



COPPE/UFRJ

INCORPORAÇÃO *IN-SITU* DE CARGAS POLIMÉRICAS NA
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Carlos Alberto Castor Júnior

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.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Março de 2010

INCORPORAÇÃO *IN-SITU* DE CARGAS POLIMÉRICAS NA
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Carlos Alberto Castor Júnior

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

Examinada por:

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

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2010

Castor Júnior, Carlos Alberto

Incorporação *in-situ* de Cargas Poliméricas na Polimerização em Suspensão/Carlos Alberto Castor Júnior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVI, 147 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 134 – 147.

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

*À minha mãe, pelo dom da vida
e pelo amparo ao longo de toda a
minha vida. À minha linda
namorada, Mariana, pelo apoio e
paciência durante grande parte
da minha vida acadêmica.
Ao meu pai (in memoriam).*

Agradecimentos

Ao meu orientador, José Carlos Pinto, agradeço a oportunidade de orientação e apoio proporcionados durante o período de minha dissertação. Ao professor José Carlos Pinto, agradeço ao aprendizado nos assuntos técnicos e científicos referentes ao meu mestrado. Ao meu amigo Zé Carlos, pelos conselhos e agradáveis conversas que se dividiram entre um gole de cerveja e papos sobre futebol.

Agradeço a minha namorada, noiva e futura esposa, Mariana, pela incrível paciência obtida durante meus estudos, pelos incentivos, forças e um grande amor para comigo, obrigado.

A minha mãe, meu irmão e irmã, muito obrigado. Agradeço a minha mãe pela grande confiança, apoio e luta pelo meus estudos dados durante toda a minha vida, sem você, eu não estaria aqui.

Agradeço ao Caio, meu amigo e companheiro de laboratório, que me deu os primeiros passos no trabalho experimental executado e pelo companheirismo apresentado durante o meu trabalho. Agradeço aos amigos tricolores Matheus e Marco pela amizade proporcionada e ajuda às tarefas executadas no laboratório.

Agradeço aos meus companheiros que estão comigo desde a graduação, e agora terminando o mestrado, Jader e outros. Além do companheiro e amigo Ricardo Carvalho Rodrigues, por sempre acreditar em mim.

Agradeço ao professor Márcio Nele por oferecer os equipamentos necessários para caracterização das minhas amostras e também pelos conselhos durante a dissertação deste trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Modelagem e Simulação de Controle de Processos (LMSCP) pelo aprendizado durante a minha dissertação.

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

INCORPORAÇÃO *IN-SITU* DE CARGAS POLIMÉRICAS NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Carlos Alberto Castor Júnior

Março/2010

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

A incorporação de materiais a outros é de extrema importância em diversas aplicações industriais. Particularmente, nos processos de polimerização em suspensão, são encontrados vários trabalhos que relatam a incorporação de diferentes aditivos aos polímeros, com a intenção de proporcionar modificações nas propriedades finais das resinas. Nesta dissertação, estudou-se a incorporação *in-situ* de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(acetato de vinila) (PVAc) na polimerização em suspensão do estireno, com o objetivo de criar novas oportunidades para reciclagem de materiais poliméricos.

Avaliaram-se os efeitos causados pela incorporação de polímeros sobre o comportamento cinético, a distribuição de tamanhos de partícula (DTP) e algumas caracterizações do produto formado. No geral, a conversão de estireno não alterou-se significativamente pela carga polimérica, exceto em elevadas concentrações de PVAc. As massas molares apresentaram diversos comportamentos, conforme o tipo de polímero incorporado ao meio, devido ao efeito gel. Apesar das soluções com diferentes polímeros e concentrações apresentarem grande diferenças na viscosidade, não verificou-se mudança significativa nos perfis de conversão das reações. A incorporação de polímero produziu alterações na morfologia da superfície das partículas poliméricas, conforme as técnicas de caracterização.

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

IN-SITU INCORPORATION IN SYSTEMS OF SUSPENSION
POLYMERIZATION

Carlos Alberto Castor Júnior

March/2010

Advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The incorporation of other materials is of extreme importance in many industrial applications. Highlighting the process of suspension polymerization, and found several studies in the literature reporting the incorporation of various additives, with the intent to provide changes in the properties of polymers. In this dissertation, it was studied the in-situ incorporation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(vinyl acetate) (PVAc) in suspension polymerization of styrene with the objective of recycle polymeric materials.

It was evaluated the effects caused by incorporation into the reaction kinetics, particle size of distribution (PSD) and characterization of the product formed. Overall, the final conversion was not deeply affected, except for high concentrations of PVAc and the molecular weights had different behaviors depending on the type of polymer incorporated, due to the gel. Despite the solutions with different polymers and concentrações make large differences in viscosity, there was no significant change in the profiles of conversion reactions. The incorporation of polymer led to changes in the surface of polymer particles, according to the characterization techniques.

A mathematical model was developed to simulate the evolution of the average diameter of polymer particles and was used to analyze the sensitivity of PSD to variations in the initial viscosity of the solution. It was found that modeling is not able to describe the influence of polymer charge exerts on the evolution of PSD.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvi
1 Introdução	1
1.1 Motivação	7
1.2 Objetivo	8
1.3 Organização da dissertação	9
2 Revisão Bibliográfica	11
2.1 Objetivos	11
2.2 Processos de Reciclagem de Polímeros	11
2.2.1 Reciclagem Primária	11
2.2.2 Reciclagem Secundária	12
2.2.3 Reciclagem Terciária	13
2.2.4 Reciclagem Quaternária	14
2.3 Polimerização em Suspensão	15
2.3.1 Cinética da Polimerização em Suspensão	19
2.3.2 Fenômenos de Mistura e Evolução do Tamanho Médio de Partícula	25
2.3.3 Estudos de Modelagem para DTP nos Sistemas de Polimerização em Suspensão	31
2.3.4 Estudos de Incorporação <i>in-situ</i>	38
2.3.5 Comentários Finais	43
3 Modelagem Matemática	44

3.1	Modelagem Cinética	44
3.1.1	Balanco de Massa dos Componentes	46
3.2	Modelagem da Distribuição do Tamanho de Partícula	55
3.2.1	Equações Constitutivas	55
3.2.2	Turbulência	60
3.2.3	Taxa de Quebra	62
3.2.4	Taxa de Coalescência	65
3.2.5	Metodologia Numérica	67
3.3	Validação do Modelo	68
3.3.1	Consistência Numérica	69
3.3.2	Validação	71
3.4	Comentários Finais	77
4	Materiais e Metodologia Experimental	78
4.1	Objetivos	78
4.2	Reagentes	78
4.3	Materiais e Equipamentos	80
4.4	Unidade Experimental	81
4.5	Reações de Polimerização	83
4.6	Procedimentos Analíticos	84
4.6.1	Análise Térmica	84
4.6.2	Caracterização Estrutural	88
4.6.3	Propriedades Físicas	89
4.6.4	Análise do Tamanho Médio de Partícula e Distribuição de Tamanho	90
4.6.5	Análise Gravimétrica	92
4.6.6	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	93
5	Resultados Experimentais	95
5.1	Testes de solubilidade	95
5.1.1	Viscosidade e Tensão Interfacial	96
5.2	Reações de Polimerização com Incorporação <i>in-situ</i>	100
5.2.1	Estudo Cinético das Reações	101

5.2.2	Estudo da Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP) . . .	106
5.3	Caracterização do Produto	116
5.3.1	Infravermelho (FT-IR)	116
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	119
5.3.3	Calorimetria Diferencial por Varredura	121
5.3.4	Análise Termogravimétrica	124
6	Estudo de Sensibilidade do Modelo	127
7	Conclusões e Sugestões	131
7.1	Sugestões	132
	Referências Bibliográficas	134

Lista de Figuras

2.1	Exemplo ilustrativo de uma unidade experimental para sistemas em polimerização em suspensão.	16
2.2	Esquema ilustrativo da dispersão das gotas sob ação cisalhante na presença de uma agente de suspensão, o PVA.	27
2.3	Representação esquemática de um reator não-homogêneo para implementação no modelo utilizado por MAGGIORIS <i>et al.</i> (2000).	36
2.4	Distribuição das massas molares dos polímeros. Figura adaptada de TEODORESCU <i>et al.</i> (2004).	41
3.1	Taxas de quebra e coalescência em função da concentração da velocidade de agitação.	70
3.2	Taxas de quebra e coalescência em função da concentração do agente surfactante.	70
3.3	Taxas de quebra e coalescência em função da conversão de monômero.	71
3.4	Dados experimentais do efeito da variação da taxa de rotação sobre o tamanho da partícula.	72
3.5	Dados experimentais do efeito da variação da massa de agente surfactante sobre o tamanho da partícula.	72
3.6	Evolução dinâmica experimental e simulada do diâmetros médio das partículas de EPS, com variação da velocidade de agitação.	73
3.7	Evolução dinâmica experimental e simulada do diâmetros médio das partículas de EPS com $N = 170$ rpm.	73
3.8	Distribuições medidas experimentalmente e simuladas da polimerização em suspensão de EPS.	74
3.9	Comparação entre os resultados simulados para D_{32}	74

3.10	Distribuições medidas experimentalmente e simuladas da polimerização em suspensão de EPS.	75
3.11	Evolução dinâmica experimental e simulada do diâmetros médio das partículas de EPS, variando a concentração de agente surfactante. . .	76
3.12	Comparação entre os resultados simulados para m_{as}	76
4.1	Ilustração da unidade experimental.	82
4.2	Figura ilustrativa de TGA, como exemplo de decomposição de um composto elastomérico (Figura adaptada de CHEREMISINOFF (1996)).	86
4.3	Exemplo geral de um termograma por DSC.	87
4.4	Figura ilustrativa de MEV. Partículas de PVAc produzidas com adição de 20% em massa de hexano (Figura obtida de PEIXOTO (2007)).	89
4.5	Fotografia do tensiometro K100 (<i>Krüess</i>) utilizado para as medidas de tensão interfacial.	91
4.6	Representação esquemática do reator utilizado nas reações de polimerização.	92
5.1	Viscosidade das soluções de PMMA em estireno em função da taxa de cisalhamento.	97
5.2	Viscosidade das soluções de PS em estireno em função da taxa de cisalhamento obtidas por MELO (2009).	98
5.3	Viscosidade das soluções de PVAc em estireno em função da taxa de cisalhamento.	99
5.4	Viscosidade de todas as soluções poliméricas, PMMA e PVAc em estireno, em função da taxa de cisalhamento.	99
5.5	Efeito de diferentes concentrações de PMMA nos perfis de conversão na produção de PMMA/PS.	101
5.6	Evolução das massas moleculares e conversão em função do tempo para 5 e 10% de PMMA em estireno.	102
5.7	Evolução das massas moleculares de $E1$, $E2$, $E3$ e $E4$ em função do tempo para os experimentos com incorporação de PMMA.	102
5.8	Evolução da distribuição de massa molar de PS.	103

5.9	Evolução da DMM das misturas de 1 e 5% de PMMA/PS.	104
5.10	Evolução da DMM para 10% de PMMA/PS.	104
5.11	Efeito de diferentes concentrações de PVAc nos perfis de conversão na produção de PVAc/PS.	105
5.12	Aglomerados das partículas obtidas através da reação de polimeriza- ção contendo 10% de PVAc em estireno.	106
5.13	Evolução das massas molares em função do tempo nas reações com PVAc.	106
5.14	Fotografias de partículas de PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão de <i>E1</i>	107
5.15	Fotografia ampliada de uma partícula de PS obtida no MO em $t = 180$ minutos da reação <i>E1</i>	107
5.16	Partículas de PS obtidas ao final da reação de polimerização em sus- pensão de estireno.	108
5.17	Fotografias de partículas de 1% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	109
5.18	Fotografias de partículas de 1% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	109
5.19	Fotografias de partículas de 5% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	109
5.20	Fotografias de partículas de 5% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	110
5.21	Fotografias de partículas de 10% de PMMA/PS obtidas no MO du- rante a reação de polimerização em suspensão.	110
5.22	Fotografias de partículas de 10% de PMMA/PS obtidas no MO du- rante a reação de polimerização em suspensão.	110
5.23	Evolução de D_{10} para as reações de polimerização de estireno para diferentes concentrações de PMMA.	111
5.24	Comparação da evolução da DTP das reações <i>E1</i> e <i>E2</i>	112
5.25	Comparação da evolução da DTP das reações <i>E3</i> e <i>E4</i>	112
5.26	Evolução de D_{10} para as reações de polimerização de estireno para diferentes concentrações de PVAc.	113

5.27	Fotografias de partículas de 1% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	114
5.28	Fotografias de partículas de 1% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	114
5.29	Fotografias de partículas de 5% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	114
5.30	Fotografias de partículas de 5% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.	115
5.31	Micrografias de amostras de partículas de PS e PVAc/PS durante reações de polimerização em suspensão.	115
5.32	Comparação da evolução da DTP das reações E3 e E6.	116
5.33	Sobreposição dos espectros de infravermelho para as partículas de PS e PMMA puros e para as misturas em diferentes composições na região de 400 a 4000 cm^{-1}	117
5.34	Sobreposição dos espectros de infravermelho para as partículas de PS e PVAc puros e para as misturas em diferentes composições na região de 400 a 4000 cm^{-1}	119
5.35	Micrografias obtidas por MEV das partículas de PS e 10% de PMMA/PS.	120
5.36	Micrografias obtidas por MEV das partículas de 10% de PMMA/PS e 10% de PVAc/PS.	120
5.37	Micrografias obtidas por MEV das partículas de PS e 10% de PVAc/PS.	121
5.38	Valores da T_g dos polímeros PS e PMMA puros.	122
5.39	Valores da T_g das misturas de PMMA/PS, além dos homopolímeros.	122
5.40	Valores da T_g dos polímeros PS e PVAc puros.	123
5.41	Valores da T_g das misturas de PVAc/PS, além dos homopolímeros.	123
5.42	Curvas termogravimétricas do homopolímeros PS, PMMA e PVAc.	125
5.43	Curvas termogravimétricas das misturas de PMMA/PS e PVAc/PS.	125
5.44	Curvas termogravimétricas comparativas das misturas obtidas através das reações de polimerização com incorporação <i>in-situ</i> em suspensão.	126
6.1	Efeito das perturbações sobre a viscosidade do sistema.	128

6.2	Efeito da viscosidade sobre a cinética da reação de polimerização em suspensão.	128
6.3	Evolução dos dados experimentais e simulados obtidos no trabalho de MELO (2009).	129
6.4	Evolução de D_{32} de acordo com o aumento da viscosidade inicial. . .	129

Lista de Tabelas

1.1	Histórico dos vencedores do Prêmio Nobel de química que trabalharam no campo dos materiais poliméricos.	3
3.1	Parâmetros e propriedades requeridas para o modelo cinético (T em K).	54
3.2	Parâmetros utilizados para o cálculo da viscosidade intrínseca.	57
3.3	Parâmetros e propriedades requeridas para a tensão interfacial da solução polimérica e solução aquosa.	59
3.4	Parâmetros requeridos nas equações das taxas de quebra e coalescência.	68
3.5	Condições experimentais industriais.	71
4.1	Receita padrão para a produção de PS.	83
4.2	Classificação das principais técnicas de análise térmica de acordo com a propriedade medida.	86
4.3	Valores das variáveis geométricas do reator.	92
5.1	Massas molares dos polímeros utilizados durante as incorporações <i>in-situ</i>	96
5.2	Tensão interfacial de diferentes concentrações poliméricas mantendo-se fixa a solução aquosa de 5,5 g/L de PVA a 80°C.	100
5.3	Incorporação de polímeros nas reações de polimerização em suspensão de estireno.	100
5.4	Massas molares dos polímeros obtidos durante as incorporações <i>in-situ</i>	105
5.5	Valores das T'_g s obtidas por intermédio da análise de DSC dos produtos poliméricos.	124

Capítulo 1

Introdução

Tradicionalmente, a expressão “*polímeros*” é utilizada para descrever macromoléculas formadas através das ligações entre diversas moléculas menores (monômeros). Essas moléculas formam as unidades químicas fundamentais, ou meros, que se repetem ao longo da estrutura polimérica através de ligações covalentes (ODIAN, 2004). Um polímero pode ser formado por centenas, milhares ou até dezenas de milhares de unidades méricas. Conseqüentemente, a massa molecular pode ser bastante elevada, de 10^3 a 10^6 *g/gmol*, aproximadamente. Os polímeros podem ter origem natural, tais como a borracha e os polissacarídeos (biopolímeros), ou de origem sintética, tais como o poli(estireno) (*PS*), o poli(metacrilato de metila) (*PMMA*) e o poli(propileno) (*PP*).

Os polímeros podem ser classificados quanto a resposta do material ao calor, consistindo de duas classes: os termoplásticos e os termorrígidos (KUMAR e GUPTA, 2003). Os termoplásticos, ou simplesmente plásticos, são materiais que podem ser amolecidos, o que permite a deformação desses a partir da aplicação de pressão ou calor e, quando resfriados, retomam a rigidez inicial. Como exemplos, o poli(carbonato) (*PC*), alguns tipos de poli(uretanos) (*PU*) e o *PS*. Os termorrígidos, também conhecidos como termofixos, são materiais que, sob efeito do calor, amolecem no máximo uma vez, sofrendo o processo de cura (transformação química irreversível), que torna o material definitivamente rígido. Como exemplos, podem ser citados a resina fenólica e a resina epóxi. Outros tipos de classificação de materiais poliméricos podem ser encontrados em AZAPAGIC *et al.* (2003).

Ao longo do século 19 e início do século 20, importantes descobertas no campo

da ciência de polímeros tiveram destaque. Algumas das descobertas mais relevantes, foram (SCHEIRS e PRIDDY, 2003):

- Em 1839, *Charles Goodyear* (E.U.A.) descobriu a vulcanização, processo que consiste na adição de enxofre à borracha natural, de modo a torná-la mais forte e resistente. Este processo viabilizou o seu uso como importante material de engenharia;
- Em 1858, os químicos *Friedrich Kekulé* e *Archibald Couper* demonstraram que as moléculas orgânicas são constituídas de átomos de carbono combinados quimicamente em diferentes formatos;
- Em 1910, *Ostromislensky*, na Rússia, patenteou um processo de polimerização do cloreto de vinila, obtendo o poli(cloreto de vinila) (*PVC*). Contudo, a decomposição do polímero durante o processo inviabilizava o seu desenvolvimento comercial.
- A década de 1920 marcou o início de uma "era de ouro" nas descobertas sobre síntese de polímeros. Alguns produtos desenvolvidos são: o *PVC* (produção comercial), o *PMMA* e o *PP*. E no final da década, surgiu o *PS*, desenvolvido pela *BASF/I.G. Farben* (Alemanha).
- O Poli(tereftalato de etileno) (*PET*) foi descoberto em 1941 pelos químicos *Rex Whinfield* e *James Dickson*.

Pode-se ainda citar alguns cientistas que trabalharam no campo genérico dos materiais poliméricos e foram vencedores do prêmio Nobel, conforme mostrado na Tabela 1.1.

Dentre as principais classes de materiais plásticos sintetizados pelo homem, o *PS* tornou-se um dos polímeros mais empregados no mundo, atrás somente do *PVC* e das poliolefinas (SCHEIRS e PRIDDY, 2003). Desde a sua introdução comercial em 1930 até os dias atuais, a tecnologia de produção do *PS* foi objeto de inúmeras melhorias. Particularmente importante foi o desenvolvimento de processo de copolimerização de estireno com comonômeros polares (como acrilonitrila, (meta) acrilatos ou anidrido maleico), a modificação do *PS* com diferentes borrachas, o desenvolvimento dos copolímeros em bloco de estireno-butadieno e a preparação de misturas com outros

Tabela 1.1: Histórico dos vencedores do Prêmio Nobel de química que trabalharam no campo dos materiais poliméricos.

Ano	Assunto	Pesquisador
1953	Conceito de macromoléculas	Hermann Staudinger
1963	Métodos inéditos de polimerização	Ziegler e Natta
1974	Físico-química de polímeros	Paul John Flory
1984	Síntese da bradicinina (biopolímero)	Bruce Merrifield
1991	Físico-química de polímeros	Pierre-Gilles de Gennes
1995	Fulerenos	Robert F. Curl Jr. e H. K. Richard
2000	Polímeros Condutores	Alan J. Heeger

polímeros, tais como poli(éter de fenileno) (*PPE*) ou poliolefinas (WANG *et al.* (1996); SNUPÁREK *et al.* (2005); ALBU *et al.* (1999)).

O *PS* é um tipo de resina termoplástica com boas propriedades de processamento (por moldagem a quente), apresenta boa resistência ao impacto e baixo custo (SPINACÉ e PAOLI (2005)). Considerado como *commodity*¹, o *PS* é utilizado em muitas aplicações, tais como a fabricação de embalagens de alimentos, de eletrodomésticos, de produtos eletrônicos, de brinquedos, de utensílios domésticos e de peças de mobiliário (SCHEIRS e PRIDDY, 2003).

Assim como o *PS*, o *PMMA* também é um material termoplástico, frequentemente utilizado como substituto do vidro e do *PC*. Muitas vezes, o *PMMA* é preferido devido às suas propriedades mecânicas moderadas, fácil manuseio e transformação, alto brilho, boas propriedades térmicas, baixo custo e comportamento rígido quando pressionado, especialmente sobre força de impacto. Além disso, o *PMMA* apresenta excelentes propriedades ópticas e mecânicas, aliadas a sua excelente biocompatibilidade. Tais características o tornam o principal polímero a ser

¹Termo originado da língua inglesa que se refere a qualquer tipo de mercadoria primária não manufaturada, ou parcialmente manufaturada com grande uso na cadeia industrial (SANDRONI (1999)), “Por serem as commodities produtos de grande importância no comércio internacional, seus preços acabam sendo definidos pelas cotações dos principais mercados.(...) A grande maioria dos negócios é realizada a termo, isto é, acerta-se o preço para pagamento e entrada da mercadoria em data futura.”

utilizado na fabricação de cimento ósseo em aplicações médicas e dentárias, para preenchimento ou fixação de próteses (SANTOS JR., 2007).

Cerca de 20% de toda produção de plásticos é destinado às misturas poliméricas e um aumento de 10% nos últimos anos indica que, em um futuro próximo, a maior parte dos produtos será fabricada a partir de misturas de dois ou mais componentes (MOTHE e AZEVEDO, 2002).

A mistura de polímeros é uma rota economicamente viável para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos já existentes. A técnica de mistura de polímeros é denominada como blenda. Cujas técnicas são, por definição, um processo que produz materiais poliméricos originários de dois ou mais polímeros com características constitucionais ou configuracionais diferentes, misturados fisicamente e que possuem baixo grau de ligação química entre si (MANO e MENDES, 2001). Esse método apresenta diversas vantagens, dentre as quais é fornecer materiais com um conjunto completo de propriedades desejadas ao menor preço; estender o desempenho das resinas de engenharia; melhorar as propriedades específicas, de resistência ao impacto e resistência a solventes; oferecer meios para a indústria e/ou reciclagem de resíduos plásticos urbanos. Além disso, a mistura dos polímeros também beneficia ao produtor, citando esses benefícios: melhoramento na processabilidade, uniformidade do produto obtido, e a redução de sucata; possibilidade de obter formulações flexíveis; flexibilidade e alta produtividade na planta; redução do número de materiais que precisam ser produzidos e armazenados; reciclagem, etc (UTRACKI, 2002).

As blendas poliméricas podem ser classificadas em miscíveis ou imiscíveis. As blendas miscíveis caracterizam-se por apresentar uma única fase. Nestas blendas existem interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação de fases. Blendas imiscíveis apresentam duas fases distintas, onde cada fase de uma blenda completamente imiscível contém um componente essencialmente puro enquanto as fases das blendas parcialmente imiscíveis podem conter uma pequena quantidade de cada tipo de material na blenda (NEIRO *et al.*, 2000).

Os materiais plásticos possuem características diversas, que lhes emprestam uma grande versatilidade, tais como: leveza, robustez mecânica e baixo custo. Essas características os tornam adequados para uma vasta gama de aplicações práticas, que contribuem para o conforto da sociedade moderna e tornam esses materiais indis-

pensáveis na vida diária (CHARMONDUSIT e SEELUANGSAWAT, 2009). Diante deste contexto, a produção e o consumo de plásticos aumentaram significativamente nas últimas décadas, principalmente a partir da Segunda Guerra Mundial (1945). O aumento do consumo gerou também o crescimento dos resíduos plásticos produzidos pela sociedade, os quais são normalmente despejados em aterros ou queimados em incineradores, poluindo o ambiente e prejudicando a saúde humana. Contudo, apenas uma pequena percentagem dos plásticos contidos nos resíduos urbanos e industriais é reciclado (KASAKURA *et al.* (1999); NODA *et al.* (2001)).

De acordo com a Revista *Jornal dos Plásticos*, edição do mês de abril/2007, foram produzidas no ano de 2005 230 milhões de toneladas de material plástico em todo o mundo. Desse total, aproximadamente 200 milhões eram substâncias sintéticas; isto é, materiais transformados em produtos plásticos. O total de 230 milhões de toneladas representa um aumento anual de produção na ordem de 9,9%, desde 1950. A liderança na produção coube aos países da Ásia e Oceania, com 36% do total, seguidas por Europa e América, com 29% cada. O volume de produção do Oriente Médio e da África, foi inferior a 6% do total. Segundo previsão apresentada pela associação *PlasticsEurope*, a produção mundial de plásticos em 2010 situar-se-á em 300 milhões de toneladas. Se confirmado esse prognóstico, esse valor corresponderia a uma taxa de crescimento anual de 5,2%.

No final do ciclo de vida, os materiais poliméricos podem ser reciclados para produzir novos materiais poliméricos ou produtos, segundo conceitos atuais de engenharia (HOBBS e HALLIWELL, 2000), a reciclagem dos materiais deverá conduzir idealmente a materiais com propriedades semelhantes às das matérias-primas que os originaram. Deste modo, será possível a utilização dos rejeitos para gerar produtos iguais ou semelhantes àqueles que os originaram. Este tipo de solução permitiria o desenvolvimento de um ciclo virtuoso de utilização/recuperação de materiais. Contudo, diversos mecanismos associados ao ciclo de vida de um produto contribuem para a degradação e contaminação dos materiais que o constituem, comprometendo a aplicação generalizada desse conceito. Por isso, é necessário utilizar vários processos alternativos para reciclar/aproveitar os materiais, em particular os materiais plásticos, consoante características do produto e dos respectivos resíduos. A reciclagem pode ser normalmente classificada em quatro níveis (BRAND *et al.*,

1996):

- Reciclagem primária (também designada por reprocessamento);
- Reciclagem secundária (também designada por reciclagem mecânica ou material);
- Reciclagem terciária (reciclagem térmica, química ou biológica);
- Reciclagem quaternária ou incineração.

Dentre os tipos de reciclagem citados, destaca-se a reciclagem primária, que pode ser utilizada quando os resíduos de plástico são uniformes e não contaminados e podem ser processados sem perda expressiva de qualidade. Apenas os resíduos termoplásticos, como por exemplo o PS e o PMMA, podem ser diretamente reprocessados na forma de polímero puro ou adicionado à resina virgem em proporções variadas. Porém, os principais problemas encontrados na reciclagem primária estão associados à degradação do material durante o processamento, resultando em uma perda de propriedades como aparência, resistência mecânica, resistência química e processabilidade. A contaminação de sucata de plástico e tratamento de resíduos de baixa densidade a granel, tais como filmes ou espuma, são problemas adicionais que comprometem a reciclagem primária. Independentemente de razões ambientais, a reciclagem primária pode exercer um real impacto econômico, pois permite o reaproveitamento dos resíduos de produção gerados na própria indústria, usualmente. Assim, considera-se a reciclagem primária muitas vezes como uma técnica de minimização de resíduos, em vez de reciclagem propriamente dita.

Inúmeros processos podem ser utilizados para obtenção de materiais poliméricos. Cada processo possui suas características próprias, podendo conduzir à produção de resinas com diferentes propriedades, cujas peculiaridades resultam em diferentes tipos de aplicações do material polimérico final. Dentre os processos existentes, a polimerização em suspensão é bastante empregada por apresentar algumas vantagens, tais como: a facilidade de separação (por apresentar o polímero na forma de partículas), fácil remoção de calor e controle de temperatura e, principalmente, pelos baixos níveis de impureza. O PVC e o poli(estireno) expandido (EPS), também conhecido comercialmente como isopor, são os principais polímeros produzidos nesse tipo de sistema (ASUA, 2007).

Durante as reações de polimerização, é possível introduzir alguns aditivos destinados a alterar as propriedades finais do produto e o desenvolvimento de aplicações específicas. Devido à necessidade cada vez mais freqüente de produzir materiais com características bem definidas e particulares, cujas especificações atendam à demanda de um mercado cada vez mais exigente, o desenvolvimento de novos processos de polimerização constitui uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de novos produtos destinados às novas aplicações.

Nesse contexto, a incorporação in-situ de aditivos pode permitir a produção mais eficiente e econômica de novos materiais poliméricos.

1.1 Motivação

Existe um amplo estudo sobre a reciclagem de rejeitos oriundos do final do ciclo de vida de um produto manufaturado; porém, existe uma fonte abundante e barata de resíduos poliméricos que pode ser explorada e aproveitada para redução dos custos de produção e reutilização de matérias-primas nobres. Qualquer quantidade de material descartável que seja reaproveitado para o mesmo fim ou utilizado como matéria-prima de outros processos, representa uma economia financeira para a indústria e um benefício para o meio ambiente. Esse aspecto de reciclagem tem sido muito pouco estudado e explorado na literatura.

De acordo com o estado da arte dos processos de reciclagem do PMMA, verificou-se que o processo mais utilizado é a reciclagem química, através da pirólise, cujo objetivo principal é a recuperação dos monômeros. Porém, o processo de pirólise apresenta diversas desvantagens, como o alto custo operacional, a difícil manutenção dos equipamentos, exigindo trabalho constante de limpeza no sistema de alimentação de combustível, o elevado risco de contaminação do ar pela transimissão de materiais particulados e conseqüentemente, elevado custo do tratamento dos efluentes gasosos e líquidos (SPINACÉ e PAOLI, 2005). Acrescenta-se ainda a obtenção de uma grande variedade de produtos de decomposição de difícil separação.

Sabe-se que muitas indústrias utilizam a reciclagem primária em seus processos. Porém, até meados de 2009, não existia nenhum trabalho na literatura que relatasse a reciclagem de resinas termoplásticas que não considerasse a pirólise. O trabalho

pioneiro de CHARMONDUSIT e SEELUANGSAWAT (2009) utiliza a copolimerização de estireno com MMA em suspensão para reciclar até 5% de PMMA originado do processo de *casting*; porém, não fornece maiores informações sobre a origem do PMMA, assim como a caracterização da matéria-prima ou do produto final. De forma mais abrangente, diferentes autores têm considerados a incorporação *in-situ* de aditivos em sistemas de polimerização de PS (PARK *et al.* (2001); TEODORESCU *et al.* (2004)). Para a produção de diferentes blendas poliméricas, o uso do PVAc encontra-se amplamente difundido na literatura (RAWAL e DEVI (1993), ZULFIQAR e AHMAD (2001), ELASHMAWI *et al.* (2008), AHMED (2009)).

No Laboratório de Modelagem e Simulação de Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos para a incorporação *in-situ* de aditivos durante a polimerização em suspensão para aplicações específicas. Por exemplo, SANTOS JR. (2007) estudou o processo de obtenção do cimento ósseo baseado em PMMA, MELO (2009) e MELO *et al.* (2009) incorporaram HIPS e PS em estireno como estratégia de reciclagem primária de materiais poliméricos. Assim, pode-se utilizar o processo de incorporação *in-situ* em sistemas de polimerização em suspensão de estireno para verificar a possibilidade de produzir blendas de PMMA/PS e PVAc/PS e, paralelamente, viabilizar uma rota de reciclagem primária para a reciclagem de PMMA e PVAc.

1.2 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo propor uma alternativa de reciclagem primária de PMMA e PVAc através da incorporação *in-situ* em sistemas de polimerização em suspensão de estireno. Alguns objetivos específicos desta dissertação são detalhados abaixo:

1. Realizar testes de solubilidade com diferentes concentrações de diferentes polímeros (PS, PMMA, PVAc, PVC) em estireno;
2. Verificar a influência da concentração de diferentes polímeros na viscosidade e tensão interfacial de soluções em estireno;
3. Verificar a influência do polímero incorporado e das concentrações sobre a

cinética da reação de polimerização, avaliando também a evolução das distribuições de massas moleculares e do material obtido;

4. Verificar a influência do polímero incorporado e das concentrações sobre as distribuições de tamanho de partícula (DTP) e o tamanho médio das partículas formadas durante a reação de polimerização;
5. Caracterizar os produtos poliméricos formados por meio de análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria diferencial por varredura (DSC);
6. Caracterizar os produtos poliméricos formados por meio de análises de infravermelho (FT-IR);
7. Apresentar um modelo matemático para a evolução de DTP em sistemas de polimerização em suspensão de estireno;
8. Verificar se o modelo pode ser estendido para as polimerizações realizadas com incorporações *in-situ*.

1.3 Organização da dissertação

De forma a facilitar a compreensão desta dissertação, estruturou-se o texto em sete capítulos, incluindo esta introdução. No Capítulo 2 apresenta-se uma descrição geral dos processos tradicionais de reciclagem de polímeros e do processo de polimerização em suspensão. É apresentada ainda, uma breve revisão bibliográfica sobre assuntos relacionados aos efeitos das condições operacionais sobre a distribuição de tamanhos de partícula e sobre a modelagem matemática das taxas de quebra e coalescência aplicada aos processos de polimerização em suspensão. Finalmente, apresenta-se uma revisão bibliográfica relacionada à incorporação de polímeros durante a polimerização em suspensão.

O Capítulo 3 é destinado à apresentação do modelo matemático utilizado para descrever a polimerização em suspensão do estireno. Assim, apresenta-se a modelagem cinética e a modelagem da evolução da distribuição de tamanho das partículas (DTP), acoplando ambos os modelos para reprodução das DTP's medidas experimentalmente. Apresentam-se as taxas de quebra e coalescência utilizadas para

representação da DTP e da evolução do tamanho médio das partículas medidas em uma planta piloto.

No Capítulo 4 são descritos os procedimentos experimentais utilizados para obtenção das partículas poliméricas, os procedimentos analíticos utilizados para caracterização das propriedades de interesse, a unidade experimental, os equipamentos e os regentes.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais obtidos para as reações de polimerização do estireno, com e sem incorporação de material reciclado. Os resultados obtidos para a evolução da distribuição das massas molares, conversões e distribuição de tamanhos de partícula são apresentados. Neste capítulo, apresenta-se a caracterização dos materiais poliméricos obtidos.

O Capítulo 6 é destinado ao estudo da sensibilidade do modelo implementado no Capítulo 3. Verificando-se em particular os efeitos sobre o tamanho médio de partícula e a cinética de polimerização quando se aumenta a viscosidade da solução inicial durante as reações de polimerização em suspensão, como ocorre durante a incorporação *in-situ* de polímero.

O Capítulo 7 é destinado à apresentação das principais conclusões obtidas, de acordo com os resultados experimentais e com o desempenho do modelo proposto para descrição do processo de polimerização. Também são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do PEQ/COPPE/UFRJ e se enquadra na linha genérica de modelagem, simulação e controle de sistemas de polimerização.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Objetivos

Este capítulo tem como propósito apresentar um conjunto de informações relacionadas ao estado da arte sobre os processos de reciclagem de polímeros, indicando suas vantagens e desvantagens. É apresentada uma breve revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. Apresentam-se a modelagem clássica utilizada para descrever o comportamento cinético e a evolução da distribuição de tamanho das partículas. Estudos sobre as incorporações *in-situ* de aditivos durante a polimerização também serão abordadas ao longo dessa revisão. Este capítulo é finalizado com uma discussão sobre os trabalhos da literatura que utilizaram análises de viscosidade, DSC, TGA e FT-IR para caracterizar resinas poliméricas à base de PS.

2.2 Processos de Reciclagem de Polímeros

No final do seu ciclo de vida, os materiais poliméricos podem ser reciclados para produzir novos materiais ou produtos. As técnicas usualmente utilizadas para reciclar materiais poliméricos são apresentados a seguir.

2.2.1 Reciclagem Primária

A reciclagem primária encaminha os resíduos termoplásticos diretamente para processamento pela indústria transformadora, que transforma os materiais em produtos com características de desempenho idealmente muito semelhantes àqueles fabricados

a partir das resinas virgens correspondentes (EGUIAZÁBAL e NAZABAL, 1990). Aplica-se tal processo aos materiais resultantes do próprio processo de transformação (peças defeituosas, rebarbas, materiais fora de especificação etc.), cujo grau de contaminação e de degradação é normalmente baixo. A técnica é justificada essencialmente pelas vantagens econômicas, além dos evidentes benefícios ambientais.

A maioria dos resíduos poliméricos de origem industrial pode ser reciclado com técnicas de reciclagem primária. O trabalho de AL-SALEM *et al.* (2009) fornece dados significativos sobre este tipo de reciclagem na Inglaterra. Nesse caso, cerca de 250.000 toneladas de resíduos de plástico, e representando cerca de 95% do que é reciclado, são reprocessados com técnica de reciclagem primária. A maioria dos trabalhos da literatura (SPINACÉ e PAOLI, 2005) denomina este tipo de reciclagem como reciclagem mecânica (como também a reciclagem secundária). Para que a reciclagem primária seja possível, em muitos casos são necessários alguns procedimentos de limpeza que incluem as seguintes etapas: 1) separação do resíduo polimérico; 2) moagem; 3) lavagem; 4) secagem; 5) reprocessamento; 6) e a transformação do polímero em produto acabado. A separação do resíduo constitui, com muita frequência, uma etapa limitante do processo.

2.2.2 Reciclagem Secundária

A reciclagem secundária é também conhecida como reciclagem mecânica. Este tipo de de reciclagem começou a ser utilizado comercialmente a partir da década de 1970 (AL-SALEM *et al.*, 2009). Ele possui um método de aproveitamento de diferentes materiais, tais como papel, cartão, vidro, metais e variados tipos de plástico, a partir de resíduos urbanos, agrícolas, ou industriais, pós-utilização, para produzir novos produtos. Este método, o qual é conhecido pela opinião pública à prática de reciclagem, exige sempre um passo de separação (triagem) e de limpeza. Um dos principais problemas apresentados neste tipo de reciclagem é o grau de contaminação, além da mistura e degradação dos mesmos. Por isso, as peças produzidas a partir destes materiais possuem diferentes especificações e, em princípio, inferiores àquelas que originaram os resíduos.

2.2.3 Reciclagem Terciária

A reciclagem terciária é um método de tratamento dos constituintes orgânicos provenientes do lixo (ou resíduo industrial) por processos termoquímicos (como a pirólise) ou por conversão química ou biológica (HORVAT e FLORA, 1999). Obtêm-se, assim, novas substâncias químicas, bem como gases e óleos combustíveis. No caso dos plásticos, obtêm-se monômeros por intermédio da despolimerização, que podem ser usados para a produção de novos polímeros. Uma das formas mais interessantes de reciclagem terciária é a compostagem. A compostagem pode ser também uma alternativa atrativa para materiais poliméricos biodegradáveis. Atualmente os biopolímeros representam apenas cerca de 1% do consumo de polímeros (STEIN, 1992).

Usualmente, utiliza-se a reciclagem terciária para recuperar o MMA e o estireno originados do PMMA e do PS através da técnica de pirólise (KAMINSKY e EGER (2001); KAMINSKY *et al.* (2004); ORINÁKA *et al.* (2006); ACHILIAS (2007)). Pode-se descrever, de uma maneira geral, o processo de despolimerização através da pirólise da seguinte maneira:

- Quando o polímero é aquecido a uma temperatura superior a 400°C (esse valor encontra-se no intervalo de 400°C a 500°C , dependendo das impurezas e do processo), ele se decompõe quase completamente no monômero. A despolimerização é realizada em banho de metal fundido, por intermédio da destilação seca, em processos de extrusão e em reatores de leito fluidizado. O polímero moído é alimentado a partir dos silos de armazenagem e o tempo de residência é de apenas alguns minutos (BRAND *et al.*, 1996).

ACHILIAS (2007) recuperou cerca de 94.9% de MMA a partir de PMMA comercial (já processado) e 98.3% de MMA a partir de um PMMA modelo. Seu objetivo foi repolimerizar o MMA obtido da pirólise e verificar o comportamento cinético, além das propriedades térmicas do polímero reciclado comparando-os com MMA virgem. Como resultado, constatou-se que a fração de MMA obtida por pirólise pode ser polimerizada e produzir um polímero semelhante ao PMMA original. No entanto, pequenas quantidades de outros compostos orgânicos (principalmente ésteres metílicos) presentes atuam como agentes retardantes não-ideais da reação, modificando

a curva de taxa de reação e diminuindo a temperatura de transição vítrea (cerca de 20°C abaixo do *PMMA* modelo) e da massa molar média do polímero produzido. Concluiu-se que o polímero reciclado possui propriedades inferiores quando comparadas às propriedades do material preparado a partir de metacrilato de metila puro. Assim, para que um polímero de alta qualidade seja sintetizado, é necessário que a separação do monômero seja bastante eficiente.

Um inconveniente ambiental na pirólise do polímero é o uso de chumbo no processo de banho em metal fundido, conforme discutido por KAMINSKY e EGER (2001). Além disso, pequenas quantidades de chumbo contaminantes são extremamente difíceis de remover do monômero, reduzindo a variedade de produtos comerciais para o qual o monômero recuperado é aceitável.

