

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

Patrícia Francisco de Oliveira

**RECICLAGEM DE EMBALAGENS DE ALIMENTOS PRODUZIDAS A  
PARTIR DE POLIESTIRENO EXTRUSADO PÓS-CONSUMO**

**Florianópolis**

**2006**

Patrícia Francisco de Oliveira

**RECICLAGEM DE EMBALAGENS DE ALIMENTOS PRODUZIDAS A  
PARTIR DE POLIESTIRENO EXTRUSADO PÓS-CONSUMO**

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

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

**Florianópolis**

**2006**

**“RECICLAGEM DE EMBALAGENS DE ALIMENTOS PRODUZIDAS A  
PARTIR DE POLIESTIRENO EXTRUSADO PÓS-CONSUMO”**

Por

**Patrícia Francisco de Oliveira**

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

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
**Co-orientador**

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
**Coordenador do CPGEA**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

---

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

---

Dr. Toni Jefferson Lopes

**Florianópolis, 18 de abril de 2006.**

## **AGRADECIMENTOS**

À UFSC, pelo ensino de qualidade e oportunidade de realizar o mestrado.

Ao Laboratório de Controle de Processos, representado pelos professores Ariovaldo Bolzan e Ricardo Machado, pela infra-estrutura disponibilizada na condução desse estudo.

À Mara, minha orientadora.

Ao Ricardo, pela co-orientação, pela oportunidade, confiança e ajuda, contribuindo com o seu conhecimento e suas idéias, sempre oportunas. Pela amizade e carinho e, claro, pelos momentos de descontração proporcionados, imprescindíveis!

À Termotécnica Ltda., pelo fornecimento de reagentes.

Ao Eduardo, pela captação e fragmentação do material reciclável utilizado.

Aos colegas do LCP, e sem desmerecer ninguém, mas em especial ao Rodrigo, Rafael, Odinei e André, sempre dispostos a colaborar com seus conhecimentos. Valeu mesmo!

Às amigas, Cris e Lê, pela valiosa ajuda nos experimentos, mesmo em finais de semana. Pela amizade que cresceu junto com esse trabalho.

Aos bolsistas, Magda e Jairo, pela ajuda com os experimentos e análises.

À Luddy pela amizade e companhia até altas horas no LCP.

Aos meus pais, Marlene e Antônio, pelo amor, carinho, amizade e apoio incondicionais, e pelo crédito que sempre depositaram em mim.

E a todas as pessoas que, estando longe ou perto, contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado, meu reconhecimento.

Sem vocês esse trabalho não seria possível!

*“Grandes realizações são possíveis quando se dá  
atenção aos pequenos começos.” (Lao Tse)*

## RESUMO

Com o crescimento do consumo de alimentos que ofereçam maior conveniência, atendendo à demanda do consumidor atual e às tendências do mercado, surge, de forma cada vez mais pronunciada, a problemática referente ao destino adequado das embalagens que acondicionam esses alimentos. O poliestireno extrusado (XPS) vem sendo bastante utilizado como material de embalagem para alimentos e, devido à sua descartabilidade, o volume desse polímero tem crescido nos locais de deposição de resíduos urbanos. Este trabalho apresenta uma abordagem para a reciclagem de bandejas de alimentos pós-consumo produzidas a partir de XPS, pela reintrodução desse material no seu ciclo produtivo. A polimerização em suspensão do estireno com a adição das bandejas de XPS no processo, em percentuais de 0%, 1.0%, 2.5%, 5.0% e 10.0%, foi a metodologia empregada neste trabalho e se mostrou adequada para o tratamento do material pós-consumo. Adicionalmente, a modelagem matemática foi utilizada para estimar o comportamento cinético da polimerização via radicais livres do estireno com a adição de XPS, sendo validada experimentalmente por reações de polimerização em massa, conduzidas sem a adição de XPS e com a adição de 2.5, 5.0% e 10.0% de XPS, utilizando como iniciador o peróxido de benzoíla, na concentração de 3,55g/L em relação ao volume de estireno. Os resultados mostram que o polímero resultante do processo está apto às principais aplicações do poliestireno. A reciclagem de bandejas de alimentos pós-consumo se mostrou viável, representando uma alternativa ímpar na destinação dos resíduos sólidos gerados. Também, o peso molecular do produto final está de acordo com aquele praticado para o poliestireno comercial. A utilização de um modelo matemático para a descrição da cinética da reação de polimerização via radicais livres, adotada no estudo, mostrou-se adequada para a realização de estudos exploratórios, promovendo a economia de reagentes e de tempo, possibilitando a avaliação da conversão e do peso molecular do polímero, o que, em última instância define a sua aplicação.

## ABSTRACT

Regarding the growing consumption of foods that provide convenience, meeting consumer demands and market trends, troubles concerning the appropriate disposal of packages that enclose these products are coming out. Extruded polystyrene (XPS) has been largely used as food packaging material and, due to its not reusable characteristic, a great amount of this polymer has been located in waste disposal places. This survey presents a recycling method for food trays made from XPS, by using it on the production of polystyrene. Suspension polymerization of styrene together with the addition of XPS, in percentages of 0%, 1.0%, 2.5%, 5.0% and 10.0%, was the adopted methodology in this work, being appropriate in treating this post consuming material. Additionally, a mathematical model was applied in order to estimate the kinetic behavior of the styrene free radical polymerization with the addition of XPS, being experimentally validated by mass polymerization reactions conducted with 2.5%, 5.0% and 10.0% of XPS, and also, by reactions without any polymer on it. In these reactions, benzoyl peroxide (BPO) was used as the initiator in a concentration of 3.55 g/L in relation to the monomer volume. Results show that the obtained polymer is suitable to the main applications in which PS is used. Recycling of post-consumption XPS trays represents a viable method, featuring as a singular alternative in the destination of solid waste. Also, the molecular weight of the final product is in accordance with commercial polystyrene. Moreover, the mathematical model applied is suitable for exploratory studies, promoting materials and time savings, also making it possible to evaluate polymer molecular weight and conversion rate, which can be used to define its application.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1 – Distribuição da receita líquida de vendas de embalagens por tipo de material, no Brasil, em 2005.</b> .....	22
<b>Figura 2.2 – Simbologia para a identificação das principais resinas recicláveis.</b> .....	26
<b>Figura 3.1 – Unidade Experimental A.</b> .....	60
<b>Figura 3.2 – Esquema da unidade experimental B.</b> .....	62
<b>Figura 3.3 – Detalhes da inclinação da haste na unidade experimental B.</b> .....	63
<b>Figura 3.4 – Esquema da unidade experimental C.</b> .....	65
<b>Figura 3.5 – Detalhe do reator da unidade experimental C.</b> .....	66
<b>Figura 3.6 – Viscosímetro Ubbelohde.</b> .....	69
<b>Figura 4.1 – Espectrogramas das amostras de XPS 1-a e 1-b.</b> .....	77
<b>Figura 4.2 – Espectrogramas das amostras de XPS 2-a e 2-b.</b> .....	78
<b>Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de partículas com o acréscimo da fração de XPS (0% a 2,5%), utilizando PVP a 1,0 g/L.</b> .....	82
<b>Figura 4.4 – Distribuição do tamanho de partículas com o acréscimo da fração de XPS (5% a 10%), utilizando PVP a 3,0 g/L.</b> .....	83
<b>Figura 4.5 – Diâmetro médio de Sauter das partículas com o acréscimo da fração de XPS, utilizando 1,0 g/L de PVP.</b> .....	84
<b>Figura 4.6 – Diâmetro médio de Sauter das partículas com o acréscimo da fração de XPS, utilizando 3,0 g/L de PVP.</b> .....	85
<b>Figura 4.7 – Dispersão do tamanho das partículas, segundo o diâmetro médio de Sauter, para 0%, 1,0% e 2,5% de XPS.</b> .....	86

<b>Figura 4.8 – Dispersão do tamanho das partículas, segundo o diâmetro médio de Sauter, para 5,0% e 10% de XPS. ....</b>	<b>86</b>
<b>Figura 4.9 – Comportamento cinético experimental da reação de polimerização do estireno com diferentes percentuais de XPS adicionados.....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 4.10 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 0,0% de XPS.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 4.11 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 2,5% de XPS.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 4.12 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 5,0% de XPS.....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 4.13 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 10,0% de XPS.....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 4.14 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 25x. ....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 4.15 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 50x. ....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 4.16 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 75x. ....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 4.17 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 100x. ....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 4.18 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 200x. ....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 4.19 – Micrografias dos poliestirenos, branco e com 2,5% de XPS adicionado. Aumento de 800x. ....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1 – Principais alimentos acondicionados em embalagens plásticas, em 1999.</b> .....	23
<b>Tabela 3.1 – Formulações aplicadas no estudo.</b> .....	58
<b>Tabela 3.2 – Série de peneiras utilizada nos experimentos.</b> .....	74
<b>Tabela 4.1 – Quantidades dos elementos presentes nas amostras de XPS.</b> .....	78
<b>Tabela 4.2 – Condições experimentais para as reações em que se avaliou a distribuição do diâmetro de partículas.</b> .....	81
<b>Tabela 4.3 – Parâmetros para as reações de polimerização em massa.</b> .....	88
<b>Tabela 4.4 – Resultados das análises de cromatografia gasosa para polimerização em massa e em suspensão.</b> .....	89
<b>Tabela 4.5 – Conversões atingidas durante as reações de polimerização para diferentes percentuais de XPS adicionados a cada uma delas.</b> .....	91
<b>Tabela 4.6 – Valores das variáveis do modelo matemático para as simulações realizadas.</b> .....	94
<b>Tabela 4.7 – Peso molecular médio ponderal experimental e calculado para os polímeros com e sem a adição de XPS.</b> .....	98

## ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria de Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAPEX	Associação Brasileira de Poliestireno Expandido
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ABS	poli(estireno – butadieno – acrilonitrila)
AGD	Análise Granulométrica Diferencial
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APET	poli(tereftalato de etila) amorfo
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BOPP	polipropileno biorientado
BPO	peróxido de benzoíla
DTP	Distribuição do Tamanho de Partículas
EPS	poliestireno expansível/expandido
ERE	Elétrons Retroespalhados
ES	Elétrons secundários
EVOH	poli(etileno – co – álcool vinílico)
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GPPS	poliestireno de propósito geral
HIPS	poliestireno de alto impacto
IP	Índice de Polidispersão
LCH	<i>Long Chain Hypothesis</i> (hipótese da cadeia longa)
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MWD	<i>Molecular Weight Distribution</i> (distribuição de peso molecular)
OPS	poliestireno orientado
PE	polietileno
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PEBDL	polietileno de baixa densidade linear
PET	poli(tereftalato de etila)
PIP	ponto de identificação de partícula
PP	polipropileno
PS	poliestireno
PVC	poli(cloreto de vinila)
PVDC	copolímero de cloreto de vinila e vinilideno
PVP	poli(pirrolidona vinílica)
QSSA	<i>Quasi Steady State Assumption</i> (hipótese do estado quasi-estacionário)
XPS	poliestireno extrusado

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b><u>INTRODUÇÃO</u></b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b><u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b>	<b>17</b>
2.1	EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS	17
2.2	POLIESTIRENO COMO MATERIAL PARA A FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS	20
2.3	MERCADO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS	22
2.4	RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	25
2.5	RECICLAGEM DE EMBALAGENS PLÁSTICAS E A LEGISLAÇÃO VIGENTE PARA MATERIAIS EM CONTATO COM ALIMENTOS	29
2.6	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO	32
2.6.1	O MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO	32
2.6.2	A CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	36
2.6.3	O EFEITO GAIOLA ( <i>CAGE EFFECT</i> )	39
2.6.4	O EFEITO GEL ( <i>GEL EFFECT</i> )	40
2.6.5	PESO MOLECULAR MÉDIO	41
2.7	MODELAGEM MATEMÁTICA	44
2.7.1	A MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES	45
<b>3</b>	<b><u>MATERIAL E MÉTODOS</u></b>	<b>57</b>
3.1	REAGENTES	57
3.2	MATERIAL PÓS-CONSUMO	58
3.3	UNIDADES DE POLIMERIZAÇÃO	59
3.3.1	UNIDADE EXPERIMENTAL A	59
3.3.2	UNIDADE EXPERIMENTAL B	61
3.3.3	UNIDADE EXPERIMENTAL C	63
3.4	MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS – X	66
3.5	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	67
3.6	AVALIAÇÃO DO PESO MOLECULAR POR VISCOSIMETRIA	67
3.7	ANÁLISE DE MONÔMERO DE ESTIRENO RESIDUAL	69

3.8	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	70
3.9	MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS OBTIDAS	74
<b>4</b>	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b>	<b>76</b>
4.1	DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS CONSTITUINTES EM AMOSTRAS DE XPS	76
4.2	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA	79
4.3	AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO	87
4.4	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS SOBRE A CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO MATEMÁTICO	90
4.5	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NO PESO MOLECULAR MÉDIO DO POLÍMERO	98
4.6	MORFOLOGIA DO POLÍMERO OBTIDO	100
<b>5</b>	<b><u>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u></b>	<b>105</b>
	<b><u>APÊNDICE A - EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO</u></b>	<b>116</b>
	<b><u>APÊNDICE B – CÁLCULO DAS VARIÁVEIS DO MODELO</u></b>	<b>120</b>
	<b><u>ANEXO A – ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA GASOSA</u></b>	<b>124</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A indústria de plásticos foi um dos setores que apresentou as maiores taxas de crescimento no mundo nos últimos anos, refletindo a expansão do mercado consumidor e o dinamismo do processo de substituição de produtos e materiais tradicionais por aqueles produzidos com polímeros sintéticos. Esse setor apresenta um papel importante na economia moderna, estando presente em diversos segmentos, principalmente no alimentício, no automobilístico, no de cosméticos, no farmacêutico, no de higiene e limpeza, no de construção civil, entre outros.

As embalagens constituem em uma parte importante no processamento de alimentos. Nesse segmento têm havido desenvolvimentos substanciais nos materiais e sistemas de embalagem, principalmente no que se refere à redução de custos e desenvolvimento de novos produtos.

O prazo de validade de um alimento processado é determinado por características inerentes a ele (qualidade da matéria-prima, atividade de água, pH, contaminação microbiológica inicial, sensibilidade à luz, ao oxigênio, etc.), características relacionadas aos processos aos quais o alimento é submetido e, também, ao material formador da embalagem desse alimento. Esta última corresponde a uma barreira entre o alimento e o meio externo e não deve interferir ou alterar as características do produto.

É sabido que todo alimento necessita, em algum estágio de sua existência, de algum tipo de embalagem. Com isso, há um alto consumo de materiais destinados a esse fim. Dentre os materiais mais utilizados para acondicionar alimentos, estão os poliméricos, em especial, os termoplásticos, devido à sua praticidade e fácil aplicação nos processos industriais.

O poliestireno (PS) é um termoplástico bastante utilizado como material de embalagem para alimentos. Isso se deve ao fato desse polímero ser inodoro, inerte, ter propriedades como barreira a vapor de água e umidade e, relativamente, baixo custo. Com isso, o PS tem inúmeras aplicações nesse segmento, podendo ser utilizado na forma de filmes, caixas conservadoras para armazenamento e transporte de produtos frescos, bandejas de carnes e aves, copos, entre outras.

A descartabilidade das embalagens, tanto de PS como aquelas fabricadas com outros polímeros, é um dos fatores que tem motivado pesquisadores, órgãos governamentais e indústrias do setor na busca por tecnologias que promovam o destino adequado às embalagens pós-consumo, tendo em vista, também, a necessidade emergente de conservação do meio ambiente.

O desenvolvimento de processos de reciclagem de materiais poliméricos representa um desafio constante para a comunidade científica e organizações envolvidas, tendo como base o elevado consumo desses materiais, em função das mudanças no estilo de vida do consumidor, o qual tem hábitos de consumo diferentes daqueles praticados há décadas atrás. A indústria busca atender às necessidades de consumo do mercado. Entretanto, esse mesmo consumidor que exige alimentos práticos, em porções menores, fáceis de serem consumidos, também está atento para a preservação do meio ambiente e, cada vez mais, busca adquirir produtos de fabricantes conscientes com essa questão ou, ainda, produtos os quais suas embalagens causem o menor impacto ambiental possível.

Dentro dos estudos conduzidos acerca da reciclagem de poliestireno, metodologias para o tratamento adequado de EPS (poliestireno expandido) pós-consumo estão disponíveis e vêm sendo praticadas (ABRAPEX, 2006).

Entretanto, para embalagens produzidas com poliestireno extrusado (XPS), também conhecido como espuma de poliestireno, utilizado na produção de bandejas de alimentos, não se tem informação de metodologias de reciclagem, a não ser de reaproveitamento no setor de calçados, para a fabricação da cola utilizada nesse segmento.

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo principal viabilizar um processo de reciclagem de embalagens de alimentos pós-consumo produzidas a partir de poliestireno extrusado (XPS).

Além disso, os objetivos específicos do estudo compreendem:

- a) avaliar a possibilidade de se realizar a reciclagem no próprio meio reacional, ou seja, na obtenção do PS;
- b) avaliar possíveis interferências na cinética da reação de polimerização;
- c) modelar matematicamente a reação, possibilitando a realização de estudos em menor custo e em menos tempo;
- d) com o modelo matemático, disponibilizar uma ferramenta computacional para que novas condições reacionais sejam testadas, sem, no entanto, ocorrer exposição aos reagentes tóxicos utilizados na síntese do PS.

Justifica-se esse trabalho pela proposta inédita de um método de reciclagem dessas embalagens, retornando-as ao ciclo produtivo, gerando, com isso, uma oportunidade de mercado lucrativa a todos os envolvidos. Ganha com isso a indústria por minimizar a geração de resíduos, a sociedade, pela inserção de um novo material entre os passíveis de reciclagem, fazendo surgir uma cadeia de negócios em função da captação, triagem e transporte dos resíduos. Essa prática resulta, também, na redução dos custos com energia, em menores custos de produção, na redução de impostos decorrentes da disposição desse material, já que o XPS não é poluente e, também, na preservação de recursos naturais não renováveis, no caso, o petróleo.

Para facilidade de apresentação, este documento está dividido em partes. O capítulo 2 traz a fundamentação teórica necessária ao estudo, apresentando os aspectos gerais relacionados às embalagens, em especial o poliestireno como material formador dessas, os dados de mercado desse setor, a reciclagem de polímeros e a revisão acerca da metodologia adotada. Inclui, também, a modelagem

matemática do sistema reacional. A descrição dos experimentos conduzidos, bem como as análises realizadas, encontra-se no capítulo 3. Os resultados obtidos, bem como a discussão desses, estão apresentados no capítulo 4. As conclusões constam no capítulo 5. Por fim, os apêndices A e B trazem os experimentos preliminares realizados, para melhor conhecimento do sistema reacional, e os cálculos necessários à obtenção das variáveis utilizadas no modelo matemático, respectivamente.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo estão abordados aspectos considerados relevantes ao contexto do presente trabalho e que se encontram disponíveis na literatura. Tais aspectos motivaram o desenvolvimento e serviram de embasamento para o estudo aqui apresentado.

Este capítulo apresenta uma revisão sobre as embalagens plásticas utilizadas no acondicionamento de alimentos, o poliestireno como material para essas embalagens, foco de estudo desse trabalho e um panorama atual do mercado de embalagens plásticas para alimentos.

A seguir, apresenta a reciclagem de materiais plásticos, mais especificamente das embalagens utilizadas para o acondicionamento de alimentos e a legislação vigente no que diz respeito à utilização de material pós-consumo como matéria-prima de novas embalagens. Por fim, a metodologia utilizada na condução dos experimentos, o processo de polimerização em suspensão do estireno e os mecanismos envolvidos nesta reação e, também, o modelo matemático utilizado para o estudo cinético da reação proposta..

### **2.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS**

O conceito de embalagem como simples recipiente para beber ou estocar surgiu há mais de 10.000 anos. Alguns estudiosos acreditam que os vidros egípcios e ânforas gregas representem o início da embalagem (BENZI, 1993).

A embalagem tem afetado radicalmente os hábitos de consumo em todo o mundo. O plástico aplicado à fabricação de embalagens surgiu como um subproduto

da Segunda Guerra Mundial. Estas embalagens se apresentaram mais leves, de menor custo e mais fáceis de serem produzidas do que aquelas fabricadas com papel ou metal. Materiais como o polietileno, o poliéster, entre outros ampliaram o uso dos invólucros transparentes, iniciado na década de 20 com o celofane. Isso propiciou a oferta de embalagens em uma infinidade de formatos e tamanhos. A produção de embalagens plásticas passou a crescer a partir dos anos 60. Ao longo das últimas décadas, materiais plásticos de embalagem têm substituído metais e vidros no acondicionamento de alimentos e bebidas (Van WILLIGE, 2002).

As vantagens da utilização de embalagens plásticas frente às de metal e vidro, sob alguns aspectos, são inúmeras, a citar: menor custo de produção e de transporte, são mais leves, algumas têm menor probabilidade de sofrerem danos físicos, menor dispêndio de energia na fabricação, transparência, flexibilidade, possibilidade de entrar em contato direto com o alimento sem alterar as propriedades sensoriais deste, entre outras. Entretanto, existem algumas limitações ao uso de plásticos em comparação a outros materiais de embalagem, como a alta permeabilidade a gases e vapor de água que alguns polímeros apresentam, a absorção de sabores e odores de alimentos e bebidas, a baixa resistência ao calor de alguns polímeros, pois muitos alimentos requerem tratamento térmico a alta temperatura, a migração de componentes, se presentes, entre outras.

A embalagem deve garantir a adequada preservação do produto o qual acondiciona e, ao mesmo tempo, atender às necessidades do mercado consumidor. Corresponde a uma etapa importante dentre todas as que envolvem o processamento de alimentos. Nos últimos anos têm havido, no cenário mundial, importantes desenvolvimentos de novos materiais e sistemas de embalagem (FELLOWS, 2002).

A embalagem tem como principais funções: conter o alimento desde a produção até o momento do uso pelo consumidor final; protegê-lo contra danos mecânicos e condições ambientais adversas durante toda a cadeia de distribuição; atuar na comunicação, contribuindo para a venda do produto, valorizando a marca, apresentando informações acerca do mesmo e instruindo o consumidor quanto ao

uso; apresentar bom desempenho na linha de produção; e conveniência, em toda a cadeia produtiva e de distribuição.

Atualmente, uma das classificações de embalagens plásticas para alimentos adotadas pela indústria diz respeito à estrutura, como flexíveis ou rígidas. As embalagens flexíveis correspondem a qualquer tipo de material que não é rígido, porém o termo “filmes flexíveis” é reservado aos polímeros para a fabricação de plásticos não-fibrosos com espessura menor do que 0,25 mm. Os filmes podem ser aplicados isoladamente, como único material de embalagem, ou ainda podem ser multicamadas, laminados ou coextrusados (FELLOWS, 2002).

Os principais polímeros utilizados na fabricação de filmes flexíveis são, por exemplo, celulose, polietileno, polipropileno, poliéster, entre outros. Mais recentemente, surgiram as embalagens plásticas termoprocessáveis, conhecidas também como *retort pouches*, as quais são constituídas por materiais flexíveis, laminados, passíveis de serem submetidas a altas temperaturas, sendo aplicadas no acondicionamento de alimentos que necessitam de esterilização para a sua preservação, normalmente aqueles de baixa acidez (SARANTÓPOULOS, 1995).

As embalagens de estrutura rígida são fabricadas com os polímeros PEAD (polietileno de alta densidade), PP (polipropileno), PVC (poli(cloreto de vinila)), PS (poliestireno), PET (poli(tereftalato de etila)), etc., podendo ser encontradas sob a forma de garrafas, frascos, bandejas e caixas. O maior uso de embalagens rígidas está em garrafas plásticas.

Poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(acrilonitrila – butadieno – estireno) (ABS) são largamente utilizados na fabricação de bandejas termoformadas, copos para iogurte, potes para margarina, queijo, sorvete e sobremesas.

O polipropileno tem, geralmente, custo mais elevado do que o HIPS e o PVC, não sendo tão utilizado para a confecção de embalagens rígidas e semi-rígidas. Entretanto, possui maior resistência a uma faixa de temperatura mais ampla e, também, apresenta boas propriedades de barreira a vapor de água e ao oxigênio. É amplamente utilizado para o acondicionamento de sucos e água. Embalagens

coextrusadas utilizando polipropileno e EVOH como material intermediário são utilizadas na fabricação de frascos para mostarda, maionese, geléias e outros produtos que demandam longa vida de prateleira (SARANTÓPOULOS, 1995).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos materiais mais utilizados na fabricação de garrafas, assim como o PET. Existem, também, as embalagens rígidas esterilizáveis, de alta conveniência, estáveis à temperatura ambiente. Os polímeros empregados nessas embalagens podem ser subdivididos em materiais estruturais, materiais-barreira e adesivos. Os materiais estruturais são responsáveis por darem forma e resistência à embalagem, os materiais-barreira conferem à estrutura resistência à permeação de gases, vapores e odores através da embalagem (SARANTÓPOULOS, 1995).

## **2.2 POLIESTIRENO COMO MATERIAL PARA A FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS**

O poliestireno é um dos mais comercializados materiais plásticos, em razão do seu baixo custo. É amplamente utilizado na fabricação de utensílios domésticos rígidos, como material isolante, no acondicionamento de equipamentos, alimentos, entre outras aplicações.

O poliestireno de propósito geral (GPPS) é um homopolímero amorfo e incolor, sendo comercializado sob a forma de grânulos transparentes. Entre suas características estão as excelentes propriedades ópticas, a rigidez e a boa resistência mecânica. Possui vasta aplicação na fabricação de embalagens, como copos e potes para a indústria alimentícia e caixas para CD.

