINACE *et al.*, 2005). O conteúdo de energia dos polímeros é alto e muito maior que de outros materiais. Como os polímeros são derivados do petróleo ou do gás natural, eles apresentam um valor energético, geralmente, superior aos dos demais materiais encontrados nos rejeitos municipais (SUBRAMANIAN, 2000). A Tabela 2.2.1 apresenta os valores energéticos para vários polímeros encontrados comumente nos rejeitos municipais. Os resíduos poliméricos contidos no resíduo sólido urbano contribuem com 30% deste valor calórico, permitindo a produção de eletricidade, vapor ou calor. Os polímeros que contêm halogênios (cloro ou flúor) em suas cadeias podem causar problemas durante a combustão devido à liberação de HCl ou HF, podendo também ser uma fonte de emissão de dioxinas. Atualmente é utilizado gás de lavagem, reduzindo a emissão de HCl aos limites legais. Os polímeros que contêm nitrogênio em sua estrutura liberam NOx. Além disso, na combustão pode ocorrer a liberação de metais, compostos orgânicos provenientes de tintas, pigmentos, cargas ou estabilizantes presentes nos polímeros (SPINACE *et al.*, 2005).

Tabela 2.2.1 – Valores energéticos dos polímeros (SUBRAMANIAN, 2000).

<i>Polímero</i>	<i>Valor energético (BTU/lb_m)</i>
Polietileno	19900
Polipropileno	19850
Poliestireno	17800
Borracha	17800

2.3 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Os processos de polimerização em suspensão são bastante empregados para produção de resinas poliméricas por apresentarem muitas vantagens, como a facilidade de separação, os baixos níveis de impureza e a remoção do calor de reação facilitado

pela dispersão em uma fase contínua e, conseqüentemente, um melhor controle de temperatura. Um típico sistema de polimerização em suspensão apresenta um ou mais monômeros insolúveis na água, contendo um iniciador solúvel na fase orgânica. Essas espécies são dispersas numa fase aquosa contínua por uma combinação de forte agitação e uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes) (KIPARISSIDES, 2006). Uma condição satisfatória de agitação mecânica é suficiente para manter o monômero na forma de gotículas, que são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para um xarope pegajoso (conversão em torno de 20 a 60%) e, finalmente, para uma partícula de polímero dura (YUAN *et al.*, 1991). Os estabilizantes impedem a coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa, estabilizando a gota de polímero. A polimerização em suspensão corresponde a uma polimerização em massa dentro de cada gotícula de monômero suspensa no meio aquoso, pois o mecanismo cinético é o mesmo da polimerização em massa (KALFAS *et al.*, 1993).

2.3.1 Tipos de Polimerização em Suspensão

Os principais processos de polimerização em suspensão podem ser divididos em quatro tipos: pérola, granular, massa-suspensão e inversa (MACHADO *et al.*, 2007). Na polimerização em suspensão tipo pérola, o monômero funciona como solvente do polímero produzido. As gotas de monômero passam de um estado de xarope viscoso até transformarem-se em esferas de sólido cristalino, na faixa de 50-2000 μm , ideal para a produção de materiais expandidos (como o isopor) e de suportes particulados para aplicações biotecnológicas e analíticas (YUAN *et al.*, 1991). O caso típico é o da polimerização do estireno em batelada, sistema que é abordado nesse trabalho. O processo de formação das partículas será abordado mais profundamente na Seção 2.3.3.

Na polimerização em suspensão tipo granular o polímero não é solúvel no monômero, precipitando nas gotas da fase dispersa, à medida que a conversão aumenta. Os pequenos “grânulos” vão se aglomerando dentro da gota, formando uma partícula opaca e irregular, que apresenta frequentemente a forma de cachos de uva. Um exemplo desse tipo de polimerização é o poli(cloreto de vinila) (YUAN *et al.*, 1991 e MACHADO *et al.*, 2007).

O processo de polimerização em massa-suspensão consiste de dois estágios. No primeiro estágio a polimerização é realizada em massa, com o monômero e o iniciador como os únicos componentes, até uma determinada conversão. Quando a conversão desejada é alcançada, o conteúdo do reator é bombeado para um reator que contém uma solução aquosa do estabilizante, onde a reação continua até a conversão final como uma polimerização em suspensão (JAHANZAD *et al.*, 2008). Um exemplo da aplicação desse processo é a produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e a resina acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

A polimerização em suspensão inversa é um processo relativamente novo, consistindo na dispersão de monômeros solúveis em água em uma matriz orgânica contínua (MACHADO *et al.*, 2007). Termodinamicamente, a dispersão é instável e requer contínua agitação e adição de agentes estabilizantes. A iniciação geralmente é feita termicamente ou quimicamente, com um radical livre de um azocomposto ou percomposto. No caso do uso de um único componente iniciador, a polimerização pode ser iniciada pela decomposição do iniciador na fase orgânica, na fase aquosa ou em ambas as fases, dependendo da partição do iniciador nas duas fases (LIU *et al.*, 1999). Quando é usado um par redox para iniciação, ao menos um dos componentes tem que ser segregado do monômero, para prevenir a polimerização antes da dispersão inversa ser estabelecida. O oxidante geralmente entra com o monômero na dispersão aquosa inversa inicial. O agente redutor é introduzido depois como uma solução aquosa, para começar a polimerização. Alternativamente, ambos os agentes oxidantes e redutores em solução aquosa podem ser introduzidos separadamente na dispersão aquosa do monômero na fase orgânica agitada (MACHADO *et al.*, 2007 e LIU *et al.*, 1999). A polimerização em suspensão inversa é reportada principalmente para a produção de poli(ácido acrílico), para o qual vários autores apresentaram estudos de síntese e caracterização (MAYOUX *et al.*, 2000; XU *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 1997).

2.3.2 Cinética de Polimerização

Em geral, as trajetórias dinâmicas de conversão, de calor de reação e a dependência da taxa de polimerização inicial com a concentração inicial de iniciador observadas na polimerização em suspensão estão em concordância com a cinética de

polimerização em massa. O tamanho da partícula, as condições de agitação e a concentração de estabilizante não influenciam a taxa de polimerização em um processo típico de polimerização em suspensão em batelada (YUAN *et al.*, 1991).

Se o monômero for um pouco solúvel na água, como por exemplo, o metacrilato de metila (MMA) que apresenta solubilidade de 2,5g/100g de água, o polímero pode ser formado por polimerização em emulsão e/ou solução na fase aquosa, influenciando profundamente o comportamento da polimerização e provocando desvios em relação à cinética de polimerização em massa (YUAN *et al.*, 1991; KALFAS *et al.*, 1993).

2.3.2.1 Iniciação

Consiste na etapa responsável pela formação de radicais livres numa reação de polimerização em cadeia. Os iniciadores usualmente sofrem homólise, gerando os radicais livres por decomposição térmica ou fotoquímica (luz ultravioleta) (ODIAN, 2004). Nessa classe de iniciadores, os mais comuns são o peróxido de benzoíla (BPO) e o azobis(isobutironitrila) (AIBN) (MACHADO *et al.*, 2007). O iniciador tem que ter como principais características a estabilidade a temperatura ambiente e a capacidade de formar radicais quando se decompõe em temperaturas não muito elevadas, em geral, abaixo de 150°C (ODIAN, 2004).

A etapa de iniciação para a maioria dos peróxidos e azocompostos é composta por duas reações elementares:

1. Geração do radical primário de iniciador via decomposição térmica;



2. Combinação do radical primário com uma molécula de monômero, resultando na formação da cadeia polimérica composta de uma unidade monomérica.



A velocidade de decomposição do iniciador geralmente segue uma cinética de primeira ordem, na forma:

$$\frac{dI}{dt} = -K_d I. \quad (2.2)$$

A forma com que a Equação (2.1) está escrita indica que todos os radicais gerados pela decomposição térmica das moléculas de iniciador são usados para formar o primeiro radical polimérico R_1 . Entretanto, isso não acontece na prática, pois apenas parte dos radicais é aproveitada de forma efetiva. Para corrigir este problema, é preciso incluir na equação da taxa de formação de radicais poliméricos o parâmetro f , que quantifica a eficiência do iniciador, informando que fração dos radicais primários de iniciador gerados realmente será utilizada para formação dos radicais poliméricos. A taxa de geração dos radicais poliméricos pode ser escrita como:

$$R_R = 2fK_d [I]. \quad (2.3)$$

A diferença nas taxas de decomposição para os vários iniciadores pode ser expressa convenientemente em termos de tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), definido como o tempo que leva para a concentração diminuir para a metade da concentração original (ODIAN, 2004). A Tabela 2.1 lista os tempos de meia-vida para alguns iniciadores em temperaturas diferentes, que podem ser relacionadas às constantes cinéticas de degradação a partir da Equação (2.4).

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K_d}. \quad (2.4)$$

Tabela 2.1 – Tempos de meia-vida para alguns iniciadores (ODIAN, 2004).

Iniciador	Tempo de meia-vida em:					
	50°C	70°C	85°C	100°C	130°C	175°C
Azobis(isobutironitrila)	74h	4,8h		7,2 min		
Peróxido de Benzoíla		7,3h	1,4h	20 min		
Peróxido de Acetila	158h	8,1h	1,1h			
Peracetato de Terc-butila			88h	13h	18min	
Peróxido de Cumila					1,7h	
Peróxido de Terc-butila				218h	6,4h	
Hidroperóxido de Terc-butila				338h		4,81h

A eficiência menor que a unidade dos radicais poliméricos ocorre devido ao efeito gaiola (*cage effect*), que resulta do confinamento dos radicais pelas moléculas do solvente, do monômero ou do polímero. Assim, quanto maior a resistência que o meio oferece à difusão dos radicais formados, maior a probabilidade de que estes venham a se

recombinar ou participar de reações paralelas que não resultem na polimerização. A eficiência e o tempo de meia vida do iniciador dependem da natureza física do meio em que o iniciador se decompõe, da concentração de polímero no meio reacional, da temperatura, da mobilidade do radical primário, da massa molar das espécies e da composição do meio (MACHADO *et al.*, 2007). A Figura 2.2 mostra, como exemplo, as possíveis reações que o peróxido de benzoíla pode sofrer.

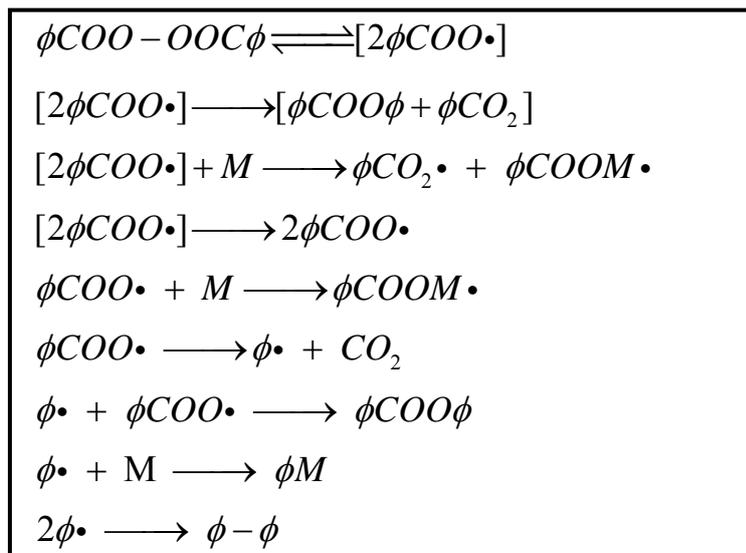


Figura 2.2 – Reações do peróxido de benzoíla (ODIAN, 2004).

Muitos monômeros aparentemente iniciam a polimerização espontaneamente quando aquecidos na ausência de iniciadores. Na maioria dos casos a polimerização espontânea é iniciada por homólise térmica de impurezas presentes no monômero (incluindo peróxidos e hidroperóxidos formados devido a presença de oxigênio). A taxa da polimerização auto-iniciada é muito menor que a polimerização que utiliza iniciador, mas de forma alguma pode ser negligenciada (ODIAN, 2004).

2.3.2.2 Efeito Gel

Na polimerização via radicais livres clássica, a taxa de iniciação está diretamente relacionada à taxa de terminação, de acordo com a hipótese do estado quasi-estacionário. Essa hipótese é bem aceita, pois o tempo de vida de um radical é muito curto, variando de mili-segundos a segundos (O'NEIL *et al.*, 1996). Como resultado dessa suposição, a expressão cinética para taxa de polimerização é:

$$R_p = K_p [M] (fK_d [I] / K_t)^{0.5}. \quad (2.5)$$

onde $[M]$ e $[I]$ são as concentrações do monômero e do iniciador, f a eficiência do iniciador, K_p , K_d e K_t são as constantes de propagação, iniciação e terminação, respectivamente.

Numa polimerização via radicais livres, normalmente espera-se que a taxa reacional diminua com o tempo, pois as concentrações de monômero e iniciador diminuem com o tempo. Entretanto, o comportamento observado é exatamente o oposto para muitas polimerizações, e a taxa reacional aumenta com a conversão (ODIAN, 2004). Esse comportamento está associado à diminuição da constante de terminação (K_t) e esse fenômeno é conhecido como efeito gel ou efeito Thommsdorf (CHIU *et al.*, 1983). Para polimerizações em massa ou em solução, onde a transferência de calor é reduzida devido à alta viscosidade e ao baixo coeficiente de transferência de calor da mistura polimérica, esse fenômeno pode causar prejuízos às propriedades do produto, devido ao alargamento da distribuição de massa molar, e no caso de total perda de controle da reação é possível que ocorra a explosão do reator, causado pela grande quantidade de calor gerado na reação (ACHILIAS *et al.*, 1992).

NORRISH e SMITH (1942) afirmavam que a causa do efeito gel era o aumento da viscosidade do meio, que aparentemente diminuía a difusão das cadeias, restringindo a reação de terminação, levando a uma maior concentração de radicais livres e, conseqüentemente, a um aumento na taxa de polimerização. A partir dessa teoria inicial, três correntes emergiram e propuseram boas explicações para o início do efeito gel. Para a primeira, a formação de entrelaçamentos entre as cadeias é o principal fator para a diminuição da mobilidade das cadeias, levando à diminuição da constante de terminação (O'NEIL *et al.*, 1998). A segunda teoria afirma que a terminação, em conversões intermediárias, é governada pela taxa de reação entre cadeias ativas grandes (emaranhadas) com cadeias ativas pequenas (não emaranhadas), uma vez que as cadeias menores possuem maior mobilidade (O'NEIL *et al.*, 1998). O'SHAUGHNESSY (1994a e 1994b) escreveu dois trabalhos nos quais ele modela o efeito gel de acordo com essa teoria, para o cálculo de conversão e massa molar média. A terceira teoria está relacionada com o volume livre. O princípio básico dessa teoria é que a restrição da mobilidade está associada à diminuição do volume livre, à medida que o monômero é convertido em polímero (O'NEIL *et al.*, 1998). Dessa forma, não existe uma relação

direta entre a viscosidade do meio e o efeito gel. O'NEIL *et al.* (1998) perceberam que a viscosidade do meio pode afetar muitos fatores, mas não afeta necessariamente a constante de terminação, havendo um potencial promissor na relação do controle difusional do K_t e a microviscosidade.

A Teoria do Volume Livre admite que existam vazios (ou espaços intersticiais) entre as moléculas e que fração de vazios pode variar com a temperatura e a composição do meio. A fração de vazios pode explicar a variação de propriedades dos materiais, como a difusividade e a viscosidade. Por exemplo, o aumento da fração de vazios provoca aumento de difusividade de moléculas pequenas e a simultânea diminuição de viscosidade de líquidos. Como a difusividade das moléculas depende de fração de vazios, a Teoria do Volume Livre ajuda a explicar o desenvolvimento do efeito gel (quando as velocidades de reação são limitadas por difusão).

Nesse trabalho foi observado que o efeito gel baseado na Teoria do Volume Livre se adequou perfeitamente à descrição dos resultados experimentais. Na Seção 5.3, os gráficos de conversão *versus* tempo demonstram que reações com incorporação de polímeros com massas molares médias completamente diferentes, e conseqüentemente viscosidades e níveis de emaranhamento muito diferentes, apresentam o mesmo comportamento, demonstrando que a viscosidade do meio não é o efeito determinante para a evolução do efeito gel.

2.3.2.3 Efeito Vítreo

O efeito vítreo está relacionado à diminuição da constante de propagação causada pela diminuição da mobilidade das moléculas de monômero num meio altamente viscoso, causando conseqüente redução das taxas de reação e da massa molar das cadeias formadas (ACHILIAS *et al.*, 1992). Como no caso anterior, estes fenômenos conduzem ao alargamento da distribuição de massas molares e afetam fortemente as propriedades finais dos polímeros (CHIU *et al.*, 1983). O efeito vítreo aparece em polimerizações em que a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero, em conversões superiores a 90%. A conseqüência deste fenômeno é o congelamento da mistura reacional. Na conversão limite, a temperatura de transição vítrea da mistura polímero/monômero torna-se aproximadamente igual à temperatura de polimerização (ACHILIAS *et al.*, 1992).

2.3.3 Definição do Tamanho de Partícula

O estudo de dispersões líquido-líquido em reatores agitados é de grande importância nos processos químicos, como as polimerizações em suspensão e em emulsão. Entretanto, a complexidade desse fenômeno tem conduzido a difíceis interpretações do desempenho do processo em termos de tamanho de partícula (LAZRAK *et al.*, 1997). Em princípio, o balanço entre as taxas de quebra e de coalescência determina o tamanho da gota na polimerização em suspensão. Dessa forma, o tamanho da gota é função de vários parâmetros, como: a densidade e viscosidade da fase contínua e da fase dispersa, a tensão interfacial, o tipo e a concentração do agente de suspensão (estabilizante), a fração da fase dispersa, tipo de impelidor e a velocidade de agitação, além da cinética de polimerização (JAHANZAD *et al.*, 2005). O tamanho, distribuição de tamanhos e a morfologia das partículas afetam o manuseio, armazenamento, processamento e as aplicações características, sendo aspectos fundamentais em muitas aplicações (YUAN *et al.*, 1991).

2.3.3.1 Estabilizantes

A polimerização em suspensão geralmente requer a adição de pequenas quantidades de um estabilizante, para impedir a coalescência e a quebra de gotas durante a polimerização. O estabilizante afeta o tamanho e a forma das partículas, bem como a cristalinidade e a transparência (MACHADO *et al.*, 2007). Um grande número de estabilizantes foi reportado em patentes e na literatura, ou mantido como segredo industrial.

Os estabilizantes podem ser classificados em três tipos principais (YUAN *et al.*, 1991):

- Polímeros solúveis em água: polímeros naturais, polímeros naturais modificados (por exemplo, a hidroxietilcelulose e a metilcelulose) e polímeros sintéticos (por exemplo, poliestireno sulfonado, poli(álcool vinílico) *etc.*).
- Pós inorgânicos finamente divididos, como por exemplo, o trifosfato de cálcio (TCP) e o carbonato de magnésio.

- Mistura de estabilizantes: polímeros orgânicos com pós inorgânicos ou pós inorgânicos com surfactantes.

O estabilizante típico é constituído por uma mistura de polímeros polares, com carácter simultaneamente hidrofílico e hidrofóbico, embora estabilizantes inorgânicos insolúveis em ambas as fases possam também ser usados. O estabilizante polimérico, quando dissolvido na fase aquosa, pode atuar de duas formas. Em primeiro lugar, pode diminuir a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, promovendo a dispersão das gotas. Em segundo lugar, as moléculas estabilizantes são adsorvidas sobre a superfície das gotas de monômero, na forma de uma fina camada que evita a coalescência das gotas quando ocorre a colisão entre elas, através de um mecanismo de estabilização estérica (YUAN *et al.*, 1991 e VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997). A tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis depende da temperatura, da concentração e da natureza química (por exemplo, grupamento hidroxila) dos agentes estabilizadores presentes na superfície da gota, de maneira que a eficiência dos agentes de suspensão depende das condições de operação (MACHADO *et al.*, 2007).

Um dos mais importantes fenômenos que governam a estabilidade da suspensão é a adsorção do estabilizante sobre a superfície da fase dispersa. Um bom estabilizante deve adsorver rápido e fortemente na superfície da gota e formar uma barreira espessa (MACHADO *et al.*, 2007 e VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997). LAZRAK *et al.* (1998) observaram que, quando a velocidade de agitação é aumentada, o diâmetro médio das gotas diminui sob a ação da tensão de cisalhamento. Então, para uma mesma quantidade de monômero, a área interfacial é aumentada, havendo conseqüentemente a necessidade de uma maior quantidade de estabilizante para cobrir toda a superfície da gota. Quando a agitação é muito alta, pode ocorrer também a dessorção do agente de suspensão, resultando na redução da espessura da camada de proteção e alterando a eficiência do estabilizante.

Um dos estabilizantes mais importantes é o polímero hidrossolúvel poli(álcool vinílico) (PVA), que é produzido a partir da hidrólise de mais de 80% dos grupos acetato, do polímero organo-solúvel poli(acetato de vinila). Seu comportamento como colóide protetor é influenciado não somente pela sua massa molar e grau de hidrólise, mas também pela forma como é produzido, estereo-química, grau de ramificação e

distribuição dos grupos acetato. Industrialmente, a hidrólise alcalina na presença de metanol é a mais utilizada, pois é de mais fácil controle e as perdas são menores. A definição do melhor agente de suspensão para uma aplicação pode requerer uma otimização do grau de hidrólise e o tamanho das seqüências de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997).

Os pós inorgânicos devem ser molhados pelos dois líquidos imiscíveis e devem exibir um certo grau de adesão. A molhabilidade pode ser modificada pela adsorção de surfactantes de baixa massa molar (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997). Os pós inorgânicos apresentam algumas vantagens, quando comparados aos polímeros orgânicos, a saber: i) os pós inorgânicos podem ser facilmente retirados do polímero obtido com uma lavagem com solução ácida, tornando o polímero mais puro; ii) a deposição na parede do reator é menor; iii) são mais baratos e poluem menos (YUAN *et al.*, 1991).

2.3.3.2 Evolução do Tamanho de Partícula

JAHANZAD *et al.* (2005) descreveram a evolução do tamanho de partícula, numa polimerização em suspensão, em quatro intervalos característicos:

- Estágio de transição: o tamanho da gota cai exponencialmente e a distribuição de tamanho torna-se dramaticamente estreita, devido à alta taxa de quebra em comparação com a coalescência.
- Estado quasi-estacionário: as taxas de quebra e coalescência estão quase balanceadas, ocasionando um equilíbrio dinâmico entre as partículas formadas na quebra e as partículas consumidas na coalescência. Porém, o aparecimento desse estágio nem sempre é possível e depende das condições de polimerização.
- Crescimento: a taxa de quebra cai drasticamente, devido ao aumento da viscosidade da fase dispersa, fazendo com que o tamanho médio da gota aumente e a faixa de distribuição de tamanhos se amplie. Ao contrário do que se pode imaginar, a taxa de coalescência também cai nesse estágio, mas de forma menos acentuada que a de quebra. O mecanismo de coalescência é prejudicado pelo aumento da viscosidade na região interfacial, pois depende da mobilidade do filme na superfície das gotas, uma vez que

quanto maior a viscosidade, menor a mobilidade e, conseqüentemente, menor a probabilidade de coalescência.

- Identificação (ou ponto de identificação): a viscosidade da fase dispersa encontra-se tão elevada que o sistema se comporta como uma dispersão sólido-líquido, onde não há mais quebra nem coalescência. Esse ponto é determinado principalmente pela temperatura de transição vítrea da mistura reacional, que é função da fração de polímeros na partícula e independente das condições de mistura.

LAZRAK *et al.* (1998) caracterizaram a evolução do tamanho de partícula em três fases, desconsiderando o estágio de transição, descrito por JAHANZAD *et al.* (2005). A primeira fase engloba a conversão de 0 a 40%, e é descrita de forma semelhante a uma dispersão líquido-líquido sem reação. A segunda fase corresponde à conversão entre 40 e 80%. Nessa faixa, as propriedades da fase dispersa modificam-se mais rapidamente, especialmente a viscosidade, tendo grande importância na distribuição final de tamanhos de partícula. A terceira fase é o ponto de identificação da partícula, onde não há mais quebra nem coalescência.

LAZRAK *et al.* (1998) e JAHANZAD *et al.* (2005) estudaram o efeito de vários fatores que influenciam a evolução das distribuições de tamanhos de partícula numa polimerização em suspensão do metacrilato de metila. Observações feitas por LAZRAK *et al.* (1997) foram muito semelhantes às publicadas por JAHANZAD *et al.* (2005). Os fatores estudados foram, concentração de agente de suspensão, concentração de iniciador, velocidade de agitação, fração da fase dispersa e a temperatura, descritos abaixo.

Concentração de agente de suspensão

No estudo realizado sobre o efeito da concentração de agente de suspensão na polimerização em suspensão do metacrilato de metila, JAHANZAD *et al.* (2005) e LAZRAK *et al.* (1998) demonstraram que o aumento na concentração de agente de suspensão provoca uma diminuição no tamanho de partícula. Se a concentração de agente for muito alta, o tamanho médio da gota no início da dispersão será muito próximo do tamanho médio final de partícula. KONNO *et al.* (1982) compararam o comportamento de uma polimerização em suspensão, utilizando estireno como monômero, e encontraram resultados muito semelhantes, confirmando que em altas

concentrações de agente de suspensão, o tamanho médio da gota na dispersão inicial é muito próximo do tamanho médio de partícula final. O agente de suspensão utilizado em ambos os trabalhos foi o PVA 88% hidrolisado. Essa diminuição de tamanho médio de partícula ocorre porque a taxa de quebra é fortemente influenciada, principalmente no início da reação (quando a viscosidade da gota ainda é baixa) pela tensão interfacial.

Concentração de iniciador

A cinética da polimerização tem um importante papel na evolução das distribuições de tamanhos de partícula. A viscosidade da gota e a sua variação com o tempo é um reflexo da taxa de polimerização que está ocorrendo dentro da gota (JAHANZAD *et al.*, 2005). O aumento da concentração de iniciador conduz a um aumento na taxa reacional; contudo por produzir polímeros de menor massa molar, o efeito gel ocorre a conversões mais elevadas. Foi observado que o aumento na concentração de iniciador leva a um aumento no tamanho da gota durante o estágio quasi-estacionário, devido ao aumento mais acelerado da viscosidade. Porém, o tamanho médio final é menor para maiores concentrações de iniciadores, pois o estágio de crescimento é atrasado devido à baixa massa molar formada na reação. Foi observado também que, a baixas concentrações de iniciador, a taxa reacional é menor, conseqüentemente, as gotas estarão sujeitas a um maior número de colisões antes do ponto de identificação, provocando um aumento no tamanho final de partícula.

Temperatura

A temperatura influencia vários fatores que são levados em consideração nas taxas de quebra e coalescência. Com o aumento da temperatura, a taxa reacional é mais alta, conseqüentemente, menos tempo a gota passará em cada estágio. A temperatura também influencia a tensão interfacial, que diminui com o aumento da temperatura. JAHANZAD *et al.* (2005) observaram que o tamanho da gota não diminuiu muito no início da reação para temperaturas mais elevadas, ao contrário das reações com temperaturas mais baixas. Isso se deve à maior taxa reacional, que proporciona um aumento mais rápido da viscosidade, diminuindo a taxa de quebra. Já as reações com menor temperatura, a taxa reacional mais lenta permite um maior tempo sob elevada taxa de quebra. LAZRAK *et al.* (1998) também observaram um aumento no tamanho

médio final de partícula com o aumento da temperatura, atribuindo esse efeito à diminuição da proteção pelo PVA com o aumento de temperatura.

Velocidade de agitação

O tamanho da gota é significativamente influenciado pela velocidade de agitação. Segundo ALVAREZ *et al.* (1994), o aumento na velocidade de agitação favorece a estabilidade de gotas pequenas e a formação de distribuições de tamanho de partículas estreitas, quando a fração dispersa não é muito elevada. JAHANZAD *et al.* (2005) relataram que o aumento da velocidade de agitação antecipou o estado quasi-estacionário e retardou o estágio de crescimento para conversões mais elevadas, ou seja, uma viscosidade mais elevada era necessária para impedir a quebra.

Fração da fase dispersa

À medida que a fração da fase dispersa aumenta, o número de gotas também aumenta. Conseqüentemente, a área interfacial aumenta, acarretando num menor recobrimento das gotas pelo agente de suspensão e num maior número de choques no meio reacional. Esses dois fatores são responsáveis pelo aumento do tamanho médio de partícula do produto final (JAHANZAD *et al.*, 2005).

2.4 INCORPORAÇÃO *IN SITU*

Durante as reações em suspensão, é possível introduzir ainda outros compostos e cargas, visando à modificação das propriedades finais do material e ao desenvolvimento de aplicações específicas. Por exemplo, durante a suspensão podem ser adicionados contrastes de raios-X (Ba_2SO_4 e ZrO_2) e modificadores, para a fabricação dos cimentos ósseos (SANTOS *et al.*, 2006; MACHADO *et al.*, 2007; LEMOS *et al.*, 2006). A incorporação desses materiais durante o processo de polimerização é vantajosa, porque permite obter uma mistura mais homogênea dos materiais e, conseqüentemente, melhor desempenho mecânico. Uma forma simples de promover a incorporação de cargas *in situ* na polimerização consiste em dissolver ou suspender o material adicional na carga

de monômero a ser adicionada ao reator, com a combinação apropriada de agitação e agentes estabilizantes.