2.2.4 Reciclagem Quaternária

A reciclagem quaternária é também conhecida como reciclagem energética e consiste na queima dos resíduos plásticos em condições controladas e em instalações adequadas. O objetivo principal é reduzir o volume de resíduos em mais de 90%, recuperar a energia química e garantir que os gases resultantes dessa queima sejam essencialmente de gás carbônico e vapor de água. Existe, no entanto, um grande inconveniente neste processo, pois a queima do plástico produz gases de grande toxicidade, com a possibilidade de contaminar de forma violenta o meio ambiente. Isso exige que as incineradoras estejam dotadas de filtros especiais, de elevados custos, tornando o processo extremamente oneroso. Os polímeros que contêm halogênios (cloro ou flúor) em suas cadeias podem causar problemas ambientais durante a combustão devido à liberação de *HCl* ou *HF*, podendo também ser uma fonte de emissão de dioxinas (MADER, 1992).

Sob o ponto de vista de processo, a origem do resíduo torna-se importante para a reciclagem. Os resíduos industriais, como aparas provenientes do processo de conformação ou de corte e usinagem, produtos fora de especificação ou com defeito, descartes produzidos em partidas de máquinas, podem ser normalmente moídos e incorporados novamente ao processo produtivo. Esta reincorporação dos resíduos gerados ao processo resulta em produtos com características de desempenho essencialmente idênticas aos produtos fabricados apenas com a resina virgem. De forma

alternativa, como proposto neste trabalho, a incorporação desses resíduos em outros produtos podem levar a produção de materiais com novas propriedades, aperfeiçoando materiais já existentes.

2.3 Polimerização em Suspensão

Importantes polímeros são produzidos comercialmente através da polimerização em suspensão. Estes incluem o *PVC*, o *PMMA*, o *PS* expansível, copolímeros de estireno e acrilonitrila, além de uma variedade de resinas e alguns materiais especiais, como o *HIPS* (SCHEIRS e PRIDDY, 2003).

De acordo com MACHADO *et al.* (2007), os principais processos de polimerização em suspensão usados comercialmente podem ser divididos em sete tipos, que de forma sucinta são descritos abaixo.

- Polimerização em suspensão do tipo pérola - onde polímero é solúvel no monômero;
- Polimerização em suspensão do tipo granular - onde polímero é insolúvel no monômero;
- Polimerização em massa-suspensão ou semi-suspensão - onde a etapa de suspensão é precedida por uma etapa de polimerização em massa;
- Polimerização inversa - cuja polimerização ocorre na fase aquosa dispersa no fase orgânica;
- Polimerização em suspensão-emulsão - cujos processos de suspensão e emulsão são combinados;
- Polimerização em dispersão - onde o polímero precipita em uma solução;
- Polimerização em microssuspensão - onde o meio é fortemente agitado.

Nesta dissertação, o processo de polimerização em suspensão do tipo pérola será tratado com maiores detalhes. Pode-se consultar os demais tipos de polimerização em diversas fontes disponíveis na literatura (KUMAR e GUPTA (2003); ODIAN (2004); ASUA (2007); MACHADO *et al.* (2007)).

A polimerização em suspensão é caracterizada por um sistema heterogêneo, onde, basicamente, há uma *mistura* de solução aquosa e um monômero. A solução aquosa é composta de agentes tensoativos, cuja função é manter as gotas de monômeros dispersas no meio aquoso, além de ter uma participação efetiva no controle do tamanho de partícula. Ao monômero adiciona-se um iniciador, o qual deve ser solúvel no monômero para que se inicie a reação. As gotas de monômero são, portanto, o local da reação, podendo cada uma ser considerada como um micro-reator em batelada, operando como um sistema de polimerização em massa (ODIAN, 2004). A faixa de temperatura empregada neste sistema situa-se entre $40^{\circ} - 90^{\circ}C$ sob pressão atmosférica. Uma restrição condicional é manter a temperatura sempre abaixo do ponto de bolha da fase contínua. Ao final da conversão requerida, resfria-se o reator, para que a descarga do produto seja conduzida de uma maneira segura. Para facilitar o entendimento do sistema reacional, veja a Figura 2.1:

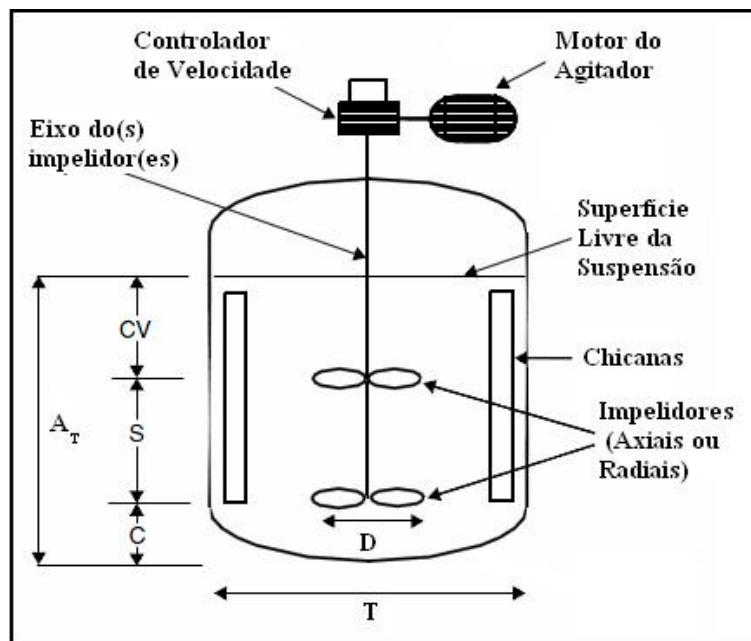


Figura 2.1: Exemplo ilustrativo de uma unidade experimental para sistemas em polimerização em suspensão.

Onde:

- T é o diâmetro do reator;
- D é o diâmetro do impelidor;
- A_T é a altura total de volume ocupada pela mistura reacional no reator;

- C é a distância entre o fundo do reator e o impelidor;
- S é a distância entre os impelidores;
- CV é a distância do impelidor até a superfície livre da mistura reacional.

É importante mencionar que o sistema de reação não deve necessariamente ter chicanas e dois impelidores (no mínimo um, para agitação), como mostrado na Figura 2.1. A configuração geométrica e disposição dos elementos internos adicionais dependem exclusivamente das características desejadas ao produto final. Como discutido adiante, esses elementos constituem os principais parâmetros para a definição do balanço populacional das partículas produzidas pela polimerização em suspensão.

Caso um polímero seja miscível em todas as proporções com o seu monômero (por exemplo, estireno e metacrilato de metila), uma variação muito grande da viscosidade da fase dispersa é observada durante o curso da polimerização (MEYER e KEURENTJES, 2005). O monômero, que possui, inicialmente, uma baixa viscosidade, transforma-se gradualmente em um polímero; com o aumento da conversão, a fase dispersa adquire as características de uma partícula sólida. O estado da arte (KIPARISSIDES (1996); VIVALDO-LIMA *et al.* (1997)) nos reporta a existência de três estágios durante a polimerização em suspensão:

1. Estágio inicial - A distribuição de tamanho das gotas é geralmente estreita e comporta-se como uma dispersão de um líquido em outro líquido;
2. Estágio intermediário - Ocorre a formação de uma mistura *grudenta*, caracterizada pelo aumento expressivo da viscosidade da fase dispersa e correspondente redução da velocidade de quebra das gotas/partículas. A distribuição de tamanhos das partículas se alarga e o controle de aglomeração torna-se crítico. O equilíbrio que se estabelece entre as taxas de coalescência e quebramento define o grau de estabilidade da suspensão;
3. Último estágio - Se a suspensão for instável, ocorre a coalescência descontrolada; caso contrário, a coalescência cessa e a partícula adquire a sua forma rígida final. O limite crítico que separa o segundo intervalo do terceiro é chamado de ponto de identificação da partícula (*PIP*), porque deixa de ser possível o controle da distribuição de tamanhos de partícula a partir desse

ponto. O *PIP* depende das condições de operação, mas corresponde quase sempre a uma conversão na faixa de 65 a 80% do monômero.

Embora a viscosidade da fase dispersa aumente com a conversão, a viscosidade da suspensão permanece aproximadamente constante. Assim, o meio pode ser agitado de maneira eficiente, evitando aglomerações e a consequente perda da suspensão. Essa última característica, intrínseca do sistema, permite que haja uma boa transferência de calor ao reator, permitindo um bom controle de temperatura e, por conseguinte, bom controle das variáveis dependentes da temperatura, como a taxa de reação.

O calor de reação produzido pode ser removido através das paredes do reator, através de um *loop* externo de troca de calor ou por resfriamento através da evaporação. Os reatores de tanque agitado, conforme ilustrado na Figura 2.1, são geralmente envoltos por uma *jaqueta selada*, através da qual um fluido de transferência de calor é bombeado. A temperatura do fluido é controlada através de um banho de circulação, para manter a temperatura do reator em seu valor nominal. Uma variedade de fluidos é utilizada para esse propósito, de acordo com a faixa de temperatura desejada, como exemplo, a *mistura* de etileno glicol e água.

A maioria dos sistemas de polimerização em suspensão é conduzida em processos do tipo batelada. De acordo com VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) e MEYER e KEURENTJES (2005), processos contínuos não são empregados em escala comercial devido à deposição de polímero nas paredes do reator, não permitindo uma transferência de calor efetiva da jaqueta para o interior do reator, além da deposição de partículas em bombas e tubos, causando problemas operacionais. Além disso, é difícil distribuir de forma uniforme o monômero nas gotas de polímero já formadas.

Como mostrado por diversos autores (YUAN *et al.* (1991), LENZI *et al.* (2004), MACHADO *et al.* (2007)) e para facilitar a compreensão do processo, pode-se descrever as principais características apresentadas nos sistemas de polimerização em suspensão.

1. Vantagens:

- Fácil remoção de calor e controle de temperatura;
- Baixa viscosidade da suspensão;

- Baixos níveis de impureza no produto final;
- Obtenção de suspensões bem homogêneas;
- Baixo custo de separação.

2. Desvantagens:

- Baixa produtividade para a capacidade do reator;
- Problemas no tratamento da água, devido a retirada do agente de suspensão;
- Incrustação de polímero nas paredes do reator, agitadores e chicanas;
- Ainda não existem processos contínuos em operação comercial.

2.3.1 Cinética da Polimerização em Suspensão

Admite-se frequentemente que a cinética de reação nos sistemas de polimerização em suspensão é idêntica à cinética do processo de polimerização em massa (MEYER e KEURENTJES, 2005). Essa suposição é usualmente boa quando os monômeros e o iniciador são praticamente insolúveis na fase contínua, como o estireno e o peróxido de benzoíla, por exemplo. Neste caso, as taxas de polimerização, as distribuições de massas molares, e as composições de copolímero podem ser descritas a partir de sistemas cinéticos convencionais em meio homogêneo. Quando o monômero apresenta uma certa solubilidade na água, como por exemplo o *MMA*, que apresenta solubilidade de 2,0g/100g de água a temperatura ambiente MEYER e KEURENTJES (2005), o polímero pode também ser formado na fase aquosa, modificando o comportamento cinético da polimerização e provocando desvios em relação à cinética de polimerização em massa.

Como amplamente discutido na literatura, 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).

Mecanismo Cinético da Produção do Poli(estireno)

O *PS* é obtido através da polimerização do estireno (vinil benzeno). O estireno utilizado para a polimerização deve ter um grau de pureza maior que 99,6%, porque os contaminantes oriundos do processo de produção (sendo os principais: etilbenzeno, cumeno e xilenos) afetam o massa molar do PS MATYJASZEWSKI e DAVIS (2002).

A polimerização industrial do estireno pode ser realizada através da polimerização por radicais livres, polimerização iônica (catiônica e aniônica) e polimerização por coordenação MATYJASZEWSKI e DAVIS (2002). A polimerização por radicais livres é mais freqüentemente usada para produzir PS atático. Basicamente, o mecanismo radicalar consiste de uma seqüência de quatro etapas fundamentais de reação: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia.

1. A etapa de iniciação da cadeia envolve duas reações. Na primeira etapa, um radical é produzido por intermédio da elevação da temperatura, da exposição à radiação ou a uma outra perturbação do sistema. Normalmente ocorre a decomposição homolítica de uma espécie de iniciador para produzir um par de radicais primários $R\cdot$:



onde k_d é a constante de dissociação do iniciador e f é o fator de eficiência. Esse fator nos informa a fração dos radicais gerados que é de fato utilizada para a formação dos radicais poliméricos.

A medida de decaimento da concentração do iniciador é normalmente modelada como uma reação cinética de primeira ordem, na forma:

$$R_d = -\frac{dI}{dt} = 2fk_d I \quad (2.2)$$

O fator de eficiência f é resultante de um fenômeno conhecido como efeito gaiola (*cage effect*), descrito pela teoria cinética como um resultado do confinamento dos radicais pelas moléculas de monômero, polímero ou solvente, quando adicionado ao meio. Esse fator é, então, um efeito controlado pela

difusão. Segundo a literatura (MATYJASZEWSKI e DAVIS (2002), MACHADO *et al.* (2007), MISHRA e YAGCI (2009)), as espécies moleculares presentes no meio reacional tendem a formar uma *gaiola* que inibe a difusão dos radicais para o meio externo, fazendo com que uma fração dos radicais não consiga escapar para formar as novas cadeias poliméricas. O fenômeno, portanto, depende das propriedades moleculares do meio solvente (como a polaridade) e dos coeficientes de difusão. Devido à alta relatividade dos radicais, parte deles passam a participar de outras reações paralelas, que nada tem a ver com a polimerização.

O iniciador possui um tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, definido como o período de tempo em que a concentração das moléculas de iniciador diminuem para a metade da concentração inicial, expressa de acordo com a equação 2.3. Maiores informações sobre os tempos de meia-vida para diferentes tipos de iniciador podem ser encontradas em MISHRA e YAGCI (2009).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (2.3)$$

A segunda etapa de reação envolve a adição do radical $R\cdot$ para a primeira molécula de monômero (M) para produzir a espécie $P_1\cdot$, identificada como um radical polimérico com comprimento de cadeia 1.



onde k_i é a constante cinética para iniciação da cadeia monomérica.

O estireno pode polimerizar espontaneamente com o aquecimento ao monômero; por isso, torna-se necessária a adição de uma pequena quantidade de inibidor ao monômero, da ordem de *ppm*. Por essa razão, a iniciação pode ser realizada termicamente, a altas temperaturas na presença ou ausência de um iniciador, ou por um radical livre. A taxa da polimerização por auto-iniciação térmica é, em geral, muito menor que a polimerização baseada em um iniciador, mas isso não torna a iniciação espontânea menos importante (ODIAN, 2004). A reação de auto-iniciação pode ser representada de forma simplificada

da seguinte maneira:



2. A etapa de propagação consiste no crescimento da espécie radicalar por intermédio de adições sucessivas de moléculas de monômero (M). Esse mecanismo pode ser representado da seguinte maneira:



etc. De uma maneira geral, tem-se:



onde k_p é a constante cinética para a propagação, quase sempre considerada independente do tamanho da cadeia.

3. A etapa de terminação da cadeia pode ocorrer através de dois mecanismos principais:

(a) Por combinação:

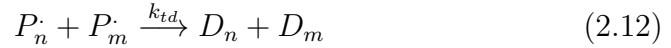
Quando dois radicais oriundos da propagação reagem entre si para formar uma única molécula de polímero morto:



onde k_{tc} é a constante cinética para terminação por combinação.

(b) Por desproporcionamento:

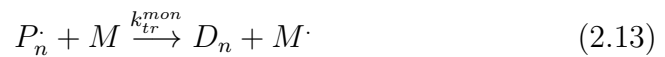
Quando envolve a transferência de radical hidrogênio um radical para o outro, formando duas cadeias poliméricas mortas (uma saturada e a outra insaturada):



onde k_{td} é a constante cinética para terminação por desproporcionamento. Para o PS, com temperaturas acima de 80°C, a terminação ocorre quase que exclusivamente por combinação (SCHEIRS e PRIDDY, 2003). Segundo HUI e HAMIELEC (1972), a etapa de terminação é controlada pela difusão quando as temperaturas se encontram abaixo de 150°C. Ao longo da polimerização, a elevação contínua da viscosidade das partículas pode causar um decréscimo nas constantes de terminação, k_{tc} e k_{td} . Esse fenômeno é conhecido pela literatura como o efeito gel (HUI e HAMIELEC, 1972). Uma discussão mais detalhada sobre esse efeito será fornecida adiante.

4. Transferência de cadeia - O agente de transferência de cadeia é utilizado normalmente para controlar a massa molecular do monômero. A etapa de transferência pode ocorrer para diferentes reagentes, na forma:

(a) Para o monômero:



(b) Para o solvente ou para um agente de transferência de cadeia:





O aspecto mais importante nas reações por transferência de cadeia do PS é o melhor controle da massa molar. A transferência para o monômero é usualmente desconsiderada, pois apresenta um valor muito baixo de k_{tr}^{mon} (MISHRA e YAGCI, 2009).

Efeito Gel

O efeito gel, ou *Trommsdorf-Norrish effect* (do termo em inglês), deve-se a uma redução significativa das constantes cinéticas de terminação quando atingem-se conversões intermediárias, frequentemente na faixa de 20 a 45%, a magnitude do efeito gel depende do tipo de monômero e das condições de reação, sendo diretamente relacionado ao aumento da viscosidade e do tamanho das cadeias poliméricas. O efeito gel produz a autoaceleração da taxa de polimerização, como pode ser observado em uma variedade de sistemas de polimerização, incluindo a polimerização de estireno, acetato de vinila e metacrilato de metila (ODIAN, 2004).

O efeito gel é devido às limitações difusionais impostas ao movimento das macromoléculas em crescimento, e não ao movimento das moléculas de monômero não reagidas, muito menores e menos sujeitas a impedimentos difusionais.

Quando o efeito do gel ocorre, uma grande quantidade de calor é liberada subitamente, pois a polimerização é um processo altamente exotérmico. Se o meio é muito viscoso, o calor libertado pelo efeito gel torna difícil sua remoção. Portanto, pode ocorrer um aumento repentino da temperatura do meio de reação, o que torna esse fenômeno indesejável nas aplicações industriais reais.

Efeito Vítreo

O efeito vítreo corresponde à diminuição da constante cinética para a propagação, causada pela diminuição da mobilidade das moléculas de monômero em um meio altamente viscoso, produzindo uma redução das taxas de reação e da massa molar das cadeias formadas. Este efeito surge em polimerizações cuja temperatura de reação encontra-se acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero produzido na reação, em conversões superiores a 90%. Segundo ACHILIAS e KIPARISSIDES

(1992), na conversão limitante, a T_g da mistura polímero/monômero torna-se igual à temperatura de polimerização.

Não existem relatos de trabalhos da literatura para explicar os efeitos que uma carga polimérica pode exercer sobre os efeitos gel e vítreo. O conhecimento desses efeitos é muito importante quando polímeros com características distintas são incorporados ao meio reacional.

2.3.2 Fenômenos de Mistura e Evolução do Tamanho Médio de Partícula

A análise do processo de polimerização é muito complexa e envolve estudos cinéticos, termodinâmicos e transferência de calor e massa. Além disso, as propriedades físicas das fases contínua e dispersa variam significativamente ao longo da polimerização, tais como a viscosidade (de ambas as fases), tensão interfacial, densidade, coeficientes de transporte, etc. O tamanho médio de partículas e a DTP finais são fortemente influenciadas pelas propriedades citadas, pelo tipo e concentração do agente de suspensão, pela fração mássica da fase dispersa, pelo tipo de impelidor e velocidade de agitação, além, da cinética de polimerização. Deve considerar ainda as variáveis geométricas, como a geometria e o tamanho do reator, o tipo do agitador, o diâmetro do agitador, a presença ou ausência de internos (chicanas) e a quantidade de energia fornecida ao reator por intermédio da velocidade de agitação. Todos esses fatores determinam a natureza do escoamento, o conteúdo de energia do sistema reacional e o balanço populacional das partículas (WISLOW e MATREYEK (1951); BROOKS (1990); KIPARISSIDES (1996); VIVALDO-LIMA *et al.* (1997); KIPARISSIDES (2006)).

Um dos maiores objetivos na polimerização em suspensão é a formação adequada das partículas, obtida com o controle das taxas de quebra e coalescência das partículas poliméricas na fase aquosa. As partículas finas são usualmente indesejáveis porque causam o entupimento de peneiras, centrífugas e tubulações, além de causarem problemas ocupacionais quando suspensas no ambiente. As partículas maiores são indesejáveis prejudicarem o processamento térmico posterior, por fundirem mais lentamente em extrusoras e injetoras comerciais.

A literatura está repleta de trabalhos (KIPARISSIDES (1996), VIVALDO-LIMA

et al. (1997), OLAYO *et al.* (1998), JAHANZAD *et al.* (2005), KIPARISSIDES (2006), ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES (2007)) que abordam os processos de polimerização em suspensão sob o ponto de vista dos balanços populacionais e determinação da DTP. Alguns fenômenos associados são discutidos nas próximas seções.

Fenômenos de Superfície e os Agentes Surfactantes

Pode-se afirmar que o agente de suspensão adicionado ao meio aumenta a viscosidade da fase aquosa contínua (GEORGIADOU e BROOKS (2006)), quando solúvel, além de diminuir a tensão interfacial do meio (sendo a principal função do agente de suspensão), melhorando a dispersão. No entanto, há evidências de que o estabilizador utilizado na polimerização em suspensão pode formar também uma película protetora ao redor da gota/superfície das partículas, impedindo a coalescência e a aglomeração por um mecanismo análogo à estabilização estérica, que é conhecido por proteger as partículas produzidas pela dispersão e polimerização em emulsão contra floculação. A combinação desses fatores permite que se mantenha a estabilidade da suspensão durante todo o processo de polimerização (OKAYA, 1992).

A fina película protetora está aderida/adsorvida à superfície da gota/partícula gerada. A ação protetora dessa camada adsorvida por estabilização estérica opera, impedindo a aproximação das gotículas. A capacidade estabilizante dos agentes surfactantes depende da diminuição da tensão interfacial e/ou das propriedades mecânicas do filme protetor. A Figura 2.2 ilustra o efeito da película de filme na superfície da gota sob ação cisalhante.

A maioria dos estabilizantes utilizados nas polimerizações em suspensão tem caráter anfótero e é pouco ou totalmente solúvel em água. Podem também ser utilizadas partículas inorgânicas como estabilizantes. O estabilizante típico é constituído de uma mistura de polímeros polares, com caráter simultaneamente hidrofílico e hidrofóbico, embora estabilizantes inorgânicos insolúveis em ambas as fases possam ser também usados (ERBAY *et al.* (1992); HONG e PARK (2000)).

O composto inorgânico fosfato tricálcico (TCP) é um dos agentes surfactantes mais utilizados nas reações de polimerização em suspensão. HONG e PARK (2000) avaliaram o efeito estabilizante do TCP na produção de PS. Eles encontraram que é necessário uma quantidade mínima de coestabilizante para que a suspensão seja

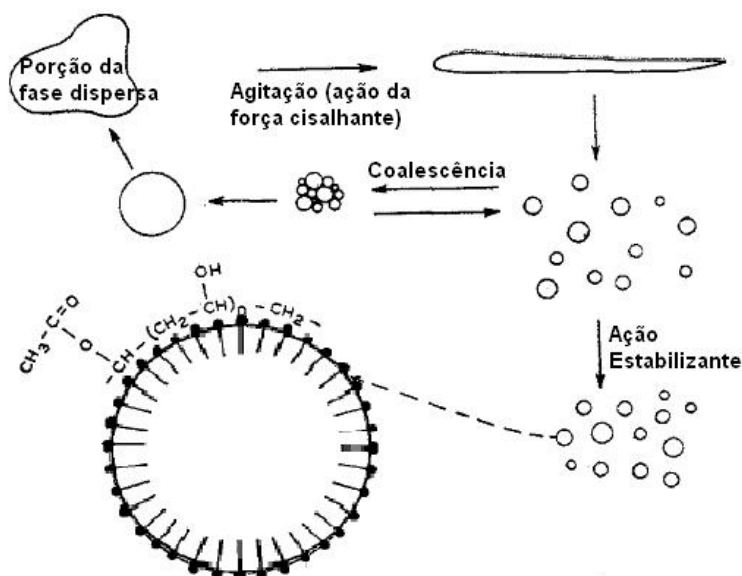


Figura 2.2: Esquema ilustrativo da dispersão das gotas sob ação cisalhante na presença de uma agente de suspensão, o PVA.

mantida de forma estável. O coestabilizante utilizado nas reações foi o lauril sulfato de sódio (SLS). A concentração deve ser maior que $2,427 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; caso contrário, a reação torna-se instável e as partículas se aglomeram, cessando a reação. As condições testadas para o TCP incluíram uma faixa de temperatura ampla (60 a 80°C) e diversas concentrações de iniciador (AIBN), mantendo fixa a taxa de agitação (600 rpm). Segundo os autores, o coestabilizador atua como compatibilizante do TCP com as gotas de monômero. HONG e PARK (2000) não estudaram a evolução da DTP e do diâmetro médio das partículas, apenas citando a faixa de tamanhos encontrada ao final de suas reações, de 5 a $50 \mu\text{m}$.

ERBAY *et al.* (1992), MACHADO e BOLZAN (1998) e MACHADO (2000) utilizaram uma mistura de TCP e dodecil sulfonato de sódio (SDS) em reações de polimerização em suspensão de estireno, mas não reportaram muitos detalhes sobre a influência do TCP na reação.

O poli(álcool vinílico) (PVA) e o poli(vinilpirrolidona) (PVP) são estabilizantes poliméricos muito utilizados nas reações de polimerização em suspensão, destacando-se em particular o PVA (WISLOW e MATREYEK (1951); OLAYO *et al.* (1998); HASHIM e BROOKS (2002); JAHANZAD *et al.* (2005); MELO *et al.* (2009)). Segundo MACHADO *et al.* (2007), o PVA é comercialmente caracterizado por duas propriedades: a viscosidade da solução aquosa, que está diretamente ligada à massa molar; e o grau de hidrólise, que se refere à percentagem de radicais acetila

substituídos por radicais hidroxila durante a reação de hidrólise do poli(acetato de vinila).

Considerado como um trabalho pioneiro e investigativo, WISLOW e MATREYEK (1951) estudaram o efeito de uma série de estabilizantes, incluindo o PVA, sobre as partículas formadas durante a polimerização em suspensão de divinilbenzeno. Os autores mostraram que, em condições comparáveis de reação: (i) classes de massa molecular elevada, (ii) os graus parcialmente hidrolisados, e (iii) altas concentrações de estabilizador conduziram para partículas com menor diâmetro médio.

O trabalho de KONNO *et al.* (1982) é um trabalho clássico da polimerização em suspensão do estireno, o qual estudou o efeito do PVA na DTP e na evolução do tamanho de partícula. Entre os resultados, o principal deles é o fato de que quando a viscosidade da fase dispersa é menor que 50 *cp*, o tamanho da partícula não dependia da concentração do agente surfactante. Acima desse valor, a concentração do estabilizante afetava o diâmetro médio da partícula. Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram utilizados por ALVAREZ *et al.* (1994) para validação da modelagem proposta para o balanço populacional e cálculo da DTP.

OLAYO *et al.* (1998) avaliaram o efeito do PVA com diferentes massas molares sobre o tamanho médio da partícula de PS produzida em polimerização em suspensão. Os resultados indicaram que o tamanho médio das partículas diminuíram com o aumento da massa molar de PVA até a massa molar crítica de 80.000; a partir desse valor, o diâmetro médio não mais se altera, para a faixa de velocidade de agitação de 300 a 500 *rpm*. A tensão interfacial foi medida na faixa de 0 a 10 *g/L* para diferentes temperaturas, mas não foi estabelecido uma relação quantitativa com os resultados obtidos, não definindo quais concentrações foram dissolvidas na fase contínua para as reações de polimerização.

LAZRAK *et al.* (1997) e JAHANZAD *et al.* (2005) demonstraram que o aumento na concentração de agente de suspensão provoca uma diminuição no tamanho médio de partícula. Observou-se que, se a concentração de agente de suspensão for muito alta, o tamanho médio da gota no início da dispersão será muito próximo do tamanho médio final de partícula. Ambos utilizaram o PVA como agente surfactante nas reações de polimerização em suspensão de MMA.

Taxa de Agitação

A agitação e mistura do meio reacional são operações complexas de homogeneização que são afetadas pelo comportamento hidrodinâmico, transferência de calor, reações químicas e comportamento reológico do meio. Estas operações, quando realizadas industrialmente, exigem a implementação de sistemas eficientes de homogeneização para garantir a estabilidade e a consistência das misturas a baixos custos (minimização de tempo de operação e energia consumida).

Para que uma dispersão estável da fase dispersa seja mantida na fase aquosa, é necessário que haja uma agitação mínima, além de adicionar algum agente de suspensão para estabilização das gotas/partículas. Com uma ação combinada de agentes de suspensão e agitação, a aglomeração pode ser prevenida até que as gotas individuais sejam transformadas em partículas sólidas esféricas (CHURCH e SHINNAR, 1961).

Segundo CHURCH e SHINNAR (1961), a agitação deve ser suficientemente intensa para separar todos os pares de gotas e aglomerados. As forças que tendem a separar as gotas são causadas por pressões locais e flutuações de velocidade no fluido, além das forças de cisalhamento nas proximidades do agitador e na parede do reator.

O tamanho da gota/partícula é significativamente influenciado pela velocidade de agitação do meio em suspensão. Segundo ALVAREZ *et al.* (1994), o aumento na velocidade de agitação favorece a estabilidade de gotas/partículas pequenas e a formação de DTP's estreitas, quando a fração da fase dispersa não for muito elevada ($\leq 0,25$). JAHANZAD *et al.* (2005) relataram que o aumento da velocidade de agitação antecipou o estado *quasi*-estacionário e retardou o estágio de crescimento da partícula para conversões mais elevadas; ou seja, uma viscosidade mais elevada da fase dispersa era necessária para impedir a quebra das partículas. Os resultados obtidos por LAZRAK *et al.* (1997) e MACHADO (2000) confirmam que o aumento da taxa de agitação ocasiona um decréscimo no diâmetro médio final das partículas, para o PMMA e PS, respectivamente.

Fração da Fase Dispersa

À medida que a fração da fase dispersa aumenta, o número de gotas/partículas também aumenta, produzindo aumento da área interfacial e resultando no menor recobrimento relativo das gotas/partículas pelo agente de suspensão. O efeito também causa o aumento do número de colisões no meio reacional. Segundo KONNO *et al.* (1982), para uma fração volumétrica maior que 0,5, a característica forma bimodal da DTP pode ser observada desde o início da reação, enquanto que para valores próximos a 0,1 esse comportamento bimodal é visualizado a partir do estágio intermediário da reação.

JAHANZAD *et al.* (2005) corroboraram em seus dados que, para maiores frações da fase dispersa, ocorre um aumento do número de gotas, e uma cobertura insuficiente de estabilizante na superfície da gota, aumentando a taxa de coalescência e resultando em gotas/partículas maiores durante a polimerização. Resultados similares foram também reportados em outros trabalhos (LAZRAK *et al.*, 1997).

Evolução do Tamanho de Partícula

O tamanho das partículas poliméricas nos sistemas de polimerização em suspensão é determinado pelo do balanço das taxas de quebra e coalescência das gotas/partículas da fase dispersa (ALVAREZ *et al.* (1994), VIVALDO-LIMA *et al.* (1997)). Dependendo da magnitude dessas taxas, diferentes estágios de reação podem ser identificados. JAHANZAD (2004) e JAHANZAD *et al.* (2005) propuseram uma classificação das etapas observadas durante a evolução do tamanho de partículas em um sistema de polimerização em suspensão. Segundo os autores, os seguintes "intervalos característicos" podem ser identificados:

- **Estágio de transição:** no início, 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 taxa de coalescência.
- **Estado quasi-estacionário:** as taxas de quebra e coalescência evoluem para um estágio estacionário, 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 da gota aumente e a distribuição de tamanhos se alargue. Ao contrário do que usualmente 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. Quanto maior a viscosidade no meio disperso, menor a mobilidade da superfície e, conseqüentemente, menor a probabilidade de coalescência.
- **Identificação (ou ponto de identificação - PIP):** a viscosidade da fase dispersa encontra-se tão elevada que o sistema se comporta como uma dispersão sólido-líquido, não havendo 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 pouco depende das condições de mistura.

Segundo MACHADO *et al.* (2007), embora o PIP dependa das condições de operação, quase sempre ocorre quando a conversão se encontra na faixa entre 65 e 80%. Vale ressaltar que os estágios identificados dependem significativamente das condições reacionais.

2.3.3 Estudos de Modelagem para DTP nos Sistemas de Polimerização em Suspensão

Para a modelagem da DTP, é necessário que se conheça a macroescala do sistema. A modelagem em macroescala é desenvolvida quando se descrevem os fenômenos de macromistura no reator, como os balanços globais de massa e energia, a estrutura de controle do reator, e os balanços populacionais, utilizados para a descrição da DTP.

Os processos particulados de reação são geralmente caracterizadas por DTPs que variam no tempo. Para a maioria dos processos reativos, o cálculo quantitativo da

evolução do DTP pressupõe um bom conhecimento dos fenômenos de nucleação, crescimento, quebra e agregação das partículas (KIPARISSIDES *et al.*, 2004).

O conceito de balanço populacional (BP) foi introduzido formalmente por HULBURT e KATZ (1964), que investigaram alguns problemas correlacionados à nucleação, crescimento e agregação de gotas/partículas em suspensão. A análise de um sistema particulado tem como objetivo compreender o comportamento da população das partículas, cuja população é descrita pela densidade de uma variável extensiva, normalmente o número de partículas, mas dependendo do sistema, outras variáveis são utilizadas, tais como massa ou volume das partículas com um determinado tamanho (ou grandeza correlata). RAMKRISHNA (2000) estabeleceu os princípios para a modelagem do balanço populacional, apresentando a técnica como um instrumento básico para ser aplicado nos processos particulados.

A Equação do Balanço Populacional (EBP)

Muitos trabalhos na literatura abordam os fundamentos da formulação geral do BP (HULBURT e KATZ (1964); RAMKRISHNA (1985); RAMKRISHNA (2000); KIPARISSIDES *et al.* (2004); KIPARISSIDES (2006)). Nesta dissertação será apresentada uma formulação geral que incorpora suposições consideradas úteis para os sistemas aqui abordados,

A formulação fundamental para a EPB é a suposição de que existe uma densidade numérica de partículas em cada ponto do espaço de estado da partícula. O número (concentração) de partículas com um determinado tamanho em qualquer região do espaço pode ser definido por intermédio da integração da densidade na faixa de tamanhos considerada.

Seja $f(r_1, r_2, r_3, x_1, x_2, \dots, x_j, t)$ uma função de densidade numérica da partícula que quantifica o número médio de partículas no tempo t por unidade de volume no espaço de estados. Onde:

- $(r_1, r_2, r_3) \equiv \mathbf{r}$ representa a coordenada espacial externa, usualmente associada ao vetor posição da partícula ao espaço \mathcal{R}^3 ;
- $(x_1, x_2, \dots, x_j) \equiv \mathbf{x}$ representa a coordenada interna, onde j representa uma propriedade intrínseca da partícula, como tamanho, massa, volume, densidade, etc.

Deste modo, o espaço de estados da partícula é formado pelo produto cartesiano dos espaços das variáveis internas e externas, $\Omega_r \times \Omega_x$. Assim, o número total de partículas no sistema pode ser definido como:

$$N(t) = \int_{\Omega_r} \int_{\Omega_x} f(\mathbf{r}, \mathbf{x}, t) dV_r dV_x \quad (2.17)$$

A Equação 2.17 descreve como o número total de partículas na totalidade da região do espaço de estados da partícula. A densidade numérica total com função de posição no espaço físico, denotada $N(\mathbf{x}, t)$, pode ser dada por:

$$N(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega_x} f(\mathbf{r}, \mathbf{x}, t) dV_x \quad (2.18)$$

Outros tipos de densidades, tais como volume e massa, podem também ser definidos para a população de partículas. Assim, se $v(\mathbf{x})$ é o volume da partícula de estado interno \mathbf{x} , então a densidade em volume pode ser definida como $v(\mathbf{x})f(\mathbf{r}, \mathbf{x}, t)$.

Considera-se aqui uma população de partículas distribuída de acordo com o tamanho (\mathbf{x}), parametrizada pela massa das partículas, que varia entre 0 e ∞ . Ressalta-se que a massa é escolhida como função interna porque a massa é uma grandeza aditiva. Admite-se ainda que as partículas são uniformemente distribuídas no espaço, de modo que a função densidade é independente do número de coordenadas externas. Representa-se, então, a EBP de acordo com a Equação 2.19.

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{U}f(\mathbf{x}, t)) + H(\mathbf{x}, t) \quad (2.19)$$

Na equação 2.19, \mathbf{U} é a velocidade das partículas de massa \mathbf{x} no instante t e $H(\mathbf{x}, t)$ é o termo fonte, explicitado na forma:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{x}, t) = & J(\mathbf{x}, t) + G(\mathbf{x}, t) + B_a(\mathbf{x}, t) - D_a(\mathbf{x}, t) + \\ & + B_b(\mathbf{x}, t) - D_b(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde $J(\mathbf{x}, t)$ é a taxa de nucleação e $G(\mathbf{x}, t)$ é a taxa de crescimento associada às propriedades da partícula. $B(\mathbf{x}, t)$ e $D(\mathbf{x}, t)$ são as taxas de nascimento e morte, respectivamente, que podem ocorrer por processos de agregação, definido pelo subs-

crito a , e quebra, definido pelo subscrito b (RAMKRISHNA, 2000). Nos sistemas em suspensão, os termos de nucleação e crescimento podem ser desprezados. Como as partículas não são geradas por processos físicos ou químicos no reator, $J(\mathbf{x}, t) = 0$. E como as fases orgânica e aquosa são imiscíveis, pode-se considerar que não há troca de massa, $G(\mathbf{x}, t) = 0$. A variação da DTP está associada exclusivamente aos processos quebra e coalescência das partículas. Assim,

$$B_a(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{x}} K_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \mathbf{x}') f(\mathbf{x}, t) f(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' \quad (2.21)$$

$$D_a(\mathbf{x}, t) = \int_0^{\infty} K_c(\mathbf{x}, \mathbf{x}') f(\mathbf{x}, t) f(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' \quad (2.22)$$

$$B_b(\mathbf{x}, t) = \int_{\mathbf{x}}^{\infty} \gamma(\mathbf{x}') P(\mathbf{x}, \mathbf{x}') K_q(\mathbf{x}', t) f(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' \quad (2.23)$$

$$D_b(\mathbf{x}, t) = K_q(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}, t) \quad (2.24)$$

onde $K_c(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ é a taxa de coalescência entre as partículas \mathbf{x} e \mathbf{x}' ; $K_q(\mathbf{x})$ é a taxa de quebra da partícula de massa \mathbf{x} ; $\gamma(\mathbf{x}')$ é o número de partículas geradas pela quebra da partícula \mathbf{x}' - também conhecido como número de filhas -; $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ é a função de densidade que descreve a probabilidade de uma partícula de massa \mathbf{x} ser gerada quando uma partícula de massa \mathbf{x}' quebra. Assim, a Equação 2.19 pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{x}} K_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \mathbf{x}') f(\mathbf{x}, t) f(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' - \\ & - \int_0^{\infty} K_c(\mathbf{x}, \mathbf{x}') f(\mathbf{x}, t) f(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' - K_q(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}, t) + \\ & + \int_{\mathbf{x}}^{\infty} \gamma(\mathbf{x}') P(\mathbf{x}, \mathbf{x}') K_q(\mathbf{x}', t) f(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' \end{aligned} \quad (2.25)$$

A solução numérica da EBP que descreva a evolução da DTP para vários sistemas, incluindo a polimerização em suspensão, é de extrema complexidade, devido a natureza integro-diferencial do sistema. Alguns trabalhos tratam de diferentes métodos para resolução da EBP, como mostrado por: KIPARISSIDES (1990), KUMAR

e RAMKRISHNA (1996), PINTO e BISCAIA (1996), RAMKRISHNA (2000), RIGOPOULOS e JONES (2003), KIPARISSIDES *et al.* (2004), MARCHISIO e FOX (2005), ATTARAKIH *et al.* (2009). Esses trabalhos devem ser consultados para apresentação detalhada de procedimentos numéricos adequados para a solução da EBP.

Aplicação aos Sistemas de Polimerização em Suspensão

Apesar da importância da DTP para a descrição das propriedades finais das partículas obtidas nas reações de polimerização em suspensão, existe um número limitado de modelos para descrever a evolução dinâmica das partículas em função das variáveis de processo (MIKOS *et al.* (1986); ALVAREZ *et al.* (1994); CHEN *et al.* (1999); MAGGIORIS *et al.* (2000); P.H.H.ARAÚJO e J.C.PINTO (2000); MACHADO *et al.* (2000); KIPARISSIDES *et al.* (2004); JAHANZAD *et al.* (2005); HUKKANEN e BRAATZ (2005); KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006); ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES (2007); SALIAKAS *et al.* (2008)).

Dentre os trabalhos citados, o trabalho de MIKOS *et al.* (1986) foi o pioneiro a propor uma modelagem para as taxas de quebra coalescência utilizando o balanço populacional, utilizando uma lei de potência para representar o tamanho médio final das partículas. Seguido pelo trabalho de ALVAREZ *et al.* (1994), o qual construiu um modelo fenomenológico aplicado aos sistemas de polimerização em suspensão, utilizando como dados experimentais para validação aqueles representados no trabalho de KONNO *et al.* (1982), para produção de PS. As taxas de quebra e coalescência foram expressas em função dos termos de frequência e eficiência, conforme demonstrado abaixo:

$$K_q(\mathbf{x}) = w_b(d_x)e^{-\lambda_b(d_x)} \quad (2.26)$$

$$K_c(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = w_c(d_x, d_y)e^{-\lambda_c(d_x, d_y)} \quad (2.27)$$

onde w_b e w_c são as frequências de quebra e agregação, respectivamente. $\lambda_b(d_x)$ e $\lambda_c(d_x, d_y)$ equivalem às eficiências dos processos de quebra e coalescência, respectivamente.