O poliestireno de alto impacto (HIPS) é um copolímero modificado com um elastômero, geralmente o SBR – poli(estireno – co – butadieno), com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, entre as quais a resistência ao impacto e a boa estabilidade dimensional.

O poliestireno expansível (EPS) é usado em aplicações nas quais se desejam características isolantes e resistência à compressão. Na agricultura é utilizado sob a forma de berço para mudas. É bastante utilizado na fabricação de embalagens industriais, para as linhas branca (eletrodomésticos) e marrom (eletrônicos), para materiais e equipamentos sensíveis, como eletrodomésticos e microcomputadores.

Dois dos mais importantes materiais de embalagem para alimentos que utilizam poliestireno são: o poliestireno orientado (OPS) e a espuma de poliestireno conhecida, também, como poliestireno extrusado (XPS).

O OPS é fabricado a partir do GPPS, poliestireno de propósito geral, sendo normalmente utilizado em bandejas termoformadas, tampas e caixas com aplicação para o acondicionamento de alimentos. Possui excelente transparência, pouco sabor e odor residual, facilidade de processamento e custo relativamente baixo. A combinação desses fatores faz com que a utilização do OPS, em alguns casos, seja mais vantajosa economicamente do que outros materiais de embalagem para as mesmas aplicações, tais como o PVC, o PP e o poliéster amorfo - APET (WELSH, 2003).

A espuma de poliestireno, ou poliestireno extrusado, XPS, é bastante utilizada na indústria alimentícia. O seu uso tem crescido de forma significativa desde a sua introdução, em meados de 1960. Esse material apresenta estrutura orientada, baixo peso específico, baixa absorção de água, facilidade de ser termoformado e baixo custo. Consiste de uma espuma com células fechadas, de espessura na faixa de 0,13 mm a 6,4 mm e a sua densidade pode variar de 32 a 160 kg/m<sup>3</sup>. Os agentes de expansão empregados na produção de XPS são, normalmente, hidrocarbonetos alifáticos, dióxido de carbono ou uma blenda desses agentes. Podem, ainda, ser utilizados isobutano, n-pentano ou uma mistura de ácido cítrico e bicarbonato de sódio como agentes de expansão. O XPS tem sua aplicação mais evidenciada em embalagens termoformadas, como as de ovos, carne bovina, frango, alimentos prontos, embalagens para lanches, copos, etc. (WELSH, 2003).

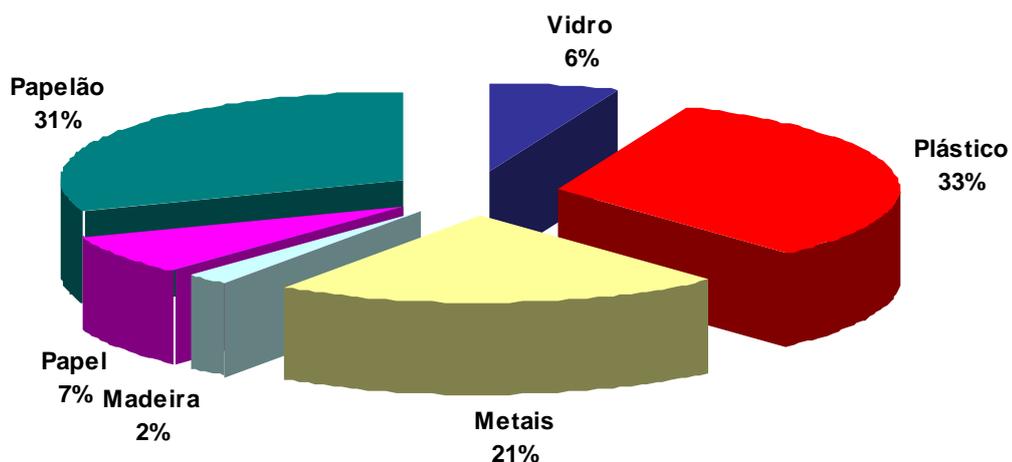
Na forma de filmes, o PS é um dos polímeros mais facilmente submetidos ao processo de metalização a vácuo. O poliestireno expandido, EPS, é utilizado em

inúmeros segmentos industriais, inclusive pela indústria de alimentos. Neste último sua eficácia tem sido comprovada no acondicionamento de carnes, alimentos congelados, ovos, frutas, etc.

### 2.3 MERCADO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

Segundo a Acessoria MaxiQuim (2005), o mercado brasileiro de resinas plásticas (PEBD, PEBDL, PEAD, PP, PS, PVC e PET) destinadas à produção de embalagens para alimentos, em 2004, totalizou um consumo de, aproximadamente, 550 mil toneladas, representando um crescimento da ordem de 6,2% em relação a 2003. O poliestireno, em particular, apresentou um consumo de 59 mil toneladas, em 2004, destinado a esse segmento de mercado e, comparado a 2003, teve o seu consumo elevado em 5,4%.

De acordo com estudo realizado pela Fundação Getúlio Vargas – RJ para a ABRE, a indústria de embalagens no Brasil apresentou uma receita líquida de vendas de R\$ 31,338 bilhões em 2005. A Figura 2.1 mostra a distribuição dessa receita por material usado na fabricação de embalagens.



**Figura 2.1 – Distribuição da receita líquida de vendas de embalagens por tipo de material, no Brasil, em 2005.**

Fonte: ABRE, 2006.

Os filmes monocamada dominam o cenário de embalagens flexíveis para alimentos. Esses filmes são utilizados para embalar 40% em peso da produção dos principais alimentos acondicionados por flexíveis. Esse percentual para filmes laminados é de 25%, para filmes coextrusados 5% e para outros materiais 30% (MDIC, 2005).

O mercado dos filmes multicamada (laminado ou coextrusados) é orientado a agregar valor a produtos que requerem maior proteção por barreira ou propriedades mecânicas, em virtude das condições ambientais e dos possíveis danos decorrentes do transporte e distribuição.

A Tabela 2.1 mostra os principais alimentos acondicionados em embalagens plásticas, bem como as quantidades desses materiais utilizadas com essa finalidade.

**Tabela 2.1 – Principais alimentos acondicionados em embalagens plásticas, em 1999.**

<i>Produto</i>	<i>Quantidade (ton)</i>
Bebidas carbonatadas	241.629
Água mineral	44.900
Carne processada	42.158
Açúcar	30.281
Aves	28.525
Arroz	20.593
Iogurtes e sobremesas	19.530
Leite	16.598
Feijão	16.352
Margarina e manteiga	15.750
Hortifrutigranjeiros	15.217
Farinha de trigo	14.523
Balas e doces	11.791
Óleo comestível e gordura	10.607
Temperos e condimentos	10.143
Outros	71.070
<b>Total</b>	<b>609.667</b>

Fonte: MDIC, 2005.

Os principais polímeros representantes do mercado brasileiro no que diz respeito ao seu uso em embalagens para produtos alimentícios são: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa

densidade linear (PEBDL), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS), poliestireno expansível (EPS) e policloreto de vinila (PVC) (MDIC, 2005).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o termoplástico que possui o maior número de fabricantes no Brasil. O setor de embalagens para alimentos é o segmento mais importante, consumindo 21,6 mil toneladas em 2004, segundo a ABRE (2006).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi o primeiro termoplástico produzido no Brasil, em 1958. De acordo com a ABRE (2006), em 2004, o consumo de PEBD para o segmento de embalagens de alimentos foi de 111,1 mil toneladas.

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) começou a ser produzido no Brasil em 1993. O seu consumo no segmento alimentício foi de 110 mil toneladas, em 2004 (ABRE, 2006). O mercado de alimentos da cesta básica é um dos que consome grande quantidade de filmes de PEBDL.

O poli (tereftalato de etila), PET, é um plástico de engenharia largamente utilizado em embalagens de bebidas carbonatadas. O consumo desse polímero é equivalente ao de uma *commodity*. Essa resina começou a ser produzida no Brasil no final dos anos 80. Estima-se que mais de 90% da produção de PET seja direcionada para embalagens de alimentos, das quais o destaque é o mercado de bebidas carbonatadas, o primeiro mercado para o qual foi direcionada a produção de PET “grau garrafa”. Ao longo dos últimos anos, tem conquistado outros mercados, como o de água mineral e, em menor quantidade, o de óleos vegetais, sucos e cosméticos (MDIC, 2005).

O polipropileno (PP) é caracterizado pela sua enorme versatilidade, com um grande número de aplicações, sendo bastante utilizado na indústria alimentícia. No segmento de embalagens para hortifrutigranjeiros, no qual o polietileno de alta densidade (PEAD) é bastante empregado, o PP também tem sido utilizado com sucesso. Ainda, o polipropileno biorientado (BOPP) vem conquistando espaço no

mercado e seu consumo tem crescido em embalagens de porções individuais de cereais em barras e de doces ou sacos laminados para *pet food*.

No segmento de embalagens para alimentos, o poli(cloreto de vinila), PVC, é utilizado para acondicionar água mineral, óleos comestíveis, maioneses, sucos, etc. A partir dos anos 70, esse material passou a sofrer uma pressão crescente dos ambientalistas, pois possui em sua composição cloro e derivados organoclorados. As pressões dos ecologistas fizeram com que, ao longo dos anos, inúmeras empresas deixassem de utilizar PVC. O consumo de PVC como material para a fabricação de embalagens de alimentos, em 2004, foi de 56,3 mil toneladas.

## 2.4 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

A viabilidade da reciclagem figura, atualmente, como uma das premissas básicas na concepção de novos materiais. A indústria e a comunidade científica têm dedicado esforços nesse sentido, desenvolvendo processos e métodos para a reciclagem dos mais diversos materiais, tratamento de efluentes, entre outros, a fim de gerar uma quantidade menor de resíduos, utilizar cada vez menos os recursos naturais não renováveis e propor alternativas de reciclagem aos materiais existentes. A população tem a sua parcela de contribuição nessa mudança de comportamento, exigindo de empresas e órgãos governamentais uma maior conscientização na preservação do meio ambiente.

A minimização na produção de resíduos industriais pode ser alcançada desde a adoção de mudanças nas matérias-primas, na geometria da embalagem, até o desenvolvimento de novos processos, com tecnologias mais limpas. Outra forma é a padronização das embalagens e o uso de materiais que confirmam a essas embalagens características de reutilização (SCHLISCHTING, 2003).

Segundo a ABRAPEX (2006), são gerados no Brasil em torno de 250.000 toneladas de lixo ao dia, cerca de 0,60kg/dia/habitante. Desses resíduos, 3% em média correspondem a materiais plásticos, sendo que o percentual desse material

que é reciclado atualmente está em torno de 15%, correspondendo a 200 mil toneladas/ano. Ainda, segundo a ABRAPEX (2006), os resíduos de EPS representam cerca de 15.000 ton/ano. Cabe ressaltar que grande parte das informações publicadas na literatura disponível a respeito do EPS engloba, também, o XPS, por não existir no Brasil a separação adequada do lixo e, portanto, os dados não são precisos quanto ao tipo de material.

Os materiais plásticos, de forma geral, têm grande emprego nos mais diversos setores da indústria e de consumo. São de fácil aplicação, descartáveis, tornando-se, dessa forma, presentes nos depósitos de resíduos sólidos urbanos. Apesar da baixa percentagem de resíduos plásticos gerados, esses são responsáveis pela ocupação de até 20% do volume dos rejeitos municipais, apresentando problemas como a saturação das atuais áreas de disposição e a dificuldade para se encontrar novas áreas. Isso contribui com a poluição visual dos municípios e elevação dos custos referentes ao tratamento e transporte do lixo urbano. A deposição de materiais poliméricos em aterros sanitários é de grande preocupação, pois estes dificultam a compactação do aterro e prejudicam a degradação dos materiais orgânicos presentes, através da formação de camadas impermeáveis que afetam as trocas de líquidos e gases gerados no processo (CALDERONI, 1999).

Atualmente, adota-se uma codificação para identificar os polímeros formadores dos materiais de consumo, conforme a Figura 2.2. Dessa forma, contribuindo para a adequada separação destes no momento do encaminhamento à reciclagem.

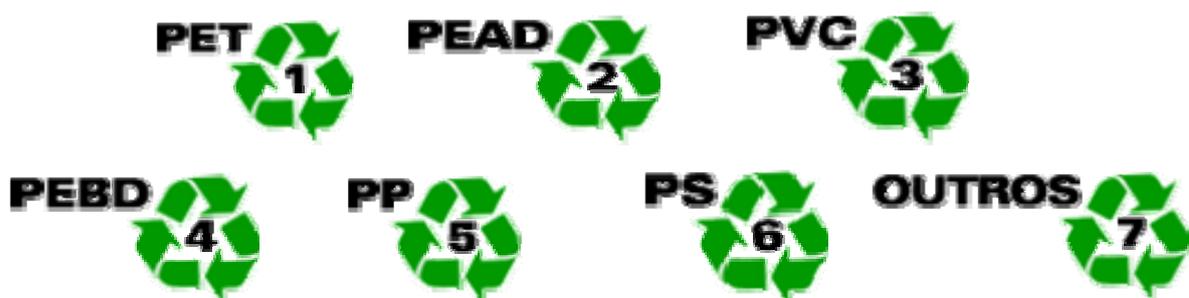


Figura 2.2 – Simbologia para a identificação das principais resinas recicláveis.

Os métodos de reciclagem de polímeros podem ser classificados como reciclagem primária, secundária e terciária.

a) *Reciclagem primária*: corresponde à reciclagem do material pré-consumo, ainda na indústria geradora. Os resíduos destinados a essa recuperação são, em geral, produtos fora de especificação, rebarbas defeituosas, etc. São isentos de contaminação por materiais estranhos e destinam-se à fabricação de produtos de igual desempenho aos fabricados com matéria-prima virgem. A reciclagem desses materiais normalmente implica na mistura com a resina virgem, a fim de que o produto resultante tenha as características desejadas.

b) *Reciclagem secundária*: corresponde à reciclagem de produtos pós-consumo, diferindo da reciclagem primária apenas pela origem do material, o qual é proveniente, em sua maioria, de programas de coleta seletiva e do trabalho de catadores individuais ou que trabalham em regime de cooperativa. Previamente à recuperação desses polímeros, se faz necessária uma triagem para separá-los de outros materiais, tais como vidro, metal, papel, etc. e, também, para se efetuar a separação dos diferentes polímeros, a fim de facilitar o processo de reciclagem. A reciclagem secundária é o método adotado nesse estudo, pela reincorporação de embalagens de alimentos pós-consumo produzidas a partir de poliestireno extrusado no ciclo produtivo do poliestireno.

c) *Reciclagem terciária*: consiste na transformação de resíduos poliméricos em combustíveis e produtos químicos, através de processos termoquímicos. Um exemplo desse método de reciclagem é a pirólise que, ao contrário do processo de incineração, oferece a vantagem de gerar como produtos hidrocarbonetos leves e outros compostos de valor na indústria petroquímica (KAMINSKY, 1985). Além disso, a pirólise não necessita de aterros e gera menor quantidade de gases tóxicos do que a incineração, pois acontece na ausência de oxigênio (SONG e HYUN, 1999).

A recuperação de energia é, muitas vezes, definida como reciclagem quaternária. Porém, nesse método há a quebra de ligações moleculares, com o intuito de recuperar a energia proveniente desse rompimento. Entretanto, cabe

salientar que a recuperação de energia não é uma forma de reciclagem e, portanto, não pode ser definida como um tipo quaternário de reciclagem (LOPES, 2006).

Considerando o elevado poder calorífico dos materiais poliméricos, sua utilização como fonte de energia é considerada uma alternativa possível de ser implementada. Através de incineração, as cadeias poliméricas são convertidas em seus produtos de combustão. Entretanto, a presença do oxigênio na condução das reações leva à formação de compostos gasosos tóxicos, tornando-se um sério agravante do processo (KIRAN *et al.*, 2000).

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física. A terciária é também chamada de química (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

No caso do poliestireno expandido (EPS) existem métodos de reciclagem e reaproveitamento desenvolvidos e em prática na atualidade. Segundo a ABRAPEX (2006), o EPS pode ser reintroduzido no processo produtivo como matéria-prima, pode ser utilizado na fabricação de concreto leve e na aeração do solo.

Estudos conduzidos por Schlischtig (2003) demonstram a viabilidade da adição de EPS no processo de polimerização do estireno em suspensão como forma de reciclagem deste material. Nesse estudo, o autor avaliou a adição de EPS em percentuais de até 15% w/w na reação, em substituição à carga de monômero, com relação à distribuição de tamanho das partículas obtidas. Esse parâmetro é de interesse da indústria de transformação de plásticos no que diz respeito à aplicação do produto final. Nessa avaliação foi possível observar que a adição de poliestireno expandido na reação fornece um melhor controle da distribuição de tamanho de partículas, contribui para a redução do tempo da reação e, também, na quantidade de iniciador e de monômero utilizados. Essa constatação reflete de forma positiva sobre todos os custos envolvidos na cadeia produtiva desse polímero, contribuindo, também, para a promoção da reciclagem do EPS, causando menores impactos ambientais relativos à produção e ao consumo desse material.

O material plástico reciclado ainda encontra resistência em sua aceitação pelo mercado. Entretanto, é cada vez mais freqüente a utilização desses na manufatura de produtos, tais como acessórios para fogões, peças para chuveiros elétricos, cerdas para vassouras, acessórios para automóveis e produtos para a agricultura (PIVA *et al.*, 1999).

A vasta aplicação dos polímeros sintéticos na fabricação de embalagens faz crescer a necessidade de se buscar metodologias viáveis para a reciclagem desses materiais. O alto consumo de alimentos, aliado à demanda cada vez maior por produtos embalados em porções menores, aumenta a quantidade de resíduos poliméricos em aterros e lixões urbanos. A necessidade de fazer uso da reciclagem é, portanto, eminente, de forma a reduzir a presença de resíduos passíveis de serem tratados e, também, a utilização de recursos naturais.

Qualquer forma de reciclagem deve estar relacionada com o meio ambiente e não somente relacionada ao ponto de vista econômico, isto é, ao se quebrar a cadeia de produção de um produto pela inserção de matéria-prima reciclada, tem-se, normalmente, a redução de parte do processo de fabricação desse produto, o que, conseqüentemente, implica em economia, tanto em termos de custos diretos e conservação de energia, como em termos de preservação do meio ambiente, pois este produto quando não reciclado estará poluindo locais de despejo (aterros sanitários, rios, mares, etc.).

## **2.5 RECICLAGEM DE EMBALAGENS PLÁSTICAS E A LEGISLAÇÃO VIGENTE PARA MATERIAIS EM CONTATO COM ALIMENTOS**

O setor de embalagens plásticas apresenta ainda um grande potencial de crescimento, dado o baixo consumo *per capita* e as possibilidades de substituição de outros tipos de embalagens por plásticos (SOUZA, 2002).

O elevado consumo de materiais plásticos leva, inevitavelmente, à geração de grande quantidade de resíduos poliméricos, principalmente porque muitas das

aplicações desses materiais estão no segmento de embalagens. Os materiais plásticos conquistaram mercado em função de sua praticidade, leveza, fácil processamento e adequação às exigências dos mais diversos segmentos, em especial ao setor de embalagens. Dessa forma, outros materiais dificilmente substituem os materiais plásticos com o mesmo desempenho e, portanto, a redução na fonte e a reciclagem correspondem às únicas formas de preservação ambiental no que se refere ao consumo desses materiais.

Segundo Spinacé e De Paoli (2005), os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos brasileiros são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o PET, o PVC e o PP. Outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 11% do total.

A reciclagem do PET está em ascensão no Brasil. A evolução do mercado, bem como os avanços tecnológicos, tem impulsionado novas aplicações para o PET reciclado (SILVA e MIRANDA, 2003).

No caso do poliestireno, a reciclagem de embalagens produzidas com esse polímero representa apenas uma potencialidade, tendo em vista a ínfima participação desse material em relação ao seu consumo, inclusive nos países desenvolvidos.

A reciclagem de plásticos visando o retorno para aplicações alimentícias era proibida mundialmente até a década de 90. Atualmente essa atividade consta como um dos principais desafios desse setor, pois representa todo um segmento de mercado a ser explorado (SANTOS *et al.*, 2004).

Inicialmente, apenas os EUA e alguns países da Europa permitiram a aplicação do plástico reciclado para embalagens alimentícias. No Brasil, Chile, Austrália e mesmo em alguns países Europeus a aplicação do mesmo foi restrita ao contato indireto com alimentos, ou seja, em produtos multicamadas, sendo a camada de material reciclado a intermediária (SANTOS *et al.*, 2004).

Nos EUA, o FDA regulamenta as aplicações dos materiais plásticos reciclados para servirem como novas embalagens para alimentos. Há um incentivo

ao desenvolvimento de novas tecnologias para esse fim naquele país, tendo em vista a necessidade de redução do impacto ambiental causado pela utilização cada vez maior de matéria-prima virgem para a confecção de embalagens e pela geração também crescente de resíduos.

A preocupação quanto à utilização dos plásticos reciclados para contato com alimentos advém, segundo o FDA (2005), de três aspectos, a citar: de que os contaminantes presentes no material pós-consumo possam permanecer no produto final em contato com o alimento; de que o material pós-consumo reciclado, não regulamentado para contato com alimentos, seja incorporado na embalagem para esse fim; e de que coadjuvantes de tecnologia presentes no material reciclado não sejam regulamentados para contato direto com alimentos.

Atualmente, com a finalidade de atender a essas questões, o FDA analisa caso a caso as propostas de tecnologias de reciclagem de materiais plásticos para contato com alimentos, sendo que existem aprovações já em uso, como por exemplo, para algumas aplicações de PS, PET, PP, PE, entre outros, disponíveis para consulta pública no site da internet desse órgão.

No Brasil, a resolução nº105, de 19 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) proíbe o uso de plástico reciclado para contato com alimentos, exceto no caso de materiais reprocessados pelo mesmo processo de transformação.

A necessidade de regulamentações específicas para a aplicação dos materiais plásticos reciclados em contato direto com alimentos está na possível presença de produtos químicos (pesticidas, solventes, agentes desinfetantes, etc.) e na contaminação microbiológica proveniente dos resíduos orgânicos durante a reutilização das embalagens (SANTOS *et al.*, 2004).

Contudo, aspectos relacionados à contaminação microbiana podem ser desprezados, pois esta adere apenas superficialmente no polímero formador da embalagem, sendo inativada durante a reciclagem pelo pH do meio reacional, pela temperatura de processamento do polímero e pelos reagentes utilizados nesse

processo, os quais são, em sua maioria, extremamente nocivos às células microbianas (SANTOS *et al.*, 2004).

Uma outra preocupação está no teor de monômero residual, que no caso do poliestireno, é o estireno. A legislação brasileira vigente determina limites de monômero residual para os materiais plásticos em contato com alimentos, não fazendo distinção para os reciclados ou não. No caso do poliestireno, o limite de composição residual é de 0,25%. Cabe salientar que a ANVISA se baseia em padrões estabelecidos pelo FDA para a maior parte dessas determinações.

## **2.6 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO**

Esse item apresenta uma breve revisão do sistema de polimerização em suspensão do estireno, dando maior ênfase à polimerização em pérola, a qual foi adotada na condução dos experimentos desse estudo. Uma descrição detalhada do processo de polimerização em suspensão, bem como de todas as particularidades inerentes a ele, encontra-se nos trabalhos de Bishop (1971) e Yuan *et al.* (1991). Dessa forma, na presente revisão serão abordados os tópicos necessários ao entendimento da proposta desta dissertação, a citar: o mecanismo de polimerização via radicais livres, o efeito gel, observado na maioria dos processos de polimerização, os fenômenos de quebraimento e coalescência e, por fim, considerações acerca do comportamento cinético do sistema em questão.

### **2.6.1 O mecanismo de polimerização em suspensão do estireno**

Num processo de polimerização convencional observa-se a presença de três estágios. Num primeiro momento, um ou mais monômeros, contendo iniciadores solúveis na fase monomérica, são dispersos em um meio contínuo, ao qual a fase orgânica (monômero acrescido de iniciador) é insolúvel. A fase contínua consiste, geralmente, de água. Os iniciadores utilizados compreendem, normalmente,

peróxidos ou azo-compostos. Essa dispersão é mantida pela ação de agentes de suspensão, também chamados de estabilizantes, e de um sistema de agitação do meio reacional (MIKOS *et al.*, 1986 *apud* MACHADO, 2000; YUAN *et al.*, 1991).

A total solubilidade do poliestireno no estireno faz com que haja um aumento da viscosidade da fase dispersa à medida que a conversão aumenta, até a solidificação das partículas. Enquanto isso acontece, observa-se um estágio crítico na reação, no qual as partículas de monômero-polímero tendem a se aglomerar. No transcorrer do processo, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estágio viscoso, sendo mais pronunciado entre 30 e 60% de conversão, até formarem partículas esféricas sólidas de polímero, no qual a conversão é maior do que 70%. A aglomeração existente durante o estágio viscoso pode ser inibida pela ação de um agente estabilizante e, também, minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua ou da dispersa, ou ainda pela rápida polimerização durante esse estágio (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997 *apud* MACHADO, 2000). Ao se aumentar a viscosidade da fase dispersa, tem-se a diminuição da coalescência devido à maior rigidez da superfície da gotícula/água. Isso pode ser alcançado pela adição de pequenas quantidades de polímero na fase monomérica (DOWDING e VINCENT, 2000). O ponto em que as gotas atingem o estado sólido, assumindo a forma esférica, é conhecido como Ponto de Identificação de Partícula (PIP), e nesse momento o quebramento e a coalescência não são mais observados (BISHOP, 1971).