SOARES *et al.* (2007) prepararam misturas de polianilina (Pani) e copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) usando o método de mistura mecânica e o método de incorporação *in situ* da resina SBS na polimerização da anilina. A polianilina é um polímero que apresenta elevada condutividade; porém, as duplas ligações conjugadas que possibilitam a passagem da corrente elétrica também provocam o enrijecimento da cadeia, tornando o polímero quebradiço e de difícil processamento (BAE *et al.*, 2003). Na metodologia utilizada, a incorporação *in situ* foi realizada numa polimerização em emulsão. O SBS foi dissolvido em tolueno e transferido para o reator, onde, em seguida foi adicionada anilina e ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), sob agitação. O DBSA agia como emulsificante e agente dopante para a polianilina, simultaneamente. Uma solução de água e persulfato de amônia (iniciador) foi adicionada para dar início à reação de polimerização. Os testes de condutividade demonstraram que a maior homogeneidade promovida pela mistura *in situ* proporcionou uma condutividade bem superior em relação às misturas mecânicas. As misturas obtidas pelo método de mistura mecânica apresentaram a polianilina dispersa na matriz de SBS com uma morfologia esférica, dificultando a passagem da corrente. Com o método de incorporação *in situ* da resina SBS na polimerização da anilina, a polianilina formada apresentou um formato de filamentos, possibilitando a formação de um caminho de maior condutividade. Resultados semelhantes foram obtidos por BAE *et al.* (2003), quando compararam a morfologia e as propriedades elétricas da mistura PS/Pani produzidas, utilizando o método de incorporação *in situ* e a mistura por solução. A diferença dos dois métodos de mistura está esquematizada na Figura 2.3.

A produção do poliestireno de alto impacto (HIPS) é realizada através da incorporação *in situ* de polibutadieno (PB) na reação de polimerização do estireno. Esse método é utilizado porque proporciona uma mistura mais homogênea, elevando as propriedades mecânicas do material e diminuindo a degradação do polibutadieno, em comparação com uma mistura mecânica, que usa elevadas temperaturas e provoca a oxidação das duplas ligações (CASIS *et al.*, 2006). O processo de incorporação do polibutadieno pode se dar de várias formas, sendo as mais utilizadas:

- Polimerização em massa, na qual o estireno é polimerizado na presença de 5-10% de polibutadieno dissolvido, iniciador, antioxidante (para prevenir a formação de reticulação) e, em alguns casos, um agente de transferência de cadeia. O processo envolve as etapas de dissolução, prepolimerização, terminação e volatilização. Na etapa de dissolução, o PB é dissolvido no monômero numa temperatura relativamente baixa. Na prepolimerização, o monômero reage até 30% de conversão com temperatura de 90-120°C e intensa agitação. No estágio de terminação, a temperatura é elevada a 150°C e o sistema é gentilmente agitado, para evitar a destruição da morfologia desenvolvida. Nessa etapa, a conversão alcança aproximadamente 75%. Na volatilização, a temperatura é elevada a 230°C e vácuo é aplicado, para retirada de monômero residual (CASIS *et al.*, 2006).
- Polimerização em massa-suspensão: Na primeira etapa desse processo, o PB é dissolvido no estireno, que em seguida é polimerizado em massa. Quando a conversão alcança a faixa de 25-30%, a mistura é transferida para um reator de polimerização em suspensão, onde a reação continua até a conclusão (JAHANZAD *et al.*, 2008). A primeira etapa é necessária para evitar a perda da morfologia do PB na matriz de PS, pois a forte agitação da polimerização em suspensão, antes da conversão alcançar 25-30%, impossibilitaria o arranjo das moléculas.

LOURENÇO *et al.* (2008) prepararam misturas de PS/EPDM utilizando o método de incorporação *in situ* numa polimerização em massa. O terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) é um polímero elastomérico que possui elevada resistência à degradação por oxidação e exposição a intempéries. O EPDM é adicionado ao PS para lhe proporcionar melhores propriedades mecânicas. Nesse trabalho, foi investigada a influência da temperatura de polimerização nas propriedades térmicas e mecânicas da mistura, observando-se que tanto a composição (quantidade de EPDM incorporado) quanto a temperatura de reação influenciam a degradação do material, o tamanho dos domínios de EPDM e a quantidade de EPDM incorporado. Os autores também afirmam que as propriedades obtidas foram similares, porém melhores que aquelas obtidas por simples misturas mecânicas.

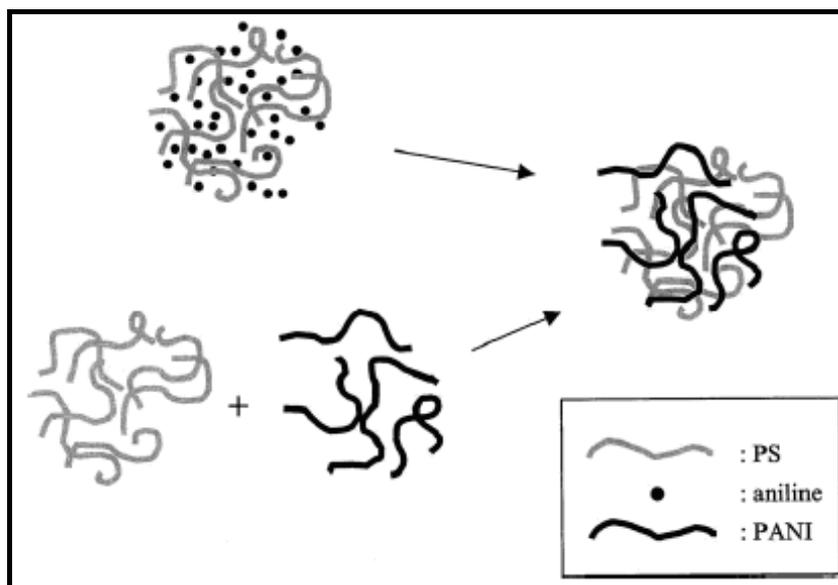


Figura 2.3 – Representação esquemática da mistura por solução e por incorporação in situ (BAE *et al.*, 2003).

As misturas de diferentes polímeros podem resultar em propriedades interessantes, que podem ser aplicadas em situações específicas. LEITE *et al.* (2007) estudaram a reciclagem do poliestireno na produção de uma resina reticulada de poliuretano (PU) e PS, com o objetivo de minimizar o descarte de PS e poliestireno expandido (EPS). O método empregado nesse trabalho foi preparar uma mistura por reticulados poliméricos interpenetrantes entre o PS reciclável e PU. A metodologia de produção desse material consiste em dissolver o PS em estireno na presença do iniciador peróxido de benzoila, misturar com o PU, adicionar o 1,4-butenodiol (agente de reticulação) e reagir a 60°C sob agitação. Em seguida, esse material era transferido para uma estufa, onde iria terminar de reticular a 100°C, por 24 horas. Testes mecânicos demonstraram que concentrações maiores que 4% de PS incorporado provocam uma segregação de fases e, conseqüentemente, uma perda nas propriedades mecânicas da mistura.

CHOI *et al.* (2004) desenvolveram e testaram uma argamassa produzida a partir de resíduos de poliestireno expandido (EPS). A metodologia de produção da argamassa consiste da dissolução do EPS em estireno (40% m/m). Nessa solução adicionou-se um agente de reticulação, um agente de acoplamento, o iniciador e um promotor. A essa mistura também foi adicionado carbonato de cálcio e sílica de dois *grades* diferentes. A

mistura final foi então colocada em um molde, onde passando por um processo de cura. Corpos de prova foram produzidos para ensaios mecânicos e de resistência a água quente. Os resultados demonstraram que o material apresenta excelente resistência a água quente e que o aumento na quantidade de agente de reticulação provoca um aumento na resistência à compressão e diminui a resistência à torção.

SCHLISCHTING (2003) estudou os efeitos da adição de poliestireno expandido na cinética, na massa molar média e na distribuição de tamanho de partícula da polimerização em suspensão do estireno. Nesse trabalho, o foco principal é o efeito da incorporação desse material na distribuição de tamanhos de partícula. Para isso, foi proposto um modelo empírico para prever o diâmetro médio final de partícula. A fração de material incorporado nas reações foram pequenas (até 10%) e não foi proposto nenhum modelo cinético para avaliar os dados cinéticos obtidos.

Como foram apresentados anteriormente, alguns autores incorporaram PS em reações de polimerização com o objetivo de reciclar esse material. No presente trabalho, o PS é incorporado *in situ* durante a polimerização em suspensão do estireno com o objetivo de reciclar esse material, procurando manter as propriedades próximas àquelas de um polímero virgem, e dessa forma agregar valor ao material reciclado. A incorporação do material polimérico em uma polimerização em suspensão do estireno permite a aplicação do polímero reciclado na produção de poliestireno expansível, o que não seria possível através da reciclagem mecânica. Fazem-se, em particular, ensaios de incorporação de copos descartáveis. Os copos descartáveis são compostos freqüentemente de poliestireno de alto impacto (HIPS), que, como foi explicado anteriormente, consiste de uma mistura de 5-10% de polibutadieno (PB) em PS. A presença do PB torna necessária a adição de alguns aditivos que previnam a degradação das duplas ligações. A influência da presença desses aditivos, do polibutadieno e do poliestireno, na cinética e na massa molar média será investigada no presente trabalho.

2.5 PROPRIEDADES FÍSICAS

2.5.1 Tensão interfacial

Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato, eles ficam separados por uma fina camada chamada de interface, cujas propriedades são diferentes das propriedades do seio das duas fases. Entretanto, o sistema se comporta, do ponto de vista mecânico, como se ele consistisse de dois fluidos homogêneos separados por uma membrana de espessura infinitesimal (DEFAY *et al.*, 1966).

Uma característica geral da região interfacial é a variação gradativa das propriedades, quando estas são observadas a partir do seio de uma fase em direção ao interior da outra fase. Desta forma, a interface não pode ser considerada como um simples plano geométrico entre duas fases homogêneas; ao contrário, apresenta uma espessura característica. Um exemplo da variação de propriedades ao longo da região interfacial pode ser observado no equilíbrio líquido-vapor, no qual a densidade diminui continuamente da fase líquida para a fase vapor, como ilustrado na Figura 2.4. É importante observar que, neste caso, existe um aumento gradativo na distância entre as moléculas, conseqüência da redução nas forças de interação intermolecular, o que influencia as propriedades desta região (SALIM *et al.*, 2005).

A redução nas forças intermoleculares entre as moléculas da interface torna a região desfavorável, do ponto de vista termodinâmico. Em outras palavras, para que uma molécula seja deslocada do seio da fase condensada para a região interfacial, há a necessidade da introdução de uma quantidade de energia no sistema, suficiente para suplantar as forças de coesão entre as moléculas. Desta forma, como apresentado na Figura 2.5, as moléculas presentes na interface encontram-se em uma condição de desequilíbrio de forças, quando comparadas com as moléculas no seio da fase líquida (SHAW, 1992). Devido ao desequilíbrio de forças, o conteúdo energético das moléculas na interface é maior que o das moléculas no seio da fase condensada. Como qualquer processo espontâneo tende a minimizar a energia do sistema, a superfície tende a se contrair, o que, no caso de líquidos, leva à formação de superfícies curvas (SALIM *et al.*, 2005).

O desequilíbrio de forças na interface resulta em diversos fenômenos importantes. Na polimerização em suspensão ocorre a dispersão da fase orgânica na fase contínua (água), criando uma grande área de interface. Essa dispersão é estabilizada pela ação da agitação turbulenta e a adição de agentes de suspensão. À medida que a conversão vai aumentando, a viscosidade da fase dispersa também aumenta, resultando numa variação na taxa de quebra e de coalescência. Acima de um determinado nível de conversão, as gotas dispersas se aglomeram com maior intensidade, e em alguns casos a perde-se a estabilidade da suspensão (KONNO *et al.*, 1982). O agente de suspensão, como discutido na Seção 2.3.3.1, tem como função evitar a aglomeração, diminuindo a tensão interfacial e criando uma “capa protetora” na partícula dispersa. KONNO *et al.* (1982) realizaram uma série de experimentos e demonstraram que a adsorção interfacial do poli(álcool vinílico) na polimerização em suspensão do estireno segue a equação de Langmuir.

MAGGIORIS *et al.* (2000) descreveram a variação da tensão interfacial, da solução monômero/polímero com a fase contínua, como uma função linear da fração mássica do polímero na fase dispersa. Dessa forma, MAGGIORIS *et al.* (2000) afirmaram que a tensão interfacial poderia ser estimada como uma função da conversão (χ_p) de acordo com a Equação (2.6):

$$\sigma = \sigma_0 + 0.1\chi_p(1 - \chi_p). \quad (2.6)$$

DEFAY e PRIGOGINE (1966) basearam-se na teoria da termodinâmica de soluções poliméricas para desenvolver equações que descrevem tensões interfaciais e superficiais para soluções de moléculas de diferentes tamanhos. Alguns conceitos de termodinâmica de soluções poliméricas estão resumidas no Anexo A. SIOW e PATTERSON (1973) se basearam na teoria de DEFAY e PRIGOGINE (1966), e aplicaram suas equações para a predição de tensão interfacial de soluções poliméricas com líquidos imiscíveis. As equações de tensão interfacial utilizadas nesse trabalho estão fundamentadas nos trabalhos de DEFAY e PRIGOGINE (1996) e estão descritas na Seção 4.4.1.

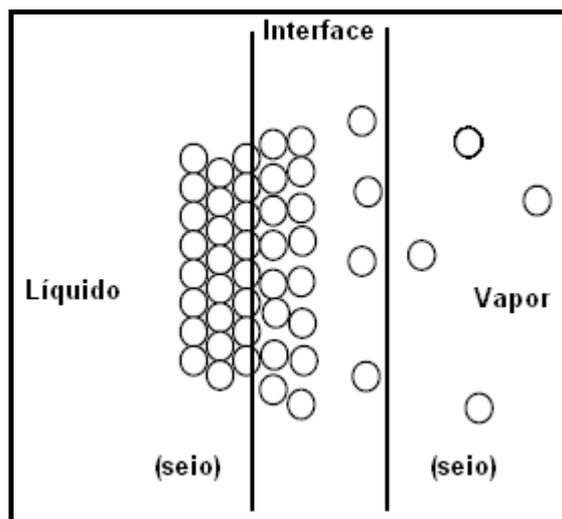


Figura 2.4 – Variação na densidade na região interfacial entre o líquido e o vapor
(SALIM *et al.*, 2005).

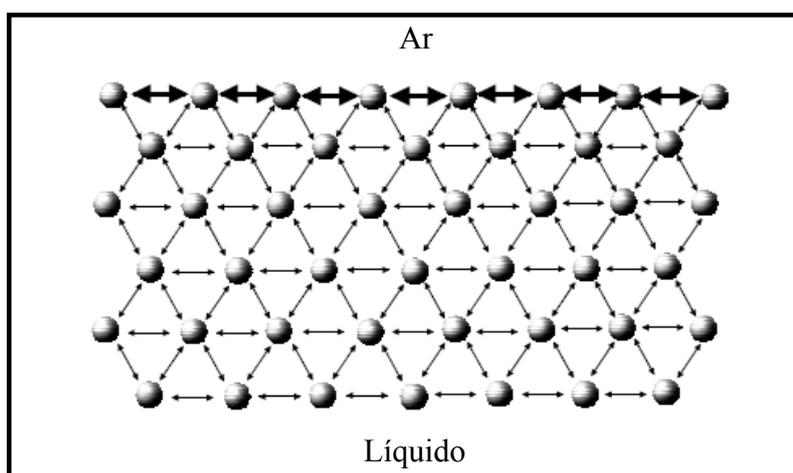


Figura 2.5 – Desequilíbrio da região interfacial devido à diminuição de interações
(SIGMA 70, 2001).

2.5.2 Viscosidade

Na polimerização em suspensão é atribuída grande importância às viscosidades, da fase dispersa e da suspensão (lama), pois essas propriedades são fundamentais para a compreensão da evolução das distribuições de tamanho de partículas.

Viscosidade é a resistência que um determinado fluido oferece ao escoamento. Se a viscosidade independe da taxa de cisalhamento aplicada, o fluido é chamado de

Newtoniano; caso contrário, o fluido é não-Newtoniano. Quando o fluido é composto por macromoléculas, as cadeias tendem a se orientar ao longo da direção do fluxo. O aumento da taxa de cisalhamento provoca aumento da orientação das cadeias, conseqüentemente, o nível de emaranhamento diminui, levando a uma diminuição da viscosidade (LUCAS *et al.*, 2001). A partir de um valor crítico, a viscosidade atinge um valor mínimo, tornando-se independente do aumento na taxa de cisalhamento. Quando se trabalha com soluções poliméricas, a contribuição do grau de orientação para a viscosidade diminui consideravelmente com a diluição, ou seja, o efeito da taxa de cisalhamento é bem menor em soluções poliméricas diluídas, que se comportam como um fluido Newtoniano (LUCAS *et al.*, 2001).

A viscosidade de um sistema polimérico depende da massa molar média, da taxa de cisalhamento, da temperatura e da natureza do solvente. Devido à variação de comportamento apresentado pelas soluções poliméricas, o desenvolvimento de uma equação fenomenológica que inclua todos esses fatores, é extremamente complicado. Dessa forma, os modelos existentes são quase sempre empíricos, como a equação de Harkness (1982), para cálculo da viscosidade da solução de poliestireno em estireno, que considera a influência da temperatura e da massa molar média ponderal sobre o resultado final (CHEN, 1994).

Por outro lado, a viscosidade da fase suspensa é muito semelhante à da fase contínua. KATOULAS *et al.* (2006) aplicaram uma equação semi-empírica desenvolvida por Vermeulen (1955) para calcular a viscosidade da suspensão. Essa equação considera a influência da viscosidade da fase contínua, a viscosidade da fase dispersa e a fração volumétrica da fase dispersa e é apresentada na Seção 4.4.2.

CAPÍTULO III

DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 OBJETIVOS

Neste capítulo será feita uma descrição do procedimento experimental e dos métodos analíticos utilizados em cada uma das etapas do estudo da polimerização do estireno em suspensão realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ.

3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL

O sistema laboratorial foi projetado, montado e utilizado com a finalidade de obter os dados cinéticos necessários nas etapas de modelagem e controle das reações de polimerização, além de fornecer dados sobre as distribuições de tamanhos de partícula. As reações de polimerização em batelada foram conduzidas no sistema experimental apresentado na Figura 3.2.1.

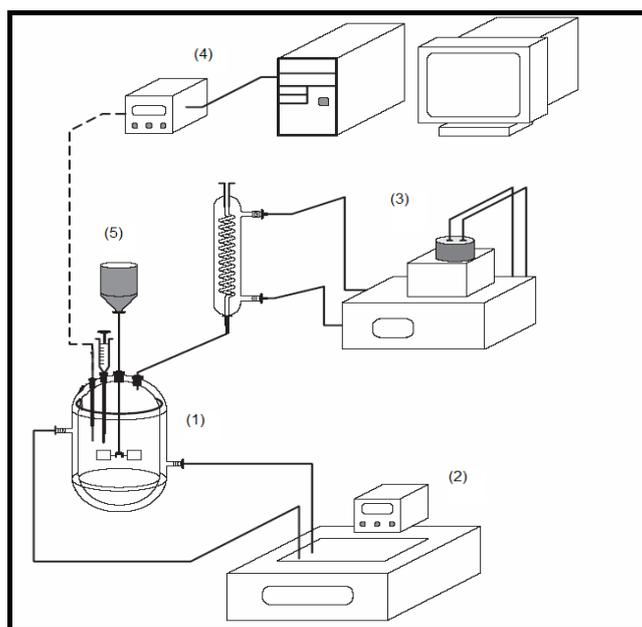


Figura 3.2.1 – Ilustração do módulo experimental.

Os componentes do módulo experimental estão descritos abaixo:

1. Reator de vidro borossilicato encamisado - (FGG Equipamentos Científicos, LTDA, São Paulo, Brasil) – com capacidade de 1,0 L, usado como reator de polimerização. A tampa do reator é de aço inox com orifícios para retirada de amostras, introdução de agitador, termopar e condensador de refluxo. A tampa é presa ao reator por um anel de aço e a vedação entre a tampa o reator é feita por um anel de borracha.
2. Banho termostático - Haake Phoenix, modelo 2 C25P, EUA – com controle de temperatura e bomba de recirculação. Usado para controle da temperatura do reator.
3. Banho termostático - Fisher Scientific, modelo Isotemp 2028, EUA com controle de temperatura e bomba de recirculação. Usado para o resfriamento do condensador de refluxo tipo espiral, que evita a perda de monômero por evaporação durante a reação. O fluido refrigerante é constituído por uma mistura 1:1 (v/v) de água e etileno glicol.
4. Sistema de aquisição de dados, equipado com placa de aquisição de dados ICPDAS PCI-1002H, um microcomputador e um Termopar do tipo J (Ecil, Rio de Janeiro, Brasil), usado para monitorar e controlar a temperatura.
5. Agitador mecânico - IKA, modelo Eurostar Power Control, Alemanha - equipado com impelidor de seis pás, usado para agitar o meio reacional.

3.3 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- Placa de agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizado para promover a homogeneização das soluções de agente de suspensão e soluções poliméricas.
- Balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA) com precisão de $1,0 \times 10^{-4}$ g para pesagem de componentes das receitas de polimerização, amostras de GPC e reagentes para preparo de soluções.

- Estufa com recirculação de ar (QUIMIS, Brasil), usado para secagem de amostras.
- Estufa a vácuo (Precision, modelo 29, EUA), usado para secar amostras.
- Filtros de membrana porosa (Phenomenex, EUA), usados na preparação de amostras para análise por GPC.
- Microscópio ótico (Stereo Olympus modelo SZH10, Japão), usado para determinar distribuição de tamanho de partícula com o auxílio do software PSDA (PEIXOTO, 2007).
- Cromatógrafo de permeação em géis (GPC) Waters 600E, equipado com três colunas Ultrastyrigel e detector refratométrico Waters 2414. A calibração foi feita usando padrões de poliestireno com massas molares na faixa de 500 a 3×10^6 Da.
- Analisador de Tamanho de Partícula (Beckman Coulter, modelo LS 13 320, EUA), usado para análises de tamanho de partícula.
- Material para filtração à vácuo – bomba de vácuo (QUIMIS modelo Q355D2, Brasil), *dewer e trap*, funil de Büchner, kitassato.
- Tensiômetro K100 (Krüss, Alemanha), utilizado para fazer medidas de tensão superficial e interfacial do monômero e de soluções poliméricas com água e soluções de agente de suspensão.
- Tensiômetro DSA100 (Krüss, Alemanha), utilizado para fazer medidas de tensão interfacial e de ângulo de contato do monômero e de soluções poliméricas com água e soluções de agente de suspensão.
- Reômetro (ARES TA, EUA), usado para análises de viscosidade do monômero, soluções poliméricas e solução de PVA em água em diferentes taxas de cisalhamento e temperaturas.
- Moinho de Impacto E98 (EVIG, Hungria), usado para triturar amostras de poliestireno para os testes de dissolução.

3.4 REAGENTES

Os reagentes empregados, que estão apresentados abaixo, foram utilizados sem algum tratamento prévio.

- Peróxido de Benzoíla – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – iniciador para as reações de polimerização via radicais livres. Apresenta teor de 25% de umidade.
- Poli(álcool vinílico) (PVA) – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – agente de suspensão utilizado nas reações de polimerização em suspensão. Este possui grau de hidrólise de 88% e M_w de 78000g/mol.
- Estireno – NITRIFLEX Resinas S/A (Rio de Janeiro, RJ, Brasil) – usado como monômero e fornecido com grau de pureza de 99%. O monomero é estabilizado pelo inibidor terc-butilcatecol.
- Tolueno – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – solvente usado na limpeza dos materiais e equipamentos.
- Tetrahidrofurano (THF) – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – solvente usado como fase móvel nas análises de GPC com grau de pureza HPLC.
- Água destilada – usada como fase contínua nas reações de polimerização em suspensão e fluido de troca térmica.
- Etileno Glicol – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – componente do fluido de troca térmica usado nos banhos termostáticos.
- Hidroquinona – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – usado como inibidor da reação de polimerização quando adicionado às alíquotas retiradas durante a reação.
- Poliestireno (Phenomenex, EUA) com polidispersão menor que 1,05 e com massas molares médios iguais a 10.300, 51500, 10.000, 235.000, 335.000, 520000 e 1.000.000 Da foram usados para calibração do equipamento GPC.
- Copos descartáveis de poliestireno de alto impacto (HIPS) comprado no mercado com a marca Copobras.

3.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Serão descritos a seguir alguns fundamentos teóricos dos métodos analíticos e os procedimentos usados para caracterizar as resinas poliméricas obtidas em laboratório.

3.5.1 Análise de Viscosidade

Soluções com poliestireno produzido no laboratório de acordo com a receita do laboratório, explicada na Seção 3.6.1, em estireno foram preparadas nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (m/m). Também foram preparadas soluções com poliestireno proveniente de amostras de copos descartáveis, nas mesmas concentrações. Não foi possível analisar soluções com maiores concentrações que 40%, devido à dificuldade de dissolução e a viscosidade excessivamente alta, que pode provoca *overload* no equipamento.

Será utilizada a nomenclatura “PS-Rec” para definir o poliestireno proveniente do copo descartável e “PS-Lab” para o polímero produzido de acordo com a receita do laboratório. As soluções foram preparadas e homogeneizadas em placas de agitação magnética. As análises foram realizadas no reômetro ARES – TA nas seguintes condições:

- Tipo de teste: *strain controlled*, com variação da taxa de cisalhamento na faixa de 1 a 200s⁻¹.
- Geometria: Cilindros concêntricos (*Couette*).
- Temperatura: 70°C e 40°C.

Essas análises têm como objetivo a caracterização das soluções de poliestireno em estireno e produzir dados experimentais para validação do modelo de viscosidade.

3.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Breve Descrição

Também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) ou filtração de gel, é extensamente utilizada para determinação das massas molares médias e das distribuições de massa molar dos polímeros. A tecnologia é similar à usada em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

A técnica de GPC consiste no fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução (CANEVAROLO, 2003). A solução polimérica passa através de um gel poroso, onde as moléculas das amostras são separadas. O tempo de eluição é menor para moléculas maiores, já que moléculas menores tendem a passar por um número maior de poros, o que aumenta o tempo de residência das pequenas moléculas na coluna. A Figura 3.5.1 ilustra o processo de separação destas moléculas quando estão passando pelo gel da coluna.

A GPC é um método relativo e, portanto, precisa de calibração com padrões conhecidos, de modo a obter uma curva de calibração (CANEVAROLO, 2003). A técnica mais comum de calibração consiste primeiramente em medir o tempo de eluição de amostras de polímero monodisperso (com estreita distribuição de massa molar) de massa molar conhecida. Normalmente, são usados padrões produzidos por polimerização aniônica com baixa polidispersividade, na faixa de 500 a 2.000.000Da, medidas por uma técnica absoluta, como o espalhamento de luz (CANEVAROLO, 2003). Para análise de outras amostras distintas, admite-se então que moléculas com o mesmo volume hidrodinâmico eluem da coluna num mesmo tempo. A dificuldade principal desta técnica consiste em definir como o volume hidrodinâmico das espécies moleculares está relacionado à massa molar. Embora seja possível estabelecer essa dependência, é mais comum apresentar os resultados finais numa forma relativa à massa molar do padrão (usualmente poliestireno) utilizado para calibração. O tamanho hidrodinâmico da molécula de polímero na solução depende da temperatura e da qualidade termodinâmica do solvente usado, de maneira que as condições de análise devem ser controladas sempre. A Figura 3.5.2 exemplifica o processo de fracionamento de uma amostra durante uma análise de cromatografia de permeação em gel.

Preparação das Amostras e Análises

Para que a análise possa ser feita de forma adequada, é necessário que alguns procedimentos prévios sejam tomados. A primeira etapa consiste na pesagem de cerca de 10-15 mg do polímero seco e posterior diluição em aproximadamente 2 ml de tetrahydrofurano. Na segunda etapa, as amostras solubilizadas são filtradas em filtros de membrana porosa. A filtração das amostras é uma medida preventiva, pois evita que

material insolúvel cause o entupimento dos poros das colunas. Depois de filtradas, são injetados para análise volumes de 200 μL da amostra.