O modelo apresentado por ALVAREZ *et al.* (1994) considera algumas características intrínsecas da reação de polimerização, tais como: as variações de viscoelasticidade do polímero, o efeito da tensão interfacial e da conversão da reação, os termos de dissipação de energia mecânica, etc. No entanto, ao validar os dados obtidos por KONNO *et al.* (1982), o modelo não conseguiu reproduzir corretamente a evolução da DTP e do diâmetro das partículas para frações da fase dispersa acima de 30%. Além disso, foram utilizados parâmetros empíricos para o cálculo do número de potência (N_p) do agitador e foi utilizada de maneira inadequada a Teoria Cinética dos Gases Ideais para descrever a frequência de colisão das gotas (w_c), mais detalhes sobre as correções propostas poderão ser observados no Capítulo 3.

MAGGIORIS *et al.* (2000) desenvolveram um modelo que considera duas diferentes regiões de escoamento no reator de polimerização em suspensão, aplicado à produção de PVC. As diferentes regiões do reator foram descritas em termos das grandes variações espaciais da energia cinética local turbulenta, a fim de prever a evolução dos tamanhos de gotas para elevadas frações da fase dispersa ($\approx 50\%$). O modelo foi baseado na representação proposta por diversos trabalhos da literatura (CUTTER (1966); COULALOGLOU (1975); BOURNE e YU (1994)), que descreve o comportamento não-homogêneo das dispersões líquido-líquido, na forma apresentada na Figura 2.3.

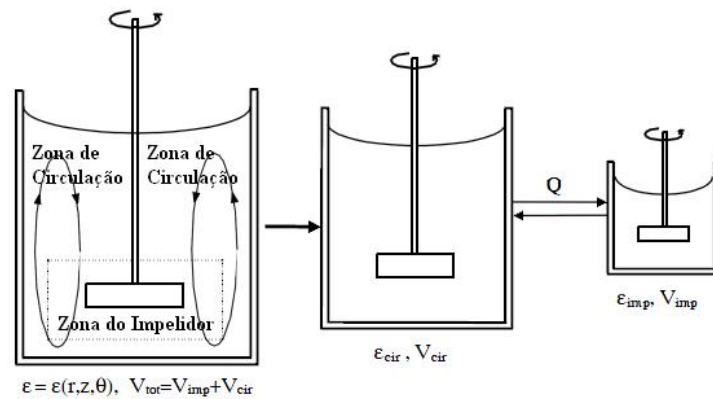


Figura 2.3: Representação esquemática de um reator não-homogêneo para implementação no modelo utilizado por MAGGIORIS *et al.* (2000).

Para cada região definida na Figura 2.3, a variação de tamanho das populações de gotas/partículas nas regiões do impelidor e de circulação foi dividida em um número de classes de diâmetro igualmente espaçados. Para a modelagem da taxa de quebra

e coalescência, utilizou-se o mesmo modelo proposto originalmente por ALVAREZ *et al.* (1994). Os resultados obtidos não foram satisfatórios pois não foi apresentada a validação do modelo proposto com os dados experimentais. As simulações foram comparadas apenas com os dados de dispersão de cloreto de n-butila em solução aquosa contendo diferentes surfactantes.

MACHADO *et al.* (2000) modelaram a evolução da DTP nas reações de polimerização de suspensão de estireno, utilizando ferramentas da Teoria DLVO (CHEN e KUO, 1996) para descrever as taxas de agregação e equações empíricas para descrever as taxas de quebra. Os autores não demonstraram a evolução das taxas de agregação e quebra como função do tempo para o sistema proposto e utilizaram apenas duas taxas de agitação (800 e 1000 *rpm*) para validação do modelo. Para a resolução da EBP utilizou-se a técnica de colocação ortogonal adaptativa, proposta por PINTO e BISCAIA (1996).

KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) apresentaram uma alteração do modelo proposto por ALVAREZ *et al.* (1994) para as taxas de quebra e coalescência. Algumas modificações se mostraram relevantes, com a melhor representação das propriedades físicas dos polímeros e a implementação de uma função mais complexa para descrever o número de gotas/partículas "filhas" e "satélites" geradas após a quebra de uma gota/partícula "mãe". A quebra erosiva é a causa do aparecimento das partículas satélites e ocorre quando as duas fases líquidas têm viscosidades e densidades muito próximas ou devido à ação das oscilações da superfície da gota original, que se quebra e forma em uma partícula maior e outras menores, conforme modelado por CHATZI e KIPARISSIDES (1992). KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) aplicaram este modelo para descrever a polimerização de estireno e a polimerização de cloreto de vinila. A solução da EBP foi obtida com a utilização do método de discretização de classes e o método do pivô fixo descritos por KUMAR e RAMKRISHNA (1996).

O modelo utilizado por KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) conseguiu prever situações relacionadas à estabilidade da evolução e à forma da distribuição do tamanho de partículas, quando se utiliza uma concentração alta de estabilizante (no caso, o PVA), e quando há uma variação da variação da agitação no sistema. Os resultados foram validados com dados experimentais de DTP e do diâmetro médio

da distribuição na polimerização do PVC. A evolução dinâmica das taxas de quebra e coalescência não foram apresentadas.

SALIAKAS *et al.* (2008) implementaram dois diferentes métodos numéricos para resolução da EBP: a técnica do pivô fixo (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996) e um eficiente método estocástico de Monte Carlo (BOX e MULLER, 1958). O modelo foi utilizado para predição da evolução dinâmica da DTP em dispersões líquido-líquido e em sistemas de polimerização em suspensão de MMA. Para o cálculo da viscosidade da fase dispersa, utilizou o modelo de solução monômero/polímero não-ideal (SONG *et al.*, 2003). As demais propriedades foram similares às usadas por KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006). A capacidade preditiva do modelo (e dos dois métodos numéricos) foi demonstrada por intermédio de simulações bem sucedidas das medidas experimentais de DTP e de tamanhos médios das gotas/partículas. Observou-se ainda que, como o aumento da temperatura de polimerização (ou seja, o aumento da taxa de polimerização), a duração da fase de gotículas diminui o período de quebra. Como resultado, gota/partículas maiores são produzidas em altas temperaturas de polimerização, devido ao menor tempo de quebra para as gotas/partículas.

2.3.4 Estudos de Incorporação *in-situ*

O significado da palavra *in-situ* possui diversos significados, que dependem, exclusivamente, da área de aplicação. No âmbito da engenharia química, por exemplo, este termo usualmente significa "*no meio reacional*". Nesta dissertação, utiliza-se este termo com intuito de explicar que as incorporações de aditivos e cargas são realizadas na unidade de produção, no reator.

Em vários processos, introduzem-se nos meios reacionais compostos com características específicas para modificar as propriedades finais do material de interesse. Nos processos de polimerização em suspensão não é diferente. SANTOS JR. (2007) estudou o processo de obtenção do cimento ósseo baseado em PMMA, usado principalmente para cimentação de próteses e preenchimento das cavidades ósseas, para correção de falhas e tratamento da osteoporose. Incorporando *in-situ* os seguintes materiais: $BaSO_4$ e ZrO_2 (contrastes de raio-X). O objetivo da incorporação foi obter peças mais resistentes, melhorando a mistura do contraste ao produto polimérico. Além dessas adições, incorporou-se também a hidroxiapatita (HA), com o objetivo

de melhorar a compatibilidade do cimento ósseo com o tecido, além de melhorar as propriedades mecânicas do produto final. Os resultados obtidos para a tensão de escoamento e módulo de *Young* das formulações com HA foram significativamente superiores aos obtidos na formulação sem esse composto.

JANG e LEE (2000) incorporaram o PC a PS em polimerização *in-situ* em massa, não excedendo uma quantidade superior a 40% em massa de PC, devido às altas viscosidades obtidas nessa concentração. Não foi utilizado qualquer agente compatibilizante ou iniciador nas reações, realizadas a 90° C sob forte agitação. Não foram fornecidas informações sobre as condições de agitação e sobre os equipamentos utilizados. As blendas de vários polímeros com PC podem ser encontrados na literatura, tendo como principais objetivos o melhoramento das propriedades ópticas e reológicas do material final (BYE e MILES, 1986). Os resultados de DSC obtidos por JANG e LEE (2000) mostraram que, em todas as composições estudadas, os produtos contendo uma quantidade de PC acima de 16% apresentaram duas T_g , indicando uma miscibilidade parcial.

SCHLISCHTING (2003) avaliou os efeitos da incorporação de EPS pós-consumo nas reações de polimerização em suspensão de estireno nas propriedades cinéticas, massas molares e na DTP. A concentração limite para incorporação foi de 15% em massa para estudos da DTP e 10% em massa para o estudo cinético. A quantidade adicionada é de interesse da indústria de transformação de plásticos no que diz respeito à aplicação do produto final. Os resultados cinéticos mostraram que as adições de EPS não afetaram significativamente a conversão, apesar de não haver réplicas das reações para comprovarem tais efeitos, e que as massas molares permaneceram aproximadamente constante ao final das reações. Não foram avaliadas a evolução da DTP e da massa molar dos sistemas, . Também não foi feita análise de viscosidade das soluções iniciais e não foi proposto um modelo cinético para avaliação dos dados. Apesar disso, os estudos conduzidos por SCHLISCHTING (2003) demonstraram a viabilidade da adição de EPS no processo de polimerização do estireno em suspensão como forma de reciclagem deste material.

OLIVEIRA (2006) utilizou o PS extrusado (XPS), também conhecido popularmente como espuma de poli(estireno), para estudos de incorporação *in-situ* em suspensão. O XPS é bastante utilizado na indústria alimentícia, sendo aplicado

para a produção de embalagens termoformadas destinadas à carne bovina, frango, lanches, etc. A faixa de concentração estudada do material incorporado foi de 0% a 10% em massa. Avaliaram-se efeitos cinéticos sobre a DTP e sobre a morfologia das partículas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Uma modelagem cinética foi proposta para validação dos dados obtidos experimentalmente. OLIVEIRA (2006) afirmou que a morfologia do material obtido não foi modificada pelas adições de XPS, quando comparada ao PS puro. Na validação do modelo cinético, alguns desvios foram encontrados, principalmente durante o efeito gel, restringindo o uso do modelo para algumas condições. O aumento da viscosidade do meio, após as adições de XPS, pode ter ocasionado esses desvios, já que o aumento da viscosidade induz a uma redução da mobilidade das cadeias, cujo efeito pode não ter sido capturado pelo modelo. Assim como no trabalho de SCHLISCHTING (2003), OLIVEIRA (2006) não avaliou quantitativamente as viscosidades das soluções com e sem XPS.

TEODORESCU *et al.* (2004) estudaram o efeito da polimerização de estireno na presença do copolímero estatístico poli(acetato de vinila-co-iodoacetato de vinila), considerado como um agente de transferência de cadeia, para produzir o copolímero graftizado poli(acetato de vinila-g-estireno), por meio do mecanismo de radicais livres. Segundo os autores, unidades de iodoacetato de vinila atuam como sítios de transferência de cadeia, conduzindo à formação de graftizados de PS sobre a cadeia de PVAc. A Figura 2.4 mostra os resultados de DMM obtidos por TEODORESCU *et al.* (2004). Deve ser observado que a graftização não é muito pronunciada, provavelmente devido à baixa constante de transferência do grupamento do iodoacetato de vinila.

TEODORESCU *et al.* (2004) analisou apenas uma formulação para produção do material graftizado. Foram feitos estudos sobre a cinética de reação, incluindo análises de RMN e DSC do produto final. Apesar do trabalho não ter apresentado dados comparativos com a reação de PS puro, os autores afirmaram que a graftização aumentou a conversão de PS, mesmo quando a eficiência de graftização foi muito baixa. O trabalho não forneceu dados para análise dos efeitos dinâmicos sobre as curvas de distribuições de massas molares nas diferentes reações. Os resultados de DSC indicaram duas T_{gs} , uma associada ao PVAc-I e outra ao PS, indicando que

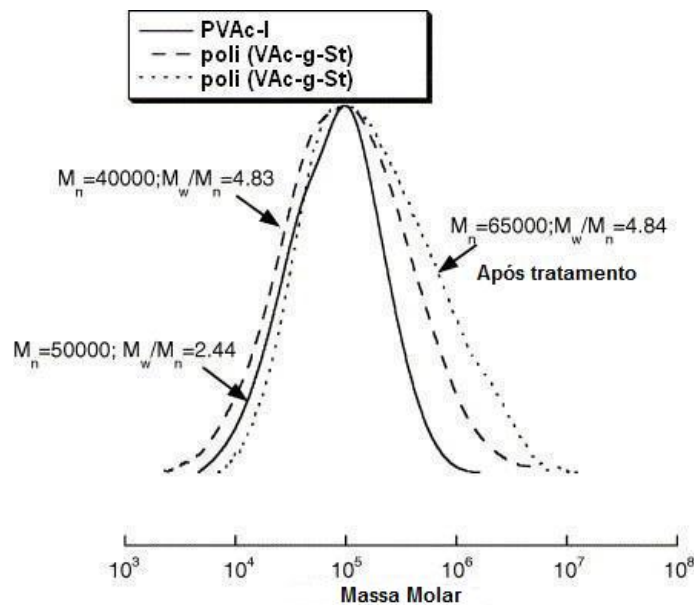


Figura 2.4: Distribuição das massas molares dos polímeros. Figura adaptada de TEODORESCU *et al.* (2004).

ocorreu separação de fases.

Em um trabalho anterior, PARK *et al.* (2001) estudou a incorporação em estireno de um macroiniciador formado por PVAc-TEMPO, o qual foi preparado através da polimerização em massa com BPO como iniciador e utilizou o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi (TEMPO) em excesso. Para produzir PVAc-g-PS, o PVAc-TEMPO foi inicialmente solubilizado em estireno e seguiu-se com a polimerização a 120°C . A massa molar do PVAc-g-PS não aumentou de forma significativa em comparação com a massa molar do macroiniciador correspondente, quando este apresentava massa molar de 115.000 g/gmol . Abaixo dessa massa molar obtiveram-se elevadas massas molares de PVAc-g-PS. Esse resultado é bem interessante do ponto de vista da constante de transferência, pois sabe-se que o PVAc pode apresentar muitas ramificações devido à transferência de cadeia para os átomos de hidrogênio do grupo acetil. O radical formado na reação por transferência de cadeia é estabilizado pelo grupo carbonila vizinho, continuando a propagação de cadeia, e limitando o crescimento da massa molar do PS.

Um processo bastante conhecido do meio acadêmico e industrial é a produção de HIPS, que é produzido pela incorporação de uma borracha de poli(butadieno) na matriz contínua de PS por intermédio da polimerização em emulsão ou em massa, porém o último é o mais utilizado comercialmente (GRASSI *et al.*, 2001). O teor

de borracha em resinas comerciais de HIPS, obtidas em processo de polimerização em massa, é usualmente inferior a 14% em peso devido à alta viscosidade do meio. GRASSI *et al.* (2001) e CASIS *et al.* (2006) descreveram detalhadamente o processo de produção do HIPS.

CHARMONDUSIT e SEELUANGSAWAT (2009) utilizaram resíduos industriais de PMMA para reincorporação durante a copolimerização de estireno com MMA, cuja resina é utilizada para produção de filmes. O intuito principal era diminuir o custo de produção e reaproveitar resíduos de PMMA. A faixa de PMMA reciclada foi de 1 a 5% em massa e variou-se a proporção estireno/MMA (10%, 20%, 30% e 40% de estireno). A polimerização foi conduzida em massa, utilizando BPO e 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvalerionitrila) (ABVN) como iniciadores. Resultados obtidos por FT-IR comprovaram a presença do PMMA reciclado no produto, embora essa afirmativa seja inconclusiva, uma vez que a identificação de grupamentos carbonila no FT-IR não implica que ele seja originado do PMMA reciclado. CHARMONDUSIT e SEELUANGSAWAT (2009) avaliaram a variação da viscosidade das soluções com PMMA, observando que as soluções com 5% de PMMA apresentaram maiores valores de viscosidades, cujos valores dependem da proporção estireno/MMA. Assim, concluiu-se que o PMMA adicionado, de acordo com a faixa utilizada, não afetou as propriedades físicas e mecânicas dos filmes. Não foi analisado o efeito da massa molar do PMMA incorporado e do copolímero formado.

HASHIM e BROOKS (2002) avaliaram o efeito da incorporação de diferentes concentrações de PS em estireno, de modo a estudar o efeito da viscosidade inicial da mistura no tamanho e distribuição das partículas ao final da polimerização em suspensão. Foram utilizados dois agentes surfactantes: o PVA e o sorbitano monolaurato de polioxietilado (*TWEEN* 20). Os resultados obtidos mostraram que a viscosidade afeta o tamanho médio das partículas (KUMAR *et al.*, 1993) e que o *TWEEN* 20 é mais eficiente que o PVA para manutenção da estabilidade do meio

MELO (2009) e MELO *et al.* (2009) propuseram a incorporação de dois materiais nas reações de polimerização em suspensão de estireno: HIPS, obtido a partir de copos descartáveis, e PS produzido em laboratório. O foco principal, deteve-se na modelagem cinética do processo de incorporação, para validação dos dados experimentais obtidos. A faixa de material incorporado, tanto de HIPS quanto de PS, foi

de 10% a 40% em massa. Os resultados de simulação obtidos representam bem as distribuições de massas molares quando se incorpora HIPS. Os copos descartáveis contêm um certo nível de impureza, o qual funciona como agente de transferência de cadeia durante a reação. O efeito gel foi muito bem representado no modelo através da teoria do volume livre, permitindo representação adequadas dos resultados experimentais.

2.3.5 Comentários Finais

Observou-se na literatura que não há relatos sobre a incorporação *in-situ* de polímeros durante a polimerização em suspensão. Também não foram obtidos quaisquer relatos sobre a incorporação *in-situ* de PMMA e PVAc na polimerização em suspensão de PS. Os estudos de reincorporação de PS em polimerização de estireno, embora em número razoável, são incompletos e não analisam simultaneamente efeitos sobre a conversão, DMM e DTP.

Há vários estudos sobre a modelagem da DTP em polimerização em suspensão. Esses estudos têm sido validados com dados experimentais obtidos em reações contendo somente cargas de monômero. Não há estudos de modelagem de DTP aplicados aos problemas de incorporação *in-situ* de polímeros, quando ocorrem mudanças drásticas das propriedades dos fluidos.

Capítulo 3

Modelagem Matemática

Um modelo é apresentado para descrever as variáveis cinéticas e a DTP do polímero produzido durante a operação de um reator industrial. Dentro dos limites da precisão experimental, o modelo é validado com os dados fornecidos por um parceiro industrial, cuja identidade é mantida de forma sigilosa por razões proprietárias. Um maior destaque será dado aos resultados experimentais obtidos para a DTP para fins de validação do modelo.

3.1 Modelagem Cinética

Um modelo cinético é desenvolvido e aplicado para descrever as reações de polimerizações em suspensão de estireno, com base nos balanços de massa de alguns dos componentes do sistema (iniciador, monômero, modificador, solvente, inibidor, cadeias de radicais vivos e mortos). Além disso, modelos constitutivos são implementadas para permitir a simulação dos efeitos gel e vítreo (com base na Teoria do Volume Livre), da pressão da reação e de algumas propriedades físicas importantes (como a densidade e a viscosidade das fases e a tensão interfacial)

O processo de polimerização em suspensão do estireno é conduzido por intermédio do mecanismo de radicais livres. O mecanismo cinético pode ser descrito pelas seguintes etapas de reação:

1. Iniciação por decomposição do iniciador.



2. Iniciação térmica espontânea



3. Propagação.



4. Transferência de cadeia para o monômero.



5. Transferência do inibidor.



6. Transferência de cadeia para a impureza



7. Terminação por combinação e por desproporcionamento, respectivamente.



Para a proposta da modelagem cinética, é importante que se estabeleçam as hipóteses consideradas durante o desenvolvimento do modelo são: hipótese da cadeia longa (ou seja, todas as cadeias apresentam a mesma velocidade de reação e os termos de consumos de monômero são desprezíveis, frente à propagação); homogeneidade das gotas (concentrações iguais de iniciador, monômero, radicais livres e polímero em todas as gotas); hipótese do estado estacionário para os radicais (não

há acúmulo de radicais devido à alta reatividade dos radicais) e a hipótese de que os radicais não poliméricos reagem com os monômeros na mesma velocidade dos radicais poliméricos.

Supõe-se que um conjunto de iniciadores pode ser utilizado para a polimerização, na presença de solvente e agentes de transferência de cadeia (modificadores). À medida que a reação evolui e aumenta a viscosidade, a reação torna-se eventualmente limitada pela difusão e as constantes de velocidade de terminação podem apresentar uma forte redução (efeito gel). Da mesma forma, à medida que a concentração de polímeros aumenta, as etapas de reação que envolvem as pequenas moléculas podem também ficar limitadas por difusão (efeito vítreo). Portanto, as constantes de velocidade cinética devem ser descritas como funções dos estados das gotículas (temperatura e composição, ou viscosidade). Finalmente, deve-se considerar também o fato de que parte dos radicais gerados pela decomposição do iniciador e iniciação térmica espontânea é consumida nas reações secundárias e não produz cadeias poliméricas, o que significa que uma eficiência de iniciação também deve ser definida.

3.1.1 Balanço de Massa dos Componentes

Os balanços de massa dos componentes no reator em batelada, podem ser descritos na forma:

- Balanço material do iniciador (I):

$$\frac{d[I]}{dt} = -2fk_{d_i}[I]_i \quad (3.9)$$

- Balanço material do monômero (M):

$$\frac{dM}{dt} = -k_{th} \left(\frac{M}{V_o}\right)^3 V_o - (k_p + k_{tr}^{mon}) \left(\frac{M}{V_o}\right) \left(\frac{\lambda_o}{V_o}\right) V_o \quad (3.10)$$

- Balanço material do inibidor (H):

$$\frac{dH}{dt} = -k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o}\right) \left(\frac{\lambda_o}{V_o}\right) V_o \quad (3.11)$$

- Balanço material da impureza (X):

$$\frac{dX}{dt} = -k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) \left(\frac{\lambda_o}{V_o} \right) V_o \quad (3.12)$$

- Balanço material dos radicais vivos:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & 2 \sum_{i=1}^{NI} f_i k_{d_i} I_i + k_{th} \left(\frac{M}{V_o} \right)^3 (V_o + k_{tr}^{mon}) \left(\frac{M}{V_o} \right) R_n + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) R_n - \\ & - k_p \left(\frac{M}{V_o} \right) R_1 - k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o} \right) R_1 - k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) R_1 - \\ & - k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o} \right) R_1 - k_{tc} \left(\frac{R_1}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i - k_{td} \left(\frac{R_1}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{dt} = & k_p \left(\frac{M}{V_o} \right) R_{n-1} - k_p \left(\frac{M}{V_o} \right) R_n - k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o} \right) R_n + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) R_n - \\ & - k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o} \right) R_n - k_{tc} \left(\frac{R_n}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i - k_{td} \left(\frac{R_n}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (3.14)$$

Nas Equações 3.10, 3.11 e 3.12 M é o número de moles de monômero, V_o é o volume da fase orgânica, λ_o é o momento de ordem zero da distribuição da massas molares, H é o número de moles de inibidor e X é o número de moles de impureza. V_o é definido como:

$$V_o = \frac{MM_m M}{\rho_m} + \frac{MM_p(\lambda_1 + \zeta_1)}{\rho_p} + \frac{MM_s S}{\rho_s} + \frac{MM_x X}{\rho_x} + \sum_j \frac{MM_{i_j} I_j}{\rho_{i_j}} \quad (3.15)$$

onde MM_i e ρ_i representam, respectivamente, as massas molares e densidade dos componente i .

Admite-se que o volume da fase orgânica contém apenas os hidrocarbonetos.

O momento de ordem k da distribuição de tamanhos de cadeias dos radicais vivos é definido por:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \quad (3.16)$$

A partir das equações de balanço para as cadeias vivas, pode-se obter a equação para o momento de ordem k . Multiplicando-se a Equação 3.15 por i^k , fazendo o somatório de 2 a ∞ e adicionando a Equação 3.14, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} = & 2 \sum_{i=1}^{NI} f_i k_{d_i} I_i + k_{th} \left(\frac{M}{V_o}\right)^3 V_o + k_p \left(\frac{M}{V_o}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_{n-1} - \\ & - k_p \left(\frac{M}{V_o}\right) \lambda_k - k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o}\right) \lambda_1 - k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o}\right) \lambda_k - \\ & - k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o}\right) \lambda_k - k_{tc} \left(\frac{\lambda_k}{V_o}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_{td} \left(\frac{\lambda_k}{V_o}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n + \\ & + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n \end{aligned} \quad (3.17)$$

Como o momento de ordem zero é:

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (3.18)$$

a Equação 3.17 fica na forma:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} = & 2 \sum_{i=1}^{NI} f_i k_{d_i} I_i + k_{th} \left(\frac{M}{V_o}\right)^3 V_o + k_p \left(\frac{M}{V_o}\right) \sum_{n=2}^{\infty} (i+1)^k R_n - \\ & - k_p \left(\frac{M}{V_o}\right) \lambda_k - k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o}\right) \lambda_1 - k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o}\right) \lambda_k - \\ & - k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o}\right) \lambda_k - k_{tc} \left(\frac{\lambda_k}{V_o}\right) \lambda_0 - k_{td} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) \lambda_0 + \\ & + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o}\right) \lambda_0 + k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o}\right) \lambda_0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Os momentos de ordem 0, 1 e 2 são necessários para calcular as médias das massas molares. O momento de ordem zero pode ser calculado como:

$$2 \sum_{i=1}^{NI} f_i k_{d_i} I_i + k_{th} \left(\frac{M}{V_o}\right)^3 V_o - \frac{\lambda_0^2}{V_o} (k_{tc} + k_{td}) - \lambda_0 \left(\frac{H}{V_o}\right) k_{tr}^{ini} = 0 \quad (3.20)$$

que pode ser resolvido como uma equação do segundo grau para λ_0 .

A partir do momento de ordem 0, os momentos de ordem 1 e 2 podem ser calculados recursivamente através das seguintes equações:

$$\frac{\lambda_1}{V_o} = \frac{1}{(1-q)} \left(\frac{\lambda_0}{V_o} \right) \quad (3.21)$$

$$\frac{\lambda_2}{V_o} = \frac{1+q}{(1-q)^2} \left(\frac{\lambda_0}{V_o} \right) \quad (3.22)$$

onde q é a probabilidade de propagação, definido na forma:

$$q = \frac{k_p \left(\frac{M}{V_o} \right)}{\left(k_p \left(\frac{M}{V_o} \right) + k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o} \right) + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) + k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o} \right) + k_{tc} \left(\frac{\lambda_k}{V_o} \right) + k_{td} \left(\frac{\lambda_0}{V_o} \right) \right)} \quad (3.23)$$

O balanço das cadeias mortas contém apenas os 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 (ODIAN, 2004). Quando ocorre esse tipo de reação, cadeias ramificadas são produzidas. Em determinadas situações, a ramificação pode levar a reticulação. Nesses casos, a técnica dos momentos pode não ser útil, pois pode não ser possível "fechar" os momentos. Esses problemas não ocorrem na polimerização do estireno.

Para as cadeias de comprimento 1, tem-se o seguinte balanço:

$$\frac{dP_1}{dt} = k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o} \right) R_1 + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) R_1 + k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o} \right) R_1 + k_{td} \left(\frac{R_1}{V_o} \right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (3.24)$$

Para as cadeias de comprimento $n \geq 2$, tem-se o seguinte balanço:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o} \right) R_n + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) R_n + k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o} \right) R_n + \\ & + \left(\frac{k_{tc}}{2V_o} \right) \sum_{i=1}^{n-1} R_i R_{n-i} + k_{td} \left(\frac{R_i}{V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (3.25)$$

Definindo o momento de ordem k de distribuição de tamanhos de cadeia na forma

$$\zeta_n = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (3.26)$$

é possível escrever,

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_k}{dt} = & k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o} \right) \lambda_k + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) + k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o} \right) + \\ & + \left(\frac{k_{tc}}{2V_o} \right) \sum_{i=2}^{\infty} i^k \sum_{n=1}^{n-i} R_i R_{n-i} + \left(\frac{k_{td}}{V_o} \right) \sum_{i=2}^{\infty} i^k R_i \sum_{n=1}^{\infty} R_n \end{aligned} \quad (3.27)$$

Como

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^k \sum_{n=1}^{n-i} R_i R_{n-i} = \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{n=1}^{\infty} (i+n)^k R_i \quad (3.28)$$

e a substituindo na Equação 3.27, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_k}{dt} = & k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o} \right) + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o} \right) + k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o} \right) + \\ & + \left(\frac{k_{tc}}{2V_o} \right) \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{n=1}^{\infty} (i+n)^k R_n + \left(\frac{k_{td}}{V_o} \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Os momentos das cadeias mortas podem ser conhecidos calculando a equação acima para $k = 0, 1$ e 2 , e então calcula-se as massas molares médias através das seguintes equações:

$$MM_N = \frac{\zeta_1 + \lambda_1}{\zeta_0 \lambda_0} MM_M \quad (3.30)$$

$$MM_W = \frac{\zeta_2 + \lambda_2}{\zeta_1 + \lambda_1} MM_M \quad (3.31)$$

onde MM_N é a massa molar numérica média e MM_W é a massa molar ponderal média. De forma similar, a conversão pode ser calculada como:

$$\chi_p = \frac{(\zeta_1 + \lambda_1)}{(\zeta_1 + \lambda_1 + M)} \quad (3.32)$$

Para o cálculo da distribuição das massas molares, utilizou-se a distribuição de *Shultz-Flory* como base, já que não ocorre a transferência para o polímero (MISHRA e YAGCI, 2009). Assim,

$$\left(\frac{R_i}{V_o}\right) = (1 - q)q^{i-1} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) \quad (3.33)$$

Substituindo a equação acima na Equação 3.25, chega-se a:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & k_{tr}^{mon} \left(\frac{M}{V_o}\right) (1 - q)q^{n-1} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) + k_{tr}^{imp} \left(\frac{X}{V_o}\right) (1 - q)q^{n-1} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) + \\ & + k_{tr}^{ini} \left(\frac{H}{V_o}\right) (1 - q)q^{n-1} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right) + \left(\frac{k_{tc}}{2}\right) (1 - q)^2 (i - 1)q^{n-2} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right)^2 V_o + \\ & + k_{td}(1 - q)q^{n-1} \left(\frac{\lambda_0}{V_o}\right)^2 V_o \end{aligned} \quad (3.34)$$

Então, integra-se essa equação de forma independente das demais para valores estabelecidos de n .

Modelos Constitutivos

Como discutido anteriormente, a taxa de reação nos sistemas de polimerização em suspensão pode ser controlada pela difusão quando há o aumento da concentração de polímero no sistema reacional (efeito gel). Existem muitos modelos na literatura sobre o efeito gel (GOLDFEDER e VOLPERT (1998); O'NEIL *et al.* (1998)). O ponto principal nos modelos existentes é a redução da constante de terminação devido à restrição do movimento associado à diminuição do volume livre, à medida que aumenta a conversão durante a reação. Utiliza-se nesta dissertação o modelo utilizado por CAVALCANTI e PINTO (1997), baseado na Teoria do Volume Livre.

Pode-se definir o volume livre como uma fração volumétrica de vazios na massa reacional, através da qual ocorre a movimentação molecular e a difusão. Quanto menor o volume livre, maior a restrição à movimentação molecular. Os volumes livres podem ser calculados de acordo com as Equações 3.35 e 3.37:

$$V_{fm} = 0,025 + \alpha_m(T - T_{gm}) \left(\frac{V_m}{V_o}\right) \quad (3.35)$$

$$V_{fs} = 0,025 + \alpha_{sol}(T - T_{gs}) \left(\frac{V_s}{V_o} \right) \quad (3.36)$$

$$V_{fp} = 0,025 + \alpha_p(T - T_{gp}) \left(\frac{V_p}{V_o} \right) \quad (3.37)$$

$$V_f = V_{fm} + V_{fs} + V_{fp} \quad (3.38)$$

onde V_{fm} é a contribuição para o volume livre do monômero, V_{fs} é a contribuição para o volume livre solvente, V_{fp} é a contribuição para o volume livre do polímero, α é o coeficiente de expansão térmica e T_g é a temperatura de transição vítrea. O volume livre total da fase orgânica (V_f) é definido como a soma das contribuições individuais do monômero, do solvente e do polímero. A equação de efeito gel pode ser descrita de acordo com a Equação 3.39.

$$k_{tcg} = k_{tc} \exp \left(-0,32 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcri}} \right) \right) \quad (3.39)$$

A equação de efeito vítreo pode ser definida de uma forma semelhante à do efeito gel, como mostrado na Equação 3.40.

$$k_{tpv} = k_p \exp \left(-1,7 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcri2}} \right) \right) \quad (3.40)$$

O efeito vítreo começa a atuar a partir de um determinado volume livre crítico (V_{fcr2}), que foi estimado por CAVALCANTI e PINTO (1997) com o valor de 0,035. O parâmetro V_{fcri} é definido como o volume livre calculado no início da reação. Dessa forma, $1/V_f$ será sempre um valor maior que $1/V_{fcri}$, mantendo o valor dentro da exponencial sempre negativo e o efeito gel atuante desde o início da reação.

Finalmente, é necessário descrever o equilíbrio das pressões, para o acompanhamento adequado do sistema de reação. A pressão total interna ao reator pode ser descrita como:

$$P = \sum_i p_i + P_w^{sat} + P_{inert} \quad (3.41)$$

onde p_i representa a pressão parcial dos componentes orgânicos voláteis que com-

põem as partículas poliméricas,

$$\ln\left(\frac{P_i}{P^{sat}_i}\right) = \ln(\phi_v^i) + \psi(\phi_v^p)^2 \quad (3.42)$$

de acordo com a teoria de *Flory-Huggins*. ϕ_v^i é a fração volumétrica do componente i na mistura reacional, ψ é o parâmetro de interação de *Flory-Huggins* (quase sempre um número positivo próximo de 0,5). Finalmente, as pressões de saturação podem ser calculadas como funções da temperatura da reação, de acordo com a equação de *Antoine*, descrita a seguir:

$$\ln(P_i^{sat}) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3.43)$$

onde P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i e A_i , B_i e C_i são as constantes de *Antoine* para cada componente. P_{inert} é a pressão parcial exercida por um componente inerte que se acumula na fase gás.

Todos os parâmetros cinéticos necessários para conduzir as simulações estão apresentados na Tabela 3.1.

Metodologia Numérica

Todas as equações do modelo foram integradas simultaneamente com o integrador numérico DASSL, que é baseado em um método de discretização implícita BDF (*backward differentiation*) para a integração dinâmica do conjuntos de equações algébrico-diferenciais (PETZOLD, 1982). A precisão relativa utilizada na integração foi sempre igual a 1×10^{-6} . As distribuições das massas molares foram calculadas utilizando a técnica numérica de *Euler*, com passos de integração de 1 minuto. O código foi implementado em linguagem computacional FORTRAN em um computador pessoal, com a configuração *Athlon 64 X2 Dual Core*, 2Gb de memória *RAM*, 250Gb de *HD*.

Tabela 3.1: Parâmetros e propriedades requeridas para o modelo cinético (T em K).

Parâmetros e propriedades	Referências
$\rho_m = 919,3 - 0,665(T - 273,15)$ [g/L]	PERRY e GREEN (1997)
$\rho_w = 10^3 - 0,073(T - 273,15) - 3,5 \times 10^5(T - 273,15)^2$	PERRY e GREEN (1997)
$\rho_{sol} = 920,2 - 1,01T$ [g/L]	PERRY e GREEN (1997)
$\rho_p = 992,6 - 0,265(T - 273,15)$ [g/L]	BRAND <i>et al.</i> (1996)
$MM_m = 100,12$ [g/mol]	PERRY e GREEN (1997)
$T_{gm} = 185,0$ [K]	BRAND <i>et al.</i> (1996)
$T_{gs} = 123,0$ [K]	BRAND <i>et al.</i> (1996)
$T_{gp} = 370,0$ [K]	BRAND <i>et al.</i> (1996)
$R = 1,987$ [cal/mol.K]	PERRY e GREEN (1997)
$\alpha_m = 1,0 \times 10^{-3}$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$\alpha_{sol} = 7,9 \times 10^{-4}$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$\alpha_p = 4,8 \times 10^{-4}$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$k_d = 1,7 \times 10^{14} \exp(-30000/(1,987T))$ [s^{-1}]	CAVALCANTI e PINTO (1997)
$k_{th} = 2,19 \times 10^5 \exp(-27440/1,987T)$ [$(L^2)/((mol^2).s)$]	CAVALCANTI e PINTO (1997)
$k_p = 10^7 \exp(-7067/1,987T)$ [$L/(mol.s)$]	CAVALCANTI e PINTO (1997)
$k_{tr}^{mon} = 9,933 \times 10^6 \exp(-12670/(1,987T))$ [$L/(mol.s)$]	OLIVEIRA <i>et al.</i> (1998)
$k_{tr}^{ini} = 3k_p$ [$L/(mol.s)$]	Estimado
$k_{tr}^{imp} = 0,924 \times 10^{11} \exp(-12670/(1,987T))$ [$L/(mol.s)$]	Estimado
$k_{tc} = 1,7 \times 10^9 \exp(-2268/(1,987T))$ [$L/(mol.s)$]	YUAN <i>et al.</i> (1991)
$k_{td}^{imp} = 5,7 \times 10^{14} \exp(-36602/(1,987T))$ [s^{-1}]	YUAN <i>et al.</i> (1991)
$p_m^{sat} = 10^{(4,21948 - 1525,059/(T - 56,379))}$ [bar]	PERRY e GREEN (1997)
$p_{sol}^{sat} = 10^{(3,98920 - 1070,617/(T - 40,454))}$ [bar]	PERRY e GREEN (1997)
$p_w^{sat} = 10^{(5,08354 - 1663,125/(T - 45,622))}$ [bar]	PERRY e GREEN (1997)
$\psi = 0,5$ [-]	CAVALCANTI e PINTO (1997)
$V_{cri2} = 0,035$ [-]	CAVALCANTI e PINTO (1997)
$f = 0,7$ [-]	CHEN <i>et al.</i> (1999)

3.2 Modelagem da Distribuição do Tamanho de Partícula

Existe uma enorme complexidade que envolve a determinação das propriedades morfológicas das partículas produzidas nos sistemas de polimerização em suspensão, diante desse contexto, não é surpresa o fato de não existirem modelos quantitativos e qualitativos genéricos que sejam bem compreendidos e que possam descrever a evolução da DTP e do tamanho de partícula durante o processo reacional.

A modelagem proposta para os termos de quebra e coalescência utilizados na EBP para descrever a evolução dinâmica da DTP e tamanho de partícula nos sistemas de polimerização em suspensão de EPS será tratada detalhadamente neste capítulo, como função das variáveis de processo. O modelo é baseado no trabalho KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006), com algumas mudanças fundamentais, descritos ao longo da apresentação.

Existe forte conexão entre a cinética, as condições de escoamento e a evolução das taxas de coalescência e quebra no sistema de reação. Por este motivo, as variáveis que descrevem o estado das gotas/partículas em suspensão (densidade, viscosidade e tensão interfacial) são de fundamental importância para a descrição adequada das taxas de coalescência e quebra, constituindo o elo entre as condições de escoamento, a cinética de polimerização em suspensão e as equações de balanço populacional.

3.2.1 Equações Constitutivas

A fim de descrever as taxas de quebra e coalescência das partículas, é necessário implementar um conjunto de equações no modelo para descrever as propriedades fundamentais do sistema reacional. Em primeiro lugar, admite-se que a densidade da suspensão (*lama*), ρ_s , pode ser calculada como a média ponderada da densidade da fase dispersa (ρ_d) e a densidade da fase contínua (ρ_c), conforme recomendado por BOUYATIOTIS e THORNTON (1967):

$$\rho_s = \phi_v^d \rho_d + (1 - \phi_v^d) \rho_c \quad (3.44)$$

$$\phi_v^d = \frac{V_o}{V_o + V_c} \quad (3.45)$$

onde ϕ_v^d é a fração volumétrica da fase dispersa. A densidade da fase dispersa pode ser calculada como uma função da densidade do polímero e do monômero, além da conversão da reação (χ):

$$\rho_d = \left(\frac{\chi}{\rho_p} + \frac{1 - \chi}{\rho_m} \right)^{-1} \quad (3.46)$$

Caso o solvente esteja presente, o termo entre parênteses deve incluir também um termo adicional, relacionado à contribuição do solvente. A densidade da fase contínua pode ser considerada igual à densidade da água pura.

De acordo com VERMEULEN *et al.* (1955), calcula-se a viscosidade da suspensão através da seguinte equação:

$$\mu_s = \frac{\mu_c}{(1 - \phi_v^d)} \left(1 + \frac{1,5\tilde{\mu}_d\phi_v^d}{\tilde{\mu}_d + \mu_c} \right) \quad (3.47)$$

onde $\tilde{\mu}_d$ e μ_c são as viscosidades das fases dispersa e contínua, respectivamente. A viscosidade da fase dispersa pode ser calculada pela equação proposta por HARKNESE (1982),

$$\ln(\mu_d) = -13,04 + \frac{2013}{T} + (MM_p)^{0,18} [3,915(\phi_m^p) - 5,437(\phi_m^p)^2 + (\phi_m^p)^3(0,623 + 1387/T)] \quad (3.48)$$

onde MM_p é a massa molecular média do polímero, ϕ_m^p é a fração mássica de polímero e T é a temperatura absoluta em K . Um efeito que nunca foi investigado na modelagem da polimerização em suspensão diz respeito à consideração dos efeitos de cisalhamento não-newtoniano induzidos pelo agitador. Por isso, utilizou-se a seguinte correlação, conforme recomendado por KIM e NAUMAN (1992), para corrigir os efeitos de cisalhamento:

$$\tilde{\mu}_d = \frac{\mu_d}{\left(1 + \frac{\mu_d N^{1,2}}{35000} \right)^{0,6}} \quad (3.49)$$

onde N é a taxa de agitação do meio reacional (s^{-1}).