O controle da distribuição do tamanho de partículas de polímero é um fator importante numa reação de polimerização em suspensão. O tamanho exato das partículas depende do tipo de monômero, da concentração de estabilizante, das condições de agitação e da geometria do reator utilizado. A agitação é determinante na distribuição do tamanho de partículas, sendo o principal mecanismo de dispersão da fase orgânica na aquosa. Durante a reação, a fase orgânica está sujeita à ação das forças de cisalhamento viscosas, forçando o seu quebramento em pequenas gotas, as quais assumem uma forma esférica devido à influência da tensão interfacial. Essas gotas colidem continuamente e algumas dessas colisões resultam em coalescência. As cinéticas de quebramento e coalescência variam ao longo da reação com a mudança na morfologia das partículas de monômero-polímero devido

ao aumento da conversão. Isto está mais pronunciado no estágio em que o efeito gel é observado (POLACCO *et al.*, 1999 *apud* MACHADO, 2000).

No que diz respeito aos agentes de suspensão utilizados, estes agem estabilizando as gotas de monômero e, no estágio viscoso, evitam a aglomeração, que pode levar ao “disparo” da reação e conseqüente perda da suspensão. No presente estudo, a poli(vinil pirrolidona) - PVP, um polímero hidrossolúvel, foi utilizada como estabilizante. O seu mecanismo de ação se dá pela diminuição da tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, com o intuito de promover a dispersão das gotas, e num segundo momento, suas moléculas são adsorvidas fisicamente na superfície das gotas de monômero. Com isso, há a formação de uma camada protetora, impedindo a interpenetração das gotas pela estabilização estérica.

Quando comparada aos demais processos de polimerização (solução, massa e emulsão), a polimerização em suspensão apresenta vantagens, tais como (YUAN *et al.*, 1991):

- a) fácil remoção de calor e controle de temperatura;
- b) baixa viscosidade da fase dispersa;
- c) baixos níveis de impurezas no polímero formado;
- d) baixos custos de separação; e
- e) produto final na forma de partículas.

Entretanto, apresenta, também, algumas desvantagens:

- a) baixa produtividade para a mesma capacidade do reator;
- b) problemas no tratamento do efluente, pois a água do meio contínuo precisa ser tratada;

- c) o polímero adere nas paredes do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies internas;
- d) apesar da existência de trabalhos na literatura e do registro de algumas patentes sobre a operação em regime contínuo, não existem informações acerca da aplicação em escala industrial desse sistema.

Os processos de polimerização em suspensão podem, de forma geral, ser classificados em três conjuntos: a polimerização em suspensão em pérola; a polimerização em suspensão em meio precipitante ou em leito de lama; e a polimerização em suspensão em massa ou semi-suspensão (YUAN *et al.*, 1991). Na polimerização em suspensão em pérola, o sistema adotado no presente estudo, o monômero é solvente do polímero.

A produção do poliestireno (PS) em suspensão se dá, basicamente, com dois objetivos: a formação do poliestireno expansível (EPS) e do poliestireno de propósito geral (GPPS). Para a fabricação de poliestireno extrusado (XPS), polímero utilizado como matéria-prima no método de reciclagem proposto nesse trabalho, utiliza-se o GPPS. O EPS é aplicado em sistemas de embalagem para materiais e equipamentos frágeis, como eletrônicos, alimentos, no isolamento térmico, na construção civil, entre outros. O GPPS encontra suas principais aplicações na fabricação de embalagens e utensílios domésticos, como talheres, copos e pratos descartáveis, em peças e acessórios para o setor automotivo e na indústria eletrônica. As reações de polimerização em suspensão são, normalmente, conduzidas em reatores operando em batelada, dotado de chicanas internas e sistema de agitação. Uma completa descrição dos processos industriais de obtenção do poliestireno com o intuito de produzir EPS e GPPS pode ser encontrada em Bishop, 1971.

### 2.6.2 A cinética da polimerização em suspensão

Os trabalhos sobre polimerização em suspensão encontrados na literatura admitem a similaridade da cinética dessa reação com a da polimerização em massa. Isso significa que cada gota de monômero se comporta como um mini reator em massa, sendo o comportamento global do sistema reacional representado pelo somatório do comportamento de cada gotícula (MANO, 1985). Admite-se, portanto, tal hipótese no presente estudo, avaliando-se a influência da adição de poliestireno extrusado (XPS) no comportamento cinético da reação de polimerização em suspensão do estireno pela condução de ensaios de polimerização em massa.

O poliestireno é um polímero de adição. As reações de polimerização por adição apresentam, em sua grande maioria, crescimento em cadeia e são compostas, basicamente, por três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, as quais possuem velocidades e mecanismos distintos.

Para o sistema reacional da polimerização em suspensão do estireno, admite-se que:

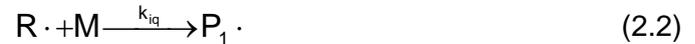
- a) todas as reações são elementares e irreversíveis;
- b) o mecanismo de iniciação térmica é desprezível para reações que ocorram abaixo de 100°C; e
- c) as constantes cinéticas independem do tamanho das cadeias.

Com isso, tem-se a seguir o esquema cinético básico de uma reação via radicais livres:

Na iniciação química ocorre a dissociação de uma molécula de iniciador em um par de radicais ativos, conforme a Equação (2.1).



Num segundo momento ocorre a adição do radical ativo à molécula de monômero, formando um radical polimérico ativo, apresentado na Equação (2.2).



Onde,

I : molécula de iniciador, normalmente um peróxido ou azo-composto;

R · : radical ativo;

M : molécula de monômero;

P<sub>1</sub> · : cadeia polimérica ativa de tamanho 1;

k<sub>d</sub>, k<sub>iq</sub> : constantes cinéticas das reações, relacionadas à dissociação e à iniciação química, respectivamente.

Na propagação ocorre o crescimento da cadeia a partir do radical polimérico ativo. Isso ocorre através de adições sucessivas de novas moléculas de monômero, como mostra a Equação (2.3).



Onde,

P<sub>n</sub> ·, P<sub>n+1</sub> · : cadeias poliméricas ativas com *n*, *n+1* unidades de repetição, respectivamente;

k<sub>p</sub> : constante cinética da reação, relacionada à propagação.

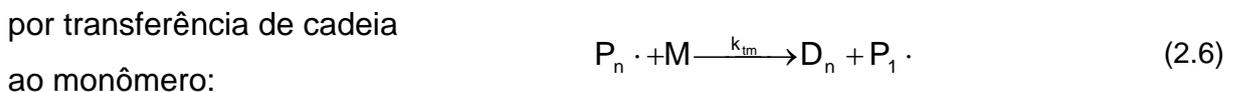
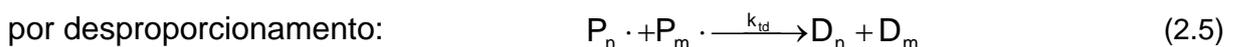
Algumas hipóteses estão relacionadas à cinética de polimerização com crescimento em cadeia. Na segunda etapa, a propagação, para cada uma das reações ocorrendo de forma simultânea é associada uma taxa de reação diferente, pois macromoléculas com diferentes comprimentos de cadeia apresentam reatividades distintas. Entretanto, todas as constantes relacionadas às taxas de reação tendem a convergir para um mesmo valor *k<sub>p</sub>*. Esse fato é conhecido como a

Hipótese de Cadeia Longa, LCH (*Long Chain Hypothesis*), a qual postula que as cadeias poliméricas apresentam a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas presentes (ODIAN, 1981).

A Hipótese do Estado Quase Estacionário, QSSA (*Quasi Steady State Assumption*) admite que a concentração de macromoléculas ativas ( $P_n \cdot$ ) aumenta rapidamente num instante inicial, atingindo um estágio em que a sua taxa de formação equivale à sua taxa de consumo. Dessa forma, a variação da concentração de macromoléculas ativas é nula quando esse estágio é alcançado, ou seja,  $(\frac{dP_n \cdot}{dt} = 0)$ , permanecendo assim durante toda a reação (ODIAN, 1981).

Em um determinado momento da reação, o crescimento da cadeia polimérica cessa (etapa de terminação) devido à ausência de radicais ativos. Isso pode ocorrer por combinação, por desproporcionamento ou por transferência de cadeia ao monômero, Equações (2.4 a 2.6).

Terminação:



Onde,

$P_m \cdot$ : cadeia polimérica ativa com  $m$  unidades de repetição;

$D_n, D_m, D_{n+m}$ : cadeias poliméricas inativas de tamanho  $n, m$  e  $n+m$ , respectivamente;

$k_{tc}, k_{td}, k_{tm}$ : constantes cinéticas das reações, relacionadas à terminação por combinação, por desproporcionamento e por transferência de cadeia ao monômero, respectivamente.

No caso do estireno, as reações de terminação ocorrem, preferencialmente, por combinação.

Cabe ressaltar que as taxas de reação mencionadas nesse item podem estar limitadas, em algum momento, à difusão das espécies químicas do meio, sendo que se faz necessário considerar esse fato no desenvolvimento de modelos cinéticos e simulações do processo de polimerização.

### 2.6.3 O efeito gaiola (*Cage Effect*)

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

Na decomposição, a molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos e, por alguns instantes, antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais podem se recombinar, formando novamente a molécula de iniciador que os originou, ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si, formando uma molécula estável, incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda, estes radicais podem reagir com moléculas de monômero ou, simplesmente, se difundir para fora da gaiola (GONÇALVES, 2003).

Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou ainda reagir com um radical primário, também o desativando. Nessa difusão, a probabilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica é maior

do que a aquela relacionada à ocorrência de reações laterais. Isso porque há uma grande quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer outra espécie química.

#### 2.6.4 O efeito gel (*Gel Effect*)

Durante a reação de polimerização ocorre o aumento da viscosidade da mistura reacional, o que incorre na redução da mobilidade das macromoléculas ativas, diminuindo a taxa de terminação dos radicais livres intermediários e tornando essa etapa controlada pela difusão molecular (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983).

Segundo Chiu *et al.* (1983) *apud* Gonçalves (2003), o processo de terminação é constituído de três etapas. Na primeira etapa, dois radicais poliméricos, separados no espaço, se movem um em direção ao outro por difusão translacional. Depois, através de um processo de orientação conformacional, denominado difusão segmental, as extremidades das cadeias se aproximam para então reagirem e formarem uma molécula de polímero não reativo. Na fase inicial da reação, a baixas conversões, o processo de terminação bimolecular é controlado pela difusão segmental e pela reação química que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento.

Entretanto, à medida que a reação prossegue, os radicais poliméricos presentes no meio reacional aumentam em número e tamanho, provocando o aumento da viscosidade do meio, dificultando o processo de difusão translacional, que neste momento, passa a controlar o processo de terminação bimolecular.

Esse fenômeno é também conhecido como Efeito Trommsdorff ou, ainda, Efeito Norrish-Smith ou, simplesmente, Efeito Gel. Para não incorrer em erros grosseiros, se faz necessária a inclusão do decréscimo da taxa de terminação decorrente do efeito gel nos modelos matemáticos que descrevem os sistemas de polimerização do estireno.

Inúmeras expressões que descrevem esse efeito podem ser encontradas na literatura, porém a mais utilizada é dada pela Equação (2.7) (HUI e HAMIELEC, 1972; TAKAMATSU *et al.*, 1988; KIM e CHOI, 1988; KALFAS *et al.*, 1993; MACHADO e BOLZAN, 1998).

$$k_{tc} = k_{tc_0} \cdot \exp[-2(A_1x + A_2x^2 + A_3x^3)] \quad (2.7)$$

Sendo que as expressões para  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são dadas pelas Equações (2.8 a 2.10):

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \cdot 10^{-3} T \quad (2.8)$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \cdot 10^{-2} T \quad (2.9)$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \cdot 10^{-3} T \quad (2.10)$$

Essa expressão é válida para conversões entre 30 e 70%. Onde,

x: conversão de monômero; e

T: temperatura, em K;

Uma completa discussão sobre o efeito gel e seus parâmetros pode ser encontrada em Biesenberger e Sebastian (1983) e em Odian (1981).

### 2.6.5 Peso molecular médio

O peso molecular de um polímero é de suma importância na síntese e aplicação desse material. Grande parte das propriedades mecânicas depende e varia de acordo com o peso molecular do polímero (ODIAN, 1981). Para algumas aplicações do polímero há uma faixa de peso molecular de interesse. Em razão

disso, o controle do peso molecular de polímeros se faz essencial na aplicação prática de um processo de polimerização (ODIAN, 1981).

Os polímeros são compostos por moléculas com pesos moleculares distintos. A polidispersidade dos polímeros se dá por variações estatísticas presentes nos processos de polimerização. Num polímero determina-se o valor médio do peso molecular e a distribuição desses, tendo em vista essa variação nos pesos moleculares das moléculas que compõem o material. Os principais pesos moleculares médios de um polímero são (RAY, 1972):

a) *Peso molecular médio numérico* ( $\bar{M}_n$ ): é definido pelo somatório dos pesos moleculares de todas as cadeias presentes em uma amostra de polímero, dividido pelo número total de cadeias, de acordo com a Equação (2.11).

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} \quad (2.11)$$

Onde,  $N_x$  é o número de moléculas de polímero com peso molecular  $M_x$  e  $w$  a massa total de todas as moléculas.

b) *Peso molecular médio ponderal* ( $\bar{M}_w$ ): corresponde à média ponderada do tamanho das cadeias, conforme a Equação (2.12).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x \cdot M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x} \quad (2.12)$$

Onde,  $w_x$  representa a fração ponderal de cadeias com peso molecular  $M_x$ , sendo definido de acordo com a Equação (2.13).

$$w_x = N_x \cdot M_x \quad (2.13)$$

O peso molecular médio numérico ( $\bar{M}_n$ ) leva em consideração apenas o número de cadeias com determinado peso molecular, enquanto o peso molecular médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ) avalia o número e a massa molecular da cadeia. A razão entre  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_n$  é conhecida como Índice de Polidispersão (IP) e representa o quão disperso o peso molecular do polímero está na amostra. O IP é definido conforme a Equação (2.14):

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (2.14)$$

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

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

Não é comum utilizar o peso molecular médio numérico para definir esse parâmetro para um polímero, e sim o ponderal médio. Em uma polimerização via radicais livres, o caso do poliestireno, o peso molecular do polímero sofre influências pela concentração do iniciador utilizado e pela temperatura do sistema reacional. O aumento da concentração de iniciador provoca um decréscimo do peso molecular, assim como quanto maior a temperatura do sistema, menor será esse valor. Dessa forma, o estabelecimento de uma relação adequada entre a concentração de iniciador e a temperatura do sistema favorece a produção de polímeros com o peso molecular desejado para determinadas aplicações.

c) *Peso molecular médio viscoso* ( $\bar{M}_v$ ): é obtido a partir de medidas de viscosidade e definido segundo a Equação (2.15).

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x \cdot M_x^a}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} \right]^{1/a} = \left[ \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x} \right]^{1/a} \quad (2.15)$$

Onde  $a$  é uma constante.

O peso molecular médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ) é considerado o mais importante em um polímero por estar mais relacionado às propriedades mecânicas do que os demais métodos utilizados para essa medida. Isso se deve ao fato de que as propriedades mecânicas de um polímero estão relacionadas ao tamanho das cadeias e à fração mássica na qual essas aparecem no material.

## 2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

Este item apresenta o modelo matemático adotado no estudo cinético da reação de polimerização do estireno com a adição de material reciclável, no caso, bandejas pós-consumo de poliestireno extrusado. A modelagem empregada, detalhada nos trabalhos de Hui e Hamielec (1972), Machado e Bolzan (1997), Cancelier (2004) e Arioli (2004) leva em consideração as variáveis que podem ter influência no comportamento cinético da reação de polimerização em suspensão via radicais livres operando em um reator em regime de batelada. A partir do conhecimento do mecanismo cinético do sistema reacional tem-se a possibilidade de estabelecer as condições ótimas da reação e, mais especificamente, no caso desse trabalho, aplicar esse modelo para a obtenção de um produto final com a conversão e o peso molecular desejados.

### 2.7.1 A modelagem matemática para a polimerização do estireno via radicais livres

A modelagem matemática de processos é uma ferramenta de grande utilidade, pois permite, através de simulações, estimar o comportamento de determinadas variáveis mediante certas condições, sem que isso implique em custos relacionados aos experimentos e à exposição demasiada dos usuários da planta de processo a reagentes tóxicos.

Um modelo matemático que englobe os principais fenômenos do processo de polimerização e que seja baseado em dados cinéticos consistentes permite que as condições ótimas de operação sejam determinadas, a fim de se obter um polímero com um perfil de conversão que forneça ao material final as propriedades desejadas.

Essa modelagem deve considerar as principais etapas do processo e, se possível, ser validado experimentalmente, pois existem muitas incoerências nos parâmetros cinéticos encontrados na literatura, principalmente em sistemas de polimerização em suspensão e emulsão.

O método estatístico conhecido como Método dos Momentos, quando aplicado na modelagem matemática de um sistema de polimerização, fornece um modelo capaz de prever os pesos moleculares médios e, conseqüentemente, o índice de polidispersão (IP) do polímero produzido.

Para tanto, antes de apresentar o modelo aplicado nesse estudo e as considerações feitas, faz-se necessário mencionar alguns trabalhos disponíveis na literatura acerca de estudos cinéticos em sistemas de polimerização e que fizeram uso da modelagem matemática.

Alvarez *et al.* (1994) desenvolveram um modelo matemático para a polimerização em suspensão do estireno acoplado a um balanço populacional com a finalidade de descrever a evolução do tamanho de partículas e a estabilidade da suspensão. Nesse estudo foram identificados os fenômenos importantes ao

processo e cada um deles foi modelado, a citar: a viscoelasticidade da suspensão, a tensão interfacial, a dissipação de energia mecânica e os mecanismos de quebraamento e coalescência. O modelo aplicado se mostrou adequado na predição da distribuição do tamanho de partículas e na estabilidade da suspensão, entretanto os resultados referentes à distribuição de peso molecular e ao índice de polidispersão não foram apresentados.

Kim e Choi (1988) avaliaram o comportamento de um reator agitado, operando em regime contínuo, na polimerização em suspensão do estireno utilizando iniciadores bifuncionais. Os resultados foram comparados com polimerizações onde iniciadores monofuncionais foram empregados, mostrando que a utilização de iniciadores bifuncionais resulta em polímeros com maior peso molecular e maior conversão do que para o emprego de monofuncionais. No ano seguinte, Kim e Choi (1989) avaliaram o emprego da modelagem na polimerização em massa do estireno via radicais livres, utilizando iniciadores bifuncionais assimétricos, comprovando que a presença de múltiplos grupos peróxidos com diferentes temperaturas de degradação térmica tende à formação de polímeros com peso molecular mais elevado do que quando iniciadores monofuncionais são aplicados.

Em trabalho publicado por Kalfas e Ray (1993), os autores afirmam não haver necessidade de alteração das constantes dos parâmetros cinéticos, para o mesmo monômero ou mistura de monômeros, na modelagem e simulação da polimerização via radicais livres para diferentes processos (massa, suspensão, etc.). O estabelecimento de parâmetros físicos de cada processo, assim como o detalhamento de todas as suas etapas elementares, pode levar à construção de um modelo único dos mecanismos cinéticos na polimerização via radicais livres. Tal modelo foi estendido para considerar a polimerização em suspensão de monômeros parcialmente solúveis em água. Os resultados mostraram boa concordância quando comparados com dados experimentais obtidos por Kalfas *et al.* (1993).

Machado (1996) desenvolveu e validou experimentalmente um modelo matemático com a finalidade de definir previamente a qualidade do produto final de uma reação de polimerização operando em regime de batelada. Para a validação do

modelo utilizou o processo de polimerização em suspensão do estireno. Aplicou, então, o modelo desenvolvido na otimização e controle do processo, para a determinação das condições ótimas de operação do reator. Os experimentos conduzidos apresentaram concordância com as condições pré-definidas, mostrando-se bastante próximos dessas.

Arioli (2004) aplicou o modelo desenvolvido por Machado (1996) no estudo da utilização de diferentes iniciadores monofuncionais e, também, de bifuncionais na polimerização via radicais livres do estireno. O modelo foi validado experimentalmente, mostrando resultados bastante satisfatórios.

O mecanismo cinético da polimerização via radicais livres é representado por três etapas mais importantes, conforme tratado no item 2.6.2 deste capítulo. Para o presente estudo, considera-se que o meio contínuo utilizado consiste de água desmineralizada e que a reação é conduzida em um reator encamisado, operando em regime de batelada. Para melhor apresentação e entendimento das equações, que nada mais são do que o balanço de massa para cada espécie envolvida na reação, os mecanismos cinéticos de cada etapa da polimerização estão esquematizados nas Equações (2.16 a 2.22).



Terminação por

desproporcionamento:



Onde,

I: molécula de iniciador, normalmente um peróxido ou azo-composto;

R·: radical ativo;

M: molécula de monômero;

$P_1, P_n, P_{n+1}, P_m$ : cadeias poliméricas ativas com 1,  $n$ ,  $n+1$  e  $m$  unidades de repetição, respectivamente;

$D_n, D_m, D_{n+m}$ : cadeias poliméricas inativas de tamanho  $n$ ,  $m$  e  $n+m$ , respectivamente;

$k_d, k_{iq}, k_{it}, k_p, k_{tm}, k_{tc}, k_{td}$ : constantes cinéticas das respectivas reações.

No presente estudo, assume-se a hipótese de que a cinética da polimerização em suspensão se assemelha à da polimerização em massa. Ou seja, cada gota se comporta como um mini-reator em massa, sendo que o comportamento global do sistema é o somatório do comportamento dessas gotas.

Dentre as maneiras existentes de se iniciar a reação de polimerização do estireno, a utilização de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azocompostos é a mais usual. Sob condições energéticas brandas esses compostos liberam radicais livres altamente reativos. No modelo matemático, faz-se a consideração de que somente  $2fR$  radicais do iniciador participam, efetivamente, na formação das cadeias poliméricas, sendo que  $0 < f < 1$ .

As reações de transferência de cadeia para o monômero e para o solvente, limitam o peso molecular médio do polímero formado, pois o crescimento do polímero acima de certos limites se torna bastante improvável (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983). No caso da polimerização em suspensão, não há a presença de solvente para o monômero, não havendo, portanto, essa etapa na cinética da reação.

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

- a) a mistura é perfeita;
- b) ausência de gradientes de temperatura;
- c) todas as reações são elementares e irreversíveis;
- d) a iniciação térmica é desprezível para reações que ocorrem abaixo de 100°C. Neste caso, essa etapa será desprezada, pois as reações são conduzidas a 90°C.
- e) as constantes cinéticas são independentes do tamanho das cadeias;
- f) as densidades são dependentes da temperatura;
- g) a terminação por desproporcionamento foi desconsiderada, pois no caso do estireno a terminação por combinação é predominante;
- h) assume-se a existência de um estado quasi-estacionário (QSSA), ou seja, um aumento inicial da concentração de radicais é observado. Porém, essa concentração atinge um valor constante quase que instantaneamente, fazendo com que a sua taxa de variação seja nula após esse instante inicial;
- i) ausência de reações paralelas no sistema. Considera-se, portanto, somente as reações que ocorrem entre iniciador e monômero, monômero com radicais ativos e dos radicais ativos entre si.

Durante a reação há uma contração do volume reacional com conseqüente aumento da densidade da mistura. Esta variação pode ser expressa de acordo com a Equação (2.23).

$$V = V_o(1 + \varepsilon x) \quad (2.23)$$

Onde,

V: volume da fase orgânica num instante qualquer;

V<sub>o</sub>: volume inicial da fase orgânica, quando a conversão é zero (x = 0).

O fator de contração associado,  $\varepsilon$ , é dado pela Equação (2.24).

$$\varepsilon = \frac{\rho_m(\bar{T}) - \rho_p(\bar{T})}{\rho_p(\bar{T})} \quad (2.24)$$

Onde,

$\rho_m(\bar{T})$ : densidade do monômero;

$\rho_p(\bar{T})$ : densidade do polímero.

A conversão do monômero é definida conforme a Equação (2.25).

$$x = \frac{[M_o]V_o - [M]V}{[M_o]V_o} \quad (2.25)$$

Onde,

[M<sub>o</sub>]: concentração de monômero inicialmente alimentada ao reator;

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

De posse dessas expressões, a variação do volume pode ser obtida derivando a Equação (2.23) e relacionando-a com a conversão do monômero, pela substituição na Equação (2.25), conforme a Equação (2.26).

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} = \frac{-\varepsilon}{[M_0] + \varepsilon[M]} \frac{d[M]}{dt} \quad (2.26)$$

A partir das hipóteses assumidas e das equações apresentadas, faz-se o balanço de massa para cada componente nas etapas da reação, de acordo com a Equação (2.27).

$$\text{Entra} - \text{Sai} + \text{Gerado} - \text{Consumido} = \text{Acúmulo} \quad (2.27)$$

Dessa forma, para o iniciador tem-se a Equação (2.28):

$$\frac{1}{V} \frac{d([I]V)}{dt} = -k_d[I] \quad (2.28)$$

Para os radicais tem-se a Equação (2.29).

$$\frac{1}{V} \frac{d([R]V)}{dt} = -k_{iq}[R][M] + 2fk_d[I] \quad (2.29)$$

Para o monômero obtém-se a Equação (2.30).

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = -k_{iq}[R][M] - k_p[M][P] - k_{tm}[M][P] \quad (2.30)$$

As expressões para os polímeros ativos são dadas pelas Equações (2.31 e 2.32).