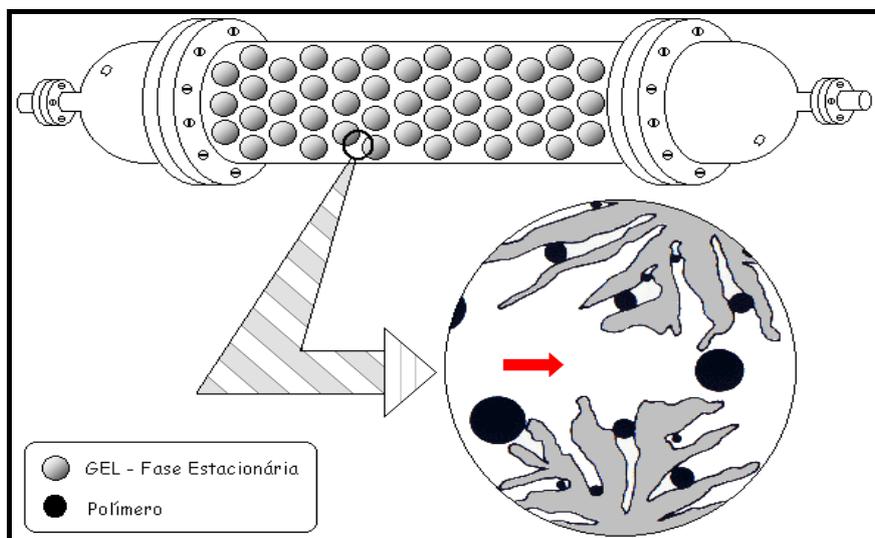


Figura 3.5.1 – Coluna usada no processo de cromatografia de permeação em gel (LENZI, 2002).

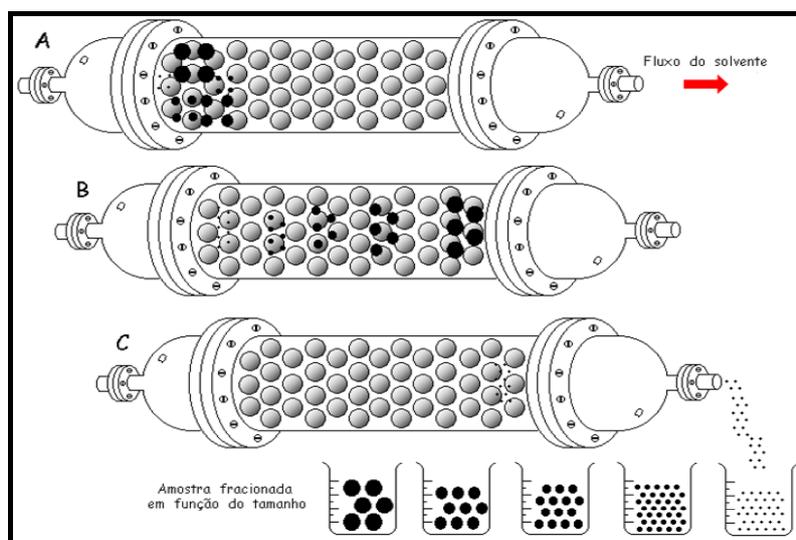


Figura 3.5.2 – Fracionamento da amostra no processo de cromatografia de permeação em gel (LENZI, 2002).

Para a determinação das massas molares e do índice de polidispersão, foi utilizado um cromatógrafo Waters 600E, equipado com três colunas Ultrastaygel e detector refratométrico Waters 2414. A calibração foi feita usando padrões de

poli(estireno) com massas molares na faixa de 500 a 3×10^6 Da. As análises foram conduzidas a 35°C, utilizando-se THF como fase móvel.

3.5.3 Análise de Tensão Interfacial

3.5.3.1 Análise de Tensão Interfacial (Tensiômetro de Placa)

Breve Descrição

A medida de tensão superficial e interfacial realizada pelo tensiômetro K100 (Krüss) é baseada na medida da força da interação do corpo de prova com a superfície ou a interface dos dois líquidos. Se um dos dois fluidos for a fase vapor do líquido a ser analisado, a medida é referenciada como tensão superficial. Se a superfície investigada for a interface entre dos dois líquidos, a medida é chamada de tensão interfacial. Em ambos os casos, a fase mais densa é usualmente chamada de fase pesada e a menos densa é chamada de fase leve (SIGMA 70, 2001).

Nas análises, o corpo de prova é preso em uma balança e colocado em contato com o líquido, cuja interface vai ser testada. As forças medidas pela balança, à medida que a placa vai interagindo com a superfície do líquido, é usada para calcular a tensão superficial. As forças presentes nessa situação dependem dos seguintes fatores: tamanho e formato do corpo de prova; ângulo de contato do líquido com do corpo de prova, e a tensão superficial do líquido. O formato do corpo de prova é facilmente controlado. O ângulo de contato é controlado para ser zero (molhamento completo). Isso é alcançado usando corpos de prova de materiais com alta energia de superfície, como a liga platina irídio (KRÜSS K100, 2005). Essa liga permite total confiança no molhamento completo e facilidade na hora da limpeza.

As interpretações matemáticas das forças medidas dependem da forma do corpo de prova usado. Dois tipos de corpo de prova são comumente usados, o anel de Du Nouy e a placa de Wilhelmy. Nesse trabalho foi utilizada a placa de Wilhelmy. Os motivos que levaram a escolha dessa geometria foram (KRÜSS K100, 2005):

1. Ao contrário do anel, nenhuma correção é requerida para os valores medidos pelo método da placa.
2. A densidade do líquido não precisa ser medida, ao contrário do método do anel.
3. Numa medida de tensão interfacial, a superfície é apenas tocada e não empurrada ou puxada contra a outra fase. Isso evita que as fases se misturem. Com o método do anel, a superfície ou interface é renovada permanentemente, devido ao movimento do anel. Se o anel se movimenta em alta velocidade e se a solução apresenta moléculas grandes, a força máxima pode ser medida quando o equilíbrio de difusão, na superfície ou interface, ainda não foi alcançado. O método da placa é uma medida estática, ou seja, a placa não se move após a interface ou superfície for detectada, o que facilita a medição.

O método da placa de Wilhelmy utiliza a interação da placa de platina com o fluido a ser analisado. A posição da placa em relação à superfície é de grande importância nesse tipo de análise. Quando a placa entra em contato com a superfície do líquido, o equipamento registra a mudança de força. A altura no qual o contato ocorreu é registrado como “o ponto de profundidade zero”. Em seguida, a placa é imersa numa profundidade na qual se tenha certeza de que está completamente mergulhada (SIGMA 70, 2001). Quando a placa retorna ao ponto de profundidade zero, a força é registrada e usada para calcular a tensão superficial, de acordo com a Equação 3.1.

$$\sigma = \frac{F}{L \cos \psi}, \quad (3.1)$$

onde σ é a tensão superficial, L é a altura em que a placa foi molhada, e ψ o ângulo de contato da placa com o líquido.

A placa é feita de uma platina com superfície áspera e com alta molhabilidade. Dessa forma considera-se que o ângulo de contato é aproximadamente igual à zero, o que significa que o $\cos \psi$ tem um valor de aproximadamente 1. Como a altura L da placa é um parâmetro específico da geometria, a única medida executada pelo equipamento é da força provocada pela interação da placa e o líquido (KRÜSS K100, 2001).

Preparação das Amostras e Análises de Tensão Interfacial

Foram analisadas soluções aquosas de PVA nas concentrações de 5,5g/Kg de água (concentração da solução utilizada na receita do laboratório); 2,75g/Kg de água e 1,375g/Kg de água, $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ da concentração da primeira solução, respectivamente. Soluções de poliestireno em estireno foram preparadas nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (m/m). As análises foram realizadas a 22°C (temperatura do laboratório). As amostras eram colocadas em cubetas, próprias para esse tipo de análise. Antes de iniciar as análises, um teste de rotina era realizado, no qual medidas de tensão superficial da água eram realizadas para verificar se a placa estava com a superfície pronta para as análises. Se os valores dessem diferentes, uma limpeza com solvente (acetona ou tolueno), seguida de um procedimento de flambagem.



Figura 3.5.3 – Tensiômetro de placa e anel K100 (Krüss).

As medidas de tensão interfacial possuem dois estágios:

- 1) É realizada a tara da balança quando a placa entra em contato com a superfície da fase leve. Em seguida a placa é imersa completamente na fase leve, onde ocorre uma nova tara. A fase leve é retirada, a placa é limpa e flambada.

2) Na segunda etapa, a fase densa era posicionada juntamente com a placa limpa. Após a placa tocar a superfície, a fase menos densa era cuidadosamente introduzida na mesma cubeta. A placa tinha que ficar completamente imersa.

3.5.3.2 Análise de Tensão Interfacial (Tensiômetro de Gota Pendente)

Breve Descrição

Quando uma gota fica pendurada na ponta da agulha de uma seringa, essa gota assume um formato e tamanho característico através do qual a tensão interfacial pode ser calculada. Para isso é necessário que a gota esteja em equilíbrio hidromecânico.

Quando em equilíbrio hidromecânico e sob a força da gravidade o tamanho da gota e sua curvatura dependerá da pressão de Laplace. A pressão de Laplace resulta dos raios de curvatura e de uma energia superficial, da seguinte maneira:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (3.2)$$

Essa equação descreve a diferença de pressão (ΔP) dentro e fora da gota. Para uma gota pendente, que é rotacionalmente simétrica na direção “z”, baseado na Equação (3.2), é possível dar uma descrição analítica da geometria dos principais raios de curvatura. Retas tangentes com a gota formam ângulos na interseção com o eixo x. Esse ângulo pode ser usado para calcular a tensão interfacial, como mostra a Figura 3.4.4.

Preparação das Amostras e Análises

Soluções aquosas de PVA foram preparadas com a mesma concentração usada na receita do laboratório (5,5g de PVA/kg de água), explicada na Seção 3.6.1, e nas concentrações duas e quatro vezes diluída, em relação a esta. As soluções com menores concentrações foram analisadas para verificar se há aumento na tensão interfacial, e qual a concentração leva à saturação de PVA na superfície das gotas. Soluções de poliestireno em estireno foram preparadas nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (m/m). As análises foram realizadas a 22°C (temperatura do laboratório). As amostras (soluções de poliestireno em estireno) eram colocadas em uma seringa dosadora com

uma agulha própria para a análise. As soluções de PVA ou a água destilada eram colocadas em uma cubetas de quartzo, próprias para esse tipo de análise. A seringa e a cubeta são partes do equipamento.

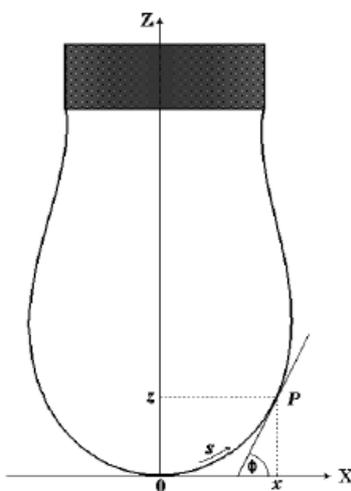


Figura 3.4.4 – Geometria da gota pendente (KRÜSS DSA100, 2004).

Durante a análise, a cubeta é posicionada para obter a melhor imagem através da câmera. A ponta da agulha é inserida na cubeta, com o meio a ser analisado. Uma primeira gota é formada para expulsar o ar que fica na ponta da agulha e para analisar o tamanho de gota máximo que é estável no meio, pois quanto maior a gota maior a precisão da análise. A Figura 3.4.5 representa uma gota sob análise no *software* do equipamento.

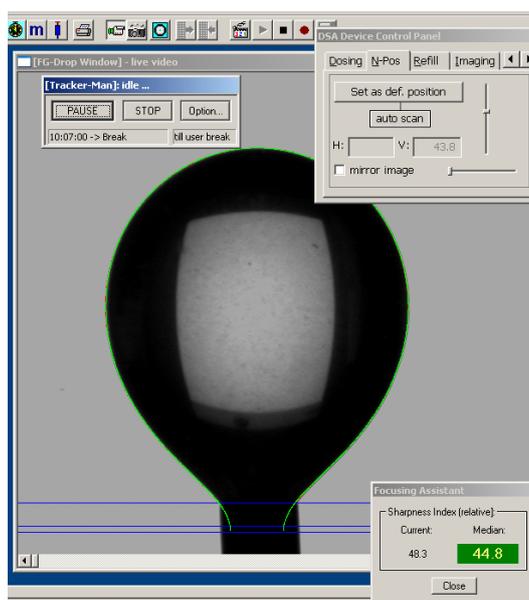


Figura 3.4.5 – Análise de tensão interfacial (*Software Drop Shape Analysis*)

3.5.4 Análise de Tamanhos de Partícula

3.5.4.1 Analisador de Tamanhos de Partícula LS 13 320

O espalhamento da luz é uma das técnicas mais usadas para medida de distribuição de tamanhos de partícula. Na prática, a técnica é rápida e flexível, oferecendo precisão nas medidas e podendo ser facilmente adaptada para analisar as várias formas em que as amostras podem ser apresentadas. O método envolve a análise (deconvolução) dos padrões de luz espalhada produzidos quando partículas de diferentes tamanhos são expostas ao feixe de luz. Quando a luz ilumina uma partícula com uma constante dielétrica diferente da do meio, dependendo do comprimento de onda da luz e das propriedades óticas da partícula, a luz se espalha de uma única forma (MANUAL INSTRUCTION LS 13 320, 2003).

Como a maioria dos materiais apresenta uma forte absorção na região do infravermelho e ultravioleta, o que reduz drasticamente a intensidade do espalhamento de luz, a maioria das medidas de espalhamento de luz é realizada usando luz visível com comprimento de onda de 350nm a 900nm.

Muitas tecnologias usam o espalhamento de luz para obter informações sobre o material. Entre essas tecnologias, o espalhamento elástico da luz (EEL) é o principal método para caracterização de tamanhos de partícula, na faixa de micrômetros a milímetros. Na EEL, a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente, e a intensidade da luz espalhada é função das dimensões e das propriedades óticas da partícula. Para caracterização do tamanho de partícula usando espalhamento de luz, a otimização da concentração da amostra possibilita uma intensidade de espalhamento suficiente para a medida ser completada com sinal de ruído baixo. A concentração da amostra também é otimizada para minimizar a interação partícula-partícula e minimizar o espalhamento múltiplo.

Preparação das Amostras e Análises

Aproximadamente 25 mL de amostra era separada para análise no módulo seco do analisador de tamanho de partícula. A amostra era transferida para o frasco do aparelho, onde a análise era realizada. Nesse módulo, uma bomba de vácuo retira o ar

do meio analisado para prevenir qualquer interferência. A distribuição de tamanhos de partícula obedece a faixas já pré-programadas no equipamento. A faixa de análise do equipamento é de 0,4 a 2000 micrômetros.

O módulo úmido, utiliza uma quantidade bem menor de amostra, aproximadamente 5 mL do material. A análise é mais sensível nesse módulo, mas as partículas não podem ser muito grandes (médias maiores que 300 μ m), porque partículas maiores não promoviam o escurecimento necessário para a análise.

3.5.4.2 Micrografia e PSDA

A determinação das distribuições de tamanhos de partícula das amostras foram realizadas utilizando o programa computacional PSDA 1.0, desenvolvido no LMSCP/PEQ/COPPE, utilizando as micrografias obtidas no microscópio binocular (SOARES e PINTO, 2006). Para isso, foram selecionadas ao menos 300 partículas das imagens obtidas da análise de microscopia óptica. Segundo experiência prévia, esse número é suficiente para proporcionar boa precisão da avaliação da distribuição de tamanhos de partícula oriundos de polimerizações em suspensão (PEIXOTO, 2007).

3.5.5 Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão

A conversão do monômero foi obtida por análises gravimétricas. Amostras de 3mL eram retiradas do reator utilizando uma pipeta de 5mL (com a ponta cortada) e colocadas em um béquer previamente pesado e com 0,2g de uma solução de hidroquinona (10g/L) em água. A amostra era secada em uma estufa com circulação de ar a 85°C até massa constante. A conversão era calculada através da Equação (3.3).

$$\chi_P = \frac{M_{sc} - (M_B + M_H)}{\varphi_{org} * M_A}, \quad (3.3)$$

onde χ_P é a conversão; M_{sc} é a massa do béquer mais o polímero seco; M_B é a massa do béquer; M_H é a massa da hidroquinona, φ_{org} é a fração mássica da fase orgânica (polímero + monômero) e M_A é a massa da amostra.

3.5.6 Teste de Tempo de Dissolução

O tempo que uma amostra de poliestireno leva para dissolver em estireno é de fundamental importância prática, se o objetivo do processo é a aplicação em escala industrial. Um tempo muito grande de dissolução pode impossibilitar uma futura aplicação das técnicas estudadas em larga escala.

Uma amostra de poliestireno expandido (EPS) (compactada para facilitar o transporte), utilizada para reciclagem, foi triturada em um moinho de impacto. Os fragmentos obtidos foram peneirados. As peneiras utilizadas apresentam diâmetros de furo de 600 μ m, 300 μ m, 212 μ m, e 150 μ m. As dissoluções, primeiramente, foram realizadas em bequers e agitadas com bastão de vidro. Posteriormente, testes foram realizados com o auxílio de um agitador magnético, com velocidade de agitação constante e igual em todos os experimentos, e o com barras magnéticas de mesmo tamanho.

Foram analisados os tempos de dissolução para o preparo de soluções nas concentrações de 10, 20 e 30% (m/m). Inicialmente, os testes foram realizados a 30°C, mas tornou-se necessário à realização de testes em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, alguns testes à 55°C foram realizados. A massa total (estireno + PS) das amostras em todos os experimentos foi de 10g.

Testes de dissolução com capa de CD foram realizados para verificar se a dissolução de um material mais duro levaria mais tempo para dissolver nas mesmas condições. O material foi triturado em moinho de faca e em seguida peneirado. A quantidade de amostra nas frações menores que 600 μ m foram muito pequenas, impossibilitando a realização de testes nessas faixas.

3.6 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os experimentos realizados foram divididos em duas classes principais: reações de polimerização em suspensão do estireno e reação com incorporação de poliestireno in situ. As reações de polimerização em suspensão foram realizadas em bateladas.

3.6.1 Reações em Suspensão do Estireno

Foram realizados alguns experimentos de polimerização em suspensão de estireno, com a finalidade de fornecer dados experimentais para validar o modelo matemático desenvolvido para o sistema, e também servir como referência para as reações com incorporação, além de produzir polímero como material a ser incorporado. Para validação do modelo foram realizados experimentos em duas condições reacionais diferentes, discriminadas como receita do laboratório e receita industrial.

As receitas das reações de polimerização em suspensão de estireno eram composta por: água destilada como meio contínuo, estireno como monômero, PVA como agente de suspensão e peróxido de benzoíla como iniciador. Na Tabela 3.6.1 está descrita as quantidades usadas de cada componente e as condição reacional utilizada na reação de polimerização do estireno para a receita do laboratório. As condições reacionais e o detalhamento da receita industrial não poderão ser descritos nesse trabalho, pois nos foi confiada como segredo industrial. Apesar disso, é importante enfatizar que a receita industrial apresenta grandes diferenças em relação à receita do laboratório, como temperatura mais elevada, maior fração orgânica (*hold up*), concentração de iniciador bem inferior e menor velocidade de agitação.

Tabela 3.6.1 – Receita polimerização do estireno.

Espécies	Massa (g)
H₂O	400
Estireno	100
BPO	4,0
PVA	2,2
Agitação: 1.000 rpm	Temperatura: 80 °C

Inicialmente, o PVA é dissolvido na água, para formar o meio contínuo. Após o preparo do sistema reacional, apresentado na Seção 3.2, a solução de PVA era transferida para o reator, onde se esperava a temperatura alcançar 80°C. O monômero e o iniciador eram pesados e, em seguida, o iniciador era dissolvido no monômero. Como essa mistura era feita à temperatura ambiente, não havia risco de iniciar a polimerização antes da adição ao reator. A velocidade do agitador então era ajustada e a mistura de monômero e iniciador transferida para o reator. Esse momento considerou-se o início da reação. Aliquotas de 3mL eram retiradas em períodos de 30 minutos, para a

determinação da conversão, como descrito na Seção 3.5.5. A reação tinha duração de 4 horas.

3.6.2 Reações em Suspensão do Estireno com Incorporação de PS

O procedimento utilizado para as reações com incorporação de diferentes concentrações de polímero foi o mesmo descrito na seção anterior. No lugar da solução de monômero e iniciador, que era adicionada no procedimento anterior, foi utilizada a solução contendo polímero, monômero e iniciador. As soluções de polímero em monômero (estireno) foram preparadas nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (m/m). A fração da fase dispersa foi sempre igual a 20%. Os polímeros usados na incorporação foram o poliestireno produzido nas condições da receita do laboratório, descrita na Seção 3.6.1, e o poliestireno obtido de copos descartáveis.

O procedimento de dissolução do polímero era realizado iniciando-se com a pesagem do estireno e do polímero, aquecendo-se o estireno a 50°C e agitando-se a mistura num agitador magnético com aquecimento. O polímero era lentamente adicionado para evitar aglomeração.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 OBJETIVOS

Neste capítulo será apresentado o modelo matemático usado para descrever os processos de polimerização do estireno e polimerização com incorporação em suspensão. Também serão apresentadas as equações utilizadas para o cálculo da viscosidade e da tensão interfacial. Os modelos foram desenvolvidos com o objetivo de obter dados das propriedades da fase dispersa e da suspensão durante a reação, e verificar o efeito da incorporação de polímeros durante a reação.

4.2 POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO

4.2.1 Mecanismo Cinético

O mecanismo cinético da polimerização via radicais livres convencional segue as etapas apresentadas na Tabela 4.1. De acordo com esse mecanismo, as etapas envolvidas são: iniciação por decomposição do iniciador, iniciação térmica, propagação das cadeias, transferência de cadeia para monômero, transferência de cadeia para impureza, inibição e terminação por desproporcionamento e combinação. Para a reação de polimerização do estireno a temperaturas moderadas, a terminação por desproporcionamento tem pouca influência. Contudo, para reações a temperaturas mais elevadas, essa terminação passa a ter maior contribuição (ODIAN, 2004). O mesmo acontece para a transferência de cadeia para monômero, que se torna relevante apenas quando as temperaturas mais elevadas.

As seguintes hipóteses foram consideradas no desenvolvimento desse modelo: hipótese da cadeia longa, ou seja, todas as cadeias apresentam a mesma velocidade de propagação; hipótese da homogeneidade das gotas, que supõem concentrações iguais de

iniciador, monômero, radicais livres e polímero em todas as gotas; hipótese do estado estacionário e a hipótese de que os radicais não poliméricos reagem com os monômeros na mesma velocidade que os radicais poliméricos (KALFAS *et al.*, 1993a). O modelo foi desenvolvido para reações de polimerização em suspensão do estireno em batelada.

4.2.2 Balanço Material

O modelo matemático proposto para o processo de polimerização do estireno em suspensão no reator em batelada, obtido a partir do mecanismo cinético, constitui um sistema de equações algébrico-diferenciais. As equações que descrevem o sistema são apresentadas a seguir.

Tabela 4.1 – Etapas da reação de polimerização

Iniciação pela decomposição do iniciador
$I \xrightarrow{K_d} 2R_1$
Iniciação térmica
$3M \xrightarrow{K_{th}} R_1 (+D)$
Propagação
$R_i + M \xrightarrow{K_p} R_{i+1}$
Transferência de cadeia para monômero
$R_i + M \xrightarrow{K_{tm}} P_i + R_1$
Inibição
$R_i + H \xrightarrow{K_H} P_i$
Transferência de cadeia para impureza
$R_i + X \xrightarrow{K_{ix}} P_i + R_1$
Terminação por combinação
$R_m + R_n \xrightarrow{K_{tc}} P_{m+n}$
Terminação por desproporcionamento
$R_m + R_n \xrightarrow{K_{td}} P_m + P_n$

Na Equação (4.2.1) está implícita a hipótese de que todas as gotas apresentam a mesma concentração de iniciador. A hipótese da homogeneidade das gotas é também utilizada para formular os demais balanços de massa.

- **Balanço Material do Iniciador**

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I . \quad (4.2.1)$$

- **Balanço Material da Impureza**

$$\frac{dX}{dt} = -k_x \left(\frac{\lambda_0}{V_o} \right) \left(\frac{X}{V_o} \right) V_o . \quad (4.2.2)$$

- **Balanço Material do Monômero**

$$\frac{dM}{dt} = -K_{th} \left(\frac{M}{V_o} \right)^3 V_o - (K_p + K_{tM}) \left(\frac{M}{V_o} \right) \left(\frac{\lambda_0}{V_o} \right) V_o . \quad (4.2.3)$$

- **Balanço Material do Inibidor**

$$\frac{dH}{dt} = -K_H \left(\frac{H}{V_o} \right) \left(\frac{\lambda_0}{V_o} \right) V_o . \quad (4.2.4)$$

O volume da fase dispersa (V_o) é calculado a partir da soma dos volumes do monômero e do polímero. Numa reação de polimerização em suspensão, o cálculo do volume da fase dispersa é muito importante, pois a densidade do polímero, em geral, é significativamente maior que a densidade do monômero, causando uma grande variação de volume no decorrer da reação.

Numa reação de polimerização, seriam necessárias, rigorosamente, um número infinito de equações diferenciais para representar os balanços de massa para cada uma das espécies presentes na reação. Por isso, em modelos de polimerização é comum o uso de uma técnica matemática que acopla essas equações, conhecido como método dos momentos (RAY, 1972). O método consiste em calcular os momentos estatísticos de distribuição do número de cadeias vivas e mortas no reator, e restringir a análise baseada nas grandezas estatísticas. Usualmente, os três primeiros momentos são os mais importantes, pois contêm todas as informações necessárias para a determinação das massas molares médias ponderais e numéricas. O momento de ordem zero representa a concentração total de polímero em base molar. O momento de primeira ordem representa o número total de unidades de monômero no polímero. O momento de segunda ordem não tem interpretação física, mas representa a heterogeneidade de distribuição de massas molares (LAURENCE *et al.*, 1994).

- **Balço para as cadeias “vivas”**

Abaixo estão descritos as equações para o balanço das cadeias “vivas” (radicais). São apresentadas as expressões para cadeias vivas de tamanho igual a 1 e para cadeias vivas com tamanho $i \geq 2$, respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & \underbrace{2fK_d I}_1 + \underbrace{K_{th} \left(\frac{M}{V_o}\right)^3 V_o}_2 + \underbrace{K_{tM} \left(\frac{M}{V_o}\right) R_i}_3 + \underbrace{K_{tX} \left(\frac{X}{V_o}\right) R_i}_4 - \underbrace{K_p \left(\frac{M}{V_o}\right) R_1}_5 - \underbrace{K_{tM} \left(\frac{M}{V_o}\right) R_1}_6 \\ & - \underbrace{K_{tX} \left(\frac{X}{V_o}\right) R_1}_7 - \underbrace{K_H \left(\frac{H}{V_o}\right) R_1}_8 - \underbrace{K_{tC} \left(\frac{R_1}{V_o}\right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i}_9 - \underbrace{K_{tD} \left(\frac{R_1}{V_o}\right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i}_{10}, \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

onde: 1 - Radicais formados a partir da decomposição do iniciador.

2 - Radicais formados a partir da iniciação térmica.

3 - Radicais formados na transferência para o monômero.

4 - Radicais formados na transferência para impurezas.

5 - Radicais consumidos na propagação.

6 - Radicais consumidos por transferência para o monômero.

7 - Radicais consumidos por transferência para impurezas.

8 - Radicais consumidos por inibição.

9 - Radicais formados por terminação por combinação.

10 - Radicais formados por terminação por desproporcionamento.

$$\begin{aligned} \frac{dR_i}{dt} = & \underbrace{K_p \left(\frac{M}{V_o}\right) R_{i-1}}_1 - \underbrace{K_p \left(\frac{M}{V_o}\right) R_i}_2 - \underbrace{K_{tM} \left(\frac{M}{V_o}\right) R_i}_3 - \underbrace{K_{tX} \left(\frac{X}{V_o}\right) R_i}_4 - \underbrace{K_H \left(\frac{H}{V_o}\right) R_i}_5 \\ & - \underbrace{K_{tC} \left(\frac{R_i}{V_o}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n}_6 - \underbrace{K_{tD} \left(\frac{R_i}{V_o}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n}_7, \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

onde: 1 - Radicais gerados pela propagação.

2 - Radicais consumidos por propagação.

3 - Radicais consumidos por transferência de cadeia para o monômero.

4 - Radicais consumidos por transferência de cadeia para impureza.

- 5 - Radicais consumidos por inibição.
- 6 - Radicais consumidos por terminação por combinação.
- 7 - Radicais consumidos por terminação por desproporcionamento.