A viscosidade da fase contínua depende da concentração e do tipo de agente estabilizante. OKAYA (1992) recomendou o uso da equação de *Schulz-Blaschke* para calcular a viscosidade de soluções aquosas, considerando o agente de suspensão, na forma:

$$\mu_c = \mu_w \left(1 + \frac{C_{as}[\eta_{as}]}{1 - 0,45C_{as}[\eta_{as}]} \right) \quad (3.50)$$

onde η_{as} é a viscosidade intrínseca do estabilizante, para o caso dele ser um surfactante polimérico, e C_{as} é a concentração (g/L) de agente estabilizante. Para μ_w e η_{as} tem-se, respectivamente:

$$\log \mu_w = -4,5318 - \left(\frac{220,57}{149,39 - T} \right) \quad (3.51)$$

$$\eta_{as} = k M M_{as}^{\check{a}} \quad (3.52)$$

onde $M M_{as}$ é a massa molar média do polímero surfactante e k e \check{a} são parâmetros da Equação de *Mark-Howwink-Sakurada* (MHS).

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados para o cálculo da viscosidade intrínseca.

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

Polímeros solúveis ou parcialmente solúveis em água e pós inorgânicos são frequentemente usados como agentes de suspensão. No primeiro caso, o mecanismo mais importante para a estabilização é relacionado à cobertura da interface entre as fases, com conseqüente decréscimo da tensão interfacial. No segundo caso, o efeito parece ser essencialmente mecânico. A partição do agente de suspensão e seu efeito sobre a tensão interfacial podem ser dados por (ALVAREZ *et al.* (1994)):

$$c_s = c_a + a_{int} \theta c_\infty \quad (3.53)$$

$$\theta = \frac{k_a c_a}{1 + k_a c_a} \quad (3.54)$$

$$\sigma_{int} = \sigma_o - k_{\sigma_{int}} \theta \quad (3.55)$$

onde c_s é a massa total de agente surfactante por volume de água, c_a é a massa de agente surfactante na fase aquosa por volume de água, c_∞ é a concentração (massa/área) de agente de suspensão quando $\theta = 1$, θ é o grau de cobertura de agente surfactante na interface da gota, a_{int} é a área interfacial por volume de água, k_a é a constante de adsorção, $k_{\sigma_{int}}$ é uma constante de proporcionalidade e σ_o é a tensão interfacial da gota de interface monômero-água na ausência de agente de suspensão.

A tensão interfacial para uma solução polimérica é comumente descrita por um modelo de tensão interfacial para misturas de moléculas de diferentes tamanhos definido por DEFAY e PRIGOGINE (1966). A equação utilizada para descrever a tensão interfacial está baseada na termodinâmica de soluções poliméricas, cuja equação foi apresentada por DEFAY e PRIGOGINE (1966) na forma:

$$\sigma_o = \sigma_o^m \phi_v^m + \sigma_o^p \phi_v^p - \frac{\psi m}{a_{mol}} \phi_v^m \phi_v^p - \frac{r \phi_v^m \phi_v^p}{2(r \phi_v^m + \phi_v^p)} \frac{a_{mol}}{RT} \left[(\sigma_o^m - \sigma_o^p) + \frac{\psi m}{a_{mol}} (\phi_v^m - \phi_v^p) \right]^2 \quad (3.56)$$

onde σ_o^m é a tensão interfacial entre monômero puro e a água, σ_o^p é a tensão interfacial entre o polímero puro e a água, m é um parâmetro geométrico, a_{mol} é a área específica de uma gota de monômero (Å^2) e r é o grau de polimerização, lembrando que ψ é o parâmetro de interação de *Flory-Huggins*.

O parâmetro de interação ψ pode ser calculado da seguinte forma (DEFAY e PRIGOGINE, 1966):

$$\psi = \beta + \frac{V_m}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.57)$$

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

Para calcular a tensão interfacial entre polímero puro e o monômero puro com

a água em diferentes temperaturas, utilizou-se a equação desenvolvida ADAMSON (1976). Essa equação é semi-empírica, mas representa muito bem a variação da tensão com a temperatura.

$$\sigma_o^m = \sigma_o^{m_o} \left(1 - \frac{T}{T_{c_c}}\right)^{\frac{11}{9}} \quad (3.58)$$

$$\sigma_o^p = \sigma_o^{p_o} \left(1 - \frac{T}{T_{c_p}}\right)^{\frac{11}{9}} \quad (3.59)$$

onde T_c é a temperatura crítica de referência e σ_o é a tensão interfacial de referência a 0 K.

A área interfacial, por volume de água, pode ser encontrada como:

$$a_{int} = \frac{6\phi_v^d}{(1 - \phi_v^d)d_{32}} \quad (3.60)$$

onde d_{32} é o diâmetro médio de *Sauter*, ou diâmetro médio superficial, definido por:

$$d_{32} = \frac{\sum d_i^3 N_i}{\sum d_i^2 N_i} \quad (3.61)$$

onde N_i é o número de partículas com diâmetro d_i .

Na Tabela 3.3 encontram-se os valores dos parâmetros necessários para as equações de tensão interfacial.

Tabela 3.3: Parâmetros e propriedades requeridas para a tensão interfacial da solução polimérica e solução aquosa.

Parâmetros e propriedades	Referências
$k_a = 0,542$ [L/g]	ALVAREZ <i>et al.</i> (1994)
$k_{sigma_{int}} = 38,0$ [dyn/cm]	Estimado
$m = 0,25$	DEFAY e PRIGOGINE (1966)
$\beta = 0,35$	RODRIGUEZ <i>et al.</i> (2003)
$\delta_1 = 19,1$ [Mpa ^{1/2}]	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$\delta_2 = 18,4$ [Mpa ^{1/2}]	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$\sigma_o^{m_o} = 30,03$ [dyn/cm]	Estimado
$\sigma_o^{p_o} = 52,78$ [dyn/cm]	Estimado
$T_{c_c} = 646$ [K]	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$T_{c_p} = 1000$ [K]	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)

3.2.2 Turbulência

Aplicando a teoria de isotropia local, introduzida por KOLMOGOROV (1949) e aplicada aos reatores agitados (SHINNAR, 1960), a energia de dissipação dos vórtices é estatisticamente independente do escoamento principal. De acordo com KOLMOGOROV (1949):

“Em qualquer fluxo turbulento com altos números de Re , os componentes de pequena escala da flutuação turbulenta são estatisticamente independentes do fluxo principal e do mecanismo de geração da turbulência. As flutuações de pequena escala são determinados pela taxa de dissipação de energia por unidade de massa do fluido, ε , e pela viscosidade cinemática, ν .”

$$v = (\nu\varepsilon)^{1/4}, \quad v = \text{velocidade de escala turbulenta} \quad (3.62)$$

$$\eta = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4}, \quad \eta = \text{comprimento da microescala turbulenta} \quad (3.63)$$

Os parâmetros acima podem ser utilizados para definir as condições de escoamento, de acordo com a teoria de *Kolmogorov*. A condição necessária para a existência da isotropia local é definido para o Re do escoamento ser muito alto, da ordem de $\geq 10^4$. Isso faz com que toda a energia esteja contida nos grandes vórtices e que estes transfiram a energia cinética para os vórtices menores em diferentes direções. Admite-se um comprimento de escala L que esteja contido nos grandes vórtices e um comprimento de menor escala, η , associado à microescala da turbulência. O comprimento L é normalmente associado à largura do impelidor, pois é aproximadamente o comprimento de fluido transportado pelo agitador (SHINNAR, 1960).

A energia de dissipação da fase contínua, ε_c , é representada em função das características geométricas e de agitação do sistema reacional de acordo com a seguinte equação:

$$\varepsilon_c = \frac{P}{\rho V} = \frac{N_p N^3 D_i^5}{T^2 H} \quad (3.64)$$

onde N_p é o número de potência característico do sistema, N é a taxa de agitação (s^{-1}), D_i é o diâmetro do impelidor, T é o diâmetro do reator e H é a altura total de líquido contido no reator. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura (ALVAREZ *et al.* (1994); KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006)) fixam N_p em função do número de Re , conforme dados obtidos por OLDSHUE (1983) e reportados através de gráficos $N_p \times Re$. Nesta dissertação, utilizou-se uma correlação proposta por NAGATA (1975), o qual aborda várias correlações para diferentes geometrias de impelidor e presença ou não de chicanas. Assim, de acordo com as configurações geométricas, tem-se:

$$N_{p1} = \frac{A}{R_\theta} + B \left(\frac{10^3 + 1, 2R_\theta^{0,66}}{10^3 + 3, 2R_\theta^{0,66}} \right)^2 \left(\frac{H}{T} \right)^{(0,35+w/T)} (\text{sen}\theta)^{1,2} \quad (3.65)$$

$$R_\theta = R_c 10^{4(1-\text{sen}\theta)} \quad (3.66)$$

$$R_c = \frac{25}{w/T} \left(\frac{D_i}{T} - 0,4 \right)^2 + \left(\frac{w/T}{0,11(w/T) - 0,0048} \right) \quad (3.67)$$

$$A = 14 + \frac{w}{T} \left[670 \left(\frac{D_i}{T} - 0,6 \right)^2 + 185 \right] \quad (3.68)$$

$$B = 10 \left[1,3 - 4 \left(\frac{w}{T} - 0,5 \right)^2 - 1,14 \left(\frac{D_i}{T} \right) \right] \quad (3.69)$$

onde R_θ e R_c são números de *Reynolds* de transição e w é a largura da pá do impelidor.

Para impelidores do tipo curvados e considerando a presença de chicanas, é possível escrever:

$$N_{p2} = 3,6 \left(\frac{D_i}{T} \right)^{-0,95} \left(\frac{w}{T} \right)^{0,75} (nc)^{0,8} \quad (3.70)$$

onde nc é o número de chicanas existentes no reator. Ressalta-se que o reator industrial contém dois impelidores e chicanas. Outras informações a respeito de suas dimensões não poderão ser apresentadas por razões proprietárias. Para o cálculo total de N_p , deduz-se que a mistura reacional sofre o efeito de ambos os impelidores.

Assim:

$$N_p = N_{p_1} + N_{p_2} \quad (3.71)$$

Pode-se então calcular ε_c conforme descrito pela Equação 3.64. Para o cálculo da energia de dissipação da fase dispersa, ε_d , utiliza-se o efeito *damping* (arrefecimento) sobre a intensidade turbulenta local, de acordo com o trabalho de DOULAH (1975).

$$\varepsilon_s = \varepsilon_c \left(\frac{\nu_c}{\nu_s} \right)^3 \quad (3.72)$$

3.2.3 Taxa de Quebra

Conforme descrito por ALVAREZ *et al.* (1994) e KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006), a taxa de quebra pode ser representada em termos das frequência e eficiência de quebra, na forma:

$$k_q(\mathbf{x}) = w_q(\mathbf{x}) \exp(-\lambda_q(\mathbf{x})) \quad (3.73)$$

onde $w_q(\mathbf{x})$ e $\lambda_q(\mathbf{x})$ são, respectivamente, a frequência e a eficiência de quebra de uma partícula com um conjunto de propriedades x .

A frequência de quebra é definida na forma:

$$w_q(\mathbf{x}) = \frac{\bar{u}^2(d_x)}{d_x} \quad (3.74)$$

onde $\bar{u}(d_x)$ é a velocidade média relativa entre dois pontos separados pelo diâmetro da gota/partícula d_x . Utilizando a teoria de *Kolmogorov* da isotropia local, define-se uma faixa inercial da turbulência, conforme bem documentado por KOLMOGOROV (1949), SHINNAR (1960) e CHURCH e SHINNAR (1961).

$$\bar{u}^2(d_x) = k_v(\varepsilon d_x)^{2/3} \quad \text{para } \eta < d_x \ll L, \quad (3.75)$$

$$\bar{u}^2(d_x) = k_v d_x^2 (\varepsilon_s / \nu_c) \quad \text{para } d_x < \eta, \quad (3.76)$$

onde k_v é um parâmetro do modelo.

A modelagem da eficiência de quebra é baseada na teoria da viscoelasticidade

(TOMOTIKA, 1935), proposta por ALVAREZ *et al.* (1994), de acordo com as seguintes equações:

$$\lambda_b(\mathbf{x}) = a_b \Omega(d_x) \quad (3.77)$$

onde a_b é um parâmetro do modelo e $\Omega(d_x)$ é a energia necessária para quebra uma gota/partícula. O termo de energia foi modificado por KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) para incluir o termo C_{ds} , que é uma quantidade escalar em função do número e volume de gotas filhas e satélites geradas após a quebra de uma partícula mãe.

$$\Omega(d_x) = \frac{2}{Re(d_x)(1 + Re(d_x)Ve(d_x))} + \frac{C_{ds}}{We(d_x)} \quad (3.78)$$

sendo a_b uma constante do modelo, a qual depende exclusivamente das condições experimentais do sistema. Os números adimensionais $Re(d_x)$ e $We(d_x)$ são os números de *Reynolds* e *Weber*, respectivamente. Nota-se que esses números são relacionados à partícula polimérica e não deve-se ser confundidos com o Re do escoamento,

$$Re = \frac{\rho_c N D_i^2}{\mu_c} \quad (3.79)$$

$$Re(d_x) = \frac{d_x v(d_x) \rho_d}{\mu_d} \quad (3.80)$$

$$We = \frac{\rho_w N^2 D_i^3}{\sigma_{int}} \quad (3.81)$$

$$We(d_x) = \frac{\rho_w d_x v(d_x)^2}{\sigma_{int}} \quad (3.82)$$

A elasticidade da massa polimérica é considerada no número adimensional Ve , que depende exclusivamente de $Re(d_x)$ e Y_o . Este último é mais um número adimensional que depende das propriedades da fase dispersa, de acordo com a Equação 3.83:

$$Ve(d_x) = \frac{Y_o}{\alpha(1-\alpha)} \left[1 + \alpha - \frac{(1-\alpha)^2}{1+\alpha} \exp\left(-\frac{1-\alpha}{2Y_o Re(d_x)}\right) \right],$$

com $\alpha = \sqrt{1 - 48Y_o}$ (3.83)

$$Y_o = \frac{E_p}{\rho_s d_x^2} \quad (3.84)$$

onde E_p é o modulo de elasticidade do polímero, sendo essa uma propriedade intrínseca do sistema. O fator foi corrigido por MAGGIORIS *et al.* (2000) da seguinte maneira,

$$Y_o = \frac{\mu_c^2}{\rho_c d_x^2 E_d}, \quad E_d = \chi E_p \quad (3.85)$$

onde χ representa a conversão de monômero, e posteriormente corrigida por KOTULAS e KIPARISSIDES (2006):

$$Y_o = \frac{\mu_d^2}{\rho_d d_x^2 E_d}, \quad E_d = \chi E_p \quad (3.86)$$

É preciso saber que no sistema reacional da polimerização em suspensão existem:

- fase contínua (*c*), formada basicamente pela solução aquosa, água mais o agente de suspensão;
- fase dispersa (*d*), formada basicamente pelas partículas poliméricas do sistema;
- suspensão (*s*), formada pelo conjunto da solução aquosa e das partículas poliméricas.

Assim, é preciso ter bastante atenção ao reportar as equações e modelos para que os mesmos possam ser reproduzidos de maneira confiável.

A equação para C_{ds} foi proposta por CHATZI e KIPARISSIDES (1992), que modelaram a geração de partículas filhas e satélites produzidas pela quebra de uma partícula mãe.

$$C_{ds} = \frac{N_{da} r^{2/3} + N_{da}}{(N_{da} r + N_{sa})^{2/3}} - 1, \quad r = V_{da}/V_{sa}, \quad (3.87)$$

$$V_{da} = \frac{V_x}{N_{da} + N_{sa}/r} \quad (3.88)$$

$$V_{sa} = \frac{V_x}{N_{da}r + N_{sa}} \quad (3.89)$$

onde N_{da} é o número de gotas/partícula filhas de volume V_{da} , N_{sa} é o número de gotas/partículas satélites de volume V_{sa} . Admitiu-se nesta dissertação que o número de gotas/partículas filhas produzidas após a quebra é igual a 2, mas não necessariamente de tamanhos iguais. A variável r foi considerada como uma constante e N_{da} é calculada da seguinte maneira:

$$N_{sa} = S_{nsa}d_x^{1/3} \quad (3.90)$$

onde S_{nsa} é um parâmetro do modelo estimado a partir das medidas experimentais de DTP e N_{sa} é um número obrigatoriamente inteiro.

A distribuição das gotas/partículas filhas e satélites é admitida ser distribuída normal ao redor dos respectivos valores médios com desvios padrões σ_{da} e σ_{sa} . Assim,

$$P(\mathbf{x}) = N_{da} \left[\frac{1}{\sigma_{da}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d_{da}(i) - \bar{d}_{da})^2}{2\sigma_{da}^2}\right) \right] + \\ + N_{sa} \left[\frac{1}{\sigma_{sa}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d_{sa}(i) - \bar{d}_{sa})^2}{2\sigma_{sa}^2}\right) \right] \quad (3.91)$$

3.2.4 Taxa de Coalescência

Nos sistemas em que a fração volumétrica da fase dispersa, ϕ_v^d , é pequena, pode-se desprezar a coalescência. Nessas situações, a quebra é predominante. Porém, de acordo com os dados industriais obtidos, ϕ_v^d é aproximadamente igual a 51%. Então, não deve-se desprezar o termo de coalescência do balanço populacional.

A coalescência é um processo que contém três etapas principais. Primeiro as partículas envolvidas precisam colidir; depois, o filme líquido formado entre as partículas precisa ser drenado até uma espessura onde ocorre a ruptura do filme e,

finalmente ocorre, a coalescência das partículas. Assim, é possível escrever:

$$k_c(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = w_c(d_{\mathbf{x}}, d_{\mathbf{x}'}) \exp(-\lambda_c(d_{\mathbf{x}}, d_{\mathbf{x}'})) \quad (3.92)$$

onde $w_c(d_{\mathbf{x}}, d_{\mathbf{x}'})$ é a frequência de colisão e $\lambda_c(d_{\mathbf{x}}, d_{\mathbf{x}'})$ é a eficiência de coalescência.

Os modelos de frequência de colisão dividem-se em basicamente três tipos fundamentais: colisão devida à turbulência da fase contínua, devida à ação de forças de campo (como as causadas pelos gradientes de velocidade do líquido em um reator agitado, cujo movimento se deve à ação da gravidade e a força centrípeta) e devido às interações tipo gota/partícula-gota/partícula. A frequência de colisão total de um sistema é a soma de todas as frequências de colisão (MITRE, 2006).

De acordo com ALVAREZ *et al.* (1994), MAGGIORIS *et al.* (2000) e KOTOU-LAS e KIPARISSIDES (2006), a frequência de colisão pode ser descrita pela Teoria Cinética dos Gases, como proposto inicialmente por COULALOGLOU e TAVLARIDES (1977):

$$w_c(d_{\mathbf{x}}, d_{\mathbf{x}'}) = k_{fc}(d_{\mathbf{x}}^2 + d_{\mathbf{x}'}^2)(\bar{u}(d_{\mathbf{x}})^2 + \bar{u}(d_{\mathbf{x}'})^2)^{1/2} \quad (3.93)$$

A frequência de colisão apresentada acima foi posteriormente corrigida (TSOURIS e TAVLARIDES, 1994) no termo que se refere à reta de colisão e, incluiu-se nesta dissertação também o efeito da elevada concentração da fase dispersa apresentada por ALVAREZ *et al.* (1994). Então, tem-se:

$$w_c(d_{\mathbf{x}}, d_{\mathbf{x}'}) = k_{fc} \frac{\varepsilon_s^{1/3}}{(1 + \phi_v^d)} (d_{\mathbf{x}} + d_{\mathbf{x}'})^2 (\bar{u}(d_{\mathbf{x}})^2 + \bar{u}(d_{\mathbf{x}'})^2)^{1/2} \quad (3.94)$$

onde k_{fc} é uma constante ajustável.

Para a eficiência de coalescência das gotas deformáveis, utilizou-se o modelo de COULALOGLOU e TAVLARIDES (1977), efetuando um correção, $(1 + \phi_v^d)$, na equação original para considerar a concentração elevada da fase dispersa.

$$\lambda_c(d_{\mathbf{x}}, d_{\mathbf{x}'}) = a_{c1} \frac{\mu_s \rho_c \varepsilon_s}{\sigma_{int}^2 (1 + \phi_v^d)^3} \left(\frac{d_{\mathbf{x}} d_{\mathbf{x}'}}{d_{\mathbf{x}} + d_{\mathbf{x}'}} \right)^4 \quad (3.95)$$

onde a_{c1} é um fator de correção do modelo.

3.2.5 Metodologia Numérica

A solução numérica da EBP requer a discretização em um número de elementos discretos do domínio da propriedade interna escolhida. Neste trabalho, implementou-se uma técnica numérica simples de diferenças finitas. O integrador numérico DASSL (PETZOLD, 1982) foi utilizado para a integração do conjunto de equações algébrico-diferenciais resultantes, juntamente com o modelo cinético.

A Equação 2.25 é discretizada no intervalo $\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i+1}$, cuja variável interna é a massa das partículas.

$$\begin{aligned} \frac{df(i)}{dt} = & \sum_{j=i+1}^{Nc} k_q(\mathbf{x}_j)P(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)n(\mathbf{x}_j)f(j)\Delta\mathbf{x} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} k_c(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{i-j})f(j)f(i-j)\Delta\mathbf{x} - \\ & - k_q(i)f(i) - \sum_{j=1}^{Nc} k_c(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)f(i)f(j)\Delta\mathbf{x} \end{aligned} \quad (3.96)$$

onde Nc é o número de classes, ou pontos de discretização, e $\Delta\mathbf{x}$ é o intervalo da classe de massa \mathbf{x} . Para a discretização da massa das partículas, esta dissertação adotou os valores experimentais fornecidos pela indústria, em função dos diâmetros máximo (d_{max}) e mínimo (d_{min}). O diâmetro discretizado foi calculado ao longo da simulação da seguinte maneira:

$$d_{x_i(t)} = \left(\frac{6m_i(t)}{\rho_d\pi} \right)^{1/3} \quad (3.97)$$

$$m_i(t) = m_{i-1}(t) + \frac{\Delta m(t)}{2Nc} \quad (3.98)$$

$$\Delta m(t) = m_{max} - m_{min} \quad (3.99)$$

onde m_{max} e m_{min} são calculados em função de d_{max} e d_{min} , respectivamente, $200 \mu m$ e $2500 \mu m$.

As condições inicial e de contorno da Equação 2.25 são:

$$f(d_{x_i}, 0) = n_o(d_{x_i}), \quad f(0, t) = 0 \quad (3.100)$$

onde $f_o(x)$ é a distribuição inicial das gotas da fase dispersa. Nesta dissertação, considera-se que a população inicial das gotas é distribuída normalmente, de acordo com a Equação 3.101.

$$n_o(d_{x_i}) = \frac{N_o}{V_t} \frac{1}{2\pi\sigma_{d_x}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(d_x(i) - \bar{d}_x)^2}{\sigma_{d_x}^2}\right), \quad N_o = 1,58 \times 10^9 \quad (3.101)$$

Na equação acima, os valores de diâmetro médio inicial (\bar{d}_x) e desvio padrão σ_{d_x} foram estabelecidos de acordo com dados experimentais iniciais. Assim, \bar{d}_x e σ_{d_x} são iguais a $280 \mu m$ e $60 \mu m$, respectivamente. N_o é o número inicial de gotas no sistema. Esse número é uma estimativa inicial para a concentração numérica de gotas no volume ocupado (V_t) no reator.

A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros utilizados para o cálculo das taxas de quebra e coalescência.

Tabela 3.4: Parâmetros requeridos nas equações das taxas de quebra e coalescência.

Parâmetros e propriedades físicas	Referências
$k_v = 8,9$ [-]	Estimado
$a_b = 0,9$ [-]	Estimado
$E_p = 3,38 \times 10^9$ [Kg/ms^2]	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$r = 30,0$ [-]	Estimado
$S_{nsa} = 50,0$ [-]	KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006)
$k_{fc} = 2,0 \times 10^{-5}$ [-]	Estimado
$a_{c1} = 5,7 \times 10^{12}$ [m^{-2}]	Estimado
$a_{c2} = 9,5 \times 10^2$ [-]	Estimado

3.3 Validação do Modelo

A validação do modelo foi realizada por intermédio da comparação dos dados experimentais industriais com os dados obtidos pelo modelo. Os experimentos foram replicados para verificar a repetibilidade dos experimentos. Os valores dos diâmetros

médios variam na faixa de $50 \mu m$, sendo razoável admitir que a precisão da medida é igual a $\pm 50 \mu m$. As medidas de tamanho médio foram obtidas por comparação turbidimétrica com suspensões formadas com partículas homogêneas e com diâmetros conhecidos.

O diâmetro médio experimental foi comparado ao diâmetro médio de *Sauter* obtido no modelo da seguinte forma:

$$D_{32} = \left(\frac{\sum_i^{N_c} d_i^3 f_i}{\sum_i^{N_c} d_i^2 f_i} \right) \quad (3.102)$$

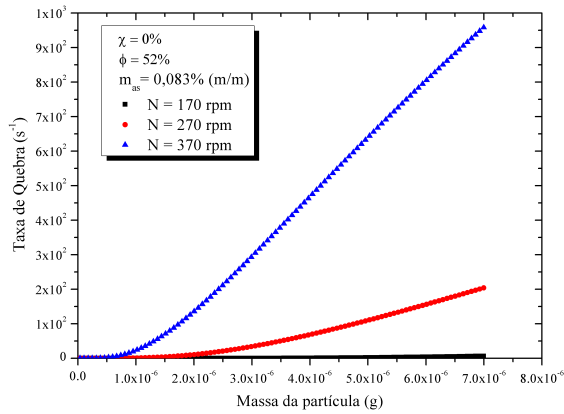
onde d_i é o diâmetro nominal de gotas/partículas na classe i , conforme a Equação 3.97.

Os parâmetros das taxas de quebra e coalescência foram estimados por inspeção, introduzindo-se perturbações sistemáticas nos parâmetros reportados na literatura. Não foram utilizados métodos numéricos para a estimação dos parâmetros devido ao longo tempo de duração das simulações, de aproximadamente 7 horas.

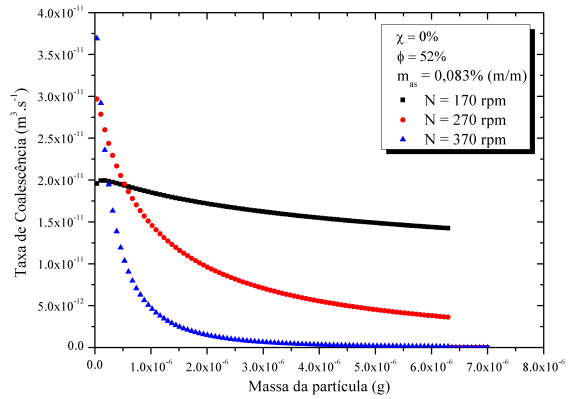
3.3.1 Consistência Numérica

Antes de iniciar a validação dos dados simulados, faz-se necessário mostrar os testes numéricos para validação dos modelos das taxas de quebra e coalescência. As Figuras 3.1(a) e 3.1(b) ilustram o efeito da velocidade de agitação do sistema sobre as taxas de quebra e coalescência das partículas. Observa-se o aumento da taxa de quebra com o aumento da velocidade de agitação, como esperado, pois o aumento da taxa de agitação causa o aumento da energia de dissipação da fase contínua e, consequentemente, o aumento da taxa de quebra TSOURIS e TAVLARIDES (1994). Porém, o oposto é observado na Figura 3.1(b), já que a probabilidade de ocorrer a coalescência para taxas de agitação maiores são menores devido ao aumento da turbulência do escoamento no reator e consequente redução da eficiência da coalescência.

A Figura 3.1 também mostra que a coalescência é menos provável para partículas grandes, enquanto o comportamento inverso pode ser observado para a taxa de quebra. Esse comportamento também já poderia ser esperado, como amplamente reportado na literatura (COULALOGLOU e TAVLARIDES (1977); TSOURIS e TAVLARIDES (1994); ALVAREZ *et al.* (1994)).



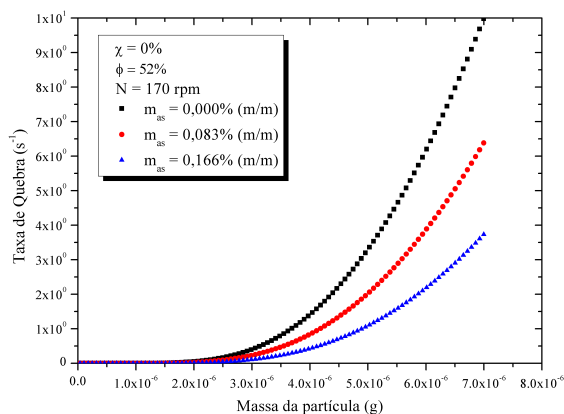
(a) Ilustração da variação da taxa de quebra com o aumento da taxa de agitação.



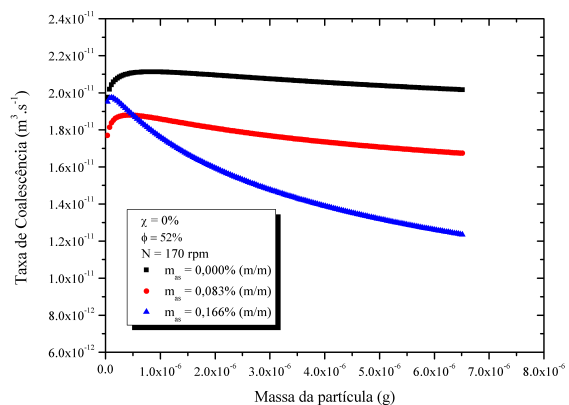
(b) Ilustração da variação da taxa de coalescência com o aumento da taxa de agitação.

Figura 3.1: Taxas de quebra e coalescência em função da concentração da velocidade de agitação.

A Figura 3.2(a) nos mostra como as gotas se tornam mais estáveis com o aumento da concentração do agente surfactante no sistema. Observa-se a queda pronunciada das taxas de quebra e coalescência com o aumento da concentração de agente de suspensão. A Figura 3.3(a) ilustra o efeito da concentração de polímero sobre a taxa de quebra. Observa-se que a taxa de quebra diminui quando a reação de polimerização em suspensão evolui, devido à maior viscosidade e rigidez das partículas poliméricas. A taxa de quebra torna-se quase nula no momento de maior crescimento da viscosidade da fase dispersa, efeito muito bem evidenciado no trabalho de JAHANZAD *et al.* (2005).

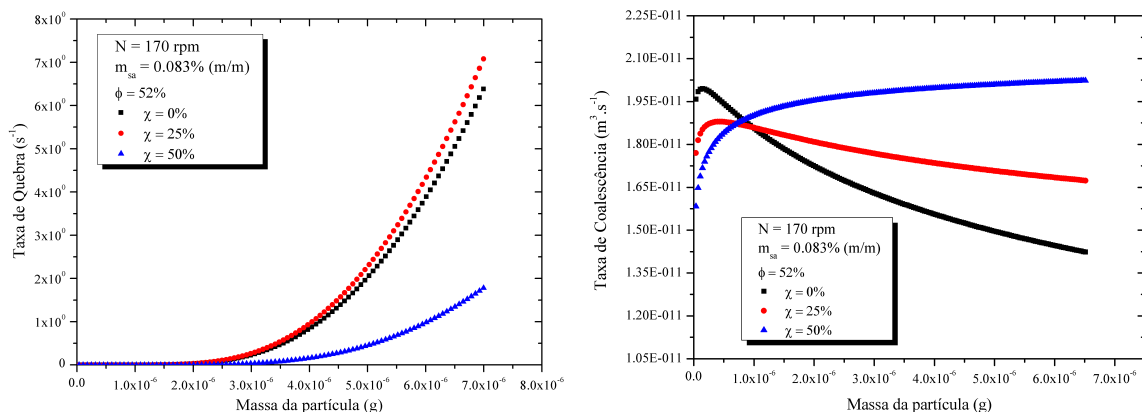


(a) Ilustração da variação da taxa de quebra com o aumento da concentração do agente surfactante.



(b) Ilustração da variação da taxa de coalescência com o aumento da concentração do agente surfactante.

Figura 3.2: Taxas de quebra e coalescência em função da concentração do agente surfactante.



(a) Ilustração da variação da taxa de quebra com o aumento da concentração de polímero no meio reacional. (b) Ilustração da variação da taxa de coalescência com o aumento da concentração de polímero no meio reacional.

Figura 3.3: Taxas de quebra e coalescência em função da conversão de monômero.

3.3.2 Validação

MELO (2009) e MELO *et al.* (2009) validaram a modelagem cinética proposta nessa dissertação, comparando dados simulados e experimentais de conversão, M_w e M_n durante a polimerizações realizadas em condições industriais. Estudou-se no presente trabalho a influência de dois parâmetros, taxa de agitação e concentração de agente surfactante, sobre a evolução do diâmetro médio e sobre a DTP. A Tabela 3.3.2 ilustra as faixas de condições experimentais utilizadas. As condições de operação industrial são:

- Água destilada: 48% em massa
- Estireno: 47% em massa
- Agente surfactante X: 0, 14% em peso da fase orgânica
- Iniciador (PBO): 0, 35% em peso da fase orgânica
- Velocidade de agitação: 185 rpm
- Temperatura: 90°C.

Tabela 3.5: Condições experimentais industriais.

Fator de Perturbação	Receita Padrão	Efeito do Ag. Surf.		Efeito da Taxa de Agitação	
Agente surfactante (% (m/m))	0, 14	0, 21	0, 28	0, 14	0, 14
Taxa de Agitação (rpm)	185	185	185	170	200
Simulação	Sim 1	Sim 4	Sim 5	Sim 3	Sim 2

É importante salientar que a maioria dos estudos reportados na literatura utilizam uma fração volumétrica de, aproximadamente, 30% em massa para validação dos modelos. Um exemplo clássico é o trabalho de ALVAREZ *et al.* (1994), cujo modelo foi incapaz de reproduzir os dados experimentais acima de 30% para ϕ_v^d . Nesta dissertação, ϕ_v^d é aproximadamente igual a 51%. Portanto, existe um desafio real de modelagem.

As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam os resultados experimentais de variação da velocidade de rotação e da concentração de agente surfactante sobre o diâmetro médio de partícula. A faixa de variação da velocidade de rotação é bem estreita, o que torna a preditividade do modelo um desafio, devido aos muitos parâmetros do problema. A literatura (ALVAREZ *et al.* (1994), LAZRAK *et al.* (1997), JAHANZAD *et al.* (2005)) reporta faixas de variação mais amplas, mas não avaliam dados industriais. Em uma planta industrial é sempre muito difícil impor variações significativas de velocidade de agitação. Deve-se observar que os tamanhos médios aumentam com a redução da velocidade de agitação.

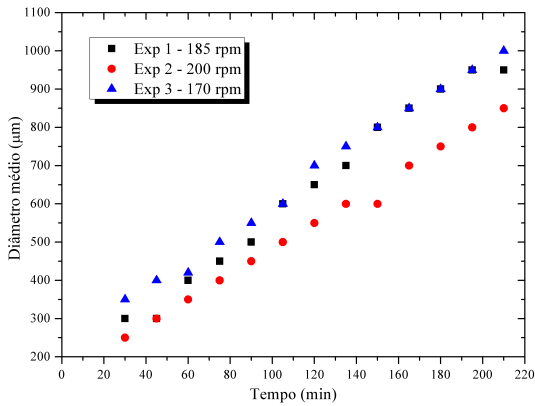


Figura 3.4: Dados experimentais do efeito da variação da taxa de rotação sobre o tamanho da partícula.

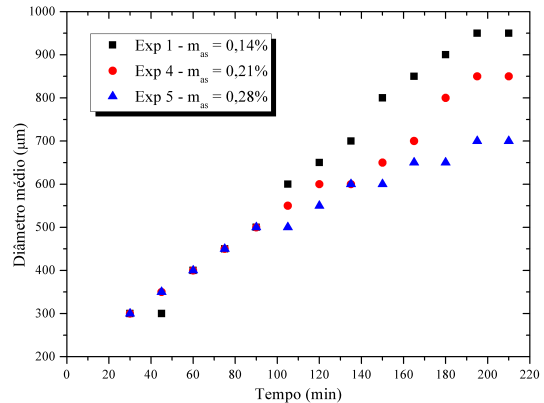


Figura 3.5: Dados experimentais do efeito da variação da massa de agente surfactante sobre o tamanho da partícula.

De acordo com a técnica experimental empregada, não é possível avaliar o comportamento dinâmico dos tamanhos médios de partícula nos primeiros 30 minutos de reação. Esses resultados disponíveis, no entanto, confirmam os valores de $280 \mu\text{m}$ utilizado como condição inicial para o tamanho médio das partículas.

As Figuras 3.6(a), 3.6(b) e 3.7 reportam o resultado do aumento de N sobre D_{32} como previsto pelo modelo e medido experimentalmente. Os resultados indicam a

capacidade preditiva do modelo em captar a variação observada, dentro da faixa de erro experimental, incluindo a evolução dinâmica inicial do sistema.

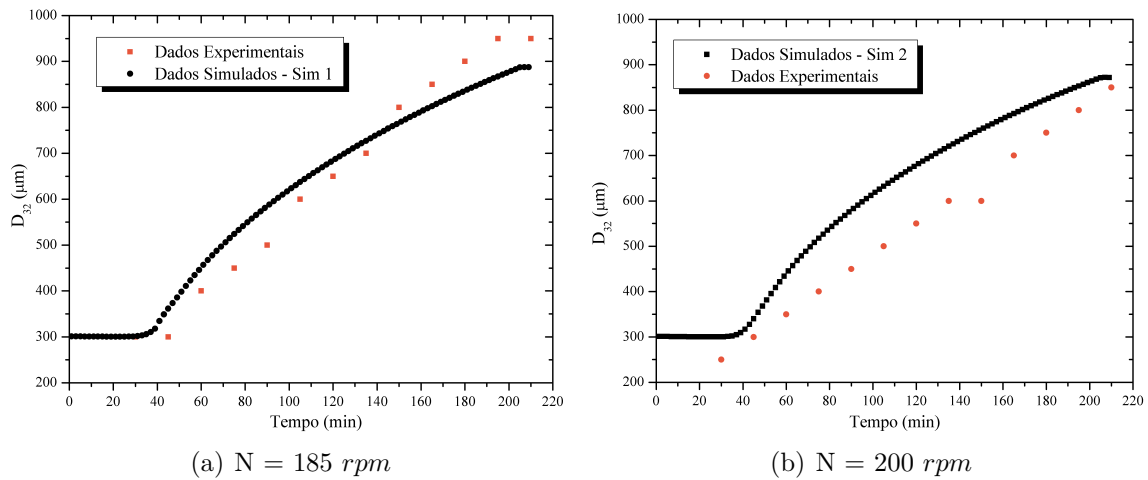


Figura 3.6: Evolução dinâmica experimental e simulada do diâmetros médio das partículas de EPS, com variação da velocidade de agitação.

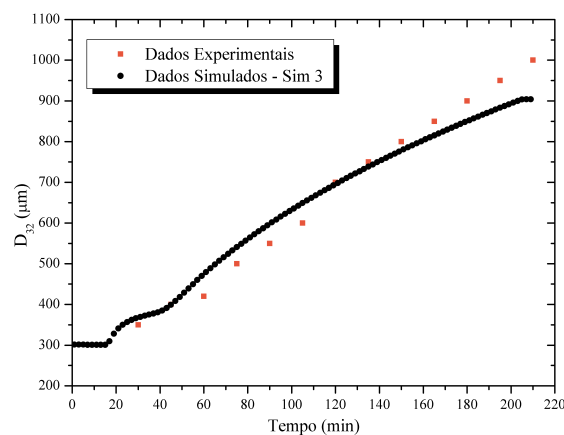
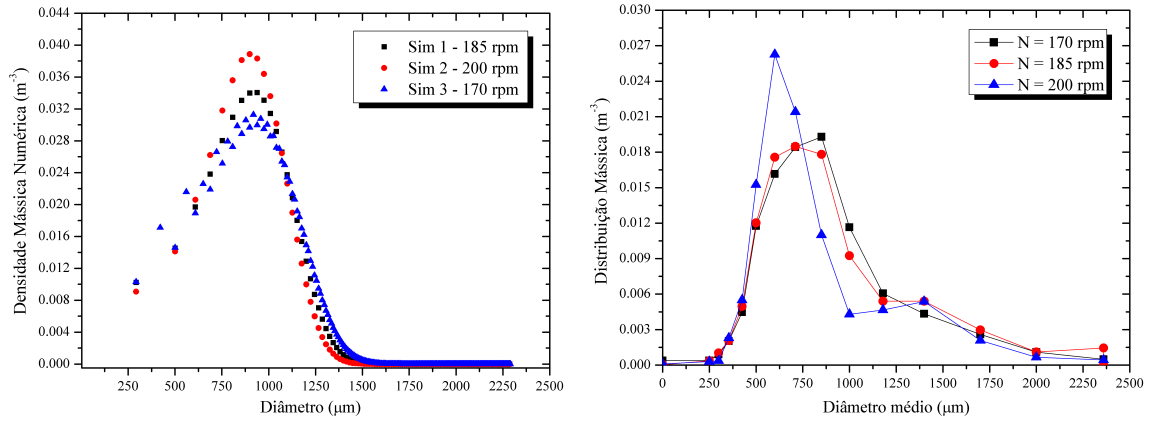


Figura 3.7: Evolução dinâmica experimental e simulada do diâmetros médio das partículas de EPS com $N = 170 \text{ rpm}$.