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_1]V)}{dt} = k_{iq}[R][M] - k_p[M][P_1] - k_{tm}[M]([P_1] - [P]) - (k_{tc} + k_{td})[P_1][P] \quad (2.31)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_n]V)}{dt} = k_p[M]([P_{n-1}] - [P_n]) - k_{tm}[M][P_n] - (k_{tc} + k_{td})[P_n][P] \quad (2.32)$$

Já para o polímero inativo tem-se a Equação (2.33).

$$\frac{1}{V} \frac{d([D_n]V)}{dt} = k_f [M]P_n + k_{td} [P_n][P] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}] \quad (2.33)$$

sendo  $n \geq 2$ . Para simplificar a notação, define-se a Equação (2.34).

$$[P] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (2.34)$$

Pela hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) para a decomposição dos radicais do iniciador, da equação (2.29) obtém-se a Equação (2.35).

$$\frac{1}{V} \frac{d([R]V)}{dt} = -k_{iq} [R][M] + 2fk_d [I] = 0 \quad (2.35)$$

Ou seja, Equação (2.36):

$$k_{iq} [R][M] = 2fk_d [I] \quad (2.36)$$

Através das Equações (2.23) e (2.25) chega-se à relação para a concentração de monômero, dada pela Equação (2.37):

$$[M] = \frac{[M_o](1-x)}{(1+\epsilon x)} \quad (2.37)$$

Substituindo-se as equações (2.23), (2.36) e (2.37) nas Equações (2.28) a (2.33), as expressões do balanço de massa resultam nas Equações (2.38 a 2.42), para  $n \geq 2$ .

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d [I] - \frac{\epsilon [I]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.38)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1+\epsilon x}{[M_o]} [2fk_d [I] + (k_p + k_{tm}) [M][P]] \quad (2.39)$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = 2fk_d[I] - (k_p + k_{tm})[M][P_1] + k_{tm}[M][P] - k_{tc}[P_1][P] - \frac{\varepsilon[P_1]}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.40)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_p[M]([P_{n-1}] - [P_n]) - k_{tm}[P_n][M] - k_{tc}[P_n][P] - \frac{\varepsilon[P_n]}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.41)$$

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_{tm}[M][P_n] + \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}] - \frac{\varepsilon[D_n]}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.42)$$

Pela consideração feita de que as reações de terminação das cadeias de poliestireno ocorrem principalmente por combinação, a contribuição da terminação por desproporcionamento foi desprezada nas equações acima.

As Equações (2.24) e (2.37) a (2.42) precisam ser resolvidas para que se consiga descrever o sistema reacional. Entretanto, as Equações (2.41) e (2.42) representam um número infinito de equações diferenciais, pois  $n$  pode variar de 2 a infinito. A solução numérica desse sistema se torna impraticável nessas condições. Portanto, para reduzir a ordem desse modelo matemático, faz-se uso do Método dos Momentos, aplicando-o nas distribuições dos polímeros ativos e inativos. A descrição detalhada da aplicação do método dos momentos a sistemas poliméricos encontra-se nos trabalhos de Biesenberger e Sebastian (1983), Ray (1972) e Machado (1996).

O  $k$ -ésimo momento dos polímeros ativos e inativos podem ser definidos conforme as Equações (2.43 e 2.44), respectivamente.

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n] \quad (2.43)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (2.44)$$

Onde,

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

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

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

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

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

Pela aplicação das expressões (2.43) e (2.44) nas Equações (2.40 a 2.42), chega-se às Equações (2.45 a 2.50) para os principais momentos das distribuições dos polímeros ativos e inativos.

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d[I] - k_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon\lambda_0}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.45)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M]\lambda_0 + k_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_1) - k_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.46)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_2) - k_{tc}\lambda_0\lambda_2 - \frac{\varepsilon\lambda_2}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.47)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_0 + \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon\mu_0}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.48)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_1 + k_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\varepsilon\mu_1}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.49)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) - \frac{\varepsilon\mu_2}{1+\varepsilon X} \frac{dx}{dt} \quad (2.50)$$

As propriedades físicas e mecânicas do polímero, importantes na definição da aplicação final deste, estão relacionadas aos pesos moleculares médios, numérico ( $\mu_n$ ) e ponderal ( $\mu_w$ ). E estes estão relacionados aos momentos das distribuições do polímero, conforme as Equações (2.51 e 2.52).

$$\mu_n = PM \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_o + \lambda_o} \quad (2.51)$$

$$\mu_w = PM \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (2.52)$$

Onde PM é o peso molecular do monômero.

O índice de polidispersão relaciona os pesos moleculares médios, numérico e ponderal, fornecendo o grau de uniformidade do polímero, segundo a expressão (2.53).

$$IP = \frac{\mu_w}{\mu_n} \quad (2.53)$$

O efeito gel em reações de polimerização do estireno pode ser descrito pela expressão apresentada por Hui e Hamielec (1972), explicitada nas Equações (2.7 a 2.10).

Em alguns sistemas poliméricos, a concentração de iniciador pode ser considerada constante, ou seja, quando sua concentração inicial é bem maior que a quantidade a ser consumida, ou quando o iniciador e o monômero são consumidos a mesma taxa,  $f$  pode ser assumido constante ao longo da reação. Isso quer dizer que em qualquer instante da reação uma fração constante de radicais de iniciador dá início a uma nova cadeia polimérica. Entretanto, uma relação entre a eficiência ( $f$ ) do iniciador num instante  $t$  e a inicial foi deduzida por Biesenberger e Sebastian (1983), segundo a Equação (2.54). Essa relação foi adotada no presente estudo.

$$f = \frac{f_o^2 \left( \frac{[M]}{[M_o]} \right)^2}{2(1-f_o) \frac{[I]}{[I_o]}} \left[ \left( 1 + \frac{4(1-f_o) \frac{[I]}{[I_o]}}{f_o^2 \left( \frac{[M]}{[M_o]} \right)^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (2.54)$$

Ou, em termos de conversão, pela Equação (2.55):

$$f = \frac{f_0^2 \left( \frac{1-x}{1-\varepsilon x} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[ \left( 1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left( \frac{1-x}{1-\varepsilon x} \right)^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (2.55)$$

Onde,

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

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

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

$x$ : conversão; e

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

Para as simulações das reações de polimerização em suspensão do estireno foi utilizado o software Microsoft Developer Studio (1994-1995) que aplica Fortran Power Station 4.0.

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

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

Este capítulo encontra-se dividido em quatro sessões, a fim de facilitar a compreensão dos experimentos conduzidos. Na primeira parte, abordam-se os reagentes e materiais utilizados; na segunda sessão, o tratamento dado ao material reciclável; na terceira, as unidades experimentais, nas quais o trabalho foi desenvolvido e, por fim, a quarta parte trata das técnicas de análise conduzidas no produto obtido.

#### **3.1 REAGENTES**

O estireno utilizado foi fornecido pela Termotécnica Ltda., adquirido da Innova, com um grau de pureza de 99,95%, contendo o inibidor p-terc-butilcatecol na concentração de 15 ppm. Este reagente foi utilizado sem a remoção do inibidor. Os iniciadores empregados na reação foram o peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido de terc-butila (PTB), ambos de grau técnico e fornecidos pela Atofina. A poli(pirrolidona vinílica), PVP K-90, de grau técnico, com peso molecular médio ponderal de 360.000 g/gmol foi utilizada como agente estabilizante, fornecida pela Sul Polímeros. Como meio contínuo utilizou-se água destilada, com pH neutro e condutividade média de 12,6  $\mu$ S. Nitrogênio gasoso, fornecido pela AGA, foi utilizado com a finalidade de garantir uma atmosfera inerte à reação de polimerização, empregado em todas as unidades experimentais utilizadas nesse trabalho. Vale ressaltar que todos os reagentes mencionados foram usados como recebido.

### 3.2 MATERIAL PÓS-CONSUMO

O material reciclável utilizado foi o poliestireno extrusado, XPS, obtido na forma de bandejas de alimentos pós-consumo, oriundo da coleta de resíduos de Florianópolis, SC.

As bandejas foram fragmentadas em um moedor de martelos, marca TRF, com motor de 25cv e 1700rpm para facilitar o processo de reciclagem. Com a finalidade de retirar o excesso de sujidades do material, procedeu-se a lavagem deste com detergente comercial, enxágüe com água abundante, sendo posteriormente disposto em estufa com circulação de ar a 50°C por 48h para secagem.

Na Tabela 3.1 encontra-se as quantidades utilizadas dos reagentes para as unidades experimentais do estudo realizado. Cabe ressaltar que, para cada percentual de XPS utilizado, as quantidades de monômero, iniciadores e PVP precisam ser ajustadas. Dessa forma, a proporção entre os reagentes é mantida.

**Tabela 3.1 – Formulações aplicadas no estudo.**

<i>Reagentes</i> <sup>a</sup>	<i>Quantidade utilizada (g)</i>
Estireno	X
XPS <sup>b</sup>	0%, 1%, 2,5%, 5%, 10%
Água destilada	490,0
PVP	1,0 g/L e 3,0 g/L
BPO <sup>b</sup>	$3,55 \times 10^{-3} * X$
PTB <sup>b</sup>	$1,33 \times 10^{-3} * X$

<sup>a</sup> Para a unidade experimental A não foi utilizado água destilada e nem o percentual de 1% de XPS;

<sup>b</sup> Em relação à massa de estireno.

### 3.3 UNIDADES DE POLIMERIZAÇÃO

Nesse trabalho adotaram-se três unidades experimentais, A, B e C, as quais foram utilizadas para a condução dos experimentos de reciclagem de poliestireno extrusado (XPS). Estas se encontram no Laboratório de Controle de Processos - LCP, no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 3.3.1 Unidade Experimental A

Nesta unidade experimental foram conduzidas reações de polimerização em massa do estireno, tendo como finalidade avaliar a influência da adição de poliestireno extrusado (XPS) na cinética da reação de polimerização e, também, consumir o resíduo de estireno que pudesse estar presente, através da condução da reação a temperaturas superiores a 90°C, para posterior quantificação do teor de estireno residual no produto.

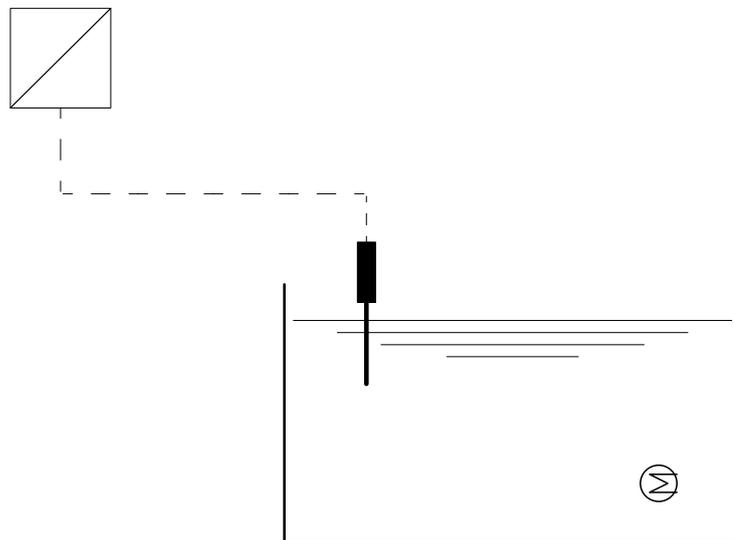
Conforme tratado no Capítulo 2, item 2.6.2, a cinética da reação de polimerização em suspensão assemelha-se à da polimerização em massa e, portanto, baseado nessa afirmação e com o intuito de facilitar a execução do experimento, esses ensaios foram realizados na determinação das curvas cinéticas de polimerização.

A unidade experimental A consiste de um banho termostático construído no próprio laboratório, o qual possui uma resistência elétrica para promover o aquecimento do fluido de transferência de calor, neste caso, óleo de soja comercial, adquirido em mercado local. Também possui um termopar tipo J acoplado a um controlador de temperatura, da marca Inova, modelo INV-06, fornecendo a medida com uma precisão de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Foram utilizados tubos de ensaio de vidro com tampas de borracha como unidades reacionais. Cada tubo continha 3mL da solução, composta por estireno e iniciadores, sendo estes os mesmos mencionados no item

3.1 deste capítulo. Os tubos de ensaio, já contendo a solução, tiveram a sua atmosfera inertizada com Nitrogênio gasoso a fim de retirar o oxigênio presente, inibidor da reação de polimerização, da mesma fonte mencionada no item 3.1. Avaliaram-se as seguintes concentrações de XPS na reação: 0%, 2,5%, 5% e 10%, substituindo-se parte do monômero por este material.

Cada experimento teve duração de 9 horas, sendo que a temperatura foi mantida em 90°C por 6 horas, para a condução normal da reação, e a 120°C por adicionais 3 horas, para consumo do monômero residual.

Em intervalos de tempo pré-determinados os tubos de ensaio foram retirados do banho termostático, sendo imediatamente submetidos à baixa temperatura (aproximadamente 1 °C, em congelador doméstico), para cessar a reação. Com as amostras retiradas foram realizadas as análises gravimétricas para a construção das curvas cinéticas. A Figura 3.1 mostra o esquema da unidade experimental A.



**Figura 3.1 – Unidade Experimental A.**

### 3.3.2 Unidade Experimental B

Esta unidade foi utilizada para a condução de grande parte das reações de polimerização em suspensão do estireno realizadas neste estudo. Consiste de um reator de vidro de borossilicato com volume total de 01 (um) litro (FGG Equipamentos Científicos) encamisado, tipo batelada, com ausência de chicanas internas e dotado de sistema de agitação.

A tampa deste reator possui entradas para as conexões necessárias ao experimento, como a haste do agitador, o condensador, um termopar tipo J, um capilar de vidro por onde é injetado nitrogênio no meio e, também, para a carga dos reagentes e amostragem do produto durante o experimento.

A agitação é realizada por um impelidor tipo hélice tripla acoplado a um tacômetro digital da marca TakoTron, modelo TD2004-C, com sensor ótico, e controlada por um inversor de frequência da marca  $\mu$ line-WEG, conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv da marca Eberle, com faixa de agitação podendo variar de 0 a 4000 rpm e precisão de +/- 5 rpm. A distância entre o impelidor do agitador e o fundo e a lateral do reator é de 20 mm e sua haste possui inclinação de 20° em relação à vertical. Esta inclinação descentraliza o impelidor do agitador, minimizando o efeito de vórtice que é gerado pela ausência de chicanas no reator e aumentando a turbulência no meio reacional, necessária à manutenção da dispersão na fase de polimerização em suspensão.

A temperatura do meio reacional é controlada pelo banho termostático, o qual é conectado através de mangueiras à entrada e à saída da camisa do reator. Um termopar tipo J, da marca Ecil, com referência eletrônica, conectado a um amplificador de sinal e a um conversor com indicador digital exibe a temperatura em graus Celsius.

Nitrogênio gasoso é alimentado por um dos bocais do reator e controlado através de uma válvula manual. A fim de evitar o arraste de vapores do monômero

pela injeção de nitrogênio no meio reacional, utiliza-se um condensador conectado a um dos bocais de alimentação do reator.

A Figura 3.2 e a Figura 3.3 representam a unidade experimental B.

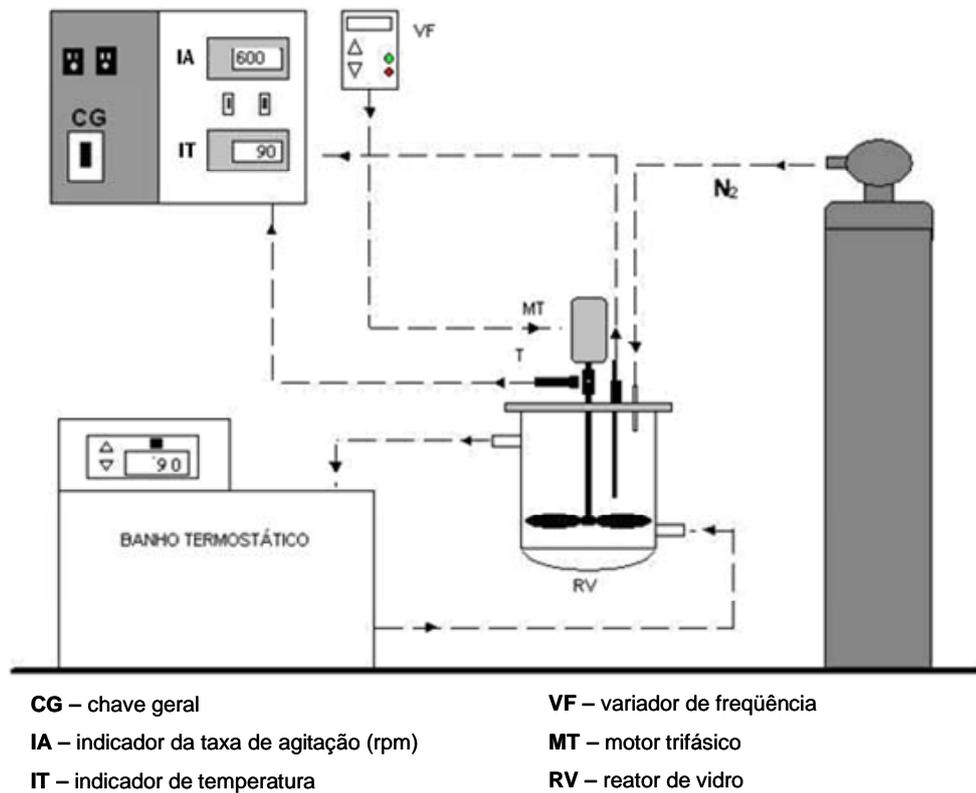
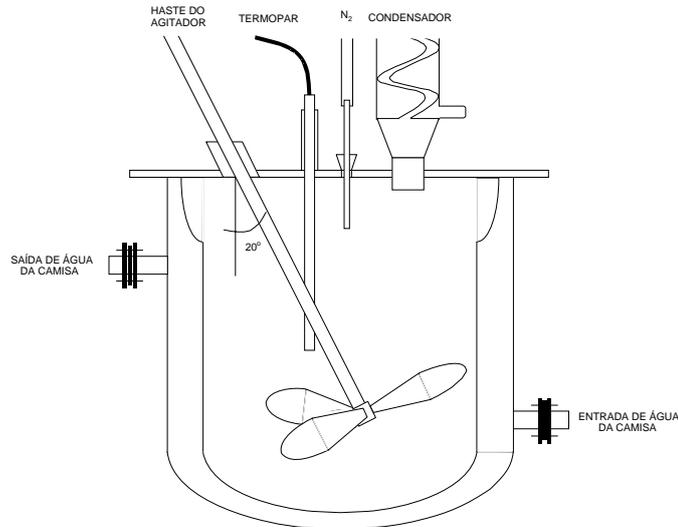


Figura 3.2 – Esquema da unidade experimental B.



**Figura 3.3 – Detalhes da inclinação da haste na unidade experimental B.**

### 3.3.3 Unidade Experimental C

A unidade experimental C foi utilizada com o objetivo de validar o processo de reciclagem conduzido na unidade experimental B, pelo aumento da escala de produção e, com isso, obter condições operacionais mais próximas das aplicadas na indústria. Essa unidade possibilita ao operador um melhor controle do processo, visto que o mesmo é realizado através de um sistema remoto de aquisição de dados, o qual monitora e controla a temperatura e a frequência de agitação. O controle do sistema é realizado através de um microcomputador com processador Pentium(r) Pro Processor 200 MHz e sistema operacional Windows 98, uma placa de aquisição de dados AD/DA, marca Data Translation, modelo DT2812, e *software* para processamento em tempo real desenvolvido no próprio Laboratório de Controle de Processos.

O sistema reacional conta com um reator construído em aço inoxidável AISI 316L, com capacidade de 5L. O sistema de aquecimento e resfriamento é realizado através de um trocador de calor a placas, modelo M3-FM, marca Alfa Laval, com fluido circulando na camisa do reator, esta construída em aço inoxidável AISI 304. O vapor para aquecimento do sistema é fornecido por uma caldeira a gás com

capacidade de 300 kg/h de vapor a 8 kgf/cm<sup>2</sup> e alimentado na linha a 4 kgf/cm<sup>2</sup>. O resfriamento de água é realizado a temperatura ambiente, através da rede hidráulica instalada.

O sistema de agitação da unidade conta com uma haste em que na parte superior localizam-se duas pás chatas, que formam um ângulo de 20° em relação à horizontal, e na base três pás tipo hélice. O sistema é acionado por um inversor de frequência, marca SIEMENS, modelo Microline, com transmissão/recepção de dados em linha, de 1 a 5 V, 4 a 20 mA ou digital, acoplado a um motor Eberle, trifásico, 220 V, com potência de 1/3 cv, com velocidade de rotação variável.

O experimento seguiu os mesmos procedimentos adotados na unidade experimental B, salvo o tempo e as temperaturas utilizadas. Foram aplicadas duas temperaturas, 90°C para a condução da reação de polimerização do estireno, durante as mesmas 6h utilizadas na unidade experimental B e 120°C durante 3h, com a finalidade de esgotar o monômero de estireno residual. A Figura 3.4 mostra o sistema utilizado nesta unidade. O cilindro de pentano existente no sistema não foi utilizado durante os experimentos nesta unidade.

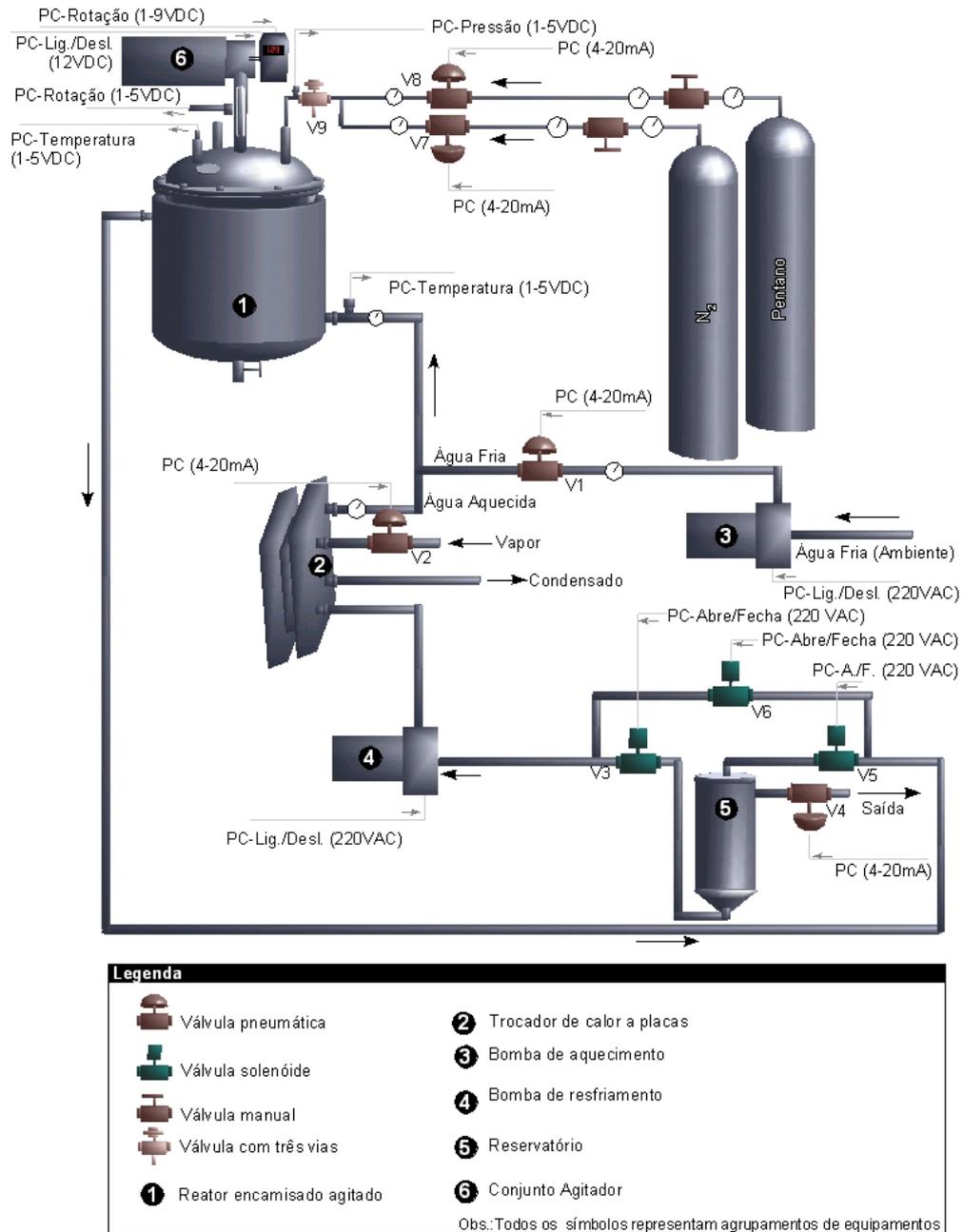


Figura 3.4 – Esquema da unidade experimental C.

A Figura 3.5 detalha o reator, no qual as reações foram conduzidas.