O k -ésimo momento da distribuição de comprimento de cadeias vivas pode ser definido como:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_i. \quad (4.2.7)$$

A partir das equações de balanço para as cadeias vivas pode-se obter a equação que acopla todas as cadeias de tamanho $i = 1, \dots, \infty$, com o momento de ordem k . Multiplicando-se a Equação (4.2.6) por i^k , fazendo o somatório de 2 a ∞ e adicionando a Equação (4.2.5), obtém-se:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = \left[\begin{array}{l} 2fK_d I + K_{th} \left(\frac{M}{V_o} \right)^3 V_o + K_p \left(\frac{M}{V_o} \right) \sum_{i=2}^{\infty} i^k R_{i-1} - K_p \left(\frac{M}{V_o} \right) \lambda_k - K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \lambda_k - K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \lambda_k \\ - K_H \left(\frac{H}{V_o} \right) \lambda_k - K_{tC} \left(\frac{\lambda_k}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i - K_{tD} \left(\frac{\lambda_k}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i + K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i + K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{array} \right] \quad (4.2.8)$$

Considerando a identidade matemática e o momento de ordem zero, dados abaixo:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} i^k R_{i-1} &= \sum_{n=1}^{\infty} (i+1)^k R_i \\ \lambda_0 &= \sum_{n=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

a Equação (4.2.8) fica na forma:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = \left[\begin{array}{l} 2fK_d I + K_{th} \left(\frac{M}{V_o} \right)^3 V_o + K_p \left(\frac{M}{V_o} \right) \sum_{i=2}^{\infty} (i+1)^k R_i - K_p \left(\frac{M}{V_o} \right) \lambda_k - K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \lambda_k - K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \lambda_k \\ - K_H \left(\frac{H}{V_o} \right) \lambda_k - K_{tC} \left(\frac{\lambda_k}{V_o} \right) \lambda_0 - K_{tD} \left(\frac{\lambda_k}{V_o} \right) \lambda_0 + K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \lambda_0 + K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \lambda_0 \end{array} \right]. \quad (4.2.10)$$

Para o cálculo das massas molares médias, é necessário conhecer os momentos de ordem 0, 1 e 2. Considerando a hipótese do estado quasi-estacionário, onde o termo diferencial $d\lambda_0/dt$ é igual à zero (ODIAN, 2004), o momento de ordem zero fica da seguinte forma:

$$2fK_d I + K_{therm} \left(\frac{M}{V_o}\right)^3 V_o - \frac{\lambda_0^2}{V_o} (K_{tC} + K_{tD}) - \lambda_0 \left(\frac{H}{V_o}\right) K_H = 0, \quad (4.2.11)$$

que é facilmente resolvida para λ_0 como uma equação do segundo grau.

A partir do momento de ordem 0, os momentos de ordem 1 e 2 podem ser calculados recursivamente como:

$$\left(\frac{\lambda_1}{V_o}\right) = \frac{1}{(1-q)} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right), \quad (4.2.12)$$

$$\left(\frac{\lambda_2}{V_o}\right) = \frac{(1+q)}{(1-q)^2} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right), \quad (4.2.13)$$

onde q é a probabilidade de propagação.

$$q = \frac{K_p \left(\frac{M}{V_o}\right)}{\left[K_p \left(\frac{M}{V_o}\right) + K_{tM} \left(\frac{M}{V_o}\right) + K_{tX} \left(\frac{X}{V_o}\right) + K_H \left(\frac{H}{V_o}\right) + K_{tC} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) + K_{tD} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) \right]}. \quad (4.2.14)$$

- **Balço para as cadeias “mortas”**

O balanço das cadeias “mortas” ou terminadas contém apenas termos de geração, pois essas espécies não reagem mais após a reação de terminação ou transferência de cadeia. Em alguns casos, pode ocorrer transferência de cadeia para cadeias mortas, gerando radicais livres. Quando ocorre esse tipo de reação, são geradas cadeias ramificadas. Em determinadas situações, a ramificação pode levar a reticulação. Nesses casos, a técnica dos momentos nem sempre pode ser utilizada, pois pode não ser possível fechar os somatórios.

Balço para as cadeias de comprimento 1:

$$\frac{dP_1}{dt} = \underbrace{K_H \left(\frac{H}{V_O} \right) R_1}_1 + \underbrace{K_X \left(\frac{X}{V_O} \right) R_1}_2 + \underbrace{K_{tM} \left(\frac{M}{V_O} \right) R_1}_3 + \underbrace{K_{tD} \left(\frac{R_1}{V_O} \right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n}_4, \quad (4.2.15)$$

onde: 1 - Gerao por inibio.

2 - Gerao por transferncia para impureza.

3 - Gerao por transferncia para monmero.

4 - Gerao por terminao por desproporcionamento.

Balço para as cadeias de comprimento $i \geq 2$:

$$\frac{dP_i}{dt} = \underbrace{K_H \left(\frac{H}{V_O} \right) R_i}_1 + \underbrace{K_X \left(\frac{X}{V_O} \right) R_i}_2 + \underbrace{K_{tM} \left(\frac{M}{V_O} \right) R_i}_3 + \underbrace{\left(\frac{K_{tC}}{2V_O} \right) \sum_{i=1}^{i-n} R_n R_{i-n}}_4 + \underbrace{K_{tD} \left(\frac{R_i}{V_O} \right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n}_5, \quad (4.2.16)$$

onde: 1 - Gerao por inibio.

2 - Gerao por transferncia para impureza.

3 - Gerao por transferncia para monmero.

4 - Gerao por terminao por combinao.

5 - Gerao por terminao por desproporcionamento.

O k -ésimo momento da distribuio de comprimento de cadeias mortas é definido como:

$$\zeta_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i. \quad (4.2.17)$$

Repetindo o procedimento de obteno das equaes que acoplam todas as cadeias de tamanho $i = 1, \dots, \infty$, com o momento de ordem k , obtm-se:

$$\frac{d\zeta_k}{dt} = \left[K_{tM} \left(\frac{M}{V_O} \right) \zeta_k + K_{tX} \left(\frac{X}{V_O} \right) \zeta_k + K_H \left(\frac{H}{V_O} \right) \zeta_k + \left(\frac{K_{tC}}{2V_O} \right) \sum_{i=2}^{\infty} i^k \sum_{n=1}^{i-1} R_n R_{i-n} + \left(\frac{K_{tD}}{V_O} \right) \sum_{i=2}^{\infty} i^k R_i \sum_{n=1}^{\infty} R_n \right] \quad (4.2.18)$$

Usando a identidade abaixo:

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^k \sum_{n=1}^{i-1} R_n R_{i-n} = \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{n=1}^{\infty} (i+n)^k R_n, \quad (4.2.19)$$

a Equação (4.2.18) ganha a seguinte forma:

$$\frac{d\zeta_k}{dt} = \left[K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \zeta_k + K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \zeta_k + K_H \left(\frac{H}{V_o} \right) \zeta_k + \left(\frac{K_{tC}}{2V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{n=1}^{\infty} (i+n)^k R_n + \left(\frac{K_{tD}}{V_o} \right) \zeta_0 \zeta_k \right]. \quad (4.2.20)$$

Como foi afirmado anteriormente, é necessário conhecer os momentos de ordem 0, 1 e 2 para calcular as massas molares médias. Dessa forma, os momentos das cadeias mortas ficam:

$$\frac{d\zeta_0}{dt} = \left[K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \zeta_0 + K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \zeta_0 + K_H \left(\frac{H}{V_o} \right) \zeta_0 + \left(\frac{K_{tC}}{2V_o} \right) \zeta_0^2 + \left(\frac{K_{tD}}{V_o} \right) \zeta_0^2 \right], \quad (4.2.21)$$

$$\frac{d\zeta_1}{dt} = \left[K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \zeta_1 + K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \zeta_1 + K_H \left(\frac{H}{V_o} \right) \zeta_1 + \left(\frac{K_{tC}}{V_o} \right) \zeta_1 \zeta_0 + \left(\frac{K_{tD}}{V_o} \right) \zeta_1 \zeta_0 \right], \quad (4.2.22)$$

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = \left[K_{tM} \left(\frac{M}{V_o} \right) \zeta_2 + K_{tX} \left(\frac{X}{V_o} \right) \zeta_2 + K_H \left(\frac{H}{V_o} \right) \zeta_2 + \left(\frac{K_{tC}}{V_o} \right) (\zeta_2 \zeta_0 + \zeta_1^2) + \left(\frac{K_{tD}}{V_o} \right) \zeta_2 \zeta_0 \right]. \quad (4.2.23)$$

O cálculo da massa molar média numérica (Mn) e a massa molar média ponderal (Mw) podem ser feitos a partir das seguintes relações.

$$Mn = \frac{\zeta_1}{\zeta_0} Mm, \quad (4.2.24)$$

$$Mw = \frac{\zeta_2}{\zeta_1} Mm. \quad (4.2.25)$$

A conversão da reação pode ser calculada através da seguinte relação:

$$\chi_P = \frac{(\zeta_1 + \lambda_1)}{(\zeta_1 + \lambda_1 + M)}. \quad (4.2.26)$$

4.2.3 Cálculo de Distribuição de Massas Molares

As massas molares médias, numérica e ponderal, são duas propriedades muito importantes para caracterização da qualidade do polímero. No entanto, uma forma mais detalhada de se caracterizar o polímero é definir a distribuição das massas molares. Por se tratar de uma polimerização via radicais livres, na ausência de transferência para o polímero, os radicais livres (as cadeias vivas) seguem a distribuição de Shultz-Flory .

A distribuição de Shultz-Flory pode ser descrito da seguinte maneira (LENZI, 2002):

$$\left(\frac{R_i}{V_o}\right) = (1-q)q^{i-1}\left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right). \quad (4.2.27)$$

Substituindo a Equação (4.2.27) no balanço das cadeias mortas de tamanho i (Equação 4.2.16), fica:

$$\begin{aligned} \frac{dP_i}{dt} = & K_H\left(\frac{H}{V_o}\right)(1-q)q^{i-1}\left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) + K_X\left(\frac{X}{V_o}\right)(1-q)q^{i-1}\left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) + K_{tM}\left(\frac{M}{V_o}\right)(1-q)q^{i-1}\left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) \\ & + \left(\frac{K_{tc}}{2}\right)(1-q)^2(i-1)q^{i-2}\left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right)^2 V_o + K_{td}(1-q)q^{i-1}\left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right)^2 V_o \end{aligned} \quad (4.2.28)$$

A Equação (4.2.28) pode ser integrada de forma independente das demais equações do modelo, já que as demais equações não dependem de P_i .

4.2.4 Efeito Gel

O modelo de efeito gel utilizado nesse trabalho está baseado na Teoria do Volume Livre. Existem muitas versões de modelo de efeito gel baseados na Teoria do Volume Livre, em todos eles a idéia principal é que ocorre redução da constante de terminação por causa da restrição do movimento associado à diminuição do volume livre, à medida que a conversão vai aumentando (O'NEIL *et al.*, 1998).

A equação adotada nesse trabalho é a mesma utilizada por CAVALCANTI *et al.* (1997). Os volumes livres para o monômero e o polímero são calculados de acordo com as Equações (4.2.29) e (4.2.30).

$$V_{fm} = 0.025 + \alpha_M (T - T_{g_M}) \times (V_m / V_o) \quad (4.2.29)$$

$$V_{fp} = 0.025 + \alpha_P (T - T_{g_P}) \times (V_p / V_o) \quad (4.2.30)$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica, T_g é a temperatura de transição vítrea, V_m é o volume do monômero, V_{fm} é o volume livre do monômero, V_{fp} é o volume livre do polímero, V_p é o volume do polímero e V_o é o volume total da fase orgânica (ou fase dispersa).

O volume livre da fase orgânica (V_f) é a soma dos volumes livres do monômero e do polímero. A equação de efeito gel é descrita de acordo com a Equação (4.2.31), onde funciona como um mecanismo de diminuição da taxa de terminação.

$$K_{tC} = K_{tC0} \exp \left[-0.32 \times \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{cr1}}} \right) \right] \quad (4.2.31)$$

O parâmetro $V_{f_{cr1}}$ é definido como o volume livre calculado no início da reação. Dessa forma, $1/V_f$ será sempre um valor maior que $1/V_{f_{cr1}}$, mantendo o valor dentro da exponencial sempre negativo.

4.2.5 Efeito Vítreo

À medida que a conversão aumenta, a viscosidade da fase dispersa aumenta consideravelmente, passando para o estado sólido. Quando a reação ocorre a uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea do polímero, ocorre uma diminuição na constante de propagação devido à menor mobilidade difusional do monômero. A equação de efeito vítreo é definida de uma forma semelhante àquela usada para descrever o efeito gel, como mostrado abaixo.

$$K_p = K_{p0} \exp \left[-1.7 \times \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{cr2}}} \right) \right]. \quad (4.2.32)$$

O efeito vítreo só começa a atuar a partir de um determinado volume livre crítico (Vf_{cr2}), que foi estimado por CAVALCANTI *et al.* (1997) com o valor de 0.035.

4.2.6 PARÂMETROS CINÉTICOS E RESOLUÇÃO MATEMÁTICA

Todos os parâmetros cinéticos necessários para conduzir as simulações estão apresentados na Tabela 4.2. As equações de balanço foram integradas numericamente com a técnica de BDF, implementada no código DASSL. A precisão de integração foi de 1×10^{-6} . As distribuições de massas molares foram calculadas com a técnica de Euler, com passos de integração de 1 minuto. O código foi implementado em linguagem FORTRAN em computador pessoal, com a seguinte configuração, Athlon 64 X2 Dual Core, 2Gb de memória RAM, 250Gb de HD.

Tabela 4.2 – Dados utilizados no modelo de polimerização do estireno.

Parâmetro	Referência
$\rho_M = 0,9584 - 1,3276 \cdot 10^{-3} (T - 273,15) \text{ g/cm}^3$	ASTEASUAIN <i>et al.</i> (2007)
$\rho_P = 1,211 - 8,496 \cdot 10^{-4} (T - 273,15) \text{ g/cm}^3$	ASTEASUAIN <i>et al.</i> (2007)
$k_p = 1,06 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7067}{RT}\right) \text{ L/(mol.s)}$	TSOUKAS <i>et al.</i> (1982)
$k_{tc} = 1,7 \times 10^9 \exp\left(-\frac{2268}{RT}\right) \text{ L/(mol.s)}$	KALFAS <i>et al.</i> (1993b)
$k_{td} = 5,7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{153000}{RT}\right) \text{ 1/s}$	KALFAS <i>et al.</i> (1993b)
$k_x = 2,31 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{12670}{RT}\right) \text{ L/(mol.s)}$	Estimado
$k_{th} = 2,19 \times 10^5 \exp\left(-\frac{27440}{RT}\right) \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$	ASTEASUAIN <i>et al.</i> (2007)
$k_{tm} = 2,31 \times 10^6 \exp\left(-\frac{12670}{RT}\right) \text{ L/(mol.s)}$	OLIVEIRA <i>et al.</i> (1998)
$\alpha_M = 0,001$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$\alpha_P = 0,00048$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$f = 0,7$	Estimado
$Tg_m = 185,0 \text{ K}$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$Tg_p = 370,0 \text{ K}$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$Vf_{cr2} = 0,035$	CAVALCANTI <i>et al.</i> (1997)

4.3 POLIMERIZAÇÃO COM INCORPORAÇÃO

O modelo cinético utilizado nas reações em que houve incorporação de polímero é basicamente igual ao modelo descrito na Seção 4.2. As principais diferenças são:

- A reação não começa com conversão de 0%; dessa forma, os momentos das cadeias mortas não são iguais à zero no início da reação;
- Já existe uma distribuição inicial de massas molares, assim como as respectivas massas molares médias, ponderal e numérica, do polímero incorporado;
- Devido à presença de algumas impurezas, as concentrações iniciais de inibidor e agente de transferência de cadeia não são necessariamente iguais à zero. Como não podem ser medidas, essas concentrações devem ser estimadas.

4.3.1 Cálculo dos Momentos das Cadeias Mortas do Polímero Incorporado

O polímero incorporado possui uma massa molar média ponderal e numérica característica. Como visto nas Equações (4.2.24 - 4.2.26), as massas molares são funções dos momentos de ordem 0, 1 e 2 das cadeias mortas, enquanto a conversão é função do momento 1 das cadeias mortas e das cadeias vivas e da massa de monômero. Dessa forma, sabendo-se a concentração (m/m) de polímero incorporado à solução com o monômero, pode-se considerar que essa concentração é igual à conversão inicial e calcular o momento de ordem 1 das cadeias mortas (pois o polímero incorporado não possui cadeias vivas). Utilizando a Equação (4.2.24) e o valor de M_n , caracterizado experimentalmente, e o momento de ordem 1, anteriormente calculado, pode-se calcular o momento de ordem 0 das cadeias mortas. Da mesma forma, pode-se calcular o momento de ordem 2 das cadeias mortas, através da Equação (4.2.25) e o valor de M_w , caracterizado experimentalmente.

No modelo da polimerização para o estireno, os valores dos momentos de cadeias mortas são iguais à zero no início da reação. Na reação com incorporação *in situ*, esses valores devem ser calculados, como explicado anteriormente, e inseridos

como dados de entrada. As massas molares médias são calculadas da mesma forma que a descrita na Seção 4.2.2, mas seu valor inicial é o valor da massa molar média do polímero incorporado.

4.3.2 Cálculo da Distribuição de Massas Molares

O cálculo da distribuição de massas molares também sofre algumas alterações nas reações com incorporação de polímero, pois deve levar em consideração a distribuição de massas molares do polímero incorporado. Admitindo a hipótese de que a distribuição do polímero incorporado segue a distribuição de Shultz-Flory, tem-se:

$$P_i(0) = (1 - q)q^{i-1}P_T, \quad (4.3.1)$$

onde $P_i(0)$ é o número de mols de cadeias mortas de tamanho “i” do polímero incorporado no início da reação e P_T é o número total de mols de cadeias mortas do polímero incorporado no início da reação.

Utilizando a quantidade de polímero incorporado em termos de massa (g), a Equação (4.3.1) é escrita como:

$$Mp_i = (1 - q)q^{i-1}iMmP_T, \quad (4.3.2)$$

onde Mp_i é a massa de cadeias de tamanho “i” do polímero incorporado; Mm é a massa molecular do monômero e i é o grau de polimerização para massa de polímero de tamanho “i”.

Como Mp_T é a massa total de polímero incorporado, é possível escrever:

$$\sum Mp_i = Mp_T = (1 - q)MmP_T \sum q^{i-1}i, \quad (4.3.3)$$

onde:

$$\sum q^{i-1}i = \frac{1}{(1 - q)^2}, \quad (4.3.4)$$

ficando:

$$P_T = \frac{Mp_T(1-q)}{Mm}. \quad (4.3.5)$$

Substituindo a Equação (4.3.5) na Equação (4.3.1), obtém-se:

$$P_i(0) = \frac{(1-q)^2 q^{i-1} Mp_T}{Mm}. \quad (4.3.6)$$

O valor de “q” pode ser calculado, substituindo-se as Equações (4.2.12) e (4.2.13) na Equação (4.2.25) escrita para radicais vivos, obtendo-se:

$$q = 1 - \frac{2Mm}{Mw}. \quad (4.3.7)$$

É importante observar que, em tese, $P_i(0)$ poderia ser medido a partir de amostras incorporadas, com o auxílio de técnicas de GPC. Entretanto, esses equipamentos raramente estão disponíveis em plantas industriais, para fins de controle e monitoramento de processo. Contudo, o valor de Mw pode ser inferido a partir de medidas de índice de fluidez ou viscosidade intrínseca, usualmente disponíveis na planta.

4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS

Algumas propriedades são de grande importância na polimerização em suspensão. Dentre elas, pode-se ressaltar a tensão interfacial, a viscosidade da fase dispersa e a viscosidade da lama (suspensão), cuja modelagem matemática é apresentada a seguir.

4.4.1 Tensão Interfacial

A tensão interfacial para uma solução polimérica é descrita por um modelo de tensão interfacial para misturas de moléculas de diferentes tamanhos (DEFAY *et al.*, 1966). A equação de tensão interfacial está baseada na termodinâmica de soluções poliméricas. Os fundamentos teóricos são apresentados de forma mais detalhada no Apêndice A. No Apêndice A, também se encontra o desenvolvimento das equações que descrevem o potencial químico da mistura na superfície, descritos na forma:

$$\mu_1^m = \mu_1^{0,m} + RT \left[\ln \phi_1^m + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2^m \right] + \chi l (\phi_2^m)^2 + \chi m (\phi_2^l)^2 - \sigma a, \quad (4.4.1)$$

$$\mu_2^m = \mu_2^{0,m} + RT \left[\ln(\phi_2^m) - (r-1)\phi_1^m \right] + r\chi l (\phi_1^m)^2 + r\chi m (\phi_1^l)^2 - \sigma a, \quad (4.4.2)$$

onde μ_1^m e μ_2^m são o potencial químico do monômero e do polímero na interface, respectivamente. ϕ^l e ϕ^m são as frações volumétricas no seio da solução e na superfície, r é grau de polimerização, a é a área superficial da molécula em angstrom ao quadrado, σ é a tensão interfacial da solução polimérica com a outra fase e χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins. l e m são as frações das moléculas mais próximas no mesmo plano e no plano adjacente, respectivamente.

O parâmetro de interação (χ) pode ser calculado da seguinte forma:

$$\chi = \beta + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (4.4.3)$$

onde β é um parâmetro entrópico; δ_1 e δ_2 são os parâmetros de solubilidade para o monômero e o polímero e V_1 é o volume molar do monômero.

Equacionando o potencial químico de superfície com o potencial químico no seio da solução (ver Apêndice A), obtêm-se as seguintes equações:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{a} \left[\ln \left(\frac{\phi_1^m}{\phi_1^l} \right) + \left(\frac{r-1}{r} \right) (\phi_2^m - \phi_2^l) \right] + \frac{\chi}{a} [l(\phi_1^m)^2 - (l+m)(\phi_1^l)^2], \quad (4.4.4)$$

$$\sigma = \sigma_2 + \frac{RT}{a} \left[\ln \left(\frac{\phi_2^m}{\phi_2^l} \right) + (r-1)(\phi_2^m - \phi_2^l) \right] + \frac{\chi}{a} [l(\phi_1^m)^2 - (l+m)(\phi_1^l)^2], \quad (4.4.5)$$

onde σ_1 e σ_2 são as tensões interfaciais do monômero e do polímero puros, respectivamente.

Considerando que as diferenças $\phi_1^m - \phi_1^l$ e $\phi_2^m - \phi_2^l$ não sejam muito grandes, ou seja, que não haja concentração preferencial dos compostos considerados na superfície, a adição das Equações (4.4.4) e (4.4.5) resultam em:

$$\sigma = \sigma_1 \phi_1^l + \sigma_2 \phi_2^l - \frac{\chi m}{a} \phi_1^L \phi_2^L - \frac{r \phi_1^L \phi_2^L}{2(\phi_1^L + r \phi_2^L)} \left[(\sigma_1 - \sigma_2) + \frac{\chi m}{a} (\phi_2^L - \phi_1^L) \right]^2 \frac{a}{RT}. \quad (4.4.6)$$

Para calcular a tensão interfacial do polímero puro e do monômero puro com a água em diferentes temperaturas, utilizou-se a equação desenvolvida por Guggenheim. Essa equação é semi-empírica, mas representa muito bem a variação da tensão com a temperatura (SALIM *et al.*, 2005).

$$\sigma_1 = \sigma_1^0 \left(1 - \frac{T}{Tc_m} \right)^{\frac{11}{9}}, \quad (4.4.7)$$

$$\sigma_2 = \sigma_2^0 \left(1 - \frac{T}{Tc_p} \right)^{\frac{11}{9}}, \quad (4.4.8)$$

onde Tc é a temperatura crítica (para o polímero ou monômero); σ^0 é a tensão interfacial a 0 K.

Na polimerização em suspensão utiliza-se um estabilizante para manter a estabilidade da suspensão. Como explicado na Seção 3.4, nesse trabalho foi utilizado o PVA como estabilizante dissolvido na água. A adsorção desse estabilizante na superfície da gota em suspensão obedece à equação de Langmuir, e a tensão interfacial da gota com a fase contínua é calculada usando as seguintes equações (ALVAREZ *et al.*, 1994):

$$C_s = C_A + A \theta C_\infty, \quad (4.4.9)$$

$$\theta = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}, \quad (4.4.10)$$

$$\sigma = \sigma_0 - K_\sigma \theta, \quad (4.4.11)$$

onde C_s é a massa total de PVA por volume de água, C_A é a massa de PVA na fase aquosa por volume de água, A é a área interfacial por volume de água, K_A é a constante de adsorção, K_σ é uma constante de proporcionalidade; e σ_0 é a tensão interfacial da gota na ausência de agente de suspensão.

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores dos parâmetros utilizados nas equações de tensão interfacial.

Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados no modelo de tensão interfacial.

Parâmetro	Referência
$\beta = 0,35 \pm 0,1$	RODRIGUEZ <i>et al.</i> (2003)
$l + 2m = 1$	DEFAY <i>et al.</i> (1966)
$\delta_1 = 19,1 \text{ MPa}^{1/2}$	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$\delta_2 = 18,4 \text{ MPa}^{1/2}$	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$\sigma_1^0 = 76,04 \text{ dyn/cm}$	Estimado
$\sigma_2^0 = 72,02 \text{ dyn/cm}$	Estimado
$K_a = 0,542 \text{ L/g}$	ALVAREZ <i>et al.</i> (1994)
$K_\sigma = 38,0 \text{ dyn/cm}$	Estimado
$a = 34,17 \text{ \AA}^2$	Calculado
$Tc_p = 1.000,0 \text{ K}$	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$Tc_m = 646,0 \text{ K}$	CHEMINFO, (2008)

4.4.2 Viscosidade

A viscosidade da fase dispersa e da lama são propriedades de grande importância no desenvolvimento de modelos de balanço populacional para reações de polimerização em suspensão (KATOULAS *et al.*, 2006). A viscosidade da solução polimérica depende da temperatura, da concentração do polímero (ou conversão), da massa molar média do polímero e a taxa de cisalhamento (CHEN, 1994). Harkness (1982) desenvolveu uma equação para o cálculo da viscosidade da solução de poliestireno em estireno (CHEN, 1994), dada por:

$$\mu_{disp} = \exp\left[-13,04 + (2013/T) + M_w^{0,18} \left[3,915\Phi_p - 5,437\Phi_p^2 + (0,623 + (1387/T))\Phi_p^3\right]\right], \quad (4.4.12)$$

onde Φ_p representa a fração mássica do polímero na solução, podendo ser substituído pela conversão.

Para calcular a viscosidade da lama, é necessário ter o valor da viscosidade da fase contínua e da fase dispersa (μ_{disp}). Se o poli(álcool vinílico) (PVA) for empregado como agente de suspensão e a água é o meio contínuo, as Equações (4.4.13) e (4.4.14)

podem ser utilizadas no cálculo da viscosidade da fase contínua (KATOULAS *et al.*, 2006).

$$[\eta_{PVA}] = kM_w^a, \quad (4.4.13)$$

$$\mu_{cont} = \mu_w \left(1 + \frac{[\eta_{PVA}]C_{PVA}}{1 - 0,45[\eta_{PVA}]C_{PVA}} \right), \quad (4.4.14)$$

onde $[\eta_{PVA}]$ é a viscosidade intrínseca do PVA, C_{PVA} é a concentração de PVA, μ_w é a viscosidade da água e a e k são parâmetros da Equação de Mark-Houwink.

Finalmente, a viscosidade da dispersão líquido(sólido)-líquido pode ser calculada, utilizando-se os valores de μ_{disp} e μ_{cont} , de acordo com (KATOULAS *et al.*, 2006):

$$\mu_{lama} = \frac{\mu_{cont}}{1 - \phi} \left(1 + \frac{1,5\mu_{disp}\phi}{\mu_{cont} + \mu_{disp}} \right), \quad (4.4.15)$$

onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa. A unidade para as viscosidades calculadas pelas equações descritas nessa seção é Pa*s.

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados no modelo viscosidade.

Parâmetro	Referência
$a = 0,64$	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$k = 45,3 \times 10^{-6}$	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OBJETIVOS

Este capítulo tem como objetivo fundamental apresentar os resultados dos estudos experimentais e teóricos referentes ao processo de polimerização do estireno em suspensão, com incorporação *in situ* de poliestireno. Apresentam-se dados experimentais referentes à cinética, às distribuições de tamanhos de partícula e às propriedades do material. Os resultados das simulações também são apresentados.

5.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO

Foram realizadas reações com receitas diferentes para avaliar os dados de simulação do modelo. As receitas estão descritas nos procedimentos experimentais, na Seção 3.6. A receita industrial, como foi dito anteriormente, não pode ser divulgada, pois dizem respeito a dados industriais, fornecidos sob condições de sigilo.

Os dados de conversão foram obtidos através de análises gravimétricas, como descrito na Seção 3.5.5. As Figuras 5.2.1 e 5.2.2 apresentam os dados de conversão e os resultados das simulações para as reações com as duas receitas.

As condições reacionais usam concentrações de iniciador e temperaturas diferentes. Em ambos os casos, boa concordância pode ser observada entre os dados da simulação e os dados experimentais. O modelo foi ajustado aos dados experimentais através da manipulação da eficiência do iniciador. Todas as demais constantes cinéticas foram mantidas iguais as da literatura. Os parâmetros, e seus respectivos valores, encontram-se na Tabela 4.2. Os valores de eficiência do iniciador aceitos na literatura variam na faixa de 0,3 a 0,8 (ODIAN, 2004).

Também foram avaliadas as evoluções das massas molares médias para as reações conduzidas com a receita do laboratório e com a receita industrial. As análises

de massa molar foram feitas por cromatografia por permeação em gel (GPC), como descrito na Seção 3.5.2. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 5.2.3 e 5.2.4.