A Figura 3.8 mostra as distribuições de tamanho de partícula em base mássica, obtidos experimentalmente (em ensaio de peneira) e por simulação. As distribuições experimentais parecem mais largas que as obtidas por simulação, embora os resultados sejam muito semelhantes. Além disso, os dados de simulação confirmam o estreitamento das distribuições quando a velocidade de agitação aumenta. É importante salientar que os ensaios de peneira normalmente causam alargamento e deslocamento das distribuições para diâmetros mais altos, por conta da inevitável aglomeração durante a operação de secagem e de peneiramento.



(a) Distribuições mássicas numéricas simuladas. (b) Distribuições mássicas medidas por peneiras do tipo tyler.

Figura 3.8: Distribuições medidas experimentalmente e simuladas da polimerização em suspensão de EPS.

De acordo com os resultados de simulação obtidos, o efeito da velocidade de agitação não é muito significativo na região de operação analisada, como observado experimentalmente. Quando os experimentos 1 e 3 são comparados aos dados de simulação, pode-se observar que as diferenças obtidas estão dentro da precisão experimental. Aparentemente, os resultados obtidos com o experimento 2 ($N = 200 \text{ rpm}$) conduzem a uma trajetória dinâmica distinta, embora os resultados finais também sejam muito semelhantes aos obtidos nos experimentos 1 e 3. Para evidenciar as pequenas observadas nos resultados simulados para diferentes velocidades de agitação. A Figura 3.9 mostra todas as simulações realizadas simultaneamente.

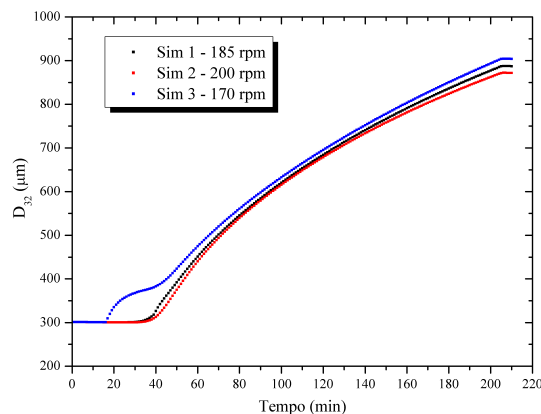


Figura 3.9: Comparação entre os resultados simulados para D_{32} .

De acordo com a literatura, durante o estágio inicial da polimerização o tamanho médio inicial das gotas diminui devido à alta taxa de quebra, ocasionada pela baixa

viscosidade do meio reacional. Porém, os dados aqui apresentados referem-se a uma elevada fração mássica da fase dispersa, diminuindo o efeito inicial da taxa de quebra e ocasionando um equilíbrio dinâmico inicial entre as taxas de quebra e coalescência (estado quasi-estacionário). Esse efeito pode ser verificado em todos os resultados, tanto os experimentais quanto os simulados.

As Figuras 3.6(a), 3.10(a) e 3.10(b) nos mostram o efeito do aumento das concentrações de agente de suspensão sobre o tamanho médio de partícula. Novamente, os resultados obtidos indicam que o modelo é capaz de captar o efeito da variação de concentração, considerando-se a faixa de erro experimental. A Figura 3.12 contém o conjunto completo de resultados simulados, comprovando o bom desempenho do modelo e mostrando como o aumento da concentração de surfactante redu os tamanhos médios de partícula.

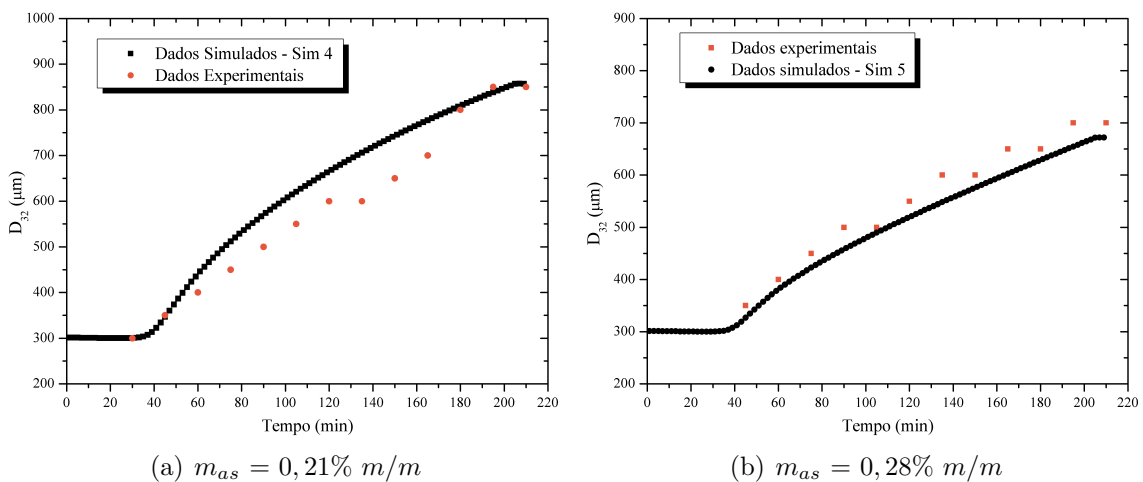
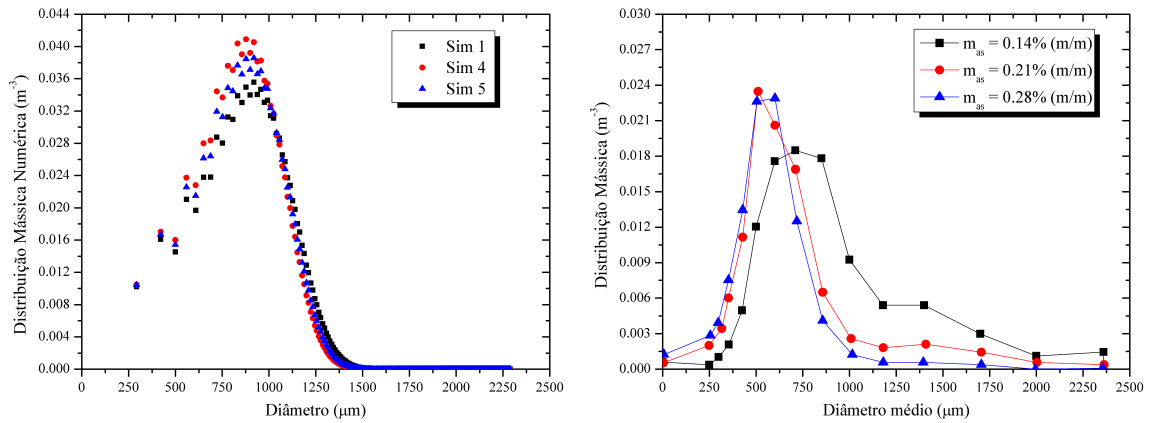


Figura 3.10: Distribuições medidas experimentalmente e simuladas da polimerização em suspensão de EPS.

As Figuras 3.11(a) e 3.11(b) evidenciam, mais uma vez, o bom desempenho do modelo para representação dos dados das distribuições de tamanho experimentais. Mesmo que a curva de DTP para SIM 1 apresente um pequeno desvio da curva experimental, pode-se afirmar que o modelo consegue prever o perfil das distribuições de maneira correta.

Apesar das diferenças na concentração de estabilizante, os diâmetros médios apresentados possuem o mesmo valor na fase inicial da reação, o estágio de transição (JAHANZAD, 2004). Os tamanhos médios se diferenciam no estágio de crescimento, de acordo com a concentração de estabilizante. Os trabalhos de KONNO



(a) Distribuições mássicas numéricas simuladas. (b) Distribuições mássicas medidas por peneiras do tipo tyler.

Figura 3.11: Evolução dinâmica experimental e simulada do diâmetros médio das partículas de EPS, variando a concentração de agente surfactante.

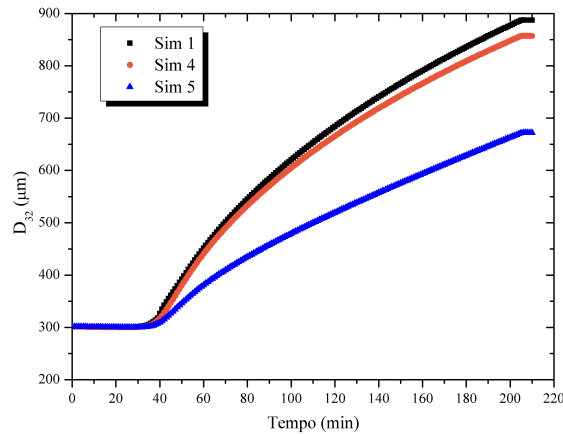


Figura 3.12: Comparação entre os resultados simulados para m_{as} .

et al. (1982) e LAZRAK *et al.* (1997) demonstram que há uma concentração crítica de tensoativo necessária para a rápida estabilização da suspensão e, conseqüentemente, para redução do tempo para estabilização da suspensão. A concentração crítica estabiliza o tamanho das partículas, mantendo-as constante durante toda a reação. Nesse caso, o diâmetro final é determinado pelas propriedades iniciais e parâmetros hidrodinâmicos do sistema reacional. Esse fenômeno é um resultado do equilíbrio das taxas de quebra e coalescência da reação. No Capítulo 5 será destacado esse equilíbrio para a reação de PS puro e também para as reações realizadas com incorporações *in-situ*.

3.4 Comentários Finais

Um conjunto de EBP foram apresentadas e implementadas para a descrição da evolução dinâmica das distribuições de tamanho de partícula EPS na polimerização em suspensão de estireno. Como mostrado, parece que estudos semelhantes, a elevadas concentrações da fase dispersa, nunca foram relatados na literatura. Isso significa que a qualidade das previsões do modelo depende da disponibilidade de bons dados experimentais coletados, tanto no laboratório e no local da instalação para validação dos resultados simulados.

Experimentos realizados na indústria foram utilizados para construção de modelos e estimação de parâmetros. Em geral, mostrou-se que o modelo aplicado para a população das partículas é capaz de reproduzir muito bem os dados experimentais (evolução dinâmica da média granulométrica), coletados em condições distintas. Isto significa que o modelo é robusto e pode ser usado com confiança para representar o processo.

Capítulo 4

Materiais e Metodologia

Experimental

4.1 Objetivos

Este capítulo apresenta as informações sobre os reagentes e formulações necessárias para a realização dos experimentos. Apresentam-se também as unidades experimentais e os equipamentos utilizados para a caracterização dos materiais produzidos. Descrevem-se ainda as técnicas e os métodos analíticos empregados para a realização dos experimentos e caracterização dos materiais resultantes da polimerização em suspensão do estireno, realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ.

4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados nas reações de polimerização em suspensão foram utilizados como recebidos, para representar as condições empregadas na indústria. Abaixo é apresentada a lista dos reagentes.

- **Água destilada** - usada como fase contínua nas reações de polimerização em suspensão e fluido de troca térmica.
- **Estireno** - NITRIFLEX Resinas S/A (Rio de Janeiro, RJ, Brasil) - usado como monômero e fornecido com grau de pureza mínimo de 99,9%. O

monômero é estabilizado pelo inibidor terc-butilcatecol.

- Metacrilato de metila (MMA) - ALDRICH (Rio de Janeiro, RJ, Brasil) - usado como monômero e fornecido com grau de pureza mínimo de 99,9%. Reagente para produção de PMMA a ser incorporado nas reações de incorporação *in-situ* durante polimerização em suspensão.
- Acetato de Vinila (VAc), fornecido pela Spectrum Chemical Corp. utilizado como monômero e fornecido com grau de pureza mínimo de 99,9%. Reagente para produção de PVAc a ser incorporado nas reações de incorporação *in-situ* durante polimerização em suspensão.
- Peróxido de Benzoíla (PBO) - 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. O PVA utilizado possui grau de hidrólise de 88% e M_w de 78000 g/gmol.
- Tolueno - VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) - solvente usado na limpeza dos materiais e equipamentos.
- Tetrahydrofurano (THF) - VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) - solvente usado como fase móvel nas análises de cromatografia por permeação em gel (do termo em inglês, GPC) com grau de pureza HPLC.
- Etileno Glicol - VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) - componente utilizado como fluido de troca térmica nos banhos termostáticos.
- Hidroquinona - VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) - utilizado como inibidor da reação de polimerização quando adicionado às amostras retiradas do reator durante a reação para análise da conversão e DTP.
- Poli(estireno) - Phenomenex (EUA) - amostras com polidispersão menor que 1,05 e com massas molares médias iguais a 10300, 51500, 10000, 235000,

335000, 520000 e 1000000 $g/gmol$ foram usados para calibração do equipamento GPC.

4.3 Materiais e Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- Analisador de Tamanho de Partícula (*Beckman Coulter*, modelo LS 13 320, EUA), usado para análises de tamanho de partícula com base na técnica de espalhamento de luz.
- Analisador Termogravimétrico *Perkin Elmer TGA Pyris-1*, utilizado para identificar alterações estruturais da estabilidade térmica dos materiais poliméricos.
- Balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA), com precisão de $1,0 \times 10^{-4}$ g, utilizada para pesagem dos componentes para as reações de polimerização, amostras de GPC e demais reagentes usados para o preparo de soluções.
- Calorímetro (*Perkin Elmer*, modelo DSC-7), utilizado para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros produzidos.
- Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) (*Waters*) 600E, equipado com três colunas *Ultrastayragel* e detector refratométrico *Waters 2414*.
- Estufa a vácuo (*Precision*, modelo 29, EUA), usada para secagem de amostras.
- Estufa com recirculação de ar (QUIMIS, Brasil), usada para secagem de amostras.
- Filtros de membrana porosa (*Phenomenex*, EUA), usados na preparação de amostras para análise por GPC.
- Material para filtração à vácuo: bomba de vácuo (QUIMIS modelo Q355D2, Brasil), *dewer* e *trap*, funil de *Büchner*, kitassato.

- Microscópio Óptico (*Stereo Olympus modelo SZH10*, Japão), usado para determinação da distribuição de tamanhos de partícula com o auxílio do *software PSDA 1.0 - Particle Size Distribution Analyzer* desenvolvido no LMSCP (SOARES e PINTO (2006)).
- Microscópio Eletrônico de Varredura (*Fei Company*, modelo Quanta 200), com tensão máxima de 30 *kV*, em alto vácuo e em elétrons secundários (SE). As fotomicrografias foram processadas em um analisador de imagens (*Fei Company*). As amostras foram metalizadas no metalizador JFC 1500 (Jeol LTDA).
- Placa de agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizada para promover a homogeneização das soluções de agente de suspensão e soluções poliméricas.
- Reômetro (AR-G2), usado para análises de viscosidade do monômero, soluções poliméricas e solução de PVA em água em diferentes taxas de cisalhamento e temperaturas, por intermédio da técnica de cilíndricos concêntricos.
- 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, por intermédio da técnica da placa de *wilhelmy*.

4.4 Unidade Experimental

O sistema empregado para conduzir as reações de polimerização permitiu a produção de materiais poliméricos com incorporações *in-situ*, fornecendo condições para a obtenção dos dados cinéticos e das distribuições de tamanhos de partícula. As reações foram conduzidas no aparato experimental representado na Figura 4.1:

Os componentes da unidade 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 composta de aço inox com orifícios para retirada de amostras, introdução de agitador, termopar, condensador de refluxo e alimentação de gás inerte (quando desejado). A tampa é presa ao

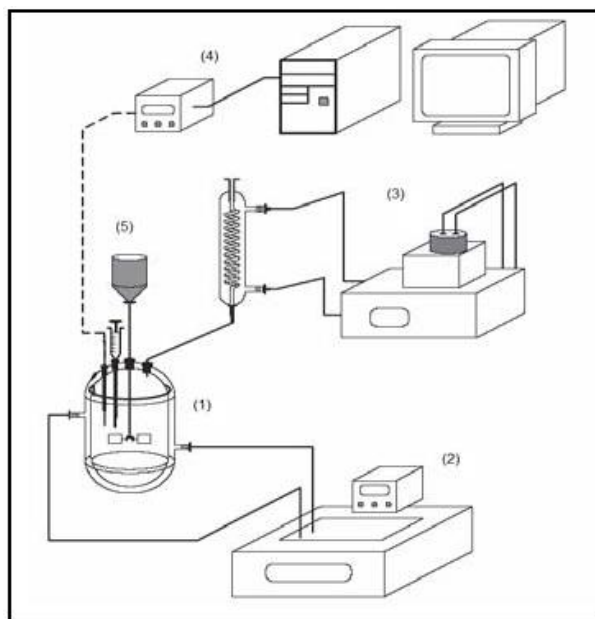


Figura 4.1: Ilustração da unidade experimental.

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. Utilizado 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 no reator.
5. Agitador mecânico digital - IKA, modelo *Eurostar Power Control*, Alemanha - equipado com impelidor composto de seis pás, utilizado para homogeneizar o meio reacional.

4.5 Reações de Polimerização

Os experimentos conduzidos foram divididos em dois grupos: reações de polimerização em suspensão do estireno puro e reações de polimerização do estireno com incorporação *in situ* de carga polimérica. As reações de polimerização em suspensão foram realizadas em batelada e o tempo total de reação de todas as reações foi igual a 4 horas, conforme recomendado pelo trabalho de MELO (2009).

Os experimentos para a produção de PS puro tiveram como finalidade principal fornecer dados experimentais de referência para as reações realizadas com incorporação. A Tabela 4.1 apresenta a receita base da reação de polimerização do estireno.

Tabela 4.1: Receita padrão para a produção de PS.

Materiais	Quantidades
Água destilada	400,0g \pm 1,0g
Base Orgânica	100,0g \pm 1,0g
PBO	0,0196 \pm 0,005 (m/m)
PVA	5,5 g/L \pm 0,1
Agitação: 700 \pm 10 rpm	Temperatura: 80° \pm 2,0°C

As reações de polimerização em suspensão foram conduzidas de acordo com procedimentos bem documentados na literatura (MACHADO *et al.*, 2007). Para a produção de PS puro, conforme mostrado na Tabela 4.1, o poli(álcool vinílico) (PVA) - o agente de suspensão - era adicionado na água para solubilização, formando a fase contínua. Após esse processo de dissolução, o aparato experimental era montado e iniciava-se o aquecimento do reator, juntamente com a solução de PVA. Quando o sistema reacional alcançava a temperatura desejada, a solução monômero/iniciador era adicionada ao reator e a agitação ajustada ao seu valor nominal, dando início à reação.

As soluções poliméricas foram preparadas nas concentrações de 1, 5 e 10% (m/m). A fração da fase dispersa manteve-se constante e igual a 20% (m/m). Os polímeros usados na incorporação foram o PMMA e PVAc, ambos produzidos no laboratório. Para o PMMA, utilizou-se a mesma receita apresentada na Tabela 4.1, mudando-se o tipo de monômero, do estireno para o MMA. Para a produção de PVAc, utilizou-se o mesmo procedimento descrito em PEIXOTO (2007).

Para a incorporação das cargas poliméricas, seguiu-se o procedimento utilizado

por MELO (2009) para as incorporações de HIPS e PS, de maneira que a carga de polímero era adicionada ao monômero para solubilização. O procedimento de dissolução do polímero deu-se com o aquecimento e agitação do estireno a 50°C , com auxílio de um agitador magnético. Para evitar aglomeração, adicionava-se lentamente a quantidade de polímero desejada ao estireno.

Após o término das reações, realizava-se o tratamento dos polímeros. Assim, separava-se por decantação o produto polimérico obtido, seguido de lavagem com água destilada e filtração a vácuo. Após esse processo, seguia-se para secagem em estufa de recirculação de ar a 60°C durante 1 hora para retirada de monômero residual. O material final era então conduzido para a estufa vácuo durante 24 horas e posterior armazenagem.

4.6 Procedimentos Analíticos

Nesta seção serão descritos alguns fundamentos teóricos sobre os métodos analíticos e os procedimentos utilizados para caracterização dos materiais poliméricos produzidos em laboratório.

4.6.1 Análise Térmica

A degradação térmica de polímeros é de fundamental importância durante o desenvolvimento de uma tecnologia racional para o processamento, a utilização a altas temperaturas, e a compreensão dos mecanismos de decomposição térmica desses materiais. Os polímeros podem ser submetidos a temperaturas bastante elevadas durante o processamento e a degradação térmica pode fornecer um histórico sobre a qualidade de seu material, e também pode permitir modificar as propriedades do material original (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005). A degradação térmica pode ser responsável por graves danos causados ao material polimérico, sendo especialmente importante para polímeros reciclados, já que eles sofrem sucessivos ciclos de altas e baixas temperaturas durante o seu tempo de vida útil (POSPISILA *et al.*, 1999). Portanto, a investigação dos efeitos causados pela degradação térmica é de grande importância na ciência de polímeros.

Para controlar a degradação térmica é necessário compreender os diferentes fenô-

menos, incluindo os mecanismos químicos e as diversas mudanças estruturais subjacentes, a influência da morfologia do polímero sobre o processo, as complexidades do mecanismo de oxidação química, a ação dos aditivos estabilizantes, e das impurezas, e a importância dos processos de difusão.

A análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo de exposição a uma temperatura pré-determinada ou a uma programação de temperaturas pré-estabelecidas. Este tipo de análise tem seu campo de atuação voltado ao estudo de processos catálíticos, propriedades de materiais, diagramas de fase e transformações químicas e físicas em geral (CHEREMISINOFF, 1996).

Os resultados de uma análise térmica normalmente produzem uma curva, que relaciona uma propriedade (física ou química) medida como função do tempo ou da temperatura da amostra. Tornando-se uma técnica freqüentemente qualitativa e comparativa. Frequentemente, a interpretação desses dados é de natureza empírica e, talvez, mais de um método térmico pode ser necessário para compreender as transformações que ocorrem em uma amostra.

Dependendo das propriedades a serem medidas, as principais técnicas de análise térmica podem ser classificadas de acordo com a Tabela 4.2:

A seguir, serão descritos dois métodos de análise térmica, TG e DSC, os quais foram utilizados para caracterização térmica dos polímeros obtidos através das reações de polimerização em suspensão.

Análise Termogravimétrica

Termogravimetria é a técnica na qual uma variação da massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação de temperaturas controlada. As principais aplicações desta técnica destinam-se à caracterização da estabilidade térmica, determinação de constituintes, controle de qualidade e determinação da umidade no material estudado. O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente na área de polímeros, ao invés de TG devido ao precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com T_g , a abreviação da temperatura de transição vítrea.

Tabela 4.2: Classificação das principais técnicas de análise térmica de acordo com a propriedade medida.

Propriedade medida	Tipo de Análise
Massa	Análise Termogravimetria (TGA)
Variação da Massa	Termogravimetria Diferencial (DTG)
Temperatura	Análise Termo-Diferencial (DTA)
Entalpia	Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)
Deformação (volume ou comprimento)	Análise Termo-Mecânica
Condutividade Térmica	Detecção de gases
Espectrometria ou Cromatografia	Análise de gases

Tipicamente, as curvas de TGA e sua derivada (DTG) são apresentadas como na Figura 4.2, que ilustra a perda de HBr e CO de um composto elastomérico halobutílico por ação de calor (CHEREMISINOFF, 1996).

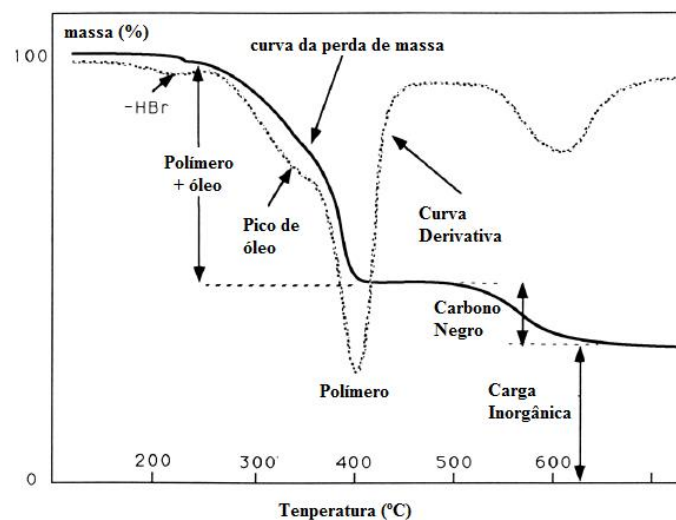


Figura 4.2: Figura ilustrativa de TGA, como exemplo de decomposição de um composto elastomérico (Figura adaptada de CHEREMISINOFF (1996)).

Nesta dissertação, a técnica de TGA foi realizada para identificar alterações estruturais dos materiais poliméricos através da decomposição das amostras - caracterizando cada estágio da degradação térmica - dos produtos obtidos por meio

das incorporações *in-situ*, quando comparadas aos polímeros puros. Para este fim, utilizou-se um equipamento termogravimétrico modelo *Perkin Elmer TGA Pyris-1*. As medidas foram conduzidas de 30°C a 600°C , em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min , utilizando-se aproximadamente $2 - 7\text{ mg}$ de amostra.

Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

Nesta técnica, medem-se as diferenças de fluxo de calor em uma amostra e um material de referência, quando ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado e programado. No equipamento, registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre transformações físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos, incluindo transições vítreas, fusão, cristalização, transição de estrutura, etc.

A técnica de DSC pode ser aplicada para obter as seguintes propriedades: temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c), em homopolímeros, copolímeros, blendas e compósitos, entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade ($\% C$), calor específico, transições de fase. Porém, esta técnica é mais utilizada para caracterizar a T_g , T_m , T_c , e o calor de fusão dos polímeros. A Figura 4.3 ilustra o comportamento térmico típico de um material polimérico (CHEREMISINOFF, 1996).

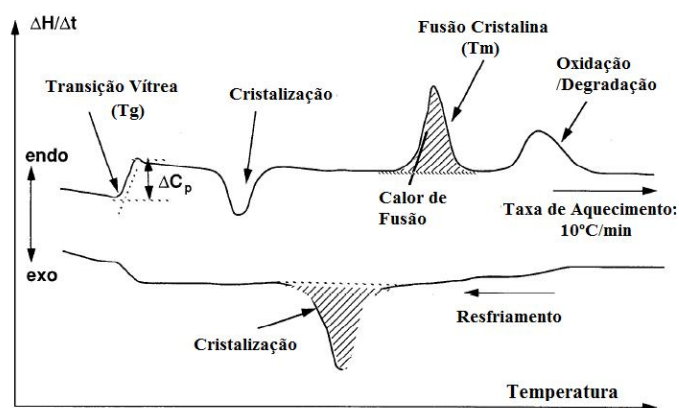


Figura 4.3: Exemplo geral de um termograma por DSC.

O calorímetro descrito na Seção 4.3 foi utilizado na análise dos materiais produzidos nessa dissertação. Uma amostra do polímero com aproximadamente 10 mg era acondicionada em um *cadinho* e posteriormente selado com uma prensa. Todas as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ de 0° a $200^\circ C$. O primeiro aquecimento e resfriamento foram descartados para eliminar a história térmica do material. Para a determinação da T_g , apenas o segundo aquecimento foi considerado.

4.6.2 Caracterização Estrutural

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas de caracterização de materiais poliméricos mais utilizadas. A análise vibracional de polímeros pode fornecer informações em três importantes aspectos estruturais: composição química, estrutura configuracional e conformacional. Esta técnica baseia-se na observação da frequência e intensidade de radiação infravermelha absorvida quando um feixe de luz dessa radiação atravessa a amostra (ZERBI, 1999).

Para a análise de FTIR, foram utilizadas amostras sólidas dos produtos obtidos das incorporações e também dos polímeros puros, para efeito de comparação. As análises foram realizadas em um instrumento *Thermo Electron Corporation* do modelo *Nicolet 6700* com transformada de *Fourier*, com resolução de 4 cm^{-1} em um alcance de $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$. Este equipamento não exige nenhum preparo prévio da amostra, requerendo apenas que as partículas do material estejam bem secas e pulverizadas. Caso seja necessário, a amostra deve ser macerada.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura possui como principal aplicação a observação superficial das amostras. Em relação à microscopia óptica, torna-se mais vantajosa devido à sua maior resolução e maior profundidade de campo, permitindo uma observação da amostra em três dimensões. Como exemplo, a Figura 4.4 mostra a superfície de um conjunto de partículas obtida através da técnica de MEV (WUNDERLICH, 1973).

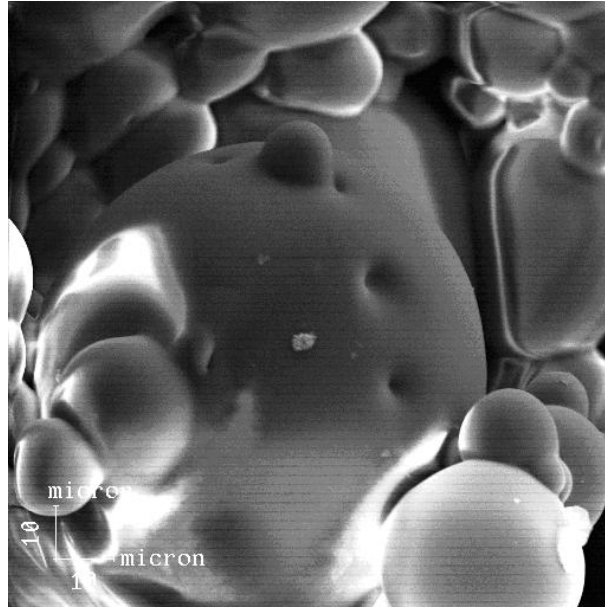


Figura 4.4: Figura ilustrativa de MEV. Partículas de PVAc produzidas com adição de 20% em massa de hexano (Figura obtida de PEIXOTO (2007)).

As amostras poliméricas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JSM 5300 (*Jeol Ltd*) e as fotomicrografias dos polímeros foram processadas utilizando-se um analisador de imagens (*Carl Zeiss, Inc.*). Tais amostras foram colocadas sobre suportes de latão, sendo em seguida cobertas por uma fina camada de aproximadamente 300 Å de ouro, em um metalizador JFC 1500 (*Jeol Ltd.*), antes de serem observadas ao microscópico. E utilizou-se uma aceleração de feixe de elétrons na faixa de 3 a 5 kV. Dependendo da faixa utilizada, obtém-se uma resolução de imagem diferente. Quanto maior a tensão tem-se uma maior a resolução da imagem, que pode variar de 0,5 a 50 kV.

4.6.3 Propriedades Físicas

Viscosidade

As soluções poliméricas produzidas no laboratório foram preparadas nas concentrações de 1, 5 e 10% (m/m). Também utilizou-se o monômero puro para critério de comparação. As soluções foram preparadas e homogeneizadas em placas de agitação magnética. As análises foram realizadas no reômetro AR-G2, em teste do tipo *strain controlled*, com variação da taxa de cisalhamento na faixa de 1 a 300 s^{-1} . Utilizou-se a técnica de cilindros concêntricos (*Couette*) à temperatura de 80°C para executar

as análises, para melhor interpretação dos resultados.

As análises de viscosidade tiveram como objetivo a caracterização das soluções de polímeros em estireno e ajudar a compreender o tamanho médio final das partículas produzidas.

Tensão Interfacial

As medidas de tensão interfacial entre as soluções poliméricas e o meio contínuo contendo o agente de suspensão foram conduzidas no tensiômetro K100 (*Krüss*), baseado na medida da força da interação do corpo de prova com a superfície ou a interface dos dois líquidos. O método da placa de *Wilhelmy* foi utilizado para as medidas SIGMA-70 (2001). As amostras eram inicialmente colocadas em cubetas, próprias para esse tipo de análise. Para melhor interpretação dos resultados, utilizou-se o mesmo valor de temperatura utilizada nas reações, 80°C. Foram feitas réplicas para cada medida, obtendo-se a média e o desvio padrão. Antes da realização das medidas, estabilizaram-se as soluções no próprio equipamento (tensiômetro), equipado com um banho termostático, conforme Figura 4.5. Como descrito por MELO (2009), um teste de rotina era realizado antes das análises, com medidas de tensão superficial da água para verificar se a placa estava com a superfície pronta para as análises. Se os resultados fossem diferentes, realizava-se uma limpeza com solvente (acetona ou tolueno), seguida de um procedimento de flambagem.

4.6.4 Análise do Tamanho Médio de Partícula e Distribuição de Tamanho

A determinação da distribuição de tamanho das partículas (DTP) durante as reações de polimerização baseou-se no método proposto por KONNO *et al.* (1982), através da análise microscópica. Este método consiste na retirada de alíquotas do reator, em intervalos regulares de tempo pré-determinados, conforme ilustrado na Figura 4.6, utilizando um *enpedorph* fixo a uma pinça. Em seguida, as amostras era transferidas para um béquer contendo a mesma concentração de tensoativo da solução aquosa contida na reação, na temperatura ambiente. Diferentemente de outros trabalhos da literatura (KONNO *et al.* (1982), OLAYO *et al.* (1998), YANG *et al.* (2000)), adicionava-se uma pequena quantidade de inibidor na solução de ten-



Figura 4.5: Fotografia do tensiometro K100 (*Krüß*) utilizado para as medidas de tensão interfacial.

soativo. É importante frisar que o tempo entre a coleta e a adição da alíquota no béquer foi sempre menor que 2 segundos. A reprodutibilidade deste método para o tamanho médio de partículas foi testada e satisfatória, já que a dispersão entre medidas independentes de uma mesma amostra foi inferior a 5% e entre medidas de duas amostras repetidas não foi superior a 10%. Este método de amostragem é confiável apenas na presença de um colóide protetor e do inibidor, os quais impedem a coalescência e a continuidade da reação durante o período de transferência do recipiente de amostragem para a medição da DTP e do tamanho médio das partículas.

O reator possui uma capacidade de 1,0 L, composto de borossilicato. O impelidor de aço *inox* era do tipo de disco *Rushton* de 6 pás com 90° ao eixo plano. A Tabela 4.3 apresenta as dimensões geométricas do reator utilizado nas reações de polimerização em suspensão.

Após a amostragem, para a obtenção da DTP e do diâmetro médio, fez-se uso do programa computacional *Particle Size Distribution Analyser* (PSDA) 1.0, desenvolvido no LMSCP/PEQ/COPPE, utilizando as micrografias obtidas no estereomicroscópio binocular. Para isso, foram selecionadas entre 450 até 600 partículas das imagens obtidas da análise de microscopia óptica. A literatura informa que,

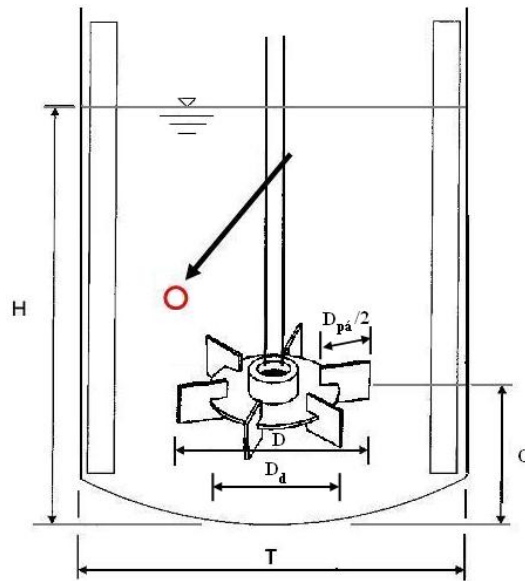


Figura 4.6: Representação esquemática do reator utilizado nas reações de polimerização.

Tabela 4.3: Valores das variáveis geométricas do reator.

Variáveis	Dimensões (mm)
Diâmetro interno do reator (T)	100,0
Diâmetro total do impelidor (D)	45,0
Diâmetro do disco (D_d)	34,0
Diâmetro da pá (D_{pa})	11,0
Largura da pá (W)	10,0
Distância entre o fundo do reator e o impelidor (C)	$\approx 25,0$
Altura de volume ocupado no reator (H)	$\approx 66,4$

segundo experiência prévia (KONNO *et al.* (1982); OLAYO *et al.* (1998); YANG *et al.* (2000); MACHADO (2000)), uma população de 200 partículas é suficiente para proporcionar boa precisão da avaliação da distribuição de tamanhos de partícula oriundos de polimerizações em suspensão. Porém, nesta dissertação, optou-se por aumentar esta população de modo a obter uma boa representatividade do meio amostral.

4.6.5 Análise Gravimétrica

Para a determinação da conversão das reações de polimerização, aplicou-se o método gravimétrico, de acordo com o método proposto por BISHOP (1971). Amostras de 3,0 mL, aproximadamente, eram retiradas do meio reacional, a cada intervalo de

tempo pré-determinado, utilizando-se um *enpedorph* e as amostras eram colocadas em um béquer previamente pesado, contendo 300 mg de uma solução aquosa de hidroquinona (10 g/L), cujo objetivo era de inibir a polimerização no exato momento em que a amostra é retirada do reator. As amostras eram secas em uma estufa de circulação de ar a 70°C, até a obtenção de massa constante. A conversão foi obtida com o auxílio da Equação 4.1.

$$\chi_p = \frac{M_{sc} - (M_b + M_h)}{\varphi_{org} + M_a} \quad (4.1)$$

onde χ_p é a conversão global, M_{sc} é a massa do béquer contendo o polímero seco, M_b é a massa do béquer limpo e vazio, M_h é a massa da hidroquinona adicionada ao meio, φ_{org} é a fração mássica da fase orgânica (polímero + monômero) e M_a é a massa da amostra.

4.6.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel, também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), é aplicada para determinação das massas molares médias e da distribuição das massas molares da amostra. O equipamento é constituído, basicamente, por uma fase móvel (solvente capaz de solubilizar a amostra), uma bomba peristáltica, em sistema de injeção de amostra, colunas cromatográficas (fase estacionária), um detector de índice de refração e sistema de aquisição de dados.

É necessário que alguns procedimentos prévios sejam tomados de forma a tornar a análise adequada. A primeira etapa consiste na pesagem de cerca de 10 – 15 mg do polímero seco e posterior diluição em aproximadamente 2 ml de tetrahidrofurano (THF), sendo esse o solvente mais utilizado para análise em solução de alguns polímeros. 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. Após filtradas, cerca de 20 μ L de amostra são injetadas para análise.

Para a determinação das massas molares e do índice de polidispersão, utilizou-se um cromatógrafo *Viscotek VE2001*, equipado com quatro colunas *Phenomenex*

e detector refratométrico *Viscotek* VE3580. Para a calibração, usaram-se padrões de PS com massas molares na faixa de 500 a $1,85 \times 10^6$ Da. As análises foram conduzidas a 40°C , utilizando-se o THF como fase móvel.

Capítulo 5

Resultados Experimentais

Este capítulo tem como objetivo caracterizar o comportamento cinético, o tamanho das partículas poliméricas, as propriedades térmicas, e as propriedades morfológicas e moleculares dos polímeros obtidos através da incorporação *in-situ* nas polimerizações em suspensão de estireno. As soluções poliméricas, a fase dispersa e a fase contínua também foram caracterizados. Os efeitos da composição do meio reacional sobre as propriedades e aspectos morfológicos dos polímeros produzidos são apresentados e discutidos.

5.1 Testes de solubilidade

Como estudo preliminar, efetuaram-se diversos testes de solubilidade dos polímeros em estireno, para avaliar a aplicabilidade dessas soluções nas reações de polimerização e, em seguida, a faixa de concentração a ser utilizada nas reações de polimerização *in-situ* em suspensão. Além disso, o tempo total necessário para a solubilização também foi avaliado, pois a aplicação em escala industrial requer a avaliação dessa variável (fundamental no processo) na dissolução do polímero no monômero. Caso o tempo de dissolução seja demasiadamente longo, pode-se impossibilitar a aplicação em larga escala, mesmo que as propriedades do material sejam adequadas.

Amostras de PMMA e PVAc obtidas por reações de polimerização em suspensão, conforme descrito no capítulo anterior, foram adicionadas ao estireno sem qualquer tratamento prévio. As informações relativas aos polímeros solubilizados são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Massas molares dos polímeros utilizados durante as incorporações *in-situ*.

Polímero	M_w (g/gmol)	M_n (g/gmol)	Polidispersão
PMMA	650.000 ± 35.000	270.000 ± 13.000	2,38 ± 0,1
PVAc	200.000 ± 10.000	80.000 ± 4.000	2,46 ± 0,2

Os testes foram iniciados com elevadas concentrações, 10% (m/m) - com massa total de 10,0 g - para ambos os polímeros (PMMA e PVAc) e a temperatura ambiente (25°C). Como resultado, ambos os materiais foram solubilizados em estireno após o tempo de 90 minutos. Tentativas de solubilização de concentrações superiores foram executadas; porém, somente o PVAc foi totalmente dissolvido até uma concentração de 25% na temperatura ambiente. Para o PMMA, há um limite de dissolução de 11%, a partir da qual observou-se a formação de um gel. Com a limitação de concentração de PMMA em estireno, estabeleceu-se que as concentrações a serem incorporadas nas reações seriam de 1, 5 e 10% (m/m). Para fins de comparação, MELO (2009) e MELO *et al.* (2009) utilizaram até 40% de PS em estireno puro, para reciclagem. As amostras eram moidas e dissolvidas a quente (50°C).

De forma a reduzir o tempo de dissolução das cargas poliméricas, o sistema de solubilização foi mantido a para uma temperatura de 50°C, resultando em um tempo total de solubilização igual a 40 minutos. Não foi observado qualquer aumento na turbidez da solução após o processo de solubilização.

5.1.1 Viscosidade e Tensão Interfacial

A viscosidade é uma das mais importantes propriedades de transporte nos processos de polimerização em suspensão. Ao solubilizar materiais poliméricos em diferentes solventes, espera-se uma tendência ao aumento da viscosidade da solução que depende da massa molar e da concentração de polímero solubilizado, além das condições de escoamento (SONG *et al.*, 2003). O efeito observado quando um polímero é adicionado a um solvente depende de sua concentração, massa molecular e conformação de sua cadeia em função da taxa de cisalhamento imposta ao meio.

Para a avaliação da viscosidade das soluções manteve-se condições similares às condições reacionais; ou seja, todas as medidas foram feitas na temperatura de 80°C.