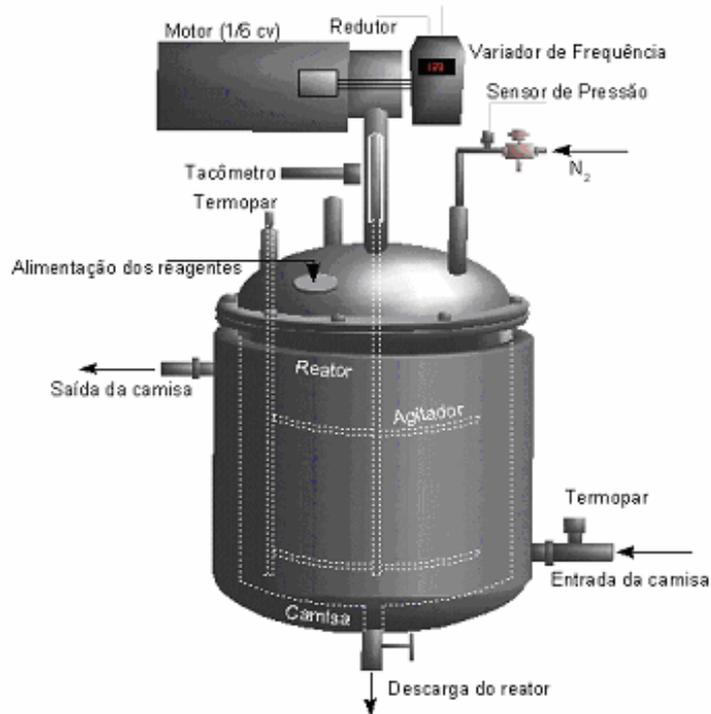


Figura 3.5 – Detalhe do reator da unidade experimental C.

### 3.4 MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS – X

A determinação e quantificação dos compostos presentes nas amostras de XPS foi realizada através da técnica da microanálise por energia dispersiva de raios X. Para a condução desta análise utilizou-se uma microsonda, marca EDAX, modelo NEW XL-30, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL-30. O aparato experimental encontra-se localizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Devido à natureza não condutora do poliestireno, as partículas são metalizadas para a realização da análise.

Através da identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com

até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Consiste em uma técnica não destrutiva, sendo possível determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra (CANCELIER, 2004).

### 3.5 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

As análises gravimétricas foram realizadas nos produtos das reações conduzidas na unidade experimental A para a construção das curvas cinéticas de reação.

Para a realização das análises dissolveu-se, previamente, 1,5g do produto de cada etapa da reação em uma solução composta por 10mL de Tolueno p.a., marca Nuclear, acrescida de 0,01g do inibidor *p*-benzoquinona 99+%, Sigma Chemical Co. Utilizaram-se placas de Petri de vidro (diâmetro interno de 9,5cm) para a disposição das amostras. Estas, já dissolvidas nas placas, foram dispostas em estufa a vácuo da marca Marconi, modelo MA 030, onde permaneceram à 100°C durante 10 horas, sob vácuo de – 400mmHg. As amostras foram, então, resfriadas à temperatura ambiente (aproximadamente, 25°C) e pesadas, sem e com as amostras, antes e depois do tratamento, em balança analítica, marca BEL Engineering, com precisão de 0,001g. O resultado da conversão final de monômero se dá por diferença entre os valores iniciais e finais desta análise.

### 3.6 AVALIAÇÃO DO PESO MOLECULAR POR VISCOSIMETRIA

Na avaliação do peso molecular dos produtos obtidos fez-se uso do método viscosimétrico. Nesta técnica avalia-se o peso molecular médio do polímero, utilizando-se da viscosidade que pode ser empiricamente relacionada com o peso molecular da solução polimérica. A possibilidade de fazer uso da viscosidade de soluções poliméricas para a determinação do peso molecular tem sido reconhecida

desde os primeiros trabalhos de Staudinger, na década de 1930 (BILLMEYER, 1984).

As medidas de viscosidade das soluções são feitas pela determinação do tempo requerido para que certa quantidade da solução polimérica escoe através de um tubo capilar e a comparação deste valor com o tempo de escoamento de uma mesma quantidade do solvente puro. Dos valores de tempo de escoamento da solução, do solvente puro e da concentração da solução são derivadas diversas relações que levam à determinação da viscosidade intrínseca. A viscosidade intrínseca é uma quantidade abstrata que informa a viscosidade da solução quando sua concentração tende a zero e é encontrada extrapolando-se a curva de viscosidade reduzida *versus* concentração da solução, *c*. Seu valor é independente da concentração em virtude da extrapolação de *c* a zero, mas é função do solvente utilizado. A Equação de Staudinger, Equação (3.1), relaciona a viscosidade intrínseca com o peso molecular médio ponderal do polímero.

$$[\eta] = K \cdot (PM_w)^a \quad (3.1)$$

Onde,

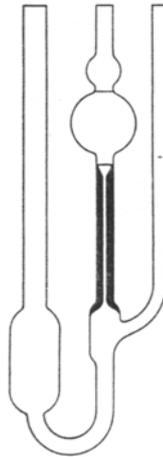
$\eta$ : viscosidade intrínseca;

$PM_w$ : peso molecular médio ponderal.

Os valores de *K* e *a* podem ser encontrados na literatura e BISHOP (1971) traz os valores das constantes para o poliestireno usando tolueno como solvente. Para as condições das análises realizadas os valores  $K = 0,0092$  e  $a = 0,72$  foram utilizados (CANCELIER, 2004).

Para a condução das análises nas amostras produzidas neste estudo, o equipamento utilizado foi um viscosímetro capilar Ubbelohde nº 1 (diâmetro do capilar de 0,58 mm), esquematizado na Figura 3.6. As medidas foram realizadas com o viscosímetro imerso em um banho termostático, com temperatura controlada em  $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . O procedimento de análise utilizado encontra-se descrito por Bishop

(1971) e Billmeyer (1984). O tempo de escoamento, tanto do solvente quanto da solução, foi considerado como sendo a média dos tempos de três medidas consecutivas.



**Figura 3.6 – Viscosímetro Ubbelohde.**

### **3.7 ANÁLISE DE MONÔMERO DE ESTIRENO RESIDUAL**

A determinação de monômero de estireno residual se faz necessária para o cumprimento da legislação específica da área, de acordo com diretrizes do Ministério da Saúde através da Resolução nº105 – Regulamento Técnico: Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos, de 19 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), publicada no Diário Oficial da União (DOU) de 20/05/1999. A técnica encontra-se descrita na Norma NBR11934 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, a qual prescreve o método para a determinação da porcentagem de monômero de estireno residual em poliestireno ou em polímeros à base de estireno.

Consiste em um método de separação em que componentes gasosos ou vaporizados são injetados numa coluna composta de uma fase estacionária, líquida ou sólida, e uma fase móvel gasosa. A amostra, após a injeção, é arrastada através da coluna pela fase móvel e o tempo necessário para atravessar a coluna depende da afinidade dos componentes da amostra com as fases estacionária e móvel. Como

substâncias diferentes apresentam afinidades distintas, os tempos em que estarão retidos na coluna não serão os mesmos. O tempo de retenção pode, então, ser utilizado para a identificação de diversos compostos. Os componentes podem ser detectados por uma série de técnicas, assim que emergem sucessivamente da coluna cromatográfica. Do sinal do detector são coletadas informações acerca do número, natureza e quantidades dos componentes presentes. Na análise de polímeros, a cromatografia gasosa tem sido usada na determinação de componentes gasosos dentro de estruturas poliméricas, tais como resíduos de monômeros (notavelmente estireno, acrilonitrila, cloreto de vinila), substâncias vaporizadas de aditivos (GONÇALVES, 2003).

Na determinação da quantidade de monômero residual foi utilizado um cromatógrafo a gás CG 37, dotado de um controlador de pressão de gás e de um injetor para coluna empacotada. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no Laboratório Natrium Química, localizado em Joinville, SC.

### **3.8 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS**

A análise granulométrica de um polímero fornece dados sobre os diâmetros médios e distribuição de tamanho das partículas, DTP. Estes dados são considerados importantes numa polimerização em suspensão, determinando a aplicação final do material produzido. Como o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos (50 – 2000  $\mu\text{m}$ ), estas devem ser classificadas em frações com dimensões específicas, conforme sua aplicação final (GONÇALVES, 2003). O tamanho da partícula e sua distribuição são afetados, basicamente, por fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio de suspensão (MACHADO, 2000). Para o poliestireno expansível, por exemplo, partículas com diâmetros abaixo de 400  $\mu\text{m}$  não possuem aplicação direta, necessitando de reprocessamento para que possam ser utilizadas (MASCIOLO, 2001).

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

O diâmetro linear médio ( $d_{10}$ ) é o somatório do produto do número de partículas com diâmetro  $D_i$  pelo valor deste, dividido pelo número de partículas total, de acordo com a Equação (3.2).

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot D_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (3.2)$$

Onde,

$n$  = número de frações;

$N_i$  = número de partículas com diâmetro  $D_i$ .

O número de partículas pode ser expresso de acordo com a Equação (3.3).

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \frac{M \cdot \Delta\varphi_i}{\rho_i \cdot b_i \cdot \overline{D}_i^3} \quad (3.3)$$

Onde,

$M$  = massa total da amostra;

$b$  = parâmetro dependente da partícula e que relaciona o diâmetro com o volume;

$\overline{D}_i$  = média dos diâmetros entre a peneira de retidos e a imediatamente superior da série;

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

$\rho$  = densidade do polímero.

Substituindo-se (3.3) em (3.2) tem-se a Equação (3.4):

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{M}{b \cdot \rho} \cdot \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^3} \cdot D_i}{\frac{M}{b \cdot \rho} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^3}} \quad (3.4)$$

Essa expressão, em termos da fração mássica, resulta na Equação (3.5).

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^3}} \quad (3.5)$$

A média superficial dos diâmetros ( $d_{32}$ ) é um método estatístico baseado na superfície da partícula, também conhecido como diâmetro médio de Sauter, sendo bastante utilizada no caso das partículas obtidas a partir da polimerização em suspensão. Essa medida é proporcional à razão entre o volume total e a superfície da mistura, sendo definida pela Equação (3.6).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (3.6)$$

Onde,

$S_i$  é a área da partícula  $i$ , definida pela Equação (3.7):

$$S_i = \sum_{i=1}^n N_i \cdot a \cdot D_i^2 \quad (3.7)$$

Expressando  $d_{32}$  em termos de fração mássica retida em cada peneira, obtém-se a Equação (3.8).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta\varphi_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{D}_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{D}_i}} \quad (3.8)$$

A média volumétrica dos diâmetros ( $d_{43}$ ) se baseia no volume da partícula. A definição deste método é retirada diretamente da Análise Granulométrica Diferencial, AGD, de acordo com a Equação (3.9).

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{D}_i \Delta\varphi_i}{\sum_{i=1}^n \Delta\varphi_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{D}_i \Delta\varphi_i}{1} \quad (3.9)$$

A partir da substituição da Equação (3.3) na expressão anterior, tem-se a média volumétrica dos diâmetros em função da distribuição do número de partículas, conforme a Equação (3.10).

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^4}{\sum_{i=1}^n N_i D_i^3} \quad (3.10)$$

Para a determinação da distribuição do tamanho de partícula, DTP, do polímero produzido foi utilizado um conjunto de peneiras da série Tyler, marca Bertel, com doze peças. A série de peneiras utilizada está evidenciada na Tabela 3.2. As frações retidas em cada peneira foram pesadas em balança analítica, marca BEL Engineering, com precisão de 0,001 g. Além da obtenção da curva de distribuição dos diâmetros, foi determinado, também, o valor do diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ).

**Tabela 3.2 – Série de peneiras utilizada nos experimentos.**

<i>Malha Tyler</i>	<i>Abertura (mm)</i>
8	2,362
10	1,651
14	1,168
16	0,991
24	0,701
32	0,495
48	0,295
70	0,212
100	0,147
140	0,106
200	0,074

### 3.9 MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS OBTIDAS

Para a avaliação da morfologia das partículas resultantes do processo de reciclagem de bandejas de poliestireno extrusado (XPS), via polimerização em suspensão, amostras com e sem a adição de material reciclável foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O microscópio eletrônico de varredura (Scanning Electron Microscope, SEM) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra na qual, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem ERE (imagem de elétrons retroespalhados) ou ainda, nessa interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

As análises foram conduzidas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL-30. A fim de expor a matriz polimérica, a preparação das amostras consistiu no resfriamento destas com nitrogênio líquido, para fragilizá-las sendo, posteriormente, fraturadas.

Ainda, devido à natureza não condutora do poliestireno, as partículas foram metalizadas para a condução das análises.

Neste capítulo foram apresentadas as metodologias aplicadas na condução dos experimentos e análises realizadas no estudo. O capítulo seguinte discute os resultados obtidos, bem como a validação do modelo matemático utilizado na predição do comportamento cinético da reação de polimerização em suspensão do estireno com adição de XPS.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos no estudo da reciclagem de bandejas de alimentos produzidas a partir de poliestireno extrusado. Para melhor exposição e discussão dos dados, esse capítulo está dividido em seis partes. Primeiramente, a determinação dos elementos constituintes do material antes do processo de reciclagem. A seguir, uma breve discussão a respeito da influência da adição de XPS na distribuição de tamanho das partículas formadas. Após, a apresentação dos resultados da conversão de estireno ao final da reação de polimerização para o cumprimento da legislação vigente sobre materiais plásticos para contato com alimentos e a aplicação da modelagem matemática para prever o comportamento cinético da reação de polimerização em suspensão conduzida. Por fim, a avaliação da morfologia do poliestireno formado, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### **4.1 DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS CONSTITUINTES EM AMOSTRAS DE XPS**

Bandejas aplicadas no acondicionamento de alimentos, produzidas a partir de poliestireno extrusado (XPS), foram analisadas através de microanálise por energia dispersiva de raios-X para a determinação de seus elementos químicos constituintes.

Por se tratar de uma análise pontual, duas frações de uma mesma bandeja foram analisadas em dois pontos cada. Sendo possível, dessa forma, obter uma estimativa mais adequada da quantidade de cada elemento presente.

O maior objetivo da realização dessa análise foi o de identificar a presença de possíveis aditivos usados na transformação do material e que poderiam interferir na reação de polimerização.

Abaixo, os espectrogramas obtidos em cada análise, sendo que a Figura 4.1 representa uma mesma amostra, medida em dois pontos (1-a e 1-b). O mesmo ocorre na Figura 4.2, correspondendo a dois pontos (2-a e 2-b) da outra amostra analisada. Ressaltando de que as amostras correspondem a uma mesma bandeja de XPS.

Nesses espectrogramas pode-se observar a presença dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e magnésio (Mg). As proporções desses elementos em cada análise e a média correspondente a cada um deles nas amostras estão apresentadas na Tabela 4.1.

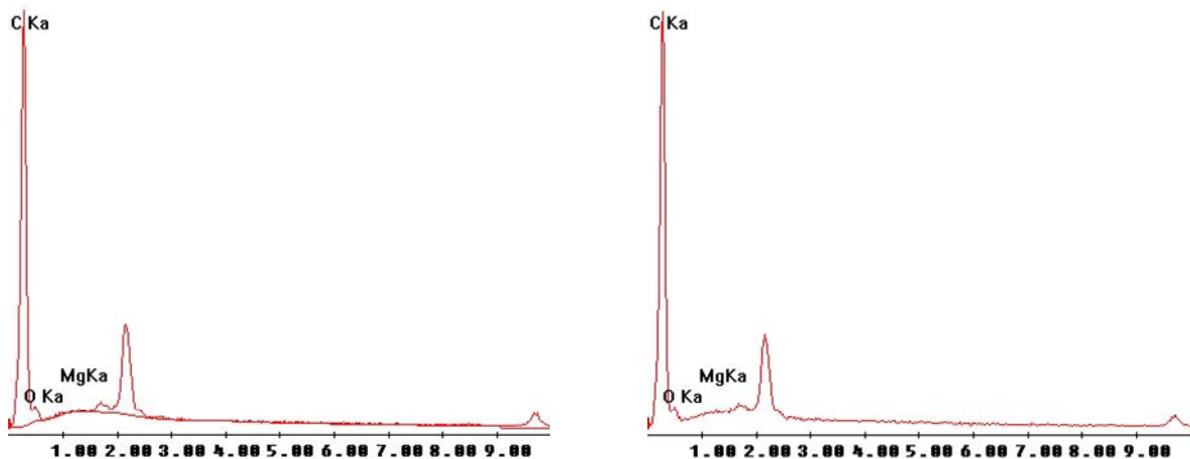


Figura 4.1 – Espectrogramas das amostras de XPS 1-a e 1-b.

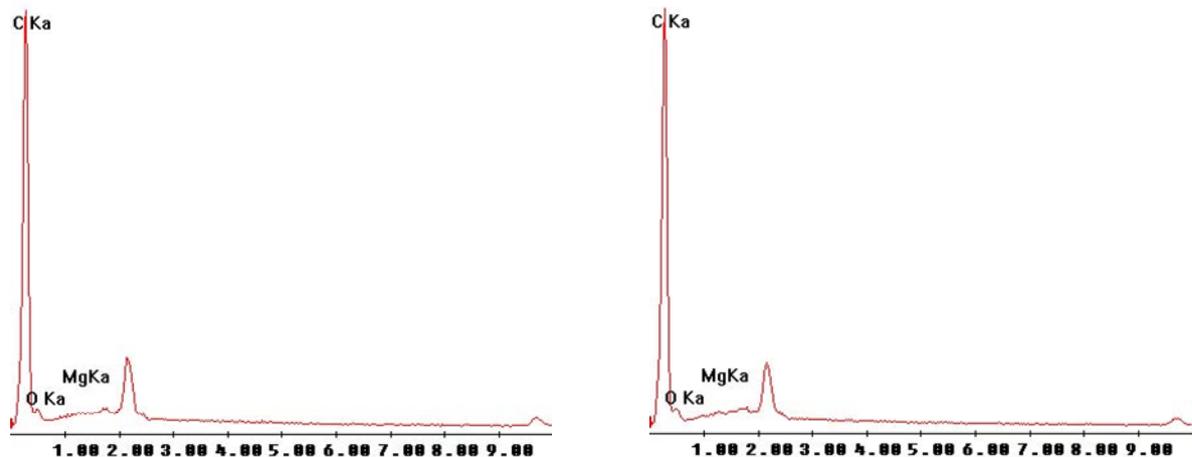


Figura 4.2 – Espectrogramas das amostras de XPS 2-a e 2-b.

Tabela 4.1 – Quantidades dos elementos presentes nas amostras de XPS.

Amostra	Fração mássica (%)			Fração atômica (%)		
	C	O	Mg	C	O	Mg
1-a	86,78	12,94	0,28	89,80	10,06	0,14
1-b	87,32	11,93	0,75	90,35	9,27	0,38
2-a	87,75	11,85	0,40	90,61	9,18	0,20
2-b	86,97	12,97	0,05	89,90	10,07	0,03
<b>Média</b>	<b>87,21</b>	<b>12,42</b>	<b>0,37</b>	<b>90,17</b>	<b>9,65</b>	<b>0,19</b>

O carbono encontrado nos espectrogramas faz parte da estrutura do poliestireno. O oxigênio presente deve-se ao ar no interior das células do polímero. A presença do magnésio pode ser em decorrência do agente lubrificante, estearato de magnésio, muito utilizado na conformação de peças, nesse caso, bandejas. A presença desse metal não deve exercer influência na reação de polimerização em suspensão, tampouco nas propriedades do produto final.

Avaliando-se esses resultados, pode-se verificar que nenhum desses elementos presentes é passível de causar interferência no meio reacional da polimerização em suspensão do estireno. Ou seja, não é esperada a ocorrência de reações químicas paralelas, como a inibição, ao longo do processo, tampouco, alterações nos mecanismos cinéticos em função da presença dos elementos

químicos encontrados. Uma análise do comportamento cinético da reação em questão está apresentada no item 4.4 desse capítulo.

## **4.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA**

A distribuição do tamanho das partículas obtidas numa reação de polimerização em suspensão é um dos importantes parâmetros a serem avaliados, tendo em vista a aplicação final do polímero. A faixa de trabalho de interesse situa-se entre 50 e 2000  $\mu\text{m}$ , dependendo dessa aplicação. Entretanto, diâmetros menores do que 400  $\mu\text{m}$  são considerados rejeitos, de menor valor agregado, sendo, normalmente, indesejáveis do ponto de vista industrial. Ainda, não somente pela agregação de valor, mas pela ocorrência de complicações no processamento há a necessidade de um controle da distribuição do tamanho de partículas, pois diâmetros inferiores a 400  $\mu\text{m}$  podem causar entupimento de peneiras, tubulações e centrífugas. Da mesma forma, diâmetros acima do limite superior dessa faixa são indesejados, por demandarem mais tempo de processamento e, conseqüentemente, maior consumo energético para a conformação de peças (CANCELIER, 2004).

A distribuição de tamanho de partículas adequada deve ser o mais estreita possível, situando-se, dentro da faixa usual, de forma mais pronunciada na região de diâmetro adequado ao produto desejado.

Sabe-se que muitos fatores influenciam o tamanho das partículas e a sua distribuição durante a reação de polimerização. Fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio reacional têm grande participação nessa avaliação (YUAN *et al.*, 1991).

Os fatores geométricos são determinados, na grande maioria das vezes, de acordo com a produtividade desejada. Já os parâmetros operacionais pela cinética

da reação. Os demais fatores importantes são, portanto, tipo e concentração de estabilizante e a agitação do sistema.

Para a avaliação da influência da adição de poliestireno extrusado sobre essa distribuição foram conduzidas reações de polimerização em suspensão do estireno com diferentes percentuais de polímero adicionado à fase orgânica.

O agente de suspensão utilizado, PVP, é um estabilizante polimérico, solúvel em água. Seu mecanismo de atuação se dá pela adsorção na superfície das gotas de monômero dispersas no meio. Atua, portanto, pela estabilização estérica das gotas (APONTE, 1997).

Nestes experimentos, a agitação do meio foi fixada em 600 rpm. Foram utilizadas duas concentrações de estabilizante, PVP K-90, 1,0 g/L e 3,0 g/L, de acordo com a fração mássica de XPS adicionada à reação em substituição ao monômero. As quantidades de iniciadores variaram, também, conforme a quantidade de XPS adicionado, pois estas são determinadas em função da massa de estireno. As demais condições experimentais foram mantidas, sendo que um resumo dos parâmetros reacionais aplicados está apresentado na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 – Condições experimentais para as reações em que se avaliou a distribuição do diâmetro de partículas.**

<i>Reagentes</i>	<i>Quantidade utilizada (g)</i>
Estireno	X
XPS <sup>a</sup>	0%, 1%, 2,5%, 5%, 10%
Água destilada	490,0
PVP	1,0 g/L e 3,0 g/L
BPO <sup>a</sup>	$3,55 \times 10^{-3} * X$
PTB <sup>a</sup>	$1,33 \times 10^{-3} * X$
<i>Parâmetros</i>	<i>Condições experimentais</i>
Agitação (rpm)	600
Temperatura (°C)	90
Tempo (min)	360
<i>Holdup</i> da reação <sup>b</sup>	0,3

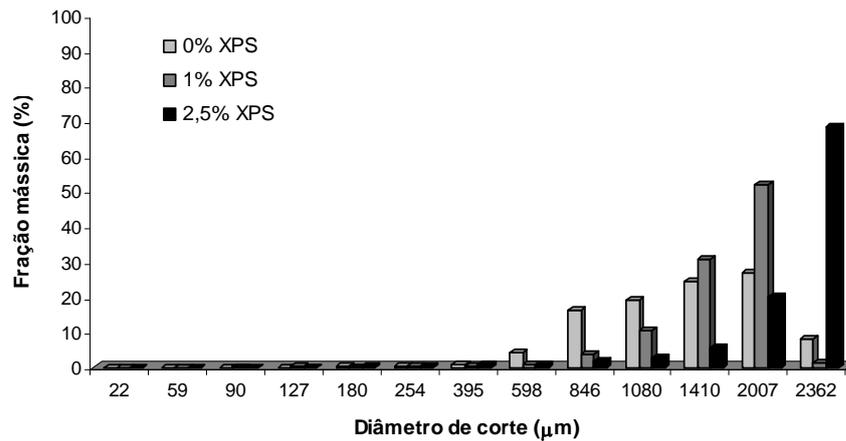
<sup>a</sup> Em relação à massa de estireno.

<sup>b</sup> O *holdup* é a relação entre o volume da fase orgânica e o volume total do meio reacional, composto por estireno e água.

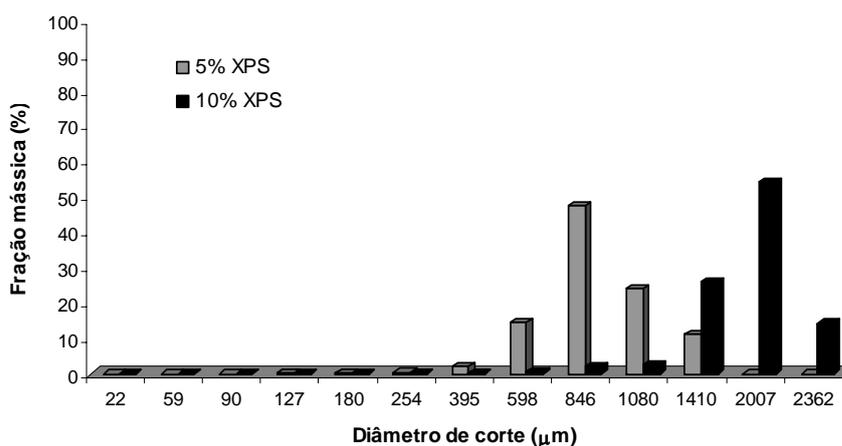
Para os percentuais de XPS de 0%, 1% e 2,5% foi utilizado o agente de suspensão a 1,0 g/L. E, para 5% e 10% de XPS, 3,0 g/L de PVP. Essas diferentes concentrações foram determinadas de forma a não permitir que o sistema reacional se tornasse instável. As condições experimentais utilizadas, tais como tipo e concentração de estabilizante, agitação, etc., para diferentes percentuais de poliestireno reciclado e para a mesma fração da fase dispersa (*holdup*) foram determinadas através de ensaios preliminares que tiveram como base trabalhos disponíveis na literatura. Dessa forma, pôde-se conhecer melhor o sistema reacional proposto e definir as condições experimentais a serem utilizadas. Os experimentos preliminares podem ser consultados no Apêndice I deste documento e têm por objetivo contribuir na condução de trabalhos futuros.