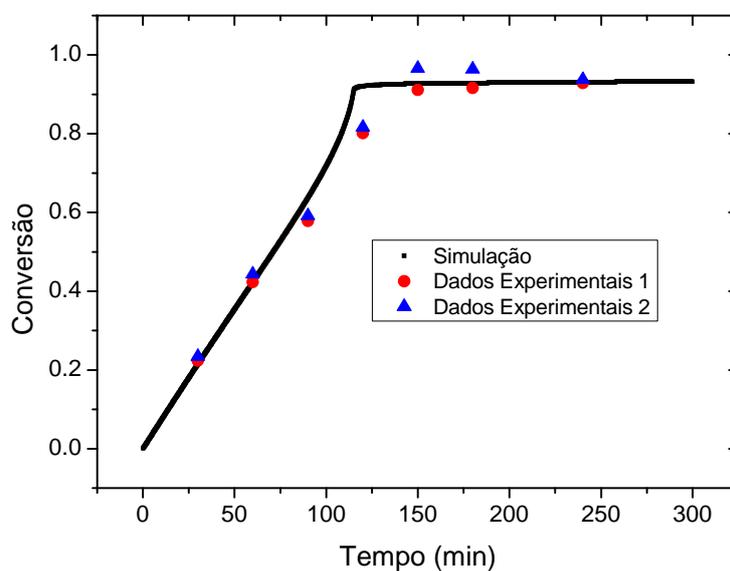


Figura 5.2.1– Comparação entre dados experimentais e simulados da conversão para a receita do laboratório.

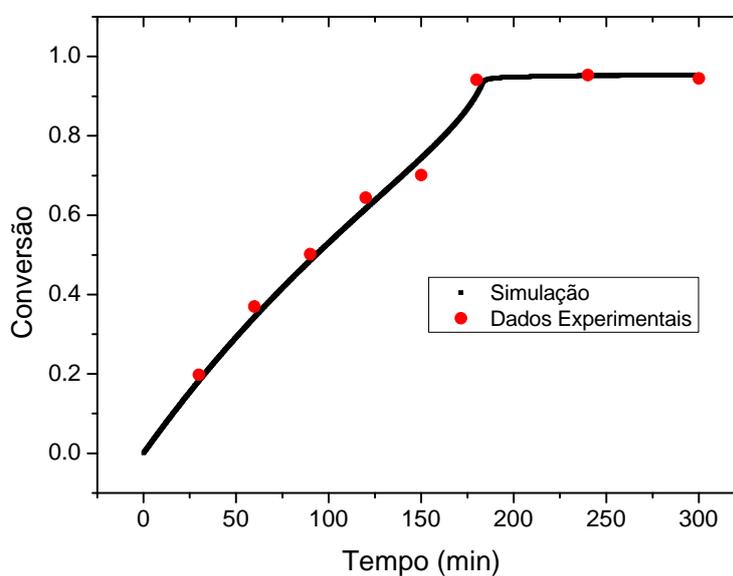


Figura 5.2.2 – Comparação entre dados experimentais e simulados da conversão para a receita industrial.

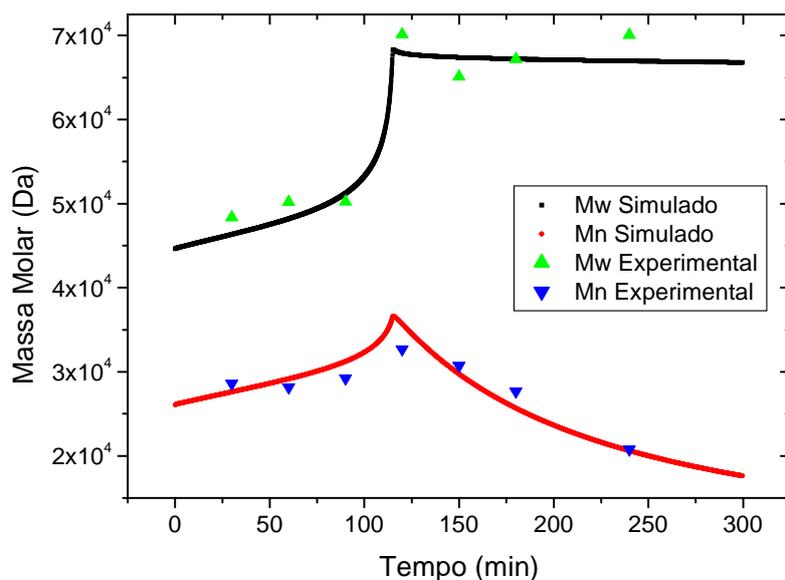


Figura 5.2.3 – Comparação entre dados experimentais e simulados das massas molares médias para a receita do laboratório.

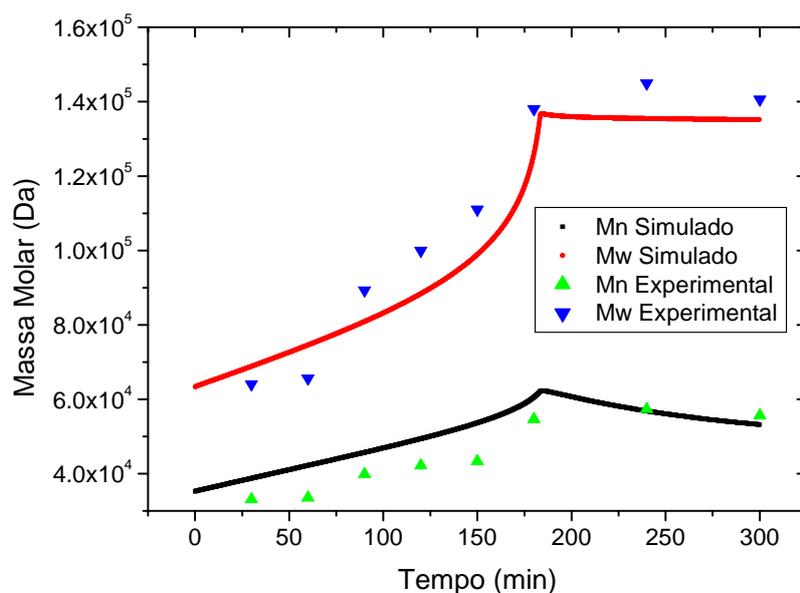


Figura 5.2.4 – Comparação entre dados experimentais e simulados das massas molares médias para a receita industrial.

Os resultados das simulações apresentaram boa concordância com os dados experimentais. O modelo representa adequadamente o comportamento do sistema nas duas condições reacionais. O erro de uma análise de GPC é aproximadamente igual a $\pm 10\%$, podendo ser maior ou menor, dependendo do ajuste do modelo da curva de calibração. Em todos os casos, as diferenças observadas são dessa ordem de grandeza, o que corrobora o bom desempenho do modelo desenvolvido. Pode-se observar, em

ambos os casos, um aumento na massa molar média ponderal (M_w) para as duas receitas. Esse aumento ocorre por causa do efeito gel, que diminui a constante de terminação e favorece a propagação (ACHILAS *et al.*, 1992). Além disso, a redução da concentração do iniciador também contribui com o aumento da massa molar. A massa molecular média numérica (M_n) também aumenta devido ao efeito gel, mas diminui nos instantes finais da reação quando a conversão está elevada e o efeito vítreo provoca uma queda na constante de propagação (MACHADO *et al.*, 2007).

A distribuição de massas moleculares é apresentada na Figuras 5.2.5. Os dados experimentais foram obtidos por análise por GPC. Observa-se que a curva é um pouco mais larga que a curva simulada, porém essa diferença pode ser causada por um efeito numérico. Os dados de GPC são apresentados como uma soma das frações de polímero em cada intervalo de massa molar, enquanto os pontos da distribuição simulada são o produto da concentração e o grau de polimerização “ i ” ao quadrado.

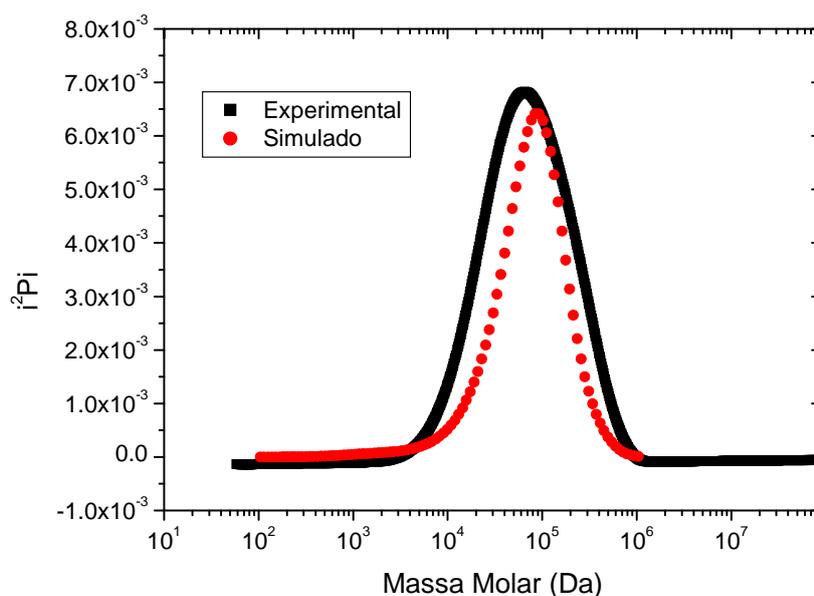


Figura 5.2.5 – Comparação entre a distribuição da massa molar final experimental e simulada para receita industrial.

5.3 REAÇÕES COM INCORPORAÇÃO *IN SITU* DE POLÍMERO

Nas reações realizadas com incorporação *in situ* de polímeros foram testados dois materiais: o poliestireno produzido com a receita 1 (PS-Lab) e o poliestireno obtido a partir de copos descartáveis (PS-Rec). As massas molares de ambos os materiais

foram analisadas e os resultados encontram-se na Tabela 5.1. Observa-se que o material reciclado de copos descartáveis tem massa molar muito superior a do material obtido no laboratório.

Tabela 5.1 – Massa molar média do polímero incorporado.

	M_n (Da)	M_w (Da)
PS - Receita Laboratório	14100	30600
PS - Reciclado	54800	212500

Quando o polímero é incorporado durante a polimerização do estireno, a carga extra de polímero funciona como uma fração do monômero que já polimerizou, ou seja, quando a reação é realizada com uma solução 10% (m/m) de PS/estireno, pode-se admitir que a começa reação com 10% de conversão. As conversões para as reações com incorporação de 10, 20, 30 e 40% de PS-Rec e PS-Lab estão apresentadas nas Figuras 5.3.1 a 5.3.4.

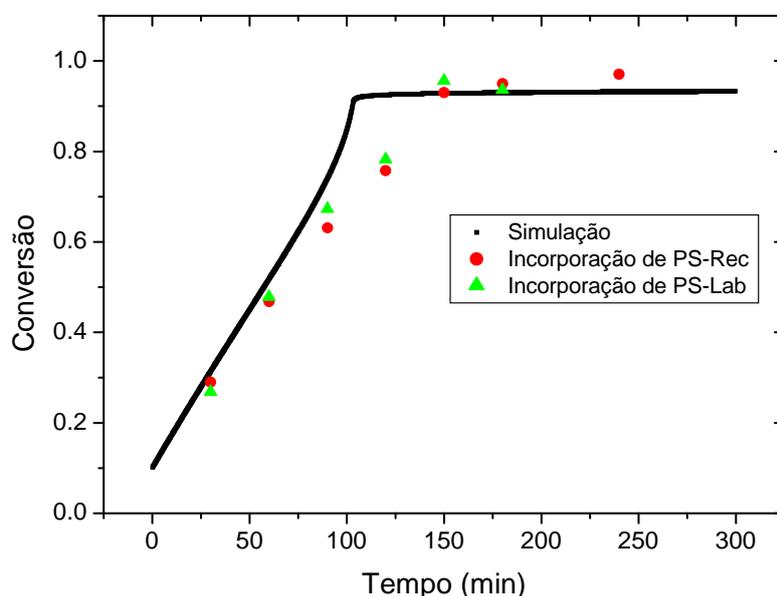


Figura 5.3.1 – Comparação entre dados experimentais e simulados da conversão para a reação com 10% de polímero incorporado *in situ*.

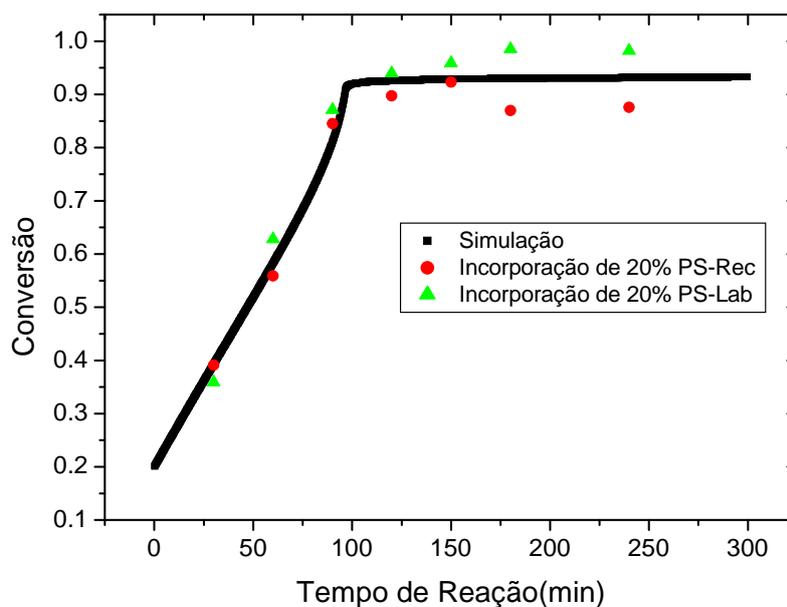


Figura 5.3.2 – Comparação entre dados experimentais e simulados da conversão para a reação com 20% de polímero incorporado *in situ*.

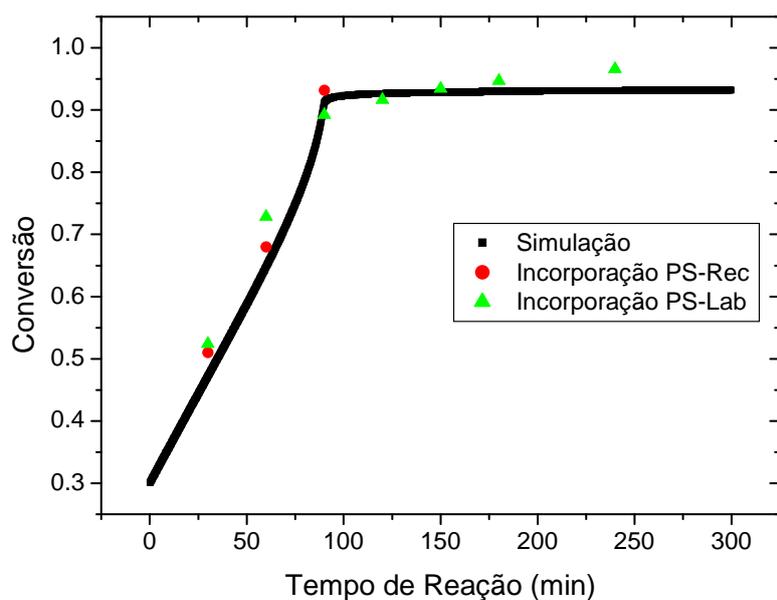


Figura 5.3.3 – Comparação entre dados experimentais e simulados da conversão para a reação com 30% de polímero incorporado *in situ*.

Com exceção da reação com incorporação de 10% de polímero, todas as reações apresentaram um comportamento bastante próximo ao simulado e as reações com incorporação de polímeros de diferentes massas moleculares médias se comportaram de forma muito semelhante.

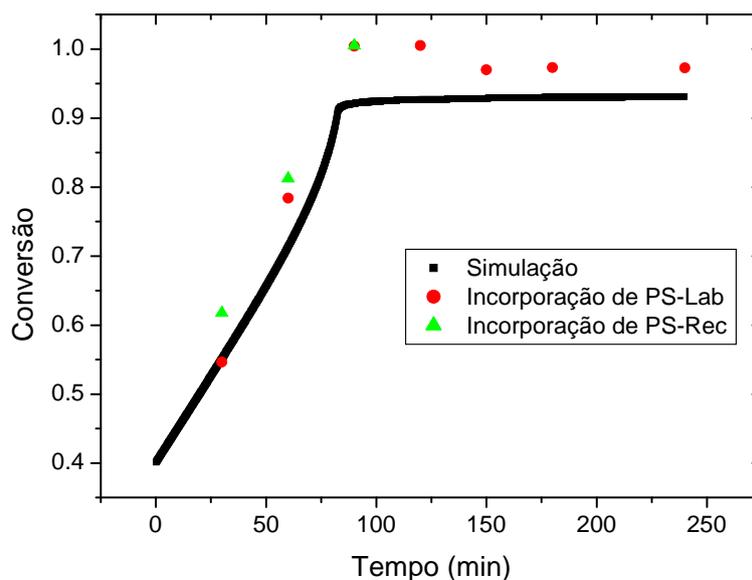


Figura 5.3.4 – Comparação entre dados experimentais e simulados da conversão para a reação com 40% de polímero incorporado *in situ*.

De acordo com a literatura (ACHILAS *et al.*, 1992; JAHANZAD *et al.*, 2005), a variação de massa molar média ponderal do polímero formado, e no presente trabalho em particular do polímero incorporado também, deveriam provocar uma diferença significativa na atuação do efeito gel e, conseqüentemente, uma evolução diferente na conversão devido ao maior nível de emaranhamento entre as cadeias. Essa hipótese não é corroborada pelos dados experimentais apresentados aqui. A equação de efeito gel que foi aplicado no modelo segue a Teoria do Volume Livre, também aplicada por outros autores (VILLALOBOS *et al.*, 1993; CAVALCANTI *et al.*, 1997; GARCIA-RUBIO *et al.*, 1985) e que não prevê dependência significativa com a massa molar. O'NEIL *et al.* (1996) demonstraram, após vários experimentos realizados com a incorporação de padrões de polímeros com massas molares muito diferentes, que a Teoria do Volume Livre de fato permite obter melhor concordância com os dados experimentais quando comparado com as teorias que consideram o nível de emaranhamento como causa principal do efeito gel.

Analisando-se agora o efeito da presença de aditivos do material reciclado, observou-se que esses aditivos não prejudicaram a evolução da conversão, como se pode observar nas Figuras 5.3.1 a 5.3.4. Os aditivos, como os estabilizantes, têm função de provocar a terminação das reações radiculares, que podem ocorrer devido à oxidação

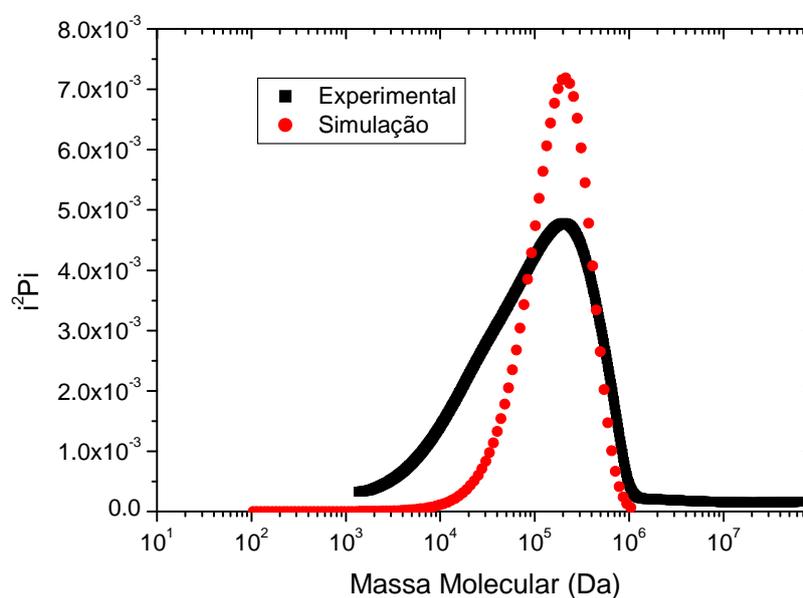
do material. Os estabilizantes mais utilizados são as aminas e os fenóis. RABELLO (2007) afirma que na produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) o estabilizante é mais eficiente na proteção da degradação do polímero quando misturado antes da polimerização. Pode-se concluir dos resultados obtidos que esses estabilizantes não interferem de maneira significativa na reação.

A Tabela 5.2 apresenta as massas molares médias obtidas para os polímeros finais das reações com incorporação de PS-Rec. As massas molares médias experimentais apresentaram valores muito inferiores aos simulados pelo modelo (M_w^{cal} e M_n^{cal}). Segundo RABELLO (2007), sulfitos e fosfitos são utilizados como antioxidantes secundários (estabilizantes) para evitar que o peróxido, formado na reação do antioxidante primário com o produto da degradação térmica, reinicie a reação. Um dos pré-requisitos de um bom estabilizante é a resistência à extração por água e por outros solventes, por isso sua estrutura química deve apresentar boa compatibilidade com o polímero no qual é incorporado. Essa característica é de fundamental importância tanto para a eficiência do aditivo como para não contaminação de outros produtos, no caso de ser utilizado como embalagem (RABELLO, 2007). De acordo com ODIAN (2004), os sulfitos são também utilizados como agente de transferência de cadeia, possuindo uma constante de transferência de cadeia de aproximadamente 0,022. Dessa forma, acredita-se que esses antioxidantes sejam responsáveis pela diminuição das massas molares médias. Para um melhor ajuste do modelo, foi adicionada arbitrariamente uma fração de 0,01% de impureza na massa de PS-Rec incorporado. Isso pode ser justificado, porque os estabilizantes são utilizados em baixas concentrações, com valores de concentração de aproximadamente 0,05% (RABELLO, 2007). Os resultados mostram que de fato é possível explicar o resultado obtido com esse efeito mostrado na Tabela 5.2 (M_n^{mod} e M_w^{mod}).

Como foi explicado na Seção 4.3.2, a distribuição de massas molares do polímero incorporado deve ser calculada e considerada como a distribuição de massas molares inicial. A Figura 5.3.5 compara a distribuição de massas molares, experimental e calculada, do polímero incorporado. Observa-se que a distribuição de massas molares do PS-Rec incorporado é mais larga que a distribuição simulada pelo modelo. Portanto, para uma melhor representação das condições iniciais é necessária a medição da distribuição de massas molares com auxílio de análises de GPC.

Tabela 5.2 – Massa molecular média para as reações com incorporação.

<i>Amostra</i>	M_n	M_w	M_n^{cal}	M_w^{cal}	M_n^{mod}	M_w^{mod}
10% PS-Rec incorporado	11300	23700	20700	82600	14900	68300
20% PS-Rec incorporado	15300	67500	19500	102900	12700	75500
30% PS-Rec incorporado	13700	85400	19400	109100	11000	88100
40% PS-Rec incorporado	11500	93200	18800	123400	9700	104000

**Figura 5.3.5** – Comparação entre distribuições experimental e simulada da massa molar do polímero incorporado *in situ*.

As distribuições de massa molar também precisaram do mesmo tipo de ajuste propostas para as massas molares médias. Antes do ajuste as simulações das distribuições encontravam-se deslocadas para regiões de maior comprimento de cadeia, em relação aos dados experimentais. As distribuições estão apresentadas nas Figuras 5.3.6 a 5.3.9.

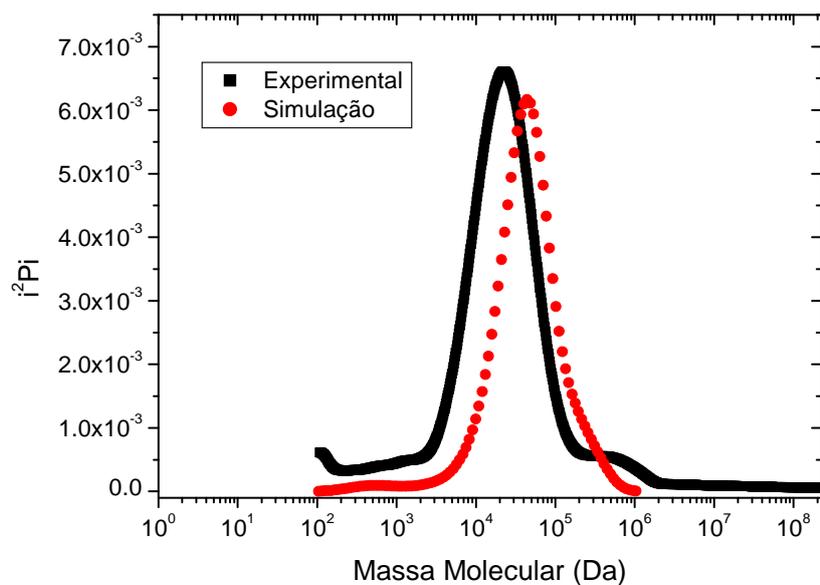


Figura 5.3.6 – Comparação entre distribuições experimental e simulada da massa molecular da reação com 10% de polímero PS-Rec incorporado *in situ*.

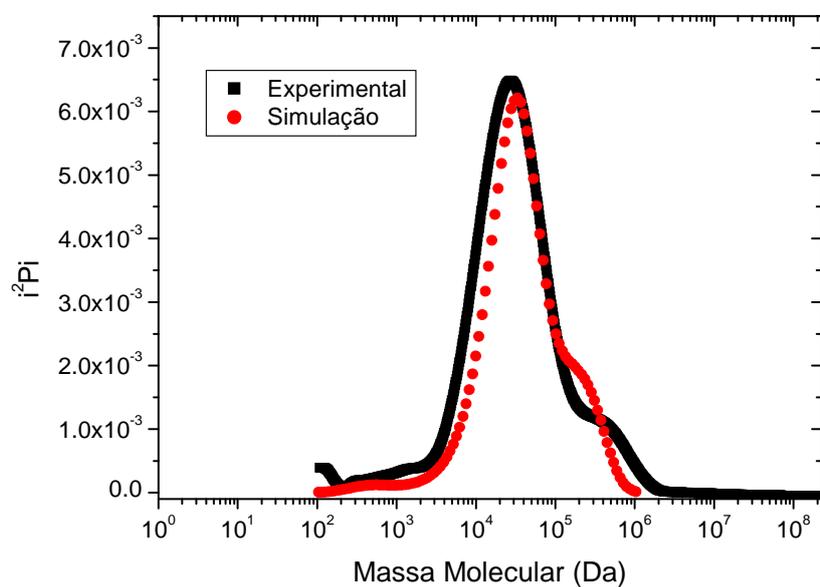


Figura 5.3.7 – Comparação entre distribuições experimental e simulada da massa molecular da reação com 20% de polímero PS-Rec incorporado *in situ*.

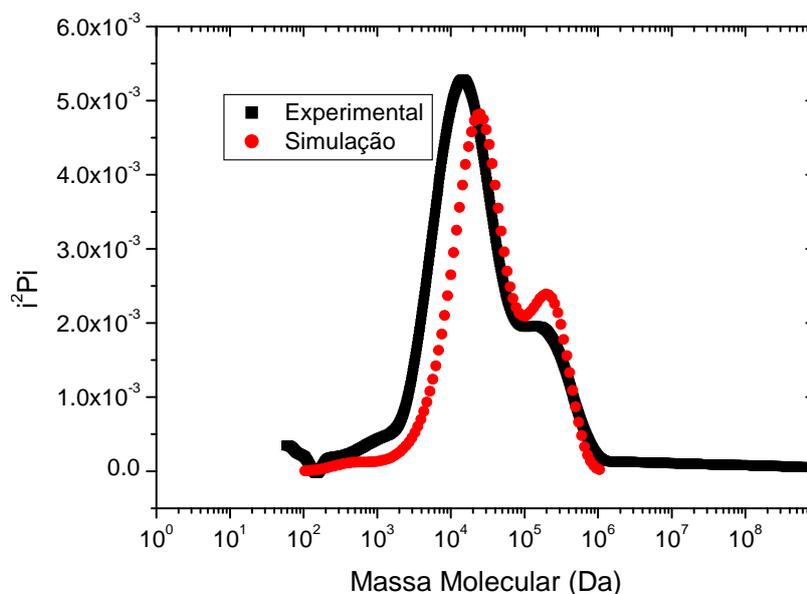


Figura 5.3.8 – Comparação entre distribuições experimental e simulada da massa molecular da reação com 30% de polímero PS-Rec incorporado *in situ*.