Para ilustrar o efeito de diferentes concentrações de PMMA em estireno, a Figura 5.1 apresenta o perfil sobre a viscosidade das soluções.

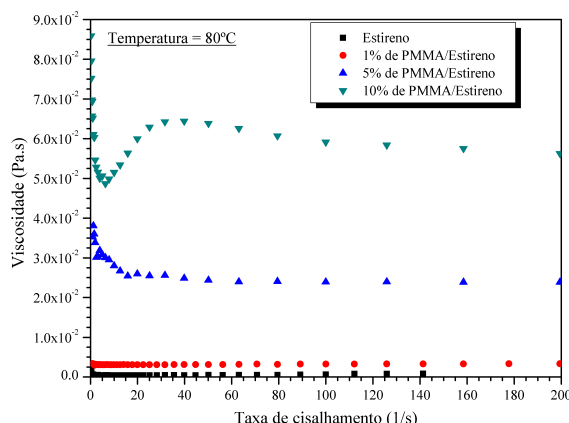


Figura 5.1: Viscosidade das soluções de PMMA em estireno em função da taxa de cisalhamento.

Observa-se na Figura 5.1 um comportamento de fluido *newtoniano* para as viscosidades de estireno puro e de 1% de PMMA em estireno, sendo o valor desta última não muito diferente da primeira. Fluidos newtonianos são caracterizados por apresentarem viscosidades independentes das taxas de cisalhamento, quando se mantém fixa a temperatura de análise (LUCAS *et al.*, 2001). A solução de 5% de PMMA em estireno apresenta um comportamento não-newtoniano típico até o valor de 20 s^{-1} , característico de fluidos pseudoplásticos. Esse comportamento também foi observado para a solução de 10%, porém houve uma mudança de comportamento em 10 s^{-1} , a partir do qual a viscosidade aumenta até a taxa de cisalhamento de aproximadamente 35 s^{-1} . Essa elevação é conhecida em fluidos dilatantes, como nas lamas de certas argilas (SONG *et al.*, 2003). É importante salientar que a taxa de características de cisalhamento nas condições reacionais é de cerca de 10 s^{-1} a 15 s^{-1} . Assim, a Figura 5.1 mostra que os efeitos de cisalhamento não podem ser desprezados nessas condições.

Comparando-se os resultados obtidos na concentração de 10% de PMMA em estireno com aqueles obtidos na concentração de 40% de PS em estireno, conforme apresentado no trabalho de MELO (2009) e ilustrado na Figura 5.2, observa-se uma maior viscosidade da solução de PMMA. Vale ressaltar que MELO (2009) solubilizou um PS com massa molar ponderal média de 31.000 g/gmol em estireno, enquanto o PMMA aqui solubilizado possui uma massa molar ponderal média de

650.000 *g/gmol*. Evidenciando o efeito da elevada massa molar de PMMA sobre a viscosidade da solução em estireno de 10% de PMMA. Também é observado que não são fornecidos os valores de viscosidade até a taxa de cisalhamento igual a 50 s^{-1} . Assim, não pode-se avaliar o comportamento do fluido na faixa inicial, 0 a 50 s^{-1} , de análise para critério de comparação com a Figura 5.1.

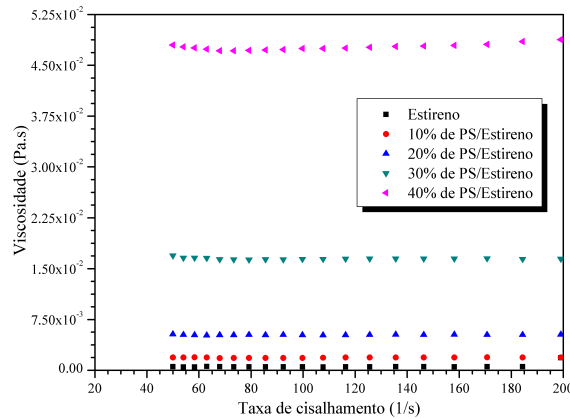


Figura 5.2: Viscosidade das soluções de PS em estireno em função da taxa de cisalhamento obtidas por MELO (2009).

A Figura 5.3 mostra os perfis de viscosidade para diferentes concentrações de soluções de PVAc em estireno. Observa-se um comportamento *newtoniano* típico até a solução de 5% de PVAc em estireno e o natural aumento da viscosidade para as maiores concentrações de polímero. Ressalta-se o comportamento apresentado para a solução de 10% de PVAc, característico de fluidos pseudoplásticos e equivalente ao perfil observado para a concentração de 5% de PMMA em estireno. As viscosidades das soluções de ambos os polímeros são mostrada simultaneamente na Figura 5.4, facilitando a comparação dos resultados.

A Figura 5.4 evidencia as diferenças dos valores de viscosidade das soluções de PMMA quando comparadas às soluções de PVAc em estireno. Observa-se que a solução de 10% de PVAc apresenta viscosidade inferior à solução de 5% de PMMA em estireno. Essa diferença pode ser explicada pelo tamanho das cadeias de PMMA, cuja massa molar é três vezes maior que a apresentada pelo PVAc.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de tensão interfacial para diferentes concentrações de PMMA e PVAc em estireno e soluções aquosas de 5,5 *g/L* de PVA.

De acordo com o trabalho de OLAYO *et al.* (1998), a tensão interfacial de estireno em uma solução aquosa de 5,5 *g/L* de PVA a 70°C , cujo polímero apresenta o mesmo

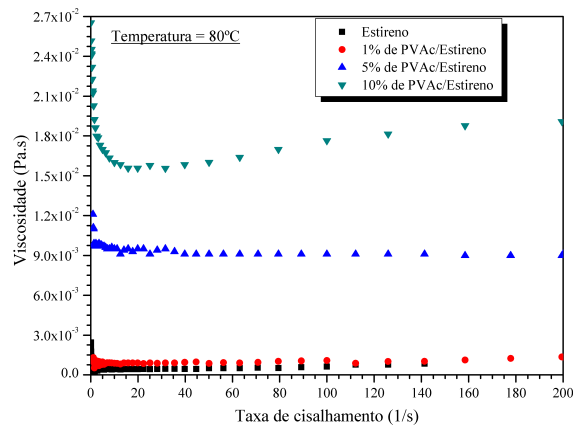


Figura 5.3: Viscosidade das soluções de PVAc em estireno em função da taxa de cisalhamento.

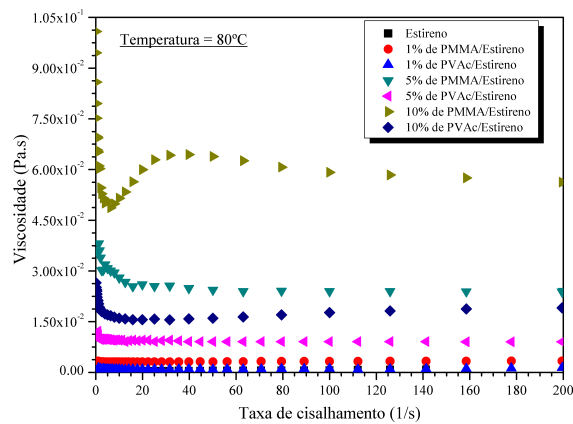


Figura 5.4: Viscosidade de todas as soluções poliméricas, PMMA e PVAc em estireno, em função da taxa de cisalhamento.

grau de hidrólise e massa molar utilizado nesta dissertação, apresenta um valor de $4,9 \text{ mN/m}$. Os resultados obtidos por OLAYO *et al.* (1998) mostram ainda que a tensão interfacial diminui com aumento da temperatura para estireno e soluções aquosas de PVA. Esta observação é confirmada na Tabela 5.2, que apresenta o valor de $3,5 \text{ mN/m}$ de tensão interfacial a 80°C .

A maior viscosidade e maior tensão interfacial das soluções poliméricas na presença de PMMA sugerem que as distribuições de tamanho de partícula devam ser mais largas e deslocadas para maiores diâmetros de partícula na presença do PMMA. Essa previsão oriunda dos modelos clássicos utilizados para descrever as taxas de quebra e coalescência poderá ser testada nas próximas seções deste trabalho.

Os valores de tensão interfacial para as soluções de PVAc/Estireno em soluções aquosas de PVA são menores que aqueles obtidos para as soluções de PMMA/Estireno. Mais interessante ainda a tensão interfacial é reduzida com o

Tabela 5.2: Tensão interfacial de diferentes concentrações poliméricas mantendo-se fixa a solução aquosa de 5,5 g/L de PVA a 80°C.

Concentração de Polímero Solubilizado (m/m)	Tensão Interfacial (mN/m)
Estireno	3,5 ± 0,3
1% de PMMA em estireno	3,7 ± 0,2
5% de PMMA em estireno	3,6 ± 0,2
10% de PMMA em estireno	4,6 ± 0,4
1% de PVAc em estireno	3,3 ± 0,3
5% de PVAc em estireno	3,2 ± 0,3
10% de PVAc em estireno	2,8 ± 0,2

aumento da concentração de PVAc. Isto confirma a ação surfactante apresentada pelo PVAc. Isso pode ser explicado devido à presença dos grupamentos acetato nas ramificações de cadeia principal do PVAc. Além disso, o grupamento acetato pode ser parcialmente hidrolisado a PVA, que possui ação tenso-ativa.

5.2 Reações de Polimerização com Incorporação *in-situ*

Esta seção tem como objetivo principal apresentar os estudos cinéticos e as distribuições de tamanhos de partícula obtidos nos experimentos com incorporações de material polimérico em suspensões de estireno. Conforme apresentado na Tabela 4.1, as condições reacionais mantiveram-se constantes em todas as reações, excetuando-se o tipo e a concentração de polímero incorporado. As reações realizadas e as respectivas condições de incorporação são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Incorporação de polímeros nas reações de polimerização em suspensão de estireno.

Polímero	Concentração (m/m)	Experimento
PS	100%	E1
PMMA	1%	E2
PMMA	5%	E3
PMMA	10%	E4
PVAc	1%	E5
PVAc	5%	E6
PVAc	10%	E7

5.2.1 Estudo Cinético das Reações

A técnica experimental empregada (análise gravimétrica) para a determinação das curvas de conversão apresentou erro experimental de aproximadamente $\pm 3\%$ em todos os instantes coletados para todas as corridas. Sendo realizadas réplicas em todas as condições experimentais.

Para facilitar a compreensão dos resultados, dividiu-se a apresentação em função do polímero incorporado nas reações de polimerização em suspensão.

PMMA/PS

A Figura 5.5 apresenta os perfis de conversão para diferentes misturas de PMMA/PS. Observa-se que nos primeiros 90 minutos de reação não há qualquer diferença no perfil cinético na faixa de 0 a 10% de PMMA/PS, de acordo com a precisão de $\pm 3\%$. A partir desse instante (90 minutos), e para as concentrações mais elevadas de PMMA (E3), ocorre um crescimento brusco da conversão, cujo efeito é característico das reações de polimerização de PMMA e é ocasionado pelo forte efeito gel nesses sistemas (YUAN *et al.*, 1991). Porém, as conversões finais são semelhantes aos demais experimentos, provavelmente devido ao efeito vítreo controlado pela maior quantidade de PS.

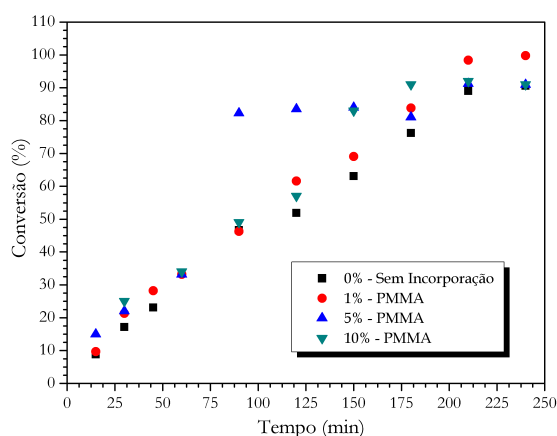


Figura 5.5: Efeito de diferentes concentrações de PMMA nos perfis de conversão na produção de PMMA/PS.

As Figuras 5.6(a) e 5.6(b) nos mostram a evolução da massa molar média (M_w) do material obtido como função da conversão para os sistemas contendo 5 e 10% de PMMA.

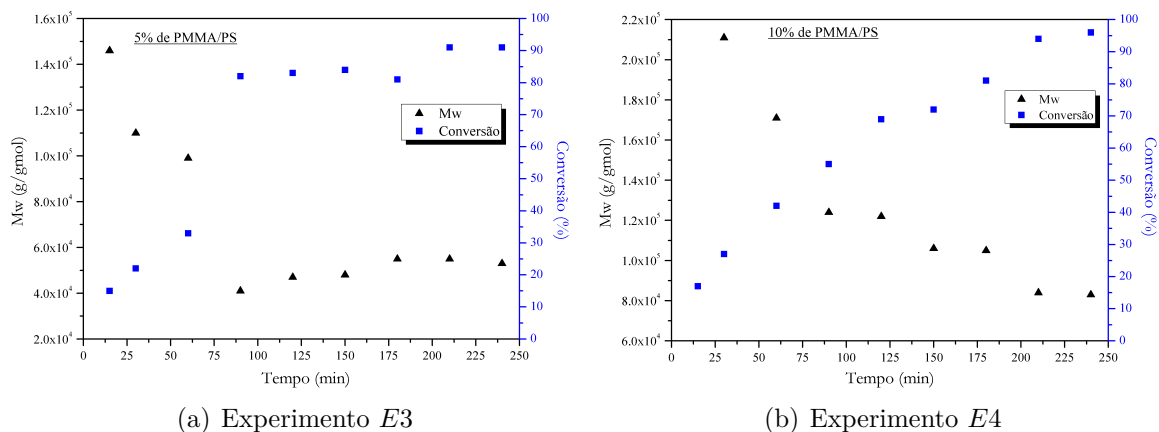


Figura 5.6: Evolução das massas moleculares e conversão em função do tempo para 5 e 10% de PMMA em estireno.

Em ambos os gráficos se observa uma maior massa molar instantes iniciais devido às elevadas concentrações de PMMA no meio, porém os valores diminuem quando a conversão aumenta, explicado pela maior concentração de PS no meio reacional. A Figura 5.6(a) mostra um aumento da taxa de polimerização, ocasionado pelo efeito gel, muito pronunciado no instante de tempo igual a 90 minutos. A Figura 5.6(a), para maior concentração de PMMA, a massa molar diminui mais lentamente, como poderia ser esperado. A evolução e os valores finais de Mw podem ser visualizados na Figura 5.7, para todas as corridas. Deve ser observado que, para a reação de PS puro, a massa molar cresce no tempo por conta das menores concentrações de iniciador e do efeito gel.

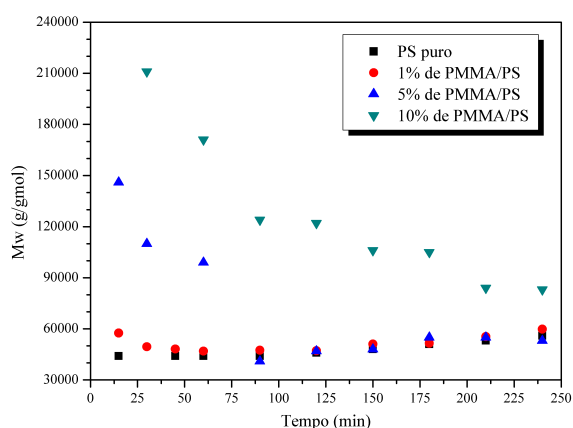


Figura 5.7: Evolução das massas moleculares de E1, E2, E3 e E4 em função do tempo para os experimentos com incorporação de PMMA.

A partir da Figura 5.7, afirma-se que até a concentração de 5% de PMMA não há variação significativa na massa molecular de PS, de acordo com a faixa de erro

experimental para os resultados de GPC, os quais encontram-se na faixa de $\pm 5\%$ dos valores encontrados. Observa-se que o efeito da concentração de PMMA sobre a massa molar começa a ser significativo para concentrações acima de 5% de PMMA em estireno.

Para um sistema ideal, massa molecular média da blenda pode ser calculada na forma:

$$M_{w_b} = \phi M_{w_{PMMA}} + (1 - \phi) M_{w_{PS}} \quad (5.1)$$

Considerando que a massa molar final em estireno puro seja de $5 \times 10^4 \text{ g/gmol}$ e que a massa molar do PMMA seja $6,5 \times 10^6 \text{ g/gmol}$, as massas molares dos materiais produzidos com 1%, 5% e 10% de PMMA seriam iguais idealmente a $5,6 \times 10^5$, $8,0 \times 10^4 \text{ g/gmol}$ e $1,1 \times 10^6 \text{ g/gmol}$, respectivamente. Esses valores são significativamente maiores que os obtidos experimentalmente, indicando que o PS produzido possui menor massa molar na presença do PMMA.

As distribuições de massa molecular (DMM) são apresentadas na Figura 5.8.

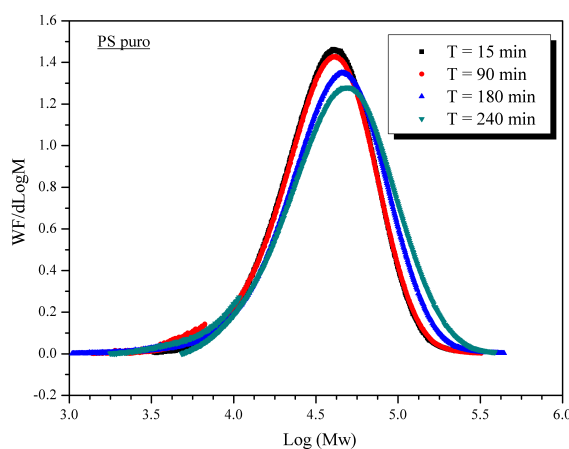


Figura 5.8: Evolução da distribuição de massa molar de PS.

Observa-se claramente o comportamento bimodal no início da reação quando as concentrações de PMMA são maiores. Também é observado que o pico de mais baixa massa molar é deslocado discretamente de 4,7 para 4,5 quando o teor de PMMA aumenta. A redução da massa molar pode ser devida a impedimentos difusionais mais intensos na presença de PMMA na fase final da reação ou o possível aumento das taxas de transferência de cadeia induzidas pelas cadeias de PMMA.

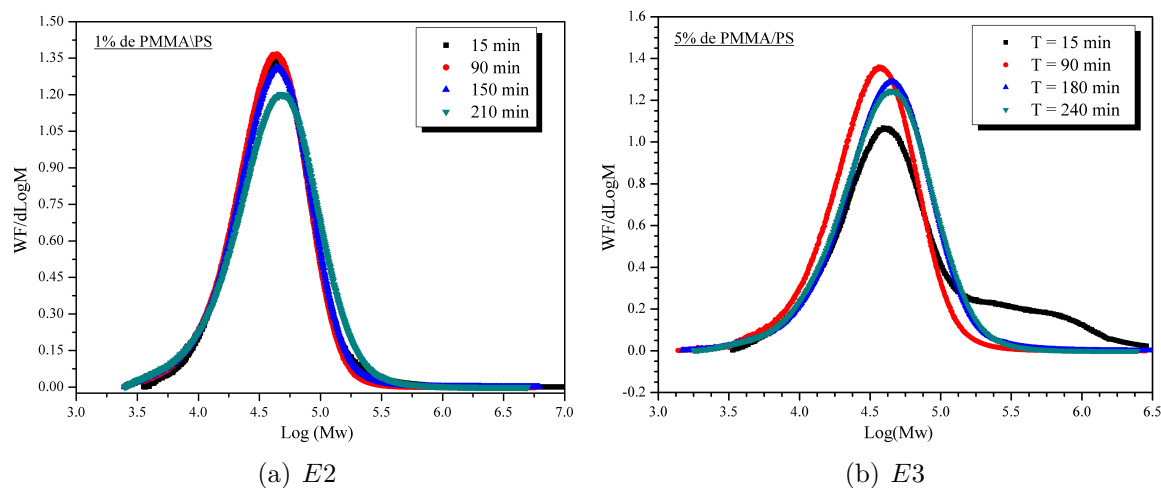


Figura 5.9: Evolução da DMM das misturas de 1 e 5% de PMMA/PS.

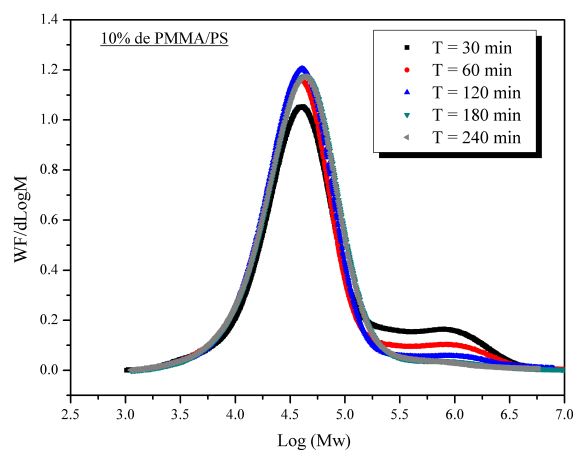


Figura 5.10: Evolução da DMM para 10% de PMMA/PS.

PVAc/PS

A Figura 5.11 mostra os perfis dinâmicos de conversão obtidos através da técnica de análise gravimétrica para as reações com incorporação de PVAc.

Observa-se que não existiram diferenças significativas nos perfis de conversão para as menores concentrações de PVAc/PS, de acordo com o erro experimental. Quando a concentração de PVAc atingiu 5%, ocorreu um aumento sistemático de conversão, provavelmente devido ao efeito gel. Porém, para a reação E7, ocorreu uma perda da suspensão no instante de tempo igual a 200 minutos, causando aglomeração. A Figura 5.12 mostra o produto final obtido dessa reação, constituído por aglomerados. Para evitar a perda da suspensão, é necessário adicionar maior quantidade de agentes compatibilizantes para estabilização da suspensão do meio reacional.

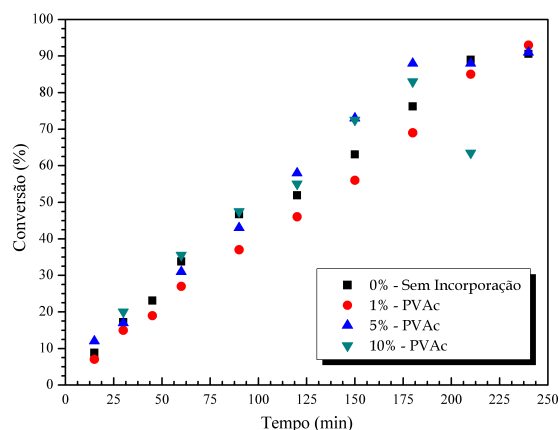


Figura 5.11: Efeito de diferentes concentrações de PVAc nos perfis de conversão na produção de PVAc/PS.

A Figura 5.13 representa a evolução de M_w das reações de polimerização de PVAc em estireno. Como no caso do PMMA, a redução das massas molares na presença de maiores quantidades de PVAc é devida às maiores massas molares do PVAc incorporado. Observa-se também a tendência de diminuição das massas moleculares finais para elevadas concentrações de PVAc. Esse comportamento evidencia que o PVAc também afeta a cinética de polimerização, seja intensificando o efeito vítreo ou atuando como um agente de transferência de cadeia.

É interessante observar que PARK *et al.* (2001) mostraram que o radical formado na reação por transferência de cadeia é estabilizado pelo grupo carbonila, limitando o crescimento da massa molar do PS para a produção de PVAc-g-PS.

Finalmente, a Tabela 5.4 mostra as massas molares finais obtidas dos materiais poliméricos por intermédio das reações de polimerização *in-situ* em suspensão de estireno, de forma a corroborar as análises realizadas através dos gráficos mostrados anteriormente.

Tabela 5.4: Massas molares dos polímeros obtidos durante as incorporações *in-situ*.

Polímero	M_w (g/gmol)	M_n (g/gmol)	Polidispersão
PS	55.000 ± 2.700	31.000 ± 1.600	1,65 ± 0,07
1% de PMMA/PS	59.000 ± 3.000	29.000 ± 1.300	2,04 ± 0,15
5% de PMMA/PS	58.000 ± 2.900	28.000 ± 1.400	2,07 ± 0,20
10% de PMMA/PS	83.000 ± 4.100	25.000 ± 1.200	3,31 ± 0,20
1% de PVAc/PS	54.000 ± 2.800	22.000 ± 1.100	2,45 ± 0,26
5% de PVAc/PS	53.000 ± 2.600	28.000 ± 1.500	1,89 ± 0,25
10% de PVAc/PS	49.000 ± 2.400	29.000 ± 1.600	1,69 ± 0,17



Figura 5.12: Aglomerados das partículas obtidas através da reação de polimerização contendo 10% de PVAc em estireno.

5.2.2 Estudo da Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP)

Para a representação do diâmetro médio das partículas poliméricas, utilizou-se a definição de diâmetro médio numérico, conforme a Equação 5.2.

$$D_{10} = \frac{\sum_{i=1}^j n_i d_i}{\sum_{i=1}^j n_i} \quad (5.2)$$

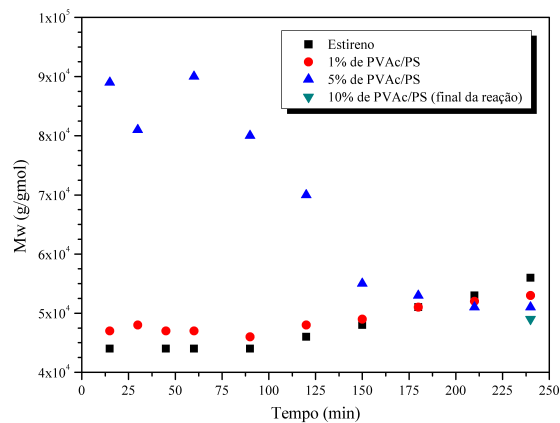


Figura 5.13: Evolução das massas molares em função do tempo nas reações com PVAc.

onde n_i é o número de partículas que possui o diâmetro médio aritmético d_i .

A DTP é representada em termos da frequência numérica, $f_n(d_i)$, de acordo com a seguinte equação:

$$f_n(d_i) = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (5.3)$$

Conforme descrito no Capítulo 4, as análises foram realizadas com auxílio de um microscópio óptico (MO) seguidas de fotografias digitais das amostras. Para cada amostragem foi calculado o diâmetro médio numérico, com um intervalo de confiança de 95%. As Figuras 5.14(a), 5.14(b) e 5.14 nos mostram as micrografias das partículas de PS obtidas durante o processo de polimerização em suspensão.

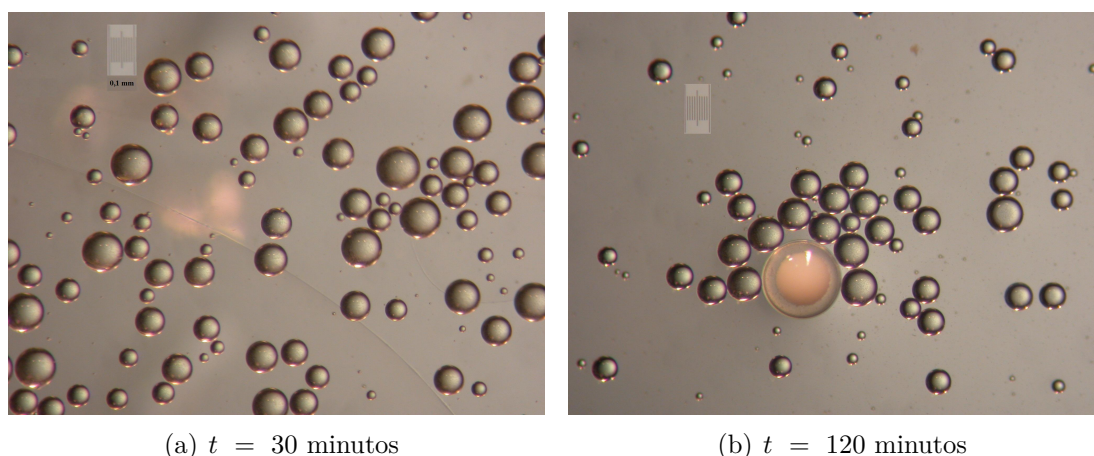


Figura 5.14: Fotografias de partículas de PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão de *E1*.

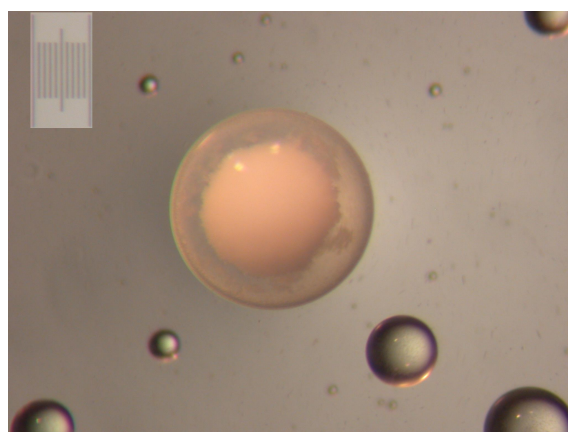


Figura 5.15: Fotografia ampliada de uma partícula de PS obtida no MO em $t = 180$ minutos da reação *E1*.

Durante as análises das micrografias foram encontradas várias partículas idên-

ticas às encontradas na Figura 5.14(b) e ampliada na Figura 5.15. Essa partícula denota o crescimento do novelo polimérico na gota de monômero, até alcançar o estado rígido bem definido de uma partícula polimérica. Essa formação também foi encontrada em todas as reações com incorporação de polímero, demonstrando ser uma característica intrínseca para a polimerização em suspensão do estireno. Ressalta-se que houve auxílio luminoso, através de pequenas lampadas de sódio, durante as fotografias para melhor observar a superfície e a morfologia das partículas poliméricas. A Figura 5.16 mostra a fotografia de partículas de PS obtidas ao final do experimento *E1*. Essa partícula diferenciada mostrada na Figura 5.15 sugere que o núcleo dessas partículas é de fato uma emulsão de água e polímero finamente dividida. O mecanismo de formação dessas partículas não é claro, mas parece está relacionado ao aprisionamento de água durante o processo de formação imperfeita ou não entre as partículas.

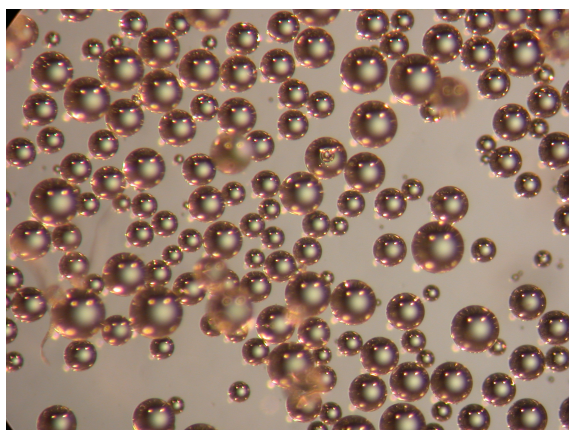
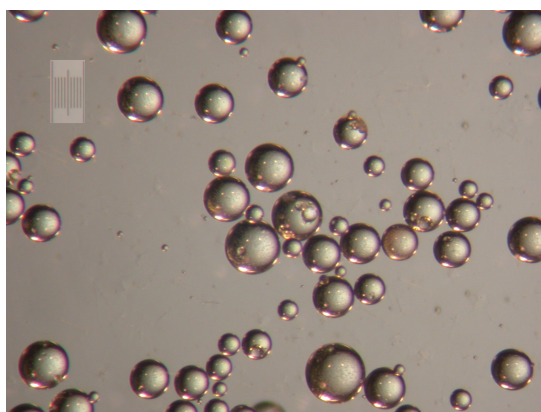


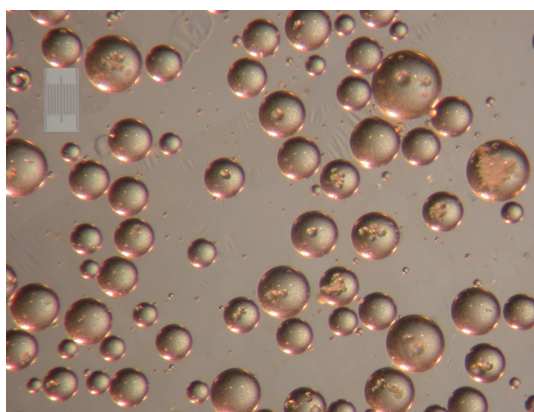
Figura 5.16: Partículas de PS obtidas ao final da reação de polimerização em suspensão de estireno.

As Figuras 5.17 a 5.22 apresentam as micrografias de algumas amostras obtidas para análise do tamanho médio e da DTP durante a incorporação *in-situ* de PMMA nas reações de polimerização em suspensão de estireno.

Em todas as micrografias ilustradas, pode-se observar o efeito causado pela incorporação de PMMA na superfície das partículas quando a concentração de PMMA aumenta, tornando-as mais porosas e mais opacas, o que pode estar relacionado a modificação da textura de superfície ou à possível precipitação do PMMA no PS. Na seção de caracterização dos produtos, a técnica de MEV mostra maiores detalhes das superficiais dessas partículas.

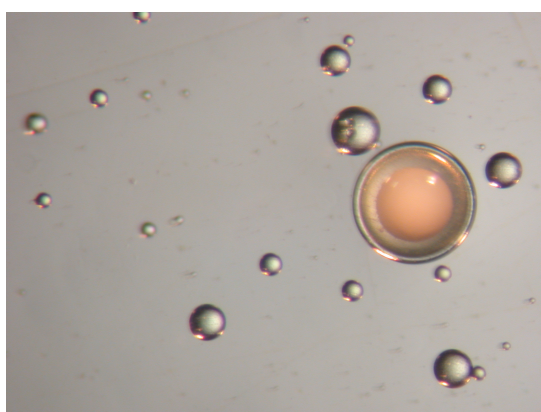


(a) $t = 45$ minutos

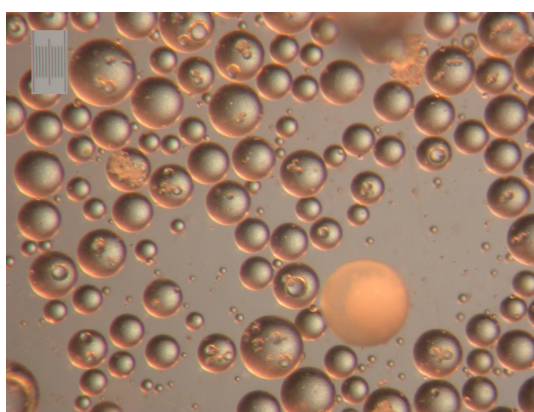


(b) $t = 60$ minutos

Figura 5.17: Fotografias de partículas de 1% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.

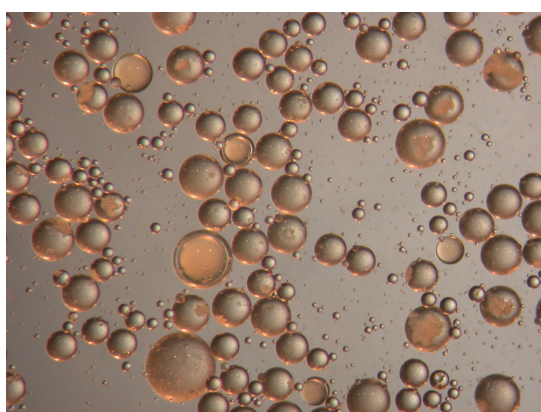


(a) $t = 90$ minutos

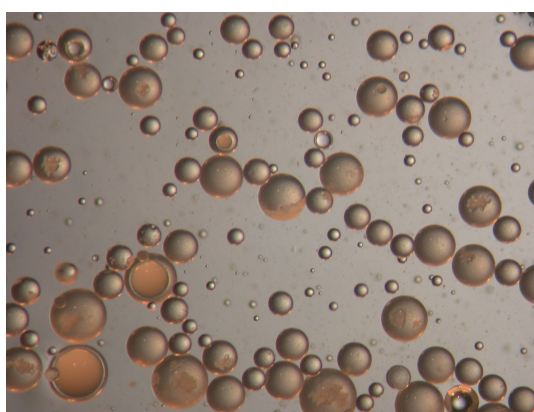


(b) $t = 240$ minutos

Figura 5.18: Fotografias de partículas de 1% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.

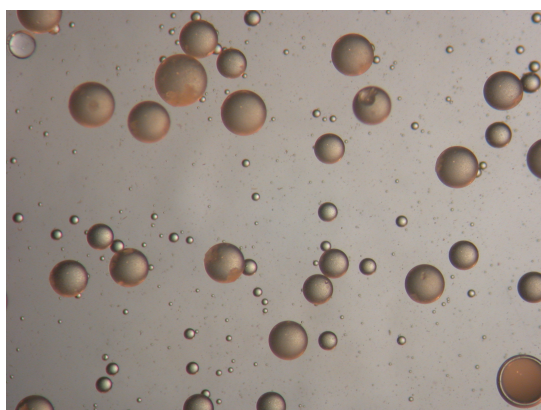


(a) $t = 45$ minutos

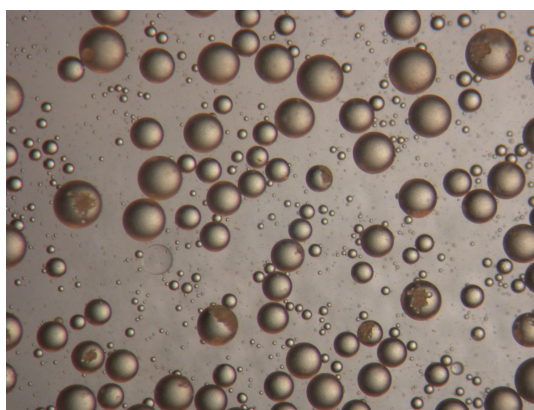


(b) $t = 120$ minutos

Figura 5.19: Fotografias de partículas de 5% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.

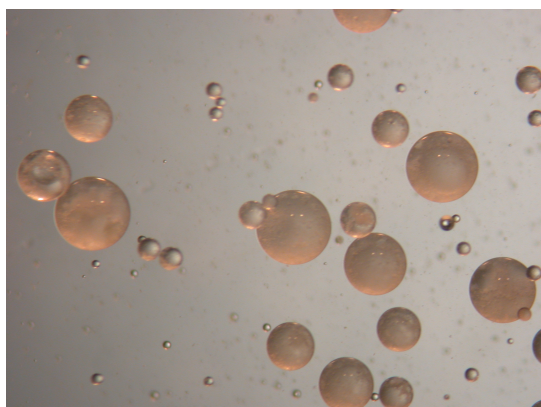


(a) $t = 150$ minutos



(b) $t = 240$ minutos

Figura 5.20: Fotografias de partículas de 5% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.

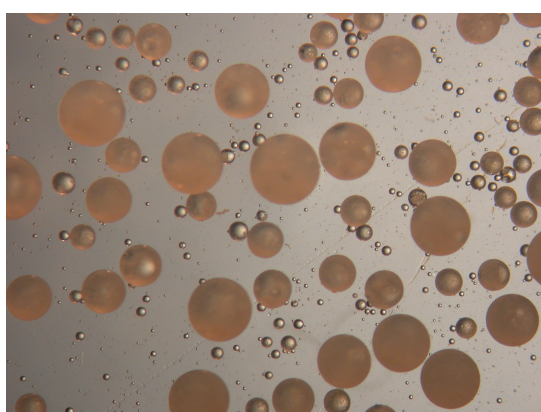


(a) $t = 60$ minutos

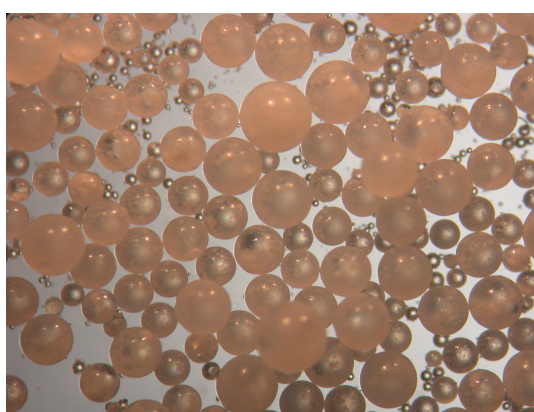


(b) $t = 120$ minutos

Figura 5.21: Fotografias de partículas de 10% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.



(a) $t = 180$ minutos



(b) Produto final após processo de lavagem, filtração e secagem.

Figura 5.22: Fotografias de partículas de 10% de PMMA/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.

A Figura 5.23 apresenta a evolução de D_{10} como função da concentração de PMMA durante as reações de polimerização com incorporação *in-situ*.

As Figuras 5.24(a), 5.24(b), 5.25(a) e 5.25(b) mostram a evolução dinâmica da DTP. À medida que a carga de PMMA incorporado na receita aumenta, verifica-se, além do deslocamento do valor médio do tamanho de partícula para valores mais altos, o estreitamento da DTP ao longo do tempo de reação. Em todos os casos pode ser observado o comportamento bimodal do produto final. Nas corridas *E1* e *E2*, a moda de menor diâmetro parece ser formada durante a fase de quebra. Esse é um aspecto curioso do problema, pois parece confirmar a existência de quebra cisalhante e de formação de partículas satélites, conforme discutido por CHATZI e KIPARISSIDES (1992). Nas corridas *E3* e *E4*, observa-se o crescimento da segunda moda de menor diâmetro com o aumento da importância da coalescência.