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os histogramas de distribuição de tamanhos das partículas em função da quantidade de poliestireno utilizada, para 1,0 g/L e 3,0 g/L de PVP, respectivamente. Nesses histogramas é possível observar que à medida que a fração de XPS adicionado à reação é aumentada, há um deslocamento do tamanho das partículas para regiões de diâmetros maiores e, também, um menor espalhamento das curvas de distribuição de tamanho. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade da fase orgânica,

levando a uma redução da taxa de quebramento e a um favorecimento da coalescência. Para viscosidades iniciais mais elevadas da fase dispersa, o equilíbrio entre as forças viscosas e de quebramento é atingido mais rapidamente. As diferentes concentrações de PVP utilizadas se devem à necessidade de manutenção da estabilidade do sistema reacional e à obtenção de partículas numa faixa de distribuição de tamanhos com aplicação aos processos de transformação, pois caso as reações utilizando frações inferiores a 5% de XPS fossem conduzidas com PVP a 3,0 g/L, as partículas obtidas teriam diâmetros muito pequenos, invalidando a sua aplicação final. Da mesma forma, ao utilizar PVP a 1,0 g/L para frações de XPS superiores a 2,5%, seriam obtidas partículas com diâmetros acima da faixa de interesse, ou ainda, comprometeria a estabilidade da reação.



**Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de partículas com o acréscimo da fração de XPS (0% a 2,5%), utilizando PVP a 1,0 g/L.**



**Figura 4.4 – Distribuição do tamanho de partículas com o acréscimo da fração de XPS (5% a 10%), utilizando PVP a 3,0 g/L.**

Comportamento semelhante foi verificado por Schlischtig (2003) na avaliação da influência da adição de EPS na distribuição de tamanho de partículas obtidas por polimerização em suspensão do estireno. Nesse estudo, o referido autor utilizou frações de 5% a 15% de EPS em substituição ao monômero.

Cancelier (2004) também observou esse comportamento ao avaliar a incorporação de GPPS na reação de polimerização em suspensão do estireno, em percentuais variando de 0% a 20%. No estudo, o autor verificou o acréscimo da viscosidade da fase dispersa à medida que o percentual de GPPS na reação aumentou e, conseqüentemente, o tamanho maior das partículas formadas.

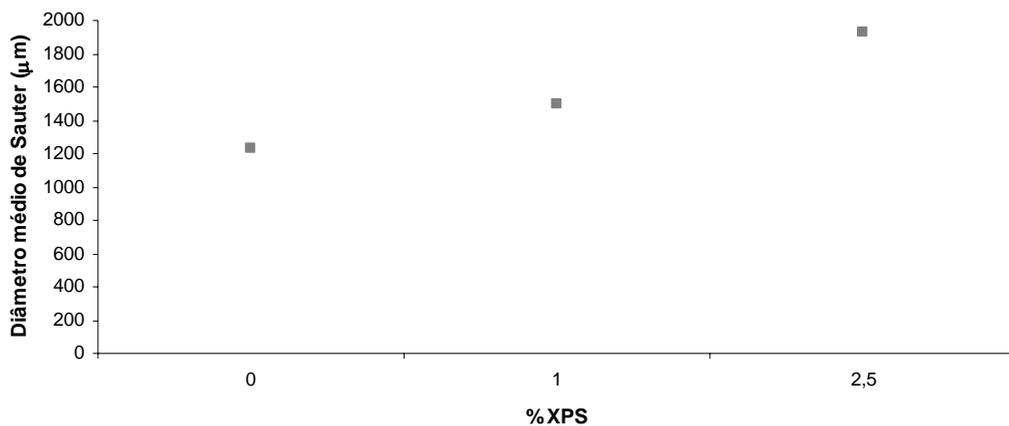
Hashim e Brooks (2002) realizaram estudos nos quais avaliaram os tamanhos das gotas formadas em reações de polimerização em suspensão de estireno, adicionado a essa suspensão diferentes frações de poliestireno. Os autores afirmam que uma maior adição de poliestireno ao sistema reacional aumenta a viscosidade da fase dispersa, favorecendo a taxa de coalescência e, conseqüentemente, acarretando num aumento no tamanho das partículas formadas.

Portanto, o comportamento observado no presente trabalho está de acordo com estudos disponíveis na literatura. Ou seja, que para maiores frações de

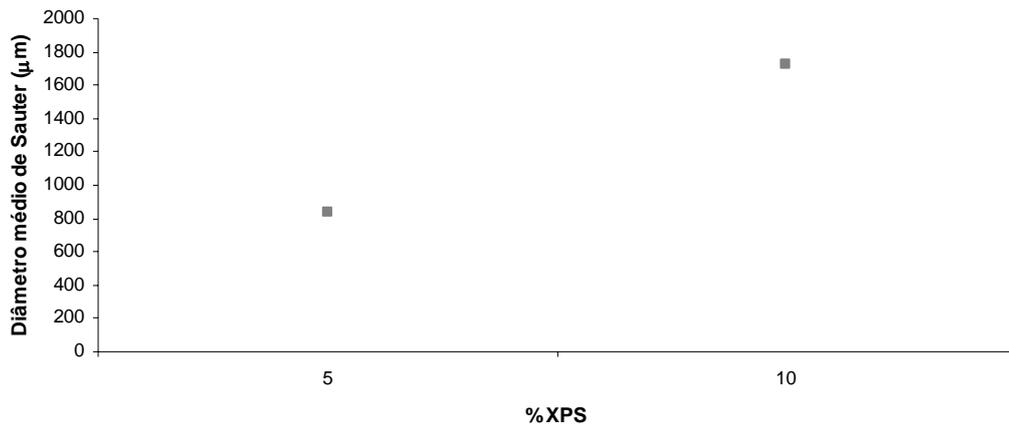
polímero adicionado à reação e, para uma mesma frequência de agitação, o tamanho das partículas obtidas tende a aumentar.

A evolução do diâmetro médio das partículas com o aumento da fração de XPS adicionada à reação pode ser analisada pelas Figuras 4.5 e 4.6. Nesse caso, avaliou-se apenas o diâmetro médio de Sauter, por ser mais representativo, fornecendo uma média ponderal do diâmetro das partículas.

A Figura 4.5 mostra a evolução do diâmetro médio de Sauter quando nas reações conduzidas com 0%, 1,0% e 2,5% de XPS no sistema. Da mesma forma, a Figura 4.6 traz essa evolução para 5,0% e 10% de polímero adicionado.



**Figura 4.5 – Diâmetro médio de Sauter das partículas com o acréscimo da fração de XPS, utilizando 1,0 g/L de PVP.**



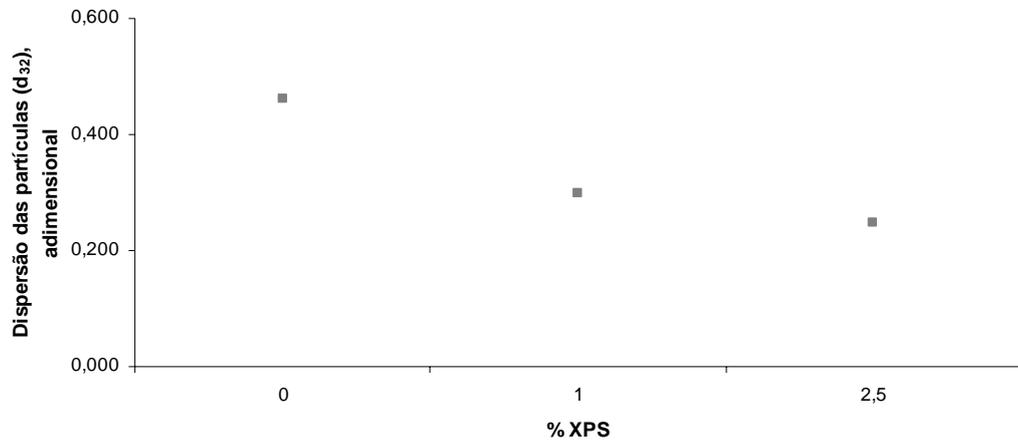
**Figura 4.6 – Diâmetro médio de Sauter das partículas com o acréscimo da fração de XPS, utilizando 3,0 g/L de PVP.**

Conforme discutido anteriormente, o aumento da fração de XPS na reação conduz à obtenção de diâmetros de partículas maiores, o que pode ser observado nas Figuras 4.5 e 4.6, pelo aumento do diâmetro médio de Sauter. Observando-se os diâmetros obtidos para as diferentes frações, verifica-se uma relação direta do percentual de polímero adicionado com o aumento do diâmetro médio das partículas. Igualmente, nas Figuras 4.7 e 4.8 verifica-se a dispersão do diâmetro médio de Sauter das partículas, evidenciando essa relação observada pelas figuras que representam a evolução do diâmetro médio, porém de forma inversa. Tal relação foi também observada por Neves *et al.* (1999). Ou seja, o aumento da concentração de XPS no início da reação faz com que ocorra a redução da dispersão.

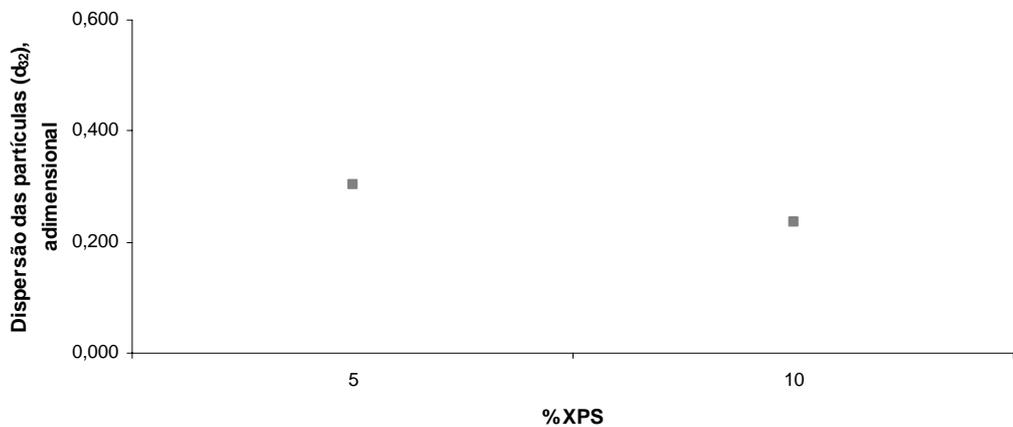
Machado (2000) verificou a mesma relação, porém entre o diâmetro médio das partículas e o desvio padrão. Entretanto, como a dispersão é dada pela relação entre o desvio padrão e o diâmetro médio, é possível estender a mesma conclusão aos resultados obtidos nesse estudo.

De acordo com Konno *et al.* (1982) tal comportamento está diretamente relacionado ao aumento das forças viscosas, que passam a se opor às forças de quebraamento turbulento, o que promove uma menor distribuição de tamanho das

partículas, favorecendo distribuições mais estreitas devido à redução das taxas de quebraamento.



**Figura 4.7 – Dispersão do tamanho das partículas, segundo o diâmetro médio de Sauter, para 0%, 1,0% e 2,5% de XPS.**



**Figura 4.8 – Dispersão do tamanho das partículas, segundo o diâmetro médio de Sauter, para 5,0% e 10% de XPS.**

### 4.3 AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO

Conforme tratado no item 2.5 do capítulo 2 deste documento, no Brasil, a resolução nº105, de 19 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) proíbe o uso de plástico reciclado para contato com alimentos, exceto no caso de materiais reprocessados pelo mesmo processo de transformação. Para a aplicação de materiais plásticos em contato com alimentos, independentemente do material ser reciclado ou não, a preocupação está no teor de monômero residual presente, no caso do poliestireno, o estireno. A legislação brasileira vigente determina o limite de composição para o estireno em 0.25%, além de outros fatores que não serão abordados, pois fogem ao escopo do presente trabalho.

A metodologia de reciclagem tratada nesse trabalho corresponde ao mesmo processo de transformação do poliestireno, por sua vez adequado à legislação em questão. Com a finalidade de comprovar a validade desse método para a reciclagem de bandejas de poliestireno extrusado oriundas de resíduos urbanos, procederam-se análises de cromatografia gasosa para a determinação de monômero de estireno residual nas amostras.

Para tanto, conduziu-se reações de polimerização em massa, pela similaridade da cinética da reação e, também, pelo fato de que o esgotamento do monômero se fazia necessário, ou seja, elevar a temperatura até 120°C para que o peróxido de terc-butila pudesse atuar, de forma a consumir o estireno residual. Dessa forma, não seria possível utilizar a unidade experimental B, pois a temperatura máxima de trabalho nessa unidade é limitada a valores próximos, porém inferiores a 100°C. A unidade experimental C poderia ter sido utilizada, entretanto, a condução de todas as reações necessárias a esse estudo nessa unidade, levaria a um consumo bastante elevado de reagentes e uma exposição desnecessária dos operadores a esses produtos químicos. Considerando, portanto, que o mecanismo cinético que rege a polimerização em suspensão pode ser avaliado pelo comportamento cinético da reação em massa e, também, pelas

observações aqui colocadas, optou-se pelo uso da unidade experimental A para a avaliação da conversão do monômero nesse estudo.

As reações foram realizadas conforme a Tabela 4.3, na unidade experimental A, de acordo com o item 3.3.1, do capítulo 3 deste documento.

**Tabela 4.3 – Parâmetros para as reações de polimerização em massa.**

<i>Reagentes</i>	<i>Quantidade utilizada (g)</i>
Estireno	X
XPS <sup>a</sup>	0%, 2,5%, 5%, 10%
BPO <sup>a</sup>	$3,55 \times 10^{-3} * X$
PTB <sup>a</sup>	$1,33 \times 10^{-3} * X$
<i>Parâmetros</i>	<i>Condições experimentais</i>
Tempo/Temperatura	360 min/90°C e adicionais 180 min/120°C

<sup>a</sup> Em relação à massa de estireno.

Nas amostras de polímero obtidas após um tempo de reação de 540 min foram realizadas análises de cromatografia gasosa para a determinação de monômero de estireno residual. Como uma forma de aproximação para uma maior escala e, procurando demonstrar a viabilidade da reciclagem de poliestireno extrusado pelo próprio processo de transformação do poliestireno, foram conduzidas reações na Unidade Experimental C, mencionada no capítulo 3, item 3.3.3.

Sabe-se que existem dificuldades na ampliação de escala de processos de polimerização em suspensão. Isso ocorre porque os parâmetros geométricos tanto do reator como do agitador não são os mesmos, motivo pelo qual não é tecida neste estudo uma comparação efetiva entre as unidades experimentais B e C utilizadas. Também, as trocas térmicas não seguem o mesmo comportamento, obtendo-se nesse tipo de situação perfis de temperatura diferentes para as duas unidades. Entretanto, pode-se ter uma boa aproximação para o processo, não implicando em inadequação do mesmo para o propósito deste trabalho.

Com isso, o produto de uma das reações conduzidas nessa unidade também foi analisado quanto ao teor residual de estireno. Isso porque, diferentemente da Unidade Experimental B, pode-se elevar a temperatura a valores suficientemente altos (120°C) para que seja possível o consumo do monômero, tal qual se realiza em unidades industriais. Nesse caso, o processo, mais uma vez, se mostrou adequado.

Os resultados obtidos estão de acordo com a legislação brasileira vigente, a qual segue os padrões estabelecidos pelo FDA, órgão americano que regula alimentos e medicamentos. Ou seja, o limite de composição de estireno residual em material plástico para contato com alimentos, estabelecido pela ANVISA, é de 0.25%, sendo que o percentual encontrado no material reciclado foi inferior a esse limite, mostrando a viabilidade do processo nesse quesito.

Os resultados da cromatografia gasosa nas amostras estão relacionados na Tabela 4.4 e os laudos de análise encontram-se no Anexo A deste documento.

**Tabela 4.4 – Resultados das análises de cromatografia gasosa para polimerização em massa e em suspensão.**

<i>Reação de polimerização em massa</i>	<i>Estireno residual (%)</i>
0% de XPS	< 0,0035
2,5% de XPS	< 0,0035
5% de XPS	< 0,0035
10% de XPS	< 0,0035
<i>Reação de polimerização em suspensão</i>	<i>Estireno residual (%)</i>
2,5% de XPS	< 0,1

Cabe ressaltar que o laudo de análise das amostras de polimerização em massa mostra os resultados em mg de estireno/kg de amostra. Porém, para comparação com o limite estabelecido pela legislação, os resultados estão apresentados na forma de percentagem. Já no laudo da reação em suspensão, o resultado está apresentado de forma direta.

#### **4.4 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS SOBRE A CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO MATEMÁTICO**

Com os experimentos conduzidos na unidade experimental A foram construídas as curvas cinéticas da reação de polimerização, avaliando a conversão atingida por cada amostra de poliestireno tomada em intervalos de tempo determinados. Para o estudo da influência da adição de poliestireno extrusado (XPS) sobre a cinética de polimerização em suspensão do estireno foi considerada a hipótese de que esta se assemelha à da polimerização em massa. Essa afirmação implica em dizer que o tipo e a concentração de estabilizante não devem interferir sobre a cinética da reação, pois este é solúvel na fase contínua.

Machado (2000) comprovou experimentalmente essa consideração. No estudo, o autor observou que, para efeitos práticos, o tipo e a concentração do estabilizante não influenciam na taxa de homopolimerização do estireno em suspensão, confirmando as hipóteses encontradas na literatura. Desta forma, a reação que ocorre em cada partícula pode ser considerada como uma polimerização em massa em pequena escala e a cinética da reação é desacoplada do tipo e da concentração de estabilizante.

Schlischtig (2003) verificou uma aceleração da cinética de polimerização em suspensão do estireno quanto maior foi a quantidade de poliestireno expandido (EPS) adicionada à reação. Essa aceleração foi observada para valores de conversão acima de 30-40% e, também, verificou que o tempo para atingir uma conversão próxima a 100% foi reduzido, em comparação com a reação sem a adição de polímero. Provavelmente, isso decorreu do fato de que desde o início a fase orgânica apresentou elevada viscosidade, dificultando a troca térmica e resultando numa auto-aceleração da reação.

Entretanto, Cancelier (2004) ao avaliar a influência da adição de poliestireno de propósito geral (GPPS) sobre a cinética de polimerização em suspensão do estireno não verificou uma alteração significativa sobre esse comportamento com o

aumento da quantidade de polímero adicionada à reação. Isso, possivelmente, por ter utilizado condições que favorecessem a troca térmica no sistema.

A Tabela 4.5 mostra os intervalos de tempo em que as amostras foram tomadas e a conversão atingida em cada um deles para os diferentes percentuais de poliestireno adicionados. Os valores de conversão mencionados foram determinados por análise gravimétrica das amostras. Gonçalves (2003) realizou um estudo mostrando que as diferenças entre as análises de cromatografia gasosa e gravimétrica são desprezíveis para a reação em questão.

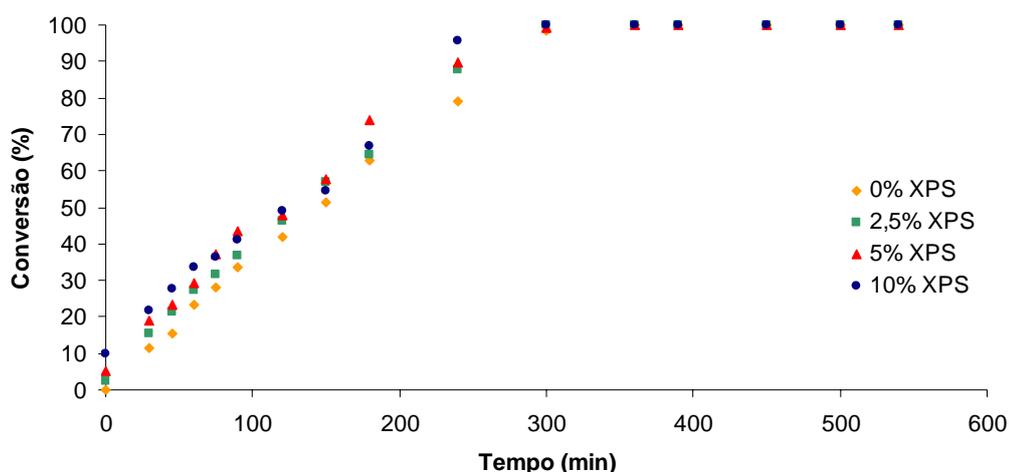
**Tabela 4.5 – Conversões atingidas durante as reações de polimerização para diferentes percentuais de XPS adicionados a cada uma delas.**

Conversão (%) de estireno				
Tempo (min)	0% XPS	2,5% XPS	5% XPS	10% XPS
0	0,00	2,50	5,00	10,00
30	11,48	15,25	19,12	21,64
45	15,22	21,17	23,46	27,60
60	23,13	27,32	29,33	33,52
75	28,14	31,71	36,97	36,28
90	33,53	36,90	43,64	41,04
120	41,71	46,34	47,99	48,97
150	51,27	56,74	57,72	54,38
180	62,65	64,59	73,74	66,99
240	78,97	87,88	89,57	95,46
300	98,59	100,00	99,03	100,00
360	100,00	100,00	100,00	99,92
390	100,00	100,00	100,00	100,00
450	100,00	100,00	100,00	100,00
500	100,00	100,00	100,00	100,00
540	100,00	100,00	100,00	100,00

Analisando a Tabela 4.5 é possível concluir que à medida que o percentual de XPS adicionado aumenta, ocorre uma alteração na conversão. Ou seja, maiores conversões são atingidas em menores tempos. Embora a temperatura do meio reacional seja mantida constante, a elevação da viscosidade com o acréscimo de XPS provoca uma redução na taxa de terminação, isto é, a mobilidade das cadeias poliméricas ativas torna-se reduzida pela elevada viscosidade. Isto diminui a probabilidade de que dois radicais se combinem para ocorrer a terminação por combinação, sendo, portanto, mais provável que uma molécula de monômero, a qual possui maior mobilidade, reaja com o radical ativo, ocorrendo o crescimento da

cadeia polimérica e, assim, sucessivamente. Dessa forma, embora a temperatura seja constante, a ocorrência do efeito gel é mais pronunciada.

Os dados apresentados na Tabela 4.5 podem ser também observados na Figura 4.9, que mostra o comportamento cinético das reações conduzidas.



**Figura 4.9 – Comportamento cinético experimental da reação de polimerização do estireno com diferentes percentuais de XPS adicionados.**

A adição de XPS à reação de polimerização faz com que essa já inicie contendo cadeias poliméricas de maior tamanho. Isso contribui para o aumento da viscosidade da fase orgânica do meio reacional, provocando a redução da mobilidade das macromoléculas “ativas” e um aumento da taxa de polimerização, consequentemente, antecipando o término da reação. Isso ocorre devido à redução da eficiência da troca térmica, provocando a auto-aceleração da reação.

Adicionalmente, conforme visto anteriormente, não há interferentes na composição do material utilizado capazes de alterar o comportamento cinético da reação de polimerização conduzida.

As reações conduzidas para avaliação do comportamento cinético da polimerização do estireno foram realizadas em dois patamares de temperatura. Inicialmente, o meio reacional foi submetido durante 6 horas a uma temperatura de

90°C, sendo o iniciador consumido nesse estágio o peróxido de benzoíla (BPO). Num segundo momento, o sistema teve sua temperatura elevada até 120°C, sendo esta mantida durante 3 horas e, nesse caso, o peróxido de terc-butila (PTB) agiu de forma a consumir o monômero ainda presente. O aumento da conversão de monômero não é elevado em temperaturas acima de 100°C. Isso ocorre em função do esgotamento do iniciador (BPO), uma vez que o aumento da temperatura provoca o consumo brusco deste. Por isso, a utilização do PTB, embora não tenha sido avaliado o seu comportamento cinético nesse estudo. Esse iniciador atua sob temperaturas mais elevadas do que o BPO, de forma a esgotar o monômero residual, necessário para as aplicações comerciais do poliestireno.

Embora existam inúmeros trabalhos publicados a respeito da modelagem matemática de sistemas poliméricos, verifica-se uma grande controvérsia em relação aos parâmetros cinéticos da reação de polimerização do estireno (Machado, 1996). Para fins desse estudo, foram aplicados os parâmetros e correlações mais utilizados e que se aproximam da realidade experimental dos ensaios conduzidos, tendo como base, mais especificamente, os trabalhos realizados por Machado e Bolzan (1998), Cancelier (2004) e Arioli (2004). As expressões selecionadas estão apresentadas nas equações (4.1 – 4.7).

$$f_0 = 0,65 \quad (4.1)$$

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

$$\rho_p = 1084,0 - 0,000605 \cdot (T - 273,15) \quad \text{g/L} \quad (4.3)$$

$$k_d = 2,2896 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-27,233}{RT}\right) \quad \text{min}^{-1} \quad (4.4)$$

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

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

$$k_p = 6,128 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{7,068}{RT}\right) \quad \text{mol/L.min} \quad (4.7)$$

Onde,

$f_0$ : fator de eficiência inicial do iniciador;

$\rho_m$ : densidade do monômero;

$\rho_p$ : densidade do polímero;

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

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

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

$k_p$ : constante cinética de propagação;

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

T: temperatura, em K.