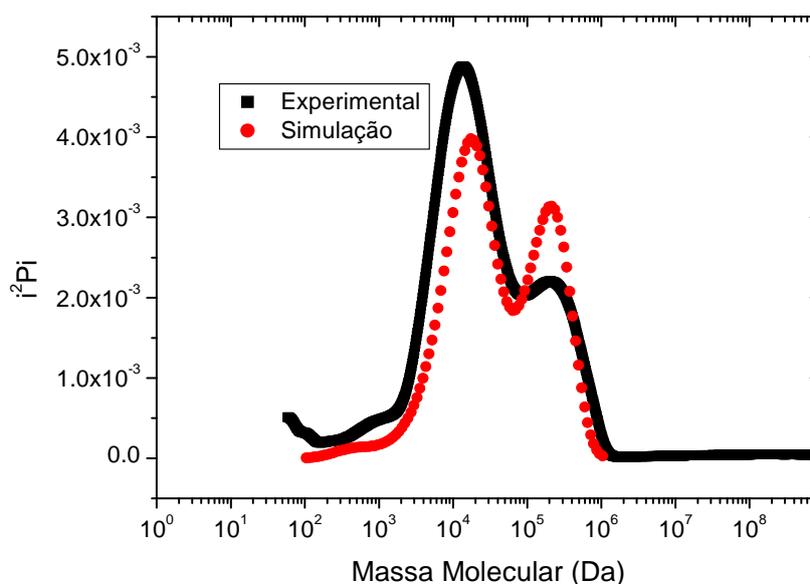


Figura 5.3.9 – Comparação entre distribuições experimental e simulada da massa molecular da reação com 40% de polímero PS-Rec incorporado *in situ*.

Em geral, os resultados podem ser considerados bons e observa-se razoável acordo entre os dados experimentais e simulados, a despeito das considerações simplificadoras introduzidas. Observa-se em particular que ocorre uma distribuição bimodal de massas molares. Essa distribuição deve-se à incorporação de um polímero com massa molecular média muito mais elevada que a do polímero formado na reação.

A massa molar média do produto final da polimerização do estireno em suspensão, em geral, é controlada pela concentração de iniciador e temperatura de reação (FONTOURA *et al.*, 2003). Para controle da massa molar média do produto final através da manipulação da quantidade de iniciador, pode-se usar um procedimento de busca direta, utilizando-se o modelo desenvolvido. Um experimento foi realizado com o objetivo de verificar a quantidade de iniciador necessária para alcançar a massa molar desejada de 145.000 Da, numa reação com incorporação de 20% de PS-Rec. Nesse caso, a quantidade de iniciador necessária encontrada através do modelo foi de 0,768g, seguindo a receita do laboratório. Uma amostra do polímero obtido foi analisada por GPC e a massa molar média ponderal obtida foi 88.300 Da.

Como verificado anteriormente, alguma impureza proveniente do PS-Rec funciona como um agente de transferência de cadeia. Após a correção no modelo e introdução do nível de 0,01% de impurezas estimado anteriormente, verifica-se que o valor de M_w obtido na reação é o valor esperado para uma reação nessas condições (o valor simulado é de 88.163 g/mol). Portanto, o comportamento observado é reprodutível e pode ser conduzido na planta industrial se o nível de impureza da carga for previamente estimado, a partir de medidas de laboratório. No caso particular considerado, observou-se que, para alcançar massas molares acima de 140.000Da era necessário utilizar quantidades muito pequenas de iniciador, impossibilitando que a reação alcance altas conversões, o que inviabiliza a operação.

5.4 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA

Com a incorporação *in situ* de polímero durante reação, a solução de partida se torna mais viscosa. O aumento da viscosidade causa o aumento do tamanho máximo e do médio de partícula. Foram realizadas análises de viscosidade para soluções de polímero (com o PS-Lab e o PS-Rec) nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (m/m), como explicado na Seção 3.5.1. Os resultados das análises estão apresentados nas Figuras 5.4.1 e 5.4.2. A viscosidade da solução de 40% PS-Rec/ estireno foi analisada apenas nas taxas de cisalhamento mais baixas, pois o valor muito elevado de viscosidade provocou sobrecarga no equipamento em taxas mais elevadas.

Segundo JAHANZAD *et al.* (2008), a maioria das soluções poliméricas apresenta comportamento viscoelástico. Quando fluidos com esse tipo de comportamento se encontram dispersos em outro líquido, as gotas dispersas apresentam uma maior resistência à quebra. Como observado nas Figuras 5.4.1 e 5.4.2, o comportamento reológico das misturas estudadas é essencialmente Newtoniano, com variação pouco significativa de viscosidade aparente, dentro da faixa de taxa de cisalhamento analisada. JAHANZAD *et al.* (2008) também afirmaram que o aumento na viscosidade diminui a taxa de coalescência, pois o aumento na viscosidade na camada superficial diminui a eficiência de coalescência. Essas características tendem a aumentar o tamanho médio de partícula e o alargamento na distribuição. A Tabela 5.3 apresenta os tamanhos médios de partícula para cada reação, e como medida de espalhamento, também é apresentado o desvio padrão da distribuição de tamanho de partículas. Os dados apresentados nessa tabela demonstram claramente o alargamento da distribuição e o aumento do tamanho médio de partícula.

Tabela 5.3 – Tamanho médio de partícula e desvio padrão da distribuição de tamanho.

<i>Amostra</i>	<i>Tamanho Médio (μm)</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Viscosidade (Pa.s)</i>
Receita Laboratório	69,71	20,53	0,00105
20% PS-Rec incorporado	229,68	123,88	0,15304
30% PS-Rec incorporado	324,45	203,57	1,01705
10% PS-Lab incorporado	89,58	27,21	0,00218
20% PS- Lab incorporado	99,24	27,96	0,00536
30% PS- Lab incorporado	98,35	44,92	0,017
40% PS- Lab incorporado	160,98	84,95	0,048

Por apresentar maior massa molar média, as soluções com PS-Rec apresentam maiores viscosidades. Conseqüentemente, as reações realizadas com incorporação desse material resultaram em partículas muito maiores que nas reações com incorporação de PS-Lab. As distribuições de tamanhos de partícula e as micrografias de amostras finais, para as reações com incorporação, estão apresentadas nas Figuras 5.4.3 a 5.4.14. Para efeito de comparação, a distribuição do tamanho de partícula para reação com a receita do laboratório é apresentada pela Figura 5.4.15. De forma geral, o aumento na viscosidade inicial da partícula diminui a constante de quebra mais rapidamente que a constante de coalescência, causando um aumento no tamanho médio de partícula (JAHANZAD *et al.*, 2005).

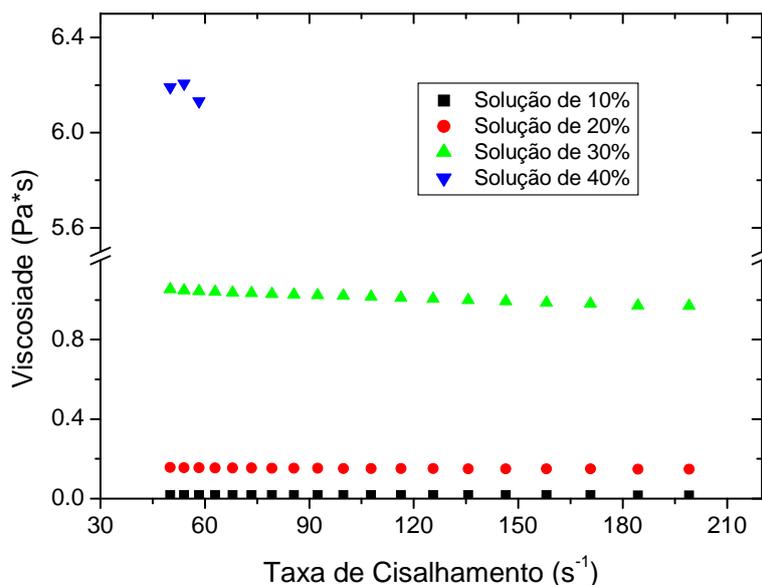


Figura 5.4.1 – Viscosidade das soluções de PS-Rec/estireno.

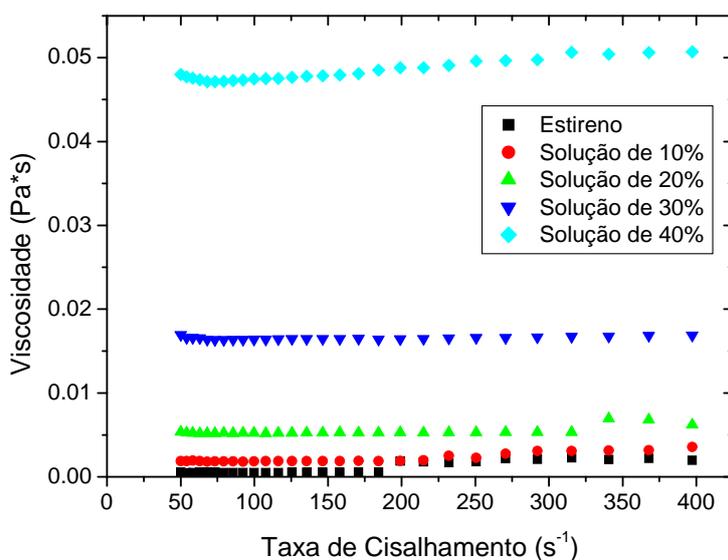
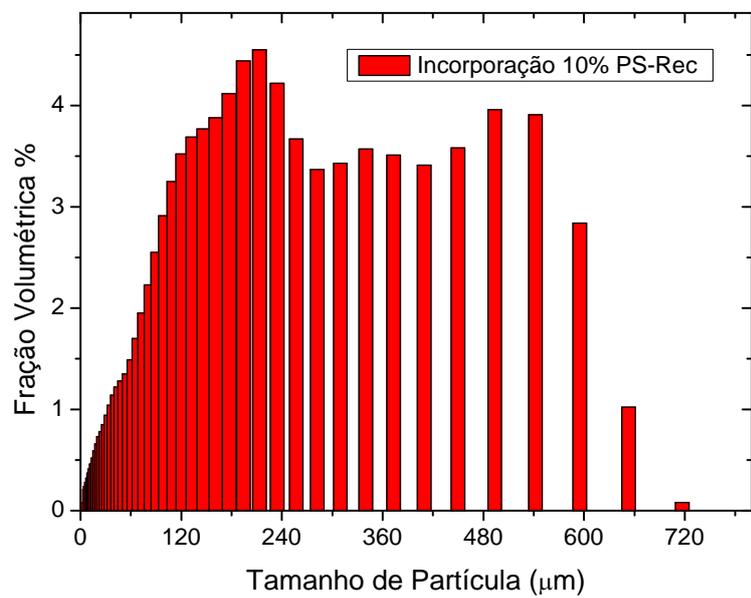


Figura 5.4.2 – Viscosidade das soluções de PS-Lab/estireno.

Não foram apresentadas as distribuições de tamanhos de partícula analisadas pelo programa PSDA para as reações com incorporação de 10 e 40% de PS-Rec. A reação com incorporação de 40% apresenta partículas muito grandes, impossibilitando adquirir quantidade suficiente para proporcionar uma boa avaliação da distribuição de tamanhos de partícula. No caso da reação com incorporação de 10%, uma boa amostragem foi impossibilitada pela presença de partículas muito pequenas, na faixa de 10 a 40 μ m, misturadas com partículas grandes, na faixa de 600 a 700 μ m, dificultando

na contagem das partículas e, conseqüentemente, resultando numa distribuição com baixa precisão.

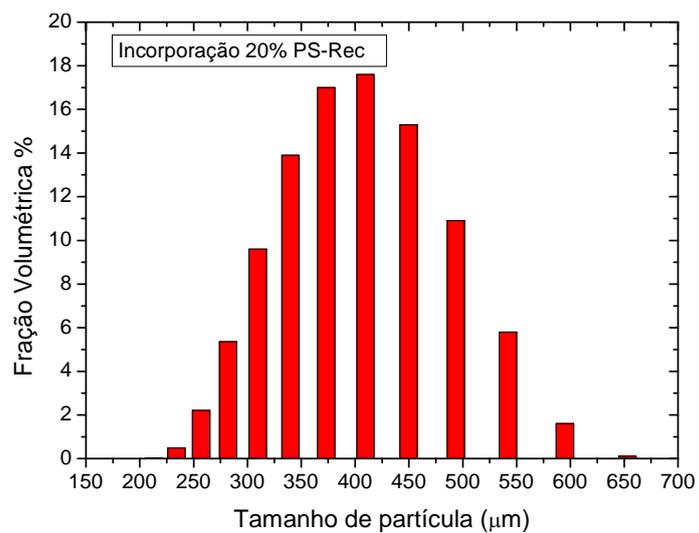


(a)

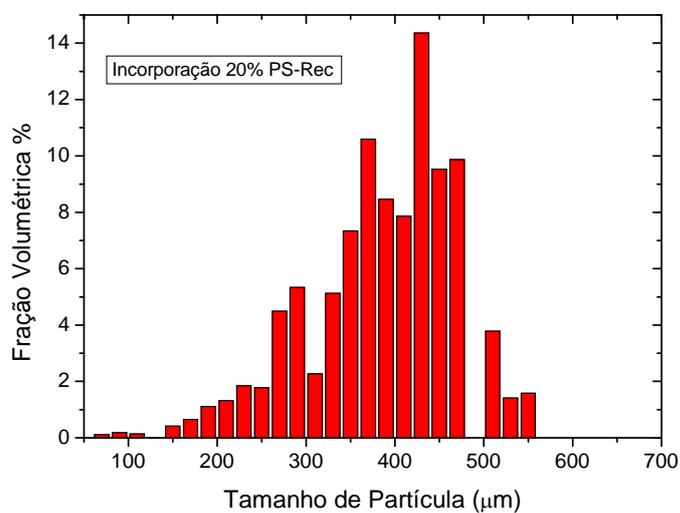


(b)

Figura 5.4.3 – Distribuição de tamanhos de partícula para reação com incorporação de 10% PS-Rec/estireno analisado pelo LS 13 320 (a); micrografia da amostra final da reação (b).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4.4 – Distribuição de tamanhos de partícula para reação com incorporação de 20% PS-Rec/estireno; analisado pelo (a) LS 13 320 e (b) PSDA; micrografia da amostra final da reação

(c).

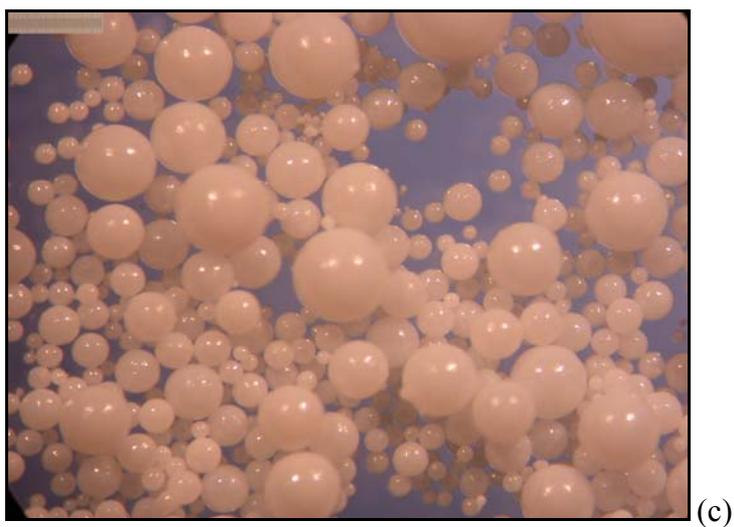
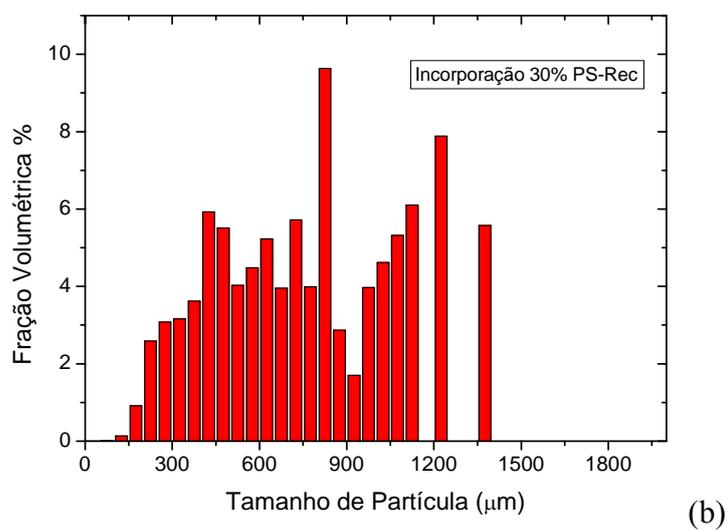
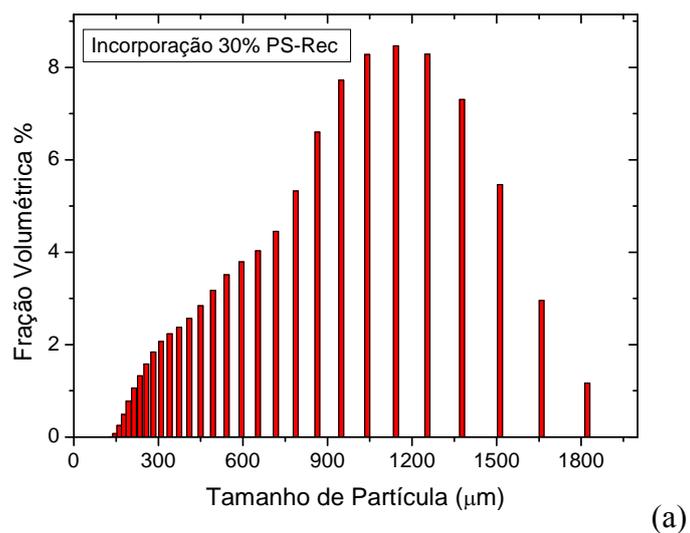


Figura 5.4.5 – Distribuição de tamanhos de partícula para reação com incorporação de 30% PS-Rec/estireno; analisado pelo (a) LS 13 320 e (b) PSDA; micrografia da amostra final da reação (c).

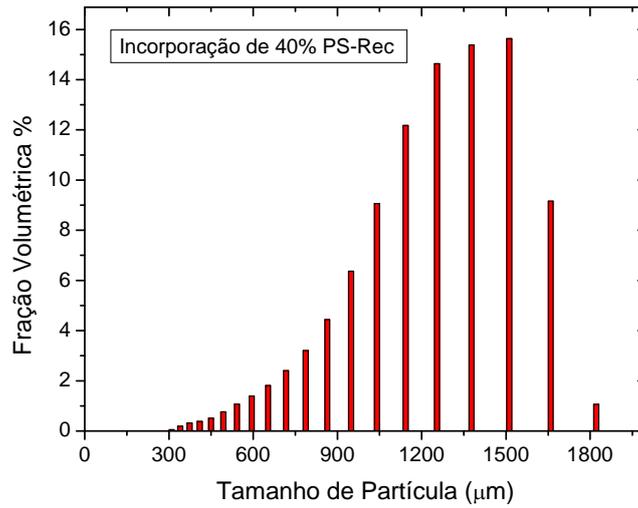
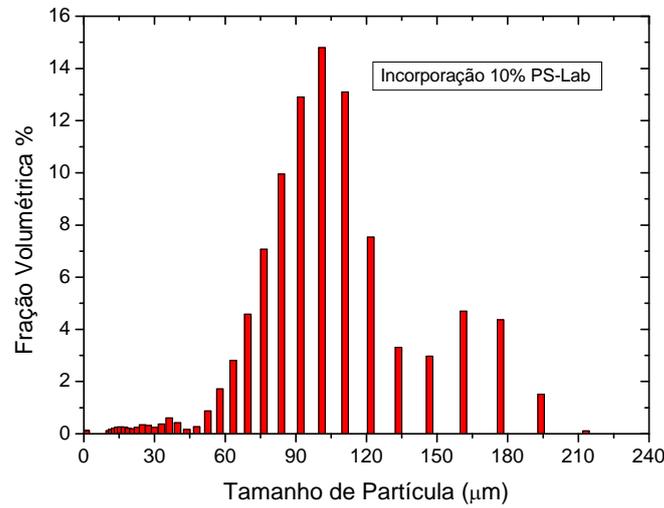
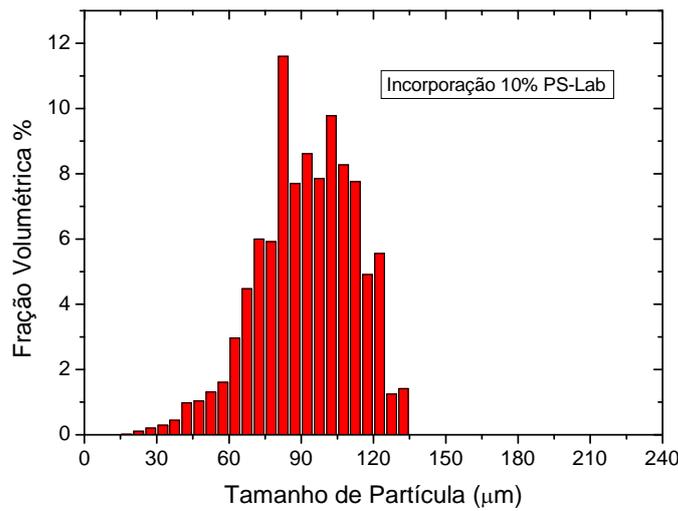


Figura 5.4.6 – Distribuição de tamanhos de partícula para reação com incorporação de 40% PS-Rec/estireno.



(a)



(b)

Figura 5.4.7 – Distribuição de tamanhos de partícula para reação com incorporação de 10% PS-Lab/estireno; analisado pelo (a) LS 13 320 e (b) PSDA.

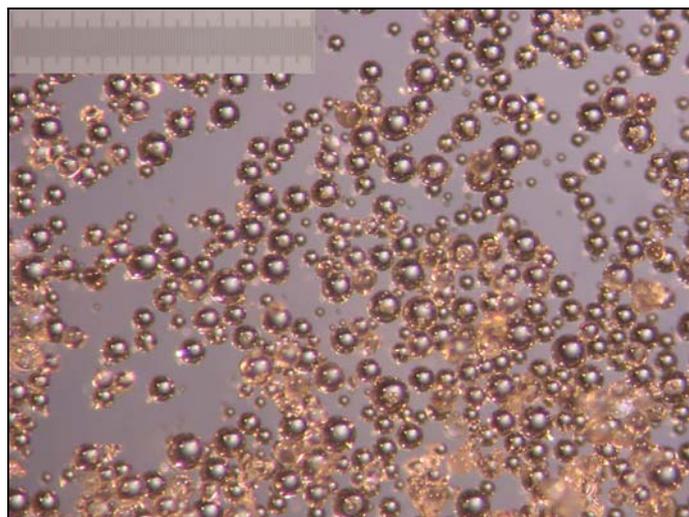
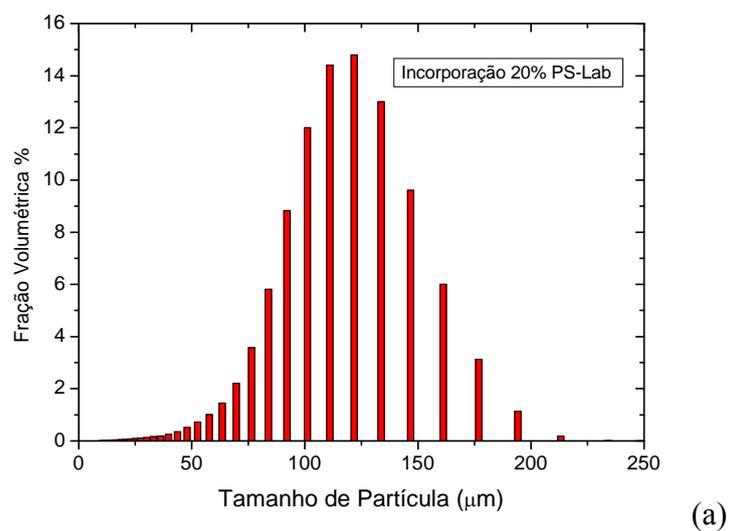
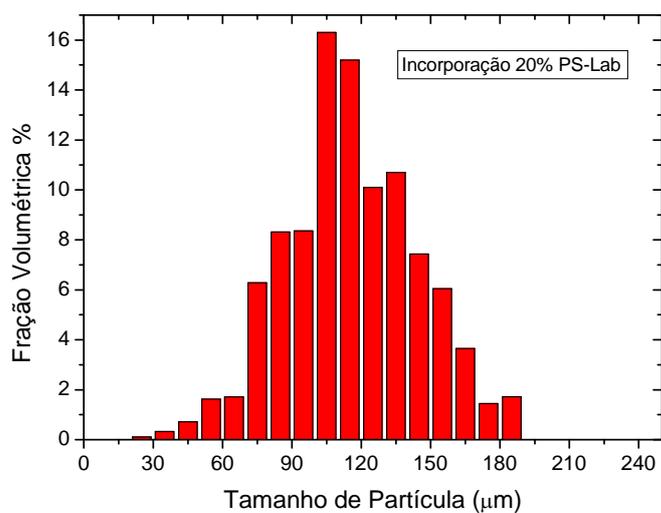


Figura 5.4.8 – Micrografia da amostra final da reação com incorporação de 10% PS- Lab /estireno.



(a)



(b)

Figura 5.4.9 – Distribuição de tamanhos de partícula para reação com incorporação de 20% PS-Lab/estireno; analisado pelo (a) LS 13 320 e (b) PSDA.

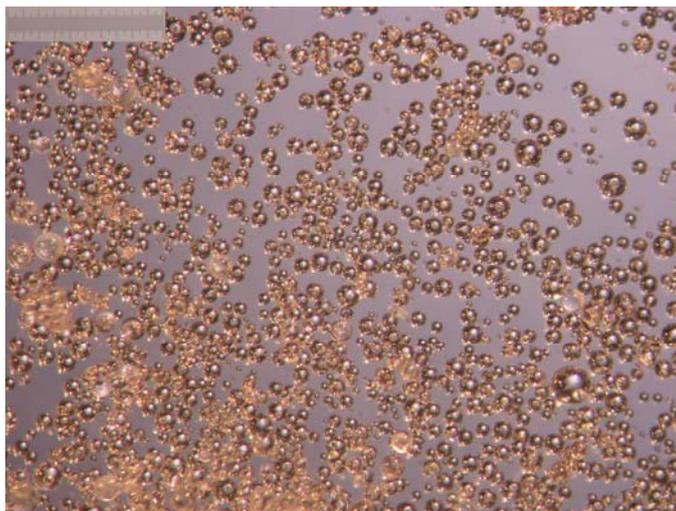


Figura 5.4.10 – Micrografia da amostra final da reação com incorporação de 20% PS- Lab /estireno.

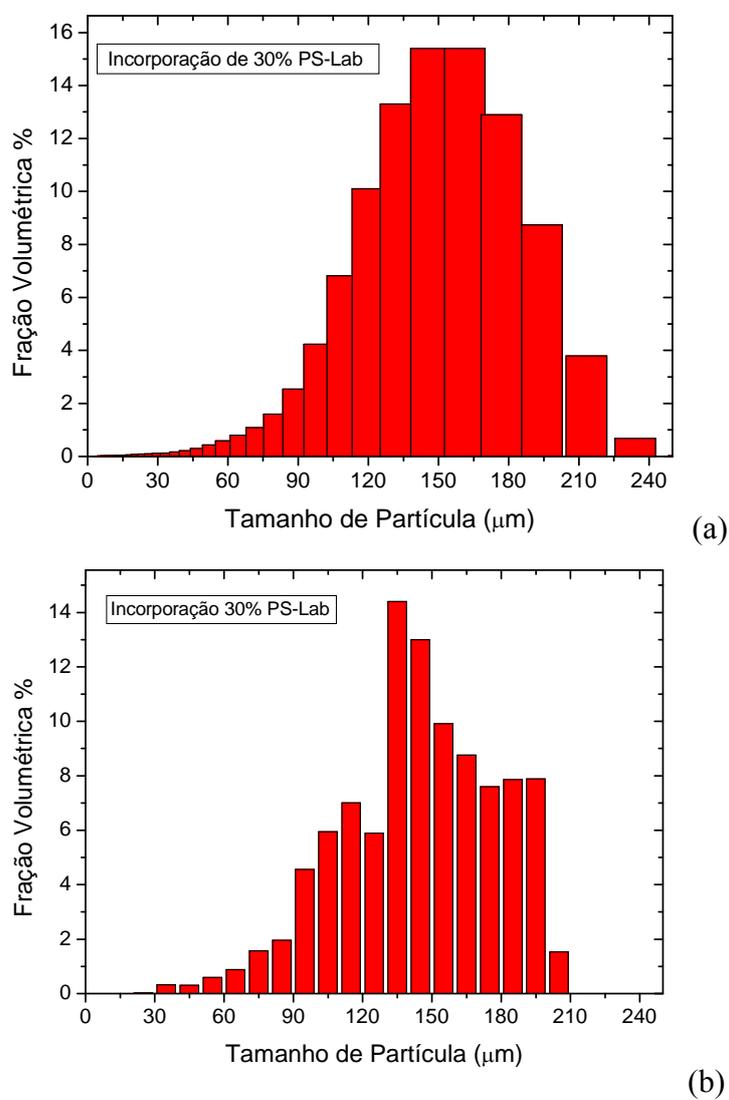


Figura 5.4.11 – Distribuição de tamanho de partícula para reação com incorporação de 30% PS-Lab/estireno; analisado pelo (a) LS 13 320 e (b) PSDA.