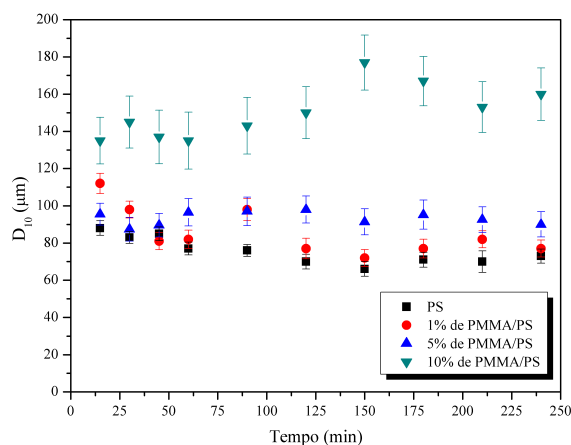
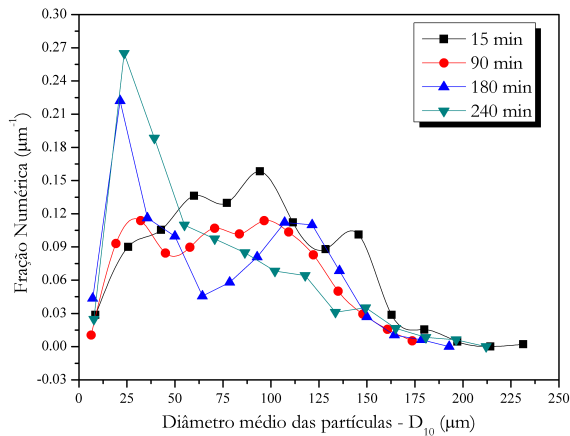


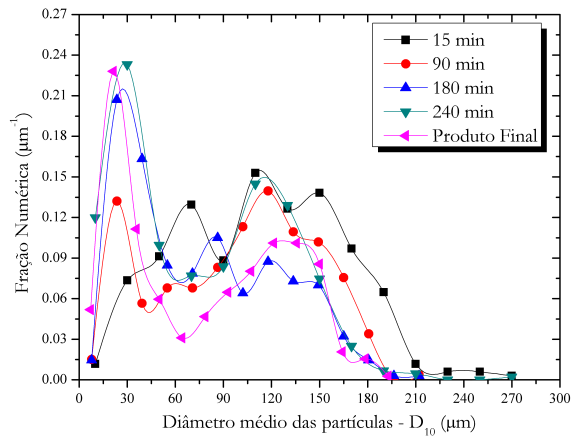
Figura 5.23: Evolução de D_{10} para as reações de polimerização de estireno para diferentes concentrações de PMMA.

Na Figura 5.23 observa-se que, à medida que a concentração de PMMA aumenta, o tamanho médio máximo das partículas também aumenta. Isto se deve ao aumento da viscosidade inicial nas soluções poliméricas, já que as gotas dispersas apresentam maior resistência à quebra quando as viscosidades são maiores, embora o aumento de viscosidade na camada superficial das partículas também diminui a eficiência de coalescência (JAHANZAD *et al.*, 2008). Paralelamente ao aumento da viscosidade, há um aumento na tensão interfacial devido ao efeito provocado pela incorporação de PMMA na superfície das partículas, aumentando à resistência à quebra.

Segundo a Figura 5.23, observa-se em todas as reações que não há um estágio de estado quasi-estacionário para os tamanhos médios de partícula. Segundo JAHAN-

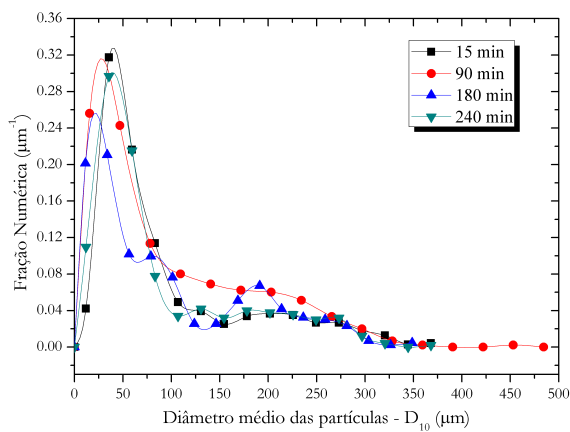


(a) Evolução da DTP da reação $E1$

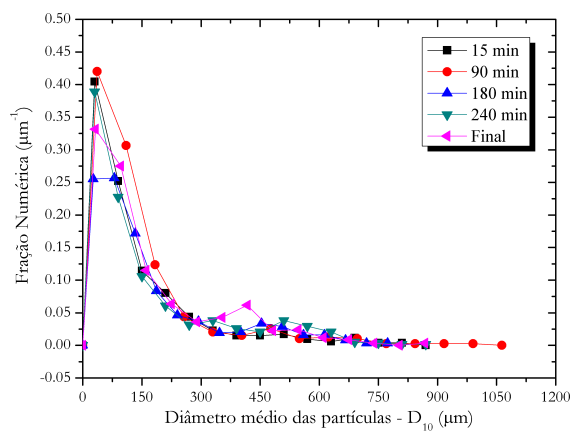


(b) Evolução da DTP da reação $E2$

Figura 5.24: Comparação da evolução da DTP das reações $E1$ e $E2$.



(a) Evolução da DTP da reação $E3$



(b) Evolução da DTP da reação $E4$

Figura 5.25: Comparação da evolução da DTP das reações $E3$ e $E4$.

ZAD *et al.* (2008), quando a reação de polimerização em suspensão se inicia com uma fração de polímero já adicionada, a fase de estado estacionário se torna mais curta, à medida que a fração de polímero é aumentada no meio reacional. Esse fenômeno pode desaparecer para frações poliméricas iniciais superior a 25%, conforme afirmado por JAHANZAD *et al.* (2008). Porém, nesta dissertação não foi possível identificar essa fase estacionária. Observa-se uma mudança contínua dos tamanhos médios de partícula, sendo que, para menores frações de polímero adicionadas, o diâmetro médio sofre uma redução inicial (fase dominada pela quebra) antes de aumentar no final (fase dominada pela coalescência). Para uma concentração inicial de 10% de polímero, o diâmetro aumenta continuamente desde o início do processo. A existência de uma fase de equilíbrio quase estacionário é pouco provável na reação

em suspensão, pois isso seria equivalente a admitir que o tamanho médio de partícula não seja sensível à carga inicial de polímero em uma ampla faixa de valores, o que não é corroborado por dados experimentais MELO (2009).

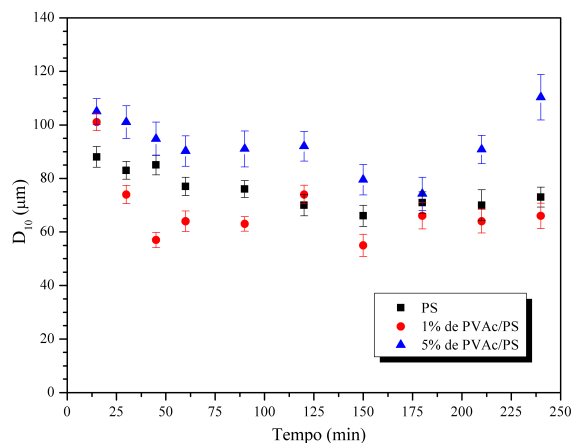
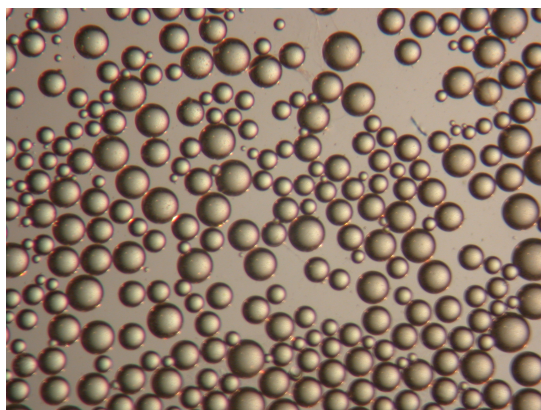


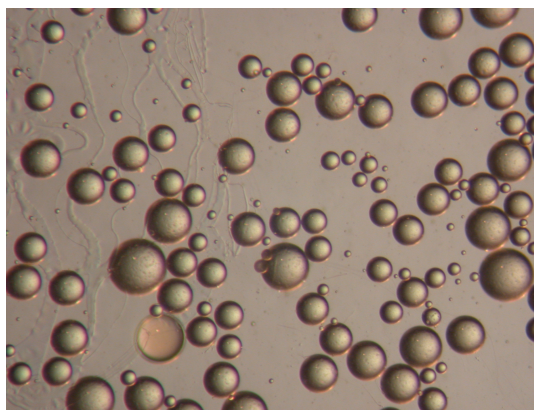
Figura 5.26: Evolução de D_{10} para as reações de polimerização de estireno para diferentes concentrações de PVAc.

As micrografias das reações com incorporação de PVAc são apresentadas nas Figuras 5.27 a 5.30. Para verificar possíveis erros que podem ocorrer durante a retirada das amostras, deve ser observadas as Figuras 5.31(a) e 5.31(b). Nota-se algumas partículas durante o processo de coalescência. Essa observação somente foi notada a partir de 180 minutos de reação, instante no qual, em geral, a taxa de coalescência é bem significativa. Isso evidencia a importância do preparo da solução e do método de retirada das alíquotas do meio reacional para melhor representar a evolução das partículas poliméricas. Como no caso do PMMA, observa-se que as partículas ficam opacas na presença do PVAc. Essa opacidade é devida à provável precipitação do PVAc para maiores concentrações no meio reacional.

Os resultados para a concentração de 10% de PVAc em estireno não foram apresentados devido à perda de suspensão no meio reacional, prejudicando a análise da evolução do tamanho das partículas. A evolução de D_{10} para a reação de polimerização em suspensão de 5% de PVAc em estireno apresenta tamanhos de partículas superiores às reações de PMMA em estireno na mesma concentração de polímero. De certa forma, resultado similar foi obtido na concentração de 10% de PVAc, pois a aglomeração conduziu à perda de estabilidade da reação. Isso torna muito informativa a análise das consequências da teoria apresentada por JAHANZAD *et al.* (2008), à luz da viscosidade e tensão interfacial das respectivas soluções. A solução de 5%

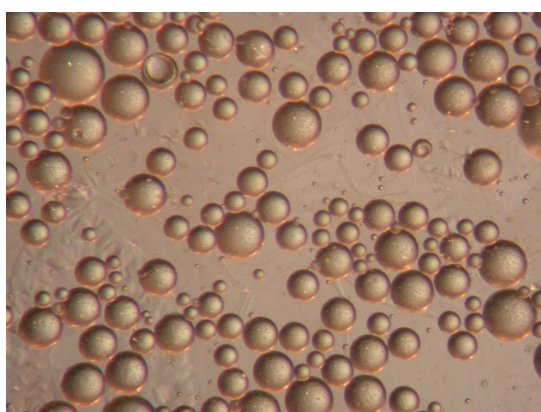


(a) $t = 15$ minutos

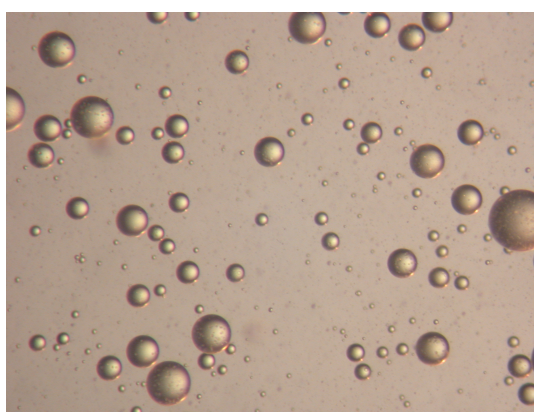


(b) $t = 45$ minutos

Figura 5.27: Fotografias de partículas de 1% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.

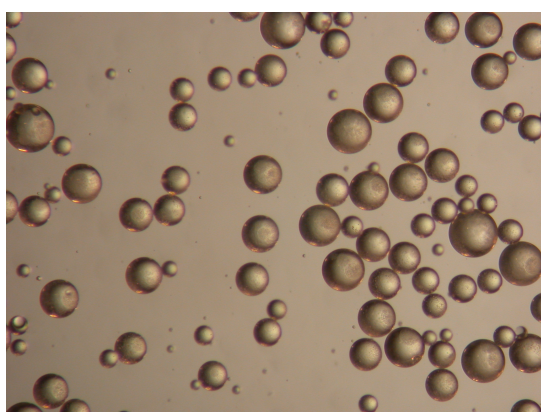


(a) $t = 90$ minutos

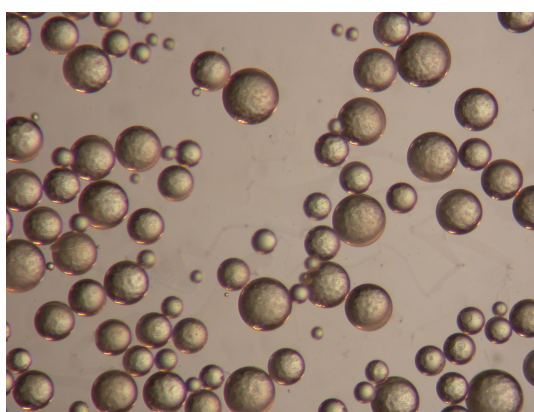


(b) $t = 180$ minutos

Figura 5.28: Fotografias de partículas de 1% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.

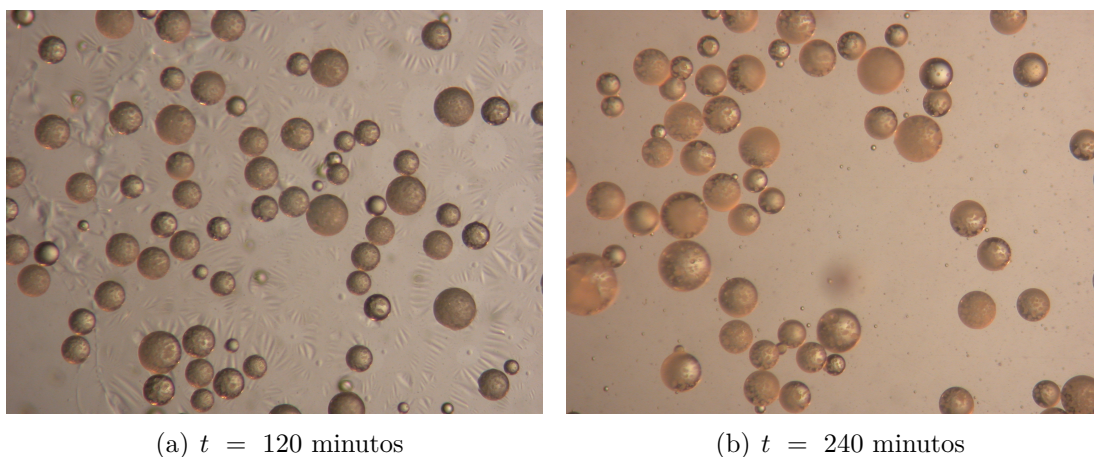


(a) $t = 15$ minutos



(b) $t = 30$ minutos

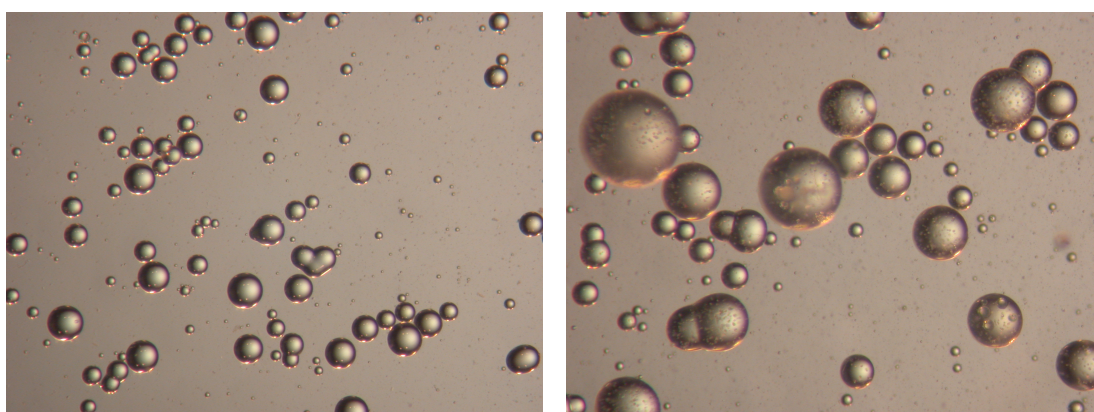
Figura 5.29: Fotografias de partículas de 5% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.



(a) $t = 120$ minutos

(b) $t = 240$ minutos

Figura 5.30: Fotografias de partículas de 5% de PVAc/PS obtidas no MO durante a reação de polimerização em suspensão.



(a) $E1: t = 240$ minutos

(b) $E5: t = 180$ minutos

Figura 5.31: Micrografias de amostras de partículas de PS e PVAc/PS durante reações de polimerização em suspensão.

de PVAc em estireno apresenta valores de viscosidade e tensão interfacial inferiores à mesma concentração de PMMA em estireno. Então, seria esperado que a reação $E6$ produzisse um valor de D_{10} menor que o da reação $E3$.

O fato do comportamento oposto ser observado mostra de forma bastante evidente que a viscosidade e a tensão interfacial não caracterizam de forma inequívoca o comportamento dinâmico do sistema. É bastante provável que as características particulares da superfície da partícula (adesividade, rugosidade, vilosidade) exerçam papel fundamental na evolução dinâmica das taxas de quebra e coalescência, embora não sejam ainda consideradas de forma sistemática nos modelos propostos até aqui.

As Figuras 5.32(a) e 5.32(b) mostram diferentes comportamentos durante a evolução da DTP para PMMA e PVAc. Comparando-se essas figuras, observa-se que a

moda de maior massa é bem mais pronunciada com o PVAc. A suposição colocada nesta dissertação para explicar essas diferenças está relacionada às características estruturais do polímero incorporado nas reações de polimerização em suspensão. Além das interações físicas causadas pelo possível acúmulo de material graftizado na superfície das partículas, deve-se também avaliar a compatibilidade dos polímeros utilizados nas misturas. Para isso, são abordados os resultados das caracterizações do produto final obtido por FT-IR, DSC e TGA, os quais podem fornecer resultados interessantes sobre a interação dos polímeros e a compatibilização dos mesmos.

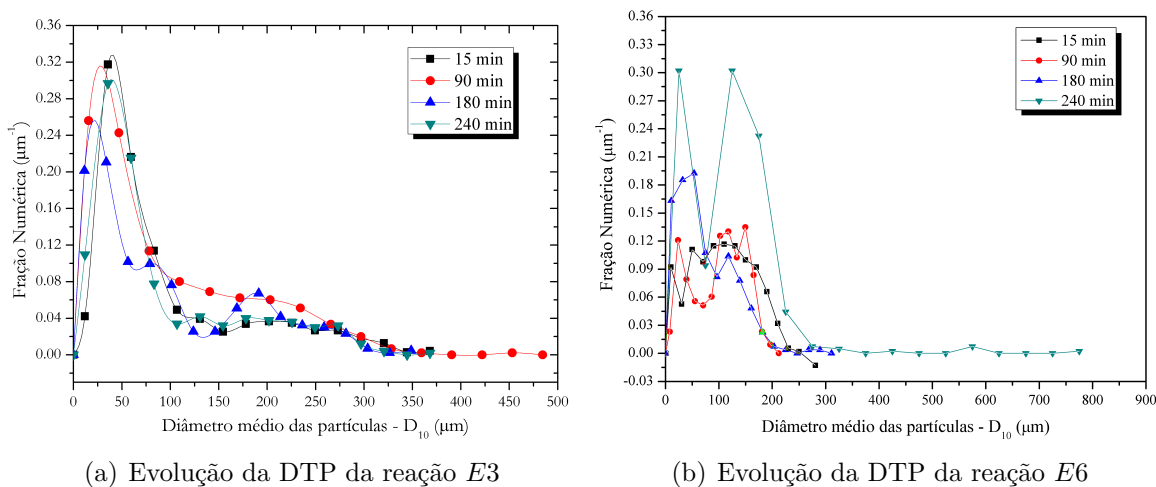


Figura 5.32: Comparação da evolução da DTP das reações E3 e E6.

5.3 Caracterização do Produto

Esta seção tem como objetivo principal apresentar os resultados quantitativos das caracterizações dos diferentes produtos obtidos através das reações de polimerização em suspensão com incorporação *in-situ* de materiais poliméricos em diferentes concentrações, apresentando como base os resultados sem incorporação; ou seja, o PS puro.

5.3.1 Infravermelho (FT-IR)

Uma das técnicas de caracterização de polímeros mais utilizadas a nível molecular é a espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR). Esta técnica permite avaliar a estrutura molecular, as possíveis interações existentes entre

os polímeros em uma mistura e estudar a miscibilidade e/ou compatibilidade entre eles.

Se dois polímeros são completamente incompatíveis, o espectro de infravermelho da mistura é uma soma dos espectros individuais, ponderados pelas composições na mistura. Por outro lado, se os polímeros são compatíveis, podem ocorrer diferenças consideráveis entre o espectro infravermelho da mistura e os espectros dos componentes puros devido à possível existência de interações físicas ou químicas. O trabalho apresenta uma análise baseada na técnica de ATR-FTIR. As Figuras 5.33 e 5.34 retratam os espectros na região do infravermelho das partículas de PS, PMMA e PVAc puros e das respectivas misturas de PMMA/PS e PVAc/PS em diferentes composições.

O espectro de FT-IR para o PMMA puro possui bandas em 2993, 2950 e 2854 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos vibracionais das ligações de CH_3 e CH_2 ; uma banda intensa em 1722 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=O, cuja banda não está conjugada com o grupo éster (carbonila livre); uma banda com absorção em 1434 – 1386 cm^{-1} , correspondente aos estiramentos das ligações CH_3 , $O - CH_3$ e CH_2 ; uma banda em 1190 – 1143 cm^{-1} é característica da deformação angular C-H no plano; e uma banda em 986 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico da ligação C-O em C-O-C (MENEGHETTI *et al.*, 2004).

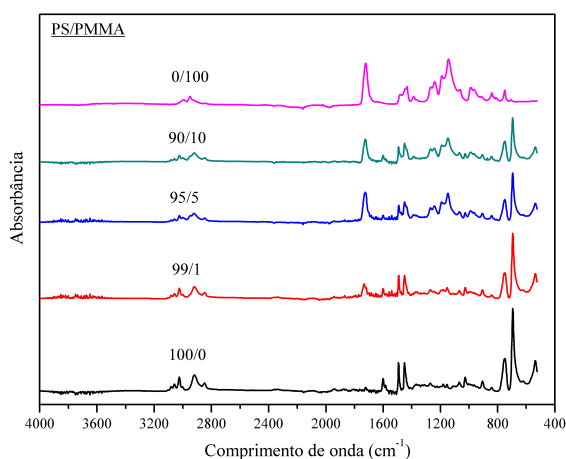


Figura 5.33: Sobreposição dos espectros de infravermelho para as partículas de PS e PMMA puros e para as misturas em diferentes composições na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Para o PS puro, observam-se as bandas de absorção em 3024 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação C-H no anel aromático; 2918 cm^{-1} relacionada ao estiramento

assimétrico da ligação C-H alifática; 2847 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico da ligação C-H alifática; as bandas em $2000 - 1650\text{ cm}^{-1}$, relacionadas às ligações harmônicas ou frequências de combinação; 1600 , 1492 e 1451 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento da ligação C=C do anel aromático; 748 cm^{-1} , relacionada à deformação angular fora do plano das ligações (C=C)-H do anel aromático; bandas na faixa $800 - 600\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao benzeno monossustituído (KOENIG (2001); ELASHMAWI *et al.* (2008)).

De acordo com os espectros apresentados na Figura 5.33, pode-se observar que os espectros obtidos para as diferentes composições foram muito semelhantes, diferindo apenas na intensidade da resposta, decorrente da própria diferença na composição mássica das misturas. A adição de PMMA nas reações de polimerização em suspensão de estireno provocou diminuição da intensidade de bandas características do PS. Duas bandas de absorção são destacadas para a composição de 10% de PMMA/PS, 1724 cm^{-1} e 1147 cm^{-1} , as quais são correspondentes ao estiramento C=O. Com a adição de PMMA nas blendas, não houve nenhum deslocamento considerável para a banda relacionada ao grupo carbonila, verificando apenas mudanças na intensidade e na largura das bandas. De acordo com esta análise, pode-se sugerir que as misturas obtidas por polimerização em suspensão não apresentam interações apreciáveis, constituindo fases distintas ou misturas ideais.

Para o PVAc puro, as bandas vibracionais observadas em 2927 e 2854 cm^{-1} são atribuídas ao grupamento éster ($O - CH_3$), com vibrações de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente. A banda intensa em torno de 1727 cm^{-1} representa a vibração da banda C=O de um éster não conjugado, assim como verificado no espectro do PMMA. No comprimento de onda 1370 cm^{-1} , destaca-se o grupamento CH_3 da carbonila (C=O), cujo grupo absorve fortemente os acetatos. Os grupamentos ésteres do acetato mostram uma banda fraca em 630 cm^{-1} . Os estiramentos correspondentes ao grupo C-O-C e as vibrações de C-O correspondem, respectivamente, às bandas $1223,3\text{ cm}^{-1}$ e 1122 cm^{-1} . A banda em $603,8\text{ cm}^{-1}$ é associada ao grupamento $CH_3C = O$ (SHARMA e KIMURA (2008); ELASHMAWI *et al.* (2008)).

De acordo com os espectros apresentados na Figura 5.34, destaca-se o espectro apresentado para a mistura de 10% de PVAc/PS. Neste espectro, três picos de

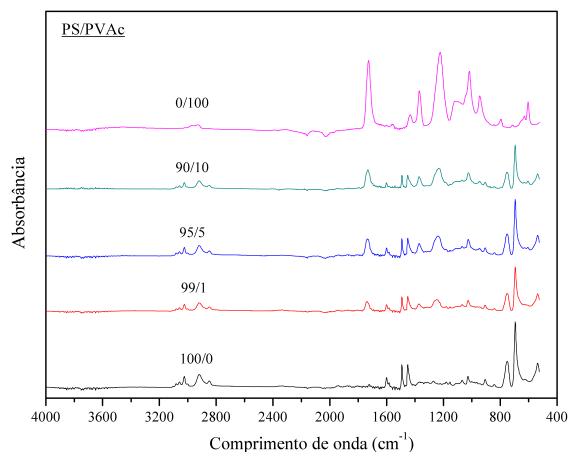


Figura 5.34: Sobreposição dos espectros de infravermelho para as partículas de PS e PVAc puros e para as misturas em diferentes composições na região de 400 a 4000 cm^{-1}

pequena intensidade surgem, 3750 , 3657 e 3648 cm^{-1} , estas bandas são típicas da ligação de C-H que surgem geralmente após 3000 cm^{-1} . Além da banda 1732 cm^{-1} , apresentando um pequeno desvio quando comparada ao espectro de PVAc puro, 1727 cm^{-1} . Assim como para as misturas de PMMA em PS, os resultados obtidos sugerem que as misturas de PVAc em PS não apresentam interações moleculares apreciáveis nas faixas de concentração mássica analisadas, sugerindo que as misturas são formadas por fases distintas ou por misturas ideais.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como já demonstrado através da microscopia óptica, sabe-se que os polímeros incorporados foram capazes de causar alterações morfológicas nas partículas finais das reações de polimerização em suspensão. Por isso, procura-se caracterizar através da técnica de MEV a morfologia das superfícies das partículas poliméricas.

As Figuras 5.35, 5.36 e 5.37 ilustram as micrografias de diferentes produtos poliméricos obtidos com incorporação de 10% (m/m) de PMMA e PVAc.

Na Figura 5.35(a) é observada a superfície extremamente lisa de uma partícula de PS sem incorporação. Quando se incorporam 10% de PMMA na reação de polimerização em suspensão de estireno, verifica-se o efeito causada na superfície da partícula, que se apresenta bastante rugosa e com pequenos orifícios contendo micro partículas em seu interior. Quando se avaliam as partículas de 10% de PVAc/PS, não se observa os poros mas uma cobertura lamelar sobre a superfície das partículas,

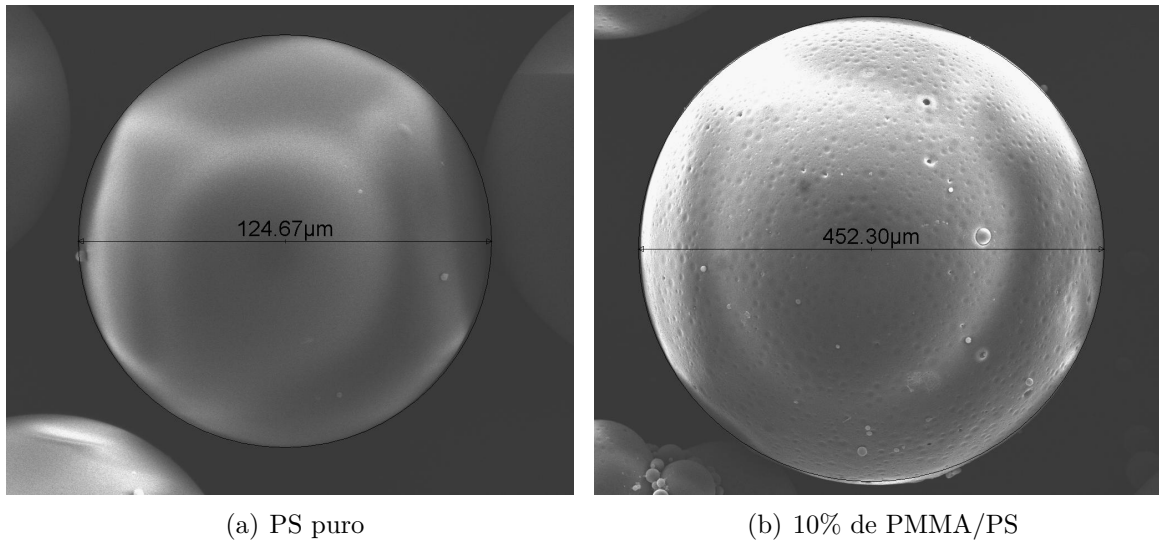


Figura 5.35: Micrografias obtidas por MEV das partículas de PS e 10% de PMMA/PS.

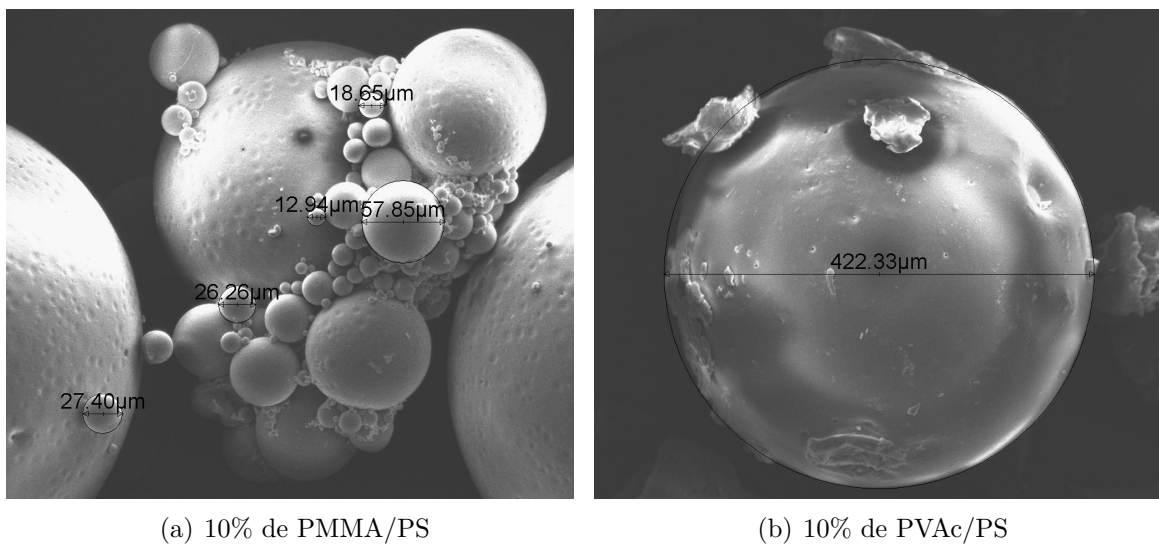


Figura 5.36: Micrografias obtidas por MEV das partículas de 10% de PMMA/PS e 10% de PVAc/PS.

provavelmente ocasionadas pelo PVAc. O efeito aglomerador do PVAc pode ser verificado na Figura 5.37(b), ressaltando-se que nas reações com incorporação de 10% de PVAc ocorreu a perda da suspensão do meio quando se alcançou o valor de 85% de conversão. Acredita-se que a formação da estrutura porosa microparticular e da estrutura lamelar foi devida à precipitação do material polimérico no meio, resultando na modificação da superfície do material.

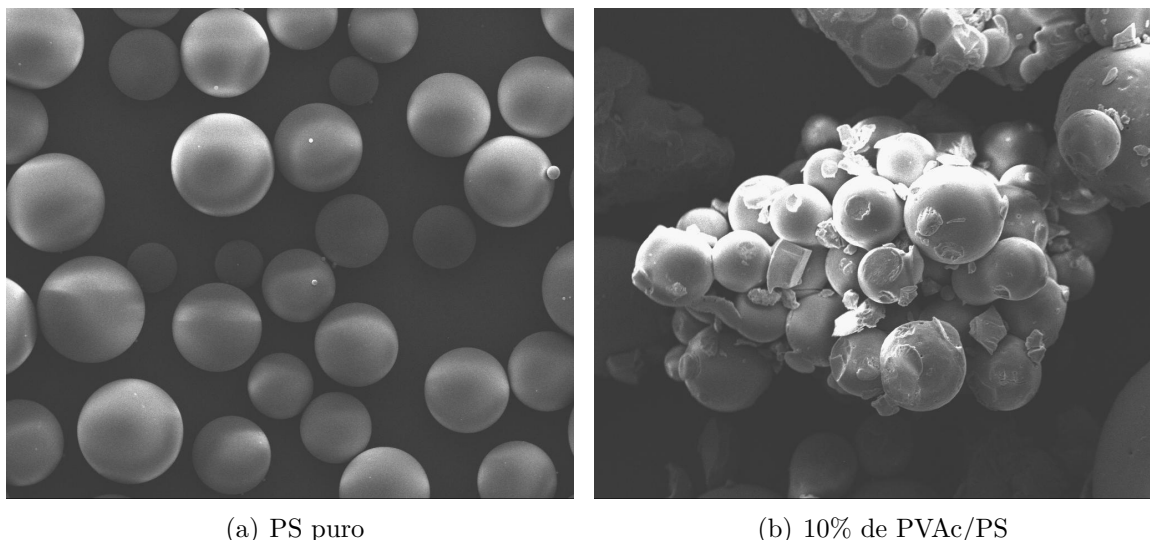


Figura 5.37: Micrografias obtidas por MEV das partículas de PS e 10% de PVAc/PS.

5.3.3 Calorimetria Diferencial por Varredura

Esta seção apresenta os valores das T_g 's das misturas poliméricas e do homopolímero de PS. O objetivo de avaliar a T_g através da técnica de DSC está relacionado ao fato da facilidade para determinar a miscibilidade e às propriedades térmicas das misturas de polímeros (LUCAS *et al.* (2001); ELASHMAWI *et al.* (2008)).

As Figuras 5.38 e 5.39 apresentam os valores de T_g correspondentes aos homopolímeros PS e PMMA e suas misturas. Pode-se observar um único valor de T_g para as misturas de PMMA/PS, além do aumento de seu valor para maiores concentrações de PMMA. De acordo com LUCAS *et al.* (2001), quando uma mistura polimérica apresenta uma única T_g , significa ser uma mistura miscível, na proporção analisada. Ainda, a T_g da mistura miscível vai depender da composição dessa mistura. Então, conforme observado na Figura 5.39, o maior teor de PS produz uma T_g mais deslocada para o PS puro, valendo-se também em efeitos opostos. Assim, conclui-se que a mistura de PMMA/PS é miscível na faixa de composição analisada ou que o efeito da fase dispersa do PMMA não é detectado com precisão.

Salienta-se que o tamanho das cadeias afeta decisivamente a T_g do material polimérico, visto que cadeias menores apresentam maior mobilidade que cadeias maiores. Então, o aumento da massa molar da cadeia polimérica favorece o aumento da T_g , de acordo com a Figura 5.7 e relacionando-a com a Figura 5.39.

Observam-se na Figuras 5.40 e 5.41 as T_g 's dos homopolímeros de PS e PVAc

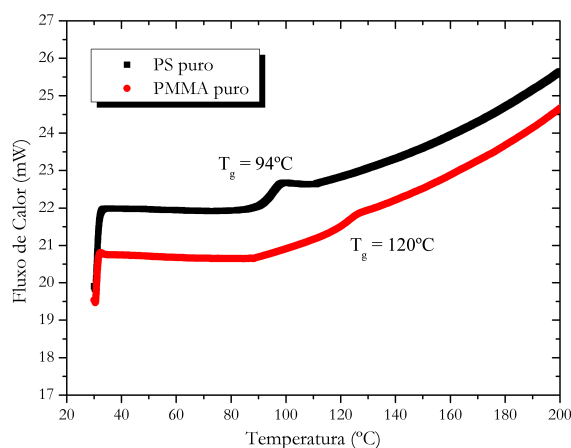


Figura 5.38: Valores da T_g dos polímeros PS e PMMA puros.

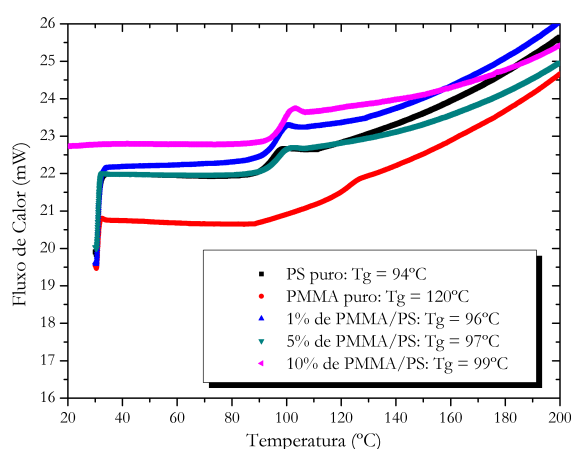


Figura 5.39: Valores da T_g das misturas de PMMA/PS, além dos homopolímeros.

puros e suas respectivas misturas. Diferentemente do PMMA, o PVAc apresenta uma T_g bem abaixo do valor apresentado pelo PS. O efeito observado na Figura 5.39 não foi o mesmo observado na Figura 5.40, onde as T_g 's das misturas apresentaram o mesmo valor, quando a concentração de PVAc foi aumentada mistura. Além disso, é claro que a amostra que contém 10% de PVAc apresenta duas T_g 's, configurando a provável existência de duas fases.

Quando uma mistura é parcialmente imiscível, observam-se duas T_g 's em temperaturas situadas entre os valores de T_g dos homopolímeros puros. A visualização do pico referente ao PVAc na curvas referentes às misturas é de difícil visualização (exceto para 10%), o que dificulta uma análise mais acurada. O trabalho de ELASHMAWI *et al.* (2008) conclui que a blenda formada por PVAc/PS é miscível em toda sua composição, de acordo com estudos feitos por DSC. Porém, o trabalho de MANZA e FOLARANMI (1996) conclui o oposto: que as misturas são incompatí-

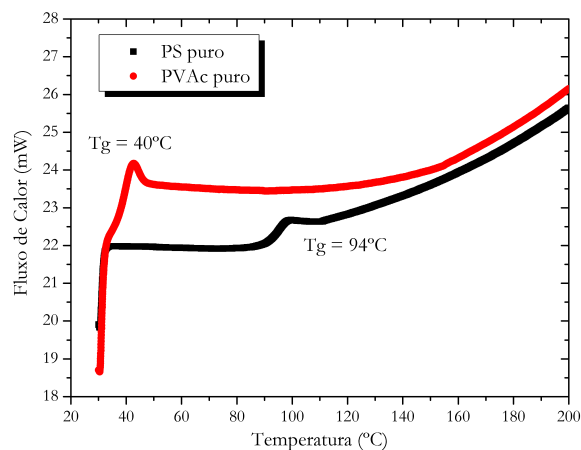


Figura 5.40: Valores da T_g dos polímeros PS e PVAc puros.

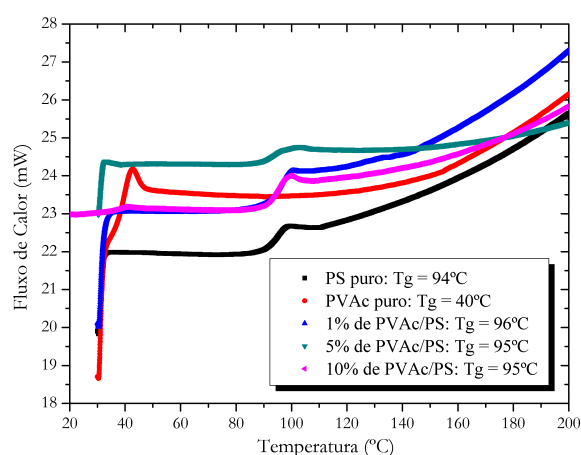


Figura 5.41: Valores da T_g das misturas de PVAc/PS, além dos homopolímeros.

veis de acordo com métodos viscosimétricos. Pode-se admitir que os resultados aqui mostrados definem a mistura de PVAc/PS como imiscível, já que a incorporação de 10% de PVAc não provocou mudanças na T_g da mistura obtida e gera uma T_g adicional.

A Tabela 5.5 apresenta os valores das T_g 's obtidas para os polímeros produzidos através das reações de polimerização em suspensão de homopolímeros e por incorporação *in-situ*.

Tabela 5.5: Valores das T_g 's obtidas por intermédio da análise de DSC dos produtos poliméricos.

Polímero	T_g 's ($^{\circ}C$)
PMMA	120
PVAc	40
PS	94
1% de PMMA/PS	96
5% de PMMA/PS	97
10% de PMMA/PS	99
1% de PVAc/PS	96
5% de PVAc/PS	95
10% de PVAc/PS	95

5.3.4 Análise Termogravimétrica

Esta seção destina-se à avaliação da degradação térmica dos polímeros utilizados e obtidos nesta dissertação. A importância dessa análise advém da necessidade de submeter os materiais poliméricos a temperaturas elevadas LUCAS *et al.* (2001). A imposição de altas temperaturas pode induzir mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias poliméricas, cujas modificações resultam na diminuição da massa molar e evolução de produtos voláteis.