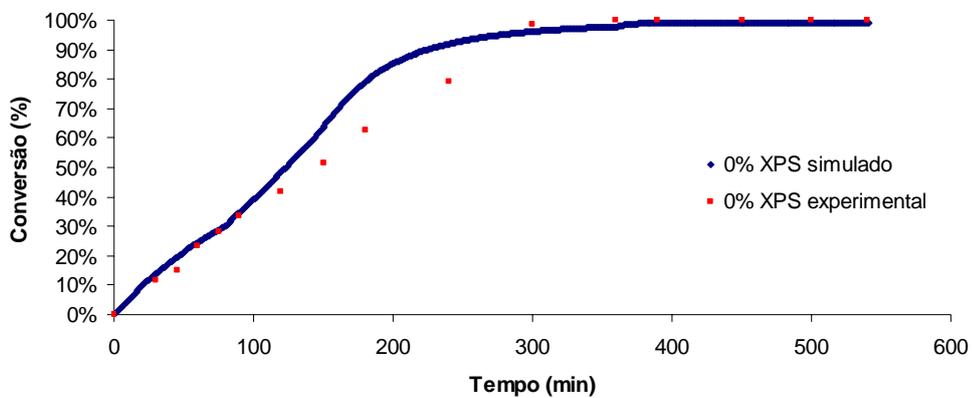
Os dados iniciais e parâmetros para a solução do modelo matemático e realização das simulações estão apresentados na Tabela 4.6. Os cálculos necessários para se determinar esses valores constam no Apêndice B deste documento, de forma a melhor organizar essas informações.

**Tabela 4.6 – Valores das variáveis do modelo matemático para as simulações realizadas.**

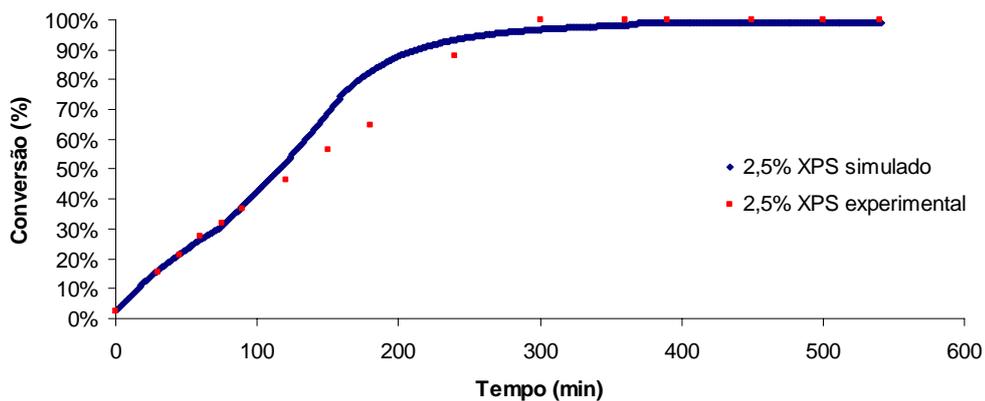
Parâmetro	Reação simulada				
	0% XPS	1% XPS	2,5% XPS	5% XPS	10% XPS
Concentração de estireno na suspensão (mol/L) <sup>a</sup>			8,7		
Concentração de BPO (mol/L)			1,46x10 <sup>-2</sup>		
Conversão inicial (%)	0,0	0,99	2,5	4,99	9,99

<sup>a</sup> Para o cálculo da concentração de estireno na suspensão considerou-se apenas o monômero, pois o XPS é inerte.

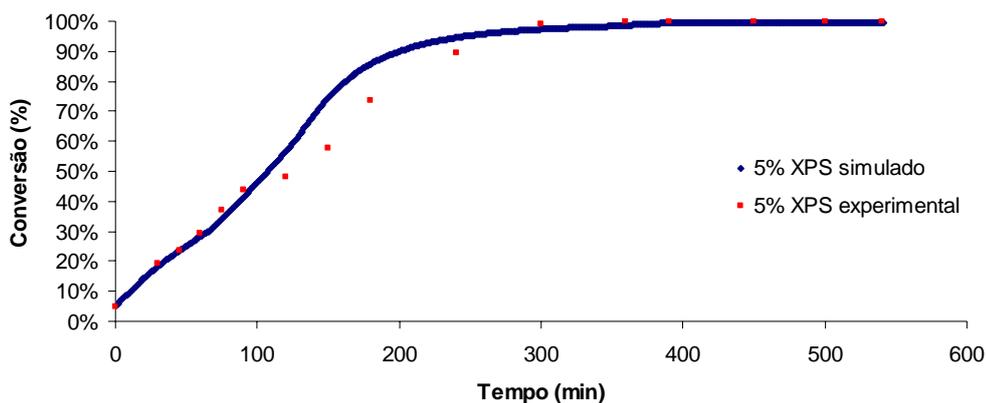
Nas Figura 4.10 a 4.13 apresentam-se os resultados experimentais para a conversão do estireno, juntamente com as curvas obtidas pelo modelo aplicado. Cabe ressaltar que não foi conduzida a reação de polimerização em massa contendo 1,0% de XPS, pois o comportamento teria pouca ou nenhuma diferença em comparação com as reações utilizando quantidades maiores, até 2,5% de polímero. Entretanto, nas reações de polimerização em suspensão conduzidas, esse percentual foi adicionado e, também, na simulação realizada aplicando-se a modelagem.



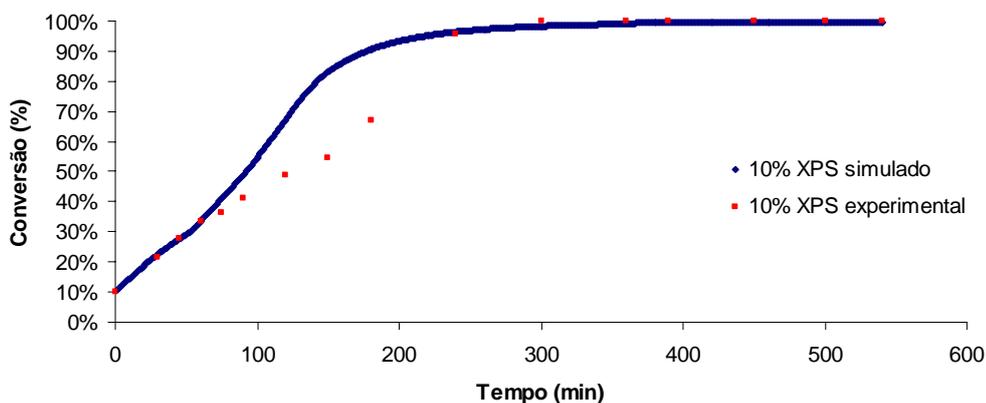
**Figura 4.10 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 0,0% de XPS.**



**Figura 4.11 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 2,5% de XPS.**



**Figura 4.12 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 5,0% de XPS.**



**Figura 4.13 – Comparação entre os comportamentos cinéticos, simulado e experimental, para as reações com 10,0% de XPS.**

Pela análise dos resultados, como mostrado na Figura 6.10, pode-se concluir que existe uma boa concordância entre os valores experimentais e aqueles obtidos com o modelo. À medida que a concentração de XPS aumenta é possível observar um desvio do modelo em relação aos resultados experimentais na fase do efeito gel pronunciado. A correlação utilizada para a descrição do efeito gel é bastante conhecida e muito utilizada. Entretanto, esta foi obtida em condições ideais, com todos os reagentes em qualidade *p.a.* e sem a presença de inibidor no monômero. Como o objetivo desse trabalho é apresentar uma metodologia para a reciclagem de XPS e utilizar um modelo matemático capaz de prever o comportamento cinético da reação, podendo ser utilizado para o planejamento de experimentos que permitam o

esgotamento do monômero residual, o qual é descrito adequadamente pelo modelo, este pode ser considerado aos objetivos aqui propostos.

Os desvios observados também estão relacionados ao fato de que tanto a água do meio contínuo quanto o monômero não sofreram um processo de degaseificação para a remoção do oxigênio dissolvido, com o objetivo de se manter as condições mais próximas daquelas utilizadas no meio industrial. Cabe ressaltar que o oxigênio é inibidor da reação de polimerização em suspensão do estireno.

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

Para o presente estudo, adotou-se a correlação instituída por Hui e Hameliec (1972) para a descrição do efeito gel, tendo em vista a similaridade experimental com o trabalho realizado por Cancelier (2004). Dessa forma, atribui-se esses desvios entre as curvas experimentais e simuladas à predição e correção que o modelo aplica ao efeito gel, inerente a sistemas de polimerização em suspensão.

É importante ressaltar que não foi considerada, para fins de modelagem matemática, a etapa de iniciação térmica, a qual está presente sob temperaturas superiores a 100°C. Isso porque há uma alta conversão ao final do tempo de reação a 90°C. Entretanto, com a finalidade de comparar os valores calculados com os resultados experimentais, as simulações foram realizadas para a reação completa (6 horas a 90°C e 3 horas a 120°C).

#### 4.5 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NO PESO MOLECULAR MÉDIO DO POLÍMERO

O valor do peso molecular médio define, juntamente com a distribuição de tamanho de partículas (DTP), a aplicação final do material, sendo, portanto, de suma importância a sua determinação. Em função disso, a correta predição, por parte do modelo, do peso molecular médio passa a ter significativa relevância.

O valor do peso molecular médio viscosimétrico, segundo Billmeyer (1984), aproxima-se, com desvios bastante aceitáveis, do peso molecular médio ponderal ( $\overline{M}_w$ ) do polímero. Para a determinação do  $\overline{M}_w$  é comum o uso de análises de cromatografia de permeação em gel (GPC). Entretanto, Oliveira (1997) realizou um estudo para a determinação do erro incorrido em análises de GPC, concluindo que estes estão na faixa de  $\pm 1800$  Daltons, sendo as análises viscosimétricas válidas por apresentarem desvios semelhantes. Portanto, os pesos moleculares dos produtos das reações de polimerização em suspensão conduzidas foram determinados por análise viscosimétrica e encontram-se na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7 – Peso molecular médio ponderal experimental e calculado para os polímeros com e sem a adição de XPS.**

<i>Reação com XPS (%)</i>	$\overline{M}_w$ <i>experimental</i> (Daltons)	$\overline{M}_w$ <i>calculado</i> (Daltons)	<i>Erro quadrático (%)</i>
0,0	190.524	170.192	1,14
1,0	178.113	168.613	0,28
2,5	168.127	166.602	0,01
5,0	174.722	162.993	0,45
10,0	174.730	156.706	1,06
2,5 <sup>a</sup>	238.697	166.602	9,12

<sup>a</sup> reação conduzida na Unidade Experimental C.

O peso molecular médio ponderal do XPS antes de ser submetido ao processo de reciclagem foi determinado, também pela correlação com a viscosidade, o qual é de, aproximadamente, 300.000 Daltons.

Neste estudo objetivou-se alcançar produtos finais com peso molecular médio ponderal superior a 140.000 Daltons. Os resultados experimentais mostrados na Tabela 4.7 estão, portanto, dentro da faixa desejada e de acordo com os praticados para algumas aplicações do poliestireno, mostrando a adequação do processo de reciclagem à obtenção de um polímero passível de ser reincorporado no ciclo industrial.

Percebe-se que os pesos moleculares obtidos para os produtos das reações com a adição de poliestireno situam-se na mesma faixa que aquele encontrado para o produto da reação sem a adição de polímero. Ou seja, a incorporação de XPS na reação não exerce influência no peso molecular médio ponderal do polímero obtido. Adicionalmente, pela microanálise por energia dispersiva de raios-X não foi constatada a presença de elementos capazes de atuar sobre a cinética e, tampouco, sobre o peso molecular médio ponderal final do polímero resultante.

Da mesma forma que para a avaliação do comportamento cinético da reação, foi aplicada a modelagem matemática para a predição do peso molecular médio final do polímero, comparando-se os valores obtidos experimentalmente com aqueles simulados.

A comparação dos resultados experimentais com os valores calculados, evidenciada no cálculo do erro quadrático, mostra que o modelo se aplica de forma adequada na predição desse valor. Considerando a complexidade dos sistemas poliméricos, os desvios encontrados são bastante aceitáveis. O resultado obtido para o peso molecular médio ponderal experimental do produto da unidade C, bastante inferior ao calculado, se deve ao fato de que essa unidade possui maior inércia térmica em relação à unidade B. Para o cálculo do erro quadrático adotou-se a Equação (4.8).

$$\text{Erro quadrático (\%)} = \left( \frac{\bar{M}_{w \text{ exp}} - \bar{M}_{w \text{ calc}}}{\bar{M}_{w \text{ exp}}} \right)^2 \times 100 \quad (4.8)$$

Onde,

$\bar{M}_{w \text{ exp}}$ : peso molecular médio ponderal experimental;

$\bar{M}_{w \text{ calc}}$ : peso molecular médio ponderal calculado;

#### 4.6 MORFOLOGIA DO POLÍMERO OBTIDO

Com a finalidade de avaliar a morfologia do polímero obtido através da reciclagem, partículas com e sem a adição de XPS foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A exposição da matriz polimérica, necessária à condução da análise, ocorreu pela fratura das partículas.

As Figuras 4.11 a 4.16 apresentam a microestrutura do poliestireno sem e com a adição de 2,5% de XPS à reação, com ampliações de 25, 50, 75, 100, 200 e 800 vezes, respectivamente.

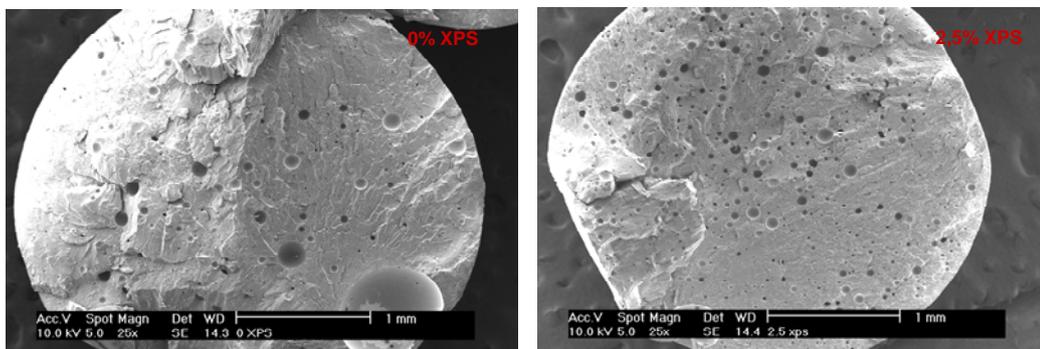


Figura 4.14 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 25x.

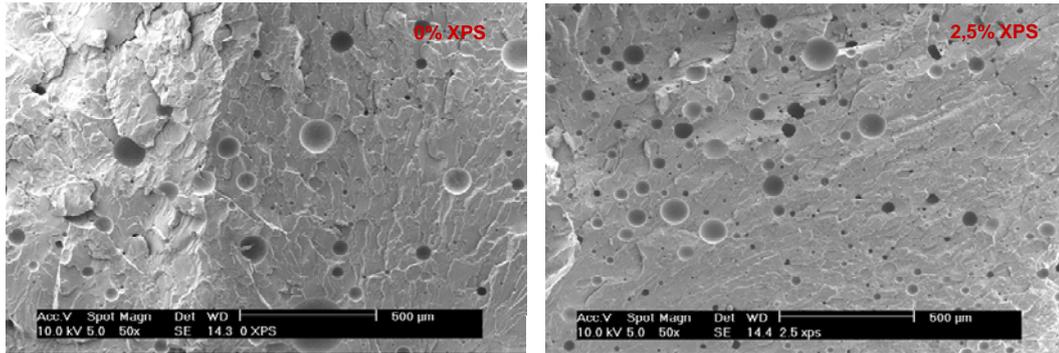


Figura 4.15 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 50x.

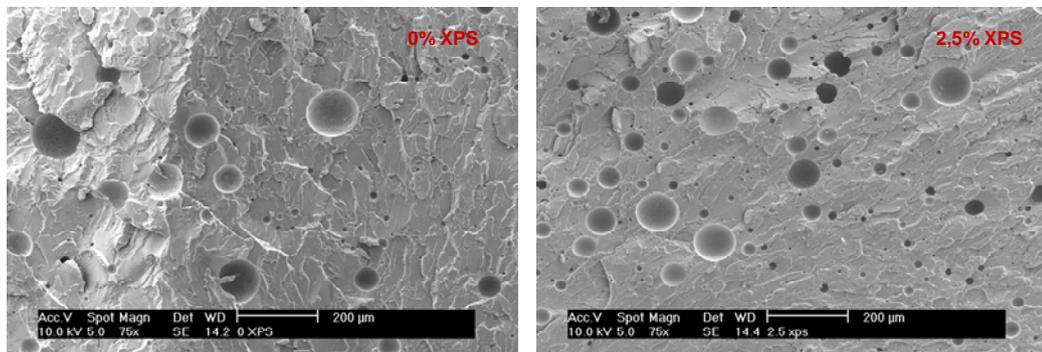


Figura 4.16 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 75x.

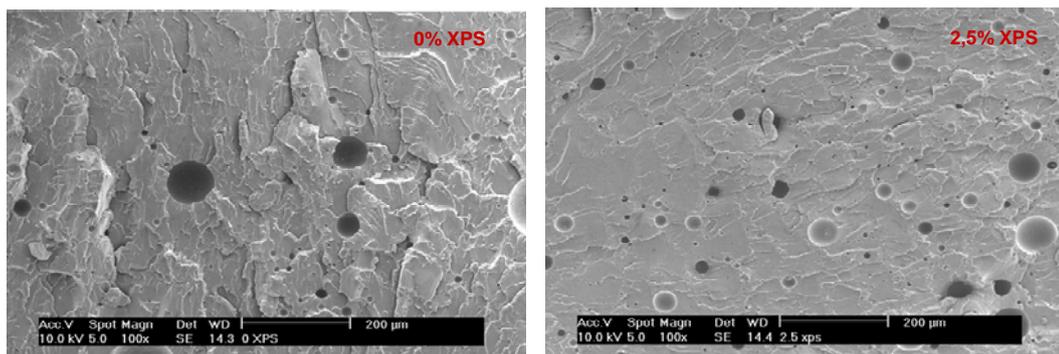
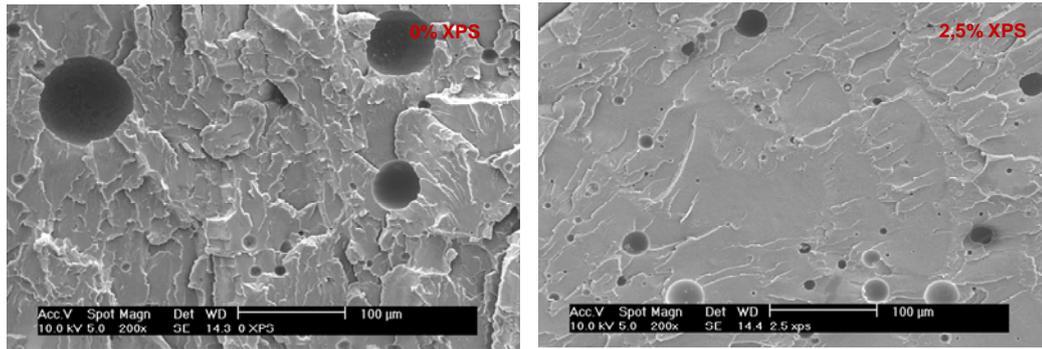
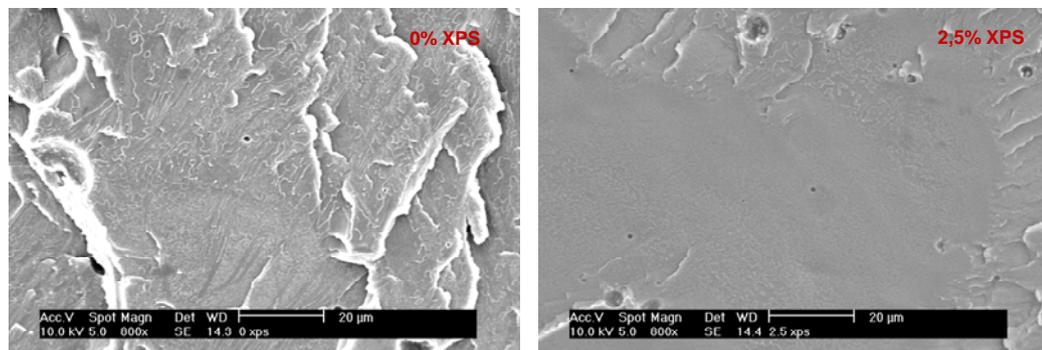


Figura 4.17 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 100x.



**Figura 4.18 – Micrografias do poliestireno, branco e com 2,5% de XPS. Ampliação de 200x.**



**Figura 4.19 – Micrografias dos poliestirenos, branco e com 2,5% de XPS adicionado. Aumento de 800x.**

As partículas fraturadas possuem diâmetros maiores do que aqueles normalmente obtidos em escala industrial e, em virtude disso, há a presença de água incorporada, passível de ser observada pelos pontos escuros nas micrografias apresentadas. Entretanto, esse fato é bastante comum no processo industrial, no qual partículas maiores, quando presentes, possuem água incorporada, sendo que, de forma alguma, esse fato causa interferência nas propriedades finais do material.

Em comparação com as partículas sem a adição de polímero, as que possuem 2,5% de XPS parecem incorporar maior quantidade de água, pois a fase dispersa inicia com maior viscosidade, favorecendo essa incorporação desde o início da reação. Esse fato pode ser observado pela aparência mais uniforme da partícula com polímero adicionado. No poliestireno com 0% de XPS, a incorporação de água ocorre de forma mais pronunciada durante a fase do efeito gel.

De forma geral, não se observa grande diferença na morfologia dos polímeros analisados. Essa afirmação pode, também, ser baseada nos valores de peso molecular médio encontrados, os quais estão dentro daqueles desejados para o poliestireno com aplicação industrial (acima de 140.000 Daltons).

Neste capítulo, procurou-se discorrer sobre os resultados obtidos no estudo, atentando para aspectos relevantes ao processo de polimerização em suspensão e ao produto obtido, de tal forma a apresentar o cumprimento dos objetivos estabelecidos no trabalho e a adequação do material obtido a aplicações usuais do poliestireno.

É importante salientar que o limite de 10% de material reciclado, utilizado nesse trabalho, foi estabelecido em função de uma restrição de mercado, pois considerando a produção de EPS no Brasil de, aproximadamente, 50.000 ton/ano, 10% desse valor representa 5.000 ton/ano de material a ser reciclado, o que foge à realidade existente no Brasil para a disponibilidade desses resíduos. De acordo com a ABRAPEX (2006), os resíduos de EPS representam cerca de 15.000 ton/ano <sup>1</sup>.

A provável economia a ser feita com a adoção da reciclagem do XPS no processo de obtenção do poliestireno é expressiva. Considerando o preço de mercado do estireno, matéria-prima para a fabricação de PS, como R\$3.302,95/tonelada, segundo base de dados de Março de 2006, 5 mil toneladas representam cerca de R\$16,5 milhões ao ano. Essa estimativa não considera os custos referentes ao processo, visto que o custo do estireno equivale quase que à totalidade do custo do produto final, tampouco à logística de pós-consumo necessária para a captação do material.

Adicionalmente, para as condições experimentais avaliadas, observou-se uma restrição física imposta pelo sistema reacional. Isso porque percentuais muito

---

<sup>1</sup> Para o valor apresentado assume-se que os dados a respeito do XPS estejam inseridos, pois não se tem informações disponíveis na literatura acerca da quantidade fabricada desse material, tampouco, da geração desse resíduo.

superiores a 10% de XPS na reação aumentam de forma significativa a viscosidade da fase dispersa do meio, havendo, portanto, o risco eminente da perda de estabilidade do sistema. Por conseguinte, esse aumento na viscosidade acarreta num maior consumo de agente estabilizante e pode interferir, de forma negativa, nas propriedades do produto final.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A proposta deste trabalho esteve concentrada no desenvolvimento de uma metodologia para a reciclagem de embalagens de alimentos produzidas a partir de poliestireno extrusado (XPS) pós-consumo, de forma a representar uma alternativa para o destino desse material, cada vez mais utilizado pelo segmento alimentício.

De forma geral, o processo se mostrou bastante viável, sendo a metodologia empregada capaz de reciclar embalagens até o momento ditas como não passíveis desse tratamento, através do próprio processo produtivo, dentro das condições experimentais trabalhadas.

A adição de XPS à reação de polimerização em suspensão provocou um incremento na viscosidade da fase dispersa, reduzindo a taxa de quebra e aumentando a coalescência das gotas de monômero/polímero. Com isso houve uma tendência à obtenção de partículas de maior tamanho, levando a um estreitamento da curva de distribuição de tamanho de partículas (DTP) e a um deslocamento dessa distribuição para regiões de diâmetros maiores, o que é desejável no processo de produção de poliestireno, pois com isso o controle do sistema reacional se torna facilitado.

Os pesos moleculares médios obtidos situam-se dentro da faixa desejada, mostrando a adequação do processo de reciclagem. Com essa metodologia de reciclagem foi possível a obtenção do poliestireno com peso molecular similar àquele sem a adição de polímero. Ou seja, a incorporação de XPS na reação não exerce influência sobre essa característica do polímero. Além disso, os resultados obtidos com o modelo matemático utilizado indicaram boa concordância com os experimentais para o peso molecular médio do polímero, mostrando-se adequado na sua predição.

No que diz respeito ao teor de estireno residual do polímero obtido, os resultados alcançados estão em concordância com o limite estabelecido pela legislação brasileira de materiais plásticos para contato com alimentos, mais uma vez, adequando o poliestireno formado a diversas aplicações, inclusive como material formador de novas embalagens para esse setor, conforme as determinações legais.