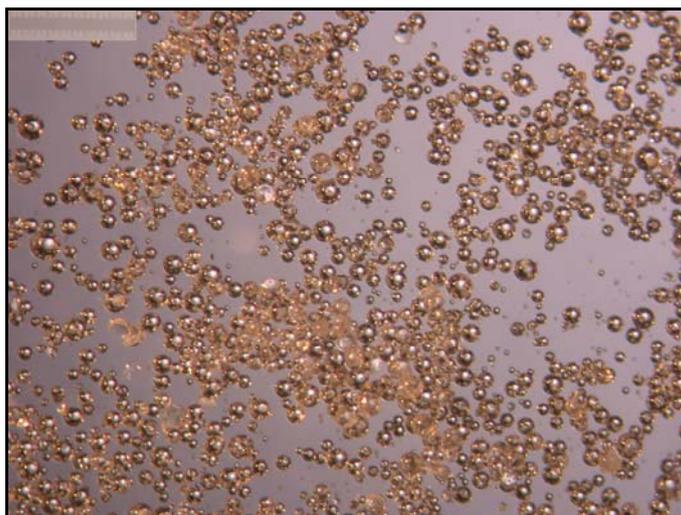
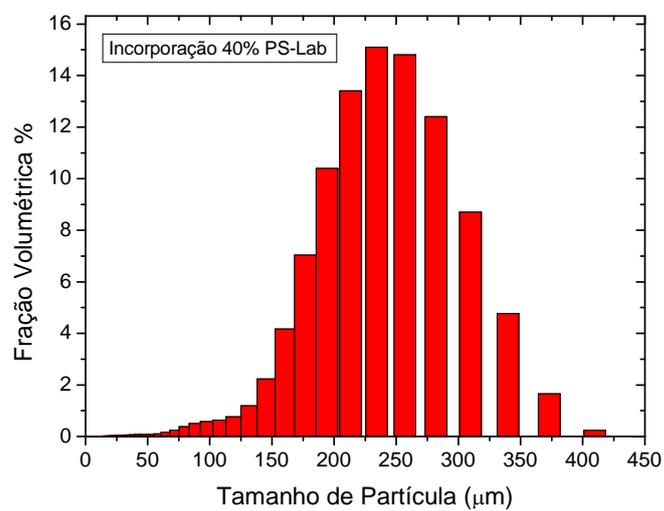
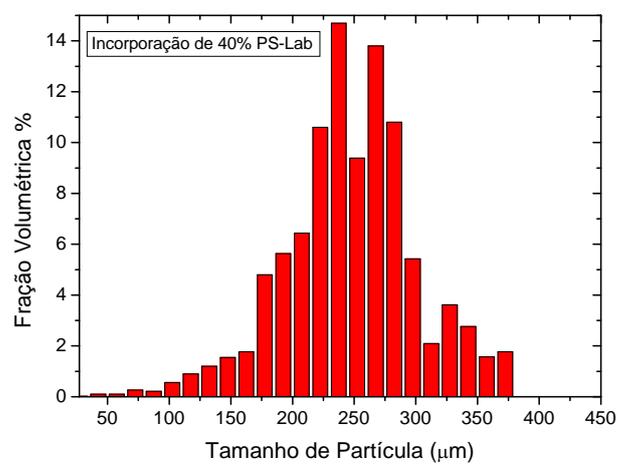


Figura 5.4.12 – Micrografia da amostra final da reação com incorporação de 30% PS-Lab/estireno.



(a)



(b)

Figura 5.4.13– Distribuição de tamanhos de partícula para reação com incorporação de 40% PS-Lab/estireno; analisado pelo (a) LS 13 320 e (b) PSDA.

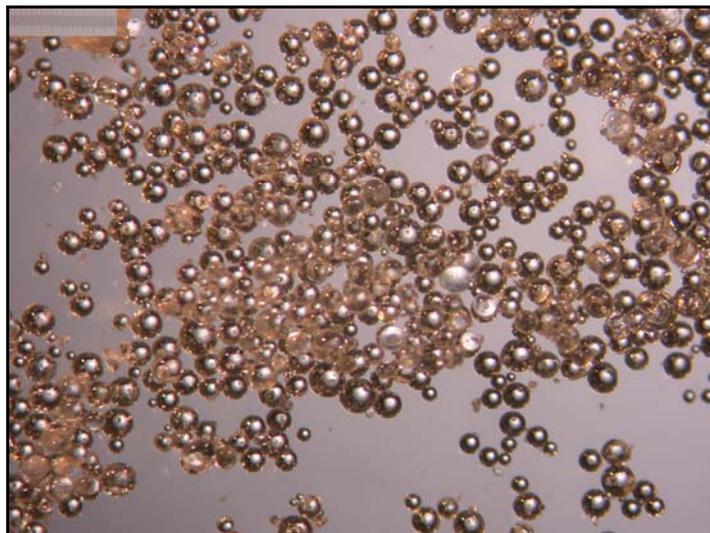


Figura 5.4.14 – Micrografia de uma amostra final da reação com incorporação de 40% PS-Lab/estireno.

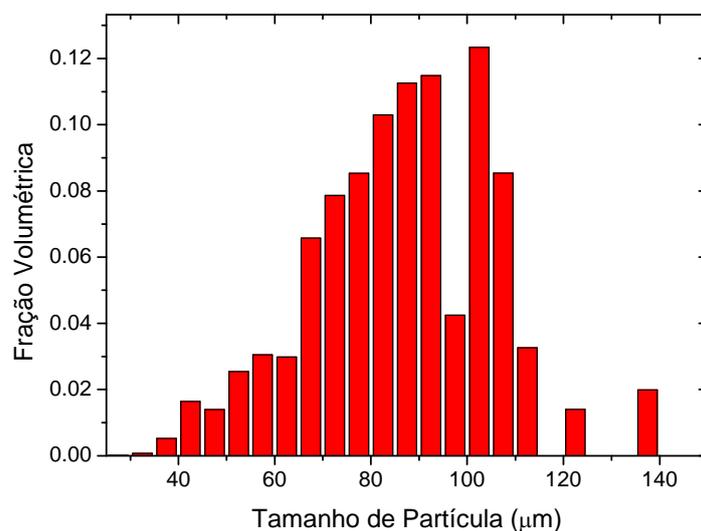


Figura 5.4.15 – Distribuição de tamanhos de partícula para reação com a receita do laboratório, analisado pelo PSDA.

Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados apresentados por JAHANZAD *et al.* (2008), que estudou reações de polimerização em suspensão de estireno, nas quais a dispersão da fase orgânica ocorria após o início da reação. Segundo JAHANZAD *et al.* (2008), a reação de polimerização em suspensão que se inicia com uma fração de polímero formado (ou adicionado), apresenta um estágio estacionário mais curto, à medida que se aumenta a fração de polímero inicial, chegando a não apresentar mais estágio estacionário para reações com fração de polímero inicial superior a 25%. Consequentemente, a fase de crescimento inicia-se mais cedo e o

tamanho médio de partícula final é maior do que das reações nas quais a dispersão é realizada com zero de conversão. Os autores atribuem esse comportamento à maior viscosidade inicial da dispersão, que diminui a taxa de quebra, e ao tempo necessário para o PVA adsorver na superfície e formar uma película que protege a gota contra a coalescência. As soluções poliméricas apresentam a propriedade de viscoelasticidade. Fluidos com essa propriedade necessitam de turbilhões com maior energia para promover a quebra das gotas da fase dispersa (KOSHY *et al.*, 1988).

HASHIM *et al.* (2002) estudaram o efeito da adição de um material numa polimerização em suspensão de estireno após ela já ter sido iniciada. Esses autores perceberam que o aumento na viscosidade da gota, devido à presença de polímeros já formados, afetou o tamanho da gota e a taxa de coalescência. Os resultados de HASHIM *et al.* (2002) também confirmaram os resultados apresentados nesse trabalho quanto ao alargamento da faixa de distribuição de tamanhos, provocado pelo aumento na viscosidade da fase dispersa.

É muito importante observar que a adição de apenas 10% de polímero ao monômero provoca modificações expressivas das distribuições de tamanhos de partícula. Portanto, é possível afirmar que a existência de uma etapa estacionária do processo de formação de partícula é muito pouco provável ou que só existe para níveis muito baixos de conversão. Por isso, modificações das condições iniciais podem provocar mudanças expressivas das distribuições de tamanhos de partícula.

5.5 PROPRIEDADES FÍSICAS

5.5.1 Tensão Interfacial

Como já explicitado na Seção 3.5.3, a tensão interfacial foi analisada utilizando os tensiômetros de gota pendente e de placa. Os resultados das análises foram comparados com os dados de calculados pelas equações da Seção 4.4.1. A Figura 5.5.1 compara os dados de tensão interfacial da água com o estireno e as soluções de PS em estireno. A solução de PVA utilizada apresentava a mesma concentração da solução de PVA usada na reação, ou seja, 2,2g de PVA/ 400g de água.

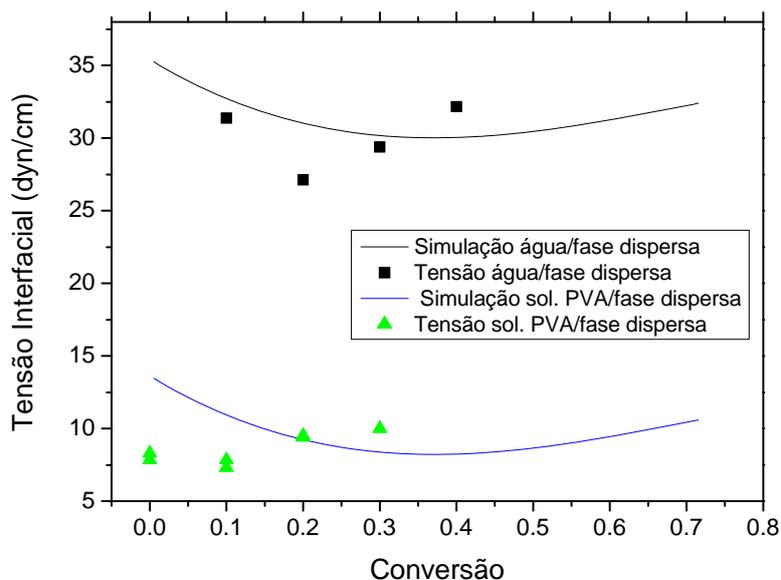


Figura 5.5.1 – Comparação da tensão interfacial água/partícula com a simulação e tensão interfacial solução de PVA/partícula com a simulação.

Os resultados para tensão interfacial entre água e a “gota”, ou fase dispersa (estireno ou solução de PS/estireno), foram satisfatórios, apresentando um desvio em conversões mais altas. Não foi possível realizar análises com concentrações mais elevadas, pois as viscosidades das soluções de polímeros são muito altas e um aumento na concentração poderia danificar o equipamento e também aumentar o erro da análise.

As tensões interfaciais da solução de PVA com a gota apresentaram valores muito pequenos e as diferentes concentrações de PS em estireno obtiveram resultados aproximados. Foram realizadas réplicas de cada análise e os resultados obtidos foram os mesmos.

As análises das tensões interfaciais do estireno e das soluções de 10 e 20% foram realizadas no tensiômetro de gota; e as análises das soluções de 30 e 40% foram realizadas no tensiômetro de placa, pois essas soluções apresentaram viscosidade muito elevadas para serem analisadas no tensiômetro de gota.

5.5.2 Viscosidade

As análises de viscosidade foram realizadas em reômetro (ARES –TA), como explicado na Seção 3.5.1. Foram analisadas soluções de PS-Rec e PS-Lab em estireno nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (m/m). Como o PS-Rec apresenta massa molar

muito mais elevada que o PS-Lab, a viscosidade das suas soluções também são superiores. Os resultados das análises foram apresentados na Seção 5.4. Os resultados experimentais foram comparados com a simulação obtida com o modelo apresentado na Seção 4.4.2, como se pode observar nas Figuras 5.5.2 a 5.5.4.

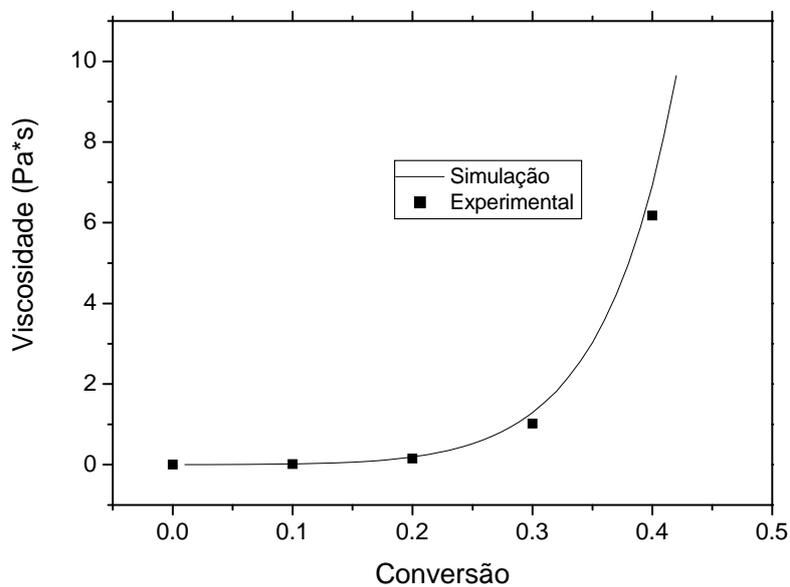


Figura 5.5.2 – Comparação da viscosidade a 70°C das soluções de PS-Rec com a simulação.

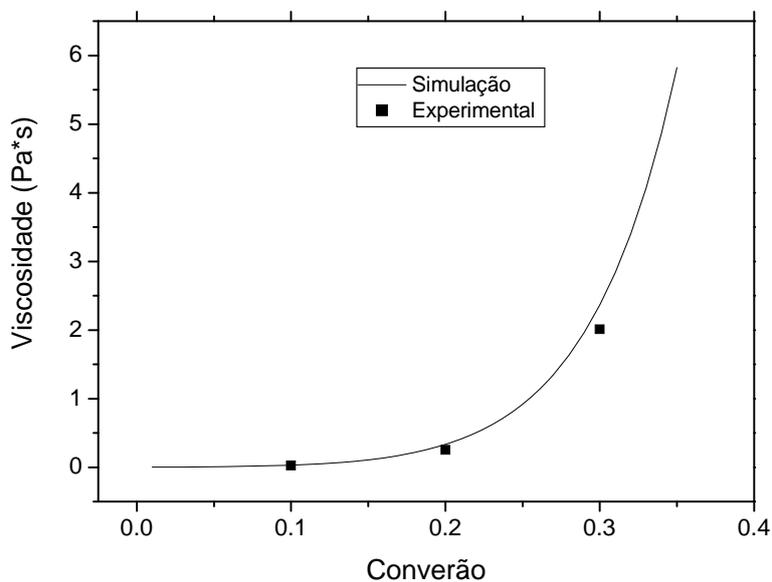


Figura 5.5.3 – Comparação da viscosidade a 40°C das soluções de PS-Rec com a simulação.

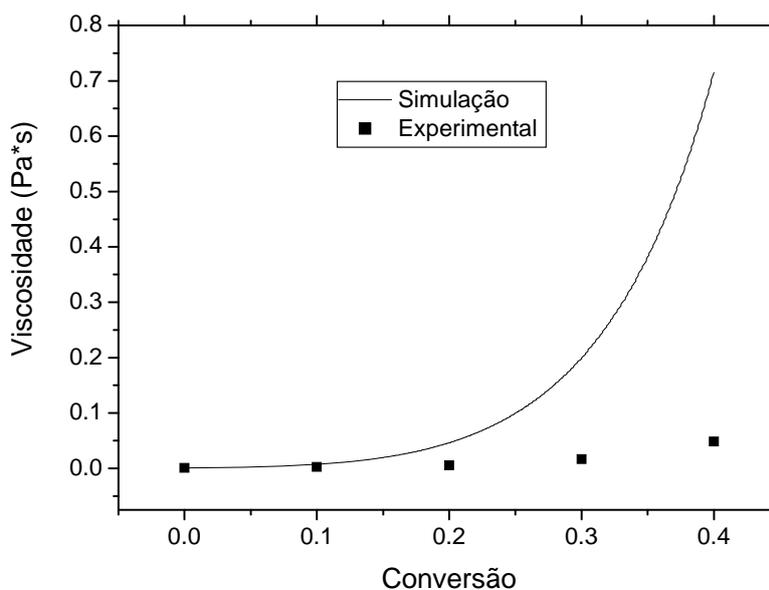


Figura 5.5.4 – Comparação da viscosidade das soluções de PS-Lab com a simulação.

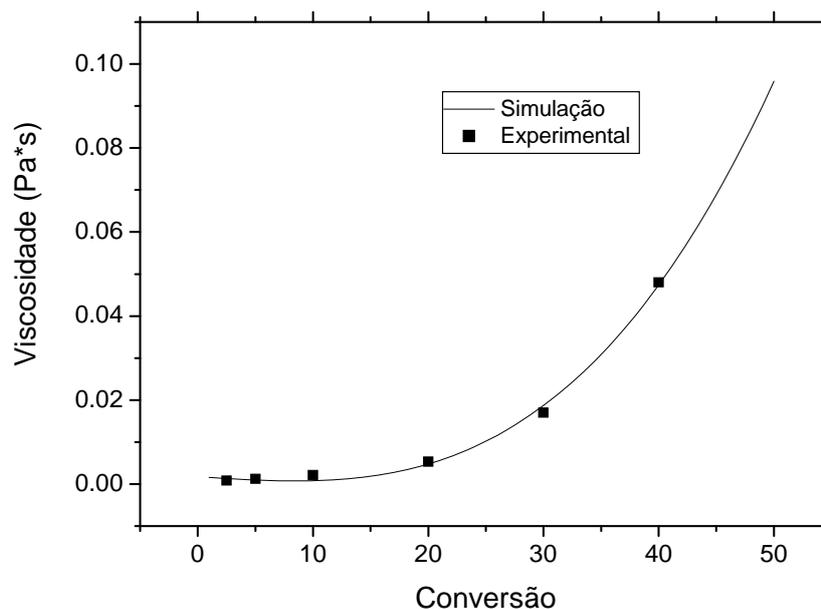
Os dados experimentais para as soluções de PS-Rec foram muito bem representados pelo modelo desenvolvido por Harkness (1982), tanto para temperaturas mais elevadas, como para temperaturas mais amenas. Porém, o modelo não apresentou boa concordância para soluções de PS/estireno para o polímero de baixa massa molar média, como é o caso do PS-Lab, apresentado na Figura 5.5.4. O modelo para inferir a viscosidade é empírico, e o trabalho onde foi divulgado não explicitou a faixa de massas molares médias em que o modelo pode ser aplicado. Para o desenvolvimento de um modelo empírico para essa faixa de massa molar média, seriam necessárias várias análises em diferentes temperaturas e diferentes concentrações, para estimar os parâmetros da equação. Dessa forma, a Equação (5.1) desenvolvida para essa faixa de massa molar média, considera apenas a concentração, e pode ser utilizada apenas para comparar medidas de viscosidade a 70°C. Os parâmetros dessa equação foram estimados usando os dados experimentais apresentados na Tabela 5.3.

$$\mu_{disp} = 8,246 \times 10^{-7} \Phi_p^3 - 1,784 \times 10^{-4} + 1,753 \times 10^{-3}. \quad (5.1)$$

A Figura 5.5.5 apresenta a comparação entre os dados experimentais, obtidos a partir das medidas de viscosidade das soluções de PS-Lab/estireno a 70°C, e a simulação, obtida a partir da Equação (5.1). O modelo apresentou boa concordância entre os dados experimentais e simulados.

Tabela 5.3 – Dados experimentais.

Concentrações (%)	Viscosidade (Pa.s)
2,5	0,00083
5,0	0,00125
10,0	0,00218
20,0	0,00536
30,0	0,017
40,0	0,048

**Figura 5.5.5** – Comparação da viscosidade das soluções de PS-Lab com a simulação, utilizando a Equação (5.1).

Os modelos utilizados nesse trabalho para inferir a viscosidade das soluções de PS/estireno apresentam a massa molar média ponderal (M_w) como uma das variáveis. Da mesma forma, a partir de medidas de viscosidade pode-se inferir a M_w das soluções poliméricas. Poucas indústrias possuem laboratórios de controle de qualidade com equipamentos como o GPC, analisando, em geral, a massa molar média dos polímeros através de medidas de viscosidade. Dessa forma é possível durante o processo de dissolução do material a ser incorporado inferir a M_w , a partir de medidas de torque do agitador que está promovendo a mistura (BRETAS *et al.*,2005). Essas medidas possibilitam um controle da massa molar média ponderal final, pois a partir desses dados pode-se simular as condições reacionais necessárias para obter a M_w desejada.

5.6 TEMPO DE DISSOLUÇÃO

O tempo de dissolução foi avaliado para diferentes tamanhos de partículas, como apresentado na Seção 3.5.6. Primeiramente serão apresentados os resultados para os testes realizados com bastão de vidro como meio de agitação. Como se pode observar na Figura 5.6.1, o aumento da concentração de polímero na solução não provocou um acréscimo significativo no tempo de dissolução, ao contrário do aumento na granulometria, que levou a uma grande elevação no tempo de dissolução. Esse aumento pode ser explicado pelo mecanismo de dissolução dos polímeros, que resumidamente pode ser descrita como uma dissolução por camadas. Primeiro, o solvente começa a inchar a camada superficial, e à medida que o tempo passa, essa camada torna-se mais diluída. Em seguida, as camadas mais internas começam a inchar e sofrer o mesmo processo que a camada superior (MILLER-CHOU *et al.*, 2003). A Figura 5.6.2 representa o comportamento das camadas à medida que o solvente vai penetrando.

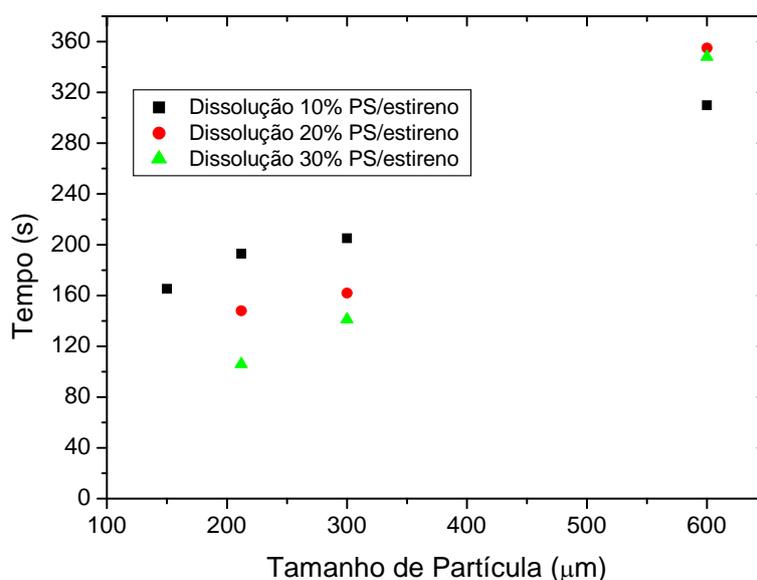


Figura 5.6.1 – Tempo de dissolução do EPS em diferentes concentrações e granulometria.

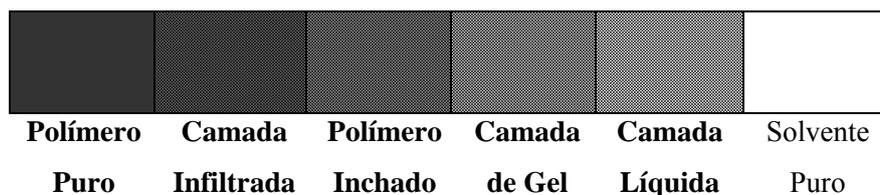


Figura 5.6.2 – Composição das camadas do polímero ao ser dissolvido (MILLER-CHOU *et al.*, 2003).

Como as soluções com maior concentração levaram menos tempo para dissolver, alguns testes com agitador magnético foram realizados como padrão de comparação. A Figura 5.6.3 apresenta os resultados obtidos nesses experimentos.

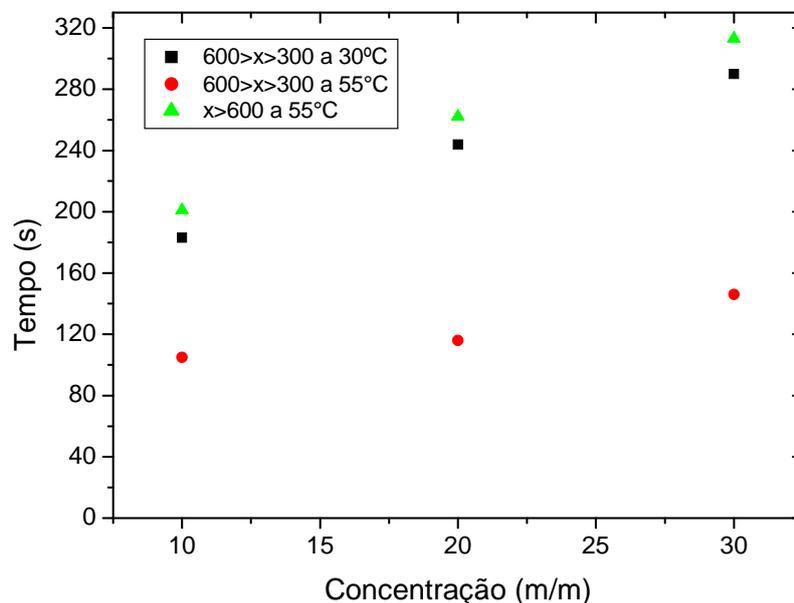


Figura 5.6.3 – Tempo de dissolução do EPS em diferentes concentrações e granulometria sob agitação magnética.

A Figura 5.6.3 confirmou que a variação da concentração não causa variação significativa no tempo de dissolução. Para a maior granulometria analisada ($>600\mu\text{m}$), a amostra não se dissolveu completamente à 30°C , devido à formação de aglomerados. Dessa forma, foi necessário aquecer a mistura à 55°C . A temperatura provocou uma diminuição significativa no tempo de dissolução, quando se compara a dissolução do PS a 30°C e 55°C , para as partículas com tamanho entre 300 e $600\mu\text{m}$. Esse resultado está de acordo com a teoria de Flory-Huggins, pois o aumento da temperatura causa a diminuição no parâmetro de interação (χ) e, conseqüentemente, um aumento na miscibilidade da mistura (MILLER-CHOU *et al.*, 2003). Alguns testes foram realizados com adição por partes do polímero na mistura a temperatura de 30°C , e a dissolução completa também foi obtida.

Como explicado na Seção 3.5.6, as capas de CD não produziram material nas faixas de menores granulometrias em quantidade suficiente para as análises. Dessa forma os resultados apresentados na Tabela 5.4 são apenas para a faixa de granulometria acima de $600\mu\text{m}$.

Observou-se nos resultados de dissolução com capas de CD o mesmo comportamento observado nas dissoluções do EPS. A variação na concentração não implicou num aumento significativo do tempo de dissolução. Como não é possível avaliar a granulometria do material, não podemos concluir se o aumento no tempo de dissolução deve-se à maior dureza do material ou se a faixa de tamanho do material reciclado é maior.

Tabela 5.4 – Teste de dissolução das soluções de 10, 20 e 30%, com PS de capas de CD.

Solução	Tempo de Dissolução (s)	Solução	Tempo de Dissolução (s)	Solução	Tempo de Dissolução (s)
10%	682,33	20%	752,94	30%	833,24
	582,38		658,50		753,22
	586,91		769,00		856,63
	599,15		777,11		
Média	612,69	Média	739,39	Média	814,36
Desvio	46,96	Desvio	54,85	Desvio	54,23

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

Os experimentos mostraram que é possível incorporar poliestireno a ser reciclado na reação de polimerização em suspensão do estireno, sendo avaliado até a concentração de 40% de material incorporado. Os efeitos da incorporação na cinética de reação não foram significativos. Concluindo-se, então, que o modelo cinético, desenvolvido para as reações de polimerização em suspensão do estireno tradicionais, pode ser aplicado nas reações com incorporação, havendo apenas a necessidade de entrar com condições iniciais de reação que considere o material incorporado.

O modelo cinético para a polimerização em suspensão de estireno conseguiu representar bem os dados experimentais de cinética e distribuição de massa molar para diferentes condições reacionais. O mesmo modelo foi aplicado na polimerização com incorporação de poliestireno a ser reciclado (copo descartável) e poliestireno produzido no laboratório. A cinética para as reações de com incorporação dos diferentes materiais foram muito semelhante e a simulação representou muito bem os dados experimentais para todas as concentrações de polímero incorporado, com exceção da reação com incorporação de 10% que apresentou um pequeno desvio. O efeito gel se comportou da mesma maneira para as diferentes massas molares incorporadas, demonstrando que a Teoria do Volume Livre pode ser aplicada na equação de efeito gel.

A partir de dados gerados pelo modelo, pode-se observar que impurezas que entraram no sistema com a incorporação do PS-Rec provocaram uma diminuição das massas molares médias dos polímeros produzidos. Conclui-se que aditivos que são utilizados para evitar a degradação do material, principalmente, o polibutadieno presente no copo descartável e que se degrada mais facilmente, agiram como agente de transferência de cadeia, diminuindo a massa molar média do polímero formado. O modelo foi ajustado para a presença dessas impurezas e os resultados de simulação

tornaram-se representativos. As distribuições de massa molar também foram ajustadas devido à presença de impurezas e apresentaram bons resultados para todas as concentrações.