Um aspecto interessante é a possibilidade da análise da composição de blendas e de copolímeros em termos das porcentagens de cada homopolímero presente a partir de medidas termogravimétricas. Este aspecto pode ser aplicado ao presente trabalho. As temperaturas nas quais a velocidade de degradação é máxima (T_{max}), as porcentagens de perda de massa dos principais estágios de degradação e porcentagem de resíduos sólidos gerados para os sistemas estudados são apresentados a seguir.

As Figuras 5.42(a) e 5.42 ilustram o comportamento térmico de degradação do homopolímeros PS, PMMA e PVAc.

Para os sistemas PS e PMMA puros, observa-se que os estágios principais de degradação apresentam com perdas de massa de 99,8% e 92,4% (em dois estágios), respectivamente. Estas perdas ocorreram nas faixas de temperatura de 350 a 450 $^{\circ}C$ ($T_{max}=430^{\circ}C$) e 190 a 420 $^{\circ}C$ ($T_{max}=385^{\circ}C$), respectivamente. Estes resultados nos mostram uma maior estabilidade térmica do PS. Esses dois polímeros, PS e PMMA, assim como o PVAc, despolimerizam através da clivagem aleatória das cadeias, seguida de despolimerização. Quanto à decomposição do PVAc, ilustrada

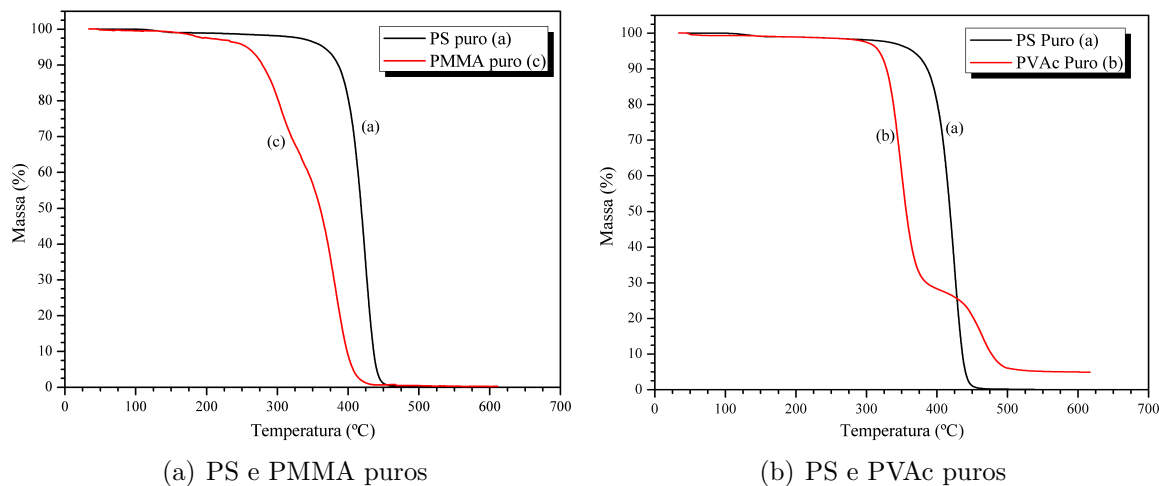


Figura 5.42: Curvas termogravimétricas do homopolímeros PS, PMMA e PVAc.

na Figura 5.42(b), ela apresenta dois processos de perda de massa bem distintos em função da temperatura. No primeiro ocorre a perda de 72% da massa de PVAc em 380°C , correspondente ao ácido acético do grupamento do acetato. Para o segundo, tem-se uma perda de massa de 8,95% em massa, correspondente à acetona (BLAZEVSKA-GILEV e SPASESKA, 2005).

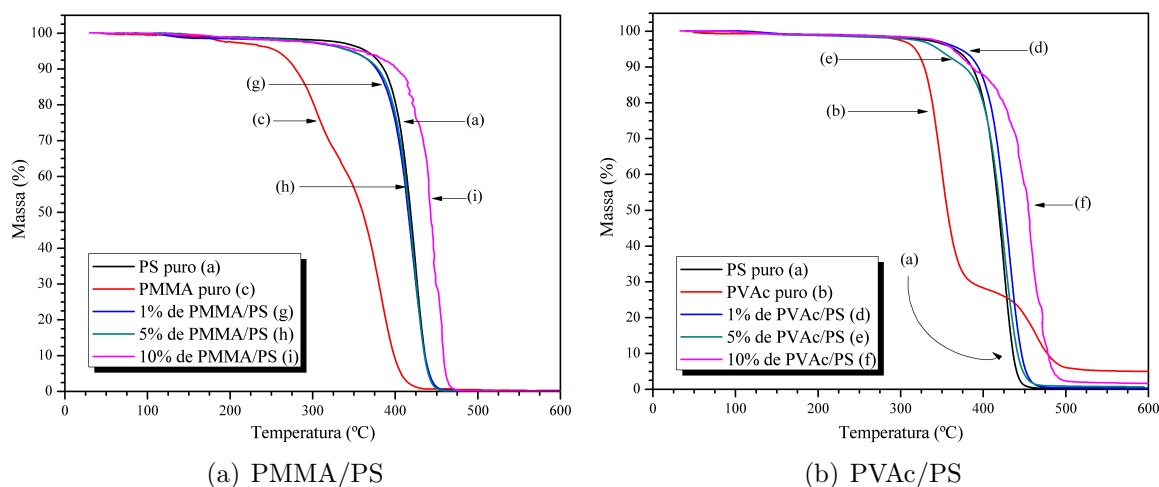


Figura 5.43: Curvas termogravimétricas das misturas de PMMA/PS e PVAc/PS.

A análise termogravimétrica fornece as curvas referentes às misturas de PMMA/PS e PVAc/PS na Figura 5.44. Pode-se observar que a composição de 10% de PVAc/PS é termicamente mais estável, seguida pela mesma concentração de PMMA/PS. Em todas as curvas, não é verificada a decomposição em dois estágios, com exceção das misturas que contém 10% de PVAc. Nesses casos, observa-se um patamar inicial referente ao PVAc, reforçando o argumento de que existem duas

fases presentes nessa mistura.

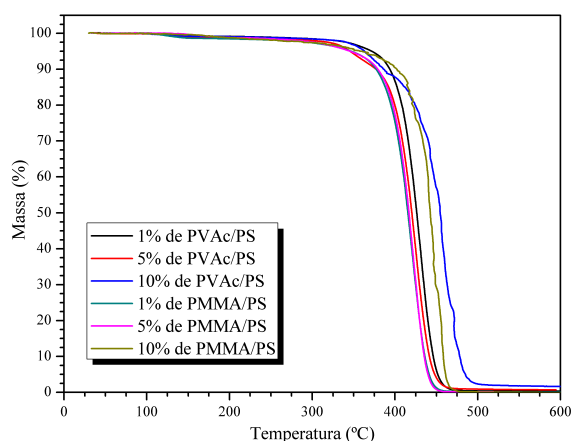


Figura 5.44: Curvas termogravimétricas comparativas das misturas obtidas através das reações de polimerização com incorporação *in-situ* em suspensão.

Conforme afirmado por LUCAS *et al.* (2001), quanto menor a massa molar, maior o número de terminais de cadeias e menor a estabilidade térmica. O que não é verificado aqui, pois a mistura de 10% de PVAc possui menor massa molar quando comparado à mistura de 10% de PMMA/PS.

No geral, pode-se afirmar que as incorporações realizadas não provocaram mudanças significativas na estabilidade térmica dos polímeros produzidos.

Capítulo 6

Estudo de Sensibilidade do Modelo

Este capítulo analisa o efeito da produção de perturbações no modelo de viscosidade implementado no Capítulo 3. Essas perturbações são introduzidas com o objetivo de verificar se o modelo consegue reproduzir os efeitos observados experimentalmente no Capítulo 5, quando as viscosidades das soluções poliméricas foram modificadas com a adição de polímero solubilizado no estireno e utilizado para as reações de polimerização em suspensão.

Utilizando a Equação 3.48 e multiplicando-a por um fator P , cujo fator varia de 1 a 100, observam-se os resultados de diâmetro médio de *Sauter* e conversão.

$$\mu_d^{pert} = P\mu_d \quad (6.1)$$

A Figura 6.1 apresenta a evolução da viscosidade no tempo de reação, de acordo com a perturbação realizada.

As Figuras 6.2 e 6.4 mostram os efeitos do aumento na viscosidade sobre a cinética de reação e sobre o D_{32} .

O trabalho de MELO (2009) incorporou uma faixa de 0 a 40% (m/m) de PS nas reações de polimerização em suspensão, conforme mostrado na Figura 6.3. MELO (2009) considerou que uma fração de monômero já estava polimerizada, quando adiciona-se PS; ou seja, quando obtia-se 10% em massa de PS/estireno, a conversão inicial era igual a 10%. Assim, ele modificou o modelo da seguinte forma: no modelo da polimerização para o estireno, os valores dos momentos de cadeias mortas são

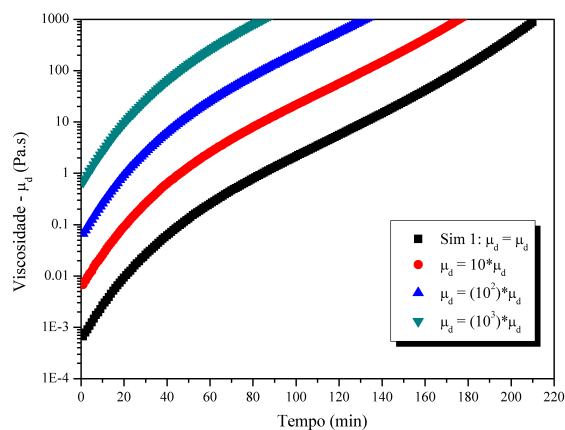


Figura 6.1: Efeito das perturbações sobre a viscosidade do sistema.

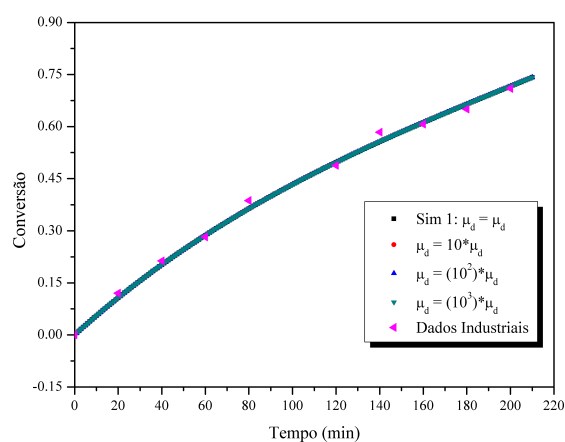


Figura 6.2: Efeito da viscosidade sobre a cinética da reação de polimerização em suspensão.

iguais a zero no início da reação; na reação com incorporação *in-situ*, esses valores devem ser calculados, e inseridos como dados de entrada; as massas molares médias são calculadas da mesma forma que a descrita na modelagem cinética (Capítulo 3.1), mas seu valor inicial é o valor da massa molar média do polímero incorporado. Cujas hipóteses não pode ser considerada neste trabalho, já que temos diferentes polímeros adicionados, tais como PMMA e PVAc. E que, na verdade, a evolução da massa molecular decresce inicialmente, conforme há o aumento da concentração de polímero no meio reacional, de acordo com as Figuras 5.7 e 5.13.

Conforme demonstrado pela literatura (JAHANZAD *et al.*, 2005), a variação da massa molar média de polímero formado deve causar diferentes comportamentos no efeito gel, seguido por evoluções diferenciadas durante a conversão devido ao elevado nível de emaranhados poliméricos entre as cadeias. Os dados experimentais obtidos nesta dissertação corrobora essa afirmação, mas que não é confirmado no modelo.

Isso deve-se ao fato de que o modelo não parametriza o efeito gel pelas viscosidades, mas pelas composições.

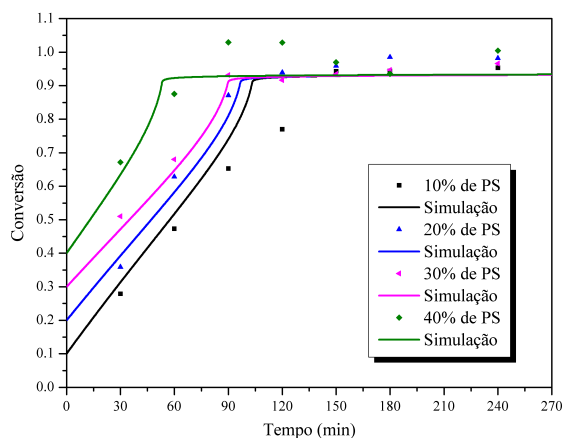


Figura 6.3: Evolução dos dados experimentais e simulados obtidos no trabalho de MELO (2009).

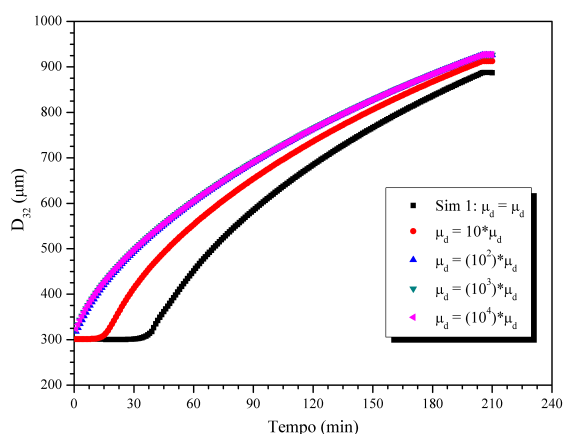


Figura 6.4: Evolução de D_{32} de acordo com o aumento da viscosidade inicial.

De acordo com os resultados obtidos no capítulo anterior, poderiam ser esperados diferentes comportamentos cinéticos devido ao fenômeno difusivo. Porém, pode-se observar que o modelo cinético não sofre qualquer tipo de alteração. A ausência das perturbações na cinética pode ser explicada quanto à escolha do modelo para representação do efeito gel, que acopla o fenômeno difusivo no modelo cinético, segundo a teoria do volume livre, cujo modelo também foi aplicado em alguns trabalhos na literatura (VILLALOBOS *et al.* (1993) e CAVALCANTI e PINTO (1997)). Cujos modelos não conseguem incorporar o efeito da viscosidade explicitamente na cinética da reação de polimerização em suspensão, pois não prevê dependência sobre a viscosidade tão menos quanto à massa molar.

Quanto à variação da viscosidade sobre a variável D_{32} , observa-se que o tamanho das partículas aproxima-se de um limite crítico quando a viscosidade atinge valores de mil vezes maiores que viscosidade inicial. Isso se deve ao fato de que o quebra-mento cessa nessas condições, sem afetar significativamente as taxas de coalescência. Poderia ser inicialmente esperado que o valor de D_{32} alcançasse um estado de equilíbrio entre as taxas de quebra e coalescência em instantes de tempo menores, o que de fato ocorre quando a viscosidade aumenta.

Assim, conforme apresentado nas figuras acima, parece que o modelo desenvolvido na Capítulo 3 requer mudanças significativas quanto à cinética e DTP para que possa reproduzir as incorporações de diferentes cargas poliméricas. Na forma atual, o modelo é adequado para representar homopolimerizações, após exaustiva etapa de estimação de parâmetros. Parece que a extensão do modelo para outras condições operacionais mais complexas requer a correta parametrização de fenômenos superficiais que ainda não foram devidamente descritos.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões

Esta dissertação teve como principal objetivo contribuir para a compreensão da polimerização em suspensão, direcionando os estudos para a modelagem da DTP e a reciclagem de materiais poliméricos por intermédio da incorporação *in-situ*.

No que diz respeito à modelagem, avaliaram-se as taxas de quebra e coalescência disponibilizadas na literatura e fez-se uma implementação para validação de dados industriais, acoplando a modelagem cinética na modelagem do balanço populacional para representação da evolução da DTP e tamanho médio de partícula em sistemas com elevada fração da fase dispersa. De acordo com a pesquisa realizada, é a primeira vez que se propõe um estudo de tal magnitude. Procurou-se representar as variáveis geométricas na avaliação da turbulência do sistema, corrigindo algumas imprecisões encontradas na literatura.

A modelagem implementada para descrever a evolução do tamanho médio de partícula e DTP apresentou excelente representatividade dos dados experimentais industriais, para as faixas de agitação e quantidade de agente surfactante consideradas na homopolimerização do estireno.

O estudo experimental produzido através da solubilização de diferentes concentrações de PMMA e PVAc em estireno e posterior polimerização em suspensão das soluções obtidas foi realizado de modo reprodutível. Uma das maiores dificuldades, do ponto de vista experimental, foi a medição da evolução do tamanho de partícula, devido aos diferentes comportamentos hidrodinâmicos e turbulentos que um reator de polimerização em suspensão pode apresentar. No entanto, um sistema de amostragem confiável e reprodutível foi desenvolvido para esse fim.

Os resultados de viscosidade e tensão interfacial mostraram que, de maneira geral, o estado inicial do sistema não influenciou conversão final das misturas obtidas, apesar dos diferentes perfis de conversão obtidos ao longo da reação nos diferentes casos. De acordo com a concentração de polímero e tipo de polímero, obtiveram-se diferentes perfis de massa molar durante as reações de polimerização, havendo deslocamento das massas molares do PS final para valores menores, quando aumentam as concentrações de polímero. O comportamento da reação de polimerização em estireno na presença de PMMA e PVAc é muito similar ao comportamento das reações de MMA (forte efeito gel) e de VAc (existência de um limite superior de conversão, devido ao do efeito vítreo), o que parece indicar que a natureza do material polimérico é fundamental para a correta compreensão dos efeitos gel e vítreo em reações de radicais livres. Observou-se ainda que ocorre forte aglomeração quando a concentração de 10% em massa de PVAc é usada, reforçando o argumento de que o fenômeno de aglomeração é causado pela natureza química do PVAc, já que as viscosidades e tensões interfaciais eram menores que as medidas para soluções de PMMA na mesma concentração. Os estudos de simulação mostraram que o modelo não é capaz de capturar esse efeito experimental.

De acordo com as incorporações *in-situ* de PMMA e PVAc nas reações de polimerização em suspensão de estireno, pode-se afirmar que tais polímeros produziram mudanças na superfície das partículas poliméricas, podendo-se afirmar que um certo grau de graftização provavelmente ocorre nas partículas, induzindo mudanças de morfologia e massa molar. O formato esférico não foi modificado em quaisquer das concentrações obtidas analisadas.

Conclui-se finalmente que a técnica proposta permite reciclar os materiais poliméricos analisados, na faixa de concentração estudada (0 – 10%), não alterando de maneira muito significativa os produtos obtidos, através da reciclagem primária.

7.1 Sugestões

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se uma análise da influência dos parâmetros nas taxas de quebra e coalescência. Os parâmetros podem ser significativos ou não, a depender da configuração e natureza química do sistema estudado. A

influência da distribuição inicial dos tamanhos das partículas sobre a evolução do processo de polimerização é de grande importância, sendo pouco explorado pela literatura. Conforme estudos preliminares de modelagem realizados nesta dissertação, a DTP final é fortemente influenciada pela DTP inicial, conduzindo a diferentes dinâmicas de evolução na DTP. Um estudo de modelagem mais detalhado sobre a incorporação *in-situ* de cargas poliméricas na evolução da DTP também é significativo, para que seja possível a melhor compreensão do estreitamento das distribuição de tamanho e a influência que a natureza química de cada polímero incorporado exerce no sistema. Particularmente, é necessário incluir parâmetros outros, que não a viscosidade e a tensão interfacial, para parametrizar as taxas de quebra e coalescência.

Uma análise das propriedades mecânicas dos polímeros produzidos pode também ajudar a compreender se as adições de PMMA e PVAc melhoram ou não as propriedades finais do material. Pode-se sugerir a realização de ensaios de dureza e tração para completar o conjunto de caracterizações obtidas nesta dissertação.

Referências Bibliográficas

- MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, A. H., et al. “Prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors: effect of turbulence nonhomogeneity”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, pp. 4611–4627, 2000.
- TEODORESCU, M., DIMONIE, M., DRAGHICI, C., et al. “Grafting styrene onto Poly(vinyl acetate) by Free Radical Chain Transfer Reactions”, *Reactive & Functional Polymers*, v. 61, pp. 387–395, 2004.
- CHEREMISINOFF, N. P. *Polymer Characterization - Laboratory Techniques and Analysis*. 1^a ed. New Jersey, EUA, William Andrew Publishing/Noye, 1996.
- PEIXOTO, L. S. *Produção de Partículas Esféricas de PVA/PVAc com Morfologia Casca-Núcleo para uso em Embolização Vascular*. Tese de Mestrado, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ) - Brasil, 2007.
- MELO, C. K. *Reciclagem de Materiais Poliméricos Por Incorporação In-Situ Na Polimerização em Suspensão do Estireno*. Tese de Mestrado, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ) - Brasil, 2009.
- ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4^a ed. New York, EUA, John Wiley and Sons Inc., 2004.
- KUMAR, A., GUPTA, R. K. *Fundamentals of Polymer Engineering*. 2^a ed. New York, EUA, Marcel Dekker, Inc., 2003.

- AZAPAGIC, A., EMSLEY, A., HAMERTON, I. *Polymers: The Environment and Sustainable Development*. 1ª ed. Southern Gate, England, John Wiley and Sons Ltd., 2003.
- SCHEIRS, J., PRIDDY, D. B. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrene and Styrenic Copolymers*. 1ª ed. United Kingdom, John Wiley and Sons Ltd., 2003.
- WANG, S.-H., M.B.COUTINHO, F., GALLI, G., et al. “Copolímeros em Bloco Termotrópicos Poliestireno-Poli(Metil-1,4-Dioxifenileno-4,4'-Dicarbonil-1,10-Dibenzoil-Oxi-Decano): 1. Síntese e Caracterização”, *Polim.: Cienc. e Tecn.*, v. 6, pp. 38–44, 1996.
- SNUPÁREK, J., QUADRAT, O., HORSKY, J. “Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particle alkali-swellability, film formation and thickening with associative thickeners”, *Progress in Organic Coatings*, v. 54, pp. 99–103, 2005.
- ALBU, A.-M., MARCULESCU, B., BOBORODEA, A. G., et al. “Synthesis and characterization of some polymers with applications in non-linear optics I. Polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of coloured comonomers”, *Euro. Poly. J.*, v. 35, pp. 2197–2202, 1999.
- SPINACÉ, M. A. S., PAOLI, M. A. “A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros”, *Química Nova*, v. 28, pp. 65–72, 2005.
- SANDRONI, P. *Novíssimo dicionário de economia*. 1ª ed. Brasil, São Paulo: Best Seller, 1999.
- SANTOS JR., J. G. F. J. *Otimização do Processo de Obtenção do Cimento Ósseo à Base de PMMA*. Tese de Mestrado, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ) - Brasil, 2007.
- MOTHE, C. G., AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. 1ª ed. São Paulo, Brasil, Artliber, 2002.
- MANO, E. B., MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. 2ª ed. São Paulo, Brasil, Edgard Blücher, 2001.

- UTRACKI, L. A. *Polymer Blends Handbook*. 1^a ed. London - England, Kluwer Academic, 2002.
- NEIRO, S. M. S., DRAGUNSKI, D. C., RUBIRA, A. F., et al. “Miscibility of PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses”, *European Polymer Journal*, v. 36, pp. 583–589, 2000.
- CHARMONDUSIT, K., SEELUANGSAWAT, L. “Recycling of poly(methylmethacrylate) scrap in the styrene-methyl methacrylate copolymer cast sheet process”, *Resour. Conserv. Recy.*, v. 54, pp. 97–103, 2009.
- KASAKURA, T., NODA, R., HASHIUDO, K. “Trends in waste plastics and recycling”, *J. Material Cyc. Waste Manag.*, v. 7, pp. 1–33, 1999.
- NODA, R., KOMATSU, M., SUMI, E., et al. “Evaluation of material recycling for plastics: environmental aspects”, *J. Material Cyc. Waste Manag.*, v. 25, pp. 3–118, 2001.
- HOBBS, G., HALLIWELL, S. “Recycling of plastics and polymer composites”, *Polymer Recycling*, v. 5, pp. 23–29, 2000.
- BRAND, N., BRANDRUP, J., BITTNER, M., et al. *Recycling and Recovery of Plastics*. 1^a ed. Munich - German, Hanser Press, 1996.
- ASUA, J. M. *Polymer Reaction Engineering*. 1^a ed. Spain, Blackwell Publishing Ltd., 2007.
- PARK, E.-S., LEE, H.-K., CHOI, H.-J., et al. “Synthesis of poly(vinyl acetate)-graft-polystyrene and its compatibilizing effect on PS/PVAc blend”, *European Polymer Journal*, v. 37, pp. 367–373, 2001.
- RAWAL, H., DEVI, S. “Compatibility of Poly(styrene)/Poly(Vinyl Acetate) Blends”, *Polymer Journal*, v. 25, pp. 1215–1221, 1993.
- ZULFIQAR, S., AHMAD, S. “Thermal degradation of blends of PVAc with polysiloxane - II”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 71, pp. 299–304, 2001.

- ELASHMAWI, I., HAKEEM, N., ABDELRAZEK, E. “Spectroscopic and thermal studies of PS/PVAc blends”, *Physica B*, v. 403, pp. 3547–3552, 2008.
- AHMED, R. M. “Optical Study on Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinyl acetate) Blends”, *Int. Journal of Photoenergy*, v. 2009, pp. 1–7, 2009.
- MELO, C. K., SOARES, M., MELO, P. A., et al. “In Situ Incorporation of Recycled Polymer in Suspension Polymerizations”, *Computer-Aided Chemical Engineering*, v. 27, pp. 1125–1130, 2009.
- EGUIAZÁBAL, J. I., NAZABAL, J. “Reprocessing polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene blends: influence on physical properties”, *Polymer Engineering and Science*, v. 30, pp. 527–531, 1990.
- AL-SALEM, S., LETTIERI, P., BAEYENS, J. “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review”, *Waste Management*, v. 29, pp. 2625–2643, 2009.
- HORVAT, N., FLORA, N. T. “Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel”, *Fuel*, v. 78, pp. 459–470, 1999.
- STEIN, R. S. “Polymer recycling: Opportunities and limitations”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 89, pp. 835–839, 1992.
- KAMINSKY, W., EGER, C. “Pyrolysis of Filled PMMA for Monomer Recovery”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58–59, pp. 781–787, 2001.
- KAMINSKY, W., PREDEL, M., SADIKI, A. “Feedstock Recycling of Polymers by Pyrolysis in a Fluidised Bed”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, pp. 1045–1050, 2004.
- ORINÁKA, A., HALÁSA, L., AMARA, I., et al. “Co-pyrolysis of polymethyl methacrylate with brown coal and Effect on Monomer Production”, *Fuel*, v. 85, pp. 12–18, 2006.
- 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.

- MADER, F. “Plastics waste management in Europe”, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, v. 57, pp. 15–31, 1992.
- 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.
- MEYER, T., KEURENTJES, J. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. 1^a ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.
- KIPARISSIDES, C. “Polimerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions”, *Chemical Engineering Science*, v. 51(10), pp. 1637–1659, 1996.
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., et al. “An Updated Review on Suspension Polymerization”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36(4), pp. 939–965, 1997.
- YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H. “Suspension Polymerization JMSRev.” *Macromol. Chem. Phys.*, v. C31, pp. 215–299, 1991.
- LENZI, M. K., LIMA, E. L., PINTO, J. C. “Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14(2), pp. 112–121, 2004.
- MATYJASZEWSKI, K., DAVIS, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*. 1^a ed. New York - EUA, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2002.
- MISHRA, M. K., YAGCI, Y. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*. 2^a ed. New York - EUA, Taylor & Francis Group, 2009.
- HUI, A. W., HAMIELEC, A. E. “Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, pp. 749–769, 1972.
- ACHILIAS, D. S., KIPARISSIDES, C. “Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions”, *Macromolecules*, v. 25, pp. 3739–3750, 1992.

- WISLOW, F. H., MATREYEK, W. "Particle Size in Suspension Polymerization", *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 43(5), pp. 1108–1112, 1951.
- BROOKS, B. W. "Basic aspects and recent developments in suspension polymerisation", *Makromolekular Chemistry, Makromolekular Symposium*, v. 35,36, pp. 121–140, 1990.
- KIPARISSIDES, C. "Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective", *Journal of Process Control*, v. 16, pp. 205–224, 2006.
- OLAYO, R., GARCIA, E., GARCIA-CORICHI, B., et al. "Poly(vinyl alcohol) as a Stabilizer in the Suspension Polymerization of Styrene: The Effect of the Molecular Weight", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, pp. 71–77, 1998.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W. "Characteristic intervals in suspension polymerisation reactors: An experimental and modelling study", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 5574–5589, 2005.
- ALEXOPOULOS, A. H., KIPARISSIDES, C. "On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part I: The effect of primary particle size distribution", *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 3970–3983, 2007.
- GEORGIADOU, S., BROOKS, B. W. "Suspension polymerisation of methyl methacrylate using ammonium polymethacrylate as a suspending agent", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 6892–6901, 2006.
- OKAYA, T. *General properties of polyvinyl alcohol in relation to its applications. Polyvinyl Alcohol Developments*. 1^a ed. New York - EUA, In: Finch, C.A., Wiley, 1992.
- ERBAY, E., BILGIÇ, T., KARALI, M., et al. "Polystyrene suspension polymerization: The effect of polymerization parameters on particle size and distribution", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, v. 38(7 & 8), pp. 589–605, 1992.

- HONG, S. G., PARK, M. “Suspension polymerization of styrene with tricalcium phosphate as stabilizer”, *Korea Polymer Journal*, v. 8(6), pp. 247–252, 2000.
- MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A. “Control of Batch Polymerization Reactor”, *Chem. Engng. J.*, v. 70, pp. 1–9, 1998.
- MACHADO, R. A. F. *Modelagem e simulação da distribuição de tamanho de partículas em sistemas de polimerização em suspensão*. Tese de Doutorado, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ) - Brasil, 2000.
- HASHIM, S., BROOKS, B. “Drop mixing in suspension polymerisation”, *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 3703–3714, 2002.
- KONNO, M., ARAI, K., SAITO, S. “The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene”, *J. Chem. Engng. Japan*, v. 16, pp. 131–135, 1982.
- ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., HERNANDEZ, M. “A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 49(I), pp. 99–113, 1994.
- LAZRAC, N., BOLAY, N. L., RICARD, A. “Droplet Stabilization in high holdup fraction suspension polymerization reactors”, *Eur. Polym. J.*, v. 34(11), pp. 1637–1647, 1997.
- CHURCH, J. R., SHINNAR, R. “Stabilizing Liquid-Liquid Dispersions by Agitation”, *Ind. Eng. Chem.*, v. 53(6), pp. 479–484, 1961.
- JAHANZAD, F. *Evolution of particle size distribution in suspension polymerisation reactions*. Tese de Doutorado, Loughborough University, Loughborough, UK., 2004.
- KIPARISSIDES, C., ALEXOPOULOS, A., ROUSSOS, A., et al. “Population Balance Modeling of Particulate Polymerization Processes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43(23), pp. 7290–7302, 2004.

- HULBURT, H. M., KATZ, S. “Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 19(8), pp. 555–574, 1964.
- RAMKRISHNA, D. *Population Balance*. 1^a ed. San Diego - EUA, Academic Press, 2000.
- RAMKRISHNA, D. “The status of population balances”, *Rev. Chem. Eng.*, v. 3(1), pp. 49–95, 1985.
- KIPARISSIDES, C. “Prediction of the primary particle size distribution in vinyl chloride polymerization”, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, v. 35/36, pp. 171–192, 1990.
- KUMAR, S., RAMKRISHNA, D. “On the solution of population balance equations by discretization - I. A fixed pivot technique”, *Chemical Engineering Science*, v. 51(8), pp. 1311–1332, 1996.
- PINTO, J. C., BISCAIA, E. C. “An Adaptive Orthogonal Collocation Technique for Discrete Distributions on Infinite Domains”, *Lat. Am. Appl. Res.*, v. 26, pp. 20–, 1996.
- RIGOPOULOS, S., JONES, A. G. “Finite-Element Scheme for Solution of the Dynamic Population Balance Equation”, *AIChE Journal*, v. 49(5), pp. 1127–1139, 2003.
- MARCHISIO, D. L., FOX, R. O. “Solution of the population balance equation using the direct quadrature method of moments”, *Journal of Aerosol Science*, v. 36, pp. 43–73, 2005.
- ATTARAKIH, M. M., DRUMM, C., BART, H.-J. “Solution of the population balance equation using the sectional quadrature method of moments (SQ-MOM)”, *Chemical engineering science*, v. 64(4), pp. 742–752, 2009.
- MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A. “Reaction engineering aspects of suspension polymerization”, *Computer-Aided Chemical Engineering*, v. 31(8), pp. 2647–2659, 1986.

- CHEN, Z., PAUER, W., MORITZ, H. U., et al. “Modeling of the suspension polymerization process using a particle population balance”, *Chemical Engineering Technology*, v. 22(7), pp. 609–616, 1999.
- P.H.H.ARAÚJO, J.C.PINTO. “Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization Study of the Styrene Polymerization in Ethanol”, *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 17(4–7), pp. 383–393, 2000.
- MACHADO, R., PINTO, J., ARAÚJO, P., et al. “Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization”, *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 17(4–7), pp. 395–405, 2000.
- HUKKANEN, E. J., BRAATZ, R. D. “Identification of Particle-Particle Interactions in Suspension Polymerization Reactors”, *American Control Conference*, v. 64(4), pp. 925–930, 2005.
- KOTOULAS, 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.
- SALIAKAS, V., KOTOULAS, C., MEIMAROGLOU, D., et al. “Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: A Comparative Study on Monte Carlo and Sectional Grid Methods”, *Canad. J. Chem. Eng.*, v. 86, pp. 924–936, 2008.
- CUTTER, L. A. “Flow and turbulence in a stirred tank”, *A.I.Ch.E. Journal*, v. 12, pp. 35–44, 1966.
- COULALOGLOU, C. A. *Dispersed phase interactions in an agitated flow vessel*. Tese de Doutorado, Illinois Institute of Technology, Chicago, EUA, 1975.
- BOURNE, J. R., YU, S. “Investigation of micromixing in stirred tank reactors using parallel reactions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 41–55, 1994.
- CHEN, C. S., KUO, Y. N. “Shear-Induced Coagulation Kinetics of Semibatch Seeded Emulsion Polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 1079–1087, 1996.

- CHATZI, E., KIPARISSIDES, C. “Dynamic simulation of bimodal drop size distributions in low-coalescence batch dispersion systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, pp. 445–456, 1992.
- BOX, G. E., MULLER, M. “A Note on the Generation of Random Normal Deviates”, *Ann. Math. Stat.*, v. 29, pp. 610–611, 1958.
- SONG, Y., MATHIAS, M., TREMBLAY, D., et al. “Liquid Viscosity Model for Polymer Solutions and Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, pp. 2415–2422, 2003.
- JANG, L. W., LEE, D. C. “Polystyrene/bisphenol A polycarbonate molecular composite by in situ polymerization. I. Preparation and characterization”, *Polymer*, v. 41, pp. 1749–1756, 2000.
- BYE, D. J., MILES, I. S. “The variation of viscosity with composition for polystyrene/polycarbonate blends and its dependence on method of sample preparation”, *European Polymer Journal*, v. 22(3), pp. 185–187, 1986.
- SCHLISCHTING, R. *Influência da Adição de Poliestireno Expandido no Processo de Polimerização do Estireno em Suspensão*. Tese de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2003.
- OLIVEIRA, P. F. *Reciclagem de Embalagens de Alimentos Produzidas a partir de Poli(estireno) Extrusado Pós-Consumo*. Tese de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.
- GRASSI, V. G., FORTE, M. M. C., PIZZOL, M. F. D. “Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11(3), pp. 158–168, 2001.
- CASIS, N., ESTENOZ, D., GUGLIOTTA, L., et al. “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.

- KUMAR, S., KUMAR, R., GANDHI, K. S. “A new model for coalescence efficiency of drops in stirred dispersions”, *Chemical Engineering Science*, v. 48(11), pp. 2025–2038, 1993.
- GOLDFEDER, P. M., VOLPERT, V. A. “A model of frontal polymerization including the gel effect”, *Mathematical Problems in Engineering*, v. 4(5), pp. 377–391, 1998.
- O’NEIL, G. A., WISNUDEL, M. B., TORKELSON, J. M. “Gel effect in free radical polymerization: Model discrimination of its cause”, *AIChE Journal*, v. 44(5), pp. 1226–1231, 1998.
- CAVALCANTI, M. J. R., PINTO, J. C. “Modeling and Optimization of Suspensions Polymerization Reactors”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 65, pp. 1683–1701, 1997.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. 7^a ed. New York - EUA, McGraw-Hill, 1997.
- 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.
- 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.
- PETZOLD, L. R. *A description of DASSL: A differential/Algebraic system solver*. 10^a ed. Montreal, Canadá, IMACS World Congress, 1982.
- BOUYATIOTIS, B. A., THORNTON, J. D. “Liquid-liquid extraction studies in stirred tanks. Part I. Droplet size and hold-up measurements in a seven-inch diameter baffled vessel”, *Institution of Chemical Engineers*, v. 26, pp. 43–50, 1967.

- VERMEULEN, T., WILLIAMS, G. M., LANGLOIS, G. E. “Interfacial area in liquid-liquid and gas-liquid agitation”, *Chemical Engineering Progress*, v. 51, pp. 85F–95F, 1955.
- HARKNESE, M. R. M. S. Tese de Doutorado, Renseelaer Polytechnic Institute at Troy, 1982.
- KIM, D. M., NAUMAN, E. B. “Solution viscosity of polystyrene at conditions applicable to commercial manufacturing processes”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 27(4), pp. 427–432, 1992.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., et al. *Polymer Handbook*. 4^a ed. New York - EUA, New Technical Books, 1999.
- DEFAY, R., PRIGOGINE, I. *Surface Tension and Adsorption*. 1^a ed. London - England, Longmans, 1966.
- ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 1^a ed. New York - EUA, Wiley, 1976.
- RODRIGUEZ, F., COHEN, C., ORBER, C., et al. *Principle of Polymer Systems*. 5^a ed. New York - EUA, Taylor & Francis, 2003.
- KOLMOGOROV, A. N. “On the breakage of drops in a turbulent flow”, *Dokl. Akad. Navk. SSSR*, v. 66, pp. 825–828, 1949.
- SHINNAR, R. “On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels”, *Journal of Fluid Mechanics*, v. 10(2), pp. 259–275, 1960.
- OLDSHUE, J. Y. *Fluid Mixing Technology*. 1^a ed. New York - EUA, McGraw-Hill, 1983.
- NAGATA, S. *Mixing Principles and Applications*. 1^a ed. New York - EUA, Wiley, 1975.
- DOULAH, M. S. “On the effect of holdup on drop sizes in liquid-liquid dispersions”, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 14, pp. 137–138, 1975.

- TOMOTIKA, S. “Breaking up of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate”, *Proc. R. Soc. Lond.*, v. 153, pp. 302–318, 1935.
- MITRE, J. F. M. D. A. *Estudo dos Modelos de Quebra e Coalescência para Escoamentos Polidispersos*. Tese de Mestrado, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ) - Brasil, 2006.
- COULALOGLOU, C. A., TAVLARIDES, L. L. “Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions”, *Chemical Engineering Science*, v. 32(1), pp. 1289–1297, 1977.
- TSOURIS, C., TAVLARIDES, L. L. “Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions”, *AIChE J.*, v. 40, pp. 395–406, 1994.
- PIELICHOWSKI, K., NJUGUNA, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 1ª ed. United Kingdom, Rapra Technology Limited, 2005.
- POSPISILA, J., HORAK, Z., KRULIS, Z., et al. “Polymer Degradation and Stability. I. Thermomechanical and thermal degradation”, *Polymer Degrad. Rad. and Stability*, v. 65, pp. 405–414, 1999.
- ZERBI, G. *Modern Polymer Spectroscopy*. 1ª ed. Weinheim - German, Wiley-VCH, 1999.
- WUNDERLICH, B. *Macromolecular Physics, Volume 1*. 1ª ed. New York - EUA, Academic Press, 1973.
- SIGMA-70. *Instruction Manual*. 1ª ed. New York - EUA, KSV Instrument, 2001.
- YANG, B., TAKAHASHI, K., TAKEISHI, M. “Styrene Drop Size and Size Distribution in an Aqueous Solution of Poly(vinyl alcohol)”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, pp. 2085–2090, 2000.
- BISHOP, R. B. *Practical Polymerization for Polystyrene*. 1ª ed. Boston - EUA, Cahners, 1971.

- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros*. 1^a ed. Rio de Janeiro - Brasil, E-papers, 2001.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., YIANNESKIS, M., et al. “In situ mass-suspension polymerisation”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 4412–4417, 2008.
- MENEGHETTI, P., QUTUBUDDIN, S., WEBBER, A. “Synthesis of polymer gel electrolyte with high molecular weight poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposite”, *Rapra Review Report*, v. 49, pp. 4923–4931, 2004.
- KOENIG, J. L. “Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers”, *Rapra Review Report*, v. 12(2), pp. –, 2001.
- SHARMA, L., KIMURA, T. “FT-IR Investigation into the miscible interactions in new materials for optical devices”, *Polymers for Advanced Technologies*, v. 14(6), pp. 392–399, 2008.
- MANZA, P. A. A. P., FOLARANMI, F. M. “Compatibililty studies on solution of polystyrene and polyvinyl acetate blend by density and viscometric methods”, *European Polymer Journal*, v. 32, pp. 909–912, 1996.
- BLAZEVSKA-GILEV, J., SPASESKA, D. “Thermal degradation of PVAc”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 40(4), pp. 287–290, 2005.