Os resultados experimentais da avaliação do comportamento cinético da reação com a adição de poliestireno evidenciam a alteração na conversão com o acréscimo de XPS no sistema, obtendo conversões maiores para tempos menores à medida que o percentual de XPS na reação é elevado. O aumento da viscosidade, observado no sistema num estágio anterior àquele que ocorre sem a adição de polímero à reação, provoca uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas ativas. Entretanto, a tendência de comportamento cinético da polimerização em suspensão se mantém, praticamente, inalterada.

Adicionalmente, pela comparação dos resultados experimentais com aqueles obtidos através da modelagem matemática, pode-se concluir que os valores apresentaram boa concordância entre si. Os desvios encontrados nas simulações realizadas, na etapa do efeito gel, podem ter sido em decorrência das condições experimentais sobre as quais foi obtida a correlação utilizada nesse estudo. Entretanto, por ser uma correlação bastante aplicada nesses sistemas e por se mostrar adequada ao cumprimento dos objetivos desse estudo, pode-se concluir que esta conseguiu descrever o processo de forma apropriada.

A morfologia do polímero obtido, observada através das micrografias, deixa claro que a adição de XPS à polimerização em suspensão do estireno não causou interferência na microestrutura do material, em nada o diferenciando do poliestireno sem a incorporação do polímero.

Uma restrição de mercado foi observada e, por isso, o percentual de 10% de XPS adicionado às reações foi estabelecido, levando em consideração a disponibilidade desse material no cenário nacional atual de resíduos sólidos.

Além disso, dentro das condições experimentais avaliadas, foi possível verificar um limite físico para a adição de XPS à reação, acima do qual ocorre a instabilidade do sistema. Esse limite, para os estudos conduzidos, foi de 10,0% w/w de polímero.

O processo desenvolvido, assim como o material obtido, estão aptos de serem aplicados em escala industrial. Adaptações aos processos são necessárias, porém recaem apenas sobre variáveis comuns a processos de polimerização em suspensão, tais como, tipo e concentração de estabilizante, frequência de agitação, concentração de iniciador, entre outras, comuns numa ampliação de escala.

Dessa forma, diante da complexidade inerente a sistemas poliméricos, o estudo realizado e os resultados alcançados levam a crer que o método seja bastante viável de ser aplicado em maior escala. Isso porque, inicialmente, a maior dificuldade esperada na manutenção da estabilidade do sistema era com relação à origem do material, pois a presença de aditivos, possivelmente presentes no XPS, poderia comprometer o equilíbrio do sistema reacional e, conseqüentemente, a qualidade do produto final. No entanto, isso não ocorreu e o sistema se mostrou estável com o polímero utilizado, mesmo não havendo uniformidade nesse material.

Como sugestões para trabalhos futuros ficam a necessidade de melhor caracterizar o material formado na reação, avaliando as características físicas do material. Também, a avaliação da influência da variação da frequência de agitação e da concentração de estabilizante sobre o comportamento do sistema reacional. A partir desse estudo, seria interessante avaliar a distribuição do tamanho de partículas a partir dessas variações.

Adicionalmente, com a finalidade de comprovar a adequação do produto obtido a partir do processo de reciclagem para aplicação na produção de embalagens para alimentos, sugere-se a avaliação microbiológica do polímero antes e após o processo, de forma a garantir a ausência de contaminação microbiana em decorrência da origem do material a ser reciclado. Sabe-se, no entanto, que o meio reacional ao qual o material é exposto é bastante nocivo às células microbianas por conter peróxidos e estireno e, ainda, que o processo é de igual forma agressivo, em

função do longo tempo e da alta temperatura de exposição desse material às condições mencionadas. A legislação vigente para materiais e equipamentos em contato com alimentos não exige tal comprovação, entretanto a qualidade do polímero utilizado na fabricação de uma embalagem para alimentos precisa ser comprovada. E, nesse conceito de qualidade assegurada, a comprovação da ausência de microrganismos oriundos do material pós-consumo se faz necessária.

Por fim, a condução desse processo em maior escala a fim de incorporar o agente de expansão nas partículas validaria a metodologia proposta para aplicação industrial.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999: Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos.** Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 23 maio 2005.

ALVAREZ, J., SUÁREZ, R.; SÁNCHEZ, A. Semiglobal nonlinear control base in complete input-output linearization and its application to the start-up of a continuous polymerization reactor. **Chemical Engineering Science**, v.49, n.21, p.3617-3630, 1994.

APONTE, M.L.T. **Agentes de suspensão e sua Influência na morfologia de polímeros macroporosos.** 1997. 20 f. Seminário de doutorado. IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

ARIOLI, R. **A utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão.** 2004. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM (ABRE). **Dados de Mercado.** Disponível em: <<http://www.abre.org.br>>. Acesso em: 15 jan. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11934:** método para determinação do monômero de estireno residual por cromatografia. Rio de Janeiro, 1977. 1p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (ABRAPEX). **Mercado de EPS.** Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br>>. Acesso em: 15 jan. 2006.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). **Aspectos gerais do poliestireno.** BNDES Setorial. Rio de Janeiro, n.16, p.123-136, set. 2002.

BENZI, L.D. Embalagem, história e evolução. **F & C Embalagem**, São Paulo, v.6, n.58, p.28-33, 1993.

BIESENBERGER, J.A.; SEBASTIAN, D.H. **Principles of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983.

BILLMEYER, F.N. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 3<sup>rd</sup> Ed., 1984.

BISHOP, R.B. **Practical Polymerization for styrene**. EUA: Cahners Books, 1971, 469 p.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). **O futuro da indústria de transformados plásticos: embalagens plásticas para alimentos**. Brasília, 2005, 188 p.

CALDERONI, S. **Os Bilhões Perdidos no Lixo**. 3<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Humanitas, 1999.

CANCELIER, A. **Otimização e controle do processo de produção do poliestireno em suspensão**. 2004. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

CHIU, W.Y.; CARRAT, G.M.; SOONG, D.S. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. **Macromolecules**, v.16, p.348-357, 1983.

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

DOWDING, P.J.; VINCENT, B. Suspension polymerization to form polymer beads. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects**, v.161, p.259-269, 2000.

FELLOWS, P.J. Food processing technology: Principles and practice. England: Woodhead Publishing Ltd., 2<sup>nd</sup> Ed., 2002, 575 p.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Recycled Plastics in Food Packaging**. USA: CFSAN. Agosto 2005. Disponível em: <<http://www.fda.gov>>. Acesso em: 20 dez 2005.

GONÇALVES, O.H. **Síntese e caracterização do poliestireno expansível: Emprego de água como agente de expansão**. 2003. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

HASHIM, S.; BROOKS, B.W. Drop suspension mixing in suspension polymerization. **Chemical Engineering Science**, v.57, p.3703-3714, 2002.

HUI, A.W.; HAMIELEC, A.E. Thermal polymerization of styrene at high conversion and temperatures. **Journal of Applied Polymer Science**, v.16, n.33, p.749-769, 1972.

KALFAS, G.; RAY, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes 1: Modeling and simulations. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, n.9, p.1822-1830, 1993.

KALFAS, G.; YUAN, H.; RAY, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes 2: Experiments in batch reactors. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, n.09, p.1831-1838, 1993.

KAMINSKY, W. Thermal recycling of polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.8, p. 439-448, 1985.

KIM, K. J.; CHOI, K. Y. Steady state behavior of a continuous stirred tank reactor for styrene polymerization with bifunctional free-radical initiators. **Chemical Engineering Science**, v.43, n.4, p.965-977, 1988.

KIM, K. J.; CHOI, K. Y. Modelling of free-radical polymerization of styrene catalyzed by unsymmetrical bifunctional initiators. **Chemical Engineering Science**, v.44, n.2, p.297-312, 1989.

KIRAN, N.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. Recycling of plastic wastes via pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v.29, p. 273-283, 2000.

KONNO, M.; ARAI, K.; SAITO, S. The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.15, p.131-135, 1982.

LOPES, C.N. **Síntese e caracterização do compósito de poliestireno/grafite produzido através do processo de polimerização em suspensão**. 2006. 107 f. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

MACHADO, R.A.F.; BOLZAN, A. Control of batch polymerization reactor. **Chemical Engineering Journal**, v.70, p.1-8, 1998.

MACHADO, R.A.F. **Otimização e controle de reatores de polimerização em batelada**. 1996. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

MACHADO, R.A.F. **Modelagem e simulação da distribuição de tamanho de partícula em sistemas de polimerização em suspensão**. 2000. 264 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

MACHADO, R.A.F.; SCHLISCHTING, R.; NOGUEIRA, A.L. **Polímeros e reações de polimerização**. Apostila. 149 p. Laboratório de Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo, SP. Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985.

MASCIOLI, C. M. **Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

MAXIQUIM ACESSORIA DE MERCADO. Disponível em: <<http://www.maxiquim.com.br>>. Acesso em: jan 2006.

MIKOS, A.G.; TAKOUDIS, C.G.; PEPPAS, N.A. Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.31, p.2647-2659, 1986.

NEVES, C.H.; BOLZAN, A.; FIORESE, E.K.; NEUMANN, P.S.; MASCIOLI, C.M. Controle da dispersão do tamanho das partículas poliméricas produzidas em suspensão. In: IX SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 1999, Florianópolis. **Anais**, p. 368.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2<sup>nd</sup> Ed., 1981, 731 p.

OLIVEIRA, A.T.M. **Avaliação do Uso de Inibidores e Agentes de Transferência de Cadeia no Controle Ótimo de Reatores de Polimerização**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

PIVA, A.M.; NETO, M.B.; WIEBECK, H. A reciclagem do PVC no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 195-200, out-dez 1999.

POLACCO, G.; PALLA, M.; SEMINO, D. Measurements of particle-size distribution during suspension polymerization. **Polym. Int.**, v.48, p. 392-397, 1999.

RAWLE, A. **Basic principles of particle size analysis**. Disponível em: <[http://www.malvern.co.uk/malvern/rw\\_malvern.nsf/vwa\\_docref/IWTM%20particle%20size](http://www.malvern.co.uk/malvern/rw_malvern.nsf/vwa_docref/IWTM%20particle%20size)>. Acesso em: dezembro de 2005.

RAY, W.H. On the mathematical modeling of polymerization reactors. **Journal of Macromolecular Science – Revs. Macromolecular Chem.**, C8(1), p.1-52, 1972.

SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M; MANRICH, S. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.5, p.307-312, 2004.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M. Embalagens termoprocessáveis: Conveniência e qualidade para produtos cárneos. In: CTC e CETEA (Org.). *Ciência e tecnologia da Carne Bovina*, Campinas, 1995, p.71-83.

SCHLISCHTING, R. **Influência da adição de poliestireno expandido no processo de polimerização do estireno em suspensão**. 2003. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SILVA, T.C.; MIRANDA, L.F. **Estudo comparativo das propriedades do poli(tereftalato de etileno) virgem e reciclado**. Escola de Engenharia Mackenzie, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, ano (2003).

SONG, H. S.; HYUN, C. J. An optimization study on the pyrolysis of polystyrene in a batch reactor. **Korean J. Chem. Eng.**, v.16(3), p.316-324, 1999.

SOUZA, M.C.A.F. **Estudo da competitividade de cadeias integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio**. **Cadeia: Plásticos**. UNICAMP, 2002, 102 p.

SPINACÉ, M.A.S.; De PAOLI, M.A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v.28, n.1, p.65-72, 2005.

TAKAMATSU, T.; SHIOYA, S.; OKADA, Y. Molecular weight distribution control in a batch polymerization reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.27, n.1, p.93-99, 1988.

Van WILLIGE, R.W.G. Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials. 2002. 140 f. PhD Thesis, Wageningen University, The Netherlands, 2002.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.E.; HAMIELEC, A.E.; PENLIDIS, A. An updated review on suspension polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, p, 939-965, 1997.

WELSH, G.C. Polystyrene packaging applications: Foam sheet and oriented sheet. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. John Wiley & Sons, Inc., p.233-246, 2003.

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

## APÊNDICES

---

## **APÊNDICE A - EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO**

---

Com o objetivo de melhor conhecer o sistema reacional e determinar as condições experimentais adequadas ao processo de reciclagem, foram conduzidas reações de polimerização em suspensão variando-se alguns parâmetros.

Nesses experimentos, a ordem de alimentação do reator foi a mesma adotada nos ensaios validados no trabalho, ou seja, a fase contínua, composta por água e o agente de suspensão (PVP), foi colocada no reator. Após, a fase dispersa foi adicionada, contendo estireno e XPS. A agitação foi mantida em 600 rpm, e o material utilizado, XPS pós-consumo. Os ensaios realizados estão apresentados na Tabela I-a.

Tabela I-a – Parâmetros experimentais das reações preliminares

<b>Reação</b>	<b>XPS</b>	<b>Velocidade(rpm)</b>	<b>Surfactante (%)</b>	<b>PVP (g/L)</b>	<b>BPO/Estireno (%)</b>	<b>M<sub>w</sub> (Daltons)</b>	<b>Observações</b>
1	15,0	600	0,06	5,0	0,2	166.819	Partículas finais pequenas.
2	1,0	600	0,06	1,0	0,2	135.175	Partículas finais pequenas.
3	2,5	600	0,06	1,0	0,2	119.027	Sistema estável.
4	5,0	600	0,06	1,0	0,2	144.844	Sistema estável.
5	10,0	600	0,06	1,0	0,2	121.971	Sistema estável.
6	15,0	600	0,06	1,0	0,2	137.875	Sistema instável. Adição de agente de suspensão com 10 minutos do início da reação.
7	0,0	600	-	1,0	0,17	156.960	Sistema estável.

Inicialmente, procurou-se estabilizar o sistema e, para isso, foi utilizado um surfactante (TEA) na reação. O meio reacional mostrou-se bastante estável com a adição de surfactante. Entretanto, por não se ter o mecanismo de ação de surfactantes, aplicados a sistemas de polimerização, esclarecido na literatura e, também, objetivando a minimização da geração de resíduos, optou-se por retirar esse reagente na condução dos experimentos.

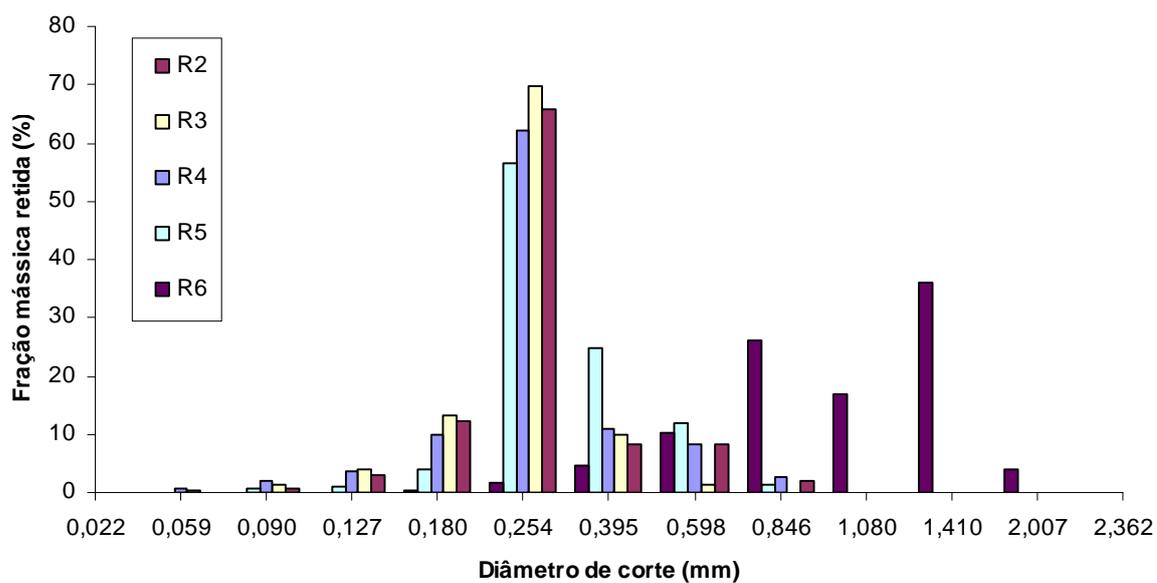
O sistema se mostrou bastante estável, de forma geral, sem a adição de surfactante, porém para frações mais elevadas de XPS na reação, uma maior concentração do agente de suspensão, PVP, se mostrou necessária, a fim de estabilizar as gotas de monômero/polímero.

Nos primeiros experimentos, a concentração elevada de BPO levou à obtenção de polímeros com peso molecular médio baixo e, por essa razão, essa concentração foi reduzida. Os pesos moleculares médios desses produtos foram obtidos por análise viscosimétrica.

A primeira reação teve por fim testar uma concentração elevada de XPS no sistema, nesse caso, 15% em relação ao monômero. Para isso, uma concentração elevada de PVP foi utilizada, obtendo partículas pequenas ao final do experimento. Nas reações R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub>, utilizou-se para mesma quantidade de surfactante e para uma concentração de PVP fixada em 1,0 g/L, diferentes frações de XPS. Observou-se que a estabilidade da reação ficou comprometida à medida que a fração de XPS aumentou. Em função disso, adotou-se diferentes concentrações de PVP para frações distintas de XPS, conforme os ensaios validados nesse trabalho.

Na reação R<sub>7</sub>, o surfactante foi retirado e o sistema se mostrou bastante estável, sendo esta a formulação adotada para as demais reações, com a ressalva de que para frações maiores de XPS, concentrações maiores de PVP são aplicadas.

A distribuição de tamanho de partículas dos produtos das reações preliminares está apresentada na Figura I-a.



**Figura I-a: Distribuição do diâmetro de partículas das reações R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub>.**

Pela análise da Figura (I-a) percebe-se que com o acréscimo de XPS na reação, há um deslocamento do tamanho das partículas para regiões de diâmetros maiores. Isso se deve ao aumento da viscosidade da fase orgânica, levando a uma redução da taxa de quebraimento e a um favorecimento da coalescência.

## APÊNDICE B – CÁLCULO DAS VARIÁVEIS DO MODELO

---

Neste apêndice apresentam-se os cálculos necessários para a obtenção das variáveis utilizadas no modelo matemático, com a finalidade de realizar as simulações das reações de polimerização em suspensão do estireno com a adição de diferentes frações de XPS. Essas variáveis compreendem: a conversão inicial, a concentração inicial de estireno na suspensão e a concentração de iniciador (BPO).

De forma a exemplificar a forma como essas variáveis foram calculadas, supõe-se uma reação na qual 10g de poliestireno (PS) é adicionado. Tomando a massa total da fase orgânica do meio reacional como sendo 200g, tem-se que essas 10g correspondem a 5,0% w/w em substituição ao estireno.

A massa molar do PS utilizado é de 300.000 g/mol e a do estireno, 104,4 g/mol. Portanto, 10g de PS possuem  $3,33 \times 10^{-5}$  moles. E 190g de estireno possuem 1,824 moles. As Equações (II-1) e (II-2) mostram os demais cálculos realizados.

$$1 \text{ mol de PS} \rightarrow 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \quad (\text{II-1})$$

$$3,33 \times 10^5 \text{ moles de PS} \rightarrow 2,005 \times 10^{19} \text{ moléculas} \quad (\text{II-2})$$

Portanto, em 10g de PS tem-se  $2,005 \times 10^{19}$  moléculas.

Faz-se necessário calcular a massa molar inicial da fase orgânica, como é mostrado nas Equações (II-3) a (II-10).

$$\begin{array}{l} \text{Número de moles total da} \\ \text{fase orgânica } (\eta_T) \end{array} \quad \eta_T = \frac{m_{\text{total}}}{M_{\text{sty}}} = \frac{200 \text{ g}}{104,14 \text{ g/mol}} = 1,92 \text{ moles} \quad (\text{II-3})$$

$$\begin{array}{l} \text{Número de moles de} \\ \text{poliestireno já convertidos} \\ (\eta_{\text{PS}}) \end{array} \quad \eta_{\text{PS}} = \frac{m_{\text{PS}}}{M_{\text{sty}}} = \frac{10 \text{ g}}{104,14 \text{ g/mol}} = 0,096 \text{ moles} \quad (\text{II-4})$$

Número de moles a converter ( $\eta$ )  $\eta = \eta_T - \eta_{PS} = 1,92 - 0,096 = 1,824 \text{ moles}$  (II-5)

Concentração inicial de estireno na suspensão ( $C_{A_0}$ )  $C_{A_0} = \eta / V_{\text{fase org}} = 1,824 \text{ moles} / 0,210 \text{ L} = 8,686 \text{ mol/L}$  (II-6)

Volume de estireno na suspensão ( $V_{\text{Sty}}$ )  $V_{\text{Sty}} = m_{\text{Sty}} / \rho_{\text{Sty}} = 190 \text{ g} / 905,9 \text{ g/L} = 0,210 \text{ L}$

Conversão inicial ( $X_{R_0}$ )  $X_{R_0} = \eta_{PS} \times 100 / \eta = 5\%$  (II-7)

1 mol de estireno  $\rightarrow 6,02 \times 10^{23}$  moléculas (II-8)

1,824 moles de estireno  $\rightarrow 1,098 \times 10^{24}$  moléculas (II-9)

Massa molar inicial ( $M_{w_0}$ )  $M_{w_0} = \frac{[N_{PS} \cdot (M_{PS})^2 + N_{Sty} \cdot (M_{Sty})^2]}{[N_{PS} \cdot M_{PS} + N_{Sty} \cdot M_{Sty}]} = 15098 \text{ g/mol}$  (II-10)

Onde,

$\bar{M}_{PS}, \bar{M}_{Sty}$ : massa molar, do poliestireno e do estireno, respectivamente;

$\bar{M}_{w_0}$ : massa molar inicial;

$\rho_{Sty}$ : densidade do estireno;

$V_{Sty}$ : volume de estireno no meio reacional;

$N_{Sty}, N_{PS}$ : número de moléculas de estireno e poliestireno, respectivamente;

$\eta_T, \eta_{PS}, \eta$ : número de moles totais, de poliestireno e a converter, respectivamente, na fase orgânica;

$m_T, m_{PS}, m_{Sty}$ : massa total, de poliestireno e de estireno, respectivamente;

$C_{A_0}$ : concentração inicial de estireno na suspensão;

$X_{R_0}$ : conversão inicial.

Os dados calculados para cada percentual de XPS adicionado foram inseridos no modelo para a realização das simulações da reação de polimerização.

## ANEXOS

---

## ANEXO A – ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA GASOSA

<b>Solicitante:</b> UFSC (Centro Tecnológico – Departamento de Engenharia Biotecnológica)	
<b>Contato</b> : Patricia Francisco de Oliveira	
<b>Objetivo</b> : Determinação de Monômero de Estireno em PS	
<b>Município</b> : Florianópolis	<b>Estado:</b> Santa Catarina
<b>Rastreabilidade Analítica e Instrumental</b> :	
<b>Data da Coleta</b> : 07/01/2006	<b>Data de Entrada no Laboratório</b> : 10/01/2006
<b>Técnica Analítica</b> : Cromatografia Gasosa	

### *Referente à Amostra*

Amostra 1 – 0% XPS	Poliestireno
Amostra 2 – 2,5% XPS	Poliestireno
Amostra 3 – 5% XPS	Poliestireno
Amostra 4 – 10% XPS	Poliestireno

### *Resultados Analíticos*

<i>Amostra</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valores Obtidos</i>
Amostra 1	mg/kg	< 35
Amostra 2	mg/kg	< 35
Amostra 3	mg/kg	< 35
Amostra 4	mg/Kg	< 35

### *Equipamentos Utilizados Nas Análises*

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Certificado de Aferição</b>
<b>Balança Analítica</b>	Sartorius/2472	0902041
<b>Balança Semi-Analítica</b>	Gehaka/BG 4000	0902042
<b>Cromatógrafo Gasoso</b>	CG 37	Padrão externo

César Weber  
CRQ 13200568  
Químico Industrial

<b>Solicitante:</b> UFSC (Centro Tecnológico – Departamento de Engenharia Biotecnológica)	
<b>Contato</b> : Patricia Francisco de Oliveira	
<b>Objetivo</b> : Determinação do Teor de Monômero de Estireno em PS	
<b>Município</b> : Florianópolis	<b>Estado:</b> Santa Catarina
<b>Rastreabilidade Analítica e Instrumental</b> : 1341/06	
<b>Data da Coleta</b> : 15/03/2006	<b>Data de Entrada no Laboratório</b> : 15/03/2006
<b>Técnica Analítica</b> : Cromatografia Gasosa	

### *Referente à Amostra*

Amostra A1 – 2,5% XPS (CG)	Poliestireno (Sólido)
----------------------------	-----------------------

### *Resultados Analíticos*

<i>Amostra</i>	<i>Unidade</i>	<i>Monômero de Estireno</i>
Amostra A1 – 2,5% XPS	% w/w	< 0,1

### *Equipamentos Utilizados Nas Análises*

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Certificado de Aferição</b>
<b>Balança Analítica</b>	Sartorius/2472	0902041
<b>Balança Semi-Analítica</b>	Gehaka/BG 4000	0902042
<b>Cromatógrafo Gasoso</b>	CG 37	Padrão externo

<b>Solicitante:</b> UFSC (Centro Tecnológico – Departamento de Engenharia Biotecnológica)	
<b>Contato</b> : Patricia Francisco de Oliveira	
<b>Objetivo</b> : Determinação do Teor de Monômero de Estireno em PS	
<b>Município</b> : Florianópolis	<b>Estado:</b> Santa Catarina
<b>Rastreabilidade Analítica e Instrumental</b> : 1341/06	
<b>Data da Coleta</b> : 15/03/2006	<b>Data de Entrada no Laboratório</b> : 15/03/2006
<b>Técnica Analítica</b> : Cromatografia Gasosa	