O programa desenvolvido para encontrar a concentração de iniciador necessária para se obter a massa molar média desejada demonstrou a possibilidade de controle da massa molar, mas a necessidade da utilização de massas de iniciadores tão pequenas para alcançar elevadas massas molares impossibilita atingir altas conversões em tempos reacionais inferiores a 5 horas.

O aumento da viscosidade da fase dispersa nos momentos iniciais da reação provocaram um alargamento da faixa de distribuição de partícula e um aumento no tamanho médio de partícula.

O modelo implementado para descrever a tensão interfacial da água e a fase dispersa (estireno e as soluções de PS em estireno) apresentou boa representatividade para baixa conversão, mas à medida que a conversão aumenta a tensão experimental aumenta mais rapidamente que a simulação. O modelo para calcular a tensão da gota com a solução de PVA apresentou valores superiores ao observado experimentalmente.

Os dados de simulação para a viscosidade das soluções de PS-Rec foram bem representativos em comparação aos dados experimentais. Já os dados das análises das soluções de PS-Lab foram menores que os calculados pelo modelo, demonstrando que esse modelo empírico não abrange essa faixa de massa molar média.

6.2 SUGESTÕES

A incorporação de poliestireno proveniente de copos descartáveis apresentou problemas para alcançar massas molares médias mais elevadas, devido à presença de estabilizantes que agiram como agentes de transferência. Dessa forma, procurar outros materiais produzidos com poliestireno que possuam baixa aplicação de aditivos, como o poliestireno expandido estudado pelo SCHLISCHTING (2003), pode-se contornar esse problema. Também seria interessante o estudo da incorporação de outros polímeros, como o poli(cloreto de vinila) e o poli(metacrilato de metila), na polimerização do estireno com o objetivo de reaproveitar materiais descartados.

Um estudo de balanço populacional para explicar de forma mais aprofundada os motivos que levam a partícula formada na polimerização com incorporação serem maiores e com uma distribuição mais larga, também é de grande importância. Como se sabe, a distribuição de tamanho de partícula é muito importante no meio industrial.

As propriedades das partículas em suspensão são muito pouco estudadas no meio acadêmico. O aprofundamento dessas propriedades e o estudo de outras propriedades são de grande importância no desenvolvimento de modelos de balanço populacional.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM, Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo, 2002
- ACHILIAS, D. S., KIPARASSIDES, C., “Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions”. *Macromolecules*, v. 25, pp. 3739-3750, 1992.
- ACHILIAS, D. S., “Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer”. *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 2564-2575, 2007.
- ACHILIAS, D. S., ANTONAKOU, E., ROUPAKIAS, C., *et al.*, Recycling of Polyolefins from Plastic Wastes. *Global NEST Journal*, v. 10, pp. 114-122, 2008.
- ALVAREZ, J., ALVAREZ, J. J., HERNANDEZ, M., “A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors”. *Chemical Engineering Science*, v. 49, pp. 99-113, 1994.
- ASTEASUAIN, M., SOARES, M., LENZI, M. K., CUNNINGHAM, M., *et al.*, Living Free Radical Polymerization in Tubular Reactors. I. Modeling of the Complete Molecular Weight Distribution Using Probability Generation Functions. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, pp. 622-634, 2007.
- BAE, W. J., JO, W. H., PARK, Y. H., “Preparation of polystyrene/polyaniline blends by in situ polymerization technique and their morphology and electrical property”, *Synthetic Metals*, v.132, pp. 239-244, 2003.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*. 1 ed. New York, Marcel Dekker, 2000.
- BRETAS, R. E. S., ÁVILA, M. A. D., *Reologia de Polímeros Fundidos*. 2 ed. São Carlos, EdUFSCar, 2005.
- BRUNDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., BLOCH, D., *Polymer Handbook*. 4 ed. New York, New Technical Books, 1999.
- CASIS, N., ESTENOZ, D., GUGLIOTTA, L., OLIVA, H. MEIRA, G. “Heterogeneous Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene: Calculation of the Macromolecular Structure”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, pp. 3023-3039, 2006.

- CAVALCANTI, M. J. R., PINTO, J. C., "Modeling and Optimization of Suspensions SAN Polymerization Reactors". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, pp. 1683-1701, 1997.
- CHEMINFO, (Chemical Profile Created by CCOHS) disponível em: <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/styrene/cie43.htm>, acessado em: 05 de dezembro de 2008.
- CHEN, C. C., "A continuous bulk polymerization process for crystal polystyrene". *Polymer-Plastic Technology Engineering*, v. 33, pp. 55-81, 1994.
- CHIU, W. Y., GREGORY, M. C., SOONG, D. S., "A computer model for the gel effect in free-radical". *Macromolecules*, v. 16, pp. 348-357, 1983.
- DEFAY, R., PRIGOGINE, I., *Surface Tension and Adsorption*. 1ª ed., Longmans: London, 1966.
- FONTOURA, J. M. R., SANTOS, A. F., SILVA, F. M., LENZI, M. K.; LIMA, E. L., PINTO, J. C.; Monitoring and Control of Styrene Solution Polymerization Using NIR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, pp. 1273-1289, 2003.
- HASHIM, S., BROOKS, B. W., "Drop Mixing in Suspension Polymerization". *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 3703-3714, 2002.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W., "Characteristic interval in suspension polymerization reactors: An experimental and modeling study", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 5574-5589, 2005.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., YIANNESKIS, M., BROOKS, B. W., "In Situ Mass-Suspension Polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 4412-4417, 2008.
- KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 1. Modeling and Simulation". *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp.1822-1830,1993a.
- KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors". *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp.1831-1838,1993b.

- KATOULAS, C., KIPARISSIDES, C., "A Generalized Population Balance Model for the Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 332-346, 2006.
- KIPARISSIDES, C., "Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective". *Journal of Process Control*, v. 16, pp. 205-224, 2006.
- KIRAN, N., EKINCI, E., SNAPE, C. E., "Recycling of Plastic Wastes via Pyrolysis". *Resources, Conservation and Recycling*, v. 29, pp. 273-283, 2000.
- KONNO, M., Arai, K., Saito, S., "The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 15, pp. 131-135, 1982.
- KOSHY, A., KUMAR, R., GANDHI, K. S., Breakage of Viscoelastic Drops in Turbulent Stirred Dispersion. *Chemical Engineering Science*, v. 43, pp. 649-654, 1988.
- KRÜSS K100, Manual Instruction, Hamburg, 2001-2005.
- KRÜSS DSA100, User Manual, Hamburg, 2004.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRREL, M. V., "Mathematical Modeling of Polymerization Kinetics". In: *Polymer Reactor Engineering*, C. McGreavy, Ed.; VCH Publishers, New York; pp. 87-124, 1994.
- LAZRAK, N; BOLAY, N. LE.; RICARD, A., "Droplet Stabilization in High Holdup Fraction Suspension Polymerization Reactors"; *European Polymer Journal*, v. 34, pp. 1637-1647, 1997.
- LEMOES, L., NELE, M., MELO, P. A., PINTO, J. C., Modeling of Bone Cement Production, *Macromolecular Symposium*, v. 243, pp. 13-23, 2006.
- LENZI, M. K., *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão*. Dissertação* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- LIU, Z., BROOKS, B. W., "Inverse dispersion polymerisation of acrylic acid initiated by a water-soluble redox pair: the role of drop mixing", *Polymer*, v. 40, pp. 2181-2188, 1999.
- LOURENÇO, E., FELISBERTI, M. I., "Thermal and mechanical properties of *in situ* polymerized PS/EPDM blends". *European Polymer Journal*, v. 42, pp. 2632-2645, 2006.

- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., *Caracterização de Polímeros*. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers, 2001.
- LUZURIAGA, S., KOVÁROVÁ, J., FORTELYNY, I., “Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 1226-1232, 2006.
- MACHADO, F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., “Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 166-179, 2007.
- MAGGIORIS, D.; G., A., Alexopoulos, A. H., Chatzi, E. G., Kiparassides, C., “Prediction of Particle size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: Effect of Turbulence Nonhomogeneity”. *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 4611-4627, 2000.
- MANCINI, S. D., ZANIN, M., “Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, pp. 34-40, 2002.
- MANO, E. B., MENDES, L. C., *Introdução a Polímeros*, 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1999.
- MANUAL INSTRUCTION LS 13 320, Miami, 2003.
- MAYOUX, C., DANDURAND, J., RICARD, A.; LACABANNE, C., “Inverse Suspension Polymerization of Sodium Acrylate: Synthesis and Characterization”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, pp. 2621-2630, 2000.
- MILLER-CHOU, B. A., KOENIG, J. L., A Review of Polymer Dissolution. *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 1223–1270, 2003.
- NORRISH, R. G. W., SMITH, R. R., “Catalysed Polymerization of Methyl Methacrylate in the Liquid Phase”. *Nature*, v. 150, pp. 336-337, 1942.
- ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, 4 ed. New Jersey, John Wiley and Sons Inc., 2004.
- OLIVEIRA, A. T. M., BISCAIA, E. C., PINTO, J. C., “Optimization of Batch Solution Polymerizations: Simulation Studies Using an Inhibitor and a Chain-Transfer Agent”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, pp. 1137-1152, 1998.
- O’NEIL, G. A., WISNUDEL, M. B., TORKELESON, J. M., “A Critical Experimental Examination of the Gel Effect in Free Radical Polymerization: Do Entanglements Cause Autoacceleration?” *Macromolecules*, v. 29, pp. 7477-7490, 1996.

- O'NEIL, G. A., WISNUDEL, M. B., TORKELSON, J. M., "An Evaluation of Free Volume Approaches to Describe the Gel Effect in Free Radical Polymerization". *Macromolecules*, v. 31, pp. 4537-4545, 1998
- O'SHAUGHNESSY, B., "Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 1. Conversion". *Macromolecules*, v. 27, pp. 5067-5078, 1994a.
- O'SHAUGHNESSY, B., "Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 2. Molecular Weight Distributions". *Macromolecules*, v. 27, pp. 5079-5085, 1994b.
- PEIXOTO, L. S., *Produção de Partículas Esféricas de PVA/PVAc com Morfologia casca-Núcleo para uso em Embolização Vascular*. Dissertação* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- PLASTIVIDA, Reciclagem Mecânica. Disponível em: http://www.plastivida.org.br/reciclagem/rec_mecanica.htm Acesso em: 22 de nov. 2008, 18:37:21.
- PINTO, J.C., Carta ao Editor, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. E12-E14, 2007.
- PIVA, A. M., WIEBECK, H., *Reciclagem do Plástico*, Artliber Editora, 2004.
- RABELLO, M., *Aditivação de Polímeros*. 1 ed. São Paulo, Artliber, 2007.
- RAY, W. H., "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactor". *Journal of Macromolecular Science - Review in Macromolecular Chemistry*, C08(1), pp. 1-56, 1972.
- REBELLO, A. N., *Influência da degradação na reciclagem de plásticos estirênicos pós-consumidos*. Dissertação* de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- RODRIGUEZ, F.; COHEN, C.; OBER, C.; ARCHER, L.; *Principle of Polymer Systems*. 5 ed. New York, Taylor & Francis, 2003.
- SALIM, V. M. M., BORGES, C. P., ALVES, T. L. M., FERRAZ, H. C., *Fenômenos Interfaciais*. Escola Piloto, 2005.
- SANTOS, J. G. F. Jr., PEIXOTO, L.S., NELE, M., MELO, P. A., PINTO, J. C., Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement. *Macromolecules Symposium*, v. 243, n. 1, pp. 1-12, 2006.
- SCHLISCHTING, R., *Influência da Adição de Poliestireno Expandido no Processo de Polimerização do Estireno em Suspensão*. Dissertação* de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2003.

- SHAW, D. J.; *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4^a ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992.
- SIGMA 70, *Instruction Manual*. KSV Instrument, 2001
- SILVA, F. M., *Modelagem e Controle da Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão*. Dissertação* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- SLOW, K. S., PATTERSON, D., "Surface Thermodynamics of Polymer Solutions". *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, pp. 356-365, 1973.
- SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A., "A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros". *Química Nova*, v. 28, pp. 65-72, 2005
- SUBRAMANIAN, P. M., "Plastics Recycling and Waste Management in the US". *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, pp. 253-263, 2000.
- TSOUKAS, A., TIRREL, M., STEPHANOPOULOS, G., Multiobjective Dynamic Optimization of Semibatch Co-Polymerization Reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 37, pp. 1785-1795, 1982.
- VILAPLANA, F., RIBES-GREUS, A., KARLSSON, S., "Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation". *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 2163-2170, 2006.
- VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WORD, P. E., "Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of n-Pentane. An Evaluation of Monofunctional and Bifunctional Initiation". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 327-343, 1993.
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., "An Update Review on Suspension Polymerization. *Industrial Engineering Chemistry Resource*, v. 36, pp. 939-965, 1997.
- WANG, G. J., LI, M., CHEN, X. F., "Inverse Suspension Polymerization of Sodium Acrylate". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, pp. 789-794, 1997.
- XU, X. L.; ZHANG, Z. C.; FEI, B.; GE, X. W.; Zhang, M.W., "Inverse suspension polymerization of sodium acrylate". *Acta Polymerica Sínica*. v. 2, pp. 134-138, 1998.
- YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W.H., "Suspension Polymerization". *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*. v. C31, pp. 215-299, 1991.

APÊNDICE A

TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

A.1 OBJETIVO

Neste apêndice serão descritas, de modo resumido, as equações da termodinâmica para soluções poliméricas relacionados aos termos investigados nessa dissertação.

A.2 Entropia

A variação de entropia para soluções de moléculas pequenas pode ser calculada com base na termodinâmica tradicional, que utiliza frações molares. Como em uma solução polimérica a diferença de tamanho das cadeias é muito grande, fazendo com que a fração molar do polímero seja sempre pequena, Flory desenvolveu uma equação para calcular a variação de entropia de soluções poliméricas (RODRIGUEZ *et al.*, 2003).

$$\Delta S = -R(N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2), \quad (\text{A.2.1})$$

onde, N é o número de mols e v é a fração volumétrica.

A.3 Entalpia

Para soluções de polímeros, assim como para soluções simples, o calor de mistura resulta das interações existentes entre as moléculas de soluto e de solvente. A cadeia polimérica pode ser analisada como várias unidades métricas repetidas. Admitindo que o número de contatos é proporcional ao produto da fração volumétrica do solvente pelo número de unidades repetidas (x) e pelo número de contatos efetivos

(Z) por segmento, a mudança de entalpia produzida pela mistura de N_2 mols de polímero e N_1 mols de solvente pode ser dada por:

$$\Delta H = \Delta H_c N_2 Z x v_1. \quad (\text{A.2.2})$$

Substituindo a relação da fração volumétrica com o número de mols, descrita na Equação (A.2.3), na Equação (A.2.2) obtém-se a Equação (A.2.4).

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{N_1}{N_2 x}, \quad (\text{A.2.3})$$

$$\Delta H = \Delta H_c N_1 Z v_2. \quad (\text{A.2.4})$$

Substituindo $Z \Delta H_c$, ou seja, o número de contatos efetivos e a variação de energia para cada contato, por χRT , onde χ é o parâmetro de interação. A Equação (A.2.4) fica na forma:

$$\Delta H = RT \chi N_1 v_2 \quad (\text{A.2.5})$$

e

$$\chi = \beta + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (\text{A.2.6})$$

onde β é um parâmetro entrópico que, normalmente, tem um valor igual a 0.35 ± 0.1 .

A.4 Energia Livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs da solução polimérica pode ser calculada de acordo com a expressão: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Substituindo as Equações (A.2.1) e (A.2.5) na equação de Gibbs, obtém-se:

$$\Delta G = RT(\chi_H N_1 v_2 + N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2). \quad (\text{A.2.7})$$

A equação de Gibbs é mais útil em termos de potencial químico do solvente e do polímero em solução. A equação do potencial químico é obtida pela diferenciação da Equação (A.2.7) em relação ao número de mols, resultando em:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)v_2 + \chi v_2^2 \right], \quad (\text{A.2.8})$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \left[\ln(v_2) - (r-1)v_1 + r\chi v_1^2 \right]. \quad (\text{A.2.9})$$

APÊNDICE B

CARACTERIZAÇÃO DO HIPS

B.1 OBJETIVO

Neste apêndice, é apresentada a caracterização do polímero reciclado (copo descartável) que foi utilizado nas reações com incorporação.

B.2 Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN é uma importante ferramenta na determinação estrutural dos polímeros. Suas análises possuem diversas aplicações na área de polímeros, podendo-se destacar a análise das isomerias cis e trans do polibutadieno, a taticidade dos polímeros vinílicos e a análise de copolímeros.

O polímero descartável incorporado nas reações de polimerização é composto por poliestireno de alto impacto (HIPS). Esse material apresenta uma pequena fração de polibutadieno, que lhe atribui maior resistência mecânica ao poliestireno. Através do uso da técnica de RMN foi possível confirmar a presença desse composto. O espectro de RMN é apresentado no anexo 1.

O espectro de C^{13} do poliestireno inclui as ressonâncias dos carbonos que compõem o esqueleto da cadeia, na faixa de 40 e 45ppm, e os que compõem os anéis aromáticos, na faixa de 125 e 145ppm. O espectro do polibutadieno com conformação cis é caracterizado pelas ressonâncias em 130ppm, dos carbonos com dupla ligação, e 28ppm, dos carbonos adjacentes aos carbonos com dupla ligação (BRANDOLINI *et al.*, 2000).

B.3 Cromatografia por Permeação em Gel

Uma breve descrição sobre a técnica de GPC foi apresentada na Seção 3.5.2. A determinação da massa molar média do polímero incorporado é muito importante nesse processo, caso pretenda-se controlar a massa molar média final e a distribuição de massa molar. O anexo 2 apresenta o cromatograma do polímero descartado que foi empregado nas reações com incorporação.

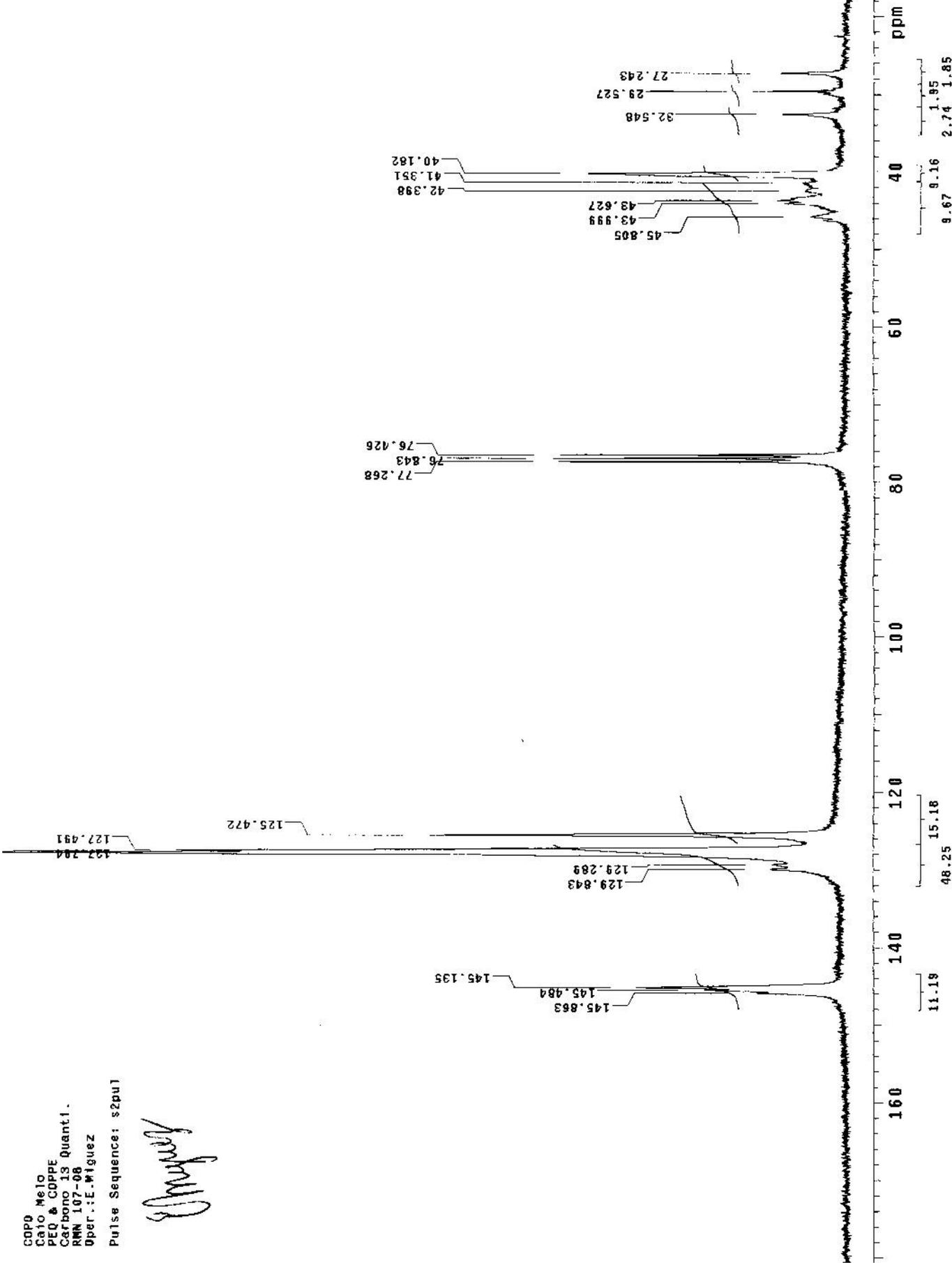
Anexo I

RMN do poliestireno incorporado.

CPOU
 Cato, Melo
 PEQ & COPPE
 Carbono 13 Quanti.
 RMN 107-08
 Oper.: E. Miguez

Pulse Sequence: s2pu1

Amey



<p> PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 90.0 degrees Acq. time 1.747 sec Width 18761.7 Hz 3200 repetitions </p>	<p> OBSERVE C13, 75.4508451 DECOUPLE H1, 300.0642604 Power 43 dB on during acquisition off during delay WALTZ-16 modulated </p>	<p> DATA PROCESSING Line broadening 2.0 Hz FF size 65536 Total time 2.4 hours </p>	<p> CPOU Cato Melo PEQ & COPPE Carbono 13 Quanti. RMN 107-08 Oper.: E. Miguez 01/18/88 15:58:54 </p>
--	--	---	--

Anexo II

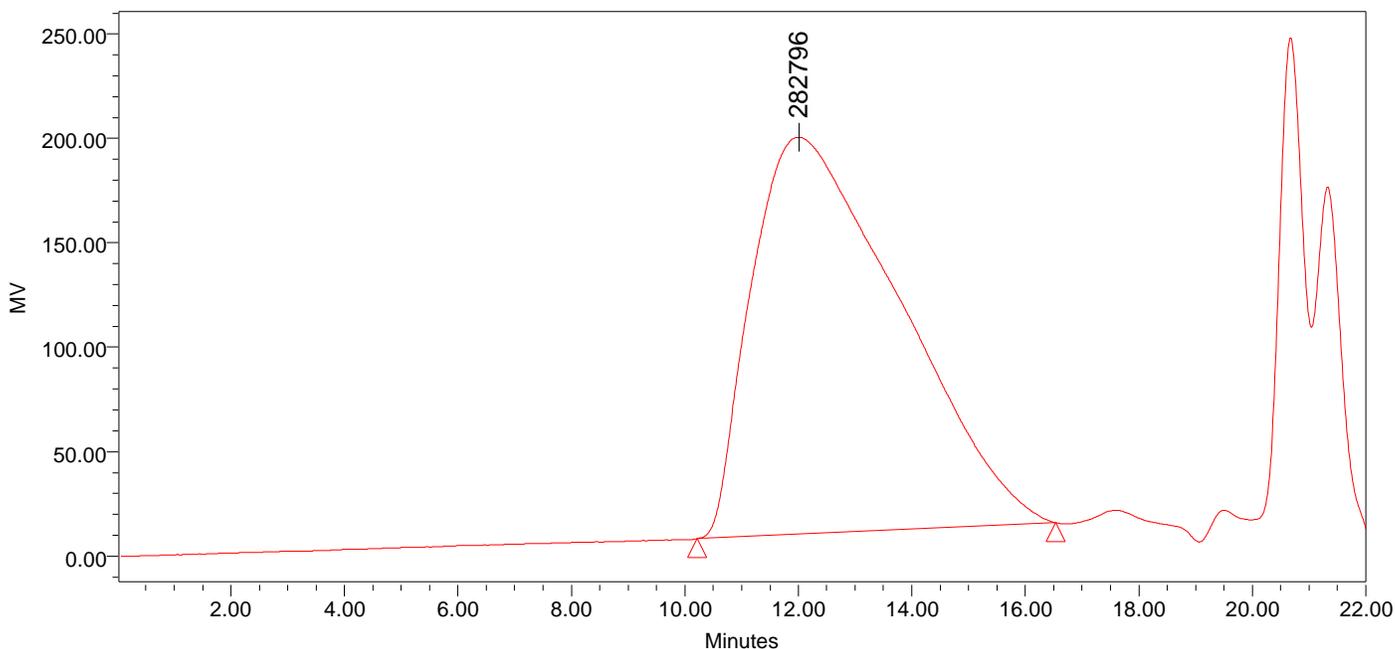
GPC do poliestireno incorporado.



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	HIPS(Caio)	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	7/15/08 6:58:17 PM
Vial:	1	Acq. Method Set:	IR sozinho dalva
Injection #:	3	Date Processed:	7/15/08 7:30:21 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Processing Method:	Calib_14_06_2008_THF
Run Time:	22.0 Minutes	Channel Name:	410
Sample Set Name:		Proc. Chnl. Descr.:	

Auto-Scaled Chromatogram

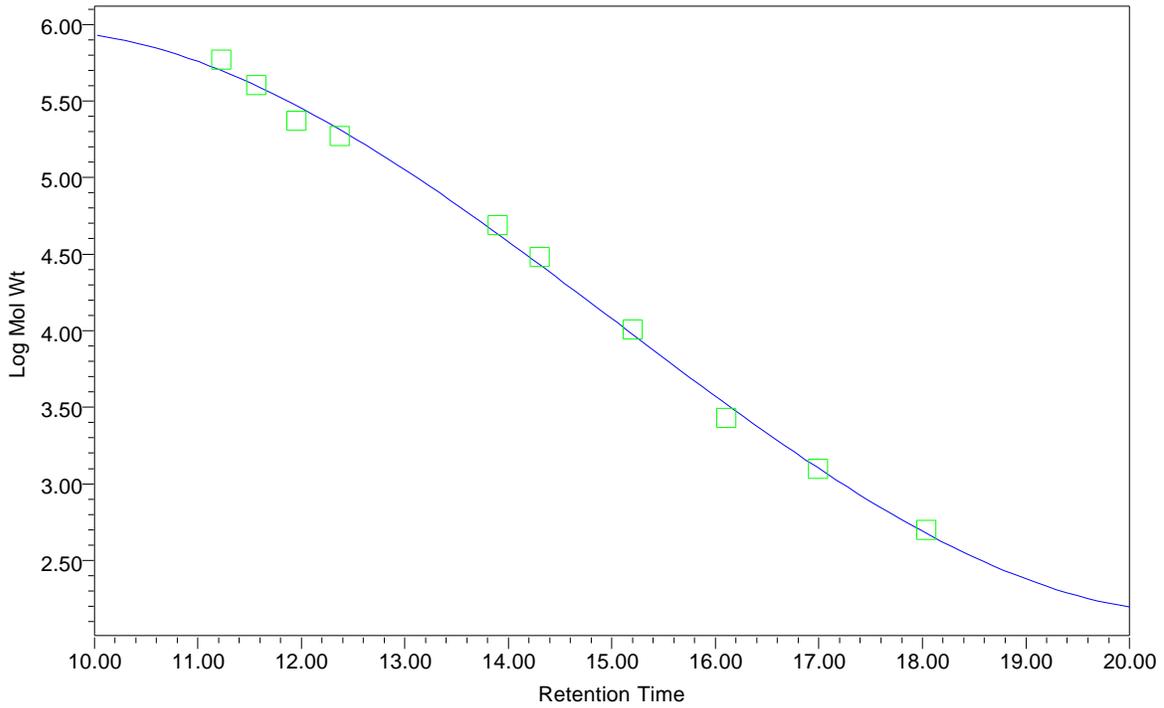


GPC Results

	Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1		54865	212542	282796	355878	437891		3.873928		



GPC Calibration Plot



GPC Calibration Table

	Mol Wt (Daltons)	RT (min)	Calculated Weight (Daltons)	% Residual
1	1250	16.990	1271	-1.627
2	500	18.040	474	5.429
3	591000	11.227	501001	17.964
4	402000	11.569	397712	1.078
5	235800	11.949	296762	-20.542
6	186000	12.369	206763	-10.042
7	49000	13.899	42750	14.619
8	30256	14.305	26884	12.544
9	10200	15.202	9429	8.178
10	2698	16.103	3328	-18.